

الله
الرحمن الرحيم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش: نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای اکسید روی (ZnO)

نگارنده: فائزه بنفشه

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۸

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم فائزه بنفشه

تحت عنوان: سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای اکسید روی (ZnO)

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	استاد راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر حسین عشقی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر رحمانی		نام و نام خانوادگی : دکتر حسامی پیله رود
			نام و نام خانوادگی : دکتر ایزدی فرد
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

ماحصل آموخته‌ایم را تقدیم می‌کنم به: پدر و مادر و همسر عزیزم،

تنها پناه، همیشگیم به استوارترین تکیه‌گاهم، پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان مهربان مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شدم قطره‌ای از

دریای سیکران مهربانیان را پاس توانم گفت...

و همسر عزیزم؛ که سایه مهربانش سایه ساز زندگیم است، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را

برایم تسهیل نمود.

شکر و قدردانی

شکر شدایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. از استاد

گرامیم جناب آقای دکتر حسین عثقی بسیار سپاسگذارم چرا که بدون راهنمایی ایشان تا این پایان

نامه بسیار مشکل مینمود.

و از اساتید فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر سعید حسامی پیله رود

محقق که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال شکر و قدردانی را دارم

از جناب آقای عسکری و آقای شهیدی به دلیل یاریها و راهنماییهای بی چشمداشتان که بسیاری از

تحتیارات را بر ما آسانتر نمودند و در پایان از دوست عزیزم خانم حمیده حاج قاسمی و کلیه کارمندان

آزمایشگاه نانوجمت همکاری بیدرغشان جهت پیشبرد این پایان نامه سپاسگزارم. در آخر از خانواده

عزیزم به پاس عاطفه سرشار و محبت های بی دریغشان صمیمانه تشکر می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب **فائزه بنفشه** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای اکسید روی (ZnO)** تحت راهنمایی دکتر **حسین عشقی** متعهد می‌شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه 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 بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- 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 ، برنامه‌های رایانه‌ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این تحقیق، لایه های نازک نانوساختار اکسید روی (ZnO) به روش اسپری پیرولیز تهیه شده است. برای تهیه محلول از استات روی دو آب به $(C_4H_{10}O_6Zn + 2H_2O)$ به عنوان ماده اصلی و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شده است. آنگاه محلول تهیه شده بر روی زیرلایه های شیشه اسپری شدند. در اینجا به بررسی آثار حجم محلول، افزودن نیتروژن به عنوان ناخالصی و سرانجام تاثیر بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی این نمونه ها پرداخته ایم.

به منظور مشخصه یابی نمونه های سنتز شده از دستگاه های مختلف استفاده کرده ایم که عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، مشخصه یابی جریان-ولتاژ (I-V)، اثر هال، اثر سیبک و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis).

در مرحله نخست (بخش ۴-۲)، نانو-ساختارهای اکسید روی (ZnO) با حجم های متفاوت ۲۵، ۵۰ و ۷۵ ml بر روی زیرلایه های شیشه ای لایه نشانی شدند. از مشخصه یابی نمونه ها معلوم شد که همه ی نمونه ها دارای رسانندگی الکتریکی نوع n بوده، و نمونه ی تهیه شده در حجم ۵۰ ml از بیشترین مقاومت الکتریکی و در نتیجه کمترین تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری برخوردار است. با در نظر گرفتن این واقعیت ما در ادامه در بخش ۴-۳ از شرایط لایه نشانی این نمونه برای بررسی تاثیر نیتروژن به عنوان ناخالصی با استفاده از آمونیوم استات (CH_3COONH_4) به ازای نسبت های اتمی روی به نیتروژن ۱ به ۳ استفاده کردیم. تحلیل داده ها نشان داد که رسانندگی الکتریکی در این نمونه به نوع p تغییر یافته است. در مرحله نهایی (بخش ۴-۴)، عملیات بازپخت بر روی نمونه های بدون آلاینش و آلاینش شده با نیتروژن در دمای $500^{\circ}C$ در حضور گاز نیتروژن (شار ۲۰ sccm) به مدت ۱ h ساعت پرداختیم. معلوم شد که بر اثر بازپخت در نمونه ی آلاینش شده، بلورینگی لایه بهبود یافته، همچنین تحرک پذیری و تراکم حامل های حفره ای در آن افزایش پیدا کرده است.

کلید واژه ها: ZnO، لایه های نازک، نانو ساختار، اسپری پیرولیز، آلاینش نیتروژن، بازپخت.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

۱- بنفشه فائزه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۸)، «بررسی تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، ۴ تا ۷ شهریور ماه، (دانشگاه تبریز).

فصل اول

مقدمه ای بروشنجی های اکسید روی و مروری بر مقالات

۱

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ نانو ساختار ها ۲
- ۳-۱ اکسید روی ۲
- ۱-۳-۱ مقدمه ۲
- ۲-۳-۱ ساختار بلوری، پارامتر های شبکه و صفحات قطبی اکسید روی ۳
- ۳-۳-۱ کاربرد های اکسید روی ۴
- ۴-۱ مروری بر مقالات ۴
- ۱-۴-۱ بررسی تاثیر تغییرات حجم محلول اسپری ۴
- ۲-۴-۱ بررسی تاثیر آرایش ۷
- ۳-۴-۱ بررسی تاثیر دمای بازیخت ۱۰

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی برای نمونه ها

۱۳

- ۱-۲ مقدمه ۱۴
- ۲-۲ مورفولوژی سطح ۱۴
- ۱-۲-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی ۱۴
- ۳-۲ مشخصه یابی ساختاری ۱۶
- ۱-۳-۲ پراش پرتو ایکس ۱۶

۱۹	۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی
۲۱	۵-۲ مشخصه یابی الکتریکی
۲۱	۱-۵-۲ مقاومت الکتریکی
۲۲	۲-۵-۲ اثر سبیک
۲۳	۳-۵-۲ اثر هال
۲۵	فصل سوم معرفی جزئیات کارهای آزمایشگاهی و تهیه لایه های نازک اکسید روی
۲۶	۱-۳ مقدمه
۲۶	۱-۱-۳ مراحل شکل گیری لایه
۲۷	۲-۳ روشهای ساخت لایه های نازک
۲۸	۳-۳ تهیه نانو ساختار ها به روش اسپری پایرولیز
۲۹	۴-۳ دستگاه اسپری پایرولیز
۳۰	۵-۳ آماده سازی زیر لایه
۳۱	۶-۳ تهیه محلول
۳۱	۱-۶-۳: شرایط آزمایشگاهی به منظور تحقیق بر روی حجم محلول اسپری
۳۱	۲-۶-۳: شرایط آزمایشگاهی به منظور تحقیق بر روی آلایش و بازپخت
۳۲	۷-۳ پارامتر های لایه نشانی

۱-۴	مقدمه	۳۴
۲-۴	بررسی تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۳۴
۳-۴	بررسی تاثیر آلایش نیتروژن بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۴۳
۱-۳-۴	بررسی خواص فیزیکی لایه ها	۴۳
۴-۴	مطالعه تاثیر اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار اکسید روی آلایش یافته با نیتروژن (ZnO:N)	۵۱
	پیشنهادات	۶۰
	مراجع	۶۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌ها ساختاری و اپتیکی و الکتریکی در نمونه‌های مورد بررسی تهیه شده در حجم‌های مختلف. ۶
- جدول ۱-۲: خصوصیات الکتریکی لایه‌های اکسید روی بدون آلاینش و آلاینش یافته با نیتروژن در دمای مختلف زیر لایه ۹
- جدول ۱-۳: خواص الکتریکی لایه‌های نازک اکسید روی بدون آلاینش بازپخت شده با گاز نیتروژن در دماهای مختلف به مدت ۱۰ دقیقه. ۱۱
- جدول ۱-۴: خواص الکتریکی لایه‌های نازک اکسید روی آلاینش یافته با نیتروژن و بازپخت شده با گاز نیتروژن در دماهای مختلف به مدت ۱۰ دقیقه. ۱۲
- جدول ۱-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس با قله ترجیحی (۰۰۲) در نمونه‌های مورد بررسی تهیه شده در حجم‌های مختلف ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml، به همراه مقادیر ثابت شبکه در کارت استاندارد. ۳۷
- جدول ۲-۴: مقاومت ویژه و میزان تراکم و تحرک حاملها و نوع رسانندگی ماده در دو نمونه بدون آلاینش و آلاینش یافته. ۴۶
- جدول ۳-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های بدون آلاینش و آلاینش یافته قبل و بعد از بازپخت. ۵۴
- جدول ۴-۴: مقاومت ویژه، تراکم و تحرک حاملها همچنین نوع رسانندگی الکتریکی در دو نمونه بدون آلاینش (V2) و آلاینش یافته (V2:N) قبل و بعد از بازپخت. ۵۵

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار ششگوشی اکسید روی، اتم های اکسیژن با کره های بزرگ و اتم های روی با کره های کوچک نشان داده شده است ۳
- شکل ۱-۲: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده با حجم های مختلف ۵
- شکل ۱-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی برای لایه های نازک اکسید روی در حجم های مختلف. ۶
- شکل ۱-۴: طیف عبور لایه های نازک اکسید روی در حجم های مختلف. ۷
- شکل ۱-۵: طیف XRD لایه های ZnO بدون آلاینش و لایه های ZnO آلاینش یافته با N در دمای زیر لایه مختلف ۸
- شکل ۱-۶: تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی لایه آلاینش یافته با نیتروژن رشد یافته در دمای ۴۵۰°C. ۹
- شکل ۲-۱: شکل سمت راست تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه و شکل سمت چپ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به کار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه ها در دانشگاه علوم پزشکی مشهد ۱۵
- شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AAXS در دانشگاه دامغان ۱۷
- شکل ۲-۳: تصویری شماتیک از نحوه ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در ماده ۱۷
- شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه شاهرود ۱۹

- شکل ۲-۵: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۲
- شکل ۲-۶: طرح شماتیکی برای بررسی خواص ترموالکتریکی لایه ها را نشان می دهد. ۲۳
- شکل ۳-۱: مراحل مختلف تشکیل لایه را نشان می دهد. ۲۷
- شکل ۳-۲: شکل سمت چپ نشان دهنده ی دستگاه اسپری پایرولیز استفاده شده در این تحقیق Spary Coating System. S. C. S.86 در دانشگاه شاهرود و شکل سمت راست طرح شماتیکی از دستگاه اسپری است ۲۹
- شکل ۴-۱: تصاویر FESEM مربوط به نمونه هایی با حجم های مختلف ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml و تصاویر مقطع عرضی (نمونه های مورد بررسی با مقیاس ۲۰۰nm)، ضخامت لایه ها را نشان می دهد. ۳۵
- شکل ۴-۲: نمودار هیستوگرام، توزیع اندازه ریزدانه های تشکیل شده را نشان می دهد. ۳۶
- شکل ۴-۳: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده با حجم های مختلف ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml. ۳۷
- شکل ۴-۴: نمودار I-V نمونه ها در شرایط تاریکی. (برای وضوح بیشتر، نمودار ضمیمه تغییرات جریان - ولتاژ را در بازه جریان کوچکتر نشان می دهد). ۳۸
- شکل ۴-۵: طیف های (a) عبور و (b) جذب (c) و بازتاب نمونه های مورد بررسی، تهیه شده در حجم های مختلف محلول اسپری. ۳۹
- شکل ۴-۶: ضریب جذب نمونه های مورد بررسی، تهیه شده در حجم های مختلف محلول اسپری ... ۴۰
- شکل ۴-۷: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. نمودار ضمیمه روند تغییرات گاف نواری نمونه ها را نشان می دهد. ۴۱

- شکل ۴-۸: ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه^۳های تهیه شده در حجم های مختلف محلول اسپری..... ۴۲
- شکل ۴-۹: ضریب خاموشی برحسب طول موج برای نمونه^۳های تهیه شده در حجم های مختلف محلول اسپری..... ۴۲
- شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته و تصاویر مقطع عرضی نمونه های مورد بررسی با مقیاس (۵۰۰ nm) ضخامت لایه ها را نشان می دهد. ۴۵
- شکل ۴-۱۱: نمودار هیستوگرام، توزیع اندازه ریزدانه های تشکیل شده را نشان می دهد. ۴۵
- شکل ۴-۱۲: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده مربوط به نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته ۴۶
- شکل ۴-۱۳: طیف های (a) عبور و (b) جذب (c) بازتاب نمونه های آرایش یافته و بدون آرایش..... ۴۷
- شکل ۴-۱۴: ضریب جذب نمونه^۳های آرایش یافته و بدون آرایش. ۴۸
- شکل ۴-۱۵: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها ۴۹
- شکل ۴-۱۶: ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه های آرایش یافته و بدون آرایش..... ۴۹
- شکل ۴-۱۷: ضریب خاموشی برحسب طول موج برای نمونه های آرایش یافته و بدون آرایش ۵۰
- شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی و ضخامت لایه ها ۵۲
- شکل ۴-۱۹: نمودار هیستوگرام، توزیع اندازه ریزدانه های تشکیل شده پس از بازپخت را نشان می دهد ۵۲

شکل ۴-۲۰: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده مربوط به نمونه های بدون آرایش (a) و آرایش یافته (b) قبل و بعد از بازپخت. ۵۳.....

شکل ۴-۲۱: (a) طیف عبور مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) طیف عبور مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۵.....

شکل ۴-۲۲: (a) طیف جذب مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) طیف جذب مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۶.....

شکل ۴-۲۳: (a) طیف بازتاب مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) طیف بازتاب مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۶.....

شکل ۴-۲۴: (a) ضریب جذب مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) ضریب جذب مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۷.....

شکل ۴-۲۵: (a) انرژی گاف نواری مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) انرژی گاف نواری مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۸.....

شکل ۴-۲۶: (a) ضریب شکست مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) ضریب شکست مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۸.....

شکل ۴-۲۷: (a) ضریب خاموشی مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) ضریب خاموشی مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A). ۵۹.....

فصل اول

مقدمه ای بروشنی های فنریکی اکسید

روی و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه

فناوری نانو عبارت از کاربرد ذرات در ابعاد نانو می باشد. به بیان دیگر ساخت مواد، قطعات و سامانه های مفید در مقیاس نانومتر و بهره برداری از خصوصیات و پدیده های جدید حاصل از آن است. در حالی که تعاریف زیادی برای فناوری نانو وجود دارد، به نظر می رسد تعریف بنیاد نانو فناوری آمریکا از جامعترین تعاریف بوده که در برگیرنده مفاهیم ذیل است [۱] الف) توسعه فناوری و تحقیقات در سطوح اتمی، مولکولی و یا ماکرومولکولی در مقیاس اندازه ای ۱ تا ۱۰۰nm. ب) خلق و استفاده از ساختار، ابزار و سیستم هایی که به دلیل اندازه کوچک، خواص و عملکرد نوینی ارائه میدهند. ج) توانایی کنترل یا دست کاری در سطوح اتمی مواد.

۱-۲ نانو ساختار ها

دو ویژگی مهم نانو ساختار ها یکی نسبت سطح به حجم بالای مواد و دیگری تاثیرات کوانتومی، نانو مواد را از دیگر گروه ها متمایز میسازد. این دو عامل می توانند سبب ایجاد تغییراتی در واکنشها، مقاومت مکانیکی و مشخصه های الکتریکی در نانو مواد شوند [۲].

۱-۳ اکسید روی

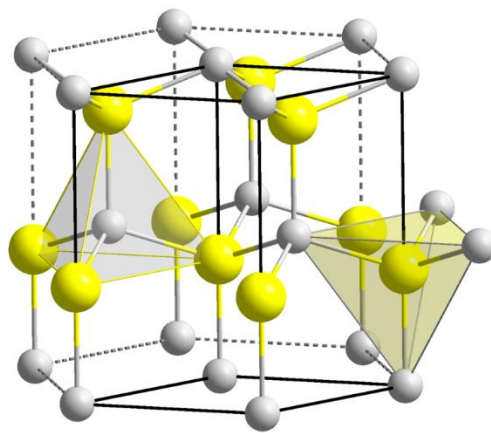
۱-۳-۱ مقدمه

لایه های اکسید روی در کاربردهای وابسته به نانو فناوری از سه مزیت عمده برخوردار می باشند: الف) این ترکیب ماده ای نیم رسانا با گاف انرژی مستقیم و پهن در حدود ۳/۳۷eV بوده و از انرژی اکسیتونی ۶۰meV برخوردار می باشد. در نتیجه در دمای اتاق و دما های بالاتر دارای جذب و گسیل قوی در ناحیه فرابنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است. ب) به علت فقدان تقارن مرکزی ماده ای پیزوالکتریک بوده که پدیده ای کلیدی در حسگرهای الکترومکانیکی است. ضریب پیزوالکتریک این

ماده در شرایط نانو تسمه ای در حدود سه برابر مقدار وابسته به شرایط کپه ای آن است. ج) از آنجا که این ماده از نظر فیزیولوژیکی زیست سازگار است می تواند بدون پوشش دهی در کاربرد های پزشکی مورد استفاده قرار گیرد [۳].

۳-۲-۱ ساختار بلوری، پارامتر های شبکه و صفحات قطبی اکسید روی

در شرایط فشار و دمای اتاق، ZnO در ساختار ششگوشی (ورتزایت^۱) بلوری میشود، شکل ۱-۱ این ساختار را که متشکل از دو زیر شبکه Zn^{2+} و O^{2-} است نشان میدهد، به طوریکه یونهای Zn با چهاروجهی یون های O و برعکس محاصره شده اند [۴].



شکل ۱-۱: ساختار ششگوشی اکسید روی، اتم های اکسیژن با کره های بزرگ و اتم های روی با کره های کوچک نشان داده شده است [۵].

متداولترین چهار صفحه انتهایی ZnO در ساختار ورتزایت صفحات (0001) منتهی به Zn و صفحات (000 $\bar{1}$) منتهی به O که قطبی هستند و صفحات (11 $\bar{2}$ 1) و (10 $\bar{1}$ 0) که شامل تعداد مساوی اتم های Zn و O غیر قطبی می باشند [۴].

^۱ Wurtzite

از آنجا که این ساختار تقارن مرکزی نداشته و در راستای C قطبیده است، باعث شده تا ZnO دارای خواص پیرو الکتریکی و پیزو الکتریکی باشد. در این ساختار جرم موثر الکترون $m_0 = 0.24$ و جرم موثر حفره $m_0 = 0.59$ گزارش شده است. ثابت شبکه ZnO در دمای اتاق $a=b=3.249 \text{ \AA}$ و $c=5.2056 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=1.602$ است. اکسید روی یکی از نیمرسانای شفاف نوع n در مجموعه نیمرساناهای ترکیبی II-VI است [4].

۱-۳-۳ برخی کاربردهای لایه های ZnO

استفاده از لایه های نازک اکسید روی در ساخت وسایل پیچیده و مدرن امروزی بسیار متداول شده است، به طوری که هر روز شاید بتوان با کاربردهای جدیدی از لایه های نازک این ماده آشنا شد. با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک اکسید روی، می توان از آنها در جهت بهبود تکنولوژی هایی نظیر سلولهای خورشیدی، سنسورهای گازی، آشکارسازهای نوری، مبدل های پیزوالکتریک، دیودهای نوری شفاف، لیزرها، دستگاه موج آکوستیک سطح^۲ و غیره نیز استفاده کرد [۹-۶].

۱-۴-۱ مروری بر مقالات

در این بخش به بررسی مقالات گزارش شده درباره نانوساختار اکسید روی که به روش اسپری پایرولیز تهیه شده اند، پرداخته ایم. خصوصیات فیزیکی لایه های نازک اکسید روی به روش اسپری پایرولیز توسط گروه های مختلف با پارامتر های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است، که در ادامه به آن اشاره میکنیم.

۱-۴-۱-۱ بررسی تاثیر تغییرات حجم محلول اسپری

سیوالینگام و همکارانش [۱۰] به بررسی تاثیر حجم محلول بر لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه

²-Surface acoustic wave device

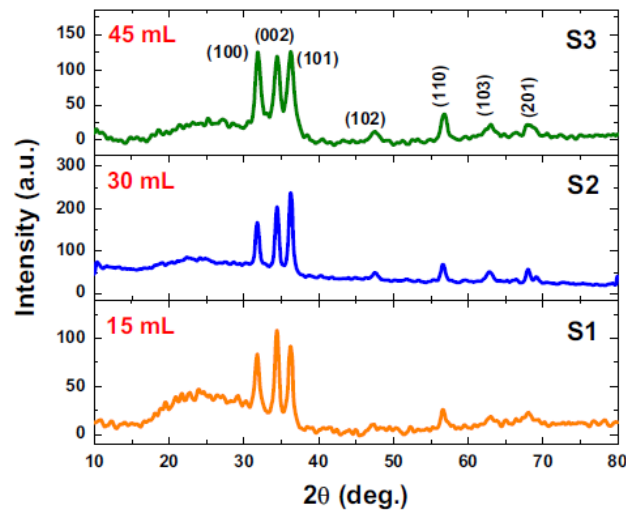
شده به روش اسپری پایرولیز که بر روی زیرلایه های شیشه ای با دمای 250°C رشد یافته است پرداخته اند. آنها ابتدا 0.1 M محلول استات روی دوآبه ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$) در آب مقطر با حجم های متفاوت ۱۵ و ۳۰ و ۴۵ ml که به ترتیب نمونه های (S1، S2 و S3) نامیده شدند حل کرده و بعد بر روی زیرلایه مربوطه اسپری کردند.

ضخامت نمونه های S1، S2، S3 به ترتیب از راست به چپ عبارت بودند از: ۱۸۵، ۴۰۶، ۶۲۷ نانومتر همانطور که انتظار میرفت حجم محلول اسپری بر روی ضخامت لایه ها تاثیر داشت.

شکل ۱-۲ الگوی پراش (XRD) نمونه های بس بلوری اکسید روی با ساختار ششگوشی (ورتزایت) را نشان می دهد. اندازه بلورک ها در جهت (۰۰۲) برای هر سه نمونه از رابطه شرر بدست آمده است.

$$D = 0.9\lambda / \beta \text{Cos } \theta$$

که در آن β تمام پهنا در نصف شدت بیشینه، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس می باشد.



شکل ۱-۲: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده با حجم های مختلف [۱۰].

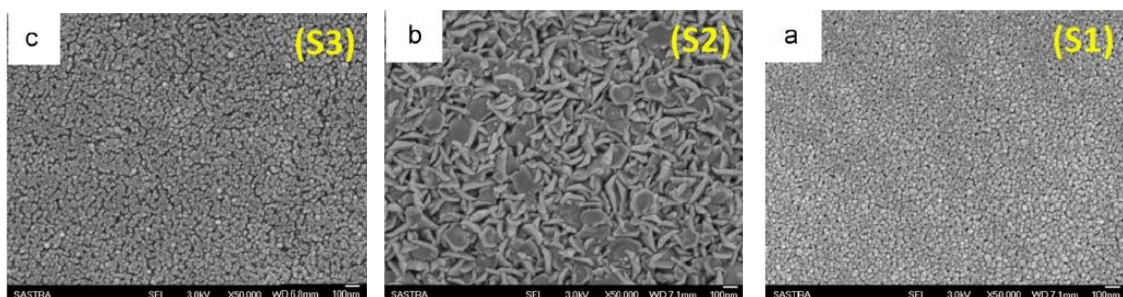
باتوجه به جدول ۱-۱ اندازه بلورک ها در نمونه S2 از نمونه های S1، S3 بیشتر است. مشاهده می شود که با افزایش ضخامت شدت و اندازه بلور در نمونه S3 کاهش مییابد.

ثابت های شبکه و کرنش و تنش برای هر سه نمونه محاسبه شده ، و در جدول ۱-۱ آمده است. چنانچه پیداست بسته به شرایط لایه نشانی در حجم های مختلف کرنش ایجاد شده در لایه ها به صورت کششی و یا تراکمی می باشد.

جدول ۱-۱ مقادیر حاصل از تحلیل داده ها ساختاری و اپتیکی و الکتریکی در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در حجم های مختلف [۱۰].

Sample	Thickness (nm)	Preferred orientation	Intensity (counts)	Crystallite Size (nm)	Lattice parameters		Strain (%)	Stress (GPa)	Band gap (ev)	Resistance (Ω)	Specific surface area ($m^2 kg^{-1}$)
					a (\AA)	c (\AA)					
S1	185	(002)	68	41	3.2518	5.2062	-0.0078	3.5381	3.25	1.98×10^{10}	0.0260
S2	406	(002)	140	55	3.2511	5.2088	0.0426	-19.250	3.2	3.26×10^8	0.0097
S3	627	(002)	74	16	3.2423	5.2022	-0.0833	37.8985	3.18	4.73×10^9	0.0668

شکل ۱-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه های نازک ZnO (S1، S2 و S3) را نشان می دهد. اثر حجم به وضوح از تغییر در مورفولوژی لایه های S1، S2 و S3 مشاهده شد. به طور معمول ، اندازه ، شکل دانه و مورفولوژی سطح با توجه به میزان لایه نشانی متفاوت است.

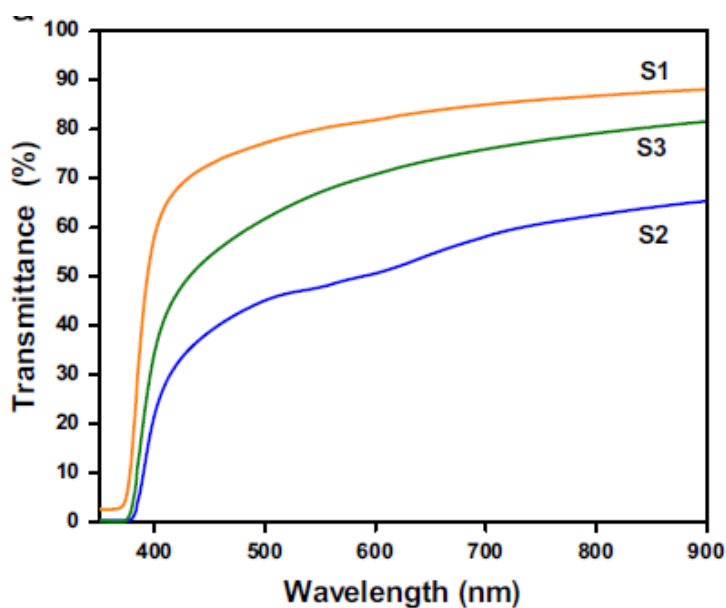


شکل ۱-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی برای لایه های نازک اکسید روی در حجم های مختلف [۱۰].

شکل ۱-۴ طیف عبور لایه های نازک ZnO را نشان می دهد. عبور در ناحیه مرئی با افزایش ضخامت لایه کاهش می یابد. اما S2 یک رفتار عجیب از کاهش عبور نسبت به سایرین نشان داد ، که ممکن است به دلیل اثر پراکندگی فوتون از مورفولوژی نانوذرات باشد.

همانطور که در جدول ۱-۱ مشاهده می شود با افزایش ضخامت ، گاف نواری کاهش می یابد. باریک شدن گاف نواری ممکن است به دلیل تراکم حامل های آزاد باشد.

با افزایش ضخامت ، به طور کلی رسانایی لایه های نازک ZnO افزایش یافته است. اما ، مرز دانه ها نیز نقش تعیین کننده ای در رسانش الکتریکی فیلم ها دارند. حتی اگر نمونه S3 ضخامت و غلظت حامل بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر داشته باشد، به دلیل پراکندگی الکترون ها در مرز دانه ها رسانش الکتریکی کاهش می یابد.



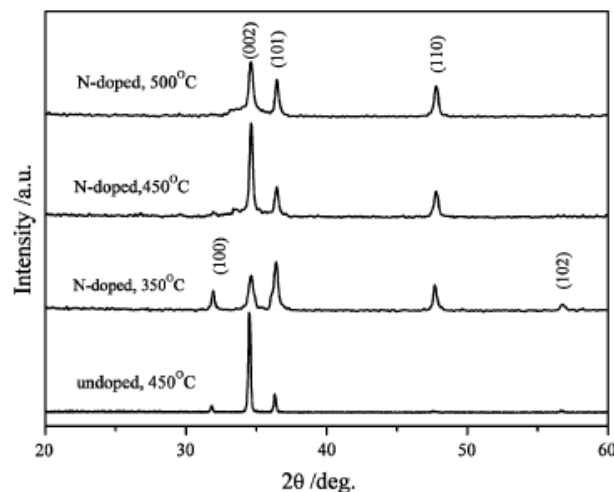
شکل ۱-۴: طیف عبور لایه های نازک اکسید روی در حجم های مختلف [۱۰]

۱-۴-۲ بررسی تاثیر آلیش

جان لیانگ زاو و همکارانش [۱۱] به بررسی تاثیر آلیش نیتروژن بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز پرداخته اند. در کار آن ها سیلیکون به عنوان زیر لایه با دمای زیر لایه متغیر بین ۳۰۰-۵۰۰°C انتخاب شده است. محلول اسپری روی استات و آمونیوم استات بوده که به عنوان منابع Zn,N استفاده شده است. نسبت اتمهای Zn به اتمهای N برابر ۱ به ۳ است. ضخامت لایه ها در این تحقیق برابر ۳۰۰ nm است.

شکل ۱-۵ طیف XRD لایه های ZnO بدون آرایش و لایه های ZnO آرایش یافته با N که در دما های مختلف زیرلایه رشد یافته اند را نشان میدهد. این لایه ها دارای ساختار (ورتزایت) بوده و میبیینیم که آرایش نیتروژن تاثیر کمی در ساختار بلوری لایه های ZnO دارد.

افزایش دمای زیرلایه باعث افزایش تبلور لایه های اکسید روی آرایش یافته با نیتروژن و رشد در جهت ترجیحی (۰۰۲) می شود، با این حال مشاهده می شود که تبلور در جهت (۰۰۲) در دمای زیرلایه ۵۰۰°C مجدداً افت می کند. دمای بالای زیرلایه برای انتشار اتم های جذب شده بر روی زیرلایه مطلوب است و انتقال اتم ها به موقعیت های شبکه ای را به شدت سرعت می بخشد که منجر به افزایش تبلور و جهت گیری محوری لایه می گردد.

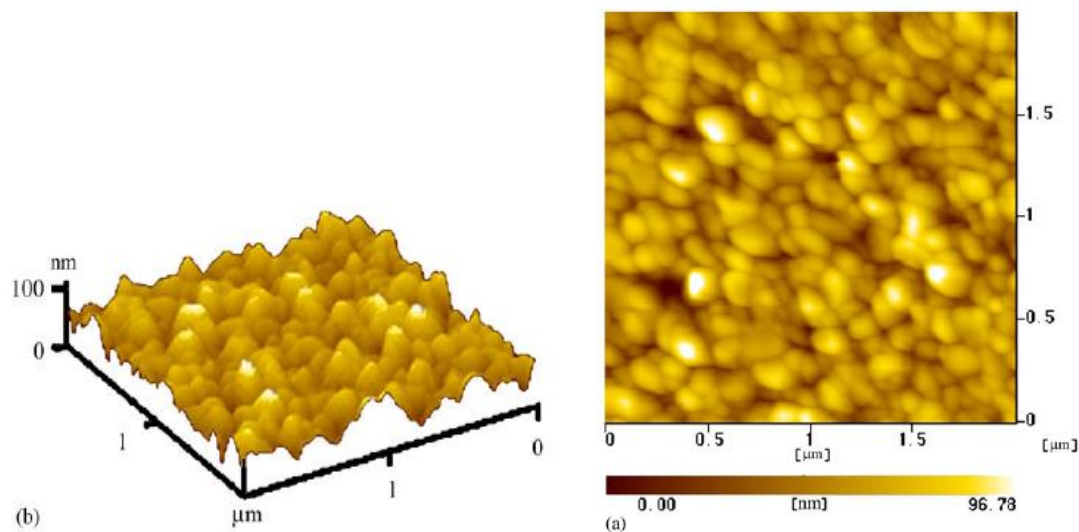


شکل ۱-۵ طیف XRD لایه های ZnO بدون آرایش و لایه های ZnO آرایش یافته با N در دمای زیرلایه مختلف

[۱۱].

شکل ۱-۶ تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی لایه آرایش یافته با نیتروژن رشد یافته در دمای ۴۵۰°C را نشان می دهد. این لایه دارای یک سطح صاف و متراکم است که از دانه هایی با قطر متوسط nm ۱۲۰ ساخته شده است و هیچ منفذ و نقص قابل مشاهده ای در لایه مشاهده نمی شود. ناهمواری سطح^۳ (rms) در این لایه nm ۱۶ گزارش شده است.

^۳ Root mean square (rms)



شکل ۱-۶ تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی لایه آلایش یافته با نیتروژن رشد یافته در دمای 450°C [۱۱].

خصوصیات الکتریکی لایه های اکسید روی بدون آلایش و آلایش یافته با نیتروژن که در دمای مختلف زیر لایه رشد یافته اند در جدول ۱-۲ خلاصه شده است.

جدول ۱-۲ خصوصیات الکتریکی لایه های اکسید روی بدون آلایش و آلایش یافته با نیتروژن که در دمای مختلف زیر لایه [۱۱].

Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Resistivity (Ωcm)	Hall mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Carrier concentration (cm^{-3})	Hall coefficient (m^2C^{-1})
300	too high for the Hall measurement			
350	1.42×10^{-2}	119	$+3.70 \times 10^{18}$	+5.63
450	1.76×10^{-2}	110	$+3.21 \times 10^{18}$	+6.48
500	1.034	0.483	-1.25×10^{19}	-1.66
450 (undoped)	9.8×10^{-1}	15.8	4.03×10^{18}	-1.53

خواص الکتریکی لایه های ZnO تهیه شده در دمای های مختلف زیر لایه در جدول ۱-۲ به طور خلاصه بیان شده است، مشاهده می شود که ZnO در دماهای زیر لایه بین 350°C تا 450°C دارای رسانندگی نوع p با تراکم حفره ای و تحرک پذیری بالا بوده است، تراکم بالای حفره تایید می کند که اتم های نیتروژن در شبکه ساختار بلوری ZnO گنجانده شده و بعنوان یک پذیرنده موثر عمل کرده است.

هیدروژن نقش مهمی در ترکیبات نیتروژن دار ایفا میکند. به دلیل استفاده از NH_3 بعنوان منبع آلاینش نیتروژن و هیدروژن حاصله در محیط، مطالعات نظری و تجربی اخیر تایید کرده‌اند که هیدروژن به عنوان یک عنصر دهنده سطحی در ZnO عمل کرده و این دهنده می‌تواند به نوبه خود، سبب رسانش قوی نوع n اکسید روی بشود.

دمای زیرلایه نقش مهمی در پذیرنده بودن نیتروژن ایفا می‌کند. در نتیجه لایه های ZnO آلاینش یافته با رسانندگی p فقط در دماهای مناسب زیرلایه حاصل شود، همانگونه که در جدول ۱-۲ نشان داده شده است. همچنین قابل ذکر است که نمونه‌های ZnO با رسانندگی نوع p از قابلیت تحرک پذیری بالا تا $10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ برخوردار می‌باشند.

۱-۴-۳ بررسی تاثیر دمای بازپخت

ژانگ [۱۲] به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی آلاینش یافته با نیتروژن با رسانندگی نوع p پرداخته است که در آن سیلیکون به عنوان زیر لایه با دمای زیر لایه 370°C و محلول اسپری مخلوطی از روی استات و آمونیوم استات است که به عنوان منابع اتمی برای Zn و N استفاده شده به طوری که نسبت اتمی Zn به N برابر ۱ به ۳ است. ضخامت لایه ها در این تحقیق برابر ۲۰۰ nm است.

جدول ۱-۳ خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید روی بدون آلاینش بازپخت شده با گاز نیتروژن در دما های مختلف به مدت ۱۰ دقیقه را نشان می‌دهد.

۳-۱ خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید روی بدون آرایش بازپخت شده با گاز نیتروژن در دما های مختلف به

مدت ۱۰ دقیقه [۱۲].

Annealing temperature (°C)	Resistivity (Ωcm)	Carrier density (cm^{-3})	Hall coefficient (m^2C^{-1})	Hall mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
As-grown	High			
400	1.47			
500	0.24			
600	0.37	-5.5×10^{18}	-3.8	3.1
700	0.48	-2.3×10^{18}	-9.1	5.7

پارامترهای الکتریکی مربوط به نمونه رشد داده شده در دمای اتاق را نمی توان به دلیل مقاومت بالای

آن به دست آورد.

هنگامی که لایه ها در محیط N_2 بازپخت میشوند، مقاومت به طور مشخص کاهش می یابد. وقتی

دمای بازپخت تا 600°C افزایش می یابد تراکم الکترون در لایه های ZnO به مرتبه 10^{18} cm^{-3} می رسد.

با این حال در دمای بازپخت بیش از 700°C ، این لایه ها دارای تراکم حامل کم تر و تحرک بالاتر نسبت

به لایه های بازپخت شده در دمای 600°C هستند.

جدول ۴-۱ خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید روی آرایش یافته با نیتروژن و بازپخت شده با

گاز نیتروژن در دما های مختلف به مدت ۱۰ دقیقه را نشان می دهد.

جدول ۴-۱ خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید روی آلائش یافته با نیتروژن و بازپخت شده با گاز نیتروژن در دما های مختلف به مدت ۱۰ دقیقه [۱۲].

Annealing temperature (°C)	Resistivity (Ω cm)	Carrier density (cm^{-3})	Hall coefficient ($\text{m}^2 \text{C}^{-1}$)	Hall mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
As-grown	High			
450	High			
500	3.0×10^{-2}	$+9.5 \times 10^{18}$	+4.4	21.6
550	7.1×10^{-2}	-8.1×10^{18}	-5.15	10.8
600	1.6×10^{-1}	-5.1×10^{18}	-8.24	7.91
650	1.4×10^{-1}	-2.5×10^{18}	-16.4	18.1

خواص الکتریکی هر دو نمونه به عنوان نمونه رشد یافته و نمونه های بازپخت شده در دمای 450°C را نمی توان به خاطر مقاومت بالای آن تعیین کرد .

با توجه به جدول ۴-۱ مشاهده می شود که نمونه آلائش یافته و بازپخت شده در دمای 500°C ، از رسانندگی نوع p با تراکم حفره بالای 10^{18} cm^{-3} و تحرک پذیری بالا برابر با $21.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ برخوردار است. با این حال ، نوع رسانندگی این لایه ها از p به n در دمای بازپخت 550°C تغییر کرده است. در دماهای بالاتر از 550°C ، تراکم حامل لایه ها کاهش می یابد و تحرک پذیری با افزایش دمای بازپخت تغییر پیدا کرده است. نتایج تجربی بالا نشان می دهد که لایه های ZnO نوع p را می توان با آلائش N به دست آورد و رسانندگی نوع p لایه های اکسید روی با فرآیند بازپخت بهبود می یابد.

فصل دوم

معرفی برخی روش‌های

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۲-۱ مقدمه

تولید لایه های نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شده است اما طی چند سال اخیر با پیشرفت فناوری نانو ، شمار زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. اهمیت لایه های نازک علاوه بر خواص پوششی آنها ، شامل خواص الکتریکی، نوری و... نیز می باشد که از دو ویژگی اساسی لایه های نازک که همان نازک بودن و بزرگی فوق العاده ی نسبت سطح به حجم است، حاصل گردیده و همین امر باعث پیشرفت در صنایع میکروالکترونیک، فروالکترونیک، اپتیک و ... شده است.

به دنبال رشد نانو ساختارها لازم است لایه مورد نظر از لحاظ مورفولوژی سطح، مشخصه یابی های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ... مورد بررسی قرار گیرد. در ادامه به معرفی روش های مشخصه یابی های متداول در این خصوص می پردازیم.

۲-۲ مورفولوژی سطح (ریخت شناسی)

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

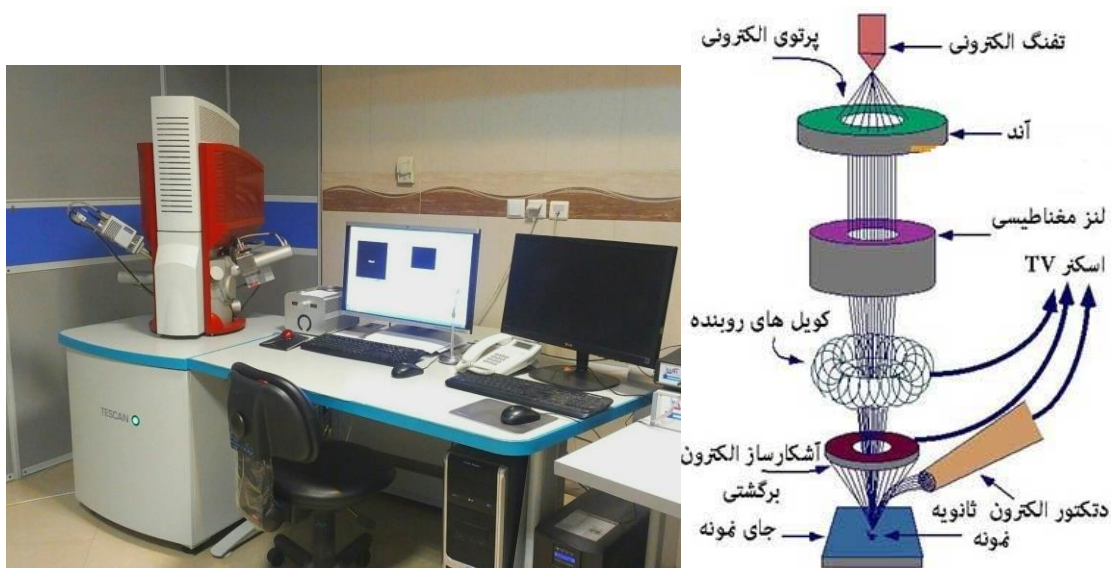
برخلاف میکروسکوپ الکترون روبشی^۲ (SEM) که منبع باریکه ی آن الکترون های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرما یونی از فیلمان یا رشته تنگستنی داغ حاصل می شود ، در میکروسکوپ های الکترونی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود. اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع و پهنای سد پتانسیل الکترونی شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون ها ایجاد می گردد.

¹ - Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

²- Scanning Electron Microscopy (SEM)

مقدار بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولا برای بدست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدانهای مغناطیسی (موسوم به لنز های مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی و مناسب را تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده علاوه بر الکترون های ثانویه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند [۱۳ و ۱۴]. شکل ۲-۱

۱ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته ، به همراه طرح شماتیک از آن را نشان میدهد.



شکل ۲-۱: شکل سمت راست تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۱۵] و شکل سمت چپ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به کار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه ها در دانشگاه علوم پزشکی مشهد.

لازم به ذکر است که در آماده سازی نمونه های نارسانا معمولا سطح آنها با لایه نازکی از کربن ، طلا و یا آلایژ طلا پوشش داده می شوند. علت این امر آن است که لازم است بین نمونه و پایه دستگاه اتصال

الکتریکی برقرار گردد. در نمونه های پودری لازم است پودر مورد نظر بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب ، محلول های پاک کننده آلی و لایه های روغنی باقیمانده باشند.

۲-۳ مشخصه یابی ساختاری

۲-۳-۱ پراش پرتو ایکس X

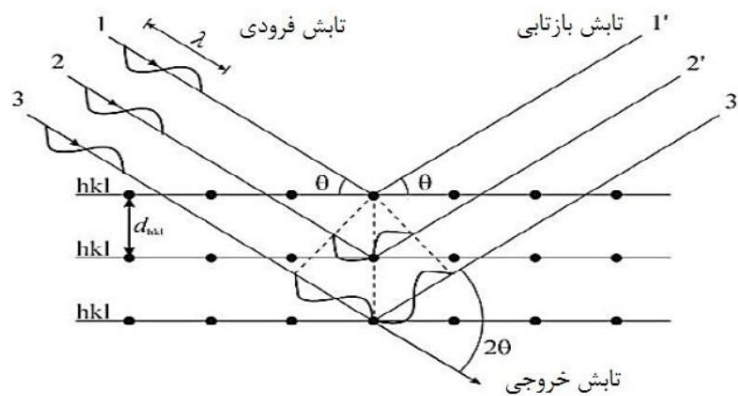
در صورتی الکترون های وابسته به اتم های یک بلور توسط پرتو ایکس از طریق نوسانات متناوب تحریک شوند، تعداد زیادی منابع نوری با فرکانس یکسان با پرتو فرودی، ایجاد میکند. موج های پراکنده شده با یکدیگر تداخل نموده و در صورتی که فاز بین دو پرتو متوالی مضرب درستی از 2π یا اختلاف راهشان مضرب درستی از طول موج باشد، بیشینه ی شدت حاصل می شود. بدین ترتیب نقاط تاریک و روشن به دست می آید. این نقاط روشن دارای شدت های مختلف می باشد که مقدار آن به عامل پراکندگی اتم ها یعنی به تعداد و توزیع الکترونی در اتم ها و به عامل ساختار که مربوط به پیکربندی یاخته اولیه بستگی دارد [۱۶]. شکل ۲-۲ دستگاه پراش پرتو X از سطح یک بلور را نشان می دهد. نمونه ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتوی با خط تابش $CuK\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می تواند با زوایای مختلف سطح را جاروب کند. به کمک الگوی پراش بدست آمده می توان پارامترهای مهمی از ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد^۳ (JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت.

³Joint Committe of Pwder Diffraction Society

شکل ۲-۳ شرایط فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری که منجر به فراهم شدن الگوی پراش می شود را نشان میدهد. به کمک این داده ها میتوان ثابت های شبکه ای ماده مورد نظر، اندازه بلورک ها، میزان کرنش های موجود در لایه و چگالی در رفتگی ها را به شرح زیر محاسبه کرد.



شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AAXS در دانشگاه دامغان.



شکل ۲-۳: تصویری شماتیک از نحوه فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده.

(الف) به منظور تعیین ثابت های شبکه ای یک بلور لازم است ابتدا از فاصله بین صفحات بلوری (d) آن اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می توان از قانون براگ به صورت [۱۷]:

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

استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری مجاور در راستای hkl (شکل ۲-۳)، θ زاویه پراش، n مرتبه پراش، λ طول موج پرتو ایکس X است. اختلاف راهی را که پرتو ایکس در اثر برخورد به دو صفحه متوالی طی میکند برابر $2d_{hkl} \sin\theta$ می باشد [۱۷]. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر (برای ساختارهای شش گوشه) [۱۸]:

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

استفاده کرد و مقادیر a و c ثابت های شبکه ی مورد نظر را یافت.

(ب) برای تعیین ابعاد بلورک ها در نمونه های بسبیلوری میتوان از فرمول شرر [۱۹]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (3-2)$$

استفاده کرد. در این فرمول λ طول موج پرتو ایکس و β تمام پهنا در نصف شدت بیشینه^۴ (FWHM) قله پراش است.

(ج) از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه ها، میتوان میزان کرنش های (ε) موجود در لایه را با استفاده از رابطه (۲-۴) محاسبه کرد [۲۰].

$$\varepsilon = \lambda / D \sin \theta - \beta / \tan \theta \quad (4-2)$$

(د) علاوه بر کمیت های فوق می توان چگالی دررفتگی ها (δ) که به عنوان تعداد خطوط دررفتگی در واحد سطح بلور تعریف می شود از رابطه (۲-۵) بدست آورد، که در آن D ابعاد بلورک ها در نمونه است [۲۱].

$$\delta = 1 / D^2 \quad (5-2)$$

⁴-Full Width of Half Maximum (FWHM)

۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis)

الف) طیف های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی

به کمک طیف عبور اپتیکی لایه های نازک در روابط فیزیکی وابسته می توان به برخی از خصوصیات ماده از جمله ضریب جذب، گاف نواری، ضریب شکست و ... پی برد. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می گیرد که نمونه ای از آن در شکل ۲-۴ برای طیف سنجی در گستره ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر نشان داده شده است. این دستگاه شامل یک مسیر برای قرار گیری نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای قرار گیری برای نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) است. پس از پردازش داده ها دستگاه کمیت هایی شامل ضریب عبور، بازتاب و جذب نمونه مورد آزمایش را بدست می دهد.



شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه شاهرود.

ب) ضریب جذب

به کمک داده های طیف جذب و با داشتن ضخامت لایه ها میتوان ضریب جذب لایه ها را به کمک رابطه رو به رو به دست آورد [۱۸].

$$\alpha = 2.303 \frac{a}{t} \quad (۶-۲)$$

در رابطه بالا a جذب اپتیکی و t ضخامت لایه است.

ج) ثوابت اپتیکی n و k

در حالت کلی ضریب شکست محیط های رسانا از دو بخش حقیقی و موهومی تشکیل شده است و به صورت $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ نوشته می شود. قسمت موهومی ضریب خاموشی، $k(\omega)$ است که با ضریب جذب به صورت زیر مرتبط می شود [۲۲].

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۷-۲)$$

در این رابطه α ضریب جذب و λ طول موج فوتون فرودی است. بخش حقیقی ضریب شکست، $n(\omega)$ است که منجر به کاهش سرعت نور در محیط با نسبت $v = \frac{c}{n}$ می شود که c سرعت نور در خلا و v سرعت نور در محیط است. ضریب شکست را میتوان با کمک ضریب بازتاب و ضریب خاموشی از رابطه زیر محاسبه کرد [۳۰]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2\right)} \quad (۸-۲)$$

ضریب شکست و ضریب خاموشی در نزدیکی گاف نواری بیشترین مقدار را دارند و با افزایش طول موج کاهش می یابند و در طول موج های بلند تقریباً ثابت می شوند.

د) گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی $h\nu$ برابر یا بزرگتر از انرژی گاف نواری (E_g) ماده نیمرسانا باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت به حالت های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می شود. اما اگر انرژی فوتون ها کوچکتر از E_g باشد از ماده عبور می کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. رابطه ضریب جذب (a) با گاف نواری ماده طبق فرمول (۲-۲) بیان میشود که در آن A کمیتی ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم $m=2$ و در صورت غیر مستقیم بودن $m=0.5$ خواهد بود با استفاده از این معادله می توان از مواد با گاف نواری مستقیم (نظیر ZnO) که با رسم نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی داده ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ مقدار انرژی گاف نواری نمونه ها را تعیین کرد [۲۳].

$$(ah\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (9-2)$$

۲-۵ مشخصه یابی الکتریکی

۲-۵-۱ مقاومت الکتریکی

یکی از روش های اندازه گیری مقاومت ورقه ای الکتریکی، مطالعه مشخصه جریان-ولتاژ ($V-I$) لایه است. به منظور انجام این آزمایش نخست بایستی یک قسمت مربعی شکل از لایه را ماسک گذاری کرده و توسط یک ماده رسانا الکتروود گذاری نمود. پس از برداشتن ماسک، می توان با استفاده از یک منبع جریان مستقیم مقدار افت پتانسیل بین دو الکتروود را اندازه گیری نمود. شیب مشخصه $I-V$ نشانگر مقدار R_s مقاومت ورقه ای^۵ بر حسب Ω/\square است [۲۴].

$$R_s = \rho L/A = \rho a/adx = \rho/dx \quad (10-2)$$

⁵-Sheet Resistance (R_s)

که در این رابطه ρ مقاومت ویژه بر حسب $(\Omega \cdot cm)$ ، dx ضخامت لایه نازک و a طول ضلع نمونه می باشد. برای اندازه گیری مقاومت سطحی نمونه ها از دستگاه اندازه گیری مشخصه جریان-ولتاژ که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است، استفاده شده است. برای استفاده از این دستگاه ابتدا دستگاه را در حالت جریان - ولتاژ قرار داده و، سپس بازه ولتاژ و همچون دوره تناوب را تنظیم می کنیم. نمونه‌ی الکتروگذاری شده در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ را به دو سر الکترودهای دستگاه وصل می کنیم. داده های حاصل تغییرات جریان بر حسب ولتاژ را به ما می دهد. در صورت دریافت داده های بدست آمده با رفتار خطی (اتصال اهمی) می توان به کمک قانون اهم مقدار مقاومت ورقه ای نمونه را بدست آورد.



شکل ۲-۵: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۵-۲: اثر سیبک^۶

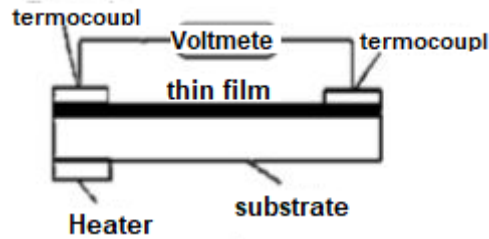
توان ترموالکتریکی مطلق Q با استفاده از میدان الکتریکی که بر اثر گرادیان دما در نمونه ایجاد می کند، تعریف می شود:

$$E = -Q\nabla T \quad (۲-۱۱)$$

در این رابطه Q به ضریب سیبک موسوم است. اندازه گیری علامت ولتاژ در دو سر یک نمونه نیمرسانا،

^۶ Seebeck Effect

که یک انتهایش گرم شده، راه آسانی است که بگوییم نمونه از نوع n و یا p است. شکل ۲-۶ طرح شماتیکی برای بررسی خواص ترموالکتریکی لایه ها را نشان می دهد [۲۵].



شکل ۲-۶ طرح شماتیکی برای بررسی خواص ترموالکتریکی لایه ها را نشان می دهد.

۲-۵-۳ اثر هال^۷

برای به دست آوردن نوع حاملها، تراکم و تحرک حامل ها می توان از اثر هال استفاده کرد. به این صورت که نمونه ها در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیرلایه است قرار داده می شود. در حضور این میدان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه جریان و از دو سر پایانه های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال به دست می آید. با معلوم بودن میدان مغناطیسی (B) و جریان الکتریکی (I) می توان نوع قطبش بین پایانه ها و مقدار ولتاژ هال (V_H) را اندازه گیری و با جایگذاری در رابطه [۲۶]

$$N_e = \frac{IB}{qdV_H} \quad (۱۲-۲)$$

تراکم حامل های اکثریت نمونه را بدست آورد. در این رابطه (d) ضخامت نمونه، (q) بار الکتریکی الکترون است. با داشتن تراکم حامل ها و مقاومت ویژه می توان تحرک حامل ها را از رابطه زیر محاسبه کرد [۲۶].

$$\mu = \frac{1}{N_e e \rho} \quad (۱۳-۲)$$

⁷ Hall Effect

در این رابطه N_e تراکم حاملها و ρ مقاومت ویژه الکتریکی نمونه است. شکل ۷-۲ دستگاه بکار گرفته شده برای اندازه گیری اثر هال را نشان می دهد.



شکل ۷-۲ دستگاه بکار گرفته شده برای اندازه گیری اثر هال را نشان می دهد.

فصل سوم

معرفی جزئیات کارهای آزمایشگاهی و تهیه لایه های نازک

اکسیدروی و ترکیبات آلایشی آن

۳-۱-۱ مراحل شکل گیری لایه

در فرآیند لایه نشانی هنگامی که ذره ای به سمت زیرلایه حرکت می کند، بسته به سرعت آن، و همچنین ساختار سطح زیرلایه فرآیند شکل گیری لایه نازک تحقق می یابد. برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می کند: در مرحله اول ماده اولیه به ذره های اتمی، مولکولی یا یونی تبدیل می شوند، در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی کرده و در مرحله آخر چگالش ذرات بر روی زیر لایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می گیرد. هنگامی که ذره به سطح زیرلایه برخورد کرد، چند حالت پیش می آید:

الف) ممکن است به دلیل سرعت عمودی زیاد دوباره از سطح جدا شده، به عبارت دیگر واجذب گردد.

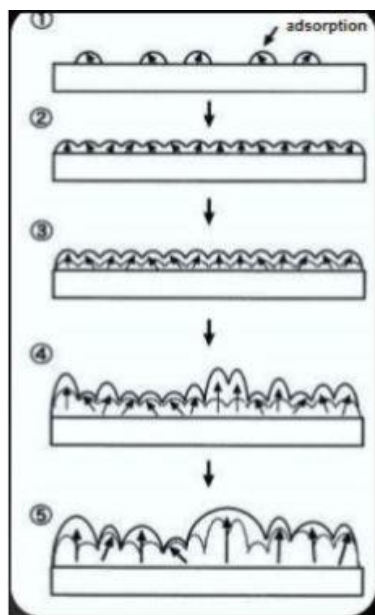
ب) ذره ممکن است پس از برخورد به سطح، مولفه عمود بر سطح خود را از دست دهد و بر روی زیرلایه جذب سطحی فیزیکی یا جذب سطحی شیمیایی شود. نام این نوع جذب ها بر اساس نوع پیوند های ایجاد شده بین ذره و اتم های سطح معمولاً در حالت جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در حالت جذب شیمیایی از نوع پیوند های یونی و قطبی می باشند. پس از جذب سطحی ذره شروع به حرکت بر روی سطح میکند، این حرکت را مهاجرت یا پخش سطحی^۱ می نامند. هنگامی که این ذره ها در حال حرکت اند به یکدیگر برخورد کرده و خوشه های اتمی را تشکیل می دهند.

ج) با برخورد بیشتر ذره ها خوشه ها بزرگتر میشوند تا در یک پایداری ترمودینامیکی که اندازه خوشه از یک مقدار آستانه گذشت، هسته ها تشکیل میشوند. در مرحله هسته سازی خوشه سازی کاهش می یابد و عمدتاً ذره ها به هسته ها می پیوندند و باعث بزرگتر شدن آنها می شوند.

¹: Surface broadcast

با بزرگتر شدن هسته ها و به هم پیوستن آنها، جزایر تشکیل می شوند.

د) پس از آنکه جزایر به اندازه ی کافی بزرگ شدند مرحله به هم پیوستگی رخ می دهد که در آن جزایر به هم متصل میشوند. در این حالت، سطح قسمتی از زیرلایه که پوشیده نشده است، کاهش می یابد و فضا های کوچکی بین جزایر به هم پیوسته ایجاد میشود که حفره و کانال نامیده میشوند. این نوع لایه را لایه ی شبکه ای متخلخل می نامند که در ادامه با پر شده این حفره و کانال ها، یک لایه پیوسته و یکنواخت حاصل می شود. شکل ۳-۱ مراحل مختلف تشکیل لایه را نشان می دهد [۲۴ و ۲۵].



شکل ۳-۱ مراحل مختلف تشکیل لایه را نشان می دهد

۲-۳ روشهای ساخت لایه های نازک

ساخت لایه های نازک یا همان لایه نشانی را میتوان قابلیت کنترل اتم ها از منبع تا سطح زیر لایه تعریف کرد. امروزه روش های گوناگونی برای لایه نشانی مورد استفاده قرار می گیرند که هر کدام از این روشها با مزایا و معایبی همراه هستند.

با استفاده از روشهایی مانند لایه نشانی بخار شیمیایی فلز آلی (MOCVD^۲) روآراستی پرتو مولکولی (MBE^۳) میتوان لایه هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. ایراد وارد بر این روشها پیچیدگی دستگاهی و نیز پرهزینه بودن لایه های حاصل از آن است. روش های دیگر مانند روش آبی گرمایی^۴ ، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD^۵)، لایه نشانی با لیزر پالسی (PLD^۶)، سل-ژل^۷ ، الکتروانباشت^۸ ، اسپری پایرولیز^۹ ، تبخیر حرارتی و... روش هایی ساده و اقتصادی در سطح وسیع هستند. از ایراد های وارد بر این روشها عدم امکان کنترل دقیق بر پارامتر های لایه نشانی هست. به طور کلی روش های به کار گرفته شده در لایه نشانی لایه های نازک را بر اساس طبیعت فرایند لایه نشانی می توان به دو گروه روشهای لایه نشانی فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد [۲۷ و ۲۸].

در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به تهیه لایه های نازک ZnO به روش اسپری پایرولیز، به ذکر جزییات این روش می پردازیم.

۳-۳ تهیه نانو ساختار ها به روش اسپری پایرولیز

در این روش برای تهیه نانو ساختار ها از محلول آماده مورد نظر حل شده در یک حلال واسط (معمولا آب) استفاده میشود.

² Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

³ Molecular Beam Epiaxy (MBE)

⁴ Hydrothermal

⁵ Physical Vapor Deposition (PVD)

⁶ Pulse Laser Deposition (PLD)

⁷ Sol-gel

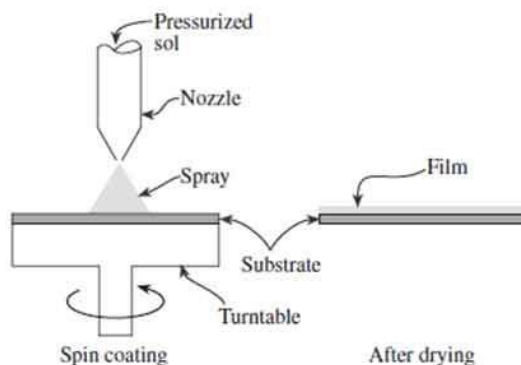
⁸ Electro deposition

⁹ Spray pyrolysis

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

۳-۴ دستگاه اسپری پائولیز

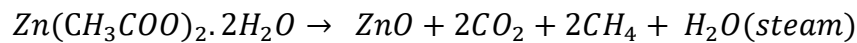
شکل ۳-۱ دستگاه اسپری پائولیز و قسمت های مختلف آن را نشان می دهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیر لایه، فشار گاز حامل، فاصله ی زیر لایه از نازل، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیر لایه، سرعت چرخش زیر لایه وجود دارد.



شکل ۳-۲: شکل سمت چپ نشان دهنده ی دستگاه اسپری پائولیز استفاده شده در این تحقیق Spary Coating System. S. C. S.86 در دانشگاه شاهرود و شکل سمت راست طرح شماتیکی از دستگاه اسپری است [۲۳].

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

میتوان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیر لایه رسوب می کند. برای مثال واکنش زیر برای تشکیل لایه ZnO بر روی سطح زیر لایه شیشه که ما در آزمایش های خود استفاده کردیم رخ میدهد [۲۹].



در این واکنش استات روی دو آبه به عنوان محلول اولیه اسپری شده ، ZnO لایه بجامانده بر روی سطح زیرلایه و گاز های CH_4 (متان) و CO_2 (دی اکسید کربن) تبخیر شده است که از طریق هواکش هود به فضای بیرون منتقل می شود.

۳-۵ آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیرلایه (شیشه) از انواع آلودگی های سطحی پاک شود فرآیند تمیز سازی شامل چند مرحله به شرح زیر است:

(۱) شستشوی زیر لایه با مایع ظرفشویی

(۲) قرار دادن زیر لایه در محلول آب مقطر و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه

(۳) آلتراسونیک در محلول استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه

(۴) شستشوی زیر لایه با آب مقطر

(۵) خشک کردن زیرلایه با جریان هوای گرم.

۳-۶ تهیه محلول اسپری

۳-۱-۶ شرایط آزمایشگاهی به منظور تحقیق بر روی حجم محلول

اسپری

برای تهیه ی لایه های نانو ساختار اکسید روی خالص از محلول اولیه روی استات دو آبه ($C_4H_{10}O_6Zn + 2H_2O$) با جرم مولی $M = 219,49 \text{ gr/mol}$ و آب مقطر دو بار یونیزه ، استفاده شد. شیوه محاسبه وزن ماده به ازای مثلا 50 ml محلول به صورت زیر می باشد.

$$0.05(l) \times 0.1 \left(\frac{\text{mol}}{l} \right) \times 219.49 \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) = 1.097(\text{gr})$$

۳-۲-۶ شرایط آزمایشگاهی به منظور تحقیق بر روی آلایش و بازپخت

برای تهیه لایه های نازک ZnO:N از محلول آمونیوم استات (CH_3COONH_4) به عنوان منبع نیتروژن استفاده کردیم، در این تحقیق نسبت اتمی روی به ناخالصی نیتروژن Zn:N برابر ۱:۳ است. برای به دست آوردن جرم نیتروژن مثل زیر عمل میکنیم.

$$\text{استات روی} \quad M = 219.49 \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) \quad m = 1.097 \text{ gr}$$

$$n = \frac{m}{M} = 5.01 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

قبلا جرم استات روی را با استفاده از جرم مولی و حجم محلول به دست آوردیم، حال با داشتن

جرم (m) و جرم مولی (M) استات روی مقدار مول (n) آن را با استفاده از رابطه بالا بدست می آوریم.

$$\frac{Zn}{N} = \frac{1}{3} = \frac{5.01 \times 10^{-3} (\text{mol})}{15.03 \times 10^{-3} (\text{mol})} \quad \dot{M} = 77.08 \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) \quad \dot{n} = 15.03 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\dot{m} = \dot{n} * \dot{M} = 15.03 \times 10^{-3} (\text{mol}) * 77.08 \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) = 1.16(\text{gr})$$

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

۳-۷ پارامترهای لایه نشانی

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

(۱) فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۲cm

(۲) آهنگ اسپری: ۴ ml/min

(۳) دمای زیرلایه: ۴۵۰ C

(۴) حجم محلول (متغیر): ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ml

(۵) فشار گاز حامل: ۲,۵ bar

(۶) غلظت محلول: ۰,۱M

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل مورفولوژی (ریخت شناسی)، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی در شرایط تاریکی برای نانوساختار های اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در بخش ۴-۲ به بررسی تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO پرداخته و در بخش ۴-۳ به بررسی تاثیر آلایش نیتروژن بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO می پردازیم سرانجام در بخش ۴-۴ به مطالعه تاثیر اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار اکسید روی آلایش یافته با نیتروژن (ZnO:N) پرداخته ایم.

۴-۲ بررسی تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی

لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

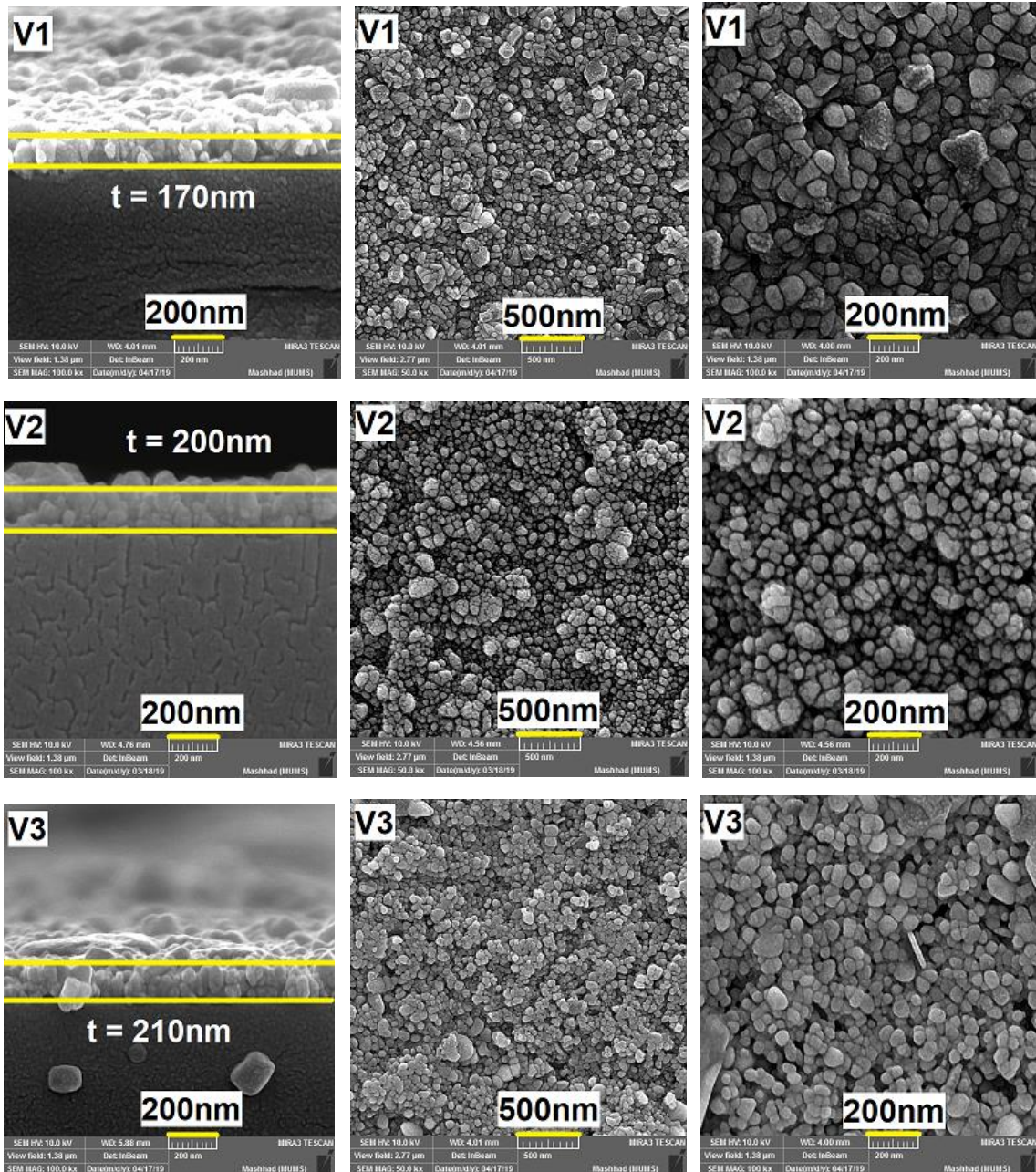
در این بخش به مطالعه نمونه های اکسید روی (ZnO) که با استفاده از، استات روی دوآبه ($C_4H_{10}O_6Zn + 2H_2O$) و چند قطره هیدرو کلرید اسید (HCl) محلول در آب مقطر با حجم های متفاوت ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml (به ترتیب نمونه های V1، V2 و V3) که جزئیات آن در فصل ۳ ارائه شده است. این نمونه ها در دمای $450^{\circ}C$ بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز رسوب گذاری شده اند.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

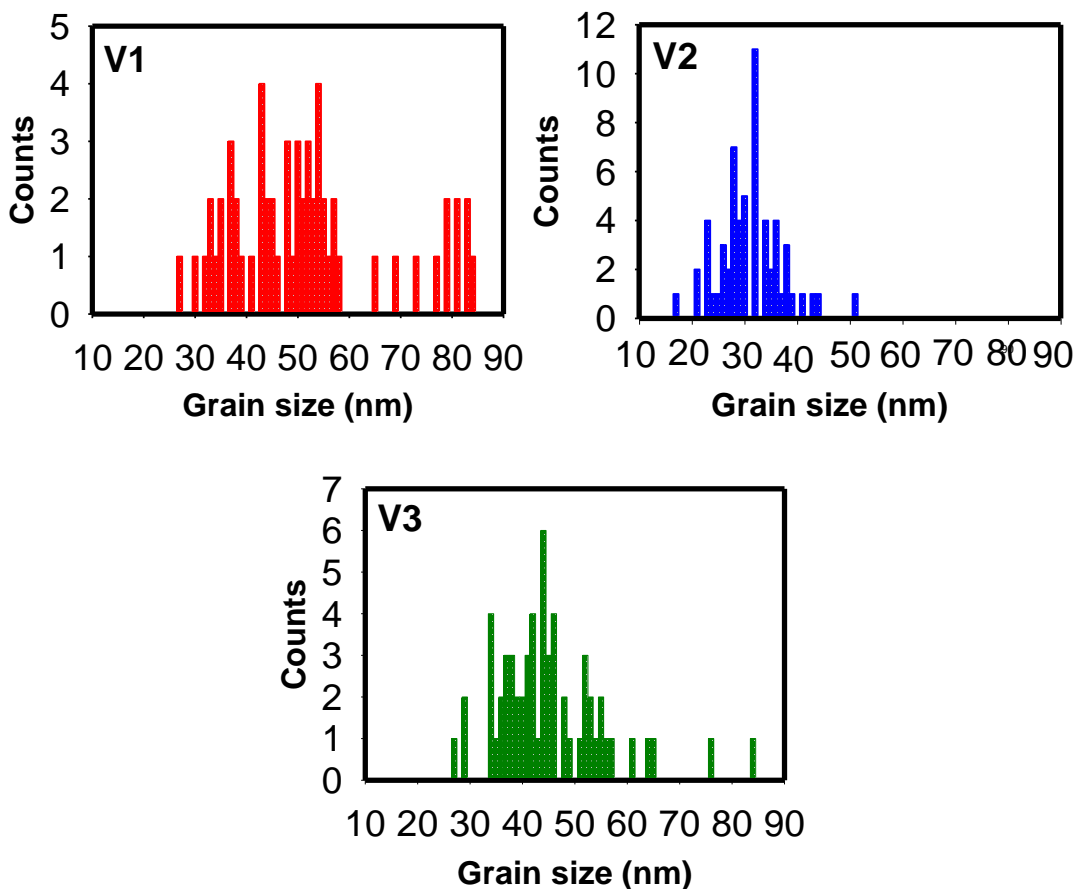
شکل ۴-۱ تصاویر FESEM نمونه ها را از نگاه بالا در دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ nm، و تصاویر مقطع عرضی در مقیاس ۲۰۰nm و شکل ۴-۲ نمودار هیستوگرام (به کمک نرم افزار دیجی مایزر^۱) مربوط به توزیع ابعاد ریز دانه های تشکیل شده بر روی زیر لایه را نشان می دهد. تصاویر نگاه بالا حاکی از تشکیل ریز

^۱-Digimizer

دانه هایی که به طور یکنواخت تمامی سطح را پوشش داده اند می باشد و همچنین نتایج حاصل از تصاویر مقطع عرضی لایه ها حاکی از آن است که با افزایش حجم محلول، ضخامت آنها در گستره حدود ۱۷۰ تا ۲۱۰ nm روندی افزایشی داشته اند.



شکل ۴-۱: تصاویر FESEM مربوط به نمونه هایی با حجم های مختلف ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml و تصاویر مقطع عرضی (نمونه های مورد بررسی با مقیاس ۲۰۰nm)، ضخامت لایه ها را نشان می دهد.

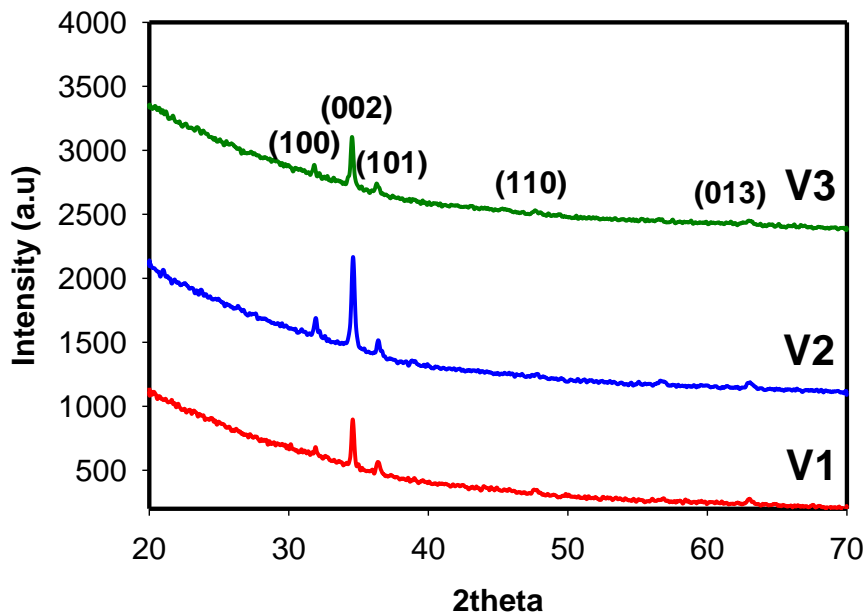


شکل ۴-۲: نمودار هیستوگرام، توزیع اندازه ریزدانه های تشکیل شده را نشان می دهد.

با توجه به شکل ۴-۲ ملاحظه میشود که سطح نمونه V1 عمدتاً از ریز دانه هایی با ابعاد حدود ۴۰ تا ۶۰ nm و در نمونه های V2 و V3 به ترتیب حدود ۳۰ و ۴۵ nm پوشیده شده است.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۴-۳ الگوی پراش (XRD) نمونه های بس بلوری با ساختار ششگوشی (ورتزایت) (شماره کارت استاندارد ۱۲۵۹۹-۱۰۱-۹۶: JCPDS) را نشان می دهد. این داده ها نشان می دهد که ساختار بلوری در هر سه نمونه دارای جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) هستند. برای بررسی خواص ساختاری از معادله (۲-۲) ثابت های شبکه (a و c)، و از روابط (۲-۳) و (۲-۴) و (۲-۵) به ترتیب اندازه بلورکها (D)، کرنش های بلوری (ε) و چگالی دررفتگی ها استفاده شده و نتایج محاسبات در جدول ۴-۱ ارائه شده اند.



شکل ۳-۴: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده با حجم های مختلف ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml.

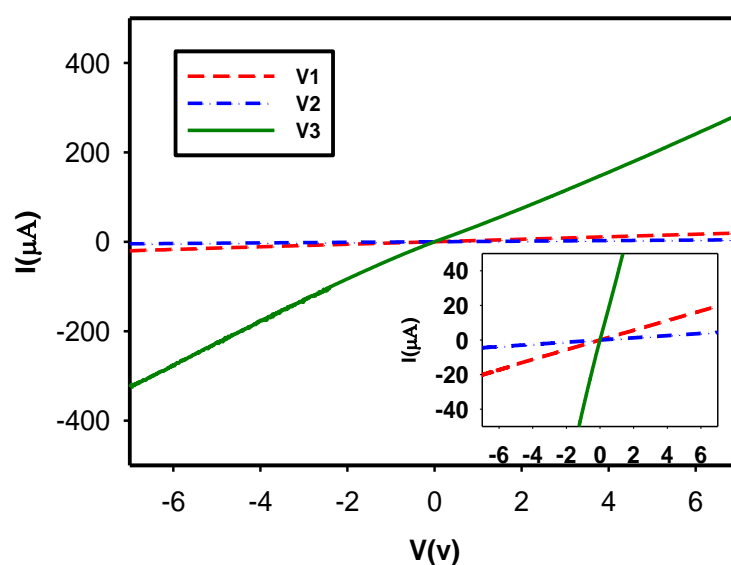
جدول ۱-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس با قله ترجیحی (۰۰۲) در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در حجم های مختلف ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ ml، به همراه مقادیر ثابت شبکه در کارت استاندارد

نمونه	D (nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$ (nm) ⁻²	a (Å)	C (Å)
V1	۴۲	+۱/۲	۰/۵۶	۳/۲۳۶۶	۵/۱۸۶۵
V2	۳۳/۸	+۱/۳	۰/۸۷	۳/۲۳۶۳	۵/۱۸۳۰
V3	۴۳/۳	+۰/۹	۰/۵۳	۳/۲۴۵۴	۵/۱۹۳۱
JCPDS (96-101-1259)	-	-	-	۳/۲۲۰۰	۵/۲۰۰۰

این نتایج نشان می دهد مقادیر ثابت های شبکه ای (a و c) متناظر با دیگر گزارشات [۴] بوده، و همچنین نمونه V3 از بزرگترین ابعاد بلورکی و نیز کمینه چگالی دررفتگی و کرنش های بلوری در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می باشد.

ج) مطالعه خواص الکتریکی لایه ها

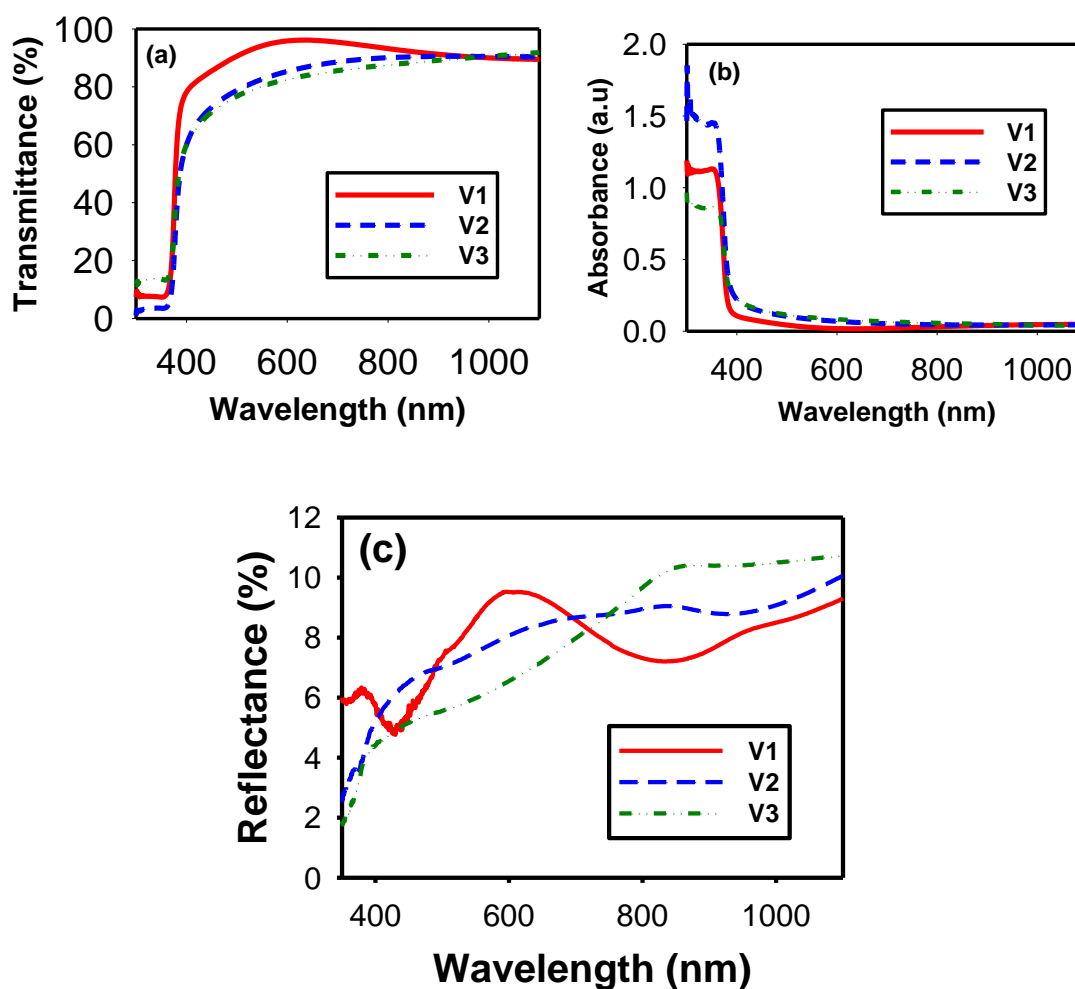
نتایج مربوط به مشخصه جریان-ولتاژ (در گستره $\pm 7\text{ V}$) نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه V2 از بیشترین مقاومت الکتریکی ($2/217\text{ M}\Omega$) و نمونه V3 دارای کمترین مقاومت الکتریکی ($23\text{ k}\Omega$) می باشد. از آنجا که رسانندگی الکتریکی نوع n در این ماده در شرایط خالص عمدتاً ناشی از وجود تهیج‌های اکسیژن در شبکه بلوری این ماده به عنوان تراز های شبه بخشنده گزارش شده است [۳۰]، انتظار می رود این تغییرات متاثر از تراکم این تهی جاها و نیز ابعاد بلورکهای تشکیل شده (جدول ۴-۱) بر تحرک پذیری آنها باشند.



شکل ۴-۴: نمودار I-V نمونه ها در شرایط تاریکی. (برای وضوح بیشتر، نمودار ضمیمه تغییرات جریان - ولتاژ را در بازه جریان کوچکتر نشان می دهد).

د) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها

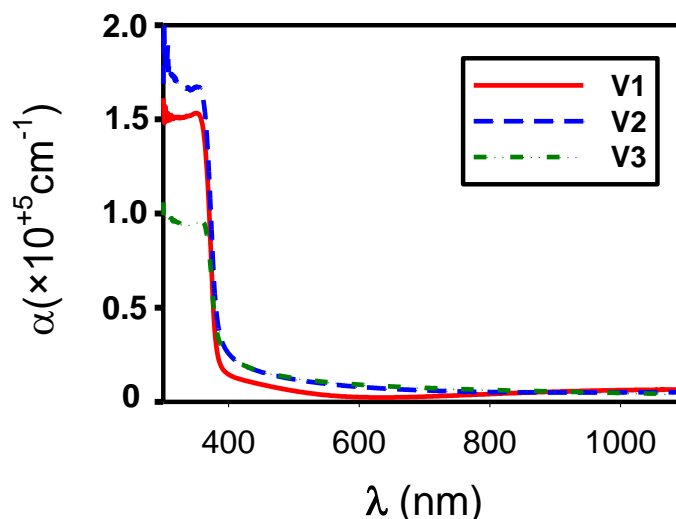
شکل‌های ۴-۵ (a) و (b) و (c) طیف های عبور (T) ، جذب (a) و بازتاب (R) نمونه های مورد بررسی را نشان می دهند.



شکل ۴-۵: طیف های (a) عبور و (b) جذب (c) و بازتاب نمونه های مورد بررسی، تهیه شده در حجم های مختلف محلول اسپری.

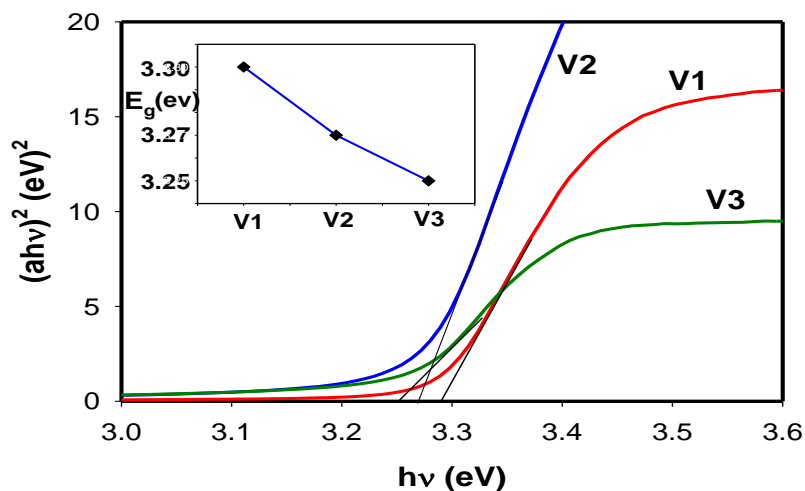
همان طور که از طیف عبور لایه ها پیداست همه نمونه ها در طول موجهای بزرگتر از حدود 380 nm از عبور اپتیکی نسبتا بالایی (بیش از 0.80) برخوردار بوده و با افزایش حجم محلول، عبور اپتیکی نمونه ها قدری کاهش یافته اند که می تواند ناشی از تفاوت در مورفولوژی سطح و نیز روند افزایشی ضخامت لایه ها باشد. شکل ۴-۵ (b) طیف جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده

نشانهگر آن است که هر سه نمونه در نواحی مرئی و فرورسرخ از جذب اپتیکی پایینی برخوردار بوده و در گستره نور فرابنفش جذب بالایی را نشان می دهند. علاوه بر این هر سه نمونه دارای لبه های جذب تیز در نزدیکی موقعیت وابسته به گاف نواری هستند. همچنین با توجه به نتایج طیف جذب نمونه ها مشاهده می شود که در نزدیکی لبه جذب (کوچکتر از 380 nm) در هر سه نمونه قله جذب اکسیتونی ظاهر شده است که نشانهگر کیفیت بلوری و خلوص نمونه ها می باشد. تغییرات طیف بازتاب لایه ها شکل ۴-۵ (c) می تواند ناشی از تفاوت مورفولوژی سطح و نیز میزان تراکم حامل های آزاد باشد. با استفاده از رابطه (۲-۶) می توان ضریب جذب (α) لایه ها را بدست آورد. نتیجه این محاسبات در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. همانگونه که از شکل پیداست در طول موج های بلند (بزرگتر از 400 نانومتر) جذب بسیار ناچیز (همه ی فوتون ها عبور می کنند) و در طول موج های کوتاهتر بیشترین مقدار را دارد. انتظار می رود در این ناحیه طول موجی انرژی فوتون ها فرودی برابر یا بزرگتر از گاف نواری ماده بوده و در نتیجه بر اثر گذار الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش جذب شوند، تفاوت در میزان جذب در این ناحیه می تواند ناشی از تفاوت میزان نقایص بلوری (عمدتا تراکم دررفتگیها -جدول ۴-۱) در این نمونه ها باشد.



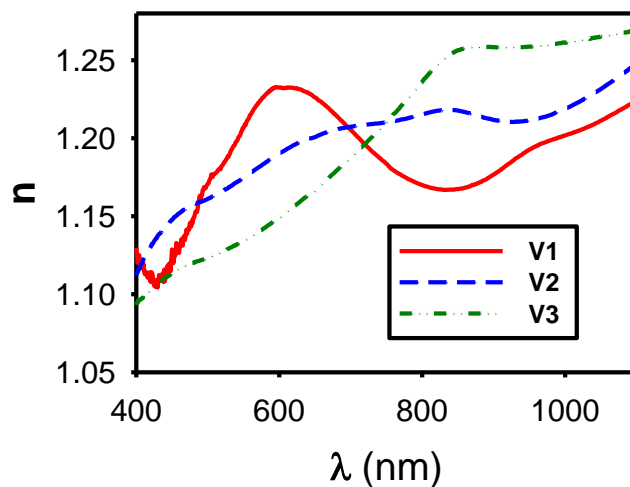
شکل ۴-۶: ضریب جذب نمونه های مورد بررسی، تهیه شده در حجم های مختلف محلول اسپری.

با داشتن طیف جذب لایه ها (a) می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک معادله ی (۲-۹) تعیین نمود. شکل ۴-۷ نتایج این محاسبات را نشان می دهد. چنانچه پیداست با افزایش حجم محلول، گاف نواری نمونه ها روندی کاهشی دارند. این تغییرات می تواند، متأثر از تراکم تهی جاهای اکسیژن و همچنین میزان دررفتگیهای بلوری در این نمونه ها باشد.



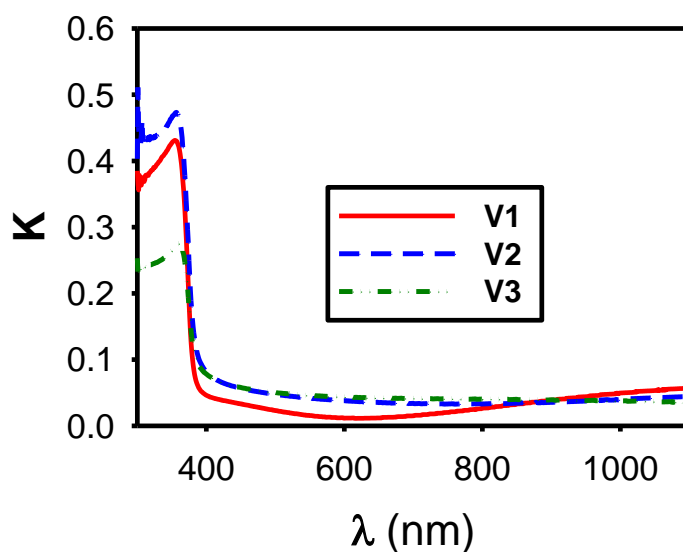
شکل ۴-۷: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. نمودار ضمیمه روند تغییرات گاف نواری نمونه ها را نشان می دهد.

شکل ۴-۸ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج با توجه به رابطه ی (۲-۸) مربوط به نمونه هایی با حجم های مختلف را نشان می دهد. همانگونه که پیداست تغییرات ضریب شکست در این نمونه ها از نظم خاصی برخوردار نمی باشد که میتواند ناشی از تفاوت در عواملی همچون رسانندگی الکتریکی و تناسب عنصری در این نمونه ها باشد.



شکل ۴-۸: ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های مختلف محلول اسپری.

به کمک داده‌های ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۲-۷) می‌توان ضریب خاموشی (k) لایه‌ها را پیدا کرد. تغییرات k بر حسب λ در شکل ۴-۹ برای این سه نمونه رسم شده است. با توجه به این نمودار ضریب خاموشی با افزایش طول موج کاهش یافته و در طول موج‌های بزرگ تقریباً ثابت و بسیار کوچک است. علت کاهش ضریب خاموشی با افزایش طول موج مربوط به کاهش جذب لایه هاست که با طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها در شکل ۴-۵ مطابقت دارد.



شکل ۴-۹: ضریب خاموشی برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های مختلف محلول اسپری.

نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش حجم محلول، اندازه ریز دانه ها کاهش یافته است کوچکتر از (40 nm). از تحلیل XRD نمونه ها دریافتیم که لایه های رشد یافته ZnO به صورت بس بلوری با ساختار ششگوشی (ورتزایت) با جهتگیری ترجیحی (002) بوده، به طوری که با تغییر حجم محلول ابعاد بلورکها و میزان نواقص بلوری تحت تاثیر قرار گرفته اند. از بررسی خواص نوری نمونه ها ملاحظه شد که با افزایش حجم محلول انرژی گاف نواری نمونه ها، تحت تاثیر نواقص شبکه ای (تهی جاهای اکسیژن) و دررفتگیهای بلوری، در بازه 3/3 تا 3/25 eV کاهش یافته اند. خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که نمونه V2 دارای بیشترین مقاومت الکتریکی و نمونه V3 دارای کمترین مقاومت الکتریکی می باشد

۳-۴ بررسی تاثیر آلاینش نیتروژن بر خواص ساختاری، الکتریکی و

اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری

پایرولیز

با توجه به نتایج بخش ۲-۴ ملاحظه شد که نمونه V2 دارای بیشترین مقاومت الکتریکی و در نتیجه کمترین تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری است. از شرایط سنتز این نمونه برای بررسی تاثیر آلاینش نیتروژن و در ادامه بازپخت استفاده کرده ایم. که در ادامه بدان پرداخته شده است.

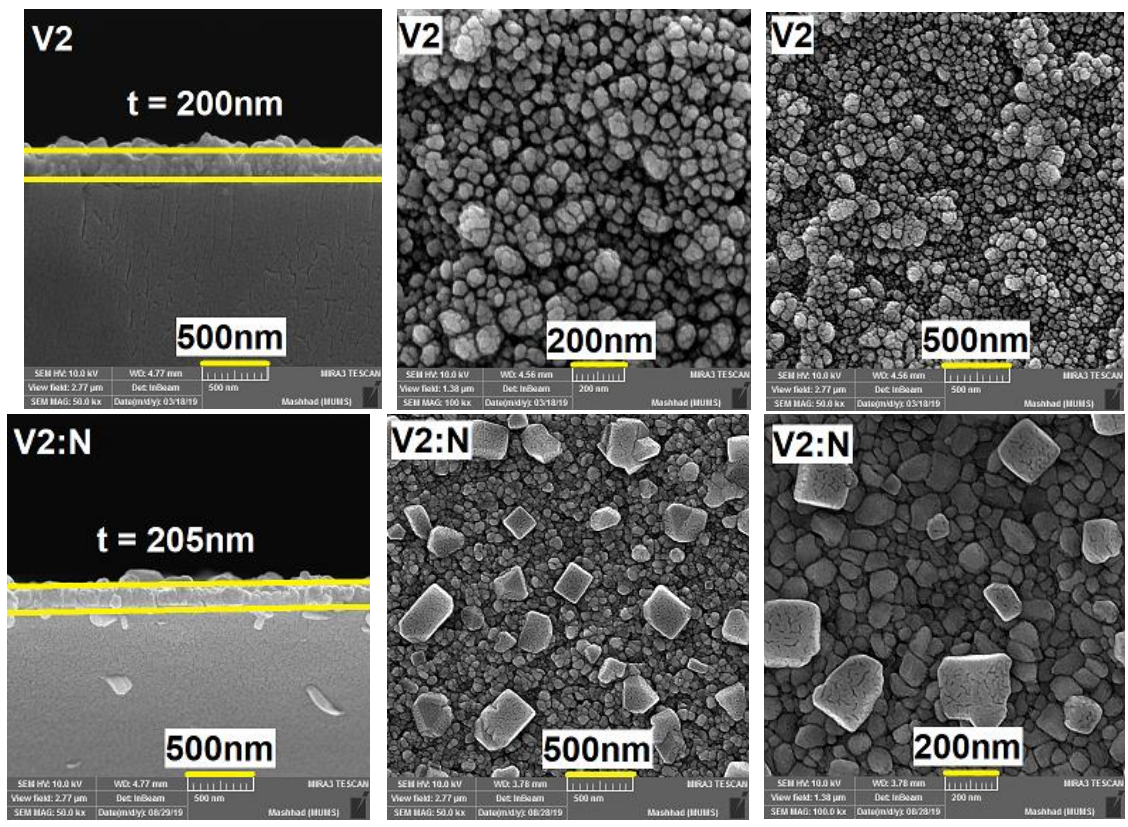
۳-۱-۳ بررسی خواص فیزیکی لایه ها

با توجه به گزارشات منتشر شده برخی پژوهشگران [۱۱] از آلاینش نیتروژن (N) در لایه های اکسید روی به منظور دستیابی به نمونه با رسانندگی الکتریکی نوع p در صورت جایگزینی اتم های N به جای

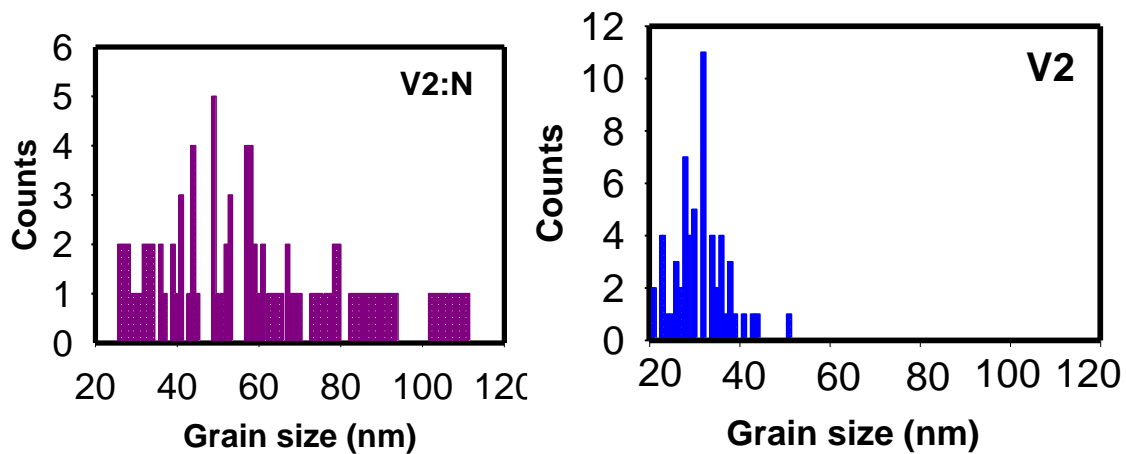
تهی جاهای اتم های O در شبکه بلوری ZnO استفاده کرده اند، لذا در این بخش به مطالعه نمونه اکسید روی بدون آرایش و آرایش یافته که نسبت اتمی Zn : N به صورت ۱:۳ (بخش ۴-۲) است، حجم محلول ۵۰ ml و دمای زیرلایه (شیشه) ۴۵۰°C میپردازیم که به ترتیب V2:N, V2 نامگذاری شده اند.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

شکل ۴-۱۰ تصاویر FESEM نمونه ها را از نگاه بالا در دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ nm، و تصاویر مقطع عرضی در مقیاس ۵۰۰nm و شکل ۴-۱۱ نمودار هیستوگرام مربوط به توزیع ابعاد ریز دانه های تشکیل شده بر روی زیر لایه را نشان می دهد. تصاویر و نمودار هیستوگرام دانه ها حاکی از تشکیل ریز دانه هایی است که پس از آرایش ابعاد دانه ها قدری افزایش یافته و به صورت متراکم نسبتا یکنواخت با تخلخل کم تمامی سطح را پوشش داده اند چنانچه پیداست در نمونه ی آرایش یافته دانه هایی درشت و مکعبی شکل و برجسته ظاهر شده اند. حضور دانه های درشت تر بر روی ریز دانه های ریز که در نمونه بدون آرایش نیز مشاهده می شود احتمالاً می تواند به عدم توزیع یکنواخت اتم های آلیشی نیتروژن در لایه V2:N مربوط باشد. همچنین نتایج حاصل از تصاویر مقطع عرضی لایه ها حاکی از آن است که با افزودن ناخالصی نیتروژن، ضخامت لایه تغییر چندانی نکرده و در حدود ۲۰۰nm می باشد.



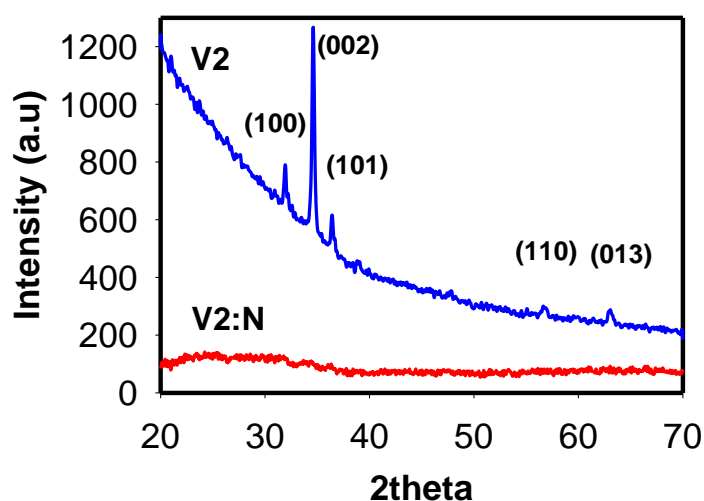
شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته و تصاویر مقطع عرضی (نمونه های مورد بررسی با مقیاس ۵۰۰ nm ضخامت لایه ها را نشان می دهد).



شکل ۴-۱۱: نمودار هیستوگرام، توزیع اندازه ریزدانه های تشکیل شده را نشان می دهد.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۴-۱۲ الگوی پراش (XRD) نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از آلیش با نیتروژن را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست نمونه پس از آلیش ساختار بلوری خود را از دست داده و به صورت آمورف در آمده است.



شکل ۴-۱۲: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده مربوط به نمونه های بدون آلیش و آلیش یافته.

ج) مطالعه خواص الکتریکی لایه ها

داده های جدول ۴-۲ نتایج اندازه گیری اثر هال مربوط به نمونه ها در دمای اتاق را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست بعد از آلیش مقاومت نمونه ها افزایش پیدا کرده است.

جدول ۴-۲: مقاومت ویژه و میزان تراکم و تحرک حاملها و نوع رسانندگی ماده در دو نمونه بدون آلیش و آلیش یافته.

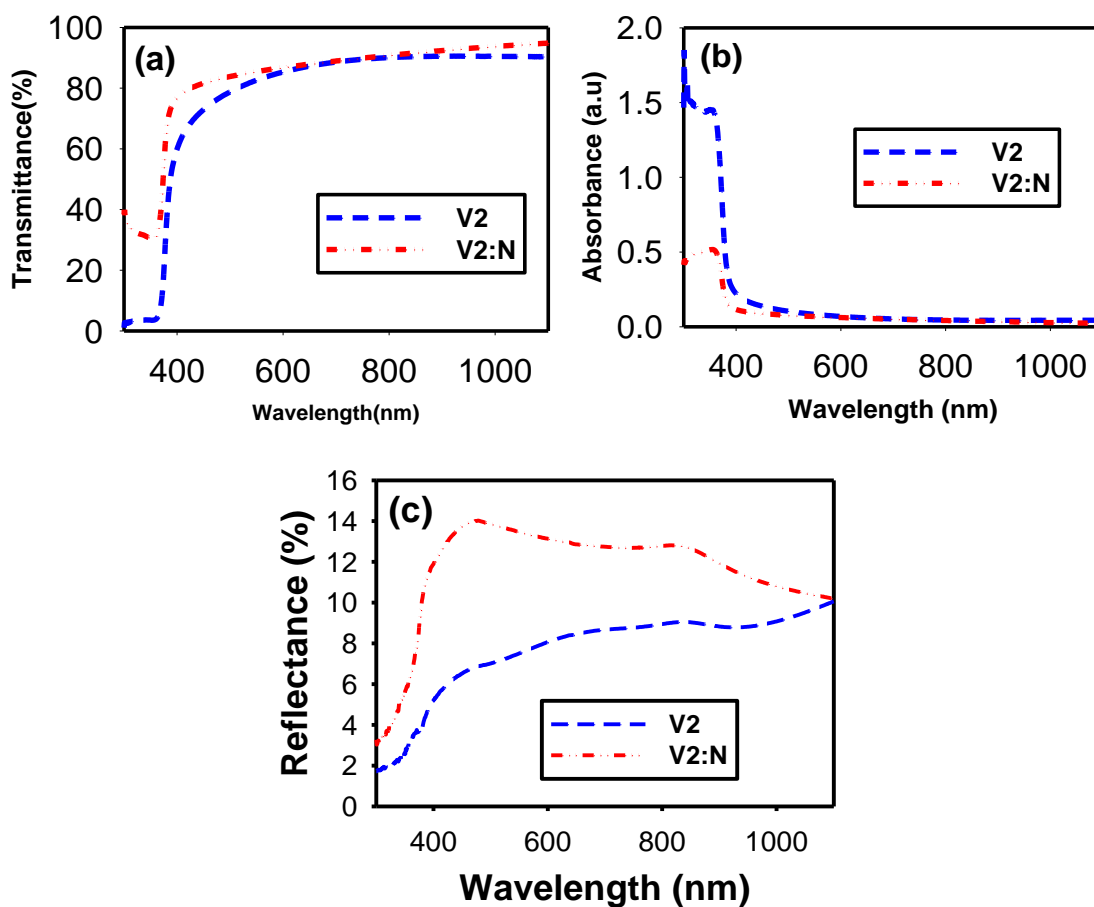
نمونه ها	مقاومت ویژه (ρ) ($\Omega.cm$)	تراکم حاملها ($1/cm^3$)	تحرک حاملها ($cm^2/V.s$)	نوع رسانندگی
V2	۹/۱۷	$-1/1 \times 10^{17}$	۶/۲۱	n-type
V2:N	۲۵/۶	$+2/0 \times 10^{17}$	۱/۲۵	p-type

نوع رسانندگی نمونه ها با استفاده از انجام آزمایش اثر سیبک بدست آمده است. همانطور که در جدول بالا مشاهده می شود با افزودن ناخالصی تحرک پذیری حاملها پنج برابر کاهش پیدا کرده و تراکم حاملها پس از وقوع پدیده جبران از $1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ تراکم حامل الکترونی به $2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ تراکم حامل حفره ای رسیده است که با میزان نیتروژن اضافه شده (به میزان ۳ برابر درصد اتمی Zn) در محلول استفاده شده مطابقت دارد.

(د) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها

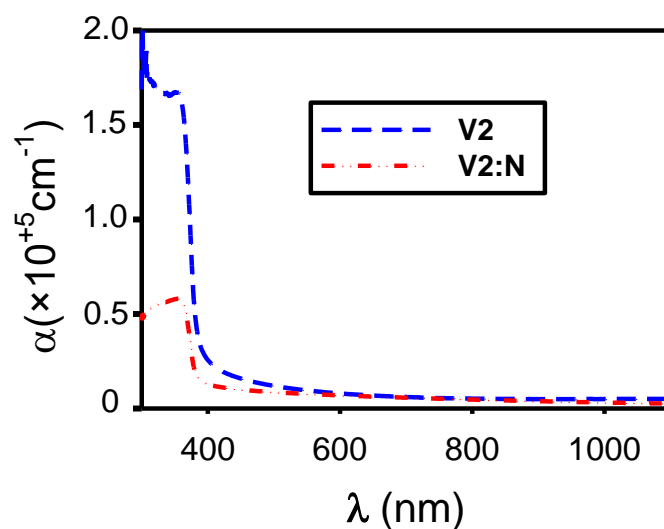
شکل ۴-۱۳ (a) و (b) و (c) طیف های عبور (T)، جذب (a) و بازتاب (R) نمونه های مورد بررسی

را نشان می دهند.



شکل ۴-۱۳: طیف های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب نمونه های آلاینش یافته و بدون آلاینش.

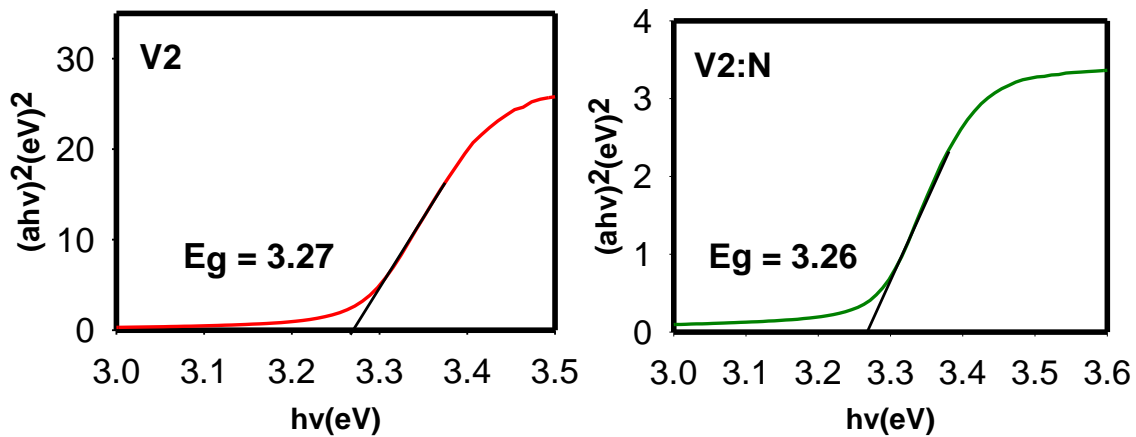
همان طور که از طیف عبور لایه ها پیداست با افزودن آلایش نیتروژن عبور اپتیکی نمونه‌ها نسبت به حالت بدون آلایش کمی افزایش یافته اند علت این افزایش می تواند با توجه به افزایش ابعاد دانه ها در تصاویر شکل ۴-۱۱ و در نتیجه کاهش مرز دانه ها در مسیر فوتون های نور در حین انتشار باشد. شکل ۴-۱۳ (b) طیف جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است هر دو نمونه در ناحیه مرئی از جذب پایینی برخوردارند تغییرات طیف بازتاب شکل ۴-۱۳ (c) لایه ها می تواند ناشی از تفاوت مورفولوژی سطح و نیز میزان تراکم حامل های آزاد باشد با استفاده از رابطه (۲-۶) می توان ضریب جذب لایه ها را بدست آورد. نتیجه این محاسبات در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست در طول موج های بلند (بزرگتر از ۴۰۰ nm) جذب بسیار ناچیز بوده و در طول موج های کوتاهتر رو به افزایش است انتظار می رود در این ناحیه انرژی فوتون ها فرودی مساوی و یا بزرگتر از گاف نواری ماده بوده و در نتیجه بر اثر گذار الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش جذب شوند.



شکل ۴-۱۴: ضریب جذب نمونه‌های آلایش یافته و بدون آلایش

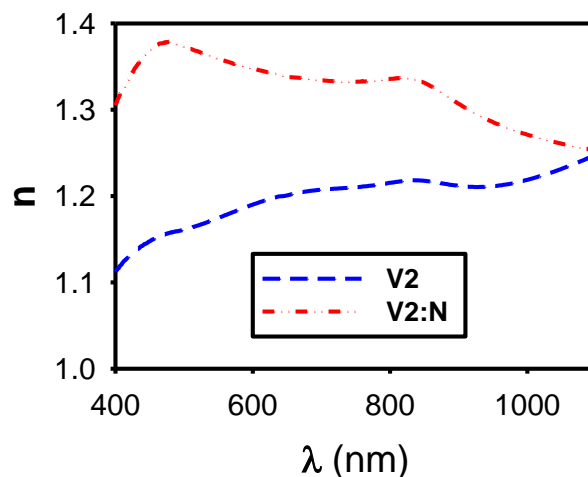
با داشتن طیف جذب لایه ها (α) می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک معادله ی (۹-۲) تعیین نمود. شکل ۴-۱۵ نتایج این محاسبات را نشان می دهد. چنانچه پیداست با افزودن آلایش نیتروژن، گاف نواری نمونه ها نسبت به حالت بدون آلایش روندی کاهشی دارند این تغییرات می

تواند، با توجه به نتایج "خواص الکتریکی" لایه ها، متاثر از شکل گیری دنباله نواری ناشی از نواقص شبکه ای (تهی جاهای اکسیژن) و دررفتگیهای بلوری در این نمونه ها باشد.



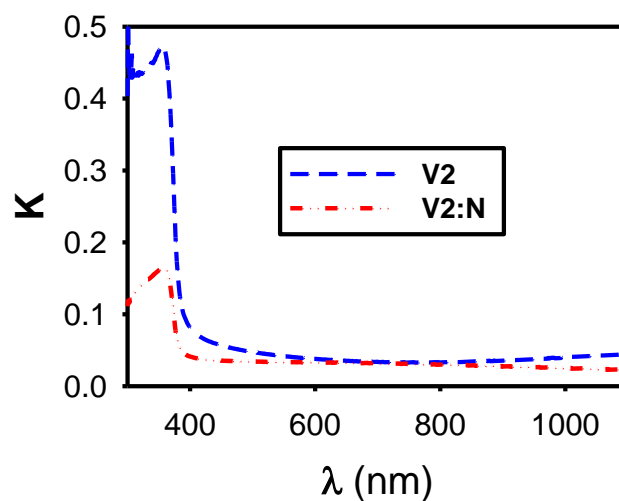
شکل ۴-۱۵: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها

شکل ۴-۱۶ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج با توجه به رابطه (۲-۸) مربوط به نمونه های آلایش یافته و بدون آلایش را نشان می دهد. همانگونه که پیداست در نمونه آلایش یافته مقدار ضریب شکست بزرگتر از ضریب شکست در نمونه بدون آلایش است این تغییرات میتواند ناشی از افزایش میزان حامل های آزاد در این نمونه در مقایسه با نمونه بدون آلایش باشد.



شکل ۴-۱۶: ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های آلایش یافته و بدون آلایش

به کمک داده های ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۲-۷) می توان ضریب خاموشی (k) لایه ها را پیدا کرد. تغییرات k بر حسب λ در شکل ۴-۱۷ برای این دو نمونه رسم شده است. با توجه به این نمودار ضریب خاموشی با افزایش طول موج کاهش یافته است. علت کاهش ضریب خاموشی با افزایش طول موج مربوط به کاهش جذب لایه هاست که با طیف عبور اپتیکی نمونه ها در شکل ۴-۱۳ مطابقت دارد.



شکل ۴-۱۷: ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های آلیش یافته و بدون آلیش

نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش ناخالصی نیتروژن، اندازه ریز دانه ها پس از آلیش قدری افزایش یافته و به صورت متراکم و نسبتاً یکنواخت با تخلخل کم تمامی سطح را پوشش داده اند و ضخامت لایه ها تغییر چندانی نکرده و در حدود 200 nm می باشد. از تحلیل XRD ملاحظه میشود که نمونه پس از آلیش با نیتروژن ساختار بلوری خود را از دست داده و به صورت آمورف در آمده است. از بررسی خواص نوری نمونه ها متوجه می شویم که با افزودن آلیش نیتروژن انرژی گاف نواری نمونه ها، تحت تاثیر نواقص شبکه ای (تهی جاهای اکسیژن و اتم های ناخالصی نیتروژن) و دررفتگیهای بلوری، کاهش یافته اند. خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد با افزودن ناخالصی تراکم حاملها پس از وقوع پدیده جبران از $1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ تراکم حامل الکترونی به $2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

تراکم حامل حفره ای رسیده است که با میزان نیتروژن اضافه شده در محلول استفاده شده مطابقت دارد. همچنین مشخص شد در نمونه آرایش شده تحرک پذیری حاملها بر اثر افزایش پراکندگی ناشی از ناخالص های یونیده پنج برابر کاهش پیدا کرده است.

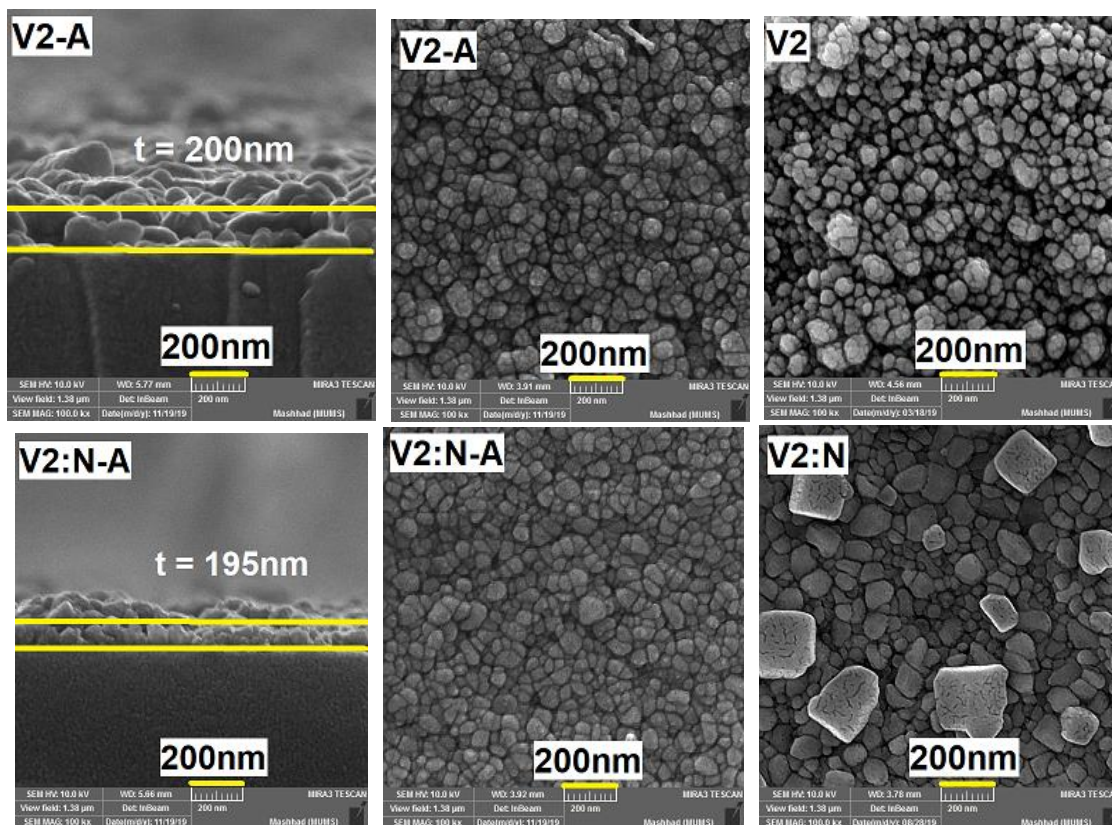
۴-۴ مطالعه تاثیر اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو

ساختار اکسید روی آرایش یافته با نیتروژن (ZnO:N)

در این بخش به مطالعه اثر بازپخت بر نمونه ی اکسید روی بدون آرایش (V2) و آرایش یافته (V2:N) که در بخش ۳-۴ به آن اشاره شد، در شرایط دمایی 500°C در اتمسفر گاز نیتروژن با شار 20 sccm به مدت یک ساعت پرداخته ایم. این نمونه ها به ترتیب V2: N-A , V2-A نامگذاری شده اند.

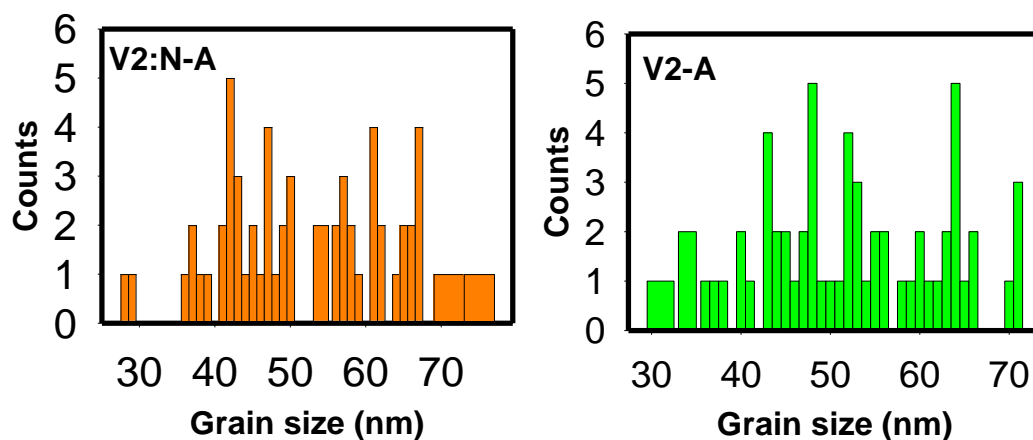
الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

شکل ۴-۱۸ تصاویر FESEM نمونه ها را از نگاه بالا و کنار در مقیاس 200 nm ، و شکل ۴-۱۹ نمودار هیستوگرام مربوط به توزیع ابعاد ریز دانه های تشکیل شده بر روی زیر لایه را نشان می دهد



شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی و ضخامت لایه ها .

تصاویر حاکی از تشکیل ریز دانه هایی که به طور یکنواخت تمامی سطح را پوشش داده اند می باشد که پس از بازپخت قدری افزایش پیدا کرده اند. همچنین تصاویر مقطع عرضی لایه ها حاکی از آن است که با بازپخت کردن نمونه بدون آلاینش و نمونه آلاینش یافته ، ضخامت آنها تغییر چندانی نداشته است.

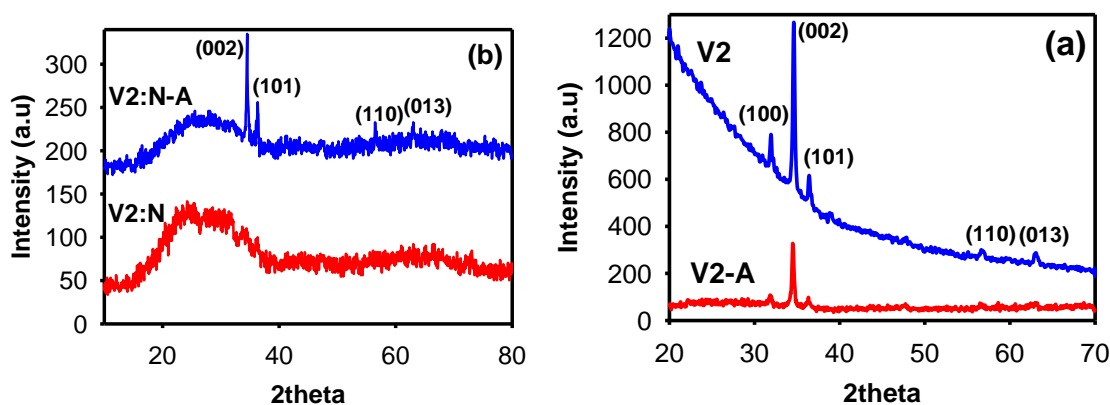


شکل ۴-۱۹: نمودار هیستوگرام، توزیع اندازه ریزدانه های تشکیل شده پس از بازپخت را نشان می دهد

نمودار هیستوگرام حاکی از آن است که نمونه بدون آلاینش بعد از بازپخت از ریزدانه هایی عمدتاً با ابعاد حدود ۴۰ تا ۷۰ nm، و سطح نمونه آلاینش یافته بعد از بازپخت از ریزدانه هایی با ابعاد کوچک تر پوشیده شده است. این تصاویر همچنین گویای آن است که در نمونه ی آلاینش یافته پس از انجام عملیات گرمایی دانه های کلوخه ای درشت ناپدید شده اند.

(ب) مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۴-۲۰ (a) و (b) الگوی پراش (XRD) نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته با (شماره کارت استاندارد JCPDS : ۰۱-۰۸۰-۰۰۷۵) را قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد. چنانچه از شکل ۴-۲۰ (a) پیداست نمونه بدون آلاینش قبل و بعد از بازپخت دارای جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) هستند. همانطور که از شکل ۴-۲۰ (b) مشاهده می کنیم نمونه ی آلاینش یافته که قبل از بازپخت به صورت آمورف بوده است، پس از عملیات بازپخت دارای ساختار بلوری با جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) شده است. برای بررسی خواص ساختاری از معادله (۲-۲) ثابت های شبکه (a و c)، و از روابط (۳-۲) و (۴) و (۵-۲) به ترتیب اندازه بلورکها (D)، کرنش های بلوری (ε) و چگالی دررفتگی ها استفاده شده و نتیجه این محاسبات در جدول ۳-۴ ارائه شده اند.



شکل ۴-۲۰: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده مربوط به نمونه های بدون آلاینش (a) و آلاینش یافته (b) قبل و بعد از بازپخت.

جدول ۳-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته قبل و بعد از بازپخت

نمونه	D (nm)	$\epsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-3})$ (nm) ²	a (Å)	C (Å)
V2	۳۳/۸۰	+۱/۳۰	۰/۸۷	۳/۲۳۶۳	۵/۱۸۳۰
V2-A	۳۵/۲۳	+۱/۶۰	۰/۸۱	۳/۲۴۰۱	۵/۱۹۳۷
V2:N-A	۴۶/۹۸	+۱/۰۹	۰/۴۵	۳/۲۵۱۷	۵/۱۹۳۷

این نتایج نشان می دهد مقادیر ثابت های شبکه ای (a و c) متناظر با دیگر گزارشات [۴] بوده، و مشاهده می شود که اندازه دانه ها و چگالی دررفتگی ها در نمونه V2-A نسبت به نمونه V2 افزایش یافته است و نمونه V2:N-A از ابعاد بلورکی بزرگتر و چگالی دررفتگی و کرنش های بلوری کوچکتری در مقایسه با سایر نمونه ها برخوردار می باشد.

ج) مطالعه خواص الکتریکی لایه ها

داده های جدول ۴-۴ وابسته به اندازه گیری اثر هال نمونه ها در دمای اتاق را نشان می دهد. چنانچه پیداست تحرک پذیری حاملها پس از بازپخت افزایش پیدا کرده است. از طرفی در نمونه ی V2 تراکم الکترونی بعد از بازپخت کاهش پیدا کرده که میتواند به دلیل کاهش تراکم نواقص بلوری ناشی از تهی جا های اکسیژن باشد اما در نمونه ی V2:N تراکم حامل ها افزایش پیدا کرده که می تواند ناشی از قرار گرفتن اتم های آلایشی نیتروژن از شرایط بین جایگاهی به موقعیت های جایگاه شبکه ای (با نقش اتم های پذیرنده) باشد.

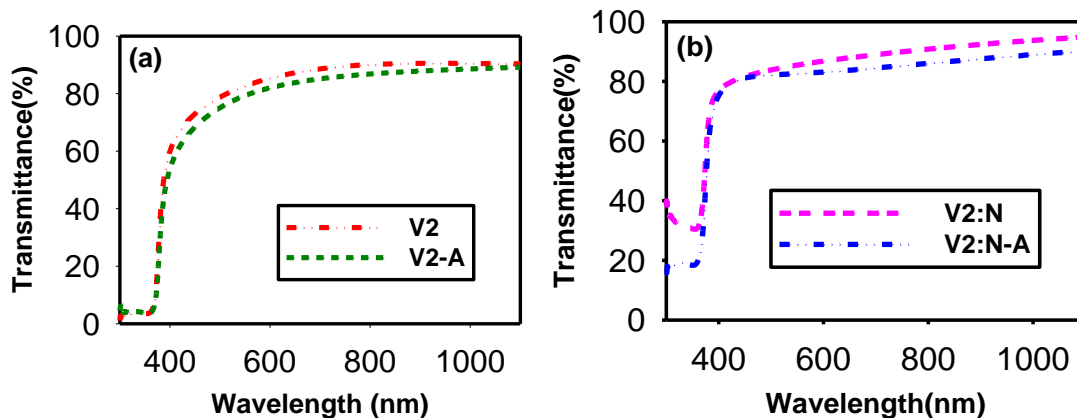
جدول ۴-۴: مقاومت ویژه ، تراکم و تحرک حاملها همچنین نوع رسانندگی الکتریکی در دو نمونه بدون آرایش (V2) و آرایش یافته (V2:N) قبل و بعد از بازپخت .

نمونه ها	مقاومت ویژه (ρ) ($\Omega.cm$)	تراکم حاملها ($1/cm^3$)	تحرک پذیری حاملها ($cm^2/V.s$)	نوع رسانندگی
V2	۹/۱۷	$-1/1 \times 10^{17}$	۶/۲۱	n-type
V2-A	۸۴/۱	$-۸/۹۳ \times 10^{15}$	۸/۳۱	n-type
V2:N	۲۵/۶	$+۲/۰ \times 10^{17}$	۱/۲۵	p-type
V2:N-A	۴/۶۵	$+۵/۰ \times 10^{17}$	۵/۹	p-type

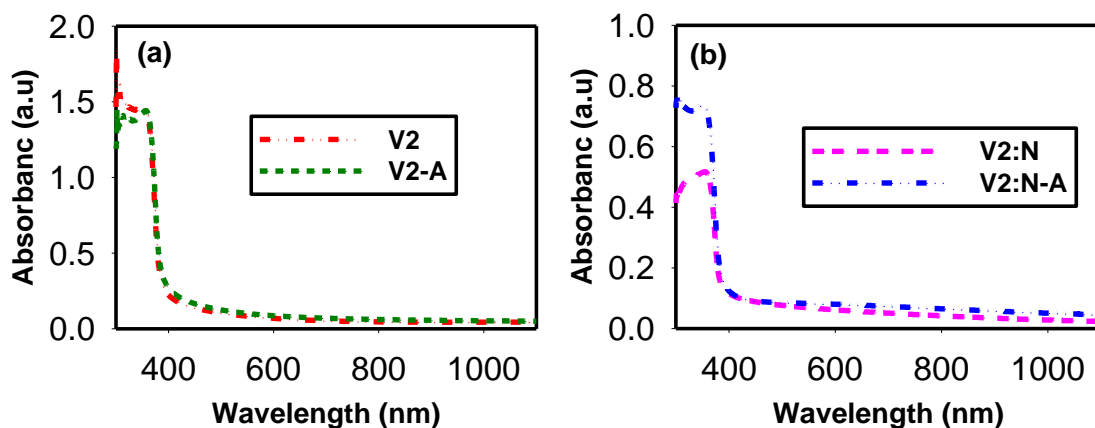
د) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها

شکل ۴-۲۱ و شکل ۴-۲۲ طیف عبور (T) و طیف جذب (a) و شکل ۴-۲۳ طیف بازتاب (R) نمونه

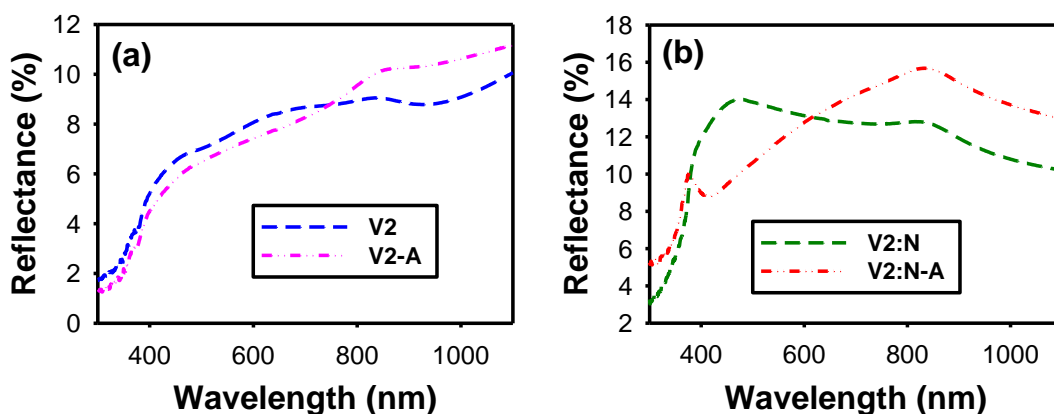
ها V2 و V2:N را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد.



شکل ۴-۲۱: (a) طیف عبور مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) طیف عبور مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از بازپخت (V2:N-A).



شکل ۴-۲۲: (a) طیف جذب مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) طیف جذب مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A).

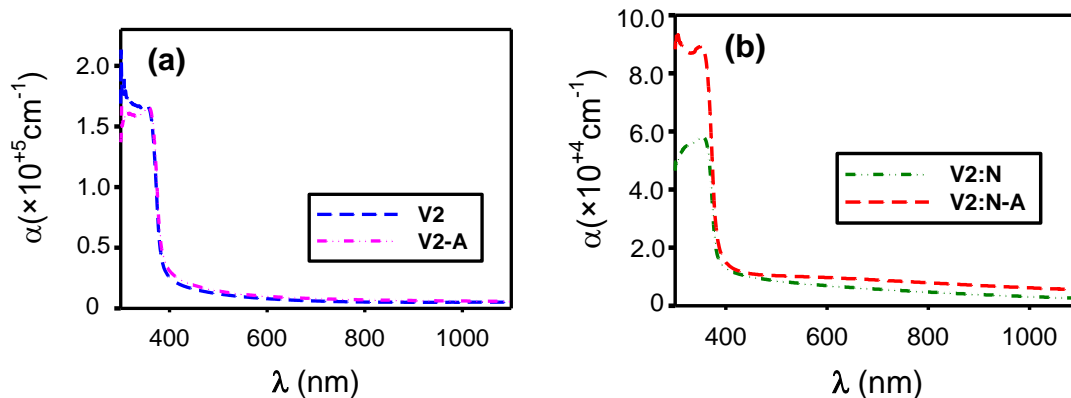


شکل ۴-۲۳: (a) طیف بازتاب مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) طیف بازتاب مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A).

همان طور که از طیف عبور (جذب) نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته قبل و بعد از بازپخت پیداست به طور کلی عمل بازپخت به میزان ناچیزی باعث کاهش (افزایش) میزان عبور (جذب) اپتیکی در نمونه ها شده است که این تغییرات با توجه به گزارش الورا و همکاران [۳۰] می تواند ناشی از افزایش تهیجهای اکسیژن در شبکه بلوری و افزایش تراکم الکترونی در نمونه ها و تمایل به رفتار فلزگونی در آنها باشد.

با استفاده از رابطه (۲-۶) می توان ضریب جذب لایه ها را بدست آورد. نتیجه این محاسبات در خصوص طیف ضریب جذب نمونه ها بر حسب تابعی از طول موج در شکل ۴-۲۴ نشان داده شده است. همانگونه که از شکل پیداست در طول موج های بلند (بزرگتر از ۴۰۰ nm) جذب بسیار ناچیز بوده و

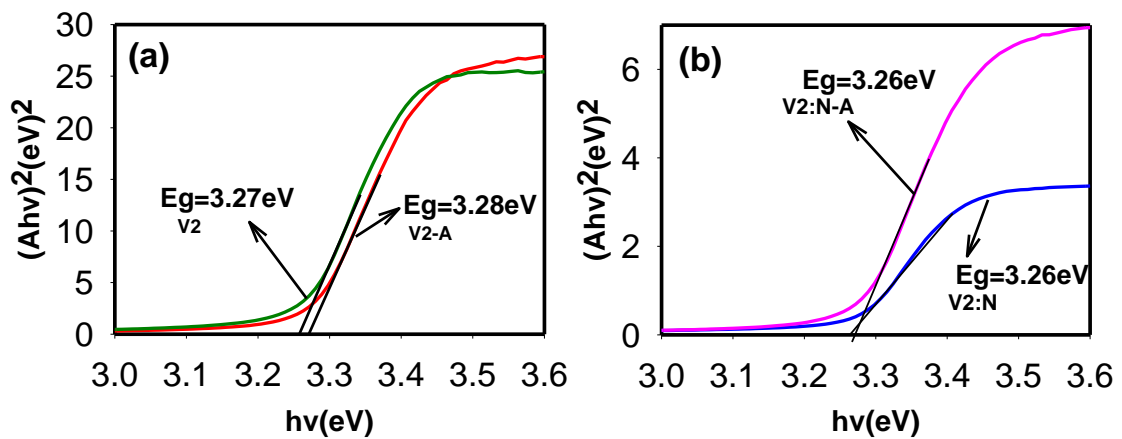
در طول موج های کوتاهتر بیشترین مقدار را دارد. انتظار می رود در این ناحیه طول موجی انرژی فوتون ها فرودی بزرگتر از گاف نواری ماده بوده و در نتیجه بر اثر گذار الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش عبور در این ناحیه بسیار کاهش می یابد.



شکل ۴-۲۴: (a) ضریب جذب مربوط به نمونه بدون آلودگی قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) ضریب جذب مربوط به نمونه آلودگی یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A).

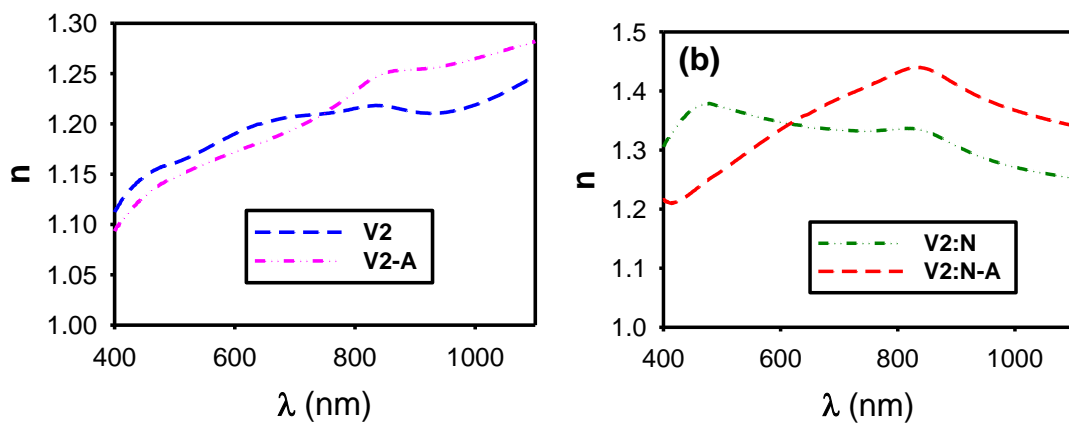
همچنین با توجه به نتایج طیف جذب نمونه ها مشاهده می شود که در نزدیکی لبه جذب (کوچکتر از ۳۸۰ nm) در هر دو نمونه آلودگی یافته و بدون آلودگی قله جذب اکسیتونی ظاهر شده است که نشانگر کیفیت بلوری و خلوص نمونه ها می باشد.

با داشتن طیف جذب لایه ها (α) می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک معادله ی (۹-۲) تعیین نمود. شکل ۴-۲۶ نتایج این محاسبات را نشان می دهد. چنانچه پیداست در نمونه (V2:N) عملیات بازپخت تاثیر چندانی بر گاف نواری نمونه نداشته در حالی که برای نمونه بدون آلودگی (V2) گاف نواری بعد از بازپخت افزایش یافته است. افزایش گاف نواری در این نمونه می تواند ناشی از باریکتر شدن پهنای دنباله نواری، در نتیجه کاهش تراکم تهی جاهای اکسیژن، در نزدیکی لبه نوار رسانش باشد.



شکل ۴-۲۵: (a) انرژی گاف نواری مربوط به نمونه بدون آلیش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) انرژی گاف نواری مربوط به نمونه آلیش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A).

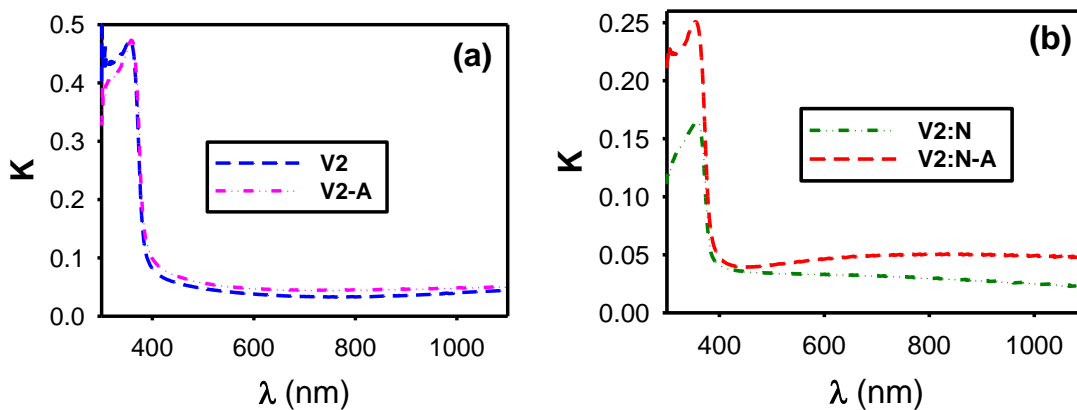
شکل ۴-۲۶ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج با توجه به رابطه (۲-۸) مربوط به نمونه های آلیش یافته و بدون آلیش قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد. همانگونه که پیداست در نمونه آلیش یافته (قبل و بعد از بازپخت) مقدار ضریب شکست بزرگتر از ضریب شکست در نمونه بدون آلیش (قبل و بعد از بازپخت) است این تغییرات میتواند ناشی از افزایش میزان حامل های آزاد در نمونه آلیش یافته در مقایسه با نمونه بدون آلیش باشد.



شکل ۴-۲۶: (a) ضریب شکست مربوط به نمونه بدون آلیش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) ضریب شکست مربوط به نمونه آلیش یافته قبل (V2:N) و بعد از باز پخت (V2:N-A).

به کمک داده های ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۲-۷) می توان ضریب خاموشی (k) لایه ها را پیدا کرد. تغییرات k بر حسب λ در شکل ۴-۲۷ برای این دو نمونه رسم شده است. با توجه به این

نمودار ضریب خاموشی با افزایش طول موج کاهش یافته و در طول موج های بلند تقریباً ثابت می شود. علت کاهش ضریب خاموشی با افزایش طول موج مربوط به کاهش جذب لایه هاست که با طیف عبور اپتیکی نمونه ها در شکل ۴-۲۱ مطابقت دارد.



شکل ۴-۲۷: (a) ضریب خاموشی مربوط به نمونه بدون آرایش قبل (V2) و بعد از بازپخت (V2-A); (b) ضریب خاموشی مربوط به نمونه آرایش یافته قبل (V2:N) و بعد از بازپخت (V2:N-A).

نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان داد که پس از بازپخت ابعاد ریز دانه هایی که به طور یکنواخت تمامی سطح را پوشش داده اند قدری افزایش پیدا کرده اند. همچنین تصاویر مقطع عرضی لایه ها حاکی از آن است که با بازپخت کردن نمونه بدون آرایش و نمونه آرایش یافته ، ضخامت آنها تغییر چندانی نداشته است. تحلیل XRD نشان داد که بلورینگی نمونه ها پس از بازپخت بهبود پیدا کرده اند. از خواص الکتریکی نمونه ها ملاحظه میشود که بازپخت تغییری در نوع رسانندگی الکتریکی نمونه ها ایجاد نکرده و تحرک پذیری حامل ها افزایش یافته است.

پیشهادات

- ۱- مطالعه اثر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی
- ۲- مطالعه اثر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی
- ۳- بررسی آلاینش در سایر نمونه های رشد یافته
- ۴- مطالعه تاثیر مدت زمان باز پخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی آلاینش یافته با نیتروژن

[1] A. Nouailhat, (2006), An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, Wiley, France.

[۲] ر. لیت. سیلبرگ، ج. اشنایدر، (۱۳۸۰) "انقلاب جهانی تکنولوژی: روند های جهانی در بیوتکنولوژی، نانوتکنولوژی، تکنولوژی مواد و هم افزایی آنها با تکنولوژی اطلاعات" مترجم: وحیدی مطلق، ملکی فرع، دفتر همکاری های فن آوری ریاست جمهوری، ص ۲۴-۳۸.

[۳] یاسر ارجمند، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "رشد نانو ساختار های اکسید روی به روش اسپری پایرولیز-تبخیر حرارتی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[4] C. Jagadish and S.J.Pearton. (2006) Zinc Oxide-Bulk, Thin Films and Nanostructures, "Elsevier prees".

[5] M.Vaseem, A.Umar, Y.B.Hahn. (2010) Metal Oxide Nanostructures and Their Applications," American Scientific Publishers".

[6] M. Alaoui Lamrani, M. Addou, Z. Sofiani, B. Sahraoui, J. Ebothe, A. E. Hichou, N. Fellahi, J.C. Bernede, R. Dounia. (2007) "Cathodoluminescent and nonlinear optical properties of undoped and erbium doped nanostructured ZnO films deposited by spray pyrolysis" Optics Communications. **277**, 196–201.

[7] U. Alver, T. Kılinc, E. Bacaksız, S. Nezir. (2007) "Temperature dependence of ZnO rods produced by ultrasonic spray pyrolysis method" Materials Chemistry and Physics. **106**, 227– 230.

[8] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasinski, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M. Alaoui Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, B. Sahraoui, (2006), "Optics Communications". **267** 433–439.

[۹] الهام شفقت دهکردی، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی تجربی لایه های نازک نانو ساختار اکسید روی و کار برد آن در حسگر های گازی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[10] K. Sivalingam, P. Shankar, (2014), "Solvent volume driven ZnO nanopetals thin films: Spraypyrolysis", *Materials Letters*. **134** 47–50.

[11] Jun-Liang Zhao , Xiao-Min Li (2005) "Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties" *Journal of Crystal Growth*. **280** ,495–501.

[12] C.Y. Zhang (2007) "The influence of post-growth annealing on optical and electrical properties of p-type ZnO films" *Materials Science in Semiconductor Processing* **10**, 215–221.

[13] Elton N.Kaufmann (2003) *Charactrization of Material*, John Wiley & Sons, INC.

[14] A. Alyamani and O. M. Lemine (2012) *Scanning Electron Microscopy*, Tech, 465-472.

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/scanning_electron_microcope.

[۱۶] کریشنر. هه، ۱۳۷۰، "شناسایی مواد به کمک اشعه ایکس"، عباس طائب، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، تهران.

[17] B. Fultz. and J. Howe. (2007) *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*," Springer prees".

[18] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar (2009) "Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis", *Applied Surface Science*. **255**, 4579–4584.

[19] H. Gomez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, D.R. Acosta. (2005) "Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray " *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87** ,107–116.

[20] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, T. Kucukomeroglu, S. Nezir, I.H. Mutlu, F. Aslan .(2007) "Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods" *Thin solid Films* **515** ,3448-3451.

[21] Abhay A. Sagade, Ramplal Sharma, (2008) "Copper sulphide (Cu_xS) as an ammonia gas sensor working at room temperature" *Sensors and Actuators* **B133**, 135-143.

[22] Joachim Piprek (2003), *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Academic Press.

[23] C.S. Prajapati, P.P. Sahay, (2013) "Influence of In doping on the structural, optical and acetone sensing properties of ZnO nanoparticulate thin films", *Materials Science in Semiconductor*. 2000-2010.

[24] M.Ohring, (2002), *Material Science of Thin Films Deposition and Structure*, Second Edition, "Academic press".

[25] هدی عنایتی تلو باغی، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارسی ارشد: "رشد و مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختار های سولفید مس (Cu_xS)"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[26] M. Öztas, M. Bedir, (2008) "Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films" *Thin Solid Films* **516**, 1703–1709.

[27] Perednis.D, (2003), PhD. Thesis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*, "Swiss Federal Institute of Technology Zurich".

[28] A. Boller, M. Grossberg, B. Asenjo, M. T. Gutierrez, (2009) "CuS-based thin films for architectural glazing applications produced by co-evaporation: Morphology, optical and electrical properties" *Surf. Coat. Tech* **204**, 593-600.

[29] M. R. Islam and J. Podder. (2008) "Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor" *Cryst. Res Technol* **44**, 286-292.

[30] Chopra KL, Major S, Pandya DK. (1983) "Transparent conductors a status review". *Thin Solid Film* **102**:1–46.

Abstract

In this research, zinc oxide (ZnO) nanostructured thin films were prepared by spray pyrolysis method. The precursor was prepared using zinc acetate dehydrate ($C_4H_{10}O_6Zn + 2H_2O$) as the main material and distilled water. The prepared precursor was then sprayed on to glass substrates. Here, we have tried to study the effects of precursor volume, adding nitrogen as the impurity, and finally the influence of annealing on the structural, optical and electrical properties of these samples.

For characterization of the synthesized samples we used various apparatuses including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), current-voltage (I-V) characterization, Hall effect, Seebeck effect and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy.

In the first step (section 4-2) ZnO nanostructures with different volumes of 25, 50 and 75 ml were deposited on glass substrates. From the characterization of the sample it was revealed that all layers have an n-type electrical conductivity, while the layer prepared at 50 ml has the highest electrical resistance and thus the lowest oxygen deficiency in the crystal lattice. Considering this fact we then in section 4-3 used the corresponding deposition condition to investigate the impact of Nitrogen as the impurity using Ammonium acetate (CH_3COONH_4) with Zn to N atomic ratio of 1:3. The data analysis showed that the electrical conductivity of this sample has changed to p-type. In the final step (section 4-4), the annealing process was acted on the pure and nitrogen doped samples at 500 °C in the presence of nitrogen flow (20 sccm) for 1h. It is found that in the doped sample, after annealing process the crystallinity of the layer has improved; also the mobility and hole carrier concentration has increased.

Keywords: ZnO, thin films, nano-structure, spray pyrolysis, N-doped, annealing.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Nanophysics

Synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films

By: Faezeh Banafsheh

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

January 2020