



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح عملکرد قطعات الکترو لومینسانس

با استفاده از نانومواد

صغری رستمی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم

و تمامی رہ پویان علم و دانش

## تشکر و قدردانی

الهی ادای شکر تو را هیچ زبان نیست و دریای فضل تو را هیچ کران نیست و سر حقیقت تو بر هیچ کس عیان نیست، هدایت کن بر ما رهی که بهتر از آن نیست. (مناجات خواجه عبدالله انصاری)

پدر عزیز که همواره حمایت نمودی و مادر مهربانم که عاشقانه پرورش و تربیت نمودی به خاطر تک تک زحماتتان بر دستان پرمهرتان بوسه می‌زنم.

در طول این مدت راهنمایی‌های ارزشمند استادی گرانقدر همواره چراغ راهم بود که بی تردید بدون راهنمایی‌های ارزنده و حمایت‌های بی‌دریغ ایشان، کار پایان نامه به اتمام نمی‌رسید. هرچند که من حق شاگردی را ادا نکردم اما ایشان حق استادی را به طور تمام و کمال و حتی فراتر از آن ادا نموده‌اند. بر خود لازم می‌دانم پیرامون جمله "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" خالصانه از استاد راهنمای ارجمندم آقای دکتر حمید هراتی‌زاده تشکر نمایم.

در طی این کار دوستانی عزیز در تیم تحقیقاتی یارییم نمودند، به خاطر کمک‌هایشان متشکرم. همچنین از دوستان خوبم در خوابگاه (خانم‌ها ظهوری، سهامی، منصوری، ناصری، حیدریان و سایر دوستان) که در این مدت همیشه در کنارم بوده‌اند، صمیمانه تشکر می‌کنم و موفقیت و شادی را برایشان آرزو دارم.

## چکیده

موضوع تحقیق این پایان نامه "اصلاح عملکرد قطعات الکترو لومینسانس با استفاده از نانومواد" می باشد که در این خصوص ابتدا نانوسیم های ایندیم به روش تزریق داغ تحت خلاء سنتز شده و نتایج آن مؤید سنتز موفقیت آمیز نانوسیم های ایندیم به صورت آرایه ای دو بعدی و نانوسیم های آزاد می باشد. برای تهیه آرایه های دو بعدی نانوسیم های ایندیم که در قالب آلومینا سنتز شدند، از حلال های شیمیایی مانند هیدروکسید سدیم جهت حذف قالب آلومینایی استفاده شد و برای تهیه نانوسیم های آزاد قبل از حذف قالب آلومینایی، حذف مکانیکی لایه اضافی ایندیم انجام شده است.

در بخش بعدی نانوسیم های سنتز شده جهت اصلاح عملکرد قطعات الکترو لومینسانس بکار گرفته شد. قطعات الکترو لومینسانس قطعاتی هستند که بر اساس اعمال میدان الکتریکی به یک ماده فعال (که در این جا سولفیدروی ZnS بدون آلیش و یا با آلیش می باشد) تولید نور می کنند. قطعات الکترو لومینسانس شامل پودرهای الکترو لومینسانس و فیلم نازک الکترو لومینسانس می باشد کاربرد قطعات الکترو لومینسانس پودری به دلیل روشنایی کم، به نورهای پس زمینه و لامپ هایی که نیاز به روشنایی کم دارند؛ محدود می شود. اما فیلم های نازک الکترو لومینسانس در صفحات نمایشگر استفاده می شود. در حال حاضر صفحات نمایشگر الکترو لومینسانس تجاری تخت بر پایه گسیل نوری ZnS:Mn کار می کند. راه های مختلفی برای افزایش بازده نوری قطعات الکترو لومینسانس وجود دارد، استفاده از نانوسیم فلزی در تماس با لایه فسفر (به عنوان نانو الکتروود) سبب افزایش میدان الکتریکی اعمالی به قطعه شده و بازده نوری قطعه را افزایش می دهد. در این پروژه قطعات الکترو لومینسانس به کمک فیلم نازک اکسیدروی، سولفیدروی و سولفیدروی آلیش یافته با منگنز تهیه شده است.

فیلم های نازک به روش تبخیر حرارتی و اسپری سنتز شده اند. ساختار و خواص اپتیکی آن ها به کمک تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی، پراش اشعه X و طیف عبوری و طیف فتولومینسانس بررسی شده

است. فیلم‌های نازک رشدیافته به روش تبخیرحرارتی طیف عبوری کمتری نسبت به نمونه‌های سنتز شده به روش اسپری از خود نشان دادند. فیلم نازک سولفیدروی آلایش یافته با منگنز خاصیت فتولومینسانس شدیدتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

### کلمات کلیدی:

قطعات الکترو لومینسانس، فیلم نازک، سولفیدروی، اکسیدروی، روش پرس داغ تحت خلاء، نانوسیم ایندیم، قالب آلومینا، آرایه نانوسیم، نانوسیم منفرد، طیف فتولومینسانس (PL)

## ثبت اختراع و لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- ثبت اختراع " سنتز نانوسیم ایندیم درون قالب آلومینا به روش تزریق داغ تحت

خلاء " به شماره ثبت ۳۸۹۰۵۱۰۳۹.

2-"Indium nanowire array synthesis using hydraulic hot pressure injection" Soghra Rostami, Hamid Haratizadeh, Milad Khakzad submitted to materials science journal.

3-"Synthesizing of indium nanowires by pressure injection method" S. Rostami, Z. Azadvari, H. Haratizadeh, 3th International Congress on Nanoscience and Nanotechnology (ICNN2010) 9-11 November – Shiraz- Iran.

۴- "جداسازی نانوسیم ایندیم سنتز شده درون قالب آلومینا" رستمی، صغری؛ هراتی زاده، حمید. دهمین کنفرانس ماده چگال بهمن ۱۳۸۹- شیراز.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول آشنایی با پدیده لومینسانس
۱	مقدمه
۲	۱-۱ فرآیند جذب
۳	۱-۱-۱ نقش شبکه میزبان
۴	۱-۱-۲ جذب در شبکه میزبان
۵	۲-۱ گسیل تابش از مراکز لومینسانس
۶	۳-۱ گذارهای غیرتابشی
۷	۱-۳-۱ گذارهای غیرتابشی در نیمرساناها
۸	۴-۱ انتقال انرژی
۹	فصل دوم قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم های نازک
۱۰	۱-۲ معرفی مفاهیم فیزیکی مرتبط با پدیده لومینسانس
۱۱	۲-۲ پدیده الکترو لومینسانس
۱۴	۳-۲ قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم نازک
۱۴	۴-۲ ساختار قطعات EL بر پایه فیلم نازک
۱۶	۱-۴-۲ زیرلایه در EL بر پایه فیلم نازک
۱۶	۲-۴-۲ اتصالات در EL بر پایه فیلم نازک
۱۷	۳-۴-۲ ماده فعال در EL بر پایه فیلم نازک
۱۸	۴-۴-۲ آلیش در قطعات EL
۲۰	۵-۴-۲ فیلم ضخیم دی الکتریک در ساختار EL
۲۰	۵-۲ دو اثر مهم در کارکرد قطعه ناشی از چیدمان لایه ها روی هم
۲۰	۱-۵-۲ جفت شدگی اپتیکی
۲۲	۲-۵-۲ استرس و کشش سطحی
۲۲	۶-۲ مکانیزم گسیل نور
۲۴	۷-۲ روش های رشد فیلم نازک در قطعات الکترو لومینسانس
۲۴	۱-۷-۲ تبخیر حرارتی در خلاء
۲۵	۲-۷-۲ لایه نشانی اتم به اتم
۲۶	۳-۷-۲ روش کند و پاش
۲۷	فصل سوم روش های مختلف سنتز نانوسیم درون قالب
۲۸	مقدمه
۲۸	۱-۳ سنتز نانوسیم ها درون قالب
۲۹	۱-۱-۳ طراحی روی زیرلایه جامد
۳۰	۲-۱-۳ کانال ها در مواد روزنه دار
۳۲	۳-۱-۳ ساختارهای مولکولی خودآراسته
۳۳	۴-۱-۳ نانوساختارهای موجود به عنوان قالب
۳۴	۲-۳ سنتز نانوسیم ها به کمک قالب به روش تزریق فشار



۳۵	۱-۲-۳ سنتز نانوسیم بیسموت
۳۶	۲-۲-۳ سنتز نانوسیم قلع
۳۹	۳-۲-۳ سنتز نانوسیم بیسموت - قلع
۴۰	۳-۳ سنتز به روش الکتروشیمیایی
۴۱	۴-۳ سنتز نانوسیمها از فاز بخار
۴۲	۵-۳ کاربرد نانوسیمها
۴۲	۱-۵-۳ کاربردهای الکتریکی
۴۳	۲-۵-۳ کاربردهای ترموالکتریکی
۴۳	۳-۵-۳ کاربردهای اپتیکی
۴۴	۴-۵-۳ قطعات حسگر شیمیایی و بیوشیمیایی
۴۵	<b>فصل چهارم سنتز نانوسیم ایندیم به روش تزریق داغ تحت خلاء</b>
۴۶	مقدمه
۴۷	۱-۴ دستگاه پرس داغ تحت خلاء
۴۸	۱-۱-۴ سیستم خلاء
۴۹	۲-۱-۴ هیتر الکتریکی
۵۰	۳-۱-۴ سیستم کنترلر دما
۵۰	۴-۱-۴ پرس هیدرولیک و قالب پرس
۵۱	۲-۴ مکانیزم عملکرد سیستم
۵۲	۳-۴ موارد کاربرد دستگاه پرس داغ تحت خلاء
۵۳	۴-۴ سنتز نانوسیم ایندیم
۵۵	۵-۴ نتایج تجربی به دست آمده از سنتز نانوسیم ایندیم
۶۰	۶-۴ بهینه‌سازی سیستم پرس با تزریق گاز آرگون و خلاسازی محفظه
۶۱	۷-۴ نحوه تهیه آرایه نانوسیم ایندیم
۶۴	۸-۴ نحوه تهیه نانوسیم آزاد ایندیم
۶۵	۹-۴ بررسی نقش غلظت محلول، دمای جداسازی و اثر لرزش روی نمونه‌ها
۶۶	۱-۹-۴ تاثیر دما، ارتعاش نمونه‌ها و مدت زمان جداسازی
۶۸	۲-۹-۴ بررسی نقش غلظت محلول در فرآیند جداسازی نانوسیم
۷۱	<b>فصل پنجم اصلاح عملکرد قطعات الکترو لومینسانس</b>
۷۲	مقدمه
۷۲	۱-۵ آماده‌سازی نمونه‌ها قبل از لایه‌نشانی ماده فعال
۷۲	۱-۱-۵ آماده‌سازی زیرلایه
۷۳	۲-۱-۵ لایه‌نشانی آلومینیوم به روش تبخیر حرارتی
۷۴	۲-۵ لایه‌نشانی ماده فعال به صورت فیلم نازک
۷۴	۱-۲-۵ لایه‌نشانی فیلم نازک سولفیدروی به روش تبخیر حرارتی
۷۵	۲-۲-۵ لایه‌نشانی اکسیدروی به روش تبخیر حرارتی
۷۶	۳-۲-۵ لایه‌نشانی فیلم نازک سولفیدروی به روش اسپری

صفحه	عنوان
۷۷	۴-۲-۵ لایه‌نشانی فیلم نازک اکسیدروی به روش اسپری
۷۷	۵-۲-۵ لایه‌نشانی فیلم نازک سولفیدروی آلایش یافته با منگنز به روش اسپری
۷۸	۳-۵ آنالیز ساختاری نمونه‌های سنتز شده
۷۹	۱-۳-۵ آنالیز XRD
۸۰	۲-۳-۵ آنالیز FE-SEM
۸۱	۳-۳-۵ آنالیز STM
۸۲	۴-۵ آنالیز اپتیکی نمونه‌ها
۸۲	۱-۴-۵ طیف عبوری
۸۴	۲-۴-۵ طیف فتولومینسانس
۸۷	۵-۵ ساخت قطعه EL به کمک فیلم‌های نازک لایه‌نشانی شده
۸۷	۱-۵-۵ قطعه EL به کمک فیلم نازک سولفیدروی لایه‌نشانی شده به روش تبخیر حرارتی
۸۸	۲-۵-۵ قطعه EL به کمک فیلم نازک اکسیدروی لایه‌نشانی شده به روش تبخیر حرارتی
۸۹	۳-۵-۵ قطعه EL به کمک فیلم نازک سولفیدروی لایه‌نشانی شده به روش اسپری
۹۰	۴-۵-۵ قطعه EL به کمک فیلم نازک اکسیدروی لایه‌نشانی شده به روش اسپری
۹۰	۵-۵-۵ قطعه EL به کمک فیلم نازک سولفیدروی آلایش یافته با منگنز
۹۱	۶-۵ نمونه‌ای از قطعه پودری اصلاح شده با نانوسیم ایندیم
۹۲	۷-۵ نتیجه گیری
۹۴	<b>پیوست</b>
۹۵	۱- ساختار ZnS
۹۵	۲- فیلم نازک ZnS
۹۹	شرح مختصر دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء
۱۰۰	شرح کلی روش اسپری
۱۰۱	<b>منابع</b>

۳	۱-۱ نمودار فاصله-انرژی در حالت پایه و برانگیخته
۵	۲-۱ نمودار فاصله-انرژی: گذار جذبی $e \rightarrow g$ گذار گسیلی $g \rightarrow e$
۶	۳-۱ طیف گسیلی و جذبی و انرژی استوکس ایده آل
۸	۴-۱ گذارهای غیرتابشی در یک نیم‌رسانا
۱۰	۱-۲ گذارهای الکترونی ویژه در کارکرد قطعات ACTFEL
۱۳	۲-۲ ساختار یک قطعه الکترولومینسانس با استفاده از فیلم نازک بالای دوگانه عایق
۱۵	۳-۲ سه نوع ساختار قطعات ACTFEL
۲۱	۴-۲ بازتاب درون قطعه الکترولومینسانس
۲۳	۵-۲ نمودار نوار انرژی در قطعات TFEL
۲۴	۶-۲ طرح شماتیک روش تبخیر حرارتی
۲۶	۷-۲ سلول رشد کندوپاش
۲۹	۱-۳ طرح شماتیک تولید نانو ساختارهای یک بعدی به وسیله طراحی روی زیرلایه جامد
۳۱	۲-۳ طرح شماتیک تشکیل نانوسیم و نانوتیوپ با پرکردن حفره‌های درون غشا با مواد مورد نظر
۳۲	۳-۳ الف- قالب سنتز شده در اسیدسولفوریک
۳۲	ب- قالب سنتز شده در اسیداکسالیک
۳۳	۴-۳ طرح شماتیک شکل گیری نانوسیم توسط قالب‌های شبه‌ساختار خودآراسته
۳۴	۵-۳ الف- تصویر TEM نانوکابل هم محور $Ag/SiO_2$
۳۴	ب- تصویر TEM نانولوله سیلیکا
۳۶	۶-۳ تصویر FE-SEM از نمای بالای قالب آلومینا که توسط نانوسیم‌های بیسموت پر شده است
۳۷	۷-۳ الف- تصویر FE-SEM نانوسیم درون قالب فشار اعمالی ۳۵۰ bar
۳۷	ب- تصویر FE-SEM نانوسیم درون قالب فشار اعمالی ۷۰۰ bar
۳۷	۸-۳ الف- تصویر FE-SEM سطح مقطع نانوسیم قلع به صورت آرایه‌ای پیوسته و چگال
۳۷	ب- تصویر FE-SEM نانوسیم منفرد به طول $10 \mu m$
۳۸	۹-۳ تصویر FE-SEM قالب آلومینا پس از حذف لایه حامل به کمک محلول 0.2% wt NaOH
۳۹	۱۰-۳ تصاویر FE-SEM قالب آلومینا، آرایه نانوسیم و نانوسیم آزاد
۴۱	۱۱-۳ تصویر TEM نانوسیم منفرد نیکل/آهن پس از حذف قالب آلومینا
۴۷	۴-۱ نمای کلی دستگاه پرس
۴۸	۲-۴ پمپ خلاء مورد استفاده در سیستم پرس داغ تحت خلاء
۴۹	۳-۴ سیستم پرس بهینه شده
۴۹	۴-۴ هیتر الکتریکی جهت ایجاد تغییرات دمایی
۵۰	۵-۴ سیستم کنترل دما و اجزا آن
۵۴	۶-۴ مراحل تزریق فشار درون قالب آلومینا
۵۶	۷-۴ تصاویر FE-SEM نمونه‌های سری اول
۵۸	۸-۴ تصاویر FE-SEM نمونه‌های سری A

۵۹	۹-۴ تصاویر FE-SEM نمونه سری B
۶۱	۱۰-۴ تصاویر FE-SEM نمونه سری C
۶۳	۱۱-۴ تصاویر FE-SEM آرایه دوبعدی نانوسیم ایندیم پس از حذف شیمیایی قالب آلومینا
۶۳	۱۲-۴ آرایه‌ای از نانوسیم‌ها در گستره بسیار زیاد
۶۵	۱۳-۴ تصویر FE-SEM نانوسیم آزاد
۶۷	۱۴-۴ تصویر FE-SEM نمونه‌های مربوط به آزمایش بررسی نقش زمان، دما و ارتعاش
۶۹	۱۵-۴ تصویر FE-SEM نمونه‌های مربوط به آزمایش بررسی نقش غلظت محلول هیدروکسیدسدیم
۷۹	۱-۵ تصویر XRD نمونه‌های سنتز شده
۸۰	۲-۵ تصویر FE-SEM نمونه‌های فیلم نازک
۸۲	۳-۵ تصویر STM سطح نمونه I2
۸۳	۴-۵ طیف عبوری نمونه‌های فیلم نازک
۸۶	۵-۵ طیف فتولومینسانس نمونه‌های فیلم نازک
۸۹	۶-۵ تصویر قطعه EL ساخته شده به کمک اکسید روی رشد یافته به روش تبخیر حرارتی
۹۰	۷-۵ تصویر قطعه EL ساخته شده به کمک فیلم نازک سولفیدروی به روش اسپری
۹۰	۸-۵ تصویر قطعه EL ساخته شده به کمک اکسید روی رشد یافته به روش تبخیر حرارتی
۹۱	۹-۵ تصویر قطعه EL ساخته شده به کمک سولفیدروی آرایش یافته با منگنز
۹۲	۱۰-۵ تصویر قطعه الکترولومینسانس پودری به همراه نانوسیم ایندیم
۹۶	شکل ۱- طیف ZnS (پیوست)
۹۷	شکل ۲- ساختار قطعه الکترولومینسانس
۹۷	شکل ۳- منحنی U-B فیلم ZnS:Mn
۹۷	شکل ۴- منحنی فرکانس- روشنایی قطعه
۹۸	شکل ۵- بستگی روشنایی به مقدار فعال کننده

## لیست جداول

صفحه	جدول
۷	۱-۱ بازده کوانتومی برای برخی مواد فتولومینسانس
۱۸	۱-۲ فسفرهای فیلم نازک الکترولومینسانس
۱۹	۲-۲ یون‌های ناخالصی مهم در قطعات ACTFEL
۵۵	۱-۴ شرایط سنتز نمونه‌های سری اول
۵۷	۲-۴ شرایط سنتز نمونه‌های سری A
۵۸	۳-۴ شرایط سنتز نمونه‌های B
۶۰	۴-۴ شرایط سنتز نمونه‌های سری C
۶۲	۵-۴ شرایط حذف قالب آلومینا و جداسازی نانوسیم ایندیم به صورت آرایه دوبعدی
۷۵	۱-۵ مدت زمان و جریان لایه‌نشانی سولفیدروی
۷۶	۲-۵ مدت زمان و جریان لایه‌نشانی اکسیدروی
۷۸	۳-۵ معرفی لایه‌های نازک لایه‌نشانی شده

## مقدمه

پایان نامه حاضر مبتنی بر روش تجربی سنتز نانوسیم ایندیم به روش تزریق فشار داغ تحت خلاء و کاربرد آن در قطعات لومینسانس می‌باشد. طراحی سیستم پرس داغ تحت خلاء توسط تیم تحقیقاتی انجام شد. تمام آزمایشات موجود که شامل سنتز و جداسازی نانوسیم ایندیم و رشد فیلم‌های نازک به عنوان لایه فعال در قطعات لومینسانس در آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود به انجام رسیده است. نمونه‌های ساخته شده به کمک طیف عبوری، FE-FE-SEM و PL مطالعه شده‌اند. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی در دانشکده فنی دانشگاه تهران انجام شده است و طیف فتولومینسانس فیلم‌های نازک رشدیافته به روش تبخیرحرارتی و اسپری در آزمایشگاه مشترک آنالیز مواد دانشگاه صنعتی شریف تهیه شده است.

این پایان نامه مشتمل بر پنج فصل می‌باشد که در فصل اول برای آشنایی خوانندگان به مفاهیم کلی پدیده لومینسانس می‌پردازیم. در فصل دوم پدیده الکترو لومینسانس و ساختار قطعاتی که براین اساس کار می‌کنند به ویژه فیلم‌های نازک مورد استفاده در قطعات الکترو لومینسانس معرفی می‌شود. فصل سوم به روش‌های رشد نانوسیم درون قالب می‌پردازد که یکی از روش‌های رشد متداول نانوسیم‌ها می‌باشد که ممکن است به اندازه روش‌های شیمیایی، ملموس نباشد. در فصل چهارم سنتز نانوسیم ایندیم درون قالب اکسید آلومینیوم آندی (آلومینا) به روش تزریق داغ تحت خلاء، فرآیند حذف قالب و پارامترهای موثر در حذف قالب به طور کامل بررسی می‌شود. روش تزریق داغ تحت خلاء یک روش ارزان و ساده برای تهیه نانوسیم‌های فلزی و نیمرسانا با دمای ذوب پایین می‌باشد که در این بخش از پایان نامه با توجه به اهمیت روش‌های سنتز مقرون به صرفه از نظر اقتصادی، به توصیف کامل سیستم پرس داغ تحت خلاء می‌پردازیم.

در فصل پنجم ساخت قطعه لومینسانس به کمک فیلم نازک اکسیدروی، سولفیدروی و سولفیدروی آلایش یافته با منگنز که به روش‌های تبخیرحرارتی و اسپری رشدیافته‌اند، را تشریح نموده و ساختار برخی نمونه‌های رشد یافته توسط PL, FE-FE-SEM, XRD و طیف عبوری مطالعه می‌شود.

نتایج حاصل از این تحقیق به صورت دو مقاله کنفرانسی در سومین کنفرانس بین المللی علوم و فناوری نانو (ICNN2010) دانشگاه شیراز و دهمین کنفرانس ماده چگال (CMC10) در دانشگاه شیراز ارائه شده است. با توجه به نو بودن روش سنتز نانوسیم ایندیم درون قالب آلومینا به روش تزریق داغ تحت خلاء، یک اختراع در این زمینه نیز به ثبت رسیده است. نتایج حاصل از سنتز و جداسازی نانوسیم ایندیم به صورت یک مقاله ISI نیز برای ژورنال ارسال شده است و مقاله علمی پژوهشی دیگری برای چاپ در نشریه ISC در دست تهیه می باشد.

تابستان ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

صغری رستمی

# فصل اول

آشنایی با دیدگاه لومینسانس



## مقدمه

به پدیده تبدیل انرژی به تابش در مواد، لومینسانس گفته می‌شود. به ماده‌ای که خاصیت لومینسانس دارد، ماده فعال گفته می‌شود و شامل شبکه میزبان<sup>۱</sup> است که با مقدار کمی ناخالصی آرایش داده می‌شود. علاوه بر شبکه میزبان، سیستم لومینسانس شامل مراکز لومینسانس نیز می‌باشد که مراکز لومینسانس فعال کننده<sup>۲</sup> نامیده می‌شود. تابش فرودی توسط فعال کننده جذب می‌شود و آنرا به حالت برانگیخته می‌برد، وقتی الکترون از نوار رسانش به نوار ظرفیت برگردد، یک تابش گسیل می‌کند که می‌تواند به صورت تابش نوری یا غیر نوری باشد. تابش غیرنوری بازده لومینسانس را کاهش می‌دهد. در بسیاری از مواد لومینسانس، تابش فرودی توسط فعال کننده جذب نمی‌شود، در این مورد می‌توان با افزودن یون واسطه به شبکه میزبان مشکل را برطرف کرد، یون‌های واسطه تابش فرودی را جذب کرده و به فعال کننده انتقال می‌دهد. این یون‌ها جذب کننده<sup>۳</sup> نامیده می‌شود [۱].

با انرژی‌های مختلف می‌توان پدیده لومینسانس را ایجاد نمود. بسته به نوع انرژی مورد استفاده، پدیده‌های لومینسانس متفاوت داریم که به آنها در زیر اشاره می‌شود.

فتولومینسانس: برانگیختگی توسط تابش الکترومغناطیسی.

کاتدولومینسانس: برانگیختگی توسط یک پرتو الکترونی پرا انرژی.

الکترومولومینسانس: برانگیختگی توسط میدان الکتریکی.

لومینسانس شیمیایی: برانگیختگی توسط انرژی حاصل از واکنش‌های شیمیایی.

ترمولومینسانس: برانگیختگی توسط انرژی گرمایی.

اکوستولومینسانس: برانگیختگی توسط ارتعاشات صوتی.

برای تجزیه و تحلیل پدیده لومینسانس، طیف گسیلی و طیف برانگیختگی بررسی می‌شود.

---

<sup>1</sup> Host lattice

<sup>2</sup> Activator

<sup>3</sup> Sensitizer

فرآیندهای فیزیکی مهمی در مواد لومینسانس نقش دارند. این فرآیندها شامل: جذب (در یون‌های فعال‌کننده، جذب‌کننده‌ها یا شبکه میزبان)، گسیل (از فعال‌کننده‌ها)، برگشت به حالت پایه (به صورت تابشی یا غیرتابشی) و انتقال انرژی می‌باشد. به طور خلاصه در ادامه فصل به برخی نکات مهم این پدیده‌ها اشاره می‌شود.

## ۱-۱ فرآیند جذب

به کمک نمودار انرژی بر حسب فاصله فلز-لیگاند  $R$ ، می‌توان فرآیند جذب را بررسی کرد. پارامتر  $R$  در مدت زمان نوسان تغییر می‌کند. با فرض این که منحنی برای حالت پایه اتم سهمی شکل با می‌نیمم در  $R_0$  باشد و با در نظر گرفتن حرکت به طور نوسانی؛ نیروی بازگرداننده با جابه جایی متناسب است.

$$F = -k(R - R_0) \quad 1-1$$

انرژی پتانسیل بفرم زیر به فاصله بستگی دارد:

$$E = 1/2k(R - R_0)^2 \quad 2-1$$

$R_0$  مینیمم منحنی، همان فاصله تعادلی در حالت پایه است.

حل کوانتومی این مسئله به ترازهای انرژی برای نوسانگر منجر می‌شود.

$$E_n = (n + 1/2) h\nu \quad 3-1$$

که  $\nu$  فرکانس نوسان می‌باشد. با بیشترین احتمال، سیستم در  $R_0$  یعنی پایین‌ترین سطح نوسان می‌باشد. برای مقادیر بیشتر  $n$  موقعیت سهمی تغییر می‌کند.

به دلیل تفاوت پیوندهای شیمیایی در حالت برانگیخته با حالت پایه، در حالت برانگیخته نمودار  $E-R$

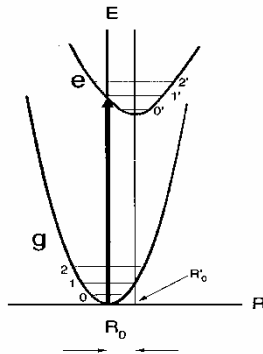
یک سهمی با مقادیر متفاوت  $R'_0$ ،  $K'$  می‌باشد [۱].

گذار جذب اپتیکی از پایین‌ترین تراز نوسانی ( $n=0$ ) شروع می‌شود، بنابراین بیشترین احتمال گذار

در  $R_0$  واقع می‌شود. به احتمال کمتری گذار از مقادیر بزرگتر یا کوچکتر از  $R_0$  نیز می‌تواند شروع

شود، در این صورت یک نوار جذبی پهن در طیف جذبی مشاهده می‌شود [۱].

شکل ۱-۱ دو نوع سهمی را در حالت پایه و برانگیخته نشان می‌دهد. سهمی  $g$  مربوط به حالت پایه و سهمی  $e$  مرتبط با حالت برانگیخته است. اگر  $\Delta R'$  (اختلاف بین مینیمم‌های حالت پایه و حالت برانگیخته) برابر صفر باشد، سهمی دوم دقیقاً بالای سهمی اول قرار می‌گیرد و پهنای نوار گذار اپتیکی کم می‌شود در نتیجه نوار جذب به یک خط نازک تبدیل می‌شود [۱].



شکل ۱-۱ نمودار فاصله-انرژی در حالت پایه و برانگیخته [۱].

پهنای یک نوار جذب اطلاعاتی درباره اختلاف  $\Delta R$  و در نتیجه اختلاف پیوند شیمیایی بین حالت پایه و حالت برانگیخته می‌دهد. نوار جذب پهن در طیف جذبی نشان‌دهنده اختلاف زیادی بین  $R_0$  و  $R'_0$  می‌باشد در دماهای بالاتر، حالت ذاتی ممکن است در  $n > 0$  باشد در نتیجه نوار جذبی پهن شود [۱].

### ۱-۱-۱ نقش شبکه میزبان

مراکز لومینسانس در شبکه میزبان قرار دارد بنابراین ویژگی‌های اپتیکی مراکز لومینسانس تحت تاثیر شبکه میزبان می‌باشد. با توجه به این که مراکز لومینسانس به شبکه میزبان پیوند می‌یابد، قدرت پیوند کوالانسی ایجاد شده بین مراکز لومینسانس و شبکه میزبان روی ویژگی‌های طیفی در شبکه میزبان تاثیر می‌گذارد و می‌تواند باعث انتقال بار از مراکز لومینسانس به شبکه میزبان یا برعکس شود. از طرفی هر شبکه میزبان بسته به ساختار آن دارای میدان‌های قطبشی متفاوت (پیزوالکتریک) می‌باشد. میدان قطبشی سبب شکافتگی ترازهای اتمی مراکز لومینسانس می‌شود و بسته به قدرت میدان

قطبشی، شکافتگی ترازها متفاوت است و در نتیجه رنگ گسیلی از مراکز لومینسانس متفاوت است. برای مثال  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  سبز است اما  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  قرمز است این تفاوت رنگ به دلیل گذارهای اپتیکی متفاوت در نتیجه میدان‌های قطبشی متفاوت می‌باشد [۱].

## ۲-۱-۱ جذب در شبکه میزبان

همیشه جذب در مراکز لومینسانس رخ نمی‌دهد شبکه میزبان نیز می‌تواند تابش فرودی را جذب کند. گذارهای اپتیکی جذب در شبکه میزبان به دو دسته تقسیم می‌شود.

۱. گذارهایی که در حامل‌های بار آزاد (الکترون‌ها و حفره‌ها) و حامل‌های مقید رخ می‌دهد.

۲. گذارهای اکسیتونی و گذارهای وابسته به آلاینده‌های بخشنده و پذیرنده.

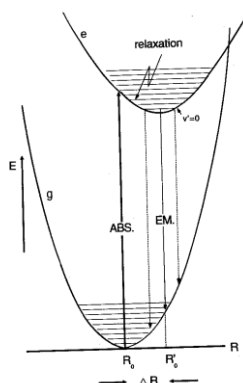
توسط سنجش‌های اپتیکی می‌توان این دو دسته جذب را از هم تمیز داد.

برای مثال جذب در شبکه سولفیدروی در حامل‌های بار آزاد رخ می‌دهد. وقتی یک فوتون با انرژی بیشتر از انرژی گاف به سولفیدروی تابیده شود، توسط شبکه جذب شده و یک الکترون در نوار رسانش و یک حفره در نوار ظرفیت به وجود می‌آید. ممکن است الکترون در ترازهای کم عمق نزدیک نوار رسانش (که توسط یون‌های روی اشغال می‌شود) و حفره در ترازهای کم عمق نزدیک نوار ظرفیت (که توسط یون‌های سولفور اشغال می‌شود) به دام بیفتد.

اما هر شبکه میزبان، نمی‌تواند الکترون و حفره آزاد بر اساس برانگیختگی اپتیکی به وجود آورد. در این شبکه‌ها جذب در اکسیتون‌ها یا آلاینده‌های بخشنده و پذیرنده صورت می‌گیرد. برای مثال تابش فرابنفش در  $\text{CaWO}_4$  در گروه  $\text{WO}_4^{2-}$  جذب می‌شود. در حالت برانگیخته گروه تنگستات، حفره (روی اکسیژن) و الکترون (روی تنگستن) به سمت هم جذب می‌شود. برهم‌کنش بین الکترون و حفره سبب تشکیل اکسیتون می‌شود [۱].

## ۱-۲ گسیل تابش از مراکز لومینسانس

فرآیند جذب می‌تواند در مراکز لومینسانس، فعال‌کننده‌ها یا شبکه میزبان رخ دهد اما گسیل تابش همیشه در مراکز لومینسانس اتفاق می‌افتد. شکل ۱-۲ نمودار انرژی بر حسب فاصله را نشان می‌دهد بین سهمی‌های حالت پایه و برانگیخته یک جابه‌جایی<sup>۱</sup> وجود دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب در یک نوار اپتیکی پهن رخ می‌دهد و اتم را به تراز غیر از تراز می‌نیم در حالت برانگیخته می‌برد. در این حالت اتم با انتقال انرژی اضافی خود به محیط اطراف، ریلکس شده یعنی به پایین‌ترین تراز نوسانی در حالت برانگیخته برمی‌گردد. در مدت زمان ریلکس شدن، گسیل‌های غیر معمول با شدت کم به وجود می‌آید. زمان ریلکس شدن حدود  $10^{-13}$  S است در حالی که زمان گسیل  $10^{-8}$  S است. این مقایسه نشان می‌دهد گسیل پس از ریلکس شدن رخ می‌دهد [۱].



شکل ۱-۲ نمودار فاصله-انرژی: گذار جذبی  $g \rightarrow e$  گذار گسیلی  $e \rightarrow g$  [۱].

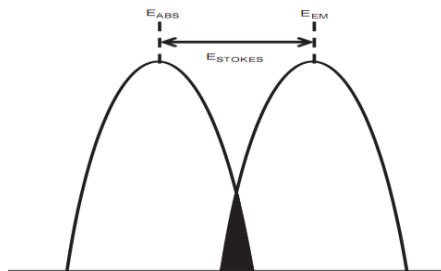
سیستم از پایین‌ترین تراز نوسانی در حالت برانگیخته با گسیل تابش به حالت پایه برمی‌گردد. اما چون در تراز غیر از تراز می‌نیم حالت پایه قرار می‌گیرد، مجدداً ریلکس شده و انرژی اضافه خود را به محیط اطراف می‌دهد.

<sup>۱</sup> Offset

انرژی جذبی  $E_{ABS}$  و انرژی گسیلی  $E_{EM}$  دو پارامتر مهم برای ارزیابی مواد فعال می‌باشد (شکل ۳-۱). انرژی استوکس (انتقال استوکس) به صورت اختلاف انرژی بین پیک‌های به دست آمده از طیف جذبی و گسیلی تعریف می‌شود [۲].

$$E_{Stokes} = E_{ABS} - E_{EM}$$

۳-۱



شکل ۳-۱ طیف گسیلی و جذبی و انرژی استوکس ایده آل. هم‌پوشی بین طیف‌ها سایه زده شده است [۲].

در شکل ۳-۱ طیف گسیلی و جذبی و انرژی استوکس در حالت ایده‌آل نشان داده شده است. قسمت تیره در شکل هم‌پوشانی طیف‌ها را نشان می‌دهد. در صورتی که انرژی استوکس بزرگ باشد، هم‌پوشانی طیف گسیلی و طیف جذبی کم می‌شود [۳-۸] و باعث کمینه شدن خود جذبی، انتقال انرژی و افت شدت<sup>۱</sup> می‌شود پس انرژی استوکس بزرگتر مطلوب است [۳-۵]. برعکس اگر انرژی استوکس کوچک باشد هم‌پوشانی زیادی بین طیف گسیلی و جذبی به وجود می‌آید و در مدت عمر مفید تابش در ماده لومینسانس، بین مراکز لومینسانس انرژی منتقل می‌شود. در صورتی که اتمی در نزدیکی یک نقص باشد (نقص نقطه‌ای، نقص خطی، مرزی، دانه‌ای و نقص فصل مشترک و...) به احتمال زیاد انرژی برانگیختگی به صورت غیرتابشی از بین می‌رود که باعث کاهش بازده تابشی ماده می‌شود [۲].

### ۳-۱ گذارهای غیرتابشی

برگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه ممکن است به صورت غیرتابشی باشد یعنی برگشت بدون گسیل تابش. در این صورت همه انرژی جذب شده توسط ماده به صورت تابش گسیل نمی‌شود بلکه

<sup>1</sup> Concentration quenching

مقداری از آن در شبکه بلوری تلف می‌شود (فرآیند غیرتابشی). جدول ۱-۱ بازده کوانتومی<sup>۱</sup> برخی مواد فتولومینسانس را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود بازده کوانتومی برای مواد فتولومینسانس ۱۰۰ نیست که نشان‌دهنده وجود گذارهای غیرتابشی در مواد لومینسانس می‌باشد.

جدول ۱-۱ بازده کوانتومی برای برخی مواد فتولومینسانس. برانگیختگی با استفاده از اشعه فرابنفش دردمای اتاق [۱].

Material	q(%)
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -Mn <sup>2+</sup>	70
YVO <sub>4</sub> -Eu <sup>3+</sup>	70
CaWO <sub>4</sub>	70
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,Cl)-Sb <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	71
NaGdF <sub>4</sub> -Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	95

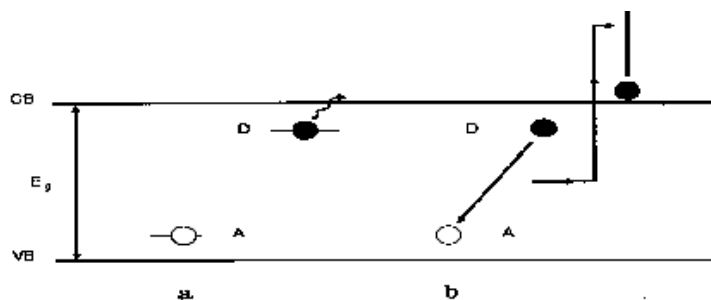
### ۱-۳-۱ گذارهای غیرتابشی در نیمرساناها

در مواد نیمرسانا می‌توان اتم‌هایی را به عنوان آلاینش اضافه کرد. در صورتی که آلاینش یک الکترون ظرفیت بیشتر از میزبان داشته باشد، نقش بخشنده را دارد و اگر یک الکترون کمتر از میزبان داشته باشد، یک حفره در شبکه میزبان به وجود می‌آورد و نقش پذیرنده الکترون را دارد. همان طور که قبلاً اشاره شد جذب می‌تواند در حامل‌های اکسیتونی یا آلایندهای بخشنده و پذیرنده رخ دهد. پس از جذب، در حالت برانگیخته اتم‌های بخشنده و پذیرنده اشغال شده هستند. این مراکز لومینسانس می‌توانند با بازترکیب الکترون و حفره در بخشنده و پذیرنده تابش گسیل کنند یا گذار غیرتابشی درون خود مرکز داشته باشند.

در صورتی که یک بخشنده به طور گرمایی یونیزه شود، لومینسانس رخ نمی‌دهد. اما اگر الکترون در یک بخشنده دیگر به دام بیفتد، ممکن است تابش رخ دهد. یک مکانیزم غیرتابشی متفاوت گذار اوژه است [۹] که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. در این مکانیزم انرژی لازم برای برانگیخته کردن زوج

بازده کوانتومی: تعداد کوانتاهای گسیل شده به تعداد کوانتاهای جذب شده<sup>۱</sup>

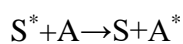
بخشنده-پذیرنده صرف برانگیخته کردن یک الکترون نوار رسانش به ترازهای بالاتر در نوار رسانش می-شود (در حقیقت به الکترون موجود در نوار رسانش انرژی جنبشی داده می شود). الکترون رسانش داغی که به وجود آمده است به وسیله گذار داخل نوار ریلکس می شود و در نتیجه شدت گسیل زوج بخشنده-پذیرنده افت پیدا می کند [۱].



شکل ۱-۴ گذارهای غیرتابشی در یک نیمرسانا، (الف) گسیل زوج بخشنده-پذیرنده (DA) توسط یونش گرمایی یکی از مراکز کاهش می یابد. (ب) فرآیند اوژه که در این مورد الکترون در نوار رسانش بالا می رود [۱].

## ۱-۴ انتقال انرژی

برای برگشت به حالت پایه علاوه بر حالت تابشی و غیر تابشی، یک احتمال دیگر در نظر گرفته می-شود که انتقال انرژی برانگیخته کننده از اتم برانگیخته ( $S^*$ ) به اتم دیگر (A) می باشد. اگر S در حالت برانگیخته باشد و A در حالت پایه باشد، اتم S برانگیخته انرژی خود را به اتم A می دهد و ریلکس می شود. انتقال انرژی در صورتی رخ می دهد که اختلاف انرژی بین حالت پایه و برانگیخته در اتم S, A مساوی باشد (شرط تشدید) [۱].



انتقال انرژی سبب کاهش بازده نوری قطعه می شود.



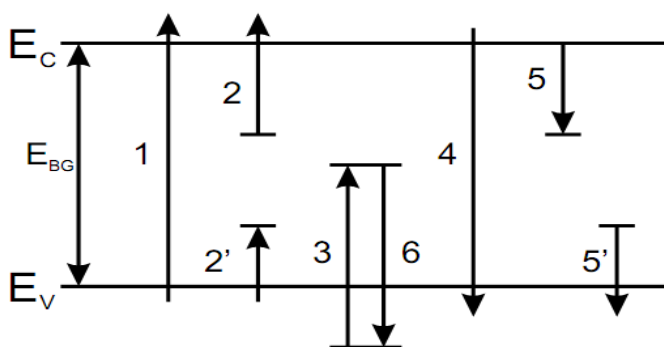
# فصل دوم

## قطعات الکترو لومینسانس

### بر پایه فیلم های نازک

## ۱-۲ معرفی مفاهیم فیزیکی مرتبط با پدیده لومینسانس

با استفاده از نمودار نوار انرژی می‌توان کارکرد قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم نازک را توصیف نمود. در شکل ۱-۲ نوار رسانش ( $E_C$ ) و نوار ظرفیت ( $E_V$ ) در نیمرسانا نشان داده شده است. با افزایش انرژی، الکترون به ترازهای بالاتر در نوار رسانش حرکت می‌کند. اختلاف انرژی بین ترازهای که الکترون در آن قرار دارد و انتهای نوار رسانش، انرژی جنبشی الکترون می‌باشد. وقتی ناخالصی‌های ذاتی یا غیرذاتی در بلور نیمرسانا وجود داشته باشد، تعدادی تراز الکترونی در گاف نواری به وجود می‌آید. گذارهایی که در پدیده الکترو لومینسانس نقش دارند در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. انرژی مورد نیاز برای گذار الکترون از برخورد فوتون، الکترون پرنرژی یا ارتعاشات شبکه بلوری تامین می‌گردد. [۱۰].



شکل ۱-۲ گذارهای الکترونی ویژه در کارکرد قطعات ACTFEL برخورد یونیزاسیون نوار به نوار (۱)، برخورد یونش دام به نوار (۲) و برخورد یونش (۳) [۱۰].

گذار ۱: معرف پدیده جذب می‌باشد که موجب انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش است. در صورتی که این گذار نتیجه برخورد یک الکترون پرنرژی با الکترون نوار ظرفیت باشد، به "برخورد یونش نوار به نوار"<sup>۱</sup> معروف است که در نیمرساناها با گاف نواری بزرگ رخ می‌دهد. ولی غالباً در فرآیندهای نوری این گذار نتیجه جذب فوتون توسط الکترون نوار ظرفیت است.

<sup>1</sup> Band-to-band impact ionization

گذار ۲: گذار الکترون از تراز ناخالصی به نوار رسانش را نشان می‌دهد. در صورتی که الکترون با برخورد الکترون پرنرژی با تله (دام) به نوار رسانش حرکت کند فرآیند "برخورد یونش ناخالصی به نوار"<sup>۱</sup> است و یک فرآیند مشابه در مورد حفره در نوار ظرفیت نیز می‌تواند رخ دهد (گذار ۲<sup>۰</sup>).

گذار ۳: الکترون از نوار ظرفیت به یک حالت برانگیخته با انرژی بیشتر درون گاف نواری حرکت می‌کند اما الکترون به صورت مقید به اتم باقی می‌ماند. در صورتی که این گذار در نتیجه اصابت یک الکترون پرنرژی باشد، فرآیند "برخورد برانگیخته‌کننده"<sup>۲</sup> نامیده می‌شود.

گذار ۴: معرف پدیده گسیل می‌باشد که در این پدیده الکترون در نوار رسانش با حفره موجود در نوار ظرفیت بازترکیب می‌کند و انرژی آزادشده مساوی انرژی گاف می‌باشد.

گذار ۵: الکترون نوار رسانش در یک تله در گاف نواری به دام می‌افتد.

گذار ۵: حفره به دام افتاده از تله به نوار ظرفیت برمی‌گردد [۱۰].

## ۲-۲ پدیده الکترو لومینسانس

در پدیده الکترو لومینسانس با اعمال میدان الکتریکی به یک ماده لومینسانس نور گسیل می‌شود. پدیده الکترو لومینسانس شامل سه فرآیند متوالی می‌باشد:

- ۱- برانگیختگی اتم‌ها به کمک میدان اعمالی.
- ۲- انتقال انرژی.
- ۳- بازترکیب تابشی.

ابتدا مواد لومینسانس به یک حالت الکترونی برانگیخته می‌شود. پس از برانگیختگی، الکترون می‌تواند در انتهای نوار رسانش، در نقایص موجود در شبکه یا در تراز غیر از انتهای نوار رسانش قرار گیرد. در مرحله دوم انرژی یونش به حامل‌هایی که بازترکیب تابشی تولید می‌کند، منتقل می‌شود. سرانجام

<sup>1</sup> Trap-to-band impact ionization

<sup>2</sup> Impact excitation

باز ترکیب تابشی رخ می‌دهد که می‌تواند به صورت درون نواری یا درون نقایص و یا گذار بین نوار و نقایص رخ دهد.

بسته به نوع برانگیختگی و مکانیزم گسیل نور، دو نوع الکترو لومینسانس متفاوت وجود دارد تزریق حامل‌های اقلیت و یا برانگیختگی توسط برخورد مستقیم الکترون‌ها با مراکز لومینسانس موجود در شبکه میزبان.

وقتی یک میدان الکتریکی مستقیماً به مواد (به صورت بایاس مستقیم به پیوندگاه p-n یا حامل‌های دیگر) اعمال شود، انرژی پتانسیل لازم برای گسیل نور را فراهم می‌کند و به تزریق حامل‌های اقلیت منجر می‌شود که می‌توانند به طور تابشی با حامل‌های اکثریت باز ترکیب کنند. این فرآیند به "اثر لاه" شناخته می‌شود [۱۱].

نوع دیگر الکترو لومینسانس در میکرو بلورها مشاهده می‌شود. این پدیده به "اثر دستروی" مشهور است. وقتی میدان الکتریکی به یک پودر نیم رسانا که در محیط دی الکتریک قرار گرفته است، اعمال شود؛ الکترو لومینسانس رخ می‌دهد. در این نوع الکترو لومینسانس حامل‌ها از بیرون به محیط تزریق نمی‌شود بلکه حامل‌های آزاد به شکل دیگری تولید می‌شود. در قطعات پودری، گسیل نور در نتیجه باز ترکیب الکترون و حفره موجود در زوج بخشنده- پذیرنده است اما در قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم‌های نازک، با اعمال میدان الکتریکی قوی؛ الکترون‌ها مقداری انرژی جنبشی به دست می‌آورند و در اثر برخورد این حامل‌های داغ با اتم‌های موجود در شبکه (مراکز لومینسانس)، اتم‌ها یونیزه شده و به این ترتیب الکترون و حفره آزاد به وجود می‌آید. در نتیجه باز ترکیب تابشی الکترون و حفره نور گسیل می‌شود [۱۲].

اولین بارکاپتیان راوند<sup>۱</sup> در سال ۱۹۰۷ پدیده الکترو لومینسانس یا لومینسانس در نتیجه اعمال یک پتانسیل الکتریکی در ماده SiC مشاهده کرد [۱۳]. دستروی<sup>۲</sup> در سال ۱۹۳۶ دریافت وقتی که یک ولتاژ متناوب (ac) به ذرات سولفیدروی معلق در نفت در یک ظرف شیشه ای اعمال شود، می‌درخشد

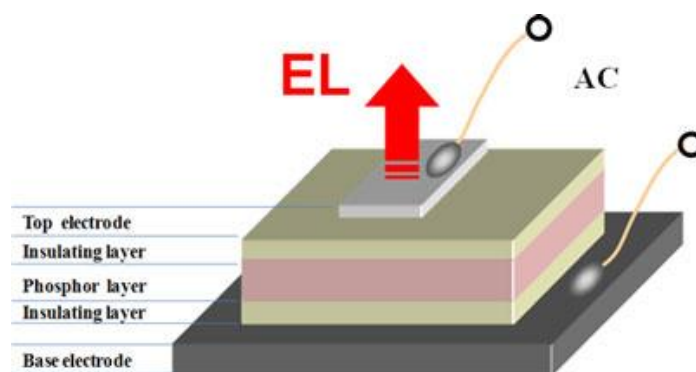
---

<sup>1</sup> Captiain Round

<sup>2</sup> Destriau

[۱۴]. با گسترش تحقیقات انجام شده روی قطعات الکترولومینسانس در سال ۱۹۴۸ اولین لامپ تجاری الکترولومینسانس تولید شد [۱۳] و در دهه ۱۹۶۰ فیلم‌های نازک الکترولومینسانس (TFEL) برای کاربرد در نمایشگرها مورد توجه قرار گرفت. در سال ۱۹۶۲/دوین ساکسمان<sup>۱</sup> اولین نمایشگر الکترولومینسانس با استفاده از فیلم‌های نازک با جریان متناوب (ACTFEL) را ساخت. ماده فعال این قطعه ZnS:Mn بود و تنها از یک لایه دی‌الکتریک استفاده شده بود [۱۳].

در سال ۱۹۶۷، راس و کندی<sup>۲</sup> یک ساختار EL با دو لایه دی‌الکتریک ساختند که شامل یک زیرلایه است که روی آن یک لایه فیلم نازک رشد داده بودند. از دو لایه دی‌الکتریک و دو الکتروود برای تکمیل ساختار قطعه استفاده شده بود (شکل ۲-۲) [۱۴]. در این موارد لایه فعال که نور گسیل می‌کند، یک فیلم نازک است اما همیشه به دو لایه عایق نیاز نیست.



شکل ۲-۲ ساختار یک قطعه الکترولومینسانس با استفاده از فیلم نازک بالای دو لایه عایق.

دهه ۸۰ اولین نمایشگر تک فام تخت وارد بازار شد، برای تولید نمایشگرهای رنگی نیاز به تهیه سه رنگ اصلی بود برای گسیل نور آبی از ماده SrS:Ce استفاده شد اما به دلیل شدت کم نور، آلومینیوم و نقره به عنوان هم‌آلایش به فعال وارد شد و گسیل نور قرمز و سبز با فیلتر کردن گسیل زرد از ZnS:Mn به دست آمد بدین ترتیب در دهه ۹۰ صفحات نمایش رنگی وارد بازار شدند [۱۵].

<sup>1</sup> Edwin Soxman

<sup>2</sup> Russ&Kenedy

## ۳-۲ قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم نازک

مواد مورد استفاده در پودرهای EL و<sup>۱</sup> TFEL مواد معدنی پلی کریستال هستند. از ویژگی‌های مواد الکترو لومینسانس گسیل نور یکنواخت در محدوده زیاد می‌باشد. لومینسانس از حامل‌های غیر متحرک ناشی می‌شود که در تله‌های بخشنده یا پذیرنده در پودرهای EL ویا در مراکز باز ترکیب در TFEL به دام می‌افتند. مواد مورد استفاده می‌توانند عایق باشند [۱۶].

ویژگی‌های ماده فعال برای گسیل نور:

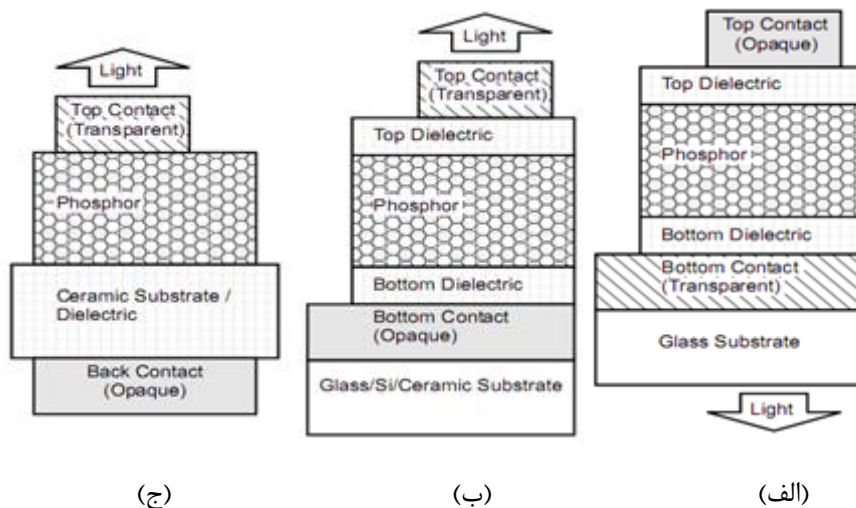
- برای طول موج نور تابش شده شفاف باشد.
- شامل ناخالصی‌های باشد که حالت‌های کوانتومی جایگزیده داشته باشد.
- عایق الکتریکی باشد.
- یک فرآیند شکست بهمن‌گونه در میدان الکتریکی بحرانی نشان دهد.
- الکترون‌های گسیل‌کننده نور وقتی میدان الکتریکی زیادی به لایه فعال اعمال شود، به صورت تابشی به حالت پایه جایگزیده برگردد [۱۶].

## ۴-۲ ساختار قطعات EL بر پایه فیلم نازک

قطعات ACTFEL معمولاً ساختار فلز- دی‌الکتریک- نیمرسانا- دی‌الکتریک- فلز (MISIM) دارند. برای ساختار قطعات ACTFEL سه نوع دسته‌بندی وجود دارد: ساختار استاندارد، ساختار وارونه و ساختار با صفحات سرامیکی ضخیم (شکل ۲-۳). در ساختار استاندارد و وارونه، لایه فعال بین دو لایه دی‌الکتریک قرار گرفته است و لایه‌های دی‌الکتریک در تماس با لایه رسانا (الکتروود) می‌باشد. در ساختار استاندارد فیلم نازک روی یک زیرلایه شفاف (معمولاً شیشه) و یک الکتروود شفاف زیرین (ITO) لایه‌نشانی می‌شود و نور گسیلی از زیرلایه دیده می‌شود. اما در ساختار وارونه، زیرلایه و الکتروود زیرین کدرند و الکتروود بالایی شفاف است بنابراین نور از طرف بالای قطعه دیده می‌شود. برای

<sup>۱</sup> Thin Film Electroluminescence

ساده‌سازی تهیه قطعه یکی از لایه‌های دی‌الکتریک را می‌توان حذف نمود. در نوع سوم قطعات از یک صفحه سرامیکی ضخیم به عنوان زیرلایه و دی‌الکتریک استفاده می‌شود و الکتروود بالایی شفاف به کار می‌برند [۱۰].



شکل ۲-۳ سه نوع ساختار قطعات ACTFEL، (الف) ساختار استاندارد، (ب) ساختار وارونه و (ج) ساختار با زیرلایه ضخیم سرامیکی [۱۰].

ساختار استاندارد بیشترین کاربرد را دارد اما وقتی که نیاز به عملیات حرارتی در دمای بالا باشد، ساختار وارونه ترجیح داده می‌شود [۱۰].

قطعات TFEL شامل بخش‌های زیر است:

- ✓ زیرلایه فیلم‌های نازک EL
- ✓ اتصالات فیلم‌های نازک
- ✓ لایه فعال
- ✓ مواد ناخالصی
- ✓ لایه دی‌الکتریک EL

## ۲-۴-۱ زیرلایه در EL بر پایه فیلم نازک

نقش اصلی زیرلایه در قطعات ACTFEL فراهم کردن پایه مکانیکی و حفظ قطعه است.

ویژگی‌های اساسی زیرلایه

- ✓ عدم واکنش‌پذیری با سایر لایه‌های ساختار
  - ✓ مقاوم‌بودن در برابر فرآیندهای شیمیایی
  - ✓ نزدیک‌بودن ضریب انبساط گرمایی بین زیرلایه و لایه بعدی (برای جلوگیری از به وجود آمدن استرس در فرآیندهای حرارتی).
  - ✓ مقاوم بودن زیرلایه در مقابل عملیات حرارتی (بازپخت).
  - ✓ قیمت مناسب زیرلایه با توجه به کاربرد گسترده قطعات الکترولومینسانس [۱۰].
- شیشه به دلیل صیقلی‌بودن، مقاومت حرارتی و شفافیت زیرلایه مناسبی است. زیرلایه متداول دیگر که در ساختار وارونه استفاده می‌شود، ویفر سیلیکون می‌باشد. از صفحات سرامیکی تیتانات باریوم نیز به عنوان زیرلایه استفاده می‌شود [۱۰].

## ۲-۴-۲ اتصالات در EL بر پایه فیلم نازک

پیوستگی لایه‌ها و اتصالات مورد استفاده در قطعات الکترولومینسانس به لایه‌های مجاور فاکتور مهمی برای جلوگیری از لایه لایه شدن ساختار است. برای جلوگیری از اتلاف توان، از اتصالات با مینیمم مقاومت استفاده می‌شود. دو نوع اتصال شفاف و کدر در این قطعات استفاده می‌شود [۱۰].

از فیلم نازک فلزی و یا نیمرسانای شفاف (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) به عنوان اتصال شفاف استفاده می‌شود. آلومینیوم متداول‌ترین اتصال کدر در قطعات الکترولومینسانس می‌باشد. زیرا به آسانی به روش تبخیر حرارتی و یا کندوپاش لایه نشانی می‌شود و دارای قیمت مناسبی است.



## ۲-۴-۳ ماده فعال در قطعات EL

در قطعات الکترولومینسانس نور در لایه فعال (مهم‌ترین لایه) تولید می‌شود. لایه فعال میزبان آلایش-هایی است که منجر به لومینسانس می‌شود. ساده‌سازی مکانیزم گسیل نور نیز برعهده شبکه میزبان می‌باشد. مواد با گاف نواری بزرگ، حالت‌های فصل مشترک عمیق‌تری دارند بنابراین ولتاژ آستانه بزرگتری دارند و بازده قطعه کمتر می‌باشد [۱۷]. در حالی که مواد با گاف نواری کوچکتر بیشتر مورد توجه هستند.

اولین ماده فعالی که مورد توجه بود و هنوز هم در مورد آن مطالعه می‌شود سولفید روی آلایش‌یافته با منگنز ( $ZnS:Mn$ ) است که نور زرد گسیل می‌کند [۱۸]. از جمله مواد فعال دیگر می‌توان به ماده  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$  (گسیل نور سبز) [۱۹]،  $BaAl_2S_4:Eu^{3+}$  (گسیل نور آبی) و  $SrGa_2S_4:Eu$  (گسیل نور سبز) [۲۰] اشاره کرد. ماده  $SrS$  با آلاینده‌های متفاوت نیز به طور گسترده به عنوان ماده فعال الکترولومینسانس استفاده می‌شود. در جدول ۲-۱ برخی از فیلم‌های الکترولومینسانس به همراه رنگ گسیلی و طول موج گسیلی آورده شده است.

جدول ۲-۱ مواد فعال مورد استفاده در قطعات الکترولومینسانس بر پایه فیلم نازک [۲۱].

Material	Color	$\lambda_d$ (nm)
ZnS:Mn	Amber	585
ZnS:Tb	Green	545
ZnS:Ho	White	550
ZnS:Sm	Red	651
CaS:Ce	Green	505
SrS:Ce	Blue-green	480
CaS:Eu	Red	660
SrS:Eu	Orange	610
SrS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> :Ce	Blue	465
CaS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> :Eu	Orange-red	630
CaSr <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> :Eu	Orange-red	640
CaS:Pb	Blue	450
CaS:Bi	Blue	450
BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	Blue	475
CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce	Blue	460
CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	Yellow	565
SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce	Blue	445
SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	Green	532
SrS:Cu	Blue-green	480
SrS:Cu,Ag	Blue	440
CaS:Cu,Ag	Blue	450

## ۲-۴-۴ آلیش در قطعات EL

آلیش‌ها سبب گسیل نور در قطعه می‌شوند. آلیش‌های لومینسانس جایگزین محل کاتیون‌ها در شبکه می‌شوند. یکی از پارامترهای مهم برای انتخاب نوع آلیش در شبکه میزبان، نزدیک بودن شعاع یونی آلیش و شعاع یونی کاتیون موجود در شبکه میزبان می‌باشد. در صورتی که تفاوت شعاع یونی آلیش و کاتیون موجود در شبکه زیاد باشد، در میدان‌های قوی به وجود آمده درون لایه فعال، آلیش در

شبکه پایدار نمی ماند و ساختار قطعه تغییر می کند. جدول ۲-۲ شعاع برخی از ناخالصی های لومینسانس متداول در ساختار چهاروجهی را نشان می دهد [۱۰]. همان طور که در جدول دیده می - شود شعاع یونی  $Mn^{2+}$  بسیار نزدیک به شعاع کاتیون  $Zn^{2+}$  (۷۴ پیکومتر) در ساختار چهاروجهی می - باشد و بنابراین ساختار فیلم نازک ZnS:Mn در میدان های الکتریکی اعمال شده به قطعه الکترو لومینسانس، پایدار می ماند و همین امر سبب استفاده گسترده از ZnS:Mn در قطعات EL شده است.

جدول ۲-۲ یون های آلایش مهم در قطعات ACTFEL یون های لیست شده در نیمه اول جدول به طور گسترده در لومینسانس استفاده می شود. در نیمه دوم جدول، یون های سه ظرفیتی با کاربرد ویژه آورده شده است [۱۰].

Ion	Radius (pm)	Emission	Color	Transition
$Mn^{2+}$	80	broad	green-red	$3d^5 \rightarrow 3d^5$
$Ce^{3+}$	103	broad	blue-green	$5d^1 \rightarrow 4f^1$
$Eu^{2+}$	109	line/broad	orange-red	$4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$
$Eu^{3+}$	95	line	yellow-orange	$4f^6 \rightarrow 4f^6$
$Tb^{3+}$	106	line	green	$4f^8 \rightarrow 4f^8$
$Dy^{3+}$	91	line	whitish	$4f^9 \rightarrow 4f^9$
$Ho^{3+}$	89	line	greenish white	$4f^{10} \rightarrow 4f^{10}$
$Er^{3+}$	88	line	green	$4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$
$Tm^{3+}$	87	line	blue/red	$4f^{12} \rightarrow 4f^{12}$

ظرفیت یون آلایش جایگزین کاتیون در شبکه نیز یک پارامتر مهم می باشد، در صورتی که ظرفیت ناخالصی بیش از ظرفیت کاتیون باشد؛ از خنثی سازی بار استفاده می شود و برخی از مواد دیگر برای جبران سازی بار به شبکه اضافه می گردد. گاهی بار جبران نمی شود و به صورت یک نقص در شبکه (جای خالی کاتیون یا آنیون) ظاهر می شود [۱۰].

## ۲-۴-۵ فیلم ضخیم دی الکتریک در ساختار EL

مهمترین لایه پس از لایه فعال، دی الکتریک می باشد. لایه دی الکتریک جریان موجود در قطعه را محدود می کند تا از شکست دی الکتریک و از کارافتادن قطعه جلوگیری کند. همچنین لایه فعال را از رطوبت و اکسیژن حفظ می کند (بیشتر مواد فعال نسبت به رطوبت و اکسیژن حساس هستند). ثابت دی الکتریک پارامتر مهمی در انتخاب نوع دی الکتریک می باشد. برای این که لایه دی الکتریک در میدان های قوی بدون شکست باقی بماند، ظرفیت لایه دی الکتریک باید ماکزیمم باشد تا ولتاژ آستانه قطعه کمتر شود و لومینسانس افزایش یابد [۲۲-۲۴]. ظرفیت لایه دی الکتریک با استفاده از مواد با ثابت دی الکتریک بزرگتر افزایش می یابد. یکی از دی الکتریک های متداول مورد استفاده در قطعات الکترو لومینسانس صفحات سرامیکی و به ویژه تیتانات باریم است.

## ۲-۵ دو اثر مهم در کارکرد قطعه ناشی از چیدمان لایه ها روی هم

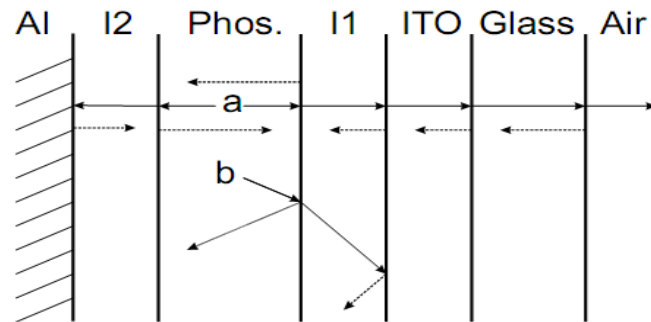
لایه های منفرد معمولاً به طور جداگانه کار نمی کند بلکه در یک ساختار ترکیب می شود تا قطعه تشکیل شود. هر لایه با لایه های مجاور برهم کنش دارد. دو برهم کنش مهم که در کارکرد قطعه تاثیر دارد خاصیت جفت شدگی اپتیکی از لایه فعال به خارج لایه و تنش و کشش سطحی فیلم می باشد.

### ۲-۵-۱ جفت شدگی اپتیکی

به دلیل این که لایه فعال بین دو لایه دی الکتریک قرار گرفته است، در برخورد نور با فصل مشترک لایه دیگر پدیده بازتاب و شکست رخ می دهد. در شکل ۲-۴ فرض می شود که نور در نقطه  $a$  درون لایه فعال تولید شده و مستقیماً به طرف خارج حرکت می کند. برای یک پرتو نور معمولی روی فصل مشترک دو لایه دی الکتریک، مقدار نور بازتاب شده از رابطه ۲-۱ به دست می آید [۲۵].

$$\rho^2 = \left[ \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)} \right]^2 \quad ۱-۲$$

که  $n$  ضریب شکست لایه دی‌الکتریک است. نور بازتاب شده به طرف عقب لایه فعال برمی‌گردد، در حالی که قسمت عبوری به طرف انتهای لایه دی‌الکتریک حرکت می‌کند. بازتاب‌های دیگر نیز در سایر فصل مشترک‌ها رخ می‌دهد. پرتوهایی که به لایه آلومینیوم برخورد کند به طور کامل بازتاب می‌یابد و سرانجام نور از قطعه خارج می‌شود.



شکل ۲-۴ بازتاب درون قطعه الکترو لومینسانس، پرتو عبوری با خط پر و پرتو بازتابی با خط چین نشان داده شده است.

طبق قانون شکست اسنل (رابطه ۲-۲) هرگاه زاویه تابش  $90^\circ$  درجه شود، نور شکست یافته به طور موازی از قطعه خارج می‌شود.

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_g} = \frac{n_g}{n_a} \quad 2-2$$

همان طور که در شکل ۲-۴ در نقطه  $b$  نشان داده شده است. وقتی نور با زاویه بیش از زاویه بحرانی بتابد، نور به طور کامل در فصل مشترک بازتاب می‌یابد و نور به جای این که به طور مناسب از سطح مقطع قطعه گسیل یابد، به طور جانبی از قطعه خارج می‌شود [۲۵].

چندین راهکار برای بهبود خاصیت جفت‌شدگی در قطعه وجود دارد: اول اگر ضریب شکست لایه‌ها تقریباً یکسان باشد، بازتاب و شکست مینیمم می‌شود. دوم سطوح ناصاف (زبر) به دلیل افزایش پراکندگی، بازده جفت‌شدگی را افزایش می‌دهد. سوم ضریب شکست و ضخامت لایه‌ها در ساخت قطعه باید در نظر گرفته شود [۲۶-۲۷].

## ۲-۵-۲ استرس و کشش سطحی

یکی از موارد مهم در کارکرد قطعه الکترو لومینسانس پایداری فیلم نازک لایه‌نشانی شده در طول عمر مفید قطعه است. در صورتی که کشش سطحی فیلم و زیرلایه کافی باشد، فیلم از زیرلایه جدا نمی‌شود. شدت کشش سطحی به خواص ماده و فرآیند لایه‌نشانی بستگی دارد. در فیلم‌هایی که به روش‌های فیزیکی لایه‌نشانی می‌شود، بین فیلم و زیرلایه نیروی ضعیف وان‌دروالس وجود دارد. این نوع کشش سطحی نسبتاً ضعیف است و فیلم به آسانی لایه لایه می‌شود [۲۸]. اگر فیلم به روش‌های شیمیایی لایه‌نشانی شود، بین فیلم و زیرلایه نیروهای جاذبه قویتری نسبت به نیروی وان‌دروالس به وجود می‌آید که سبب پایداری بهتر فیلم می‌شود [۲۸].

اگر فیلم نازک تحت استرس تنشی بیش از حد قرار داشته باشد، فیلم خم می‌شود و ممکن است از زیرلایه جدا شود. استرس کششی در فیلم منجر به ترک خوردن فیلم یا جدا شدن از زیرلایه می‌گردد. استرس در فیلم به دو گروه ذاتی و خارجی تقسیم می‌شود. استرس خارجی در نتیجه عوامل مکانیکی، دما و اختلاف ضریب انبساط دمایی بین فیلم و زیرلایه به وجود می‌آید. استرس ذاتی ناشی از ساختار داخلی فیلم و فرآیند لایه‌نشانی می‌باشد و از استرس خارجی بزرگتر است [۲۹]. تفاوت ثابت شبکه لایه و زیرلایه نیز به استرس ذاتی منجر می‌شود.

## ۲-۶ مکانیزم گسیل نور

به طور کلی دونوع مکانیزم برای تولید نور در فیلم‌های نازک وجود دارد. برای بررسی مکانیزم گسیل نور در قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم‌های نازک الکترو لومینسانس، طیف گسیلی زمان پاسخ در فتولومینسانس و الکترو لومینسانس فیلم  $ZnS:Mn$  (رشدیافته به روش تبخیر حرارتی) اندازه‌گیری می‌شود [۳۰].

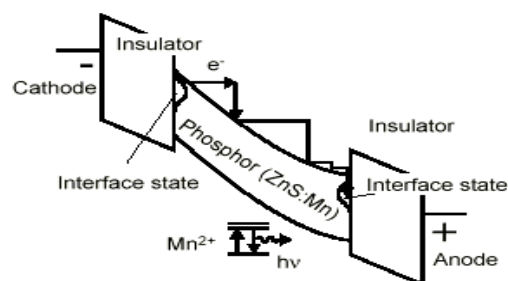
برای برانگیختگی اتم‌های Mn دو مکانیزم امکان‌پذیر است

۱- زوج الکترون-حفره تولیدشده به وسیله برخورد یونشی میزبان ZnS در مراکز خودفعال شده، بازترکیب می کنند و سپس انرژی از میزبان ZnS به منگنز منتقل می شود.

۲- الکترون های داغ در میدان الکتریکی قوی شتاب می گیرند و با مراکز Mn برخورد کرده و باعث برانگیخته کردن (یونش) اتم های منگنز می شود.

برای پدیده الکترو لومینسانس نور طبق مکانیزم دوم گسیل می یابد. [۳۰] به طور کلی می توان مکانیزم گسیل نور در فیلم های نازک را به این صورت بیان کرد. با اعمال ولتاژ به الکتروود در قطعات TFEL، میدان الکتریکی قوی در لایه فعال به وجود می آید این میدان انرژی لازم را برای تونل زنی الکترون های به دام افتاده در فصل مشترک، فراهم می کند و الکترون ها به نوار رسانش لایه فعال تونل می زنند (سمت چپ شکل ۲-۵). الکترون های عبوری به نوار رسانش چند الکترون ولت انرژی جنبشی به دست می آورند و به اصطلاح داغ می شوند و در اثر برخورد الکترون ها با آرایش های موجود، این اتم ها برانگیخته می شود. برگشت تابشی الکترون ها به حالت پایه، سبب گسیل نور می شود [۱۶].

الکترون های نوار رسانش می توانند الکترون های نوار ظرفیت را برانگیخته کنند و یک فرآیند بهمنی رخ دهد. در نهایت الکترون نوار رسانش به سطح مشترک مقابل می رسد (طرف راست) و در فصل مشترک به دام می افتد. وقتی جهت میدان الکتریکی معکوس شود، الکترون های در دام افتاده در فصل مشترک لایه به طرف چپ حرکت می کند و در طی این فرآیند مجددا نور گسیل می شود. گسیل نور پالسی و ولتاژ AC برای تداوم این فرآیند گسیل نور لازم است [۱۶].



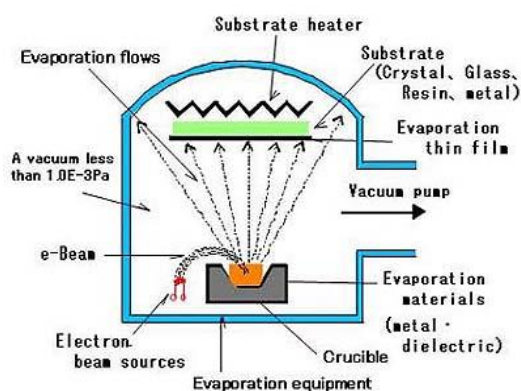
شکل ۲-۵ نمودار نوارانری در قطعات TFEL [۱۶].

## ۷-۲ روش‌های رشد فیلم‌های نازک در قطعات EL

روش‌های مختلفی برای رشد فیلم‌های نازک لایه فعال وجود دارد. که می‌توان به لایه نشانی لایه اتمی (ALD)، لایه نشانی از فاز بخار شیمیایی (CVD)، تبخیر حرارتی پرتوالکترونی (EBE)، لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) و روش کندوپاش اشاره کرد. به طور خلاصه به سه روش پرکاربرد و منتخب می‌پردازیم.

### ۱-۷-۲ تبخیر حرارتی در خلاء

اولین روش مورد استفاده برای تهیه فیلم نازک ZnS:Mn است. در این روش سولفیدروی و منگنز را در خلاء گرم می‌کنند تا ذوب شود و روی زیرلایه تشکیل لایه نازک دهند. در شکل ۶-۲ طرح یک سلول تبخیر حرارتی نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۶-۲ طرح شماتیک روش تبخیر حرارتی [۱۶].

منگنز همزمان با سولفیدروی تبخیر نمی‌شود. برای حل این مشکل از روش تبخیر همزمان با دو منبع استفاده می‌شود. یک منبع ZnS و منبع دیگر فلز Mn است یا منبع MnS که کنترل دقیق آهنگ رشد برای این دو منبع لازم است.



منبع دو یا چندگانه تبخیر برای لایه نشانی به دلایل زیرمطلوب نیست:

- ✓ کنترل آهنگ منبع سخت است.
- ✓ منبع ماده باید سریعاً جایگزین شود.
- ✓ ترکیب یکنواخت بالا و روی زیرلایه تشکیل نمی‌شود.
- ✓ برای تعداد زیادی زیرلایه، تبخیر از چشمه نقطه‌ای برای رشد فیلم‌های یکنواخت از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۱۶]. بنابراین روش‌های دیگری برای لایه‌نشانی مواد فعال EL گسترش یافت.

## ۲-۷-۲ لایه نشانی اتم به اتم<sup>۱</sup>

این روش اولین بار توسط سانتولا<sup>۲</sup> [۳۱] گسترش یافت که روآراستی اتم به اتم نامیده شد (ALE) که از روآراستی پرتو مولکولی<sup>۳</sup> گرفته شده است. در دستگاه MBE یک دریچه ریزش S, Zn باز می‌شود که به ترتیب اجازه می‌دهد فقط اتم‌های Zn یا S به زیرلایه برسد و در یک دمای مشخص زیرلایه که فقط پیوند Zn-S پایدار است، یک تک لایه می‌تواند رشد کند [۱۶].

روش MBE از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست بنابراین سیستم رشد مورد استفاده در ALE برای رشد فیلم‌های نازک پلی کریستال گسترش یافت که این روش لایه نشانی اتم به اتم نامیده می‌شود (ALD<sup>۴</sup>). ترکیبات اولیه برای رشد سولفید روی (ZnS) دی‌متیل سولفید و مولکول‌های سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S) است که وقتی بخار می‌شود به مولکول‌های تشکیل‌دهنده تجزیه می‌شود و در یک محفظه از روی زیرلایه عبور داده می‌شود [۱۶].

ترکیبات زیادی شامل ZnS, ITO, CdS, ZnO, MgO, SrS, GaAs, ... به روش ALE یا ALD رشد داده می‌شود [۱۶].

---

<sup>1</sup> Atomic layer Epitaxy

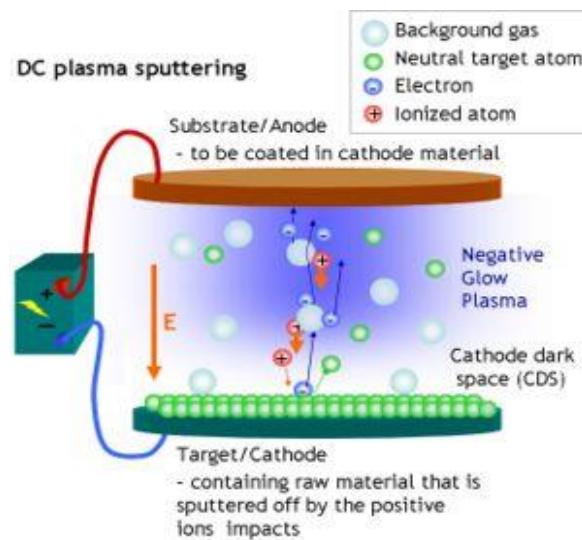
<sup>2</sup> Suntola

<sup>3</sup> MBE

<sup>4</sup> Atomic layer deposition

## ۳-۷-۲ روش کندوپاش

کندوپاش RF یک روش استاندارد برای رشد ترکیبات عایق اپتوالکترونیک است. در بعضی موارد، کندوپاش فعال شده ممکن است استفاده شود، در روش کندوپاش با برخورد یون‌های پرانرژی موجود در پلاسما با سطح هدف، مولکول‌های هدف از ماده جدا شده و با آنیون الکتروود به صورت یک گاز در پلاسما واکنش می‌دهد و ماده فعال را تشکیل می‌دهد. در شکل ۲-۷ سلول کندوپاش نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۲-۷ سلول لایه‌نشانی کندوپاش [۱۶].

ZnS:Tb, ZnSiO<sub>4</sub>:Mn, Zn<sub>2</sub>(Si,Ge)O<sub>4</sub>:Mn, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn به این روش تهیه می‌شود [۱۶].

فصل سوم  
روش‌های مختلف سنتز  
نانوسیم‌بادرون قالب

## مقدمه

در مواد حجمی الکترون‌ها در سه بعد آزادی حرکت دارند و حرکت الکترون‌ها در هیچ کدام از جهتهای محدود نمی‌شود. اما اگر به گونه‌ای حرکت الکترون‌ها در یک یا چند بعد محدود شود، ساختارهای متفاوت با خواص متفاوت به وجود خواهد آمد. اگر حرکت الکترون‌ها در یک جهت محدود شود و در دو بعد بتوانند حرکت کنند، ساختار چاه کوانتومی به وجود می‌آید. در صورتی که حرکت الکترون‌ها در دو بعد محدود شود و فقط در یک بعد آزادی حرکت داشته باشد، ساختارهای یک بعدی که شامل نانولوله، نانومیله، نانوسوزن و نانوسیم است، به وجود می‌آید. نانوساختارها به علت نسبت سطح به حجم بزرگ با نمونه حجمی خود، خواص متفاوت دارد و همین خواص متفاوت باعث کاربرد گسترده این نانومواد شده است. روش‌های مختلفی برای رشد نانوسیم‌ها وجود دارد برخی از نانوسیم‌ها را به روش‌های فیزیکی و برخی دیگر را به روش‌های شیمیایی می‌توان سنتز کرد. به دلیل اهمیت و کاربردهای فراوان نانوسیم‌ها در این فصل به برخی از روش‌های سنتز نانوسیم‌ها درون قالب و کاربرد آن‌ها در اپتیک، الکترونیک، ترموالکترونیک و کاربرد در حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی می‌پردازیم.

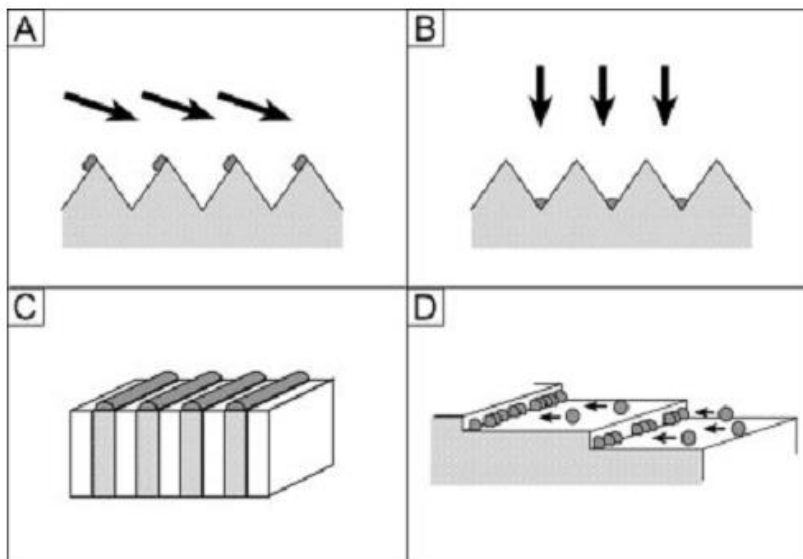
### ۳-۱ سنتز نانوسیم به کمک قالب

این روش، یک روش ساده برای تولید نانوسیم‌هاست [۳۲-۳۴] درون قالب‌های مورد استفاده، حفره‌های بسیار کوچک استوانه‌ای وجود دارد که این فضای خالی با مواد مورد نظر که مورفولوژی روزنه آنرا می‌پذیرد، پر می‌شود تا نانوسیم تشکیل شود. قالب مورد استفاده برای رشد نانوسیم‌ها می‌تواند به صورت فیزیکی یا شیمیایی در طی فرآیند استفاده شود. وقتی قالب به طور فیزیکی استفاده شود، پس از رشد نانوسیم، قالب باید حذف شود. حذف قالب به کمک خوردگی شیمیایی یا رسوبدهی شیمیایی انجام می‌شود. اما اگر قالب به طور شیمیایی استفاده شود، معمولاً به صورت پیش ماده واکنشگر در نظر گرفته می‌شود. و این امکان وجود دارد که نانوسیم به طور مستقیم از مواد خالص به دست آید.

قالب‌های متنوعی برای سنتز نانوسیم‌ها وجود دارد. که شامل طراحی روی زیرلایه جامد، کانال‌ها در مواد روزنه‌دار، خودآراستگی ساختار مولکولی و نانوساختارهای موجود در مواد می‌باشد. در ادامه به طور مختصر به نحوه سنتز قالب می‌پردازیم. روش‌های رشد نانوسیم‌ها که به کمک قالب انجام می‌شود شامل تزریق فشار، الکتروانباشت (الکتروشیمیایی) و لایه نشانی از فاز بخار می‌باشد که درون قالب نانوسیم رشد می‌یابد.

### ۳-۱-۱- طراحی روی زیرلایه جامد

ساختارهای برجسته روی زیرلایه جامد به عنوان گروهی از قالب‌های طبیعی برای تولید نانوساختارهای یک بعدی استفاده شده است [۳۵]. در این روش روی زیرلایه جامد طرح دلخواه با لیتوگرافی و حکاکی نقش می‌بندد. و به عنوان قالب برای نانوسیم‌های فلزی و نیمرسانا استفاده می‌شود. تصویر قالب نوعی این گروه در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱ طرح شماتیک تولید نانوساختارهای یک بعدی به روش (الف) تبخیر حرارتی (ب) بازسازی در انتهای آرایه V شکل و (ج) cleaved edge overgrowth روی سطح مقطع فیلم‌های چند لایه و (د) قالب سازی روی سطح یک زیرلایه پله‌دار [۳۶].

جوریستما<sup>۱</sup> و همکاران نانوسیم‌های فلزی به باریکی ۱۵ nm به روش اسپاترینگ سایه‌دار تهیه کردند (شکل ۱-۳ الف) [۳۷]. در فرآیند دیگر فلز یا نیم‌رسانا با تکنیک‌های لایه‌نشانی از فاز بخار مثل MBE و یا الکتروانباشت محلول لایه‌نشانی می‌شود و نانوساختارها در انتهای آرایه V شکل تشکیل می‌شود (شکل ۱-۳ ب) [۳۸]. سطح مقطع فیلم‌های چندگانه تهیه شده به روش MBE به عنوان قالب برای رشد نانوسیم‌های فلزات و نیم‌رساناها استفاده می‌شود (شکل ۱-۳ ج) [۳۹]. این تکنیک کاملاً شناخته شده به صورت (CEO)<sup>۲</sup> است و این مزیت را دارد که با دقت زیاد ضخامت لایه‌های یک ابرشبکه را می‌تواند کنترل کند. پیر<sup>۳</sup> و همکاران نانوسیم‌های فلزی درون قالب‌های پیوسته و منظم گرافیت پلیمری به روش الکتروانباشت رشد دادند (شکل ۱-۳ د) [۴۰]. دو نوع مواد متفاوت شامل فلزات نجیب (Ag, Cu, Pd, Au) و اکسیدهای فلزی رسانای الکتریکی ( $MnO_2$ ,  $Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ) به این روش سنتز شده‌اند [۴۰].

### ۳-۱-۲- کانال‌ها در مواد روزنه‌دار

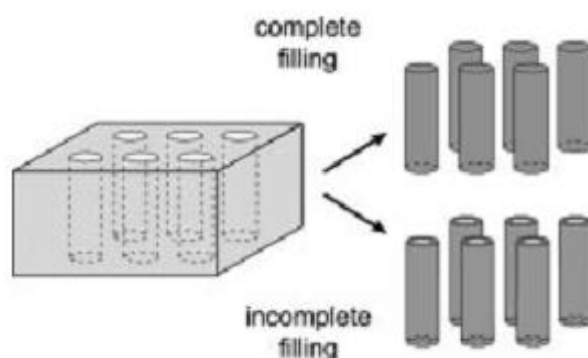
کانال‌ها در غشاهای متخلخل یک گروه دیگر از قالب‌ها برای سنتز نانوساختارهای یک بعدی است (شکل ۲-۳). از این نوع قالب‌ها می‌توان به اکسید آلومینیوم آندی (AAO)، شیشه‌های نانوکanal، پلیمرهای قسمتی حک‌شده، فیلم میکا و مواد سیلیکات شبه‌متخلخل اشاره کرد. پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی قالب مثل قطر، یکنواختی و چگالی تخلخل‌ها از ویژگی‌های مهمی است که باید در نظر داشت [۴۱].

---

<sup>1</sup> Jorritsma et al

<sup>2</sup> Cleaved edge overgrowth

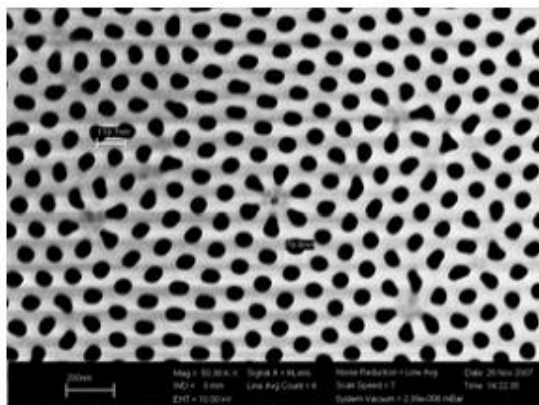
<sup>3</sup> Panner



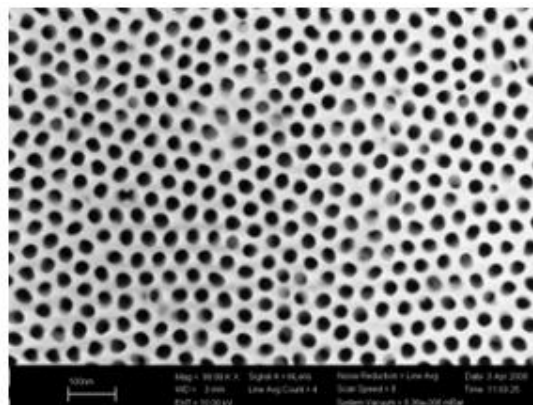
شکل ۲-۳ طرح شماتیک تشکیل نانوسیم و نانولوله با پرکردن حفره‌های درون غشا با مواد یا پیش ماده‌های مورد نظر [۴۲-۴۳].

متداول‌ترین قالب برای رشد نانوساختارهای یک بعدی، اکسید آلومینیوم آندی (آلومینا) می‌باشد. برای تهیه قالب آلومینای تخلخل‌دار، فیلم آلومینیوم خالص را در اسیدهای خاصی به روش الکتروانباشت آندی می‌کنند. <sup>۱</sup> چ دی یان [۴۴] و همکاران به روش الکتروانباشت و با استفاده از اسید اکسالیک و اسید سولفوریک قالب آلومینا ساخته‌اند که دارای روزنه‌های با قطر متوسط ۸۰-۳۰ nm است. ابتدا فویل اکسید آلومینیوم در اسیدپرکلریک پولیش داده می‌شود و سپس به مدت ۴ ساعت در اسید اکسالیک با ولتاژ ۵۰ ولت آندی می‌شود. مرحله دوم اکسیداسیون در شرایطی مشابه شرایط مرحله اول به مدت ۱۵ ساعت انجام می‌شود. از اسید سولفوریک نیز می‌توان استفاده نمود. در شکل ۳-۳ نمونه‌ای از تصاویر FE-SEM قالب سنتز شده در دو نوع اسید نشان داده شده است. شکل (۳-۳ الف) نمونه قالب AAO تهیه شده در اسید سولفوریک را نشان می‌دهد که قطر متوسط روزنه‌ها ۳۰ nm است که آرایش منظم‌تری نسبت به نمونه (ب) دارد و دارای قطر کوچکتری نیز می‌باشد. در تصویر مربوطه نقصی در قالب دیده نمی‌شود. اما نمونه (ب) قالب AAO در اسید اکسالیک تهیه شده است که در آن آرایه‌های مثلثی از حفره‌ها شکل گرفته است. قطر متوسط روزنه‌ها ۸۰ nm است که قطر به شرایط آزمایش (الکترولیت، ولتاژ، دما، زمان لایه‌نشانی و PH محلول) بستگی دارد. برخی نقایص در شکل دیده می‌شود [۴۴].

<sup>۱</sup> HD Yan



(ب)



(الف)

شکل ۳-۳ (الف) قالب سنتز شده در اسیدسولفوریک و (ب) قالب سنتز شده در اسیداکسالیک [۴۴].

مواد سیلیکات متخلخل به دلیل داشتن سطحی بزرگ، قطر روزنه متغیر و نظم بلندبرد نیز به طور گسترده در رشد نانوسیم‌های فلزی استفاده می‌شود. ریو<sup>۱</sup> و همکاران نانوسیم پلاتین را درون کانال های مواد سیلیکات شبه تخلخل رشد دادند [۴۵]. استاکی<sup>۲</sup> و همکاران قالب سیلیکا شبه تخلخل SBA-15 با قطر روزنه متفاوت بین ۳۰-۴۰ nm تهیه کردند و نانوسیم‌های فلزی پلاتین طلا و نقره رادرون این قالب سنتز کردند [۴۵].

### ۳-۱-۳- ساختارهای مولکولی خودآراسته

ساختارهای خودآراسته از مواد سطحی، گروه دیگری از قالب‌های مناسب برای تولید نانو ساختارهای یک بعدی در مقدار نسبتاً زیاد را فراهم می‌آورد (شکل ۳-۴). مولکول‌های ماده سطحی وقتی به مقدار بحرانی برسد، در میسل‌های میله شکل یا میسل‌های واژگون سازمان‌دهی می‌شود [۴۶]. از این گونه قالب‌ها برای سنتز نانومیله‌ها استفاده می‌شود. مان<sup>۳</sup> و همکاران نانومیله‌های  $BaWO_4$ ,  $BaSO_4$  و  $BaCrO_4$  و نانومیله طلا و نقره به کمک این نوع قالب و با کنترل ضخامت سنتز کردند [۴۷]. مزیت

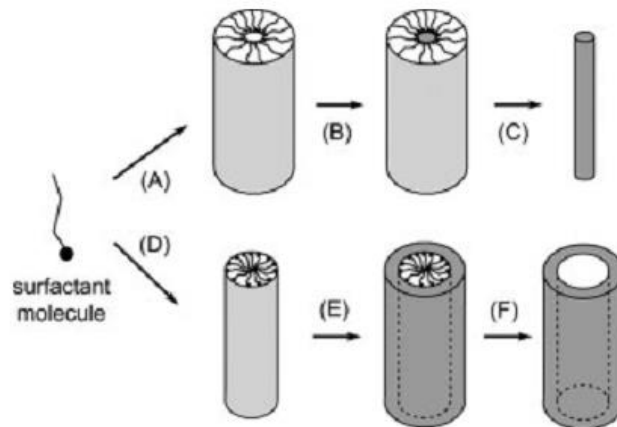
<sup>1</sup> Ryoo et al

<sup>2</sup> Stucky

<sup>3</sup> Mann



این نوع قالب‌ها این است که نانوسیم‌های فلزی به صورت آرایه‌ای منظم سنتز می‌شود اما حذف این گونه قالب‌ها مشکل می‌باشد.

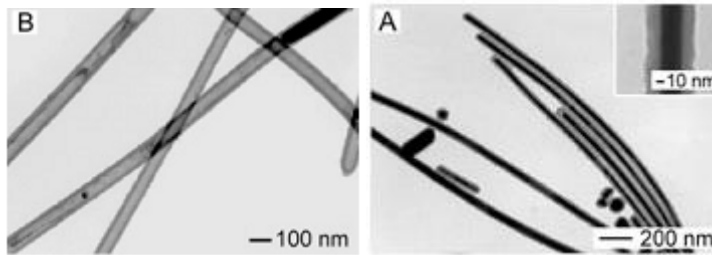


شکل ۳-۴ طرح شماتیک شکل‌گیری نانوسیم‌ها را توسط قالب‌های شبه‌ساختار خودآراسته از مولکول‌های سطحی A- تشکیل می‌سازد. B- تشکیل می‌سازد مواد مورد نظر در فاز آبی قرار گرفته درون میسل استوانه‌ای C- حذف مواد سطحی به کمک حلال مناسب برای تهیه نانوسیم منفرد D-F - همانند فرایندهای شرح داده شده در (A-C) جز اینکه سطح خارجی یک میسل وارونه به عنوان قالب فیزیکی استفاده می‌شود [۳۶].

### ۳-۱-۴- نانوساختارهای موجود به عنوان قالب

در مورد موادی که سنتز مستقیم آنها مشکل است، نانوسیم‌های موجود به عنوان قالب (فیزیکی یا شیمیایی) برای تولید نانوساختارهای یک بعدی از مواد متفاوت به کار می‌رود. در این روش سطوح نانوسیم‌ها به طور مستقیم با پوشش ساخته شده از مواد متفاوت پوشیده می‌شود، تا نانوکابل‌های هم‌محور تشکیل دهند. مورفی<sup>۱</sup> و همکاران مستقیماً نانومیله طلا را با پلی‌استرین یا سیلیکا با ضخامت ۵-۱۰ nm پوشش دادند تا نانوساختارهای کابل مانند تشکیل شود [۴۸]. شکل ۳-۵ نمونه‌ای از تصاویر TEM نانوکابل‌های سنتز شده به کمک این قالب‌ها را نشان می‌دهد. در این فرآیند نانوکابل هم‌محور Ag/SiO<sub>2</sub> با پوشش دادن نانوسیم نقره با سیلیکا یک پیش ماده سل-ژل به دست می‌آید (شکل ۳-۵-الف). حذف انتخابی مغز نقره (با حکاکی توسط محلول آمونیا) به تولید نانولوله سیلیکا با قطر کنترل شده و ساختار یکنواخت منجر می‌شود (شکل ۳-۵-ب).

<sup>1</sup> Murphy



شکل ۳-۵ تصویر TEM (الف) نانوکابل هم محور  $Ag/SiO_2$  و (ب) نانولوله سیلیکا [۴۸].

### ۲-۳ سنتز نانوسیم‌ها به کمک قالب به روش تزریق فشار

روش تزریق فشار معمولاً برای تهیه نانوسیم‌ها با تبلور مناسب از مواد دارای دمای ذوب پایین استفاده می‌شود. در روش تزریق فشار قوی، مواد مورد نظر را تا نزدیک نقطه ذوب گرم کرده و با اعمال فشار به درون روزنه‌های قالب تزریق می‌کنند تا نانوسیم تشکیل شود. قالب مورد استفاده در این روش باید از استحکام مکانیکی زیادی برخوردار باشد و از نظر شیمیایی پایدار باشد و ساختار آن در دمای بالا و فشار زیاد از بین نرود. بدین منظور می‌توان از قالب‌های فیلم اکسید آلومینیوم آندی و شیشه نانوکanal استفاده کرد. نانوسیم‌های فلزی (Bi, In, Sn, Al) و نانوسیم‌های نیم‌رسانا (Se, Te, GaSb,  $Bi_2Te_3$ ) در قالب اکسید آلومینیوم به این روش ساخته می‌شود [۴۹-۵۱].

چالش اصلی در این روش، فشار اعمالی زیاد مورد نیاز برای غلبه بر کشش سطحی فلز مذاب است تا نانوکanal‌ها را پر کند. قطر کوچکترین نانوکanal که می‌تواند با ماکزیمم فشار گاز در ظرف با حفظ ایمنی پر شود، محاسبه می‌شود. وقتی فشار مورد نیاز بیشتر از حداکثر فشار قابل تحمل محفظه باشد، از عامل ترشدگی با انحلال‌پذیری ضعیف در فلز مذاب استفاده می‌شود تا کشش سطحی فلز مذاب کمتر شود و بنابراین فشار اعمالی مورد نیاز کاهش یابد [۵۲]. یک روش جدید، فرآیند تزریق در خلاء به کمک فشار هیدرولیکی است که یک راه ساده و قابل تکرار برای تهیه نانوسیم‌های فلزی با بازده زیاد است. در این روش چون از فشار هیدرولیکی استفاده می‌شود در مقایسه با تزریق فشار از طریق ایجاد فشار به کمک گاز، حداکثر فشار اعمالی بدون ایجاد خطر احتمالی افزایش می‌یابد و از طرفی

مواد سطحی وارد قالب نمی‌شود و آلودگی در نانوسیم‌ها به وجود نمی‌آورند. اما در برخی موارد از فشار گاز برای تزریق مواد مذاب به درون قالب استفاده می‌شود. برای روشن شدن بیشتر این روش به سنتز نانوسیم بیسموت، قلع، آلیاژ بیسموت-قلع و ایندیم به روش تزریق فشار می‌پردازیم.

### ۳-۲-۱- سنتز نانوسیم بیسموت

نانوسیم بیسموت توسط زانگ و همکاران (۱۹۹۹) به روش تزریق فشار گاز سنتز شده است [۵۲]. برای تهیه نانوسیم بیسموت، از قالب اکسید آلومینیوم آندی تخلخل‌دار استفاده می‌شود. پس از آماده‌سازی، قالب درون کوره قرار می‌گیرد و با خلاسازی محفظه واکنش تا  $10^{-2}$  mbar در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  گازها از نانوکanal قالب، قبل از ذوب بیسموت خارج می‌شود. بعد از خروج گازها، محفظه تا  $350^{\circ}\text{C}$  گرم می‌شود و قطعه بیسموت ذوب می‌شود و قالب در مایع مذاب غوطه‌ور می‌شود. سپس پمپ خلاء قطع می‌شود و گاز آرگون با فشار زیاد ( $4500$  psi) به محفظه تزریق می‌شود تا بیسموت مایع به درون نانو کانال‌های روزنه تزریق شود. محفظه را به آرامی تا دمای اتاق سرد می‌کنند در این مدت بیسموت جامد شده و درون نانوکanal متبلور می‌شود. فرآیند سردسازی آرام برای تشکیل نانوسیم تک بلور بیسموت ضروری است.

مرحله بعد حذف قالب پس از تزریق بیسموت می‌باشد که باید به طور شیمیایی انجام شود. برای جدا کردن نانوسیم‌ها از قالب، از محلول‌های حکاکی مناسب استفاده می‌شود به طوری که قالب کاملاً حذف شود اما به نانوسیم آسیب وارد نشود و نانوسیم آزاد از قالب جدا شود. سپس آرایه نانوسیم بیسموت و نانوسیم بیسموت آزاد بدست می‌آید.

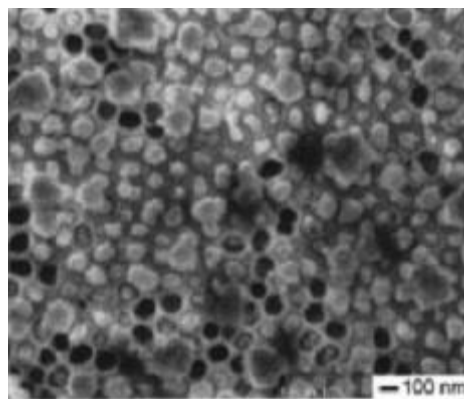
چون بیسموت مایع کشش سطحی زیادی دارد فشار زیادی برای غلبه بر کشش سطحی بیسموت لازم است فشار  $P$  لازم برای پر کردن روزنه‌ای به قطر  $d_w$  را می‌توان از فرمول واشبرن<sup>۱</sup> به دست آورد [۵۳]

$$d_w = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (1-3)$$

<sup>1</sup> Washburn

که در آن  $\gamma$  کشش سطحی مایع و  $\theta$  زاویه تماس بین مایع و قالب است. برای کاهش فشار مورد نیاز و ماکزیمم کردن فاکتور پرشدگی، بعضی مواد برای کاهش کشش سطحی و زاویه تماس استفاده می-شود. برای مثال استفاده از مقداری Cu داخل Bi مذاب می تواند پرکردن روزنه های قالب آلومینا با Bi مایع را ساده تر کند و تعداد نانوسیم های تشکیل شده را افزایش دهد [۵۴]. اما در بعضی سطوح ممکن است باعث ایجاد آلودگی شود که باید از آن اجتناب کرد.

در شکل ۳-۶ تصویر FE-SEM نانوسیم بیسموت با قطر ۱۰۹ nm نشان داده شده است.

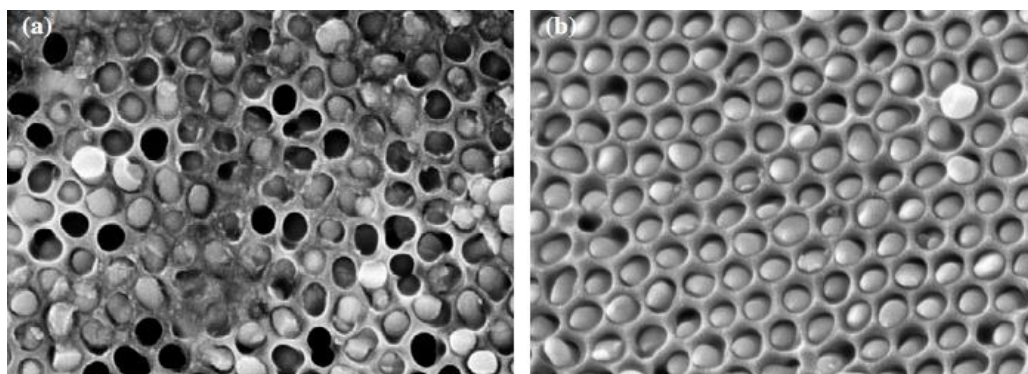


شکل ۳-۶ تصویر FE-SEM نمای بالای قالب آلومینا پر شده توسط نانوسیم های بیسموت با قطر ۱۰۹ nm [۵۲].

### ۳-۲-۲- سننز نانوسیم قلع

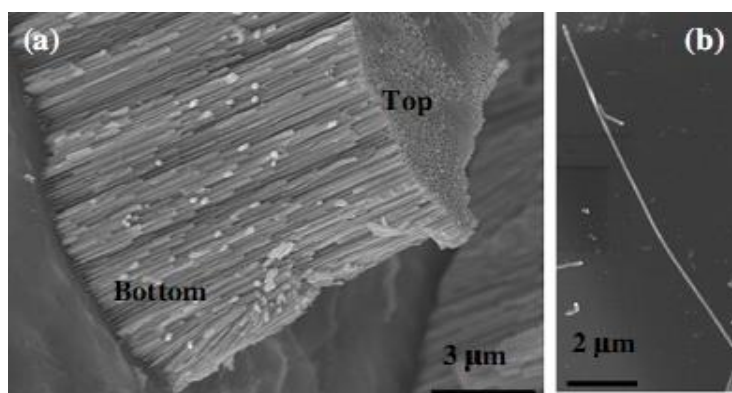
نانوسیم قلع به روش تزریق فشار هیدرولیک رشد یافته است [۵۵]. در این روش یک فویل دیسک شکل را روی قالب آلومینا قرار داده و درون محفظه خلاء می گذارند و تا بیش از دمای ذوب قلع (حدود ۲۳۰ درجه) حرارت داده می شود و با پیستون متحرک فشار ۳۵۰-۷۰۰ bar به محفظه اعمال می شود و قلع را به درون حفره های آلومینا هدایت می کند. سپس محفظه را در آب سرد قرار می دهند و به مدت ده تا پانزده دقیقه سرد می شود تا قلع درون حفره های آلومینا جامد شود و نانوسیم تشکیل گردد. فشار مورد نیاز برای پرکردن حفره های قالب آلومینا طبق فرمول واشبرن برای آلومینا با قطر روزنه ۶۰ nm، ۳۵۰ bar و برای آلومینا با قطر روزنه ۱۵ nm حدود ۱۴۰۰ bar می باشد.

شکل ۳-۷ تصویر FE-SEM قالب پس از تزریق قلع با فشار متفاوت را نشان می‌دهد. وقتی فشار اعمالی ۳۵۰ bar (مقدار محاسبه شده) است حدود ۶۰٪ حفره‌های قالب پر می‌شود. اما وقتی فشار به ۷۰۰ bar افزایش می‌یابد تقریباً تمام حفره‌های قالب پر می‌شود. ۷۰۰ bar دوبرابر مقدار فشار محاسبه شده برای قالب AAO60 می‌باشد. ممکن است به دلیل موقعیت ترموکوپل نسبت به قلع کاملاً فلز ذوب نشده باشد یا شیب دمایی ظرف منجر به خواندن دمایی غیر از دمایی واقعی شود، در این صورت فشار اضافه برای پر شدن تمام حفره‌های قالب ضروری است.



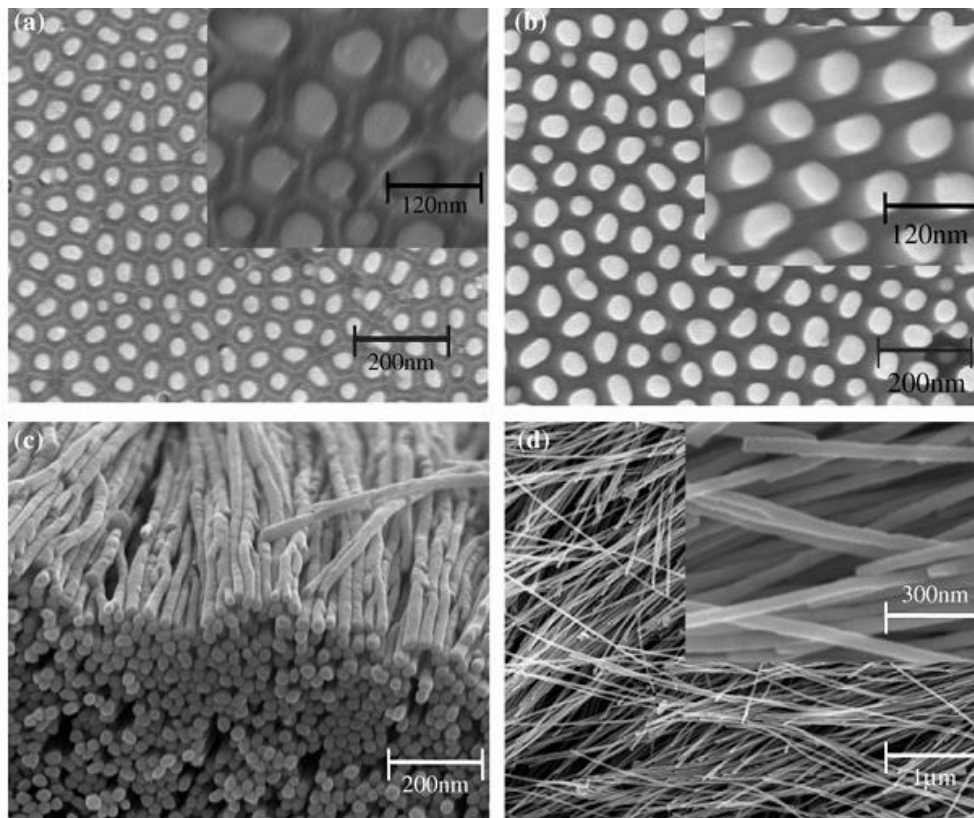
شکل ۳-۷ تصویر FE-SEM نانوسیم درون قالب (الف) فشار اعمالی ۳۵۰ bar و (ب) فشار اعمالی ۷۰۰ bar [۵۵].

تصویر FE-SEM نانوسیم قلع به صورت آرایه‌ای و به صورت منفرد در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. قالب آلومینا توسط محلول  $(0.4M) H_3PO_4 + (0.2M) CrO_3$  در دمایی ۶۰ درجه به مدت یک ساعت حکاکی می‌شود.



شکل ۳-۸ تصویر FE-SEM (الف) سطح مقطع نانوسیم قلع به صورت آرایه‌ای پیوسته و چگال و (ب) نانوسیم منفرد به طول  $10 \mu m$  [۵۵].

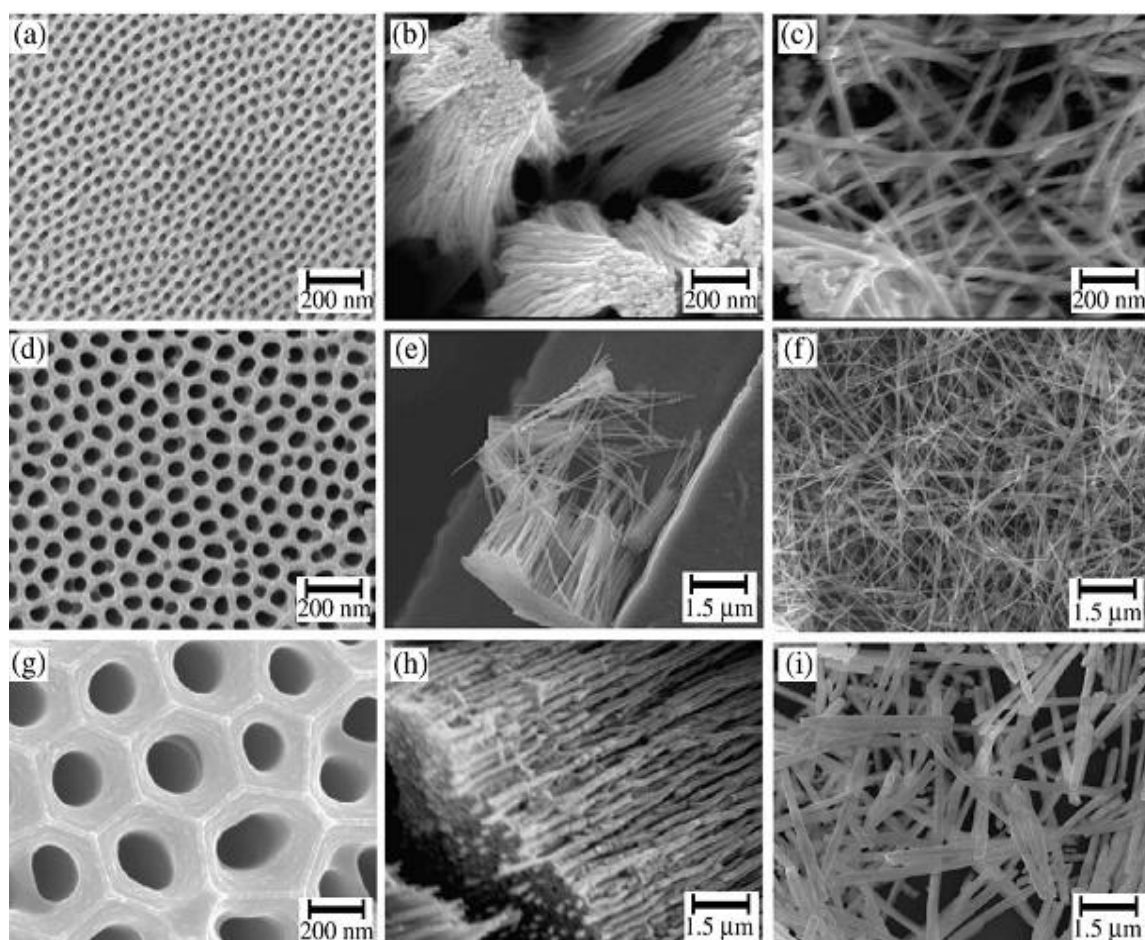
البته هیدروکسید سدیم ۰/۲ درصد وزنی نیز می‌تواند جایگزین اسید فسفریک شود. تصویر FE-SEM نانوسیم قلع حکاکی شده در محلول هیدروکسید سدیم ۰/۲ درصد وزنی در دمای ۲۳ درجه و به مدت زمان متفاوت در شکل ۳-۹ آورده شده است. وقتی لایه به مدت ۱۲۰ دقیقه حکاکی می‌شود نانوکanalها باز می‌شود. افزایش مدت حکاکی به ۱۵۰ دقیقه باعث حل شدن کامل لایه حامل می‌شود (شکل ب). وقتی زمان حکاکی به ۱۸۰ دقیقه افزایش یابد، دیواره‌های حفره شروع به شکستن می‌کند و نانوسیم‌ها به هم می‌چسبند (شکل ج) قالب آلومینا پس از ۲۱۰ دقیقه به طور کامل حل می‌شود و نانوسیم‌ها روی زیر لایه آلومینیوم فرو می‌پاشد (شکل د).



شکل ۳-۹ تصویر FE-SEM سطح زیرین قالب آلومینا پس از حذف لایه حامل به کمک محلول 0.2wt% NaOH در دمای ۲۳ درجه (الف) ۱۲۰ دقیقه، (ب) ۱۵۰ دقیقه، (ج) ۱۸۰ دقیقه و (د) ۲۱۰ دقیقه [۵۵].

### ۳-۲-۳- سنتز نانوسیم بیسموت- قلع

نانوسیم بیسموت-قلع نیز با قطر ۲۰، ۷۰ و ۲۲۰ نانومتر درون قالب آلومینا به روش تزریق فشار سنتز شده است [۵۶]. نمونه حجمی موردنظر تهیه شده از مخلوط بیسموت و قلع را روی قالب آلومینا قرار داده و محفظه را در خلا تا ۲۰۰ درجه گرم کرده و با اعمال فشار مواد مذاب به درون حفره‌های آلومینا تزریق می‌شود. و تا دمای اتاق سرد می‌شود. شکل ۳-۱۰ تصاویر FE-SEM قالب آلومینا (سمت چپ) آرایه نانوسیم (ستون وسط) و نانوسیم آزاد (سمت راست) با قطر حفره متفاوت را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۰ تصاویر FE-SEM قالب آلومینا (سمت چپ) آرایه نانوسیم (ستون وسط) و نانوسیم آزاد (سمت راست) با قطر ۲۰ nm (ردیف بالا) و ۷۰ nm (ردیف وسط) و ۲۲۰ nm (ردیف پایین) [۵۶]

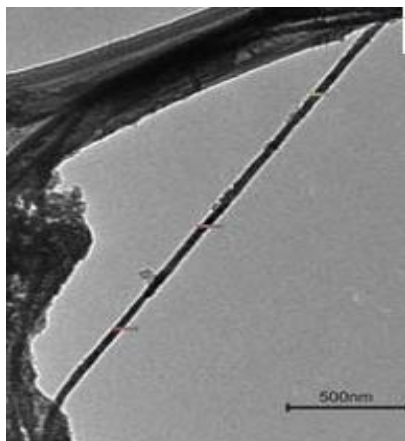
### ۳-۳ سنتز به روش الکتروشیمیایی

روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روش متنوع و مورد توجه برای سنتز نانوسیم‌ها درون قالب می‌باشد. از روش الکتروانباشت برای رشد فیلم‌های نازک روی سطح رسانا استفاده می‌شود و به دلیل قابل کنترل بودن جهت نرمال نسبت به سطح زیرلایه، این روش با محدود کردن لایه‌نشانی درون روزنه‌های یک قالب آماده، می‌تواند برای تهیه نانوساختارهای یک بعدی و صفر بعدی نیز گسترش یابد. در روش الکتروشیمیایی، یک فیلم فلزی رسانای نازک روی یک طرف غشای متخلخل لایه‌نشانی می‌شود که این فیلم نقش کاتد را دارد. این روش برای سنتز طیف وسیعی از نانوسیم‌ها استفاده می‌شود که می‌توان به فلزات نیکل [۵۷]، بیسموت [۵۸]، کبالت [۵۹]، مس [۶۰] و پالادیم [۶۱]؛ پلیمرهای رسانا [۶۲-۶۳]، مواد نیم‌رسانا (CdS[64]) و آلیاژهای La-Co [۶۵] اشاره کرد.

یکی از مزایای این روش امکان تهیه ساختارهای چندلایه درون نانوسیم می‌باشد که از طریق تفاوت پتانسیل کاتدی در الکترولیت (شامل دو نوع یون متفاوت)، لایه‌های مواد به طور کنترل شده لایه-نشانی می‌شود.

نانوسیم‌های Fe/Ni نیز درون قالب آلومینا به روش الکتروانباشت رشد داده شد است. قالب آلومینای تهیه شده به روش الکتروانباشت را در محلول‌های مناسب آهن و نیکل ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) قرار می‌دهند و از تیتانیوم به عنوان آند استفاده می‌شود. پس از لایه-نشانی، قالب آلومینا را در محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم حل می‌کنند و به این ترتیب نانوسیم منفرد آهن/نیکل به دست می‌آید در شکل ۳-۱۱ تصویر TEM نانوسیم نشان داده شده است [۴۴].





شکل ۳-۱۱ تصویر TEM نانوسیم منفرد نیکل/آهن پس از حذف قالب آلومینا [۴۴].

روش الکتروانباشت یک روش برای تهیه لایه‌های چندگانه نانوساختارهای یک بعدی با قیمت پایین فراهم می‌آورد [۴۱].

### ۳-۴- سنتز نانوسیم‌ها از فاز بخار

لایه‌نشانی نانوسیم‌ها از فاز بخار شامل لایه‌نشانی از فاز بخار به طور فیزیکی (PVD<sup>۱</sup>) [۶۶]، لایه‌نشانی از فاز بخار به طور شیمیایی (CVD<sup>۲</sup>) [۶۷] و لایه‌نشانی شیمیایی فلزی-آلی (MOCVD<sup>۳</sup>) [۶۸] است. مانند لایه‌نشانی الکتروشیمیایی، لایه‌نشانی از فاز بخار به تولید نانوسیم‌های با قطر کوچکتر ( $\leq 20\text{nm}$ ) نسبت به روش تزریق فشار منجر می‌شود. زیرا این روش به فشار زیاد و کشش سطحی برای قراردادن مواد داخل تخلخل نیاز ندارد [۴۱].

در لایه‌نشانی از فاز بخار به طور فیزیکی موادی که باید درون قالب پر شود، گرما داده می‌شود تا بخار شود و سپس درون روزنه‌های قالب سرد می‌شود تا جامد شود. نانوسیم تک کریستال بیسموت به این روش درون قالب آلومینا سنتز شده است [۴۱].

مواد مرکب که حاصل از واکنش دو گاز است، به روش لایه‌نشانی از فاز بخار به طور شیمیایی تهیه می‌شود. نانوسیم تک کریستال GaN درون قالب آلومینا [۶۹] و نانوسیم‌های پلی کریستال InAs،

<sup>1</sup> Physical vapor deposition

<sup>2</sup> Chemical vapor deposition

<sup>3</sup> Metallo-organic chemical vapor deposition

GaAs درون شیشه نانوکanal [۷۰] به این روش سنتز شده است. در این روش نانوکanalها با یک مایع اولیه (مثل  $\text{Me}_3\text{Ga}$  یا  $\text{Et}_3\text{In}$ ) بر اساس پدیده موبینگی پر می‌شود و بر اثر واکنش بین مایع اولیه و گازهای واکنش‌دهنده (مثل  $\text{AsH}_3$ ) نانوسیم تشکیل می‌شود [۴۱].

### ۳-۵- کاربرد نانوسیم ها

به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نانو سیم‌ها در مقایسه با حالت کپه‌ای مواد و حتی با نانو ساختارهای دیگر، کاربرد این ساختارها در صنایع مختلف مورد توجه قرار گرفته است. در این بخش به برخی کاربردهای الکترونیکی، ترموالکتریکی، اپتیکی و حسگرهای بیوشیمیایی و شیمیایی اشاره می‌کنیم.

#### ۳-۵-۱- کاربردهای الکتریکی

قطعات الکتریکی که می‌توان با استفاده از لیتوگرافی ساخت به علت گران بودن روش مورد استفاده از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. اما قطعات ساخته شده با نانوسیم‌ها این مزیت را دارد که اگر نانوسیم‌ها به روش خودآراستگی ساخته شود، دیگر نیاز به تکنیک‌های گران لیتوگرافی نمی‌باشد و باعث تولید انبوه قطعات و مقرون به صرفه بودن از نظر تجاری و اقتصادی می‌شود.

از نانوسیم‌ها می‌توان در ساخت ترانزیستور اثر میدان ( $\text{FETs}^1$ ) استفاده نمود. ترانزیستور اثر میدان ساخته شده با استفاده از نانوسیم‌ها نسبت به نمونه ساخته شده با مواد حجمی دارای سرعت عملکرد بیشتری است.

از جمله کاربردهای دیگر می‌توان به قطعات وابسته به تکنولوژی نیم‌رسانای تجاری مثل دیود پیوندی p-n [۷۱]، ترانزیستور اثر میدان [۷۲]، دروازه منطقی [۷۳] و دیودهای نورگسیل [۷۴-۷۵] اشاره نمود که با استفاده از نانوسیم‌ها ساخته شده‌اند.

---

<sup>1</sup> Field effect transistors

### ۳-۵-۲- کاربردهای ترموالکتریکی

از نانوسیم‌ها به عنوان سردکننده‌های ترموالکتریکی و برای تبدیل بین انرژی گرمایی و انرژی الکتریکی استفاده می‌شود [۷۶-۷۷].

### ۳-۵-۳- کاربردهای اپتیکی

محدودیت کوانتومی در نانوسیم‌ها باعث کاربردهای اپتیکی نانوسیم‌ها می‌شود. چگالی حالت‌های یک نانوسیم در محدودیت کوانتومی (قطر کوچک سیم)، کاملاً در انرژی جایگزیده می‌شود و حالت‌های در دسترس کاملاً با الکترون‌ها پر می‌شود و در نتیجه شدت نور فرودی افزایش می‌یابد. پرشدن زیرنوارها در مواد با بعد کم به اپتیک غیرخطی در سیم‌های کوانتومی منجر می‌شود [۴۱].

گسیل نور از نانوسیم‌ها با پدیده فتولومینسانس یا الکتrolومینسانس به دست می‌آید. دیودهای نورگسیل (LEDs) در پیوندگاه بین نانوسیم‌های نوع n و نوع p به دست می‌آید [۷۸]. یک لیزر الکتریکی از نانوسیم CdS ساخته شده است [۷۹].

گسیل نور از پیوندگاه p-n سیم کوانتومی برای کاربردهای لیزر مورد توجه است زیرا لیزر ساخته شده با استفاده از سیم‌های کوانتومی دارای آستانه تحریک پایین‌تر نسبت به نمونه حجمی ساخته شده خود، می‌باشند و حساسیت دمایی عملکرد لیزر را کاهش می‌دهد [۸۰].

لیزینگ در نانوسیم ZnS در قالب اکسید آلومینیوم آندی [۸۱] و در نانوسیم GaN [۸۲] مشاهده شده است. همچنین نانوسیم‌ها ویژگی‌های موجبری خوبی دارد و مطالعات کیفی نشان داده که نانوسیم CdS ویژگی موجبری دارد [۸۳]. از نانوسیم‌ها در آشکارسازهای نوری و سلول‌های خورشیدی آلی-معدنی استفاده می‌شود [۸۴].

### ۳-۵-۴- قطعات حسگر شیمیایی و بیوشیمیایی

یک کاربرد مهم دیگر برای نانوساختارهای یک بعدی، حسگری مولکول‌هاست که در محیط برای مطمئن شدن از ایمنی محیط و تشخیص گازهای سمی و آلوده‌کننده استفاده می‌شود. حسگر برای مواد بیوشیمیایی و شیمیایی با نانوسیم‌ها به عنوان پروب حس‌کننده، یک محدوده کاربرد بسیار جذاب است. حسگرهای نانوسیم نسبت به همتای ماکروسکوپی خود، کوچکتر، حساس‌تر و پاسخ سریعتر دارند. حسگرهای نانوسیم تفکیک ویژه‌ای در مقیاس نانومتر به دست می‌دهند و اطلاعات زمانی واقعی در مورد غلظت ماده مورد تجزیه خاص و توزیع ویژه فراهم می‌کند [۴۱].

به دلیل بزرگی نسبت سطح به حجم و کوچکی سطح مقطع کانال‌های رسانش در حسگرهای ساخته شده از نانو سیم‌ها، حساسیت حسگر بیشتر و زمان پاسخگویی آن کوتاهتر است.

## فصل چهارم

سنترنا نویسم ایندیم به

روش تزریق داغ تحت حلاء

## مقدمه

همان گونه که در فصل قبل اشاره شد، روش‌های بسیاری برای رشد نانوسیم‌ها وجود دارد. نانوسیم‌ها را می‌توان به روش‌های فیزیکی یا شیمیایی رشد داد. برخی از نانوسیم‌ها را می‌توان درون قالب‌های آماده رشد داد. یکی از روش‌های مورد توجه برای رشد نانوسیم‌ها، به‌ویژه در مورد فلزات با دمای ذوب پایین، روش تزریق داغ تحت خلاء می‌باشد. در این روش از قالب‌های آماده برای رشد نانوسیم استفاده می‌شود. این قالب‌ها شامل روزنه‌های بسیار کوچک استوانه‌ای می‌باشد که با ماده مورد نظر پر می‌شود و نانوسیم تشکیل می‌گردد. در روش تزریق فشار قوی، مواد مورد نظر را تا حدود دمای ذوب گرم کرده تا خمیری شکل شود و با اعمال فشار، مواد به درون روزنه‌های قالب تزریق می‌شود تا نانوسیم تشکیل شود. به دلیل کار در دما و فشارهای بالا لازم است، قالب مورد استفاده دارای پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی لازم باشد. بدین منظور معمولاً از قالب‌های اکسید آلومینیوم آندی و شیشه‌های نانوکanal استفاده می‌شود. نانوسیم‌های فلزی (Bi, In, Sn, Al) و نانوسیم‌های نیم‌رسانا ( $\text{Se, Te, GaSb, Bi}_2\text{Te}_3$ ) در قالب اکسید آلومینیوم به این روش سنتز شده است.

در این پروژه نانوسیم ایندیم به روش تزریق تحت خلاء درون قالب آلومینا به کمک دستگاه پرس هیدرولیک سنتز شده است. جهت سنتز نانوسیم‌های ایندیم که برای به کارگیری در قطعات الکترومینیسانس مورد استفاده قرار گرفته‌اند، ابتدا سیستم پرس داغ تحت خلاء طراحی و ساخته شد که سیستم فوق به دلیل بکارگیری همزمان خلاء و اتمسفر گاز به همراه کنترل دمایی لازم در هنگام پرس به عنوان یک سیستم ابتکاری ثبت اختراع شد. در ادامه به طور خلاصه به طرز کار دستگاه پرس داغ تحت خلاء می‌پردازیم و سپس نحوه سنتز نانوسیم ایندیم و جداسازی آن‌ها شرح داده می‌شود. تصاویر FE-SEM موجود مؤید سنتز نانوسیم‌های ایندیم می‌باشد.

#### ۴-۱ دستگاه پرس داغ تحت خلاء

روش‌های بسیاری برای سنتز نانوسیم‌ها وجود دارد که برخی از روش‌های سنتز هزینه‌بر می‌باشد. سنتز نانوسیم‌های فلزی به روشی آسان و ارزان یکی از اهداف اولیه پژوهشگران می‌باشد. روش تزریق داغ تحت خلاء، که برای سنتز نانوسیم‌های فلزی با دمای ذوب پایین استفاده می‌شود، یکی از روش‌های سنتز نسبتاً آسان و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد. دستگاه پرس داغ تحت خلاء بدین منظور طراحی و ساخته شده است. به کمک این دستگاه می‌توان نانوسیم‌های ایندیم، بیسموت، آلومینیوم و... را به روش تزریقی سنتز کرد.

نمای کلی دستگاه پرس هیدرولیک تحت خلاء مورد استفاده در این پروژه در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. دستگاه پرس شامل سیستم ایجاد خلاء، پرس هیدرولیک، قالب پرس، هیتر الکتریکی، کنترلر دما و سیستم ورود گازهای بی‌اثر می‌باشد و به کاربران این اجازه را می‌دهد که با اعمال شیب دمایی مناسب در محفظه تحت فشار یا اتمسفر مناسب (خلأسازی یا تزریق گازهای بی‌اثر) شرایط لازم برای ساخت نمونه‌ها را فراهم سازند. در ادامه به معرفی اجزای سیستم پرس داغ تحت خلاء می‌پردازیم.



شکل ۴-۱ نمای کلی دستگاه پرس.

همانگونه که قبلا اشاره شد، این سیستم از اجزای مختلفی تشکیل شده است که در مورد هر بخش به تفصیل در ادامه شرح خواهیم داد.

#### ۴-۱-۱ سیستم خلاء

با توجه به حساسیت ایندیم در دمای ذوب نسبت به اکسیژن، برای جلوگیری از اکسید شدن این ماده، محفظه پرس را به پمپ خلاء وصل می‌کنیم. چون به خلاء زیادی نیاز نیست از پمپ مکانیکی استفاده می‌شود که خلاء حدود ۱۰۰ میلی تور را ایجاد می‌کند. در صورت نیاز می‌توان یک پمپ دیفیوژن با آن سری نمود تا به خلاء حدود  $10^{-3}$  میلی تور دست یافت. برای اتصال پمپ به سیستم پرس از یک تبدیل فولادی استفاده می‌شود و برای هوابندی کامل یک سر تبدیل را که به محفظه پرس وصل می‌شود، با نوار تفلون عایق‌بندی کرده و سمت دیگر اتصال که به پمپ وصل می‌شود؛ توسط کلمپ و اورینگ هوابندی می‌شود و به این ترتیب از نفوذ هوا به درون سیستم جلوگیری به عمل می‌آید. پمپ خلاء مورد استفاده در سیستم پرس در شکل ۴-۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲ پمپ خلاء مورد استفاده در سیستم پرس داغ تحت خلاء.

پس از بهینه‌سازی سیستم، برای ورود همزمان گاز بی‌اثر و خلاءسازی محفظه، از سه راهی استفاده می‌شود. توسط این اتصال امکان تزریق گاز بی‌اثر مانند آرگون همزمان با اعمال شرایط خلاء برقرار می‌شود به این ترتیب اکسیژن محفظه پرس توسط جریان گاز آرگون و پمپ خلاء به طور کامل حذف می‌شود. شکل ۴-۳ سیستم خلاء بهینه را نشان می‌دهد.





شکل ۳-۴ سیستم پرس بهینه شده.

#### ۲-۱-۴ هیتر الکتریکی

با توجه به این که سیستم پرس جهت تزریق داغ طراحی شده است لازم است دمای محیط کار تا دمای مورد نیاز افزایش یابد، به همین دلیل هیتر الکتریکی مناسبی برای قالب پرس طراحی و ساخته شده است. به کمک این هیتر دمای لازم برای پرس داغ را تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد تامین می‌گردد. همان طور که در شکل ۴-۴ نشان داده شده است، هیتر الکتریکی قالب پرس را احاطه کرده است تا دمای یکنواختی در تمام نقاط قالب داشته باشیم. از طرفی سنسور دمایی که جهت کنترل دما بکار می‌رود در محلی نصب می‌شود که کمترین فاصله را با نمونه‌های تحت پرس داشته و از حرارت مستقیم هیتر به دور باشد.



شکل ۴-۴ هیتر الکتریکی جهت ایجاد تغییرات دمایی.

#### ۳-۱-۴ سیستم کنترلر دما

بخش دیگری از سیستم پرس داغ شامل کنترلر دماست که از سنسور دمایی، مدارات الکترونیکی، نمایشگر دیجیتال دما، کنتاکتور، دیمر و ... تشکیل شده است و این امکان را فراهم می‌کند که پس از این که هیتر به دمای تنظیم شده رسید، جریان الکتریکی قطع شود و هیتر خاموش شود. پس از مدتی دوباره جریان وصل می‌شود و هیتر شروع به کار می‌کند. با قطع و وصل هیتر الکتریکی می‌توان دمای نمونه تحت پرس را کنترل نمود. برای تشکیل نانوسیم‌ها با بلورینگی کامل به تغییرات آرام دمایی (افزایش آرام دما تا رسیدن به دمای کار و کاهش آرام دما تا دمای اتاق پس از تزریق ایندیم به داخل قالب) نیاز است که به این منظور از دیمر استفاده می‌شود و می‌توان ولتاژی کمتر از ۲۲۰ ولت اعمال کرد و به این ترتیب دما به آهستگی به دمای مورد نظر می‌رسد شکل ۴-۵ نمایی از سیستم کنترل دمای بکار رفته در این دستگاه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵ سیستم کنترلر دما و اجزا آن.

#### ۴-۱-۴ پرس هیدرولیک

قسمت اصلی دستگاه پرس، شامل بخش پرس هیدرولیک می‌باشد که از محفظه روغن، اهرم دستی، فشارسنج، استوانه متحرک و قالب پرس تشکیل شده است. قالب پرس که توسط هیتر برقی احاطه شده است، شامل یک بخش استوانه‌ای فولادی است که آبکاری سخت شده و علاوه بر آن دیسک‌های

فولادی و سمبه پرس است که جهت بیرون آوردن نمونه‌های پرس شده از قالب مورد استفاده قرار می‌گیرد. سیستم پرس هیدرولیک بکار رفته در این دستگاه به صورت دستی عمل کرده و حداکثر فشار ۲۰ تن نیرو می‌تواند بر نمونه‌ها وارد آید (فشار سنج برحسب تن نیرو مدرج شده برای محاسبه فشار می‌توان از رابطه  $P=F/A$  استفاده کرد که  $A$  سطح مقطع دیسک‌های مورد استفاده در سیستم بر حسب مترمربع می‌باشد و با جایگزینی نیرو بر حسب نیوتن می‌توان فشار را بر حسب پاسکال به دست آورد). در قالب فولادی ساخته شده به عنوان قالب پرس ورودی گازهای بی‌اثر و یا اتصال سیستم خلاء تعبیه شده که با اتصالات مناسب می‌تواند به پمپ خلاء یا کپسول‌های گاز وصل شود. در شکل ۴-۱ دستگاه پرس و بخش‌های دیگر آن شامل فشارسنج، قالب پرس، مخزن روغن و ... نشان داده شده است.

#### ۴-۲ مکانیزم عملکرد سیستم

ابتدا هیتر را روشن کرده و دمای هیتر را خیلی کمتر از دمای ذوب ماده تنظیم می‌کنیم (برای ایندیم در مرحله اول روی ۸۰ درجه تنظیم می‌کنیم). سنسور حرارتی را در تماس با محفظه پرس قرار می‌دهیم. مدتی صبر می‌کنیم تا هیتر پس از دو یا سه بار قطع و وصل جریان به دمای مورد نظر برسد و سیستم خودکار هیتر را قطع کند. این عمل موجب به حداقل رساندن نوسانات دمایی هیتر می‌شود. سپس درون محفظه پرس یک دیسک فلزی را قرار می‌دهیم و روی آن قالب آلومینا و فویل مورد نظر را می‌گذاریم و روی آنها دیسک فلزی دیگر را قرار می‌دهیم پمپ خلاء را روشن کرده و همزمان جریان گاز آرگون را به درون قالب پرس اعمال می‌کنیم و به آرامی پرس می‌کنیم تا استوانه متحرک نزدیک محفظه پرس قرارگیرد. دما را طی دو یا سه مرحله به دمای ذوب فلز می‌رسانیم وقتی در آخرین مرحله هیتر قطع شد، سیستم کنترل دما را از برق کشیده و سنسور را برمی‌داریم حال پرس را کامل کرده و تا ۲۰ تن نیرو سیستم را پرس می‌کنیم و سپس شیر هوا که روی مخزن روغن تعبیه شده، را به آرامی باز کرده تا سیستم پرس به حالت اولیه خود برگردد. به کمک اهرم فلزی به آرامی

دیسک‌ها را از محفظه خارج می‌کنیم پمپ خلاء را خاموش کرده و نمونه در خارج از محفظه به آرامی تا دمای اتاق سرد می‌شود. در مرحله بعد توسط فرآیندهای شیمیایی لازم قالب آلومینا را حذف کرده و نانوسیم‌های آزاد به دست می‌آید. انتخاب حلال شیمیایی مناسب به جنس نانوسیم بستگی دارد. حلال باید به گونه‌ای انتخاب شود که سبب حل شدن قالب شود، بدون این که به نانوسیم آسیب برسد.

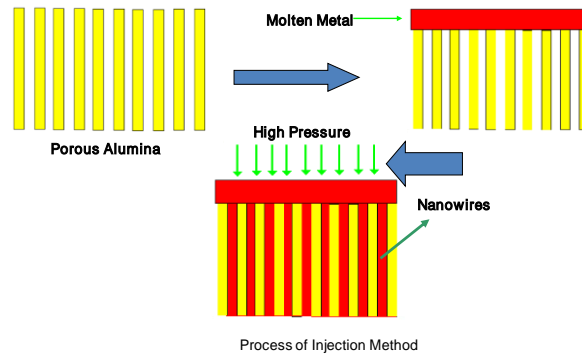
#### ۳-۴ موارد کاربرد دستگاه پرس داغ تحت خلاء

سیستم پرس داغ تحت خلاء جهت سنتز نانوسیم‌های فلزی و نانوکامپوزیت‌های فلز نیمرسانا طراحی و ساخته شده است. به منظور سنتز نانوسیم‌های فلزی لازم است تا ابتدا فلز به حالت نیمه مذاب در آمده و با فشار زیاد درون قالب آلومینا تزریق گردد. بدیهی است با توجه به افزایش دمای فلز تا نقطه ذوب لازم است که این پروسه به دور از گاز اکسیژن صورت پذیرد. به همین دلیل همانگونه که در بخش‌های قبلی اشاره شد، سیستم خلاء به همراه مکانیزم تزریق گازهای بی‌اثر برای حذف کامل گاز اکسیژن پیش‌بینی شده است.

مورد دیگر از کاربرد این سیستم در سنتز نانوکامپوزیت فلز - نیمرساناست. که ابتدا با استفاده از آسیاب‌های مکانیکی نانوذرات مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت فلز - نیمرسانا سنتز شده و سپس به کمک پرس داغ تحت خلاء فشار اتمسفر لازم و شرایط دمایی مناسب جهت تفجوشی مواد اولیه برای شکل‌گیری نانوکامپوزیت تامین می‌گردد.

## ۴-۴ سنتز نانوسیم ایندیم

برای سنتز نانوسیم ایندیم به روش تزریق داغ تحت خلاء، از دستگاه پرس داغ تحت خلاء استفاده شده است. به دلیل پایداری مکانیکی و شیمیایی مناسب آلومینا، از این ماده به عنوان قالب با قطر روزنه ۱۰۰ نانومتر برای سنتز نانوسیم‌های ایندیم استفاده می‌کنیم. فویل ایندیم خالص مورد استفاده در این روش، محصول شرکت Alfa Aesar با ضخامت ۰/۱ میلیمتر و درجه خلوص ۹۹/۹۹۷۵ می‌باشد. ابتدا درون محفظه پرس یک دیسک فلزی قرارداده و روی دیسک قالب آلومینا و سپس بخش کوچکی از فویل ایندیم را قرار می‌دهیم و دیسک دوم را روی ایندیم می‌گذاریم. محفظه پرس با هیتر الکتریکی مجهز به سیستم کنترل دما احاطه شده است. پمپ خلاء را روشن کرده پس از چند دقیقه گاز آرگون را با فلوی کم به محفظه تزریق می‌کنیم در طول فرآیند سنتز به تناوب از خلسازی محفظه یا تزریق گاز آرگون کمک می‌گیریم و به آرامی محفظه را توسط هیتر گرم می‌کنیم. دما را طی چند مرحله به حوالی نقطه ذوب ایندیم (۱۵۶ درجه) می‌رسانیم. در دمای ۱۵۰ درجه سیستم را پرس کرده و فشاری حدود ۸۲ مگاپاسکال وارد می‌کنیم. و به این ترتیب ایندیم خمیری شکل درون روزنه‌های قالب آلومینا تزریق می‌شود. نانوسیم به آرامی تا دمای اتاق سرد می‌شود برای جلوگیری از اکسید شدن نانوسیم پس از پرس تا وقتی که دما به ۸۰ درجه برسد، پمپ خلاء و جریان گاز آرگون همچنان برقرار می‌ماند. در دمای ۸۰ درجه پمپ را خاموش کرده و جریان گاز آرگون را قطع می‌کنیم. سپس با احتیاط دیسک‌ها را از محفظه خارج می‌کنیم. شکل ۴-۶ به طور شماتیک نحوه تزریق ایندیم به درون قالب آلومینا را نشان می‌دهد. در شکل (الف) مقطع عرضی حفره‌های قالب آلومینا نشان داده شده است. شکل (ب) فویل ایندیم مذاب روی قالب آلومینا و شکل (ج) مرحله پس از تزریق ایندیم به درون قالب آلومینا را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶ طرح شماتیک مراحل تزریق فشار درون قالب آلومینا.

فشار  $P$  مورد نیاز برای پرکردن روزنه‌ای به قطر  $d_w$  را می‌توان از فرمول و/شیرن در رابطه ۴-۱ به دست آورد [۵۴].

$$d_w = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (1-4)$$

همان گونه که قبلاً نیز اشاره شد در این فرمول  $\gamma$  کشش سطحی مایع و  $\theta$  زاویه تماس بین مایع و قالب است. در مورد ایندیم با فرض قطر روزنه ۱۰۰ نانومتر و زاویه تماس ۱۸۰ درجه و  $\gamma$  حدود  $573 \text{ mNm}^{-1}$  است، فشار لازم ۲۳ مگاپاسکال به دست می‌آید. با توجه به این که فشار وارد شده در طی بیشتر آزمایشات انجام شده ۲۰ تن نیرو می‌باشد، با محاسبات زیر فشار را به واحد پاسکال تبدیل می‌کنیم.

۱/۷۶cm قطر دیسک

$A = \pi r^2 = \pi (0.88)^2 = 2.43 \text{ cm}^2 = 2.43 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  مساحت دیسک

$F = 20 \times 1000 = 2 \times 10^4 \text{ N}$  نیروی وارده بر دیسک

$P = F/A = 0.82 \times 10^8 \text{ pa} = 82 \text{ MPa}$  فشار وارد بر دیسک

نانوسیم‌های تهیه شده به دو صورت آرایه‌ای و آزاد به دست می‌آید. برای تهیه آرایه‌ای از نانوسیم‌ها، فقط قالب آلومینا را با حلال مناسب، بدون این که به نانوسیم ایندیم آسیب برسد، حذف می‌کنیم. بدین منظور از محلول  $\text{NaOH}$  (0.2 wt %) استفاده می‌کنیم. نانوسیم‌های درون قالب را در ظرف

مناسب محتوی محلول تهیه شده، قرار می‌دهیم و درون التراسون می‌گذاریم پس از مدت زمانی ظرف را برداشته و به آرامی حرارت می‌دهیم و دوباره درون التراسون قرار می‌دهیم. با تکرار این عمل برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان لرزش متفاوت و دماهای مختلف، قالب آلومینا حذف می‌شود و آرایه-ای از نانوسیم‌ها تشکیل می‌شود که روی صفحه‌ای از ایندیم قرار گرفته است (چون ضخامت فویل ایندیم مورد استفاده از ضخامت قالب آلومینا بیشتر است، بالای قالب لایه‌ای از ایندیم قرار دارد که آرایه نانوسیم‌ها روی این صفحه پس از حذف قالب باقی می‌ماند). شرایط و جزئیات حرارت دادن و التراسون نمونه‌ها را در ادامه خواهیم آورد. برای جداسازی کامل سیم‌ها از درون قالب آلومینا و لایه اضافه ایندیم، قبل از حذف قالب؛ نمونه‌ها را تمیز می‌کنیم و لایه ایندیم بالایی را با روش‌های مکانیکی یا شیمیایی برمی‌داریم. سپس مانند تهیه آرایه نانوسیم‌ها، همان فرآیند را تکرار می‌کنیم. پس از این که قالب حل شد، نانوسیم‌های آزاد ته ظرف ته‌نشین می‌شود. با رقیق‌سازی محلول با آب مقطر دوبار تقطیر شده، قسمت بالایی محلول را با پیپت برمی‌داریم و محلول باقی مانده را با آب شستشو می‌دهیم. سپس نانوسیم‌های شسته شده را از صافی عبور می‌دهیم به این ترتیب نانوسیم آزاد ایندیم به دست می‌آید.

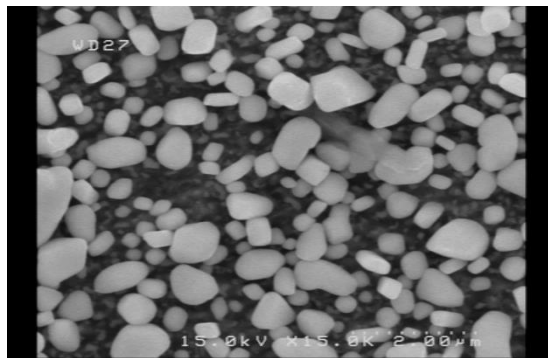
#### ۵-۴ نتایج بدست آمده از سنتز نانوسیم ایندیم به روش تزریق داغ تحت خلاء

نمونه‌هایی از نانوسیم‌های ایندیم به روش تشریح شده در قبل، سنتز شدند که در جدول ۴-۱ شرایط سنتز نمونه‌ها آمده است. این نمونه‌ها طبق شماره آزمایش انجام شده کدگذاری شده‌اند.

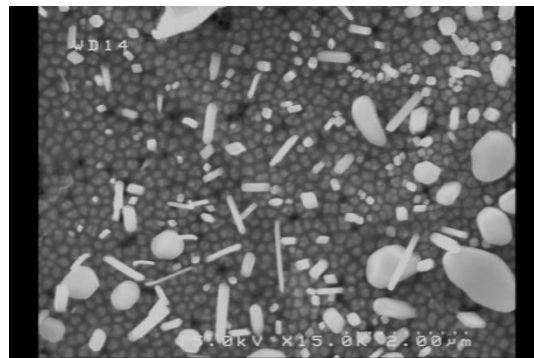
جدول ۴-۱ شرایط سنتز نمونه‌های سری اول

کد نمونه	دمای اولیه (درجه)	دمای پرس (درجه)	مقدار خلاء	فشار عملی (مگاپاسکال)	نتیجه آنالیز نمونه
۱	۸۰	۱۷۰	mtorr	۸۲	به طور جزئی اکسید شده بود.
۲	۸۰	۱۵۵	mtorr	۸۲	قسمتی از نمونه اکسید شده بود.
۳	۸۰	۱۶۰	mtorr	۸۲	اکسید نشده بود.
۴	۸۰	۱۶۰	mtorr	۸۲	اکسید نشده بود.

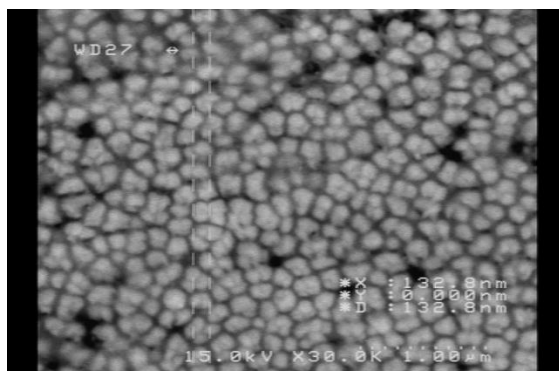
شکل ۴-۷ تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده سری اول را با شرایط متفاوت نشان می‌دهد. همان طور که در شکل دیده می‌شود به دلیل دمای پرس (بیشتر از دمای ذوب ایندیم) و فشار اعمالی مناسب تمام حفره‌های قالب با ایندیم پر شده است و تزریق به خوبی انجام شده است. فقط بخشی از نمونه‌ها اکسید شده است.



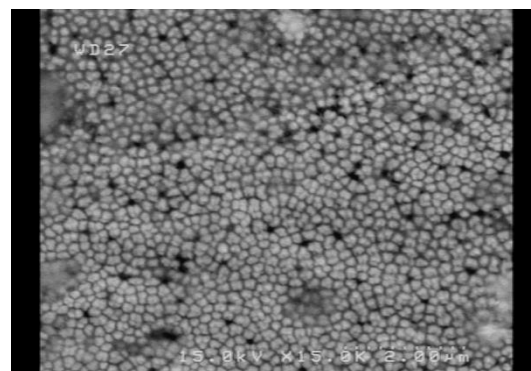
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

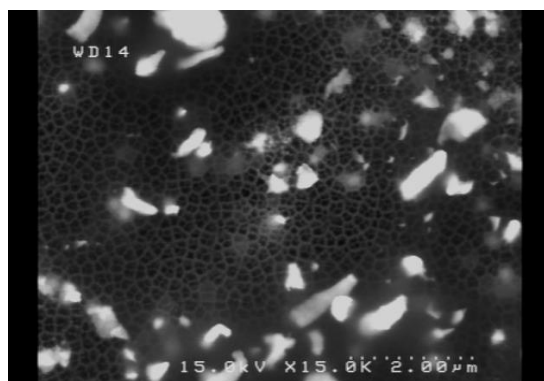
شکل ۴-۷ تصاویر FE-SEM نمونه‌های شماره (الف) ۱، (ب) ۲، (ج) ۳ و (د) ۴.

مقدار خلاء در آزمایشات ۴-۱ به طور دقیق اندازه‌گیری نشده بود. پس از تجهیز سیستم خلاء به خلاسنج، آزمایشات سری دوم را با اندازه‌گیری مقدار دقیق خلاء در محفظه سنتز کردیم. در جدول ۴-۲ شرایط سنتز نمونه‌های سری دوم را که با A کدگذاری شده است، آورده شده است. شکل ۴-۸ تصاویر FE-SEM نمونه‌های منتخب سنتز شده سری A را با شرایط متفاوت نشان می‌دهد.

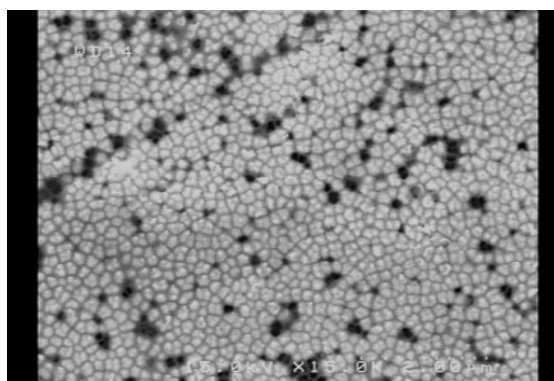


جدول ۲-۴ شرایط سنتز نمونه‌های سری A.

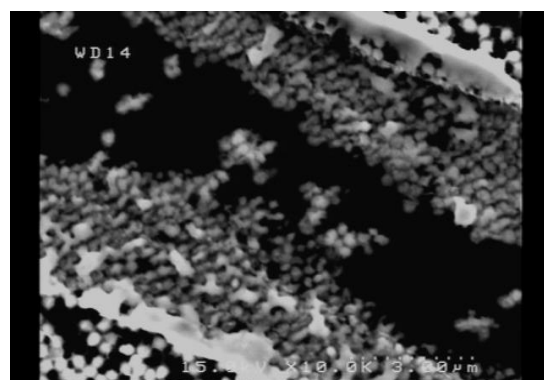
کد نمونه	دمای اولیه (درجه)	دمای پرس (درجه)	مقدار خلاء (mtorr)	فشار اعمالی (مگاپاسکال)	نتیجه آنالیز نمونه
A1	۸۰	۱۵۵	۶۰۰	۸۲	ظاهر نمونه کدر بود.
A2	۸۰	۱۳۰	۴۰۰	۴۱	ظاهر نمونه کدر بود.
A3	۹۰	۱۸۰	۲۳۳-۱۵	۷۴	نیمی از نمونه اکسید شده بود.
A4	۱۰۰	۱۴۵	۳۵۰-۱۲۰	۶۱	نمونه اکسید شد.
A5	۱۰۰	۱۶۵	۲۳۰-۵۰	۸۲	ظاهر نمونه کدر بود.
A6	۱۰۰	۱۴۵	۸۰۰-۱۰	۸۲	ظاهر نمونه کدر بود.
A7	۱۴۵	۱۴۵	اتمسفر هوا	۸۲	نمونه به طور کامل اکسید شد.
A8	۸۰	۱۴۵	۸۳۰	۸۲	اثری از اکسید شدن مشاهده نشد.



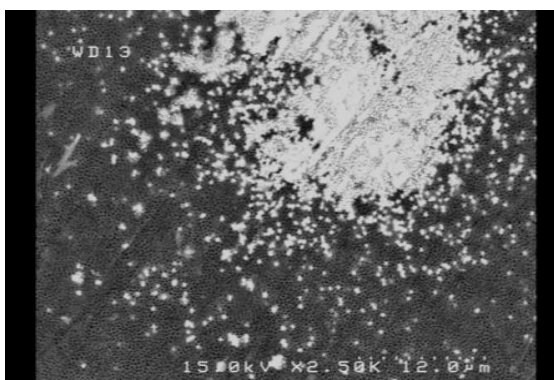
(ب)



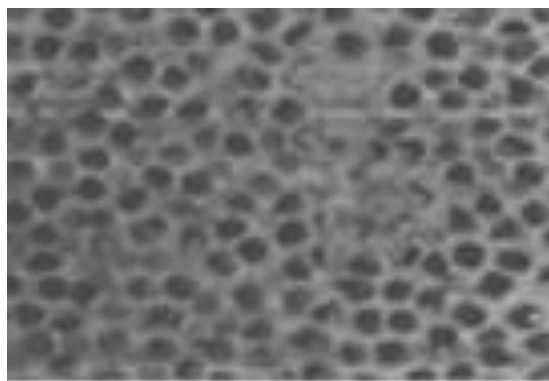
(الف)



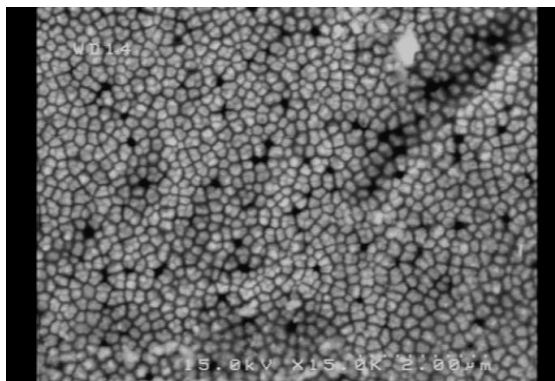
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۸ تصاویر FE-SEM نمونه‌های (الف-ب) A3، (ج) A4، (د) A7 و (ه) A8 و (و) قالب آلومینا قبل از تزریق ایندیم.

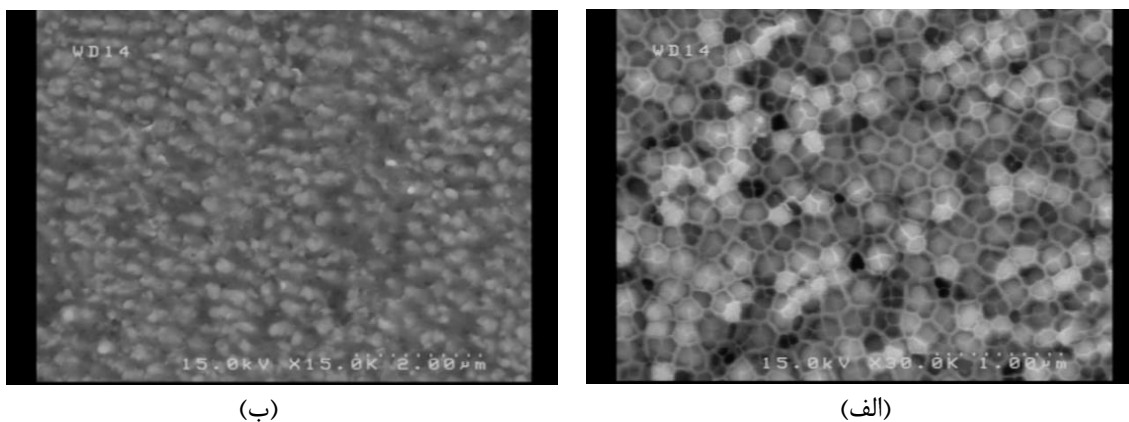
در بخشی از نمونه A3 که در شکل (الف) نشان داده شده است حفره‌ها کاملاً پر شده است و سنتز نانو سیم به خوبی انجام شده است. در بخش دیگری از نمونه که در شکل (ب) نشان داده شده است قسمتی از نمونه اکسید شده و تمام روزنه‌های موجود پر نشده است. نمونه A8 از نظر شرایط رشد و FE-SEM نمونه، مورد مناسبی بوده است. برای بررسی نقش خلاءسازی محفظه و مقدار خلاء مورد نیاز، نمونه A7 در اتمسفر هوا و بدون استفاده از پمپ خلاء سنتز شده است. همان طور که در شکل (د) دیده می‌شود، نمونه کاملاً اکسید شده است (نقاط سفید روی شکل نشان دهنده مناطق اکسید شده می‌باشد).

تصاویر FE-SEM نمونه‌ها نشان داد که بیشتر نمونه‌ها اکسید شدند. در مرحله دوم سنتز شیب دمایی و کنترلر خودکار سیستم را تعویض کردیم. در جدول ۳-۴ شرایط سنتز نمونه آورده شده است.

جدول ۳-۴ شرایط سنتز نمونه های B.

کد نمونه	دمای اولیه (درجه)	دمای پرس (درجه)	مقدار خلاء (mtorr)	فشار اعمالی (MPa)	نتیجه آنالیز نمونه
B1	۸۰	۱۴۵	۳۰۰-۷۰	۶۱	فشار اعمال شده کم است.
B2	۸۰	۱۴۵	۳۰	۶۱	فشار اعمال شده کم است.
B3	۸۰	۱۴۵	۳۰۰-۱۰۰	۶۱	فشار اعمال شده کم است.
B4	۱۰۰	۱۴۵	۳۵۰-۱۵	۵۰	فشار اعمال شده کم است.
B5	۸۰	۱۵۰	۱۰۰-۳۰	۵۰	فشار اعمال شده کم است.

شکل ۴-۹ تصاویر FE-SEM نمونه‌های منتخب سنتز شده سری B را با شرایط متفاوت نشان می‌دهد.



شکل ۴-۹ تصویر FE-SEM نمونه‌های (الف) B2 و (ب) B5.

فشار وارده بر نمونه هنگام پرس یکی از پارامترهای مهم در فرآیند سنتز نانوسیم می‌باشد. در صورتی که فشار کم باشد (کمتر از 74MPa) همان طور که در شکل ۴-۸ (ب) و ۴-۹ دیده می‌شود، ایندیم مذاب به طور کامل درون قالب تزریق نمی‌شود و نانوسیم‌های آرایه‌ای و آزاد حاصل در مرحله بعد، درازای کمتری دارند و نمونه مناسبی از نظر شرایط رشد نمی‌باشد. حتی در برخی موارد که فشار بسیار کم است ایندیم به مقدار جزئی درون قالب تزریق می‌شود (ب). پارامتر مهم دیگر دمای پرس می‌باشد، هرچه دمای پرس به دمای ذوب ایندیم نزدیکتر باشد یا حتی بیشتر از دمای ذوب باشد، ایندیم به راحتی درون حفره‌های قالب آلومینا تزریق می‌گردد و تعداد بیشتری از حفره‌های قالب پر می‌شود به طوری که نمونه دارای یکنواختی مناسب‌تری می‌باشد. در نمونه‌های سنتز شده این سری میزان خلاء مناسب بوده به طوری که اثری از اکسید شدن نمونه‌ها در تصاویر FE-SEM دیده نمی‌شود.

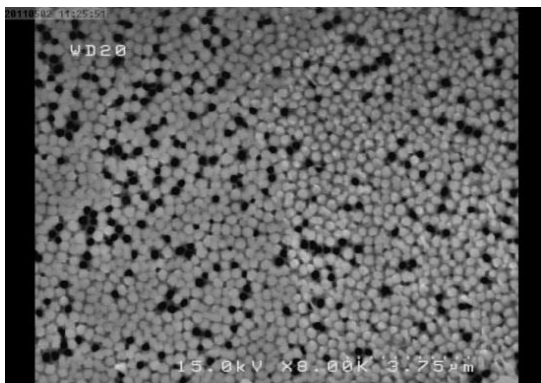
#### ۴-۶ بهینه‌سازی سیستم پرس با تزریق گاز آرگون و خلاءسازی محفظه همزمان

نتیجه تصویربرداری FE-SEM نمونه‌های سنتز شده در شرایط خلاء، نشان داد که بخش قابل توجهی از نمونه‌ها اکسید شده‌اند که درحقیقت بیانگر کافی نبودن مقدار خلاء و حضور اکسیژن در محفظه سنتز می‌باشد. برای حذف کامل اکسیژن، سیستم پرس با تزریق همزمان گاز آرگون و خلاءسازی محفظه بهینه شد بدین ترتیب می‌توان در طی فرآیند رشد، گاز آرگون به محفظه تزریق کرد یا فقط از خلاءسازی استفاده نمود. برای استفاده از یکی از موارد فوق، شیر خلاء و شیر گاز در مسیر اصلی سیستم قرار داده شده است. بدین ترتیب با بستن شیر خلاء، گاز آرگون به تنهایی وارد محفظه می‌شود یا با بستن شیر گاز، محفظه توسط پمپ خلاء می‌شود.

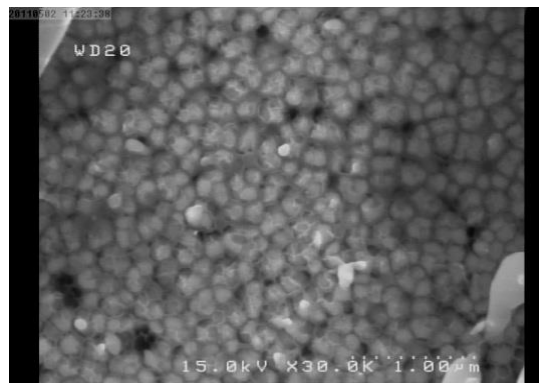
با سیستم بهینه شده به سنتز نانوسیم‌های سری چهارم پرداختیم. شیب بهینه و میزان خلاء مناسب را از شرایط سنتز نمونه‌های A3, A8 استخراج کردیم. با توجه به این که تزریق آرگون فقط به منظور حذف اکسیژن از محفظه انجام می‌شود، نیاز به فلوی زیادی نیست و یک جریان کم و پیوسته از آرگون به محفظه پرس تزریق می‌شود. در جدول ۴-۴ شرایط سنتز نمونه‌های سری چهارم (نمونه‌های C) آورده شده است. تصویر FE-SEM نمونه‌ها در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است.

جدول ۴-۴ شرایط سنتز نمونه‌های C.

نمونه	دمای اولیه (درجه)	دمای پرس (درجه)	مقدار خلاء (mtorr)	Ar	فشاراعمالی (MPa)	نتیجه آنالیز
C1	۸۰	۱۴۵	8torr	✓	۸۲	حذف کامل اکسیژن
C2	۸۰	۱۴۵	4-8torr	✓	۸۲	حذف کامل اکسیژن
C3	۸۰	۱۵۰	8torr	✓	۸۲	حذف کامل اکسیژن
C4	۸۰	۱۵۰	8torr	✓	۸۲	حذف کامل اکسیژن



(ب)



(الف)

شکل ۴-۱۰ تصویر FE-SEM نمونه‌های (الف) C3 و (ب) C4.

همان طور که در تصویر FE-SEM نمونه‌ها دیده می‌شود، با خلاسازي و تزریق همزمان گاز آرگون به محفظه، اکسیژن به طور کامل حذف شده است و هیچ کدام از نمونه‌ها اکسید نشده‌اند. به این ترتیب با بهینه‌سازی سیستم پرس، توانستیم نانوسیم ایندیم را با موفقیت درون قالب آلومینا سنتز کنیم.

#### ۴-۷ نحوه تهیه آرایه نانوسیم ایندیم

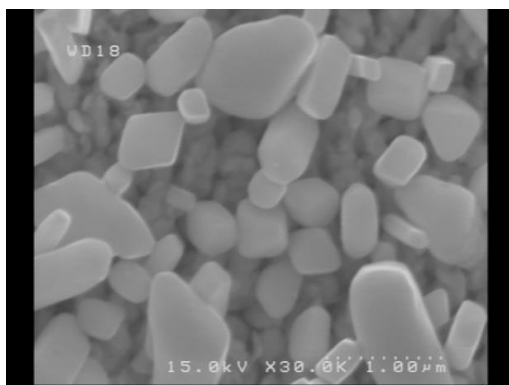
با توجه به این که برای کاربرد نانوسیم‌ها در صنعت و کاربردهای اپتیکی به نانوسیم آزاد نیاز است، پس از شکل‌گیری نانوسیم ایندیم درون قالب آلومینا؛ به کمک حلال شیمیایی مناسب قالب آلومینا را حذف می‌کنیم. محلول مورد استفاده هیدروکسید سدیم 0.2 wt% است. پس از تهیه محلول، نمونه‌ها را داخل بشر قرار می‌دهیم. برای به دست آوردن شرایط حذف قالب آلومینا، مقداری از آلومینا که همانند نمونه‌ها تحت شرایط خلاء و تزریق گاز آرگون و پرس قرار گرفته بود را درون یک بشر جداگانه قرار می‌دهیم. بشرها را به مدت ۲۰ دقیقه درون التراسون می‌گذاریم و سپس ظرف‌ها را به آرامی گرم می‌کنیم، در این مرحله بخشی از قالب آلومینا حذف می‌شود. برای حل کامل قالب، نمونه را دوباره درون التراسون قرار می‌دهیم و سپس حرارت می‌دهیم. با تکرار این فرآیند، قالب آلومینا به طور کامل حذف می‌شود و نانوسیم‌ها به صورت آرایه روی لایه ایندیم به دست می‌آید. ضخامت فویل ایندیم

بیشتر از ضخامت قالب آلومیناست، به همین دلیل روی قالب لایه‌ای از ایندیم قرار می‌گیرد. جدول ۴-۵ مدت زمان متفاوت لرزش نمونه و حرارت دادن را نشان می‌دهد.

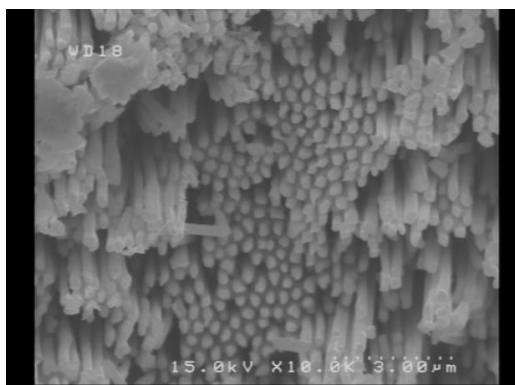
جدول ۴-۵ شرایط حذف قالب آلومینا و جداسازی نانوسیم ایندیم به صورت آرایه دوبعدی.

نمونه	مدت لرزش (min)	دما (درجه)	مدت لرزش (min)	دما (درجه)	مدت لرزش (min)	دما (درجه)	مدت لرزش (min)	دما (درجه)	مدت لرزش (min)
D1	۲۰	۶۰	۱۰	۶۰	۱۰	-	-	-	-
D2	۱۰	۵۵	۱۰	۴۰	۱۰	-	-	-	-
D3	۱۰	۵۵	۱۰	۵۰	۱۰	۴۰	۱۰	-	-
D4	۲۰	۶۰	۱۰	۶۰	۱۰	۶۰	۱۰	-	-
D5	۲۰	۶۰	۱۰	۵۵	۱۰	۵۵	۱۰	۵۵	۱۰
D6	۲۰	۶۰	۱۰	۵۵	۱۰	۵۵	۱۰	۵۵	۱۰

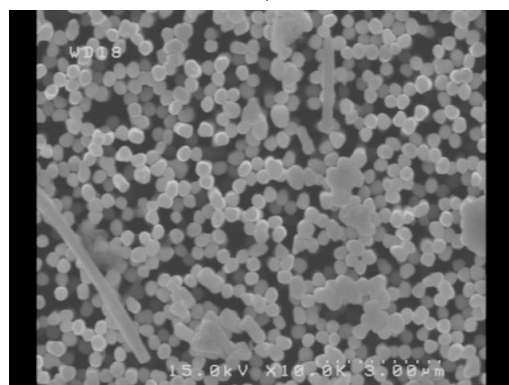
شکل ۴-۱۱ تصاویر FE-SEM نمونه‌های جداسازی شده را نشان می‌دهد. نمونه D2 از نمونه‌های سنتز شده در شرایط خلاء انتخاب شده است به همین دلیل شکل (ب) نمونه اکسید شده را نشان می‌دهد که تحت فرآیند جداسازی قرار گرفته است و قالب به طور کامل حذف شده است. در حالی که نمونه D5 و D6 از نمونه سنتز شده به کمک سیستم بهینه (نمونه C3, C4) برداشته شده است. همان گونه که در این تصاویر دیده می‌شود، قالب آلومینا به طور کامل حذف شده است. مدت زمان ارتعاش بیشتر و مقدار حرارت بیشتر از حداقل زمان لازم و دمای مورد نیاز در فرآیند جداسازی و ساختار نانوسیم‌ها تاثیری ندارد.



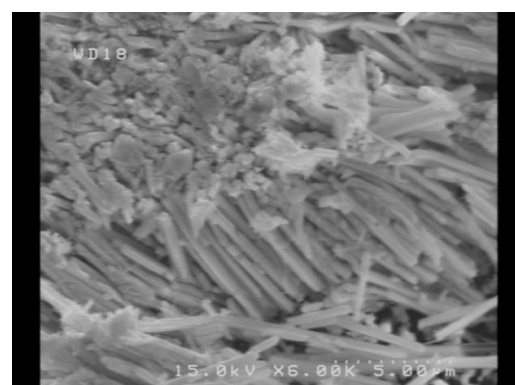
(ب)



(الف)



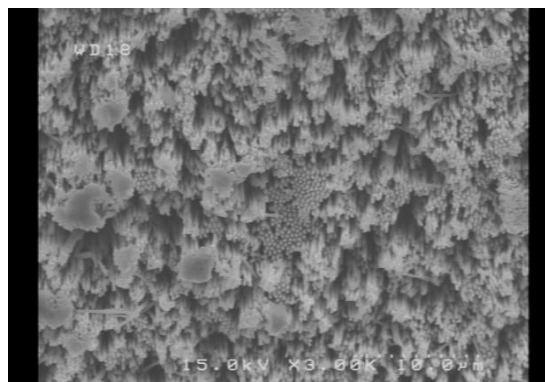
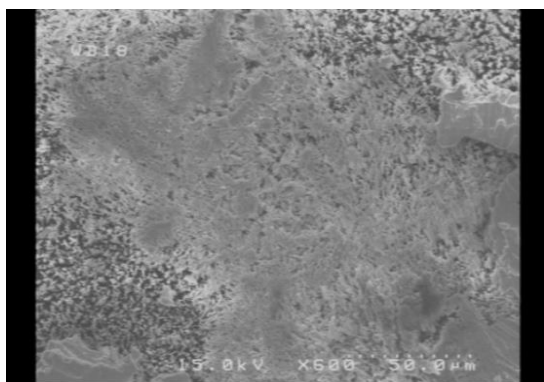
(د)



(ج)

شکل ۴-۱۱ تصاویر FE-SEM آرایه دوبعدی نانوسیم ایندیم پس از حذف شیمیایی قالب آلومینا نانوسیمها در شرایط متفاوت سنتز و جداسازی شده‌اند. تصویر نانوسیم نمونه (الف) D1، (ب) D2، (ج) نمونه D5 و (د) نمونه D6.

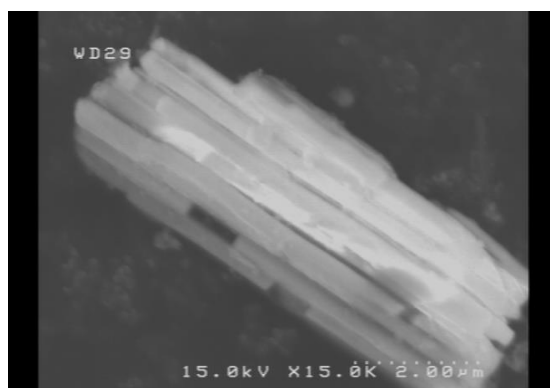
همان طور که در شکل ۴-۱۲ دیده می‌شود نانوسیمها در گستره بسیار زیاد سنتز و جداسازی شده‌اند و در نقاط بسیار کمی نانوسیمها غایب می‌باشند که نشان‌دهنده شرایط مناسب رشد نمونه‌ها (دمای پرس، فشار اعمالی و حذف کامل اکسیژن از محفظه) می‌باشد.



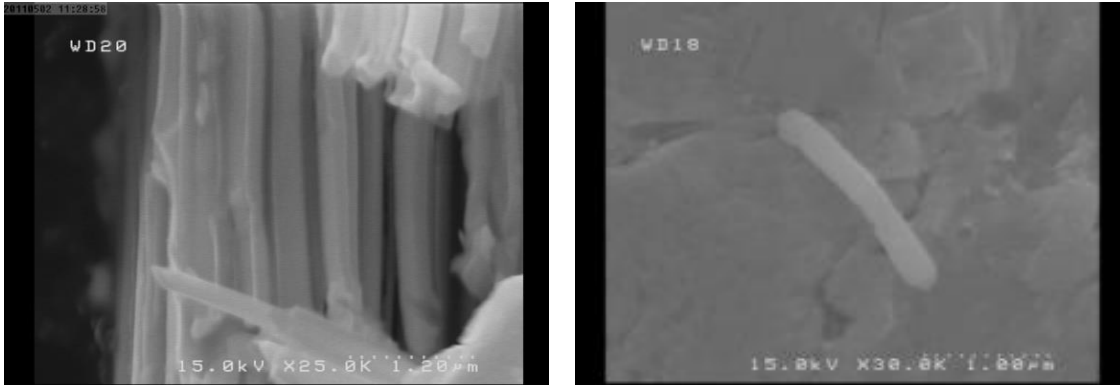
شکل ۴-۱۲ تصاویر FE-SEM آرایه‌ای از نانوسیمها در گستره بسیار زیاد مربوط به نمونه‌های D1 و D5.

#### ۴-۸ نحوه تهیه نانوسیم آزاد ایندیم

برای جداسازی نانوسیمها از درون قالب و صفحه ایندیم از فرآیندهای حرارت‌دهی و لرزش نمونه درون التراسون کمک می‌گیریم. فرآیند جداسازی سیم‌ها، فرآیند دقیقی می‌باشد. غلظت محلول، دمای مورد نیاز و زمان اعمال لرزش نمونه برای حذف کامل قالب آلومینا از طریق تجربه و تکرار آزمایش معین می‌شود. برای به دست آوردن نانوسیم آزاد، نمونه را با اتانول یا اسید ضعیف که به نانوسیم آسیب نرساند تمیز می‌کنیم و با پولیش نرم لایه ایندیم اضافه حذف می‌شود. البته برای تمیز کردن نمونه با اسیدکلریدریک با توجه به خوردگی اسید، باید مقدار بسیار کمی از اسید را به آرامی با پنبه روی لایه ایندیم کشید تا فقط لایه اضافه برداشته شود و نانوسیم‌های ایندیم آسیب نبینند. سپس نمونه‌ها را درون محلول تهیه شده قرار می‌دهیم. و همانند فرآیند تهیه آرایه نانوسیم‌ها، نمونه‌ها را حرارت می‌دهیم و درون التراسون قرار می‌دهیم. پس از چند دقیقه ظرف را به آرامی تا ۶۰ درجه حرارت می‌دهیم. و سپس درون التراسون می‌گذاریم. لرزش نمونه و حرارت به جداسدن سیم‌ها کمک می‌کند. پس از تکرار این فرآیند، قالب آلومینا حذف شده و نانوسیم‌ها جدا می‌شود و ته ظرف ته نشین می‌شود. پس از رقیق‌سازی محلول با آب مقطر دو بار تقطیرشده، محلول اضافی با پیپت برداشته می‌شود و نانوسیم‌ها را به همراه محلول باقی‌مانده از صافی عبور می‌دهیم. سپس محلول باقی مانده روی نانوسیم‌ها را با آب دو بار تقطیرشده شستشو می‌دهیم. شکل ۴-۱۳ تصاویر FE-SEM نانوسیم ایندیم آزاد را نشان می‌دهد.







شکل ۴-۱۳ تصاویر FE-SEM نانوسیم آزاد پس از حذف مکانیکی لایه ایندیم و حذف شیمیایی قالب آلومینا.

همان طور که در تصاویر فوق دیده می‌شود در برخی موارد نانوسیم‌ها به طور کامل از ورقه ایندیم جدا نشده‌اند و بر روی ورقه باقی می‌مانند و به صورت شبه‌آرایه درمی‌آیند. مرحله جداسازی نانوسیم‌ها به طور کامل و به دست آوردن نانوسیم آزاد، مرحله بسیار حساس و دقیقی می‌باشد، مخصوصاً هنگامی که لایه ایندیم را به کمک اسید کلریدریک برمی‌داریم با توجه به خوردگی اسید ممکن است نانوسیم‌ها نیز آسیب ببینند.

#### ۴-۹ بررسی نقش غلظت محلول، دمای جداسازی و اثر لرزش روی نمونه‌ها

برای بررسی نقش غلظت محلول هیدروکسید سدیم، تاثیر دما و لرزش در فرآیند جداسازی نانوسیم‌ها یک سری آزمایشات متفاوت انجام گرفت که در این آزمایش‌ها به طور دوره‌ای نقش یک یا تعداد بیشتری از فاکتورها بررسی می‌شود. در سری اول آزمایش‌ها غلظت محلول هیدروکسید سدیم ۰/۲ درصد وزنی می‌باشد اما در آزمایش‌های سری دوم از محلول هیدروکسید سدیم ۲ درصد وزنی برای حذف قالب آلومینا استفاده شده است. نانوسیم‌ها در شرایط متفاوت تحت فرآیند جداسازی قرار گرفتند که در ادامه به طور کامل به شرح آزمایشات انجام شده و نتایج حاصل از آن می‌پردازیم.

#### ۴-۹-۱ تاثیر دما، ارتعاش نمونه‌ها و مدت زمان جداسازی

نمونه‌ها را در شرایط متفاوت درون محلول 0.2 wt% هیدروکسید سدیم قرار می‌دهیم. پارامتر ثابت در این آزمایشات غلظت محلول می‌باشد.

۱- آزمایش T1: نمونه به مدت نیم ساعت در دمای اتاق درون محلول تهیه شده قرار گرفت (حذف فاکتور دما و ارتعاش نمونه‌ها).

۲- آزمایش T2: نمونه به مدت نیم ساعت درون التراسون تحت ارتعاش قرار گرفت (حذف دما).

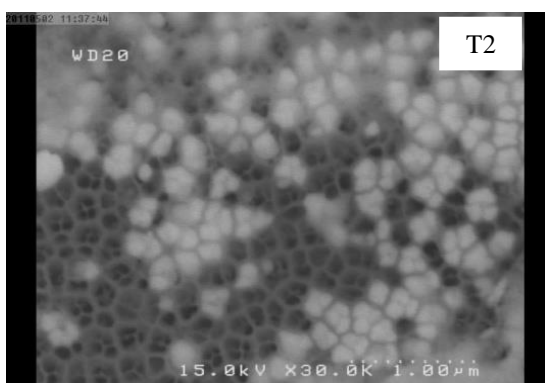
۳- آزمایش T3: نمونه به مدت نیم ساعت روی هیتر و در دمای ۳۵-۵۵ نگه‌داشته شد (حذف ارتعاش).

۴- آزمایش T4: نمونه به مدت یک ساعت در دمای اتاق درون محلول تهیه شده قرار گرفت (تاثیر زمان جداسازی در مقایسه با آزمایش T1).

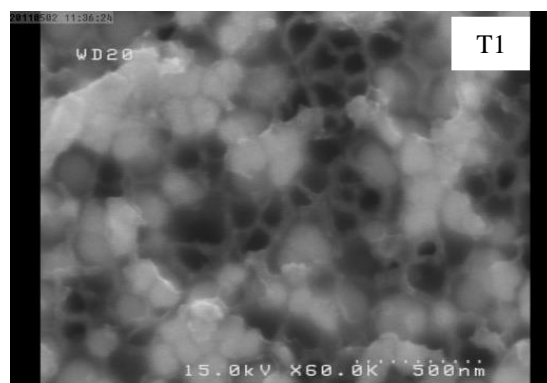
۵- آزمایش T5: نمونه به مدت یک ساعت درون التراسون تحت ارتعاش قرار گرفت (تاثیر زمان جداسازی در مقایسه با آزمایش T2).

۶- آزمایش T6: نمونه به مدت یک ساعت روی هیتر و در دمای ۳۵-۵۵ نگه‌داشته شد (تاثیر زمان جداسازی در مقایسه با آزمایش T3).

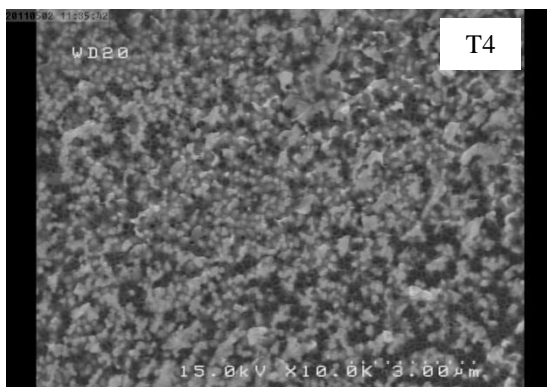
شکل ۴-۱۴ تصویر FE-SEM نمونه‌هایی که در شرایط بالا تحت فرآیند جداسازی قرار گرفته‌اند آورده شده است.



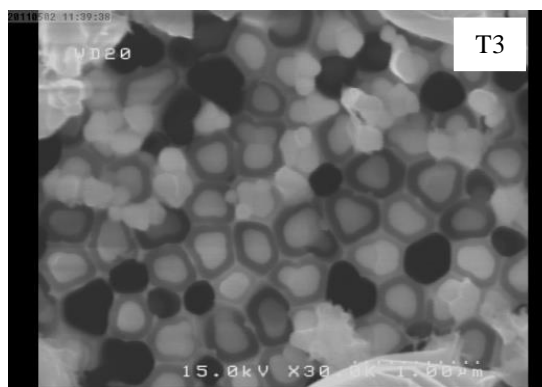
(ب)



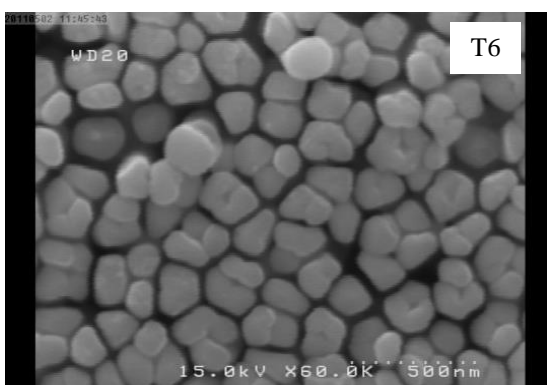
(الف)



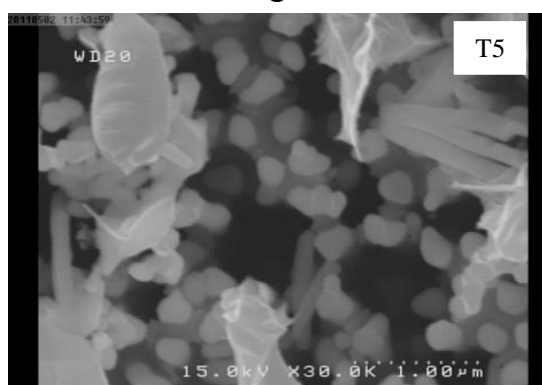
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۴-۱۴ تصاویر FE-SEM نمونه مربوط به آزمایش (الف) T1، (ب) T2، (ج) T3، (د) T4، (ه) T5 و (و) T6.

همان طور که در تصاویر فوق دیده می‌شود، مدت زمان فرآیند یک پارامتر بسیار مهم می‌باشد به طوری که در نمونه‌هایی که نیم ساعت تحت فرآیند جداسازی قرار گرفته‌اند، قالب آلومینا به طور جزئی حذف می‌شود اما در نمونه‌هایی که تحت همان شرایط به مدت یک ساعت جداسازی شده‌اند، درصد بیشتری از قالب آلومینا حذف شده است. ارتعاش و دما از پارامترهای مهم دیگر است که سبب تسریع فرآیند حذف قالب آلومینا می‌شود به طوری که در نمونه‌ای که حرارت داده شده است، پس از یک ساعت قالب آلومینا به طور کامل حذف شده است (د). دما در مقایسه با ارتعاش، تاثیر بیشتری در فرآیند حذف قالب دارد به طوری که در آزمایش‌های مشابه که فقط تاثیر دما و ارتعاش بررسی می‌شود، در نمونه‌ای که در شرایط حرارتی جداسازی شده است؛ در صد بیشتری از قالب حذف می‌شود (شکل (ب و ج)) که به مدت نیم ساعت جداسازی شده‌اند در نمونه T3 (ج) بخش بیشتری از قالب

حذف شده است. در شکل (ه، و) که نمونه‌ها به مدت یک ساعت تحت عملیات جداسازی قرار گرفته- اند، نمونه T6 قالب آلومینا به طور کامل حذف شده است.

#### ۲-۹-۴ بررسی نقش غلظت محلول در فرآیند جداسازی نانوسیم

غلظت محلول هیدروکسیدسدیم نیز یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جداسازی نانوسیم می‌باشد. در سه آزمایش تحت شرایط مشابه آزمایش‌های قبل تاثیر ارتعاش و حرارت مورد بررسی قرار گرفته است. در این مرحله غلظت محلول هیدروکسیدسدیم را از 0.2 wt % به 2 wt% افزایش می‌دهیم.

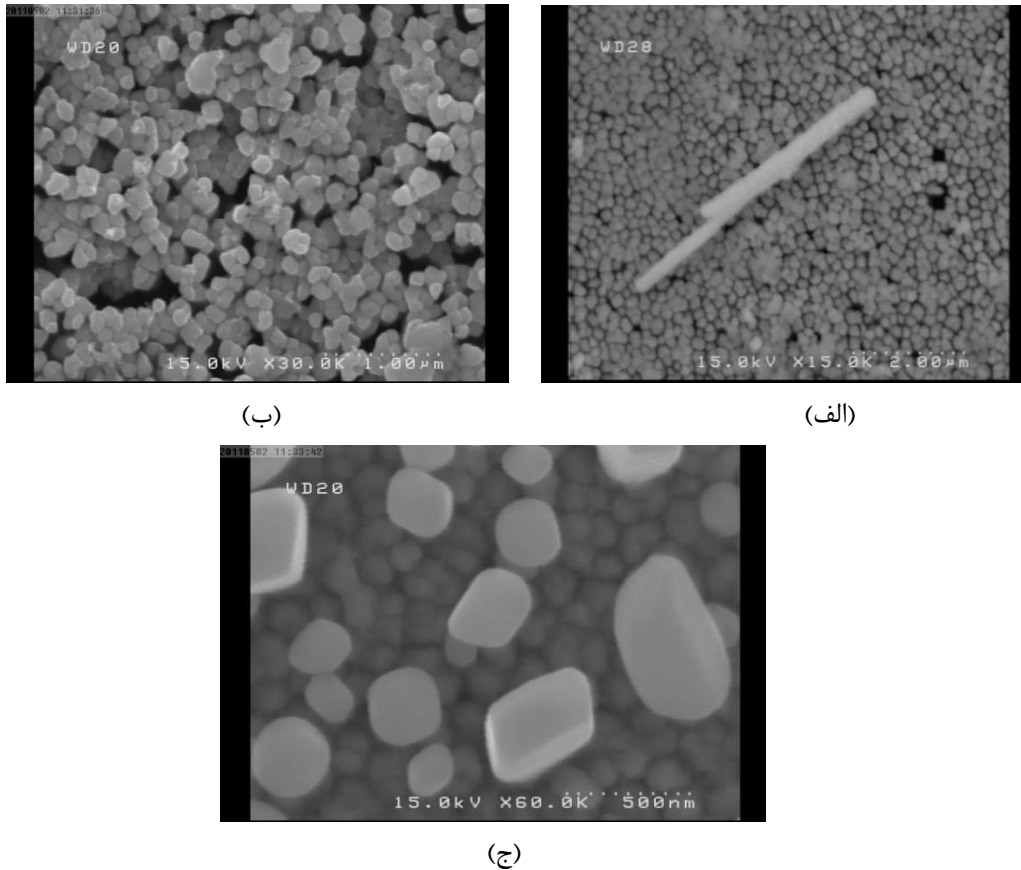
a- بخشی از ماده اولیه را برداشته و بدون استفاده از اسید و یا روش مکانیکی نمونه را درون محلول تهیه شده قرار می‌دهیم. در این آزمایش فقط از لرزش کمک می‌گیریم و ظرف را حرارت نمی‌دهیم. آزمایش در دمای اتاق انجام می‌شود. هرچند که لرزش نمونه باعث کمی افزایش دمای ظرف می‌شود. نمونه به مدت سی دقیقه درون التراسون قرار داده می‌شود سپس نمونه با آب مقطر دوبار تقطیر شده شسته می‌شود (مشابه شرایط آزمایش T2 تنها تفاوت غلظت محلول هیدروکسیدسدیم است).

b- شرایط آزمایش مانند آزمایش a می‌باشد با این تفاوت که مدت زمان قرارگرفتن نمونه درون التراسون یک ساعت می‌باشد. در حقیقت نقش زمان خوردگی در این دو آزمایش بررسی می‌شود (مشابه شرایط آزمایش T5 تنها تفاوت غلظت محلول هیدروکسیدسدیم است).

c- به آرامی با پنبه آغشته به اسیدکلریدریک نمونه را پولیش می‌دهیم و سپس درون محلول هیدروکسیدسدیم تهیه شده می‌گذاریم. در این آزمایش از لرزش و حرارت استفاده می‌کنیم. ظرف را ۱۰ دقیقه درون التراسون می‌گذاریم و بعد تا ۵۰ درجه حرارت می‌دهیم و دوباره ۱۰ دقیقه لرزش و ۵۰ درجه حرارت و سپس ۱۰ دقیقه لرزش. در پایان محلول را با آب مقطر دوبار تقطیر شده رقیق کرده و نانوسیم‌ها را با آب مقطر شستشو می‌دهیم. پارامتر مهم در این آزمایش

غلظت محلول می‌باشد زیرا در نمونه‌ها جداسازی شده قبلی نیز از فرآیند لرزش و حرارت و برداشتن لایه ایندیم به کمک اسید کلریدریک استفاده کرده‌ایم.

نتیجه آنالیز FE-SEM نمونه‌هایی که در آزمایش‌های متفاوت جداسازی شده است در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۵ تصویر FE-SEM نمونه‌های مربوط به آزمایش (الف) a، (ب) b و (ج) c.

از روی تصاویر FE-SEM می‌توان استنباط کرد که غلظت بیشتر محلول هیدروکسید سدیم سبب می‌شود، قالب آلومینا در مدت زمان کوتاه‌تری نسبت به آزمایشات قبل حذف شود به طوری که پس از نیم ساعت تحت ارتعاش قالب آلومینا به طور کامل حذف شد در حالی که اگر غلظت محلول مورد استفاده 0.2 wt% بود؛ حتی پس از یک ساعت نیز قالب حل نمی‌شد (آزمایش T5). مدت زمان بیشتر استفاده از ارتعاش در فرآیند جداسازی تاثیر ندارد. در آزمایش b که یک ساعت تحت ارتعاش قرار گرفته است نیز قالب به طور کامل حذف شده است. نمونه مربوط به آزمایش c از نانوسیم‌های

سنتز شده در شرایط خلاء استفاده شده است که نمونه به علت کافی نبودن خلاء در طی آزمایش اکسید شده است. اما وجود یا عدم وجود اکسیژن در نمونه تاثیری روی فرآیند حذف قالب آلومینا ندارد. در نمونه C نیز قالب آلومینا به طور کامل با محلول 2 wt% NaOH در شرایط لرزش و حرارت-دهی حذف شده است. در نمونه‌های آرایه‌ای (نمونه‌های موجود در جدول ۴-۴)، قالب آلومینا توسط محلول 0.2 wt% هیدروکسید سدیم در شرایط مشابه حرارت و لرزش حذف شده است. با توجه به این که هیدروکسید سدیم باز قوی می‌باشد، لذا به جهت مسائل ایمنی استفاده از محلول 0.2 wt% ترجیح داده می‌شود.

از آزمایشات انجام شده در این بخش به این نتیجه می‌رسیم که برای حذف قالب آلومینا و تهیه آرایه-ای از نانوسیم‌ها می‌توان به یکی از روش‌های زیر عمل نمود.

۱- محلول 0.2 wt% هیدروکسید سدیم- ۱۰ دقیقه ارتعاش- ۶۰ درجه گرما- ۱۰ دقیقه ارتعاش- ۶۰ درجه گرما- ۱۰ دقیقه جداسازی نمونه (D1).

۲- محلول 0.2 wt% هیدروکسید سدیم- یک ساعت در دمای ۳۵-۵۰ درجه (آزمایش T6).

۲- محلول 2 wt% هیدروکسید سدیم- نیم ساعت تحت ارتعاش (آزمایش a).

# فصل پنجم

## اصلاح عملکرد قطعات الکترو لومینسانس

### با استفاده از نانو مواد

## مقدمه

قطعات الکترو لومینسانس شامل فیلم‌های نازک الکترو لومینسانس و پودرهای الکترو لومینسانس است. ایده اصلی این پایان نامه اصلاح عملکرد قطعات الکترو لومینسانس با استفاده از نانومواد می‌باشد. برای اصلاح عملکرد قطعه دو ایده متفاوت وجود دارد: استفاده از نانومواد (نانوپودرها و نانوسیم‌های فلزی) جهت افزایش میدان اعمال شده به قطعه و استفاده از ماده فعال در ابعاد نانو. بر این اساس می‌توان قطعات الکترو لومینسانس را به صورت پودری و یا با استفاده از فیلم نازک سنتز نمود. محاسبات و شبیه‌سازی‌های کامپیوتری و نتایج تجربی حاصل از استفاده از نانوپودرها یا نانوسیم‌های فلزی در قطعات الکترو لومینسانس پودری نشان داده است که بکارگیری نانوذرات در این قطعات روی بازده نوری قطعه تاثیر بسزایی دارد و اندازه نانوذرات نقش مهمی در بازده نور گسیلی از و پتانسیل عملکرد قطعه دارد [۱۸۵]. در این فصل ایده دوم که استفاده مستقیم از مواد فعال با ساختار نانو در قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم نازک است مورد تحقیق و بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور در بخش دوم پروژه به رشد فیلم‌های نازک اکسیدروی، سولفیدروی و سولفیدروی آلایش یافته با منگنز به روش‌های تبخیر حرارتی و اسپری پرداختیم و این لایه‌ها به عنوان ماده فعال در ساخت قطعات الکترو لومینسانس استفاده شد. تصاویر FE-SEM موجود ساختار نانویی فیلم‌های رشد یافته به روش اسپری را تایید می‌کند.

قطعات الکترو لومینسانس تهیه شده، شامل زیر لایه شیشه- لایه شفاف ITO- ماده فعال- دی‌الکتریک- الکتروود می‌باشد.

## ۵-۱ آماده سازی نمونه‌ها قبل از لایه نشانی ماده فعال

### ۵-۱-۱ آماده سازی زیر لایه :

آماده سازی سطح بستر یکی از مراحل مهم در هر نوع روش لایه نشانی و مراحل شکل گیری هسته و فصل مشترک‌های سطوح می‌باشد.



قبل از شروع لایه‌نشانی باید زیر لایه‌ها آماده و تمیز شوند زیرا وجود هر گونه آلودگی در سطح زیر لایه می‌تواند نتیجه کار را کاملاً خراب کند. تمیز بودن سطح نمونه‌ها تاثیر بسیاری بر چسبندگی لایه‌ها دارد. معمولاً برای شستن زیرلایه‌ها از استون، اتانول استفاده می‌شود و نمونه‌ها را درون التراسون قرار می‌دهیم. پس از شستشو با گاز نیتروژن زیرلایه‌ها را خشک می‌کنیم تا در حد امکان از روی سطح زیرلایه، آلودگی‌ها پاک شود.

### ۵-۱-۲ لایه‌نشانی آلومینیوم به روش تبخیر حرارتی

ابتدا زیرلایه‌های مورد استفاده را به طور دقیق به کمک استون و آب مقطر درون التراسون به مدت ۵ دقیقه شستشو داده و سپس با گاز نیتروژن خشک کرده، محفظه تبخیر، الکترودهای موجود و شیشه محفظه را با استون به طور کامل شستشو می‌دهیم. برای این که هوابندی محفظه کامل شود، قبل از قراردادن شیشه محفظه، روی واشر پلاستیکی را با مقداری گریس خلاء پوشش می‌دهیم. مقداری از پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹٪ را درون بوته تنگستن قرارداده و بوته را بین الکترودهای آلومینیومی قرار داده و ثابت می‌کنیم. زیرلایه‌ها را در نگهدارنده مناسب تعبیه کرده و در فاصله ۱۵ سانتی‌متری از بوته قرار می‌دهیم. محفظه شیشه‌ای را با احتیاط در جای خود می‌گذاریم و با قراردادن درپوش محفظه، هوابندی سیستم کامل می‌شود. پمپ مکانیکی را روشن کرده پس از اینکه خلاء مسیر اولیه و پشتیبان به مقدار  $4 \times 10^{-2}$  torr رسید، پمپ جت بخار را روشن نموده (البته پمپ مکانیکی تا پایان کار روشن مانده و پشت پمپ جت بخار را خلاء می‌کند و به عنوان پشتیبان پمپ جت بخار عمل می‌کند) برای جلوگیری از داغ شدن روغن پمپ جت بخار، اطراف پمپ را با آب سرد خنک نگه می‌دارند. شیرآب پمپ جت بخار را باز می‌کنیم. پس از این که خلاء محفظه به کمک پمپ مکانیکی و جت بخار به حدود  $2 \times 10^{-5}$  mbar رسید، با افزایش جریان بوته، آلومینیوم گرم می‌شود در جریان ۱۳۲ آمپر ماده تبخیر شده و روی زیرلایه می‌نشیند، سپس جریان را صفر کرده پمپ جت بخار را خاموش کرده و پس از حدود نیم ساعت از پایان لایه‌نشانی، شیر آب خنک‌کننده را بسته، سیستم را هوادهی کرده

(شیر هوادهی موجود در بدنه دستگاه را به آرامی باز کرده تا فشار داخل محفظه به فشار اتمسفر برسد و خلاء شکسته شود) شیشه محفظه را برداشته و لایه‌ها را برمی‌داریم و درون ظرف مخصوص نگهداری می‌کنیم تا در ساخت قطعه الکترو لومینسانس به عنوان الکتروود استفاده کنیم (توضیح کامل سیستم تبخیر حرارتی در پیوست آمده است).

## ۵-۲ لایه‌نشانی ماده فعال به صورت فیلم نازک

### ۵-۲-۱ لایه‌نشانی فیلم نازک سولفیدروی به روش تبخیر حرارتی

سولفیدروی نیم رسانای گروه ۶-۲ با گاف نواری  $3/6$  الکترون ولت است که دارای کاربردهای اپتیکی و لومینسانس فراوان می‌باشد. سولفیدروی نسبت به رطوبت و اکسیژن حساس بوده، لذا فرآیند رشد و سنتز این ماده باید در محیط عاری از اکسیژن و رطوبت صورت پذیرد. این ماده در دمای ذوب بسیار فرار است و در صورت استفاده از بوتله‌های مولیبدن معمولی، هنگامی که جریان اعمالی زیاد می‌شود و بوتله گرم می‌شود، قبل از این که فرآیند تبخیر شروع شود؛ سولفیدروی از درون بوتله به بیرون از آن می‌ریزد و امکان لایه‌نشانی در بوتله معمولی وجود ندارد. برای حل این مشکل بوتله مولیبدن درپوش‌دار طراحی و توسط جهاد دانشگاهی شریف ساخته شد. برای جلوگیری از ریزش ماده روی درب بوتله تعدادی روزنه کوچک تعبیه شده که ماده به آرامی و با آهنگ کم تبخیر شود. در حقیقت برای سولفیدروی و اکسیدروی تبخیر به طور آبی رخ نمی‌دهد بلکه طی چند مرحله جریان اعمال شده را افزایش می‌دهیم و در برخی از جریانات به مدت ۱۰-۵ دقیقه جریان ثابت نگه‌داشته می‌شود.

زیرلایه‌های ITO را به مدت ۵ دقیقه در محلولی از استون و آب مقطر در داخل التراسون قرار داده و سپس با گاز نیتروژن خشک کرده، مقدار  $0/3$  گرم از پودر سولفیدروی آرایش یافته با مس (نور گسیلی سبز) را درون بوتله درپوش‌دار مولیبدن قرار داده و سیستم تبخیر را همان طور که در قسمت لایه‌نشانی آلومینیوم شرح داده شد، آماده کرده و روشن می‌کنیم. زیرلایه مورد استفاده ITO می‌باشد

وقتی مقدار خلاء محفظه به حدود  $1.8 \times 10^{-5}$  mbar رسید، به آرامی جریان داده می‌شود؛ آهنگ افزایش جریان و مدت زمانی که جریان ثابت نگه‌داشته می‌شود، در جدول ۵-۱ آمده است.

جدول ۵-۱ مدت زمان و جریان لایه‌نشانی سولفیدروی

مدت زمان ثابت نگه‌داشتن جریان (دقیقه)	جریان (آمپر)
۵	۵۰
۱۵	۹۰
۱۵	۱۱۰
۱۵	۱۲۰
۱۵	۱۳۵

پس از اتمام فرآیند تبخیر، جریان را به آرامی کاهش می‌دهیم. نمونه‌های سنتز شده به این روش را با E کدگذاری می‌کنیم. آنالیز ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها در ادامه خواهد آمد.

### ۵-۲-۲ لایه‌نشانی فیلم نازک اکسیدروی به روش تبخیر حرارتی

اکسیدروی یک نیم‌رسانای شفاف گروه ۶-۲ با گاف انرژی مستقیم می‌باشد (گاف انرژی ۳/۳۶ الکترون ولت در دمای اتاق) و دارای ساختارهای ورتزایت، زینک بلند و سنگ نمک است که ساختار ورتزایت پایدارترین ساختار مشاهده شده در طبیعت می‌باشد.

زیرلایه‌های ITO و شیشه را به مدت ۵ دقیقه در محلولی از استون و آب مقطر در داخل التراسون قرار داده و سپس با گاز نیتروژن خشک کرده، مقدار  $0.08$  گرم از پودر اکسیدروی را درون بوتله درپوش‌دار مولیبدن قرار داده و سیستم تبخیر را همان‌طور که در قسمت لایه‌نشانی آلومینیوم شرح داده شد، آماده کرده و روشن می‌کنیم. وقتی مقدار خلاء محفظه به  $2 \times 10^{-5}$  mbar رسید، به آرامی جریان داده می‌شود. آهنگ افزایش جریان و مدت زمانی که جریان ثابت نگه‌داشته می‌شود، در جدول ۵-۲ آمده است.

جدول ۲-۵ مدت زمان و جریان لایه‌نشانی اکسیدروی

مدت زمان ثابت نگه‌داشتن جریان (دقیقه)	جریان (آمپر)
۵	۵۰
۱۰	۹۰
۵	۵۰

آهنگ تبخیر اکسیدروی نسبت به سولفیدروی بیشتر بوده و به همین دلیل در جریان کمتری (۹۰آمپر) ماده تبخیرشده و روی زیرلایه می‌نشیند. نمونه‌های لایه‌نشانی شده به این روش را با سری F نشان می‌دهیم. نمونه F1 روی زیرلایه شیشه و نمونه F2 روی زیرلایه ITO رشد یافته است.

### ۲-۳-۵ لایه‌نشانی فیلم نازک سولفیدروی به روش اسپری

مواد مورد نیاز برای لایه‌نشانی سولفیدروی، کلریدروی و تیئوره می‌باشد. محلول ۰/۱ مولار از کلریدروی و ۰/۱ مولار از تیئوره تهیه می‌کنیم. حلال‌های استفاده شده آب مقطر دوبار تقطیرشده و متانول به نسبت ۱:۳ است. زیرلایه‌های شیشه و ITO را پس از آماده‌سازی روی هیتر قرارداده و دمای هیتر را روی ۴۰۰ درجه تنظیم می‌کنیم. روی ITO که به منظور ساخت قطعه الکترولومینسانس استفاده می‌شود به اندازه ۰/۴ سانتی‌متر فویل آلومینیوم می‌گذاریم تا در آن قسمت لایه‌نشانی نشود و بعداً در ساخت قطعه الکترولومینسانس، به عنوان الکترود استفاده شود. آهنگ شارش محلول 5ml/min تنظیم می‌شود و فاصله نازل تا زیرلایه ۳۵ سانتی‌متر می‌باشد (طرز کار سیستم اسپری در پیوست آمده است). مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول را روی زیرلایه‌ها اسپری می‌کنیم. پس از اتمام لایه‌نشانی هیتر را خاموش می‌کنیم و وقتی که دما به دمای اتاق رسید، زیرلایه‌ها را برمی‌داریم. برای جلوگیری از آلوده‌شدن فیلم نازک، سیستم اسپری را قبل و بعد از هر سری لایه‌نشانی با استون و اتانول تمیز می‌کنیم.

نمونه‌های رشد یافته به این روش با سری G مشخص می‌شود در شرایط یکسانی لایه‌نشانی شده اند، اما روی زیرلایه‌های متفاوت. نمونه G1 روی زیرلایه شیشه و نمونه G2 روی زیرلایه ITO لایه‌نشانی شده است.

#### ۵-۲-۴ لایه‌نشانی فیلم نازک اکسیدروی به روش اسپری

مواد لازم برای لایه‌نشانی اکسیدروی به روش اسپری استات‌روی دوآبه، متانول و آب مقطر دوبار تقطیرشده می‌باشد. محلول ۰/۲ مولار استات‌روی را تهیه می‌کنیم. حلال‌های مورد استفاده آب مقطر دوبار تقطیرشده و متانول به نسبت ۷:۳ است. زیرلایه‌های شیشه و ITO را پس از آماده‌سازی روی هیتر قراردادده و دمای هیتر را روی ۴۰۰ درجه تنظیم می‌کنیم. روی ITO که به منظور ساخت قطعه الکترولومینسانس استفاده می‌شود به اندازه ۰/۴ سانتی‌متر فویل آلومینیوم می‌گذاریم تا در آن قسمت لایه‌نشانی نشود و بعداً در ساخت قطعه، به عنوان الکتروود استفاده شود. آهنگ شارش محلول 5ml/min در نظر گرفته می‌شود و فاصله نازل تا زیرلایه ۳۵ سانتی‌متر می‌باشد. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول را روی زیرلایه‌ها اسپری می‌کنیم. پس از اتمام لایه‌نشانی هیتر را خاموش می‌کنیم و وقتی که دما به دمای اتاق رسید، زیرلایه‌ها را برمی‌داریم.

نمونه‌های رشد یافته به این روش با سری H مشخص می‌شود در شرایط یکسانی لایه‌نشانی شده اند، اما روی زیرلایه‌های متفاوت. نمونه H1 روی زیرلایه شیشه و نمونه H2 روی زیرلایه ITO لایه‌نشانی شده است.

#### ۵-۲-۵ لایه‌نشانی فیلم نازک سولفیدروی آلایش یافته با منگنز به روش اسپری

سولفیدروی به تنهایی خاصیت الکترولومینسانس ندارد، اما با اضافه کردن ناخالصی به صورت آلایش می‌توان از سولفیدروی خاصیت الکترولومینسانس گرفت. مشهورترین عنصر آلاینده منگنز می‌باشد. برای رشد لایه سولفیدروی آلایش یافته با منگنز به روش اسپری از استات منگنز یا کلریدمنگنز به

همراه کلریدروی و تیئوره استفاده می‌کنیم. درصدزیاد ناخالصی سبب افت شدت ترکیب شده و بازده لومینسانس را کاهش می‌دهد. در لایه رشد یافته ۲ درصد وزنی منگنز داخل لایه آلایش می‌دهیم. محلول ۰/۱ مولار کلریدروی و ۰/۱ مولار تیئوره تهیه کرده، و مقدار ۰/۰۵۷ گرم استات منگنز به آرامی داخل محلول تهیه شده، می‌ریزیم تا حل شود. شرایط رشد همان شرایط رشد لایه سولفیدروی می‌باشد جز آهنگ شارش محلول که در این لایه‌نشانی 10 ml/min بود. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول را روی زیرلایه‌ها اسپری می‌کنیم. پس از اتمام لایه‌نشانی هیتر را خاموش می‌کنیم و وقتی که دما به دمای اتاق رسید، زیرلایه‌ها را برمی‌داریم.

نمونه‌های رشد یافته به این روش با سری I مشخص می‌شود در شرایط یکسانی لایه‌نشانی شده اند، اما روی زیرلایه‌های متفاوت. نمونه I1 روی زیرلایه شیشه و نمونه I2 روی زیرلایه ITO لایه‌نشانی شده است.

### ۳-۵ آنالیز ساختاری نمونه‌های سنتز شده

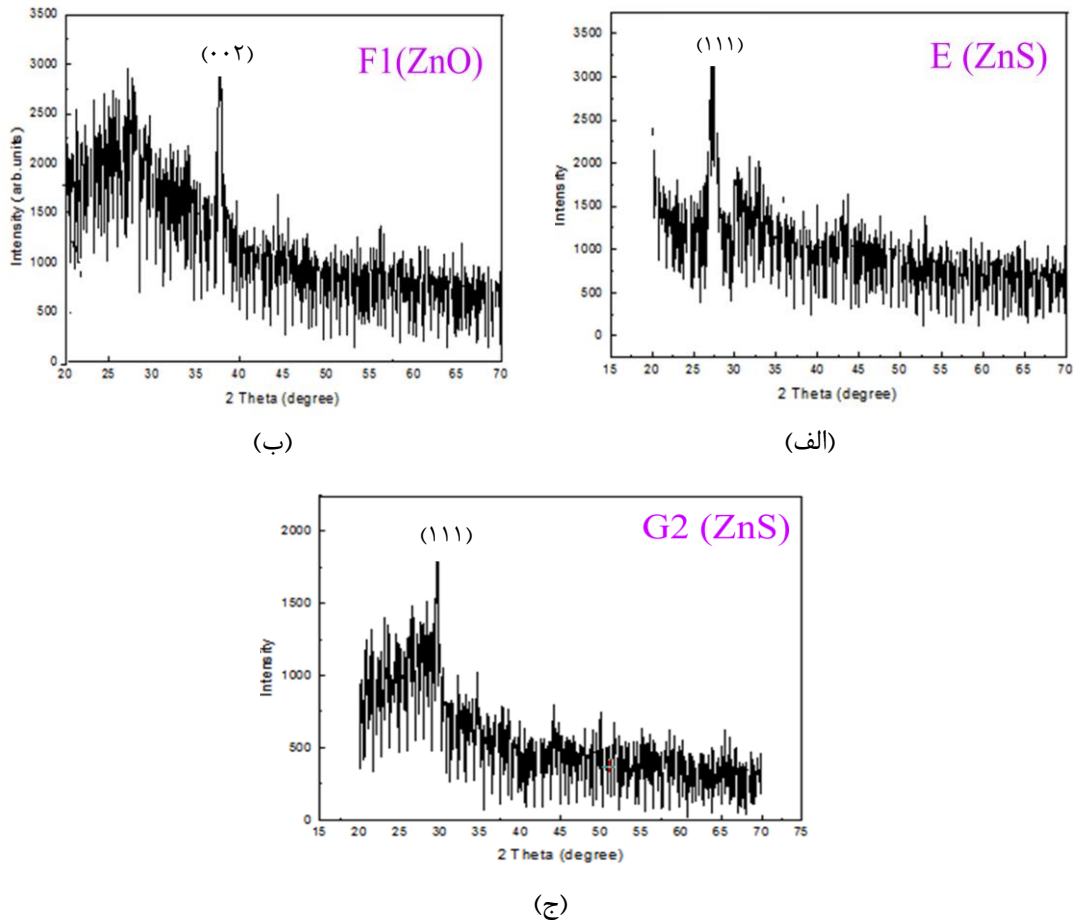
نمونه‌های لایه‌نشانی شده به صورتی که در جدول ۳-۵ آورده شده است، کدگذاری شده است.

جدول ۳-۵ معرفی نمونه های لایه‌نشانی شده.

کد نمونه	نام ماده	زیرلایه	روش لایه نشانی
E	ZnS	ITO	تبخیر حرارتی
F1	ZnO	glass	تبخیر حرارتی
F2	ZnO	ITO	تبخیر حرارتی
G1	ZnS	glass	اسپری
G2	ZnS	ITO	اسپری
H1	ZnO	glass	اسپری
H2	ZnO	ITO	اسپری
I1	ZnS:Mn	glass	اسپری
I2	ZnS:Mn	ITO	اسپری

### ۵-۳-۱ آنالیز XRD

پس از لایه‌نشانی لایه‌های نازک، ساختار فیلم به وسیله پراش اشعه X بررسی شد. تصویر XRD نمونه‌های E-H در شکل ۵-۱ آورده شده است.



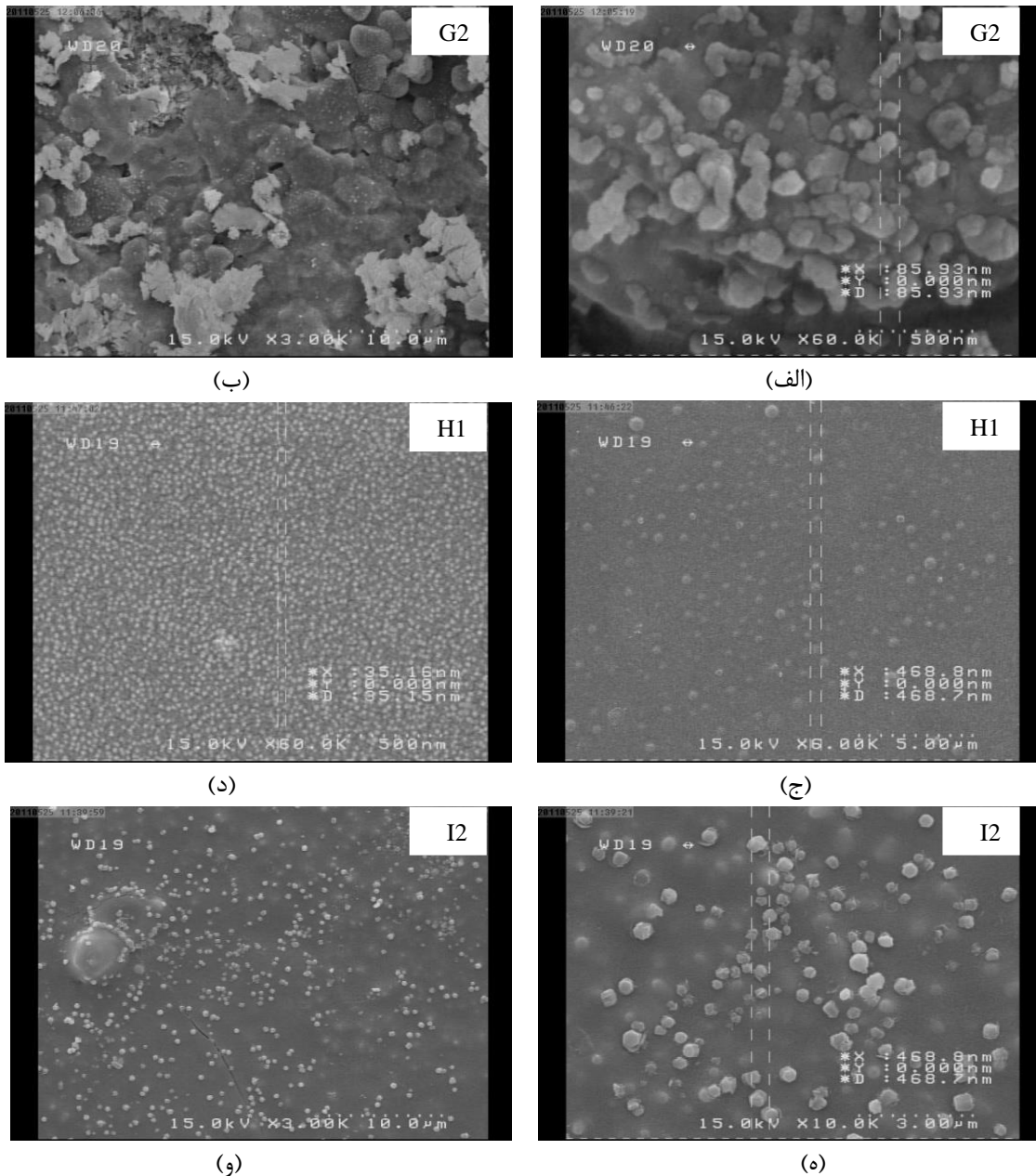
شکل ۵-۱ تصویر XRD نمونه (الف) E، (ب) F1، (ج) G2.

وجود نویز در تصاویر XRD نمونه‌ها نشان‌دهنده این است که ساختار لایه‌ها تک کریستال نمی‌باشد اما در بخش‌هایی از نمونه ساختار تک کریستال تشکیل شده است. پیک اصلی نمونه E (سولفیدروی به روش تبخیر حرارتی) در تقریباً ۲۹ درجه مشاهده می‌شود که منطبق بر ساختار مکعبی در راستای ترجیحی (۱۱۱) است و پیک اصلی نمونه F1 (اکسیدروی به روش تبخیر حرارتی) در ۳۴ درجه مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار هگزاگونال ماده در راستای ترجیحی (۰۰۲) می‌باشد.

## ۵-۳-۲ آنالیز FE-SEM

برای بررسی ساختار نمونه‌های لایه‌نشانی شده از تصویربرداری FE-SEM استفاده می‌کنیم.

شکل ۲-۵ تصاویر FE-SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵ تصاویر FE-SEM نمونه‌های G2 (الف، ب)، H1 (ج، د) و نمونه I2 (ه، و).

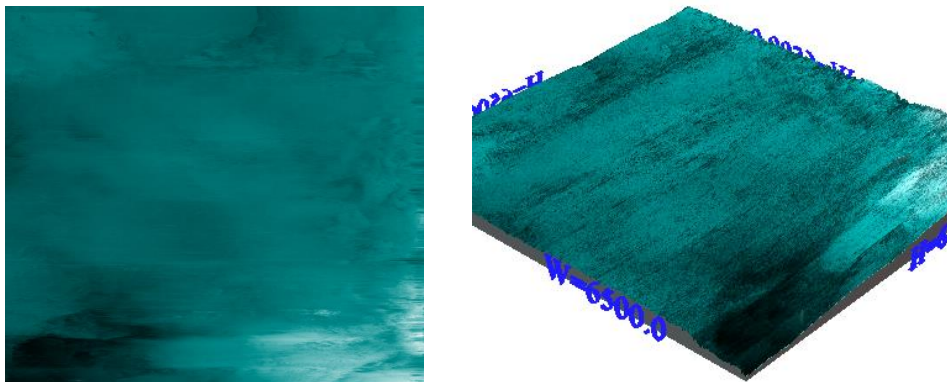
همان طور که در تصاویر FE-SEM دیده می‌شود در سطح فیلم‌های نازک ساختار نانویی تشکیل شده است در نمونه G نانوساختارها از نظر اندازه دارای پراکندگی می‌باشد. در نمونه H نانوساختارها به طور

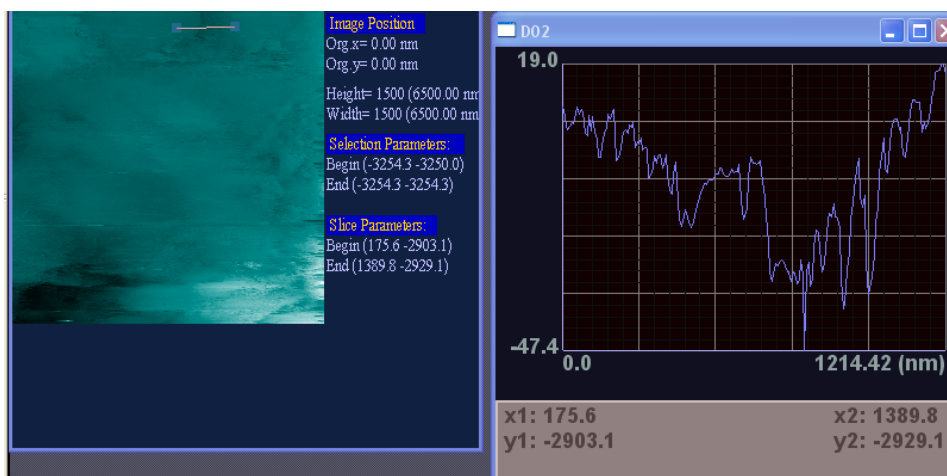


یکنواخت در محدوده زیاد شکل گرفته‌اند. در نمونه I نیز نانو ساختارها شکل گرفته است. اما چگالی سطحی نانوذرات کمتر می‌باشد. آهنگ شارش در روش اسپری یک پارامتر مهم در تشکیل فیلم می‌باشد. در نمونه I آهنگ شارش محلول نسبت به نمونه‌های G و H بیشتر بوده است و بنابراین سبب تشکیل نانو ساختارها به طور پراکنده شده است. به روش اسپری توانستیم نانو ساختارهای سولفیدروی، اکسیدروی و سولفیدروی آلایش یافته با منگنز را به دست آوریم و در مرحله بعد از این ساختارهای نانویی به عنوان ماده فعال در قطعات الکترو لومینسانس استفاده می‌کنیم.

### ۳-۳-۵ آنالیز STM

سطح نمونه‌ها و پستی و بلندی موجود در سطح نمونه را می‌توان به کمک STM بررسی نمود. شکل ۳-۵ تصویر STM سطح فیلم نمونه I2 را نشان می‌دهد. همان طور که در تصویر دیده می‌شود فیلم دارای سطح نسبتاً یکنواختی می‌باشد. برای مقایسه میزان ناهمواری در سطح نمونه، دو نقطه سطح فیلم انتخاب شده و میکروگراف آن به همراه مختصات هندسی نقاط مورد نظر رسم شده است.





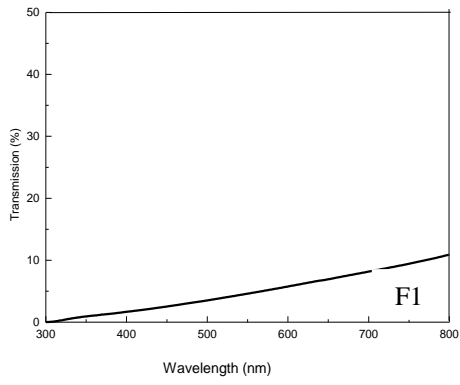
شکل ۳-۵ تصویر STM سطح نمونه I2.

## ۴-۵ آنالیز اپتیکی نمونه‌های سنتز شده

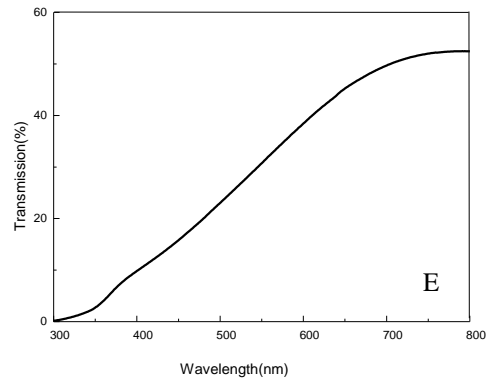
### ۱-۴-۵ طیف عبوری نمونه‌ها

برای بررسی شفافیت نمونه‌های لایه‌نشانی شده از طیف عبوری فیلم‌های نازک کمک می‌گیریم. طیف نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴-۵ آورده شده است.

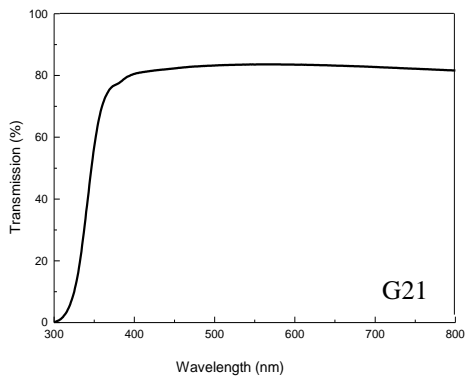
خواص اپتیکی نمونه‌ها به روش لایه‌نشانی بستگی دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های E و F1 که به روش تبخیر حرارتی لایه‌نشانی شده‌اند، عبور کمی نشان می‌دهند. سولفیدروی در دماهای بالا تغییر ساختار می‌دهد و با توجه به این که در روش تبخیر حرارتی دمای محفظه بسیار بالا می‌رود، لذا ساختار سولفیدروی تغییر کرده و خواص اپتیکی ماده تحت تاثیر قرار می‌گیرد به طوری که مقدار عبور در این ماده به شدت کاهش می‌یابد و از طرفی هیچ گونه خاصیت لومینسانس (بخش ۴-۵-۲) از خود نشان نمی‌دهد (در طیف فتولومینسانس ماده هیچ پیکی که نشان‌دهنده بازترکیب مراکز لومینسانس باشد، مشاهده نشد).



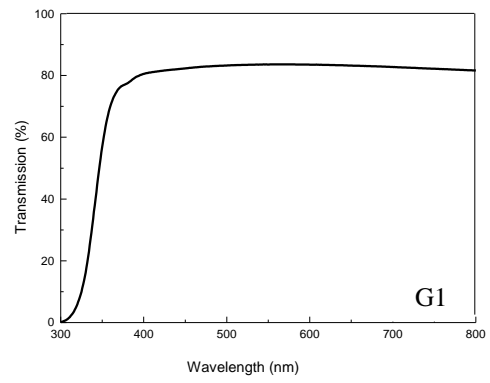
(ب)



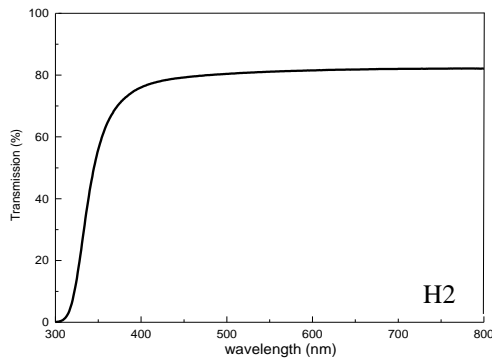
(الف)



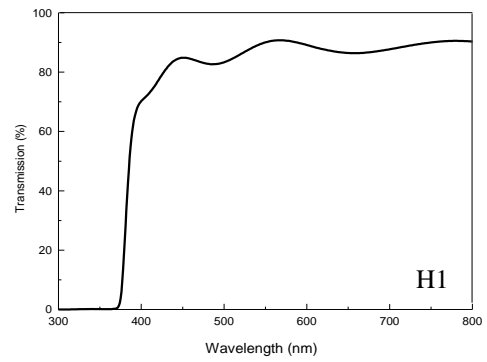
(د)



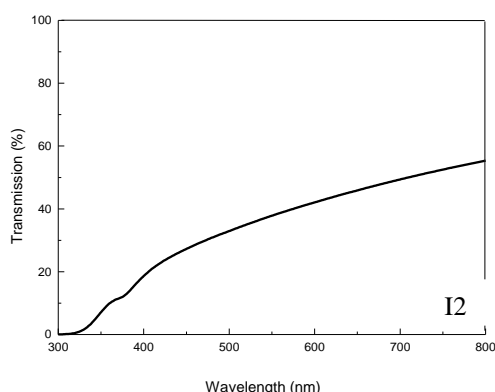
(ج)



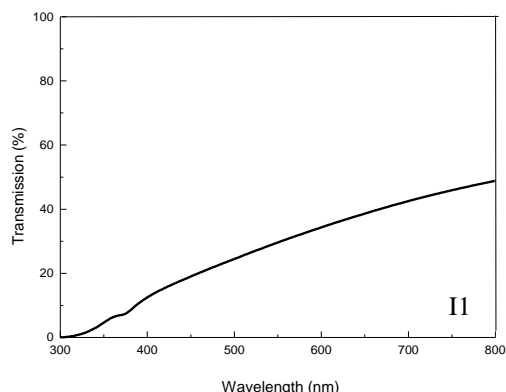
(و)



(هـ)



(ر)



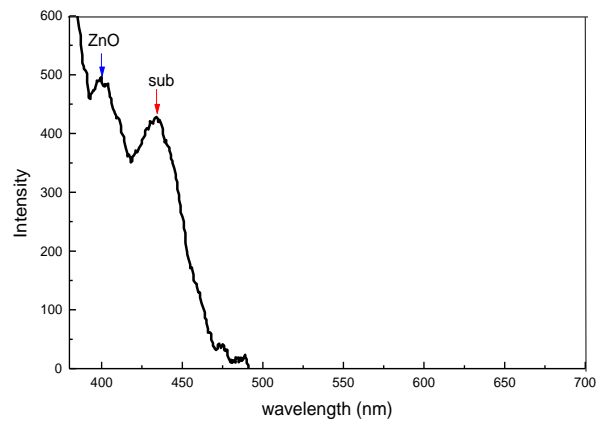
(ز)

شکل ۴-۵ طیف عبوری از نمونه‌های (الف) E، (ب) F1، (ج) G1، (د) G2، (ه) H1، (و) H2، (ز) I1 و (ر) I2.

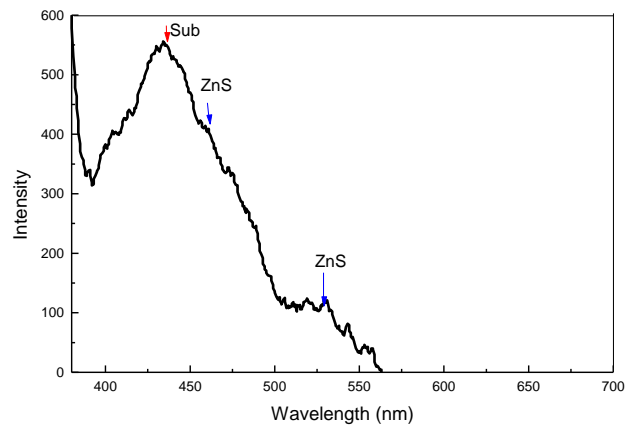
فیلم‌های لایه‌نشانی شده به روش اسپری دارای ظاهر شفاف می‌باشند و طیف عبوری این نمونه‌ها (G1, G2, H1, H2, I1, I2) نیز عبور بسیار خوبی را در ناحیه مرئی نشان می‌دهد. البته در نمونه‌های سری I به دلیل وجود آرایش منگنز در نمونه، ظاهر نمونه کمی تیره بود و این فیلم نسبت به نمونه‌های G و H عبور کمتری را نشان می‌دهد.

#### ۲-۴-۵ طیف فتولومینسانس (PL)

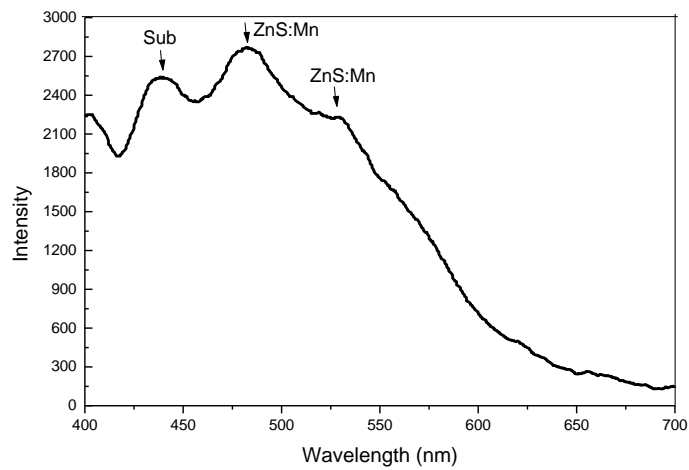
یکی از خواص اپتیکی مهم، خاصیت فتولومینسانس می‌باشد. در پدیده فتولومینسانس با اعمال تابش الکترومغناطیسی به نمونه، ماده تحریک شده و زوج الکترون-حفره آزاد یا اکسیتون به وجود می‌آید که باز ترکیب تابشی این حامل‌ها فتولومینسانس را به وجود می‌آورند. برای فتولومینسانس نمونه‌ها از لامپ زنون با طول موج ۳۵۵ نانومتر استفاده شده است. به دلیل اهمیت ناحیه مرئی در قطعات الکترومغناطیسی، پیک‌های گسیلی در این ناحیه مورد مطالعه قرار می‌گیرد. شکل ۵-۵ طیف فتولومینسانس برخی از لایه‌های سنتز شده به روش تبخیر حرارتی و اسپری را نشان می‌دهد. پیک گسیلی مربوط به زیرلایه روی طیف مشخص شده است. سایر پیک‌ها مربوط به لایه نازک مورد نظر می‌باشد.



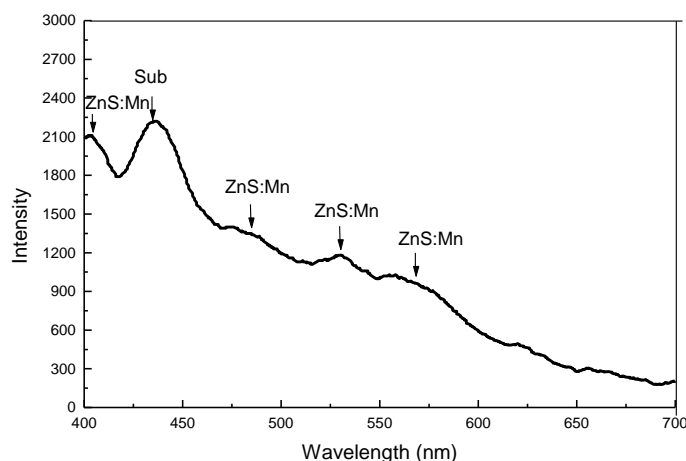
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۵-۵ طیف فتولومینسانس نمونه F1 (الف)، G1 (ب)، II (ج) و I2 (د)

همان طور که مشاهده می‌شود نمونه F1 پیک گسیلی شدید در ناحیه ۴۰۰ nm دارد و نمونه G1 دو پیک در طول موج ۴۷۰ nm و حدود ۵۲۵ nm دارد که نشان‌دهنده رنگ گسیلی در ناحیه آبی و سبز طیف مرئی می‌باشد. با وارد کردن آلاینش به شبکه سولفیدروی (نمونه‌های سری I) به دلیل افزایش تعداد مراکز باز ترکیب لومینسانس، تعداد پیک‌های بیشتری مشاهده می‌شود و شدت پیک‌های گسیلی نسبت به سولفیدروی بدون آلاینش چند برابر شده است (حدود ۵ برابر در بعضی طول موج‌ها). نمونه II پیک گسیلی شدید در طول موج ۴۴۸ nm و ۵۳۰ nm دارد که منطبق با رنگ گسیلی آبی و سبز می‌باشد اما دامنه طیف تا طول موج‌های بلندتر (رنگ زرد و نارنجی) نیز گسترش یافته است. این گسترش پیک در ناحیه زرد برای نمونه I2 واضح‌تر می‌باشد. پیک‌های گسیلی متفاوت در سولفیدروی آلاینش یافته با منگنز (نمونه سری I)، مرتبط با باز ترکیب مراکز لومینسانس منگنز می‌باشد. رنگ گسیلی از منگنز به شبکه میزبان بستگی دارد. یون منگنز عدد کئوردیناسیون ۴ و ۸ می‌باشد. هنگامی که منگنز در میدان قطبشی ضعیف قرار بگیرد (عدد کئوردیناسیون ۴) گذارهایی با انرژی بیشتر خواهد داشت و بنابراین رنگ گسیلی به طرف آبی در طیف مرئی انتقال می‌یابد. وقتی که یون

منگنز در میدان قطبشی قوی قرار بگیرد (عدد کثوردیناسیون ۸)، گذاری با انرژی کم دارد و در نتیجه رنگ گسیلی در طیف مرئی به سمت طول موجهای بلندتر رنگ قرمز انتقال می‌یابد [۱۰].

## ۵-۵ ساخت قطعه EL به کمک فیلم‌های نازک لایه‌نشانی شده

سابقه پدیده الکترولومینسانس بیش از یک قرن است. اما طی دهه‌های اخیر به طور گسترده از پدیده الکترولومینسانس و قطعاتی که براین اساس کار می‌کند، استفاده می‌شود در این قطعات با اعمال میدان الکتریکی به قطعه، نور گسیل می‌شود. اگر به جای اعمال میدان الکتریکی، از یک تابش الکترومغناطیسی (لامپ UV یا لیزر) استفاده کنیم پدیده فتولومینسانس را خواهیم داشت. قطعات الکترولومینسانس مورد استفاده شامل فیلم‌های نازک و مواد پودری می‌باشد. از سولفیدروی به عنوان ماده فعال در قطعات الکترولومینسانس استفاده می‌شود زیرا ZnS جز موادی است که بهترین بازده لومینسانس را دارد.

قطعات الکترولومینسانس به طور کلی شامل یک زیرلایه- الکتروشفاف (ITO) -دی‌الکتریک- لایه فعال- دی‌الکتریک- الکتروود دیگر (آلومینیوم یا ITO) می‌باشد. البته برای سادگی ساختار قطعه در بسیاری از موارد یکی از دی‌الکتریک‌ها در ساختار قطعه حذف می‌شود.

### ۵-۵-۱ قطعه EL به کمک فیلم نازک سولفیدروی لایه‌نشانی شده به روش تبخیر حرارتی

سولفیدروی رشدیافته به روش تبخیر حرارتی روی زیرلایه ITO به عنوان ماده فعال در ساخت قطعه الکترولومینسانس استفاده می‌شود. به منظور استفاده از الکتروود ITO روی قسمتی از آنرا با فویل آلومینیوم می‌پوشانیم. ساختار قطعات ساخته شده بدین گونه است

(۱) زیرلایه شیشه- ITO- سولفیدروی- تیتانات باریم (دی‌الکتریک)- ITO

(۲) زیرلایه شیشه- ITO- سولفیدروی- تیتانات باریم (دی‌الکتریک)- الکتروود آلومینیوم





اعمال شده توسط نانوسیم تقویت شود و میدان قویتری در لایه فعال به وجود آید. اما با تقویت میدان باز هم از قطعه نور گسیل نشد.

تصویر نمونه‌ای از قطعه الکترولومینسانس ساخته شده به کمک فیلم نازک اکسیدروی در شکل ۵-۶ آورده شده است.



شکل ۵-۶ تصویر قطعه الکترولومینسانس شماره ۴

### ۵-۳-۵-۳ قطعه EL به کمک فیلم نازک سولفیدروی رشدیافته به روش اسپری

قطعات الکترولومینسانس که به کمک فیلم‌های نازک رشدیافته به روش تبخیرحرارتی تهیه شده بود، در فرکانس برق شهر خاصیت الکترولومینسانس از خود نشان ندادند. در مرحله بعد قطعات الکترولومینسانس را با استفاده از فیلم‌های نازک که به روش اسپری سنتز شده بود، ساختیم.

(۱) زیرلایه شیشه-ITO-سولفیدروی-تیتانات باریم (دی‌الکتریک)-ITO

(۲) زیرلایه شیشه-ITO-سولفیدروی-پلیمر (دی‌الکتریک)-ITO

با این که ساختارهای نانویی در لایه فعال تشکیل شده اما قطعات ساخته شده به کمک این فیلم نازک در فرکانس برق شهر و با اعمال ولتاژ تا ۳۰۰ ولت، خاصیت الکترولومینسانس از خود نشان ندادند. تصویر قطعات الکترولومینسانس شماره ۲ در شکل ۵-۷ آورده شده است.



شکل ۷-۵ تصویر قطعه الکتروکرومیک شماره ۲

### ۵-۵-۴ قطعه EL به کمک فیلم نازک اکسیدروی لایه‌نشانی شده به روش اسپری

(۱) زیرلایه شیشه-ITO-اکسیدروی-تیتانات باریم (دی‌الکتریک)-ITO

(۲) زیرلایه شیشه-ITO-اکسیدروی-پلیمر (دی‌الکتریک)-الکتروکرومیک آلومینیوم

این قطعات نیز خاصیت الکتروکرومیک از خود نشان ندادند. تصویر نمونه‌ای از قطعه الکتروکرومیک ساخته شده به کمک فیلم نازک اکسیدروی در شکل ۸-۵ آورده شده است.



شکل ۸-۵ تصویر قطعه الکتروکرومیک شماره ۲.

### ۵-۵-۵ قطعه EL به کمک فیلم نازک سولفیدروی آلایش یافته با منگنز

در این قطعه الکتروکرومیک از دولایه فیلم نازک سولفیدروی آلایش یافته با منگنز (۲درصدوزنی) استفاده شده است که بین آنها لایه‌ای دی‌الکتریک (پلیمر) قرار گرفته است. تاثیر خاصیت دولایه فیلم

و آرایش منگنز بررسی می‌شود. الکترودهای قطعه ITO می‌باشد. با وجود استفاده از دو لایه ماده فعال، از قطعات ساخته شده نوری در فرکانس برق شهر و ولتاژ اعمالی ۳۰۰ ولت گسیل نشد. نمونه‌ای از تصویر قطعه الکترولومینسانس ساخته شده به کمک فیلم نازک سولفیدروی آرایش یافته با منگنز در شکل ۵-۹ آورده شده است.



شکل ۵-۹ تصویر قطعه الکترولومینسانس ساخته شده به کمک فیلم نازک سولفیدروی آرایش یافته با منگنز

## ۵-۶ نمونه‌ای از قطعه پودری اصلاح شده با نانوسیم ایندیم

در قطعات الکترولومینسانس بر پایه مواد پودری، ماده فعال به صورت پودر استفاده می‌شود. سولفیدروی آرایش‌یافته با مس سبب گسیل نور سبز در این قطعات می‌شود. ساختار قطعه الکترولومینسانس پودری شامل زیرلایه شیشه -ITO- دی‌الکتریک (تیتانات باریم)- ماده فعال -الکتروده می‌باشد. از ITO نیز می‌توان به عنوان الکتروده بالایی استفاده کرد. برای اصلاح عملکرد قطعات الکترولومینسانس علاوه بر استفاده از نانوپودرهای فلزی [۸۵] می‌توان از نانوسیم‌های فلزی نیز استفاده کرد. نانوسیم روی ماده فعال و در تماس با الکتروده بالایی قرار داده می‌شود. در این صورت نانوسیم به عنوان نانوکاتد عمل کرده و سبب افزایش میدان محلی به وجود آمده در لایه فعال می‌شود و در نهایت بازده لومینسانس قطعه را افزایش می‌دهد. به منظور اصلاح عملکرد قطعه الکترولومینسانس پودری با ساختار زیرلایه شیشه -ITO- تیتانات باریم- سولفیدروی آرایش یافته با مس -ITO، قسمتی از نانوسیم ایندیم سنتز شده به روش تزریق

داغ تحت خلاء را بین لایه فعال و ITO قرار می‌دهیم. با اعمال ولتاژ به قطعه، مشاهده می‌شود که نور گسیل شده از قطعه در قسمتی که نانوسیم ایندیم قرار داده شده است دارای شدت بیشتری است. تصویر قطعه ساخته شده در شکل ۵-۱۰ نشان داده شده است. بدین ترتیب می‌توان با استفاده از نانوسیم ایندیم بازده نوری قطعه را افزایش داد.



شکل ۵-۱۰ قطعه الکترولومینسانس پودری اصلاح شده با نانوسیم ایندیم. همان طور که در شکل ملاحظه می‌گردد مقایسه ناحیه اصلاح شده با نانوسیم‌های ایندیم (در وسط قطعه) با نواحی دیگر که از نانوسیم‌های ایندیم استفاده نشده است، به وضوح میزان متفاوت نور گسیلی را نشان می‌دهد.

## ۵-۷ نتیجه گیری

در این پایان نامه نانوسیم‌های ایندیم به روش تزریق داغ تحت خلاء به طور موفقیت آمیز برای اولین بار در ایران رشد داده شد و جهت اصلاح عملکرد قطعات الکترولومینسانس پودری بکار گرفته شد. نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد که گسیل اپتیکی قطعات الکترولومینسانس پودری با بکارگیری نانوذرات یا نانوسیم‌های فلزی به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته و از طرفی ولتاژ اعمالی برای عملکرد این قطعات نیز کاهش می‌یابد که عملکرد مطلوب این قطعات را نشان می‌دهد.

روش دوم برای اصلاح عملکرد قطعات الکترولومینسانس بر پایه فیلم نازک. به کمک نانومواد، ایجاد نانوساختارها ناحیه فعال (به عنوان مثال نانوذرات ZnS) می‌باشد که با استفاده از تکنیک‌های تبخیر حرارتی و اسپری با موفقیت به انجام رسید و آنالیز ساختاری مواد فعال ZnO, ZnS, ZnS:Mn تشکیل نانوساختارهای این مواد را تایید می‌نماید ولی در عمل به علت نیاز به فرکانس بالا برای انجام

فرآیند الکترو لومینسانس در قطعات الکترو لومینسانس بر پایه فیلم نازک هزینه بکارگیری این قطعات در مقیاس صنعتی افزایش می یابد. بنابراین پیشنهاد ما استفاده از خاصیت فیولومینسانس مواد فعال مورد نظر با ساختارهای نانویی است و بکارگیری قطعات الکترو لومینسانس آنها در فرکانس های بالا (۲۰ kHz - ۵۰) توصیه می گردد. در فرکانس برق شهر قطعات الکترو لومینسانس پودری اصلاح شده با نانوذرات و نانوسیم های فلزی عملکرد بسیار خوبی را از خود نشان می دهند.

پوست

## ۱- ساختار ZnS

ZnS یک نیمرسانای گروه ۶-۲ با گاف انرژی غیرمستقیم 3.6eV است. که دارای دو نوع ساختار است: ساختار زینک بلند و ساختار هگزاگونال.

ساختار زینک بلند (Zinc-blende): دارای گاف انرژی 3.7eV می‌باشد و هر یون  $Zn^{2+}$  با چهار یون  $S^{2-}$  در ارتباط است (عدد کثوردیناسیون ۴ است) در ساختار چهاروجهی ZnS یک ساختار نسبتاً پایدار است اما باید نسبت به رطوبت حفظ شود زیرا وقتی میدان الکتریکی قوی اعمال شود، میدان آب را به یون‌های  $OH^-$  تجزیه می‌کند که ماده ZnS را آبدار (هیدرات) می‌کند. این ساختار در دمای پایین به وجود می‌آید. در دمای بالا ساختار هگزاگونال پدید می‌آید که دارای گاف نواری 3.6eV می‌باشد [۱۶].

ZnS از جمله موادی است که در لومینسانس استفاده می‌شود، زیرا ZnS بهترین بازده را در لومینسانس دارد و می‌توان ZnS را با مواد مختلف آرایش داد که بسته به نوع ماده آلاینده، رنگ نور گسیل شده، متفاوت است [۱۶].

## ۲- فیلم نازک ZnS

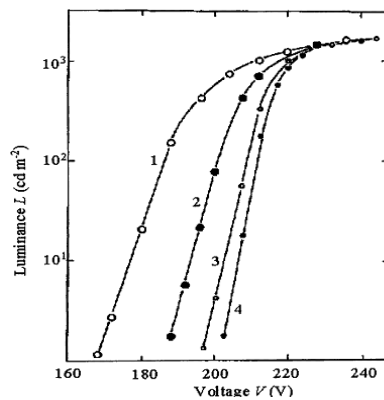
ماده فعال EL، ZnS:Mn را به صورت  $Mn_xZn_{1-x}S$  که x بین 0.005-0.02 است، نمایش می‌دهند. آرایش Mn باعث لومینسانس نور زرد می‌شود و یون‌های  $Mn^{2+}$  جایگزین یون‌های  $Zn^{2+}$  می‌شود. هر دو نوع یون دارای  $2+$  هستند و شعاع بار یونی یکسان دارند. (شعاع  $Zn^{2+}=0.74nm$  و شعاع  $Mn^{2+}=0.8 nm$  می‌باشد) و در یک ساختار چهاروجهی پیوند می‌یابد. Mn دارای لایه 3d نیمه‌پر است، می‌تواند در این لایه برانگیخته شود و هم می‌تواند به حالت پایه برگردد (در همان لایه 3d). گذار از حالت برانگیخته به حالت پایه، فوتون تولید می‌کند اما این گذار روی تعداد بار تاثیر نمی‌گذارد. بنابراین لومینسانس از یون  $Mn^{2+}$  بدون انتقال بار است مکانیزم گسیل نور در این قطعه همان مکانیزم گسیل نور در فیلم‌های نازک است [۱۶].

به نمونه‌ای از روش‌های رشد و بررسی نتایج به دست آمده در مورد فیلم نازک ZnS:Mn می‌پردازیم. فیلم نازک ZnS:Mn به روش‌های لایه‌نشانی لایه اتمی (ALD)، لایه‌نشانی از فاز بخار شیمیایی (CVD)، بخار شیمیایی فلزی الی (MOCVD)، تبخیر حرارتی پرتوالکترونی (EBE)، لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) و روش اسپاترینگ رشد داده می‌شود.

فیلم نازک الکترو لومینسانس ZnS:Mn به روش لایه‌نشانی لایه اتمی با استفاده از مواد  $ZnCl_2$  یا  $ZnI_2$  به عنوان چشمه Zn و از ماده  $Mn(thd)_3$  به عنوان چشمه Mn، ساخته می‌شود [۸۶].

در روش رشد MOCVD لایه‌نشانی در دمای پایین با چشمه مواد Mn,Zn,dithiocarbamates انجام می‌شود. فیلم ZnS:Mn تهیه شده به این روش، پلی کریستال و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد [۸۷].

نمودار لومینسانس بر حسب ولتاژ برای موج سینوسی با فرکانس 5kHz برای فیلم با ساختار لایه عایق دوگانه در شکل ۱ نشان داده شده است.

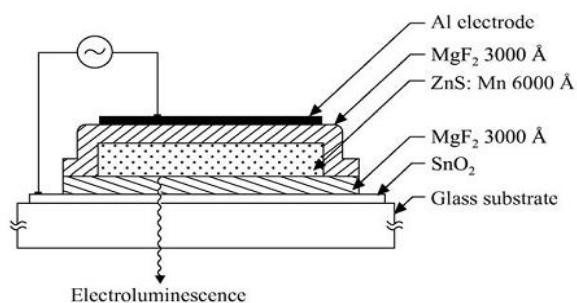


شکل ۱- طیف فیلم ZnS:Mn منحنی ۱- در زمان  $t=0s$ ، ۲- در زمان  $t=4h$ ، ۳-  $t=80h$  و منحنی ۴- در زمان  $t=100h$  [۸۷]

لومینسانس به صورت صعودی با ولتاژ تغییر می‌کند. بیشترین آهنگ تغییر در مدت ۵ ساعت بعد از روشن شدن دیده می‌شود. در لومینسانس قطعه حتی پس از ۱۰۰ ساعت کارکرد قطعه کاهش دیده نمی‌شود [۸۷].

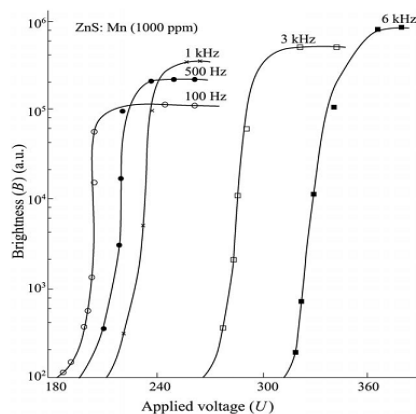
شکل ۲- ساختار قطعه الکترو لومینسانس که فیلم نازک ZnS:Mn به روش تبخیر حرارتی پرتوالکترونی سنتز شده است، نشان می‌دهد.





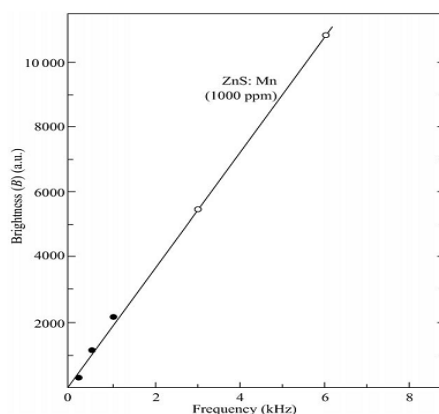
شکل ۲- ساختار قطعه الکترولومینسانس. لایه  $MgF_2$  لایه عایق است [۸۶].

شکل ۳- مشخصه روشنایی- ولتاژ قطعه الکترولومینسانس است. ولتاژ آستانه با افزایش فرکانس، افزایش می‌یابد.



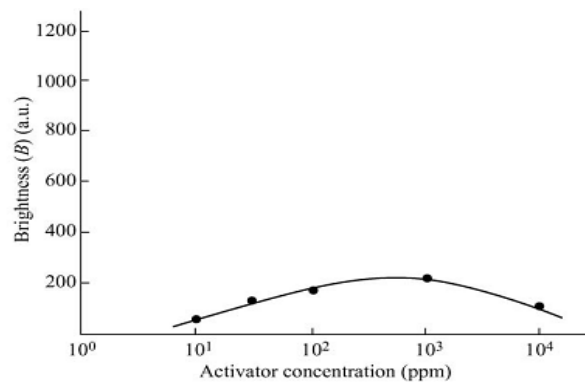
شکل ۳- منحنی U-B فیلم ZnS:Mn(1000ppm) برای ولتاژ و فرکانس های مختلف [۸۶]

شکل ۴- بستگی مقدار روشنایی اشباع به فرکانس را نشان می‌دهد. مقدار روشنایی اشباع به طور خطی با فرکانس افزایش می‌یابد.



شکل ۴- منحنی فرکانس- روشنایی قطعه [۸۶]

بستگی روشنایی الکترولومینسانس به مقدار فعال کننده Mn در فعال ZnS در شکل ۵- آورده شده است. روشنایی EL با افزایش مقدار فعال کننده در فعال افزایش می یابد. زیرا تعداد مراکز لومینسانس اولیه با افزایش مقدار فعال کننده، افزایش می یابد. و برای مقدار حدود 1000ppm روشنایی بهینه است. اما در مقادیر بیشتر فعال کننده، افت شدت رخ می دهد و بنابراین روشنایی با افزایش مقدار فعال کننده کاهش می یابد [۸۶].



شکل ۵-بستگی روشنایی به مقدار فعال کننده در فیلم ZnS:Mn [۸۶]

## شرح مختصر دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء

دستگاه تبخیر حرارتی شامل محفظه لایه‌نشانی (که شامل محل قرار گرفتن بوته و زیر لایه و ضخامت سنج و اتصالات الکتریکی می‌باشد)، پمپ خلاء مکانیکی (ایجاد خلاء تا  $10^{-2}$  mbar)، پمپ جت بخار ( $10^{-6}$  mbar)، خلاسنج پیرانی که تا محدوده  $10^{-3}$  mbar برای نمایش دادن مقدار خلاء ایجادشده توسط پمپ مکانیکی را نشان می‌دهد، خلاسنج پنینگ که خلاء تولیدشده پمپ جت بخار را نمایش می‌دهد، اتصالات الکتریکی مناسب و سیستم سردکننده پمپ جت بخار می‌باشد.

لایه‌نشانی در سیستم به طور فیزیکی صورت می‌گیرد بدین ترتیب که ماده‌ای را که می‌خواهیم لایه‌نشانی کنیم، درون بوته مناسب قرار داده و زیرلایه را در فاصله حدود ۱۵ سانتی‌متری بوته قرار می‌دهیم. خلاءسازی محفظه موجب حذف مولکول‌های اکسیژن شده و سبب می‌شود ماده با عبور جریان الکتریکی در دمای پایین‌تری تبخیر شود. در صورتی که فاصله بوته و زیرلایه مساوی یا بیشتر از میانگین پویش آزاد ذرات باشد، مولکول‌های ماده بدون برخورد با مولکول‌های هوا به طرف زیرلایه حرکت کرده و روی زیرلایه می‌نشینند.

پارامترهای مهمی که در روش لایه‌نشانی تبخیر حرارتی به آن باید توجه داشت: انتخاب نوع و جنس بوته و زیرلایه می‌باشد.

### انتخاب نوع بوته :

موادی را که می‌خواهیم تبخیر شود، درون بوته مناسب قرار می‌دهیم. بوته‌ها معمولاً از جنس تنگستن یا مولیبدن می‌باشد که برای انتخاب بوته باید به دمای تبخیر ماده و تمایل ماده تبخیر شونده برای واکنش با ماده‌ای که بوته تبخیر از آن ساخته شده است، توجه داشت

## شرح کلی روش اسپری

روش اسپری کوتینگ برای تهیه لایه‌های نازک و برخی از نانوساختارها از محلول شیمیایی استفاده می‌شود. برای کارکردن به این روش، ابتدا محلول مورد استفاده از مواد مناسب با غلظت مشخص را تهیه می‌کنیم. نکته‌ای که در محلول‌سازی به آن باید توجه داشت این است که محلول باید کاملاً شفاف باشد و مواد حل شونده را طی چند مرحله اول در آب مقطر دوبار تقطیر شده حل می‌کنیم و سپس حلال دیگر (در صورت نیاز) که معمولاً متانول است، به آرامی به محلول اضافه می‌کنیم. برای هم خوردن یکنواخت محلول از مگنت پلیر استفاده می‌کنیم. پس از این که محلول آماده شد، آهنگ شارش محلول را از روی پیچ موجود در روزنه اسپری تنظیم می‌کنیم. زیرلایه‌های شسته و خشک شده (شیشه و ITO) را روی هیتر در جای مناسب قرارداداده دمای مطلوب برای زیرلایه‌ها را توسط کنترلر از روی نمایشگر موجود تعیین کرده و هیتر را روشن کرده برای یکنواختی لایه‌نشانی هیتر را در حالت چرخان قرار می‌دهیم. فاصله نازل تا زیرلایه را تنظیم می‌کنیم. پس از این که دمای زیرلایه به مقدار مشخص شده رسید و دما ثابت شد، مقداری از محلول تهیه شده را درون ظرف اسپری (استوانه) ریخته و دکمه Air spray را روشن کرده و شیر استوانه را به آرامی باز می‌کنیم تا محلول روی زیرلایه‌ها اسپری شود. اسپری می‌تواند به صورت روبشی یا ثابت انجام شود، در صورتی که تعداد زیرلایه‌ها زیاد باشد و ابعاد زیرلایه بزرگ باشد از روش روبشی استفاده می‌شود اما در سایر موارد به طور ثابت اسپری می‌کنیم. پس از اتمام هر سری اسپری، دکمه اسپری هوا را خاموش کرده و با حدود ۱۰ سی سی آب مقطر استوانه را شسته و مجدداً آهنگ شارش را چک می‌کنیم و مرحله بعدی اسپری را انجام می‌دهیم. در پایان آزمایش هیتر را خاموش کرده و پس از این که زیرلایه‌ها سرد شد، نمونه‌ها را به آرامی برداشته و در ظرف مخصوص قرار می‌دهیم و سیستم را با استون کاملاً تمیز می‌کنیم.

منابع

- [1] G. Blasse and B.C. Grabmaier (1994) "**Luminescent Materials**", Springer, Berlin chapter 2&3
- [2] J.F. Wager (2008), "A simple procedure for electroluminescent phosphor assessment", *J. Lumin*, **128**, **11**, pp 1851.
- [3] S. Shionoya and W.M. Yen (Eds.) (1999), Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL
- [4] C. Ronda (2009), "Luminescence loss mechanisms", *J. Lumin*, **129**, pp 1824.
- [5] W. Hayes and A.M. Stoneham (1985) "**Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids**", Wiley, New York
- [6] M. Fox, (2001), "**Optical Properties of Solids**", Oxford.
- [7] J.G. Sole, L.E. Bausa and D. Jaque (2005), "**Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**", Wiley, Chichester.
- [8] G. Blasse and in: B. DiBartolo (Ed.) (1978) "**Luminescence of Inorganic Solids**", Plenum, New York, p. 457.
- [9] W. T. Carnal (1979) chapter 24 in vol 3 of the handbook on the physics and chemistry of rare earth North-Holland Amsterdam
- [10] J. P. Bender (2004) "Manufacture and Characterization of Novel ACTFEL Materials and Devices", Oregon State University
- [11] Grimmeiss, H.G. and Allen, J.W. (2006) "Light emitting diodes- How it started", *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, pp 871.
- [12] Destriau, G. (1936) "AC electroluminescence in ZnS" *J. Chem. Phys.* **33**, pp 587.
- [13] Encyclopedia Britannica "luminescence", Online Internet. 9 June 2000. Available <http://www.britannica.com/>.
- [14] G. Destriau, "Reserches sur les scintillations des zinc aux rayons", (1936), *J. Chim. Physique*, **33**, pp. 587.
- [15] C. N. King, (2002), "History of TFEL technology at Planar Systems," ,11th international workshop on inorganic and organic electroluminescence, international conference on the science and technology of emissive displays and lighting, pp. 5, Academia Press, Ghent, Belgium
- [16] Edited by Adrian Kitai (2008) "**Luminescent Materials and Applications**" John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 978-0-470-05818, chapter 7
- [17] T. Minami, Y. Kuroi, and S. Takata (1996), "Stability of oxide and sulfide phosphor thin films as the emitting layer of TFEL devices", *J. SID.*, **4**, **4**, pp. 299.

- [18] Y.A. Ono, (1995) "Electroluminescent Displays", World Scientific Press, pp. 44. Singapore.
- [19] L. Cao, W. Bu, C. Ren, X. Xu and Q. Li (2008) "preparation and luminescent properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn", *J. Key Engin. Mater.*, **368**, pp 374.
- [20] Y. Yano, T. Oike and K. Nagano (2002), "*Proc. EL2002*", Gent, Belgium, pp. 225.
- [21] P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens and D. Poelman (2010) "Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future" *J. Mater.*, **3**, pp 2834.
- [22] A. N. Krasnov (1999) "Selection of dielectrics for alternating-current thin film electroluminescent device", *J. Thin Solid Films* **347**, pp1.
- [23] P. M. Alt (1984) "Thin film electroluminescent displays: device characteristics and performance", *J. Proc. SID*, **25/2**, 146, pp. 123.
- [24] J. C. Hitt and J. F. Wager (2001) "Insulator issues in alternating-current thin film electroluminescent devices", *J. Appl. Phys.*, **90**, pp. 2711.
- [25] S. Ramo, J. R. Whinnery, and T. V. Duzer (1993) "**Fields and Waves in Communication Electronics**", John Wiley & Sons, New York.
- [26] J. H. Ryu, S. Lim, and J. F. Wager (1994) "Alternating-current thin film electroluminescent devices with multiple dielectric layers", *J. Thin Solid Films*, **248**, pp 63.
- [27] R. Stevens, C. B. Thomas, and W. M. Cranton (1994) "Enhancing the brightness of Thin film electroluminescent displays by improving the emission process", *IEEE Electron Devic. Lett.*, vol. **15**, pp. 97.
- [28] D. S. Campbell (1970) "**Mechanical properties of thin films**", in Handbook of Thin Film Technology (L. I. Maissel and R. Glang, eds.), ch. 12, Mc Graw- Hill, New York.
- [29] M. Madou (1997), "Fundamentals of Micro fabrication", Boca Raton: CRC Press.
- [30] S. Tanaka, H. Kobayashi and H. Sasakura (1974) "Evidence for the direct impact excitation of Mn centers in electroluminescent ZnS:Mn film" *J. Appl. Phys.* **47**, **12** pp5391.
- [31] Kitai, A.H. (Ed) (1995) "**Solid State Luminescence**", London: Chapman and Hall, pp. 294.
- [32] G. A. Ozin (1992) " Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions", *J. Adv. Mater.* **4**, pp 612.

- [33] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo and C. E. Ford (1992) "Nanochannel array glass" *J. Science* **258**, pp783.
- [34] J. Y. Ying (1999) " Nanoporous systems and templates", *J. Sci. Spec.* **18**, pp 56.
- [35] M. Madou (1997) "**Fundamentals of Micro fabrication**", CRC Press., Boca Raton, Florida, pp 129.
- [36]Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kin and H. yan (2003) "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization and Applications" *J. Adv. Mater.***15**, **5**, pp 353.
- [37] J. Jorritsma, M. A. M. Gijs, J. M. Kerkhof and J. G. H. Stienen (1996) "General technique for fabricating large arrays of nanowires", *J. Nanotechnology* , **7**, pp 263.
- [38] E. C. Walter, B. J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze and R. M. Penner (2002) "Noble and Coinage Metal Nanowires by Electrochemical Step Edge Decoration" *J. Phys. Chem. B*, **106**, **11**, pp 407.
- [39]A. Y. Cho (1995), "Molecular beam epitaxy from research to manufacturing", *J. MRS Bull* April, pp 21.
- [40] R. M. Penner (2002), "Mesoscopic Particles and Wires by Electrodeposition", *J. Phys. Chem. B*, **106**, pp 3339.
- [41] Springer Handbook, Nanotechnology, Bharat Bhushan Editor, 2nd Editing, chap4.
- [42] J. C. Hulteen, C. R. Martin (1997) "A general template-based method for the preparation of nanomaterials", *J. Mater. Chem*, **7**, pp 1075.
- [43] V. M. Cepak, C. R. Martin (1999), "Preparation of Polymeric Micro- and Nanostructures Using a Template-Based Deposition Method" *J. Chem. Mater*, **11**, pp 1363.
- [44] H D Yan, P. Lemmens, H. Dierke, S. C. White, F. Ludwig and M. Schilling (2009) "Iron/Nickel nanowire growth in anodic aluminum oxide templates", Transfer of length scales and periodicity *Journal of Physics: Conference Series*, **1450**, pp12079.
- [45] J. H. Yong, J. M. Kim and G. D. Stucky (2000)"Preparation of Noble Metal Nanowires Using Hexagonal Mesoporous Silica SBA-15 "*J. Chem. Mater.* **12**, pp 2068.
- [46] H. Ringsdorf, B. Schlarb and J. Venzmer (1988) "Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Templates", *J. Angew. Chem. Int.*, **27**, pp 113.



- [47] S. Kwan, F. Kim, J. Arkan, P. Yang (2002) "Synthesis of single crystal BaWO<sub>4</sub> nanowires in cationic reverse micelles", *J. Chem. Commun.*, **447**, pp **1704**.
- [48] S. O. Obare, N. R. Jana, C. J. Murphy (2001) "Preparation of Polystyrene- and Silica-Coated Gold Nanorods and Their Use as Templates for the Synthesis of Hollow Nanotubes", *J. Nano lett.*, **1**, pp **601**.
- [49] Z. Zhang, J. Y. Ying and M. S. Dresselhaus (1998) "Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process" *J. Mater. Res.* **13**, pp**1745**.
- [50] C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Manalis and C. B. Prater (1994) "Nanowire array composites" *J. Science* **263**, pp **800**.
- [51] Y.-M. Lin, S. B. Cronin, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus and J. P. Heremans (2000) "Transport properties of Bi nanowire arrays", *J. Appl. Phys. Lett.* **76**, pp **3944**.
- [52] Z. Zhang, D. Gekhtman, M. S. Dresselhaus and J. Y. Ying (1999) " Processing and Characterization of Single-Crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires" *J. Chem. Mater.* **11**, pp **1659**.
- [53] A. W. Adamson (1982), "**Physical Chemistry of Surfaces**", Wiley, New York pp. **338**.
- [54] F. Y. Li; L. Zhang and R. M. Metzger (1998) "On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide", *J. Chem. Mater.*, **10**, pp **2470**.
- [55] C. C. Chen, Y. Bisrat, Z. P. Luo, R. E. Schaak, C. G. Chao and D. C. Lagoudas (2006) "Fabrication of single-crystal tin nanowires by hydraulic pressure injection" *J. Nanotechnology*, **17**, pp **367**.
- [56] S. H. Chen, C. C. Chen, Z.P. Luo and C. G. Chao (2009) "Fabrication and characterization of eutectic bismuth–tin (Bi–Sn) nanowires", *J. Mater. Lett.*, **63**, pp**1165**.
- [57] J. H. Jeong, S. H. Kim, Y. Choi, S. S. Kim (2007), "Microstructure of nanopores in AAO templates favoring the growth of nickel nanowires by electrodeposition", *J. phys. stat. sol. (c)* , **4**, No. **12**, pp **4429**.
- [58] K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson and Y. Z. Kui (1998) "Structural and magneto-transport properties of electrodeposited bismuth nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **73**, pp **1436**.
- [59] L. Malferrari, A. Jagminien'e, G. P. Veronese, F. Odorici, M. Cuffiani and A. Jagminas (2009) "Alumina Template-Dependant Growth of Cobalt Nanowire Arrays",

*J. Nanotechnology* Volume 2009, Article ID 149691, 8 pages  
doi:10.1155/2009/149691.

- [60] G. Riveros, H. G. Omez, A. Cortes, R. E. Marotti and E. A. Dalchiele (2005) "Crystallographically-oriented single-crystalline copper nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates" *J. Appl. Phys. A*, **81**, pp17.
- [61] K. Kim, M. Kim and S. M. Cho (2006) "Pulsed electrodeposition of palladium nanowire arrays using AAO template" *J. Mater. Chem. Phys.*, **96**, pp 278.
- [62] C. R. Martin (1994) "A membrane-based synthetic approach", *J. Science* **266**, pp 1961.
- [63] G. Yi and W. Schwarzacher (1999) "Single crystal superconductor nanowires by electrodeposition", *J. Appl. Phys. Lett.*, **74**, pp 1746.
- [64] W. Yang, Z. Wu, Z. Lu, X. Yang and L. Song (2006), "Template-electrodeposition preparation and structural properties of CdS nanowire arrays", *J. Microelectron. Eng.*, **83**, pp 1971.
- [65] X. Z. Gong, J. N. Tang, J. Q. Li and Y. K. Liang (2007) "Preparation and characterization of La-Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system" *J. Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.*, **18**, pp642.
- [66] J. Heremans, C. M. Thrush, Y.M. Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M. S. Dresselhaus and J. F. Mansfield (2000) "Bismuth nanowire arrays: synthesis, galvanomagnetic properties", *J. Phys. Rev. B*, **61**, pp 2921.
- [67] L. Guo, R. N. Singh, and H. J. Kleebe (2006) "Growth of Boron-Rich Nanowires by Chemical Vapor Deposition (CVD)" *Journal of Nanomaterials*, Article ID 58237, 1
- [68] J. H. Wang, P. Y. Su, M. Y. Lu, L. J. Chen, C. H. Chen, and C. J. Chu (2005) "Synthesis of Cu Nanotubes with Silicon Oxide Nanowire Templates by MOCVD" *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, **1**, pp. 119.
- [69] G. S. Cheng, L. D. Zhang, Y. Zhu, G. T. Fei, L. Li, C. M. Mo and Y. Q. Mao (1999) "Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires", *J. Appl. Phys. Lett.*, **75**, pp 2455.
- [70] L. Sun, P. C. Searson and L. Chien (1999) "Electrochemical deposition of nickel nanowire arrays in single-crystal mica films", *J. Appl. Phys. Lett.*, **74**, pp 2803.

- [71] P. Agarwal, M. N. Vijayaraghavan, F. Neuilly, E. Hijzen, and G. A. M. Hurkx (2007), "Breakdown Enhancement in Silicon Nanowire  $p$ - $n$  Junctions", *J. Nano Lett.*, **7**, pp **896**.
- [72] W. Lu, P. Xie, and C. M. Lieber (2008), "Nanowire Transistor Performance Limits and Applications", *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **55**, 11, pp **2859**.
- [73] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.H. Kim and C. M. Lieber (2001) "Logic gates and computation from asFE-SEMBled nanowire building blocks", *J. Science*, **294**, pp **1313**.
- [74] ] H. Riechert, O. Brandt, C. Cheze, V. Consonni, M. Knellingen, J. Lähnemann, F. Limbach, C. Pfüller, A. Trampert, M. Wölz, and L. Geelhaar (2011) "Nitride nanowire structures for LED applications", *Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XV*, San Francisco, California, USA.
- [75] H. P. T. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, and Z. Mi (2011) "Molecular Beam Epitaxial Growth, Fabrication, and Characterization of High Efficiency InGaN/GaN Dot in a Wire White Light Emitting Diodes on Si (111)", 219th ECS Meeting, **2011 The Electrochemical Society**.
- [76] W. Liang, O. Rabin, A. I. Hochbaum<sup>1</sup>, M. Fardy, M. Zhang and P. Yang (2009) "Thermoelectric Properties of p-Type PbSe Nanowires" *J. Nano Res*, **2**, pp **394**.
- [77] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial and T. Caillat (2003) "Recent developments in thermoelectric materials", *Int. Mater. Rev.*, **48**, pp **45**.
- [78] E. Lai, W. Kim, and P. Yang (2008) "Vertical Nanowire Array-Based Light Emitting Diodes" *J. Nano Res.*, **1**, pp **123**.
- [79] B. Cao, Y. Jiang, C. Wang, W. Wang, L. Wang, M. Niu, W. Zhang, Y. Li, and S. T. Lee (2007) " Synthesis and Lasing Properties of Highly Ordered CdS Nanowire Arrays" *J. Adv. Funct. Mater.*, **17**, pp**1501**.
- [80] A. B. Greytak, C. J. Barrelet, Y. Li, and C. M. Lieber (2005) "FE-SEMiconductor nanowire laser and nanowire waveguide electro-optic modulators" *J. Appl. Phys. Lett.* **87**, pp**151103**.
- [81] J. X. Ding, J. A. Zapien, W. W. Chen, Y. Lifshitz, S. T. Lee and X. M. Meng (2004) "Lasing in ZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates", *J. Appl. Phys. Lett.*, **85**, pp **2361**.
- [82] J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang and R. J. Saykally (2002) "Single gallium nitride nanowire lasers", *J. Nature Mater.*, **1**, pp **106**.

[83] C. J. Barrelet, A. B. Greytak and C. M. Lieber (2004) "Nanowire photonic circuit elements", *J. Nano Let.*, **4**, pp1981.

[84] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand (2007) "Silicon nanowire solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **vol 91, no 23**, pp 3117.

[۸۵] آزادواری ز (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد "نقش سایز نانوذرات در ولتاژ راه اندازی قطعات

الکترو لومینسانس " دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[86] Sanjay Tiwari, Shikha Tiwari, B. P. Chandra (2004), "Characteristics of a.c electroluminescence in thin film ZnS:Mn display devices" *J. Mater. Science*, **15**, pp 569

[87] L. V. Zavyalova, A. I. Beletski and G. S. Svechnikov (1999) "Electroluminescent ZnS:Mn films prepared by an MOCVD method based on dithiocarbamate precursors" *J. FE-SEMicond. Sci. Technol.*, **14**, pp 446.