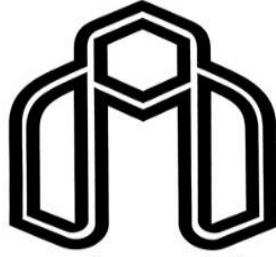


الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید نیکل

دانشجو:

آتنا تسبندی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱

ب

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم

شکر و قدردانی

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که با لطف و کرم بی‌کرانش بر من منت نهاد تا این بنده حقیر قدمی هر چند کوچک در راه کسترش علم برداشته و از کسره علم و دانش بزرگان بهره- برداری نمایم. اینجانب بر خود لازم می‌دانم از زحمات استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر حسین عثمی که بنده را در طی تئیه این رساله‌یاری رسان بودند، شکر و قدردانی نمایم.

و قدردان حضور و حمایت خانواده‌ام در تمام مراحل زندگی‌ام می‌باشم.

چکیده

ما در این تحقیق تجربی به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌های اکسید نیکل خالص و آلایش یافته با در صدهای مختلف مس بر روی زیرلایه شیشه که به روش اسپری پیرولیزیز رشد داده شده‌اند، پرداخته‌ایم. آنگاه برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی UV.Vis، فوتولومینسانس (PL) و اثر هال استفاده کرده‌ایم. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: آهنگ اسپری (۲، ۵ و ۹ میلی لیتر بر دقیقه)، نوع زیر لایه (شیشه، ITO، FTO)، نوع ماده اولیه

جهت اسپری محلول (کلرید نیکل و استات نیکل) و بازپخت آنها، و سرانجام اثر آلیش.

تصاویر FESEM نمونه‌ها حاکی از شکل‌گیری نانو ذرات و نانو جزیره‌های نسبتاً یکنواخت بر روی سطح زیر لایه‌هاست. طیف‌های XRD نمونه‌ها نشانگر ساختار مکعبی بس بلوری با راستای ترجیحی (۱۱۱) است. طیف عبوری نمونه‌ها نشانگر شفاف بودن لایه‌ها در گستره نور مرئی با گاف نواری در محدوده ۳/۷-۳/۹ الکترون ولت می‌باشد. در نمونه‌های آلاینده شده با مس ملاحظه شد که با افزایش تراکم آلیش، نه تنها طیف عبور و گاف نواری لایه‌ها، بلکه همچنین با توجه به تصاویر FESEM ابعاد دانه‌های نانو ساختار نیز رو به کاهش گذارده‌اند. طیف PL در دمای اتاق در یکی از این نمونه‌ها نشانگر حضور دو قله یکی در ناحیه فرابنفش (وابسته به باز ترکیب‌های نزدیک لبه نواری) و دیگری در ناحیه مرئی (وابسته به نقایص بلوری) است. اندازه‌گیری‌های الکتریکی در نمونه‌های آلیش یافته همچنین نشان می‌دهد که با افزایش آلیش مقدار مقاومت ویژه لایه‌ها کاهش می‌یابد که به معنی جایگزینی صحیح اتم‌های آلاینده در جایگاه‌های شبکه‌ای در ماده است. داده‌های اثر هال برای این نمونه‌ها نشان دهنده بزرگی تراکم حامل‌ها در حدود 10^{15} cm^{-3} است.

کلید واژه‌ها: اکسید نیکل، اسپری پیرولیز، لایه نازک، نانو ساختارها.

لیست مقالات مستخرج از پایا نامه

۱- تسبندی، آتنا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۱)، « اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک NiO خالص تهیه شده به روش اسپری پیرولیز»، دومین کنفرانس رشد بلور ایران، دانشگاه سمنان.

۲- تسبندی، آتنا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۱)، « اثر آلیش مس بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پیرولیز»، نوزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مروری بر مقالات، مقدمه‌ای بر ویژگی‌های فیزیکی اکسید نیکل ولید نازک این ماده

۱-۱ مقدمه ۲

۲-۱ لایه‌های نازک ۲

۳-۱ نیکل و ترکیبات نیکل ۳

- ۴-۱ خواص فیزیکی اکسید نیکل ۴
- ۴-۱-۱ ساختار کریستالی اکسید نیکل ۴
- ۴-۱-۲ خواص مغناطیسی ۵
- ۴-۱-۳ خواص الکتریکی ۵
- نقایص شیمیایی و عدم تناسب عنصری ۶
- اثر آلاینده ۶
- ۴-۱-۴ کاربردهای اکسید نیکل ۸
- ۵-۱ خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک NiO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۹
- ۵-۱-۱ بررسی اثر نوع ماده اولیه ۹
- ۵-۱-۲ اثر آهنگ لایه‌نشانی ۱۳
- ۵-۱-۳ اثر غلظت و آلاینده لیتیم ۱۵
- ۵-۱-۴ اثر آلاینده لایه‌های اکسید نیکل با مس ۲۱
- ۵-۱-۵ اثر نوع حلال ۲۶

فصل دوم: مروری بر برخی از روش‌های تشخیصی لایه‌های نازک اکسید نیکل

- ۱-۲ مقدمه ۳۱
- ۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۱
- ۳-۲ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۲
- ۴-۲ تشخیص یابی اپتیکی ۳۵
- ۱-۴-۲ اسپکترومتری UV-Vis ۳۵

- ۲-۴-۲ ضریب جذب ۳۶
- ۲-۴-۳ تعیین انرژی گاف نواری ۳۷
- ۲-۴-۴ طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) ۳۷
- ۲-۵-۵ ضخامت سنجی نمونه‌ها ۳۸
- ۲-۶-۶ مشخصه‌یابی الکتریکی ۳۹

فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پارولیز

- ۳-۱-۱ مقدمه ۴۲
- ۳-۲-۲ روش‌های رشد لایه نازک اکسید نیکل ۴۲
- ۳-۳-۳ دستگاه اسپری پارولیز ۴۳
- ۳-۳-۱ آماده سازی زیرلایه ۴۵
- ۳-۳-۲ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه‌ها ۴۵
- ۳-۳-۳ پارامترهای لایه‌نشانی ۴۶

فصل چهارم: نتایج و بحث و رابطه سنتر سیمپلک لایه‌های نازک اکسید نیکل

- ۴-۱-۱ مقدمه ۴۸
- ۴-۲-۲ بررسی اثر آهنگ لایه‌نشانی ۴۸
- الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها ۴۸
- ب) خواص ساختاری لایه‌ها ۵۰
- ج) ویژگی‌های اپتیکی لایه‌ها ۵۲

- ۳-۴ بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید نیکل ۵۵
- الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها ۵۵
- ب) خواص ساختاری لایه‌ها ۵۷
- ج) خواص اپتیکی لایه‌ها ۵۹
- ۴-۴ اثر نوع ماده اولیه در محلول اسپری شده ۶۲
- ۱-۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌ها بدون بازپخت ۶۳
- الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها ۶۳
- ب) خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس ۶۴
- ج) خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور اپتیکی ۶۵
- ۲-۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه A پس از بازپخت ۶۷
- الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها ۶۷
- ب) خواص ساختاری لایه‌ها ۶۸
- ج) خواص اپتیکی لایه‌ها ۷۰
- ۳-۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه B پس از بازپخت ۷۴
- الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها ۷۴
- ب) خواص ساختاری لایه‌ها ۷۵
- ج) خواص اپتیکی لایه‌ها ۷۷
- ۵-۴ اثر آلایش مس بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید نیکل ۷۹
- الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها ۷۹

۸۰(ب) خواص ساختاری نمونه‌ها.
۸۲(ج) خواص اپتیکی لایه‌ها.
۸۶(د) طیف فوتولومینسانس لایه‌ها.
۸۷(ه) خواص الکتریکی لایه‌ها.
۸۹نتیجه گیری.
۹۳مراجع.

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱: ساختار انرژی نواری با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم.
۴	شکل ۱-۲: نحوه آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن در سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل.
۶	شکل ۱-۳: تصویر دو بعدی اکسید نیکل فاقد تناسب عنصری ($Ni_{1-x}O_x$).
۷	شکل ۱-۴: چگالی حالت‌های الکترونی بر حسب انرژی در یک نیم‌رسانا نوع p (راست)، نیم‌رسانا نوع n (چپ).
۹	شکل ۱-۵: طیف‌های XRD لایه‌های نازک NiO، لایه‌نشانی با ماده‌های اولیه متفاوت: (a) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1 M) (b) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.1 M) (c) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.3 M) (d) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.3 M) (e) $6H_2O$ (0.3 M) (f) $Ni(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (0.3 M) (g) $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ (0.3 M).

شکل ۱-۶: SEM لایه‌های NiO جایگذاری شده از ماده‌های اولیه متفاوت: (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) (c) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (d) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (e) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (f) $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) ۱۰

شکل ۱-۷: طرح‌های XRD قله‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) لایه‌های نازک NiO لایه‌نشانی شده با
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) ۱۱

شکل ۱-۸: (الف) شفافیت اپتیکی و (ب) گاف نواری لایه‌های NiO ۱۳

شکل ۱-۹: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با آهنگ ۲۰ و ۶۰ ml/h ۱۴

شکل ۱-۱۰: (الف) طیف عبور و بازتاب لایه‌های اکسید نیکل، (ب) مقدار گاف نواری بر حسب
 افزایش آهنگ لایه نشانی ۱۴

شکل ۱-۱۱: طیف‌های XRD لایه‌های NiO خالص تهیه شده با غلظت‌های متفاوت ۱۵

شکل ۱-۱۲: (الف) طیف عبور لایه‌های اکسید نیکل، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی
 فوتون ۱۶

شکل ۱-۱۳: ضریب سیبک (S) بر حسب دما برای نمونه‌های تهیه شده ۱۷

شکل ۱-۱۴: طیف‌های XRD لایه‌های: (a) خالص، (b) NiO:Li (10 at%)، (c) NiO:Li (20 at%)
 (d) NiO:Li (30 at%)، (e) NiO:Li (40 at%)، (f) NiO:Li (50 at%)، (g) NiO:Li (60 at%)
 (h) NiO:Li (80 at%)، (i) NiO:Li (100 at%) ۱۸

شکل ۱-۱۵: تصاویر SEM نمونه خالص (a) و (b) NiO:Li (10 at%)، (c) NiO:Li (20 at%)
 (d) NiO:Li (30 at%)، (e) NiO:Li (40 at%)، (f) NiO:Li (50 at%) ۱۹

شکل ۱-۱۶: (الف) طیف عبور لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلیاژده با Li، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$
 بر حسب انرژی فوتون ۲۰

شکل ۱-۱۷: ضریب سیبک (S) بر حسب دما برای نمونه‌های آلیاژده یافته با درصدهای اتمی
 متفاوت ۲۰

- شکل ۱-۱۸: طیف XRD لایه‌های NiO خالص و آرایش یافته با مس..... ۲۲
- شکل ۱-۱۹: تصاویر AFM ($1\mu \times 1\mu$) برای لایه‌های آرایش یافته با مس، (a) ۰٪، (b) ۱٪، (c) ۵٪، (d) ۱۰٪..... ۲۳
- شکل ۱-۲۰: (الف) مقاومت بر واحد طول بر حسب دما، (ب) انرژی فعالسازی بر حسب میزان تراکم آرایش مس..... ۲۴
- شکل ۱-۲۱: (الف) طیف عبور لایه‌ها، (ب) طیف جذب نمونه‌های خالص و آرایش یافته..... ۲۵
- شکل ۱-۲۲: (الف) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، (ب) مقدار گاف نواری بر حسب میزان آرایش مس..... ۲۶
- شکل ۱-۲۳: الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده با حلال‌های متفاوت..... ۲۷
- شکل ۱-۲۴: مورفولوژی‌های نانوذرات اکسید نیکل تهیه شده از حلال‌های مختلف..... ۲۸
- شکل ۱-۲۵: (الف) طیف جذب در ناحیه UV-vis، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ۲۹
- شکل ۱-۲۶: طیف‌های PL برای نانوذرات NiO با حلال‌های متفاوت..... ۲۹
- شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی SEM بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه..... ۳۲
- شکل ۲-۲: طرح شماتیک از شبکه بلوری و پرتوهای بازتاب شده از صفحات متوالی آن..... ۳۳
- شکل ۲-۳: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه..... ۳۴
- شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود. جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبوری (ب) و ضریب بازتاب (ج)..... ۳۶
- شکل ۲-۵: دستگاه اسپکتروفوتومتر در پژوهشگاه مواد و انرژی..... ۳۸

- شکل ۲-۶: دستگاه اندازه‌گیری ضخامت سطحی لایه‌ها. ۳۹
- شکل ۲-۷: (الف) شماتیکی از طرح آزمایش اثر هال، (ب) تصویر دستگاه بکار گرفته شده در آزمایشگاه صنعتی شاهرود. ۴۰
- شکل ۳-۱: روش‌های رشد شیمیایی و فیزیکی. ۴۳
- شکل ۳-۲: (الف) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق (Spray Coating System.S.C.S.86) در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پائریولیزین. ۴۴
- شکل ۳-۳: محلول کلرید نیکل بدست آمده برای لایه‌نشانی. ۴۶
- شکل ۴-۱: مورفولوژی نمونه‌های R1، R2 و R3. ۴۹
- شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های NiO در آهنگ‌های متفاوت لایه‌نشانی. ۵۰
- شکل ۴-۳: بستگی ابعاد بلورک‌ها به آهنگ لایه‌نشانی. ۵۱
- شکل ۴-۴: (الف) طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های R1، R2 و R3. ۵۳
- شکل ۴-۵: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های با آهنگ اسپری متفاوت. ۵۴
- شکل ۴-۶: (الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، (ب) تغییرات گاف نواری بر حسب آهنگ لایه‌نشانی. ۵۵
- شکل ۴-۷: مورفولوژی سطح نمونه‌های رشد داده شده بر روی شیشه (G)، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO). ۵۶
- شکل ۴-۸: طیف XRD نمونه‌های رشد داده شده بر روی شیشه (G)، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO). ۵۷
- شکل ۴-۹: طیف عبور نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی شیشه (G)، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO). ۵۹

- شکل ۴-۱۰: طیف بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی زیرلایه‌های مختلف. ۶۰
- شکل ۴-۱۱: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی زیر لایه‌های مختلف. ۶۱
- شکل ۴-۱۲: تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی زیر لایه‌های شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO)، شیشه (G) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO). ۶۲
- شکل ۴-۱۳: مورفولوژی لایه‌های اکسید نیکل، لایه‌نشانی شده با مواد اولیه متفاوت. ۶۴
- شکل ۴-۱۴: طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل لایه‌نشانی شده با مواد اولیه متفاوت: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (نمونه A) و $(Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$ (نمونه B). ۶۴
- شکل ۴-۱۵: طیف عبور نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل برای نمونه‌های A و B. ۶۵
- شکل ۴-۱۶: طیف بازتاب نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل برای نمونه‌های A و B. ۶۵
- شکل ۴-۱۷: طیف جذبی لایه‌های نازک اکسید نیکل برای نمونه‌های A، B و A+B. ۶۶
- شکل ۴-۱۸: منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه‌های تهیه شده از مواد اولیه متفاوت. ۶۷
- شکل ۴-۱۹: مورفولوژی سطح نمونه‌های A، A1 و A2 در دو مقیاس بزرگنمایی $1 \mu m$ و nm. ۳۰۰
- شکل ۴-۲۰: الگوی XRD قله‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) لایه‌های NiO قبل و بعد از بازپخت. ۶۹
- شکل ۴-۲۱: (الف) طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های A، A1 و A2. ۷۱
- شکل ۴-۲۲: ضریب جذب نمونه‌های A، A1، A2 و A+A1+A2. ۷۲
- شکل ۴-۲۳: منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه‌ها. ۷۳
- شکل ۴-۲۴: (الف) بستگی ابعاد بلورک‌ها قبل و بعد از بازپخت، (ب) تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های A، A1 و A2. ۷۳

- شکل ۴-۲۵: مورفولوژی سطح نمونه‌های B، B1 و B2. ۷۴
- شکل ۴-۲۶: طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با ماده اولیه
(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O). ۷۵
- شکل ۴-۲۷: (الف) طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های B، B1 و
B2. ۷۷
- شکل ۴-۲۸: ضریب جذب نمونه‌های B، B1، B2 و B+B1+B2. ۷۸
- شکل ۴-۲۹: (الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، (ب) تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های B،
B1 و B2. ۷۹
- شکل ۴-۳۰: مورفولوژی لایه‌های اکسید نیکل خالص و آرایش یافته با مس. ۸۰
- شکل ۴-۳۱: طیف XRD لایه‌های خالص و آرایش یافته با درصد‌های اتمی مختلف: ۰، ۲۰، ۴۰
و ۶۰ درصد. ۸۱
- شکل ۴-۳۲: عبور (T) اپتیکی لایه‌های S1، S2، S3 و S4. ۸۳
- شکل ۴-۳۳: بازتاب (R) اپتیکی لایه‌های S1، S2، S3 و S4. ۸۴
- شکل ۴-۳۴: ضریب جذب نمونه‌های S1، S2، S3 و S4. ۸۴
- شکل ۴-۳۵: (الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه‌های خالص و
آرایش یافته، (ب) تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های S1، S2، S3 و S4. ۸۵
- شکل ۴-۳۶: طیف PL با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm برای نمونه S3. ۸۶
- شکل ۴-۳۷: مقاومت ویژه بر حسب میزان تراکم مس در نمونه. ۸۷

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۱	جدول ۱-۱: اندازه بلورک‌های حاصل از آنالیز XRD لایه‌ها
۱۲	جدول ۲-۱: مقاومت لایه‌های نازک NiO قبل و بعد از بازپخت
۱۳	جدول ۳-۱: ثابت شبکه و ابعاد بلورک نمونه‌ها برای جهت ترجیحی (۱۱۱)
۱۶	جدول ۴-۱: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای صفحه (۱۱۱)
۱۸	جدول ۵-۱: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای صفحه (۱۱۱)
۲۱	جدول ۶-۱: نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی برای نمونه‌های خالص و آلاینش یافته
۲۲	جدول ۷-۱: طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلاینش یافته با Cu
۲۴	جدول ۸-۱: انرژی فعالسازی و گاف نواری لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلاینش یافته
۲۷	جدول ۹-۱: مقایسه بین اندازه ذرات و گاف نواری

- جدول ۴-۱: جزئیات مربوط به طیف XRD نمونه‌ها وابسته به جهتگیری (۱۱۱). ۵۲
- جدول ۴-۲: تحلیل داده‌ها بر اساس آنالیز طیف XRD در نمونه‌های I، G و F. ۵۸
- جدول ۴-۳: نتایج آنالیز نمونه‌های A و B. ۶۴
- جدول ۴-۴: نتایج آنالیز XRD نمونه‌های A قبل و بعد از بازپخت در شرایط هوا و خلأ. ۷۰
- جدول ۴-۵: نتایج آنالیز XRD نمونه‌های B قبل و بعد از بازپخت. ۷۶
- جدول ۴-۶: جزئیات مربوط به طیف XRD نمونه‌ها. ۸۲
- جدول ۴-۷: اندازه‌گیری‌های اثر حال برای نمونه‌های آرایش یافته با مس. ۸۸

فصل اول

مروری بر معاللات، مقدمه ای بر ویژگی های فنریکی اکسید میگل و

لایه نازک این ماده

۱-۱ مقدمه

تکنولوژی لایه های نازک یکی از قدیمی ترین هنرها و در عین حال یکی از جدیدترین علوم به

شمار می رود. تاریخچه استفاده از لایه‌های نازک بخصوص لایه‌های نازک فلزی به عهد باستان و در حدود ۳۴۰۰ سال پیش برمی‌گردد. طلاکاری، اکیلیزدن، نمونه‌های بارزی از این هنرها در دوران گذشته می‌باشد. این روند تا به امروز ادامه داشته است اما احتمالاً اولین لایه‌های نازک مدرن و امروزی در سال ۱۸۳۸ میلادی و به روش الکترولیز بدست آمده است. امروزه تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک بسیار گسترده شده و هم اکنون ساخت لایه‌های نازک به سمت فناوری نانو سوق داده شده است.

لایه‌های نازک در ساخت وسایل نوری، الکترونیکی و اپتوالکترونیک، آینه‌های لیزر و قطعات اکوستیکی نقش اساسی دارد و سالانه مبالغ زیادی صرف تحقیقات و سرمایه گذاری در این زمینه می‌شود.

۱-۲ لایه‌های نازک

نازک به پوششی از ماده با ضخامتی کمتر از میکرومتر بر روی ماده‌ای دیگر گفته می‌شود. تحقیقات پژوهشگران نشانگر آن است که خواص فیزیکی، مکانیکی و الکترونیکی این مواد با رفتار آنها در شرایط لایه‌ای ضخیم (کپه‌ای) متفاوت است. عمل لایه‌نشانی ممکن است مستقیماً به وسیله یک فرایند فیزیکی (تبخیر- چگالش) در محیط خلاء و یا از طریق یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بر روی یک سطح داغ صورت پذیرد. اگر لایه نازک تمام یا چند مورد از خواص زیر را که شامل:

(۱) دارای پایداری شیمیایی در محیطی که استفاده می‌شود.

(۲) چسبندگی نسبتاً خوب نسبت به سطحی که پوشش داده می‌شود (زیر لایه).

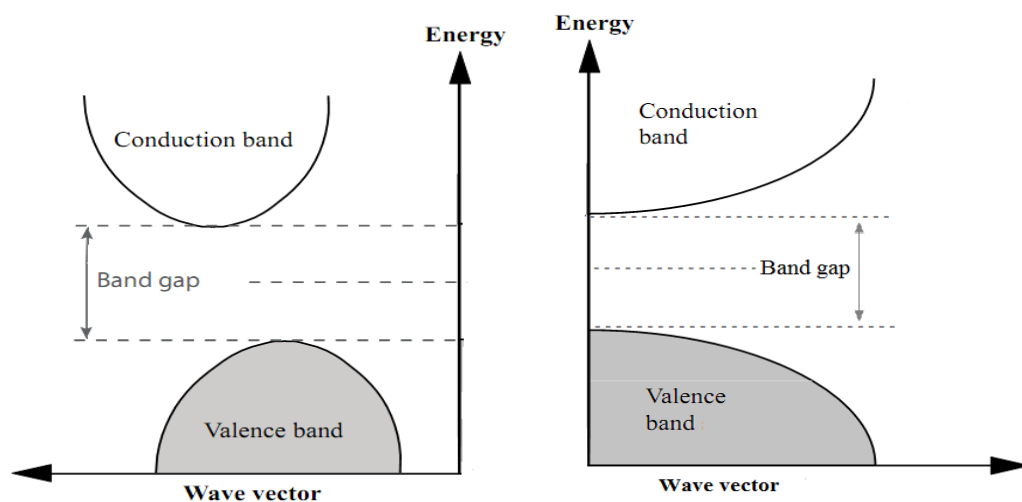
(۳) دارای ضخامت یکنواخت.

(۴) چگالی نقایص بلوری پایین باشد.

را داشته باشد، مفید خواهد بود.

لایه‌های نازک را از نظر رسانندگی الکتریکی می‌توان به سه گروه کلی دسته بندی نمود: رسانا، عایق و نیمرسانا.

لایه‌های نیمرسانا: قطعات نیمرسانا وقتی تحت تأثیر میدان قرار می‌گیرند می‌توانند رسانش الکتریکی پایینی داشته باشند. در نمونه‌های تک بلوری و در دمای صفر کلوین، نوار ظرفیت این مواد مانند مواد عایق کاملاً پر و نوار رسانش آنها خالی است. تفاوت آنها با مواد عایق در دمای صفر کلوین، در اندازه گاف نواری آنها است. رسانندگی مواد نیمرسانا در دمای اتاق در بازه $10^2-10^9 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ است. رسانندگی این مواد به دما، به میدان مغناطیسی و مقدار ناخالصی و بزرگی گاف نواری آنها بستگی دارد. در مواد بلورین گاف نواری می‌تواند مستقیم یا غیر مستقیم باشد. گاف نواری مستقیم، به این معنی است که قله نوار ظرفیت و دره‌ی نوار رسانش در یک بردار موج باشند، در حالی که برای گاف نواری غیر مستقیم این طور نیست. شکل ۱-۱ گاف نواری مستقیم (راست) و گاف نواری غیر مستقیم (چپ) را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱: ساختار انرژی نواری با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم.

۳-۱ نیکل و ترکیبات نیکل

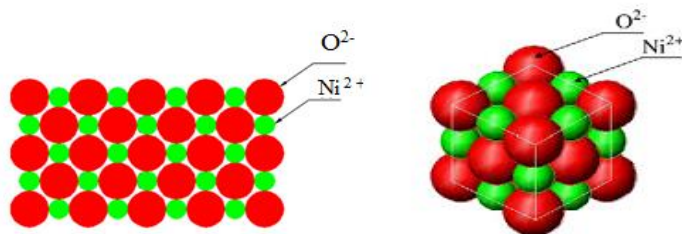
نیکل فلزی سخت، قابل انعطاف، چکش خوار، براق، رسانای جریان الکتریسیته و به رنگ سفید_نقره‌ای، با خاصیت فرومغناطیس است. متعلق به گروه VIII، با عدد اتمی ۲۸، و نماد علمی Ni

که جرم اتمی آن $58/69 \text{ g/mol}$ و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب $1/453^\circ\text{C}$ و $2/732^\circ\text{C}$ است. نیکل دارای حالت‌های اکسایش متفاوت (0، +1، +2، +3 و +4) که معمول‌ترین حالت اکسیداسیون آن با ظرفیت +2 است. نیکل یکی از سه عنصر قابل توجه در خانواده فلزات گذار (آهن، کبالت و نیکل) است که خواص مغناطیسی و شیمیایی آن با دو عنصر دیگر مشابه است. ترکیبات نیکل بیشتر به رنگ‌های آبی و سبزاند. نیکل می‌تواند با عناصر دیگری از قبیل کلر، سولفور و اکسیژن ترکیب شود. ترکیباتی از نیکل شامل: نیکل آمونیم سولفات، نیکل سولفات، نیکل کلراید و نیکل نترات و... که به آسانی در آب حل شده و به صورت رنگ سبز یا آبی در می‌آیند. ترکیبات نیکل در قطعات الکتروکرومیک، باتری‌ها و کاتالیزورهای واکنش شیمیایی استفاده می‌شود [1].

۴-۱ خواص فیزیکی اکسید نیکل

۱-۴-۱ ساختار کریستالی اکسید نیکل

شکل ۱-۲ ساختار مکعبی سنگ نمکی^۱ (کلرید سدیم) اکسید نیکل با پارامتر شبکه $4,177 \text{ \AA}$ را نشان می‌دهد [2].



شکل ۱-۲: نحوه آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن در سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل [2].

هر سلول واحد شامل ۴ اتم نیکل و ۴ اتم اکسیژن است. شعاع یونی اکسیژن (O^{2-}) و نیکل (Ni^{2+}) به ترتیب عبارتند از $1/4 \text{ \AA}$ و $0/64 \text{ \AA}$. در بلور اکسید نیکل هر اتم نیکل با ۶ اتم اکسیژن و هر

^۱Rock-salt

اتم اکسیژن با ۶ اتم نیکل احاطه شده است. شبکه براووه اکسید نیکل، مکعبی مرکز رخ پر (FCC)^۱ است.

۲-۴-۱ خواص مغناطیسی

تغییر خواص ساختاری اکسید نیکل با دما در حقیقت به خواص مغناطیسی آن وابسته است. دمای نیل^۲ به دمایی اطلاق می شود که ماده از حالت آنتی فرومغناطیس به حالت پارامغناطیس تغییر خاصیت می دهد. اکسید نیکل در دمای اتاق یک ماده آنتی فرومغناطیس با دمای نیل 523°K و با چگالی $6/67\text{g/cm}^3$ می باشد [۳]. اکسید نیکل دارای مقاومت الکتریکی بالا و نقطه ذوب آن تقریباً در دمای 2000°C است به همین دلیل انتظار می رود به توان از آن در کاربردهای با دمای بالا استفاده کرد.

۳-۴-۱ خواص الکتریکی

اکسید نیکل جزء اکسیدهای فلزی واسطه^۳ است. در سالهای گذشته تحقیقات بسیاری در مورد خواص الکتریکی این گروه از مواد صورت گرفته است [۴]. در یک تصویر یونی محض، یونهای نیکل دارای آرایش الکترونی $3d^8$ با بار یونی $+2$ و اتمهای اکسیژن دارای آرایش الکترونی $2p^6$ و بار یونی -2 می باشند. از آنجایی که نوار d نیکل کاملاً پر نیست، اکسید نیکل باید یک رسانا باشد. این در حالی است که نمونه حجمی اکسید نیکل (NiO) دارای مقاومت بسیار بالایی بوده و مانند یک عایق رفتار می کند [۵]. دو عامل بسیار مهم در تهیه لایه های نیم رسانای شفاف نوع-p عبارتند از عدم تناسب عنصری و اثر ناخالصی.

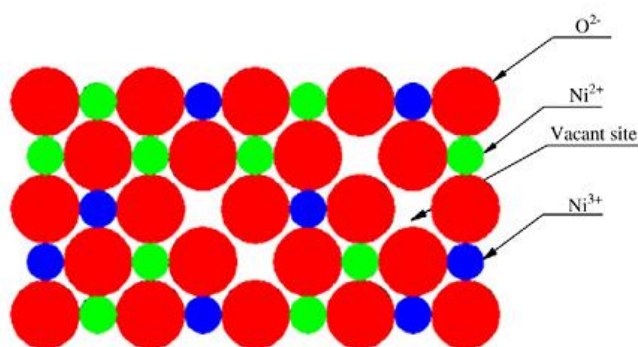
^۱Face Center Cubic

^۲Neel

^۳Transition Metal Oxid

نقایص شیمیایی و عدم تناسب عنصری

نقایص شیمیایی^۱، معمولاً هم شامل تهی جاها و هم شامل عناصر خارجی است. در اکسید نیکل با تناسب عنصری کامل^۲، تهی جاهای Ni وجود نداشته و در نتیجه از لحاظ الکتریکی عایق است. اما در لایه‌های نازک اکسید نیکل فاقد تناسب عنصری شکل ۱-۳، رسانندگی به دلیل حفره‌های ایجاد شده از طریق تهی جاهای نیکل و یا وجود اکسیژن درون شبکه‌ای در ساختار اکسید نیکل می‌تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد [۲]، به طوری که مقاومت ویژه این لایه‌ها به میزان تراکم تهی جاهای کاتیون (Ni) بستگی دارد [۶]. مقاومت لایه‌های اکسید نیکل با افزایش یون‌های Ni^{3+} کاهش می‌یابد [۷ و ۸].



شکل ۱-۳: تصویر دو بعدی اکسید نیکل فاقد تناسب عنصری ($Ni_{1-x}O_x$) [۲].

اثر آلودگی

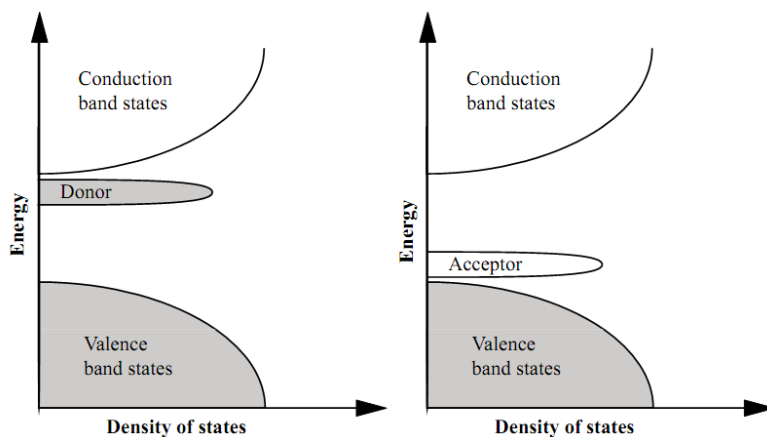
نیمرسانای فاقد تناسب عنصری به دلیل تراکم حامل کم و پایداری کمتر در صنعت کاربرد محدودی دارد. آلودگی یعنی مقداری از اتم‌های شبکه با اتم‌های خارجی جایگزین شده، که نتیجه آن تغییر در ساختار نواری ماده است. شکل ۱-۴ نشان می‌دهد که آلودگی می‌تواند حالت‌های انرژی

^۱Defect

^۲Impurity

^۳Stoichiometric

جایگزیده‌ی جدیدی را در بین گاف نواری به وجود آورد. اتم‌های آلاشی به دو دسته‌ی پذیرنده^۱ و دهنده^۲ تقسیم می‌شوند.



شکل ۱-۴: چگالی حالت‌های الکترونی بر حسب انرژی در یک نیم‌رسانا نوع p (راست)، نیم‌رسانا نوع n (چپ) [۹].

برای افزایش رسانش نوع-p باید عمل جانشینی اتم‌های پذیرنده در شبکه نیم‌رسانای میزبان به خوبی انجام شود. بنابراین دقت در انتخاب نوع ناخالصی پذیرنده ضروری است. اگر اندازه اتمی ناخالصی پذیرنده کمتر از اندازه اتمی شبکه میزبان (پایه) باشد، بنابراین انتظار می‌رود در شرایط مناسب لایه نشانی، تعداد قابل ملاحظه‌ای از اتم‌های پذیرنده جایگزین اتم‌های شبکه میزبان شوند و عمل جانشینی به‌طور کامل انجام شود. در این شرایط با توجه به اختلاف ظرفیت بین اتم‌های ناخالصی پذیرنده و اتم‌های شبکه نیم‌رسانای پایه، یک یا چند حفره به شبکه افزوده می‌شود. برعکس، اگر اندازه اتم‌های ناخالصی پذیرنده (میهمان) بزرگتر از اندازه اتمی شبکه میزبان باشد، جانشینی اتم‌ها با احتمال کمتری رخ می‌دهد و بیشتر باعث به هم ریختگی اتم‌ها و افزایش بی‌نظمی در شبکه نیم‌رسانا می‌شود. سطح تزریق ناخالصی مسئله مهم دیگری است که در این خصوص اهمیت فوق‌العاده

^۱ Acceptors

^۲ Donors

دارد. افزایش بیش از حد ناخالصی می تواند باعث کاهش رسانندگی لایه‌ها شود. اندازه‌گیری‌های رسانندگی الکتریکی و ترموالکتریک نشان می‌دهد که اکسید نیکل با اکسیژن اضافی که منجر به کمبود فراوانی اتم‌های Ni در شبکه می‌گردد [۱۰-۱۲] و یا تهی‌جا‌های Ni [۱۳] سبب رسانندگی حامل‌های حفره‌ای (نیمرسانای نوع p) می‌شود. گاف نواری اکسید نیکل در مقالات بین ۳/۵ تا ۳ eV [۴/۳] گزارش شده است.

۴-۴-۱ کاربردهای اکسید نیکل

لایه‌های نازک را بیشتر بر اساس خواصی که دارند دسته‌بندی می‌کنند. این لایه‌ها خواص مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی و نوری قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان می‌دهند. لایه‌های نازک به دلیل برخورداری از خواص گوناگون، کاربردهای متفاوتی را در فناوری و صنعت پیدا کرده‌اند. در سال‌های اخیر، لایه‌های اکسید نیکل نیز به دلیل خواص الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی قابل قبول و پایداری الکتروشیمیایی بالا، با هزینه تولید پایین، بسیار مورد توجه قرار گرفته و محدوده کاربردی وسیعی در زمینه‌های مختلف پیدا کرده‌اند. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از این لایه‌ها به عنوان لایه‌های رسانای شفاف نوع p، کاتد در قطعات نمایشگر الکتروکرومیک، لایه‌هایی برای حسگرهای شیمیایی، لایه نوع p برای آشکارسازی نور UV اشاره کرد [۱۴، ۱۵، ۱۶]. علاوه بر این، لایه‌های اکسید نیکل در دیودهای نورگسیل آلی، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ نیز به کار گرفته شده‌اند.

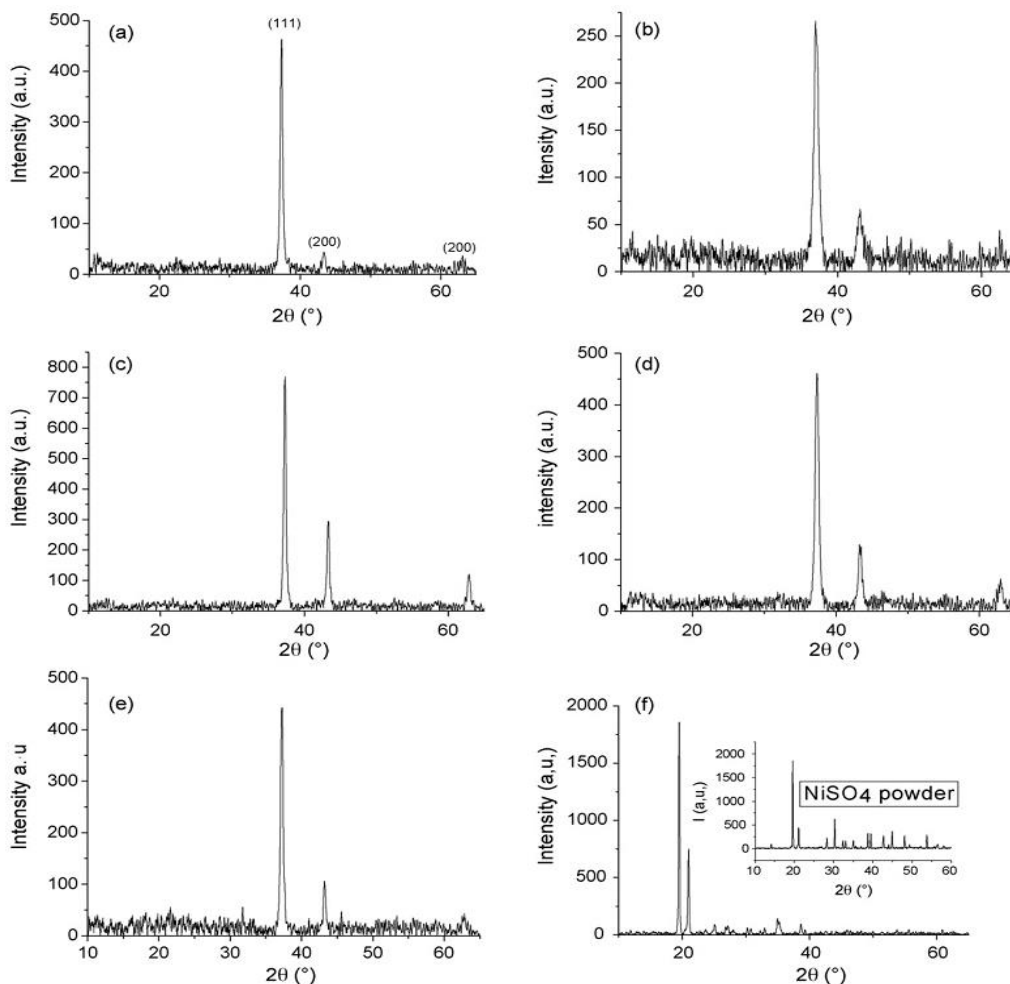
در ادامه با توجه به گزارش‌های منتشر شده در مقالات معتبر، مروری بر خواص ساختاری،

الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز خواهیم داشت.

۵-۱ خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک NiO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۵-۱ بررسی اثر نوع ماده اولیه

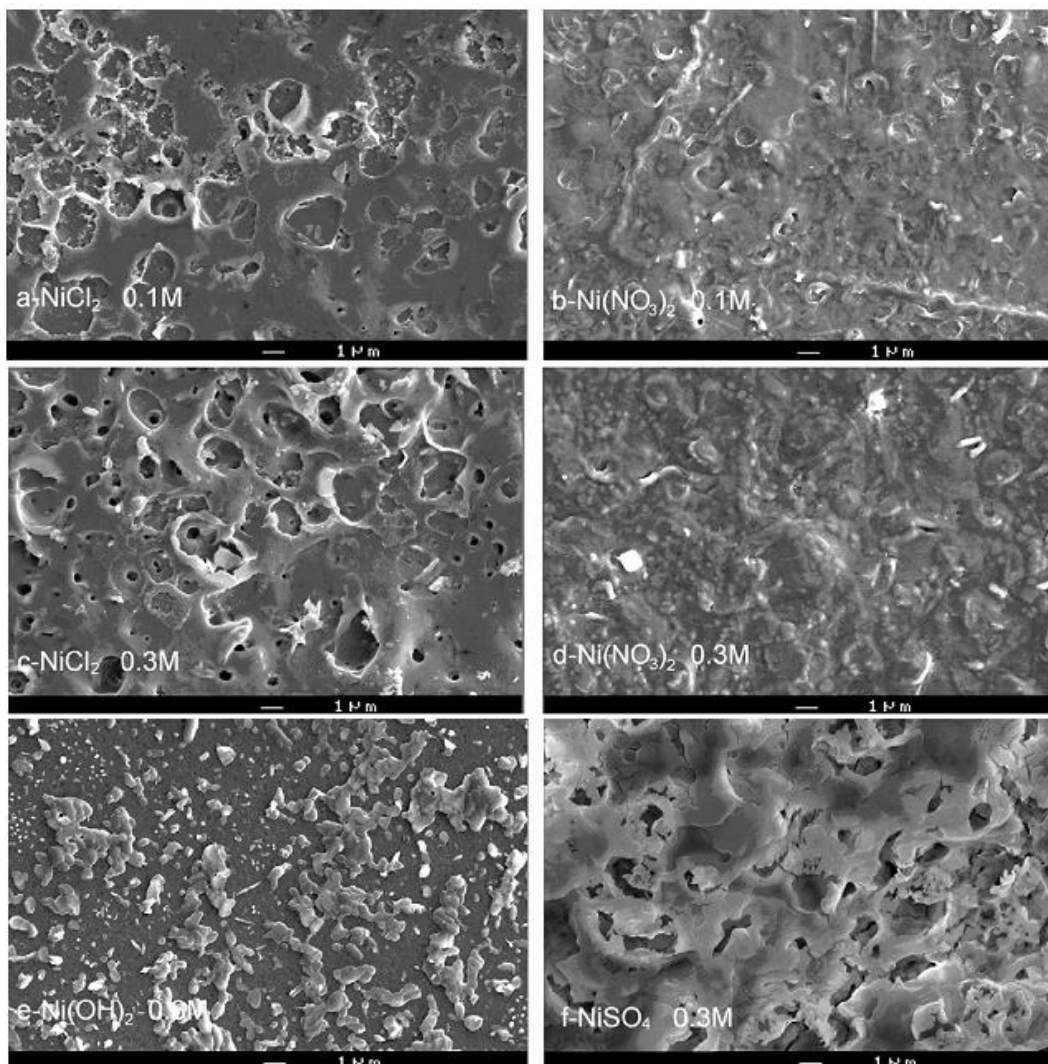
لایه‌های نازک NiO توسط گروه کاتین و همکاران [۱۳] با استفاده از مواد اولیه متفاوت، کلرید نیکل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیترات نیکل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، هیدروکسید نیکل ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و سولفات نیکل ($\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) که دمای لایه‌نشانی و حجم محلول به ترتیب 350°C و ۶۰ ml است، مورد بررسی قرار گرفته است. این لایه‌ها همچنین قبل و بعد از بازپخت در خلاء و محیط جو، مورد مشخصه‌یابی قرار گرفته‌اند.



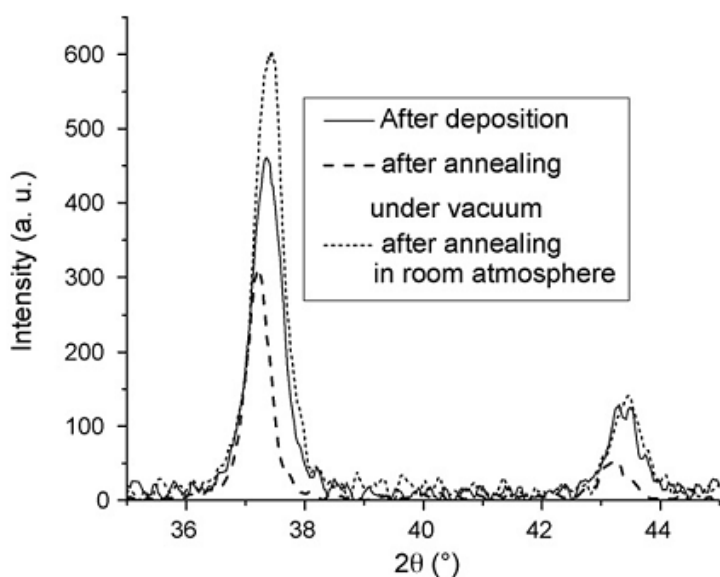
شکل ۵-۱: طیف‌های XRD لایه‌های نازک NiO، لایه‌نشانی با ماده‌های اولیه متفاوت: (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) (c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (d) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (e) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (f) $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) [۱۳].

شکل ۱-۵ طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها را نشان می‌دهد که همه قله‌های مشاهده شده متعلق به فاز مکعبی NiO است.

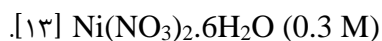
در شکل ۱-۶ تصاویر SEM نمونه‌ها نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مورفولوژی لایه‌ها به نوع پیش‌ماده و نیز مولاریته محلول به کار گرفته شده بستگی دارد. اگر چه لایه‌های به دست آمده از کلرید و نیترات نیکل ظاهر نسبتاً یکسانی دارند، لایه‌های تهیه شده از هیدروکسید و سولفات نیکل بسیار ناهمگن می‌باشند.



شکل ۱-۶: SEM لایه‌های NiO جایگذاری شده از ماده‌های اولیه متفاوت: (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) (c) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (d) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) (e) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3M) (f) $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) [۱۳].



شکل ۷-۱: طرح‌های XRD قله‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) لایه‌های نازک NiO لایه‌نشانی شده با



شکل ۷-۱ طیف‌های XRD نمونه‌ها را بعد از لایه‌نشانی و نیز بعد از بازپخت نشان می‌دهد. چنانچه پیداست تحت تأثیر بازپخت، نظم بلوری لایه‌های NiO بهبود یافته‌اند. اندازه بلورک‌ها در این نمونه‌ها در جدول ۱-۱ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که اندازه بلورک‌ها برای لایه‌های تهیه شده از $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ نسبت به لایه‌های حاصل از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بزرگتر هستند.

جدول ۱-۱: اندازه بلورک‌های حاصل از آنالیز XRD لایه‌ها [۱۳].

Precursor	Molarity (M)	Annealing conditions	Grain size, D (nm)
NiCl_2	0.1	Before annealing	25
		After annealing in vacuum	40
		After annealing in room atmosphere	32
	0.3	Before annealing	28
		After annealing in vacuum	43
		After annealing in room atmosphere	32
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.1	Before annealing	13
		After annealing in vacuum	17
		After annealing in room atmosphere	15
	0.3	Before annealing	17
		After annealing in vacuum	22
		After annealing in room atmosphere	18

علاوه بر این اندازه بلورکها بعد از بازپخت افزایش یافته‌اند که این افزایش در مورد بازپخت در خلاء نسبت به بازپخت در محیط جو بیشتر شده است. در مورد $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ برای غلظت ۰/۱ مولار، اندازه بلورکها از ۲۵ nm قبل از بازپخت به ۳۲ nm بعد از بازپخت در محیط جو و ۴۰ nm بعد از بازپخت در خلاء افزایش می‌یابد. در مورد $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ نیز رفتاری مشابه دیده می‌شود، با این تفاوت که اندازه بلورکها کوچکتر شده‌اند.

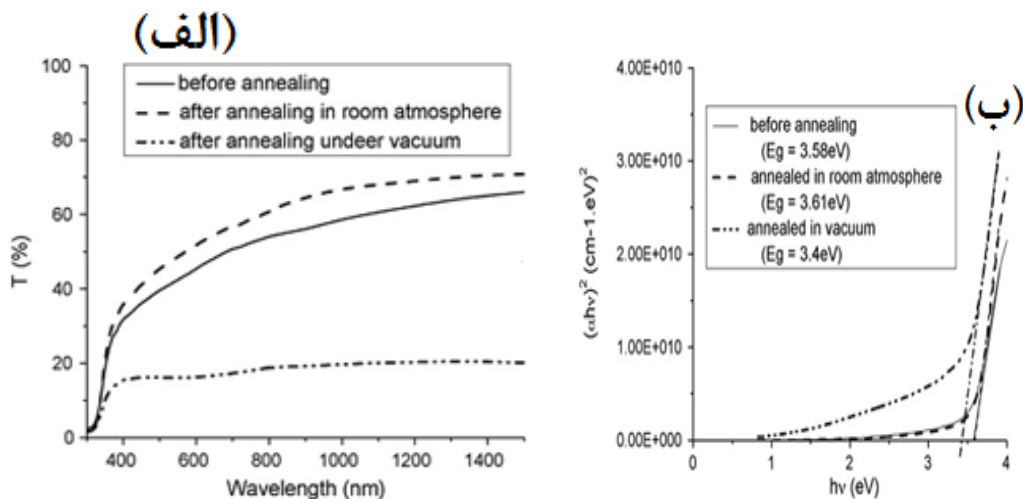
با توجه به نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی که در جدول ۱-۲ نشان داده شده، مشاهده می‌شود که بازپخت در محیط جو باعث کاهش رسانندگی شده است که می‌تواند ناشی از کاهش ناکاملی‌های بلوری به ویژه تراکم ترازهای وابسته به تهی‌جاها یا اکسیژن در نمونه پس از بازپخت باشد. اثر فرآیند بازپخت در خلاء روی خواص الکتریکی لایه‌های نازک NiO به محلول اولیه بستگی دارد. مقاومت الکتریکی لایه‌های تهیه شده از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ نسبت به نمونه‌های لایه‌نشانی شده با NiCl_2 کمتر شده است.

جدول ۱-۲: مقاومت لایه‌های نازک NiO قبل و بعد از بازپخت [۱۳].

		Precursor			
		NiCl_2		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	
		0.1 M	0.3 M	0.1 M	0.3 M
Before annealing	Resistivity (Ω cm)	130	50	38	290
	Majority carrier type	p	p	p	p
After annealing in vacuum	Resistivity (Ω cm)	2700	1200	31	104
	Majority carrier type	p	p	p	p
After annealing in room atmosphere	Resistivity (Ω cm)	1×10^3	4.3×10^3	1.5×10^3	1.8×10^3
	Majority carrier type	p	p	p	p

شفافیت اپتیکی و گاف نواری لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده از ماده اولیه $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ قبل و بعد از بازپخت در شکل ۱-۸ نشان داده شده است. بعد از بازپخت در هوا، شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل (با افزایش طول موج از ۵۰۰ nm تا ۱۵۰۰ nm) از حدود ۴۵٪ به حدود

۶۵٪ افزایش یافته‌اند. همچنین شفافیت لایه‌ها بعد از بازپخت در خلاء کاهش یافته است. با توجه به شکل (۱-۸-الف) مشاهده می‌شود که بعد از بازپخت در خلاء گاف نواری کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از افزایش ابعاد بلورک‌ها در لایه‌ها باشد.



شکل ۱-۸: (الف) شفافیت اپتیکی و (ب) گاف نواری لایه‌های NiO [۱۳].

۱-۵-۲ اثر آهنگ لایه‌نشانی

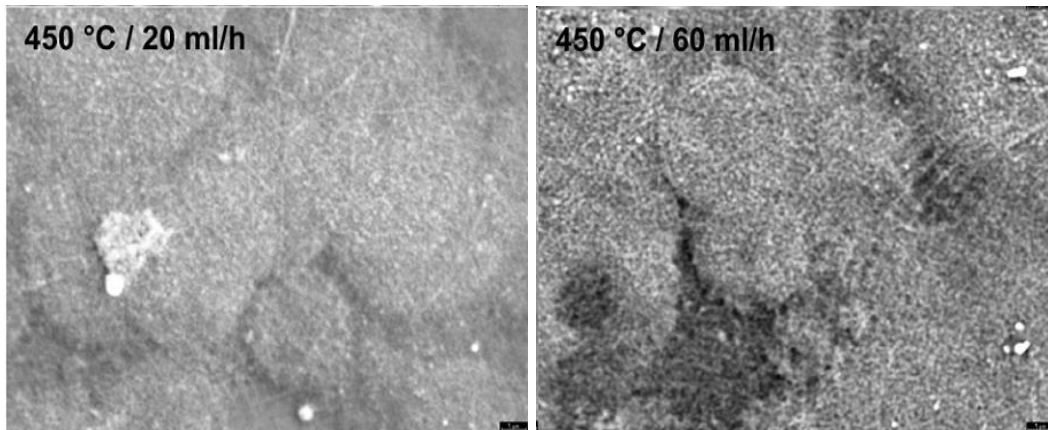
لایه‌های نازک اکسید نیکل با استفاده از ماده اولیه استات نیکل با غلظت ۰/۱ M در دمای ۴۵۰°C با آهنگ اسپری ۲۰ و ۶۰ ml/h توسط رومرو و همکارانش [۱۷] لایه‌نشانی شده است. نتایج XRD نشان داده است که لایه‌ها دارای ساختار بلوری با فاز مکعبی NiO هستند. جدول ۱-۳ اندازه بلورک‌ها برای جهت ترجیحی (۱۱۱) نمونه‌ها را ارائه می‌دهد.

جدول ۱-۳: ثابت شبکه و ابعاد بلورک نمونه‌ها برای جهت ترجیحی (۱۱۱) [۱۷].

$T_{\text{substrate}}$ (°C)	Precursor solution flux (ml/h)	Lattice constant $a = b = c$ (Å)	Crystallite size (Å)
450	20	4.180	131
	60	4.182	92

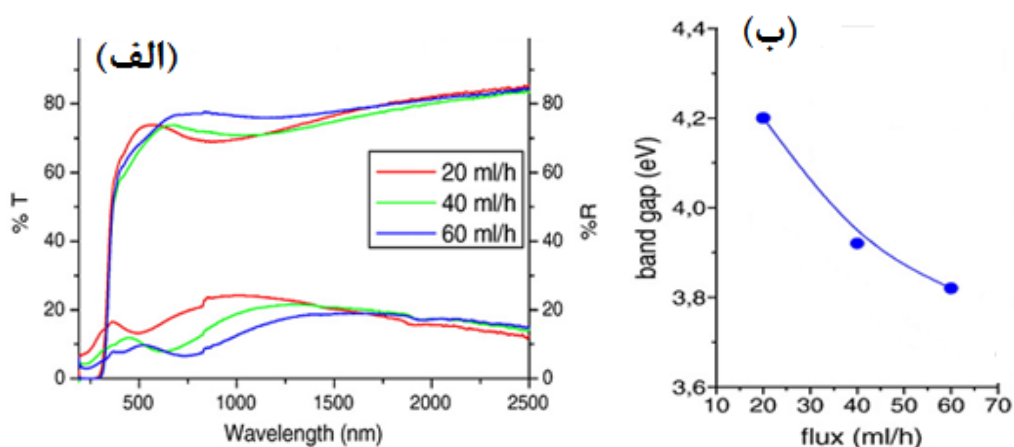
تصاویر مربوط به SEM نمونه‌ها در شکل ۱-۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده

می‌شود، دانه‌ها در لایه اکسید نیکل به هم متصل شده و به شکل کره‌ها و یا حلقه‌هایی که در شکل مشاهده می‌شود، در آمده‌اند، قطر این دانه‌ها حدوداً ۱۰۰ نانومتر تخمین زده شده است.



شکل ۱-۹: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با آهنگ ۲۰ و ۶۰ ml/h [۱۷].

طیف عبور و بازتاب اپتیکی لایه‌ها در شکل (۱-۱۰-الف) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که طیف عبوری لایه‌ها با افزایش آهنگ لایه‌نشانی، کاهش یافته است. این به کاهش در ابعاد بلورک لایه‌ها نسبت داده شده است. نتایج مربوط به محاسبات گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها بر حسب آهنگ لایه‌نشانی که در شکل (۱-۱۰-ب) نشان داده شده است، حاکی از آن است که با افزایش آهنگ اسپری، گاف نواری لایه‌ها از ۴/۲ به ۳/۸ (eV) کاهش یافته‌اند.



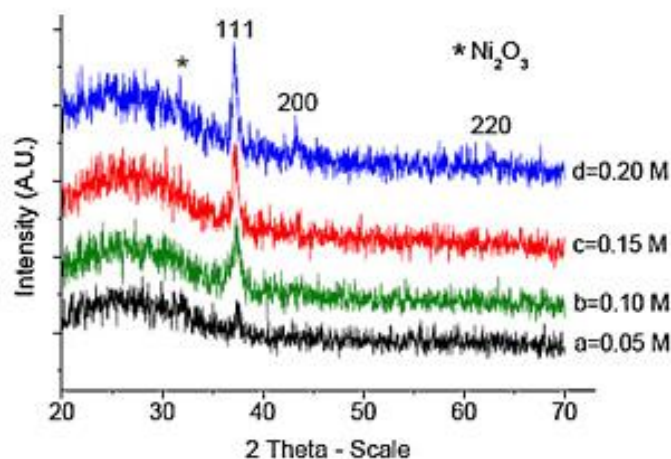
شکل ۱۰-۱: (الف) طیف عبور و بازتاب لایه‌های اکسید نیکل، (ب) مقدار گاف نواری بر حسب افزایش آهنگ لایه‌نشانی [۱۷].

۱-۵-۳ اثر غلظت و آرایش لیتیم

بنابر گزارش عظیمی و همکاران [۱۸] لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پیرولیز با استفاده از محلول نترات نیکل بر روی زیر لایه شیشه در دمای 450°C و با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۱۵ و ۰/۲ مولار تهیه شده‌اند. همچنین برای آرایش لایه‌ها از کلرید لیتیم با نسبت لیتیم به نیکل ۱۰۰-۰ درصد اتمی، استفاده شده است.

(الف) اثر غلظت محلول

طیف‌های XRD از لایه‌های اکسید نیکل خالص در شکل ۱-۱۱ نشانگر این است که تمامی نمونه‌ها بسببوری و جهت ترجیحی آن‌ها در امتداد صفحه (۱۱۱) و متعلق به فاز مکعبی NiO است. همچنین شدت قله‌های متعلق به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) با افزایش مولاریته در محلول، افزایش یافته است. در غلظت‌های (۰/۱۵ و ۲ مولار) فاز ثانوی Ni_2O_3 در طیف‌های XRD این لایه‌ها مشاهده شده است.



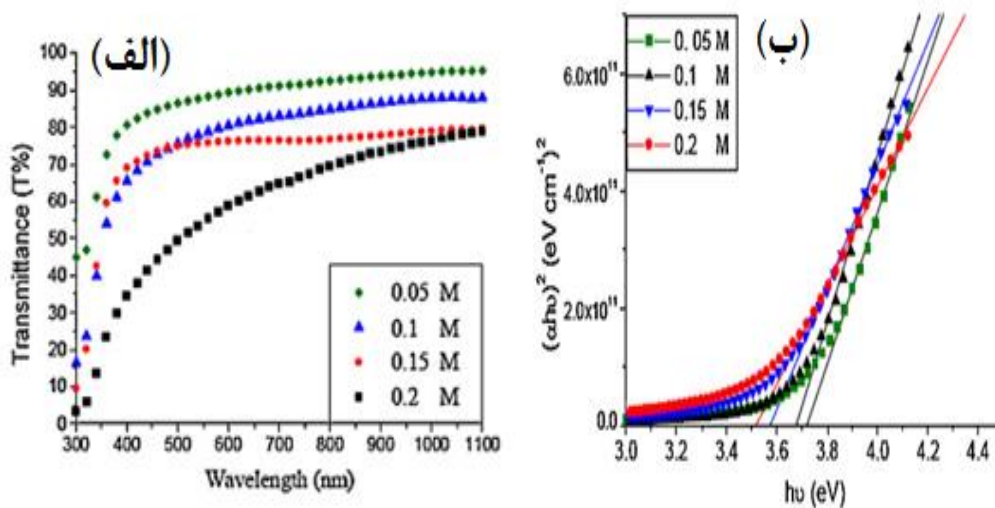
شکل ۱-۱۱: طیف‌های XRD لایه‌های NiO خالص تهیه شده با غلظت‌های متفاوت [۱۸].

جدول ۱-۴ نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نیکل در محلول، ابعاد بلورک‌ها افزایش یافته است.

جدول ۱-۴: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای صفحه (۱۱۱) [۱۸].

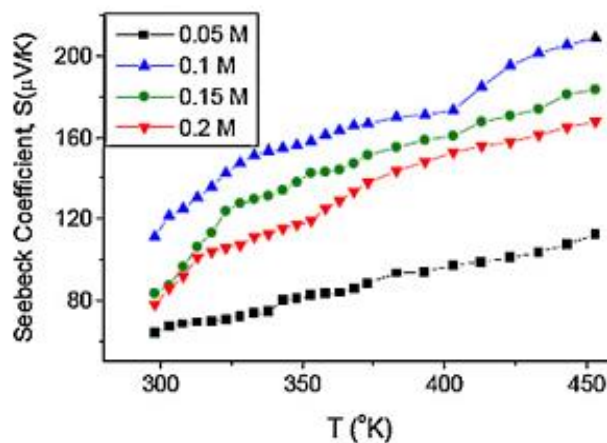
Sample	2θ (°)	Lattice distance (Å)	FWHM (°)	Mean grain size (nm)
<i>(a) The effect of Ni concentration in solution ($T_{sub} = 450^\circ C$)</i>				
0.05 M	-	-	-	-
0.1 M	37.35	2.409	0.724	12.38
0.15 M	37.38	2.417	0.551	16.23
0.2 M	37.40	2.415	0.499	17.90

شکل ۱-۱۲ به ترتیب طیف عبور اپتیکی (الف) و تغییرات نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ (ب)، لایه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت محلول، طیف عبوری نمونه‌ها از ۹۰٪ به ۷۰٪ کاهش یافته است. این امر به علت افزایش در ضخامت لایه‌ها نسبت داده شده است. از شکل (۱-۱۲ ب) دیده می‌شود که با افزایش غلظت از ۰/۰۵ M به ۰/۲ M، گاف نواری لایه‌ها از مقدار ۳/۷۱۸ به ۳/۵۱۵ (eV) کاهش یافته است. این کاهش به افزایش در ضخامت لایه و یا افزایش در ابعاد دانه نسبت داده شده است.



شکل ۱-۱۲: (الف) طیف عبور لایه‌های اکسید نیکل، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون [۱۸].

شکل ۱-۱۳ که مربوط به ضریب سبیک^۱ نمونه‌ها است، نشان می‌دهد که بیشترین مقدار ضریب متعلق به نمونه با غلظت ۰/۱ M در محلول اولیه است. همچنین مثبت بودن این علامت در نمونه‌ها نشان می‌دهد که رسانندگی لایه‌ها از نوع p است.

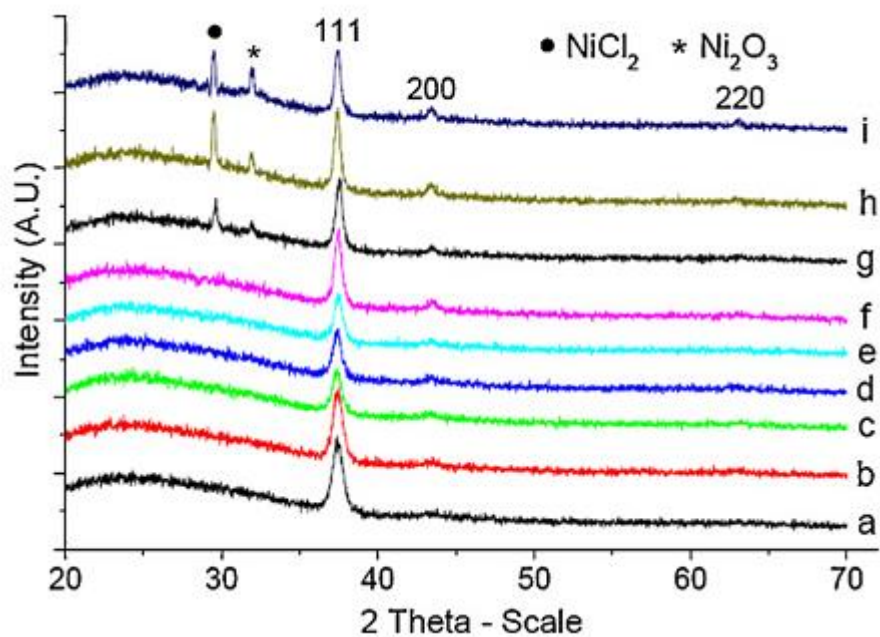


شکل ۱-۱۳: ضریب سبیک (S) بر حسب دما برای نمونه‌های تهیه شده [۱۸].

(ب) اثر آلیش لایه با اتم‌های Li

شکل ۱-۱۴ طیف‌های XRD برای لایه‌های آلیش یافته با میزان در صدای اتمی متفاوت از لیتیم در گستره ۰-۱۰۰ را که به ترتیب (a,b,c,d,e,f,g,h,i) نامیده شده‌اند، نشان می‌دهد. این نمونه‌ها همگی به صورت بسبیلوری رشد پیدا کرده‌اند و جهت ترجیحی آن‌ها در امتداد صفحه (۱۱۱) و متعلق به فاز مکعبی NiO است. با توجه به طیف‌های شکل ۱-۱۴ مشاهده می‌شود که شدت قله (۱۱۱) متعلق به نمونه با ۵۰٪ آلیش لیتیم، قویتر از سایر نمونه‌ها است. همچنین با افزایش سطح ناخالصی فازهای دیگری همچون NiCl₂ و Ni₂O₃ نیز مشاهده شده است.

^۱Seebeck coefficient



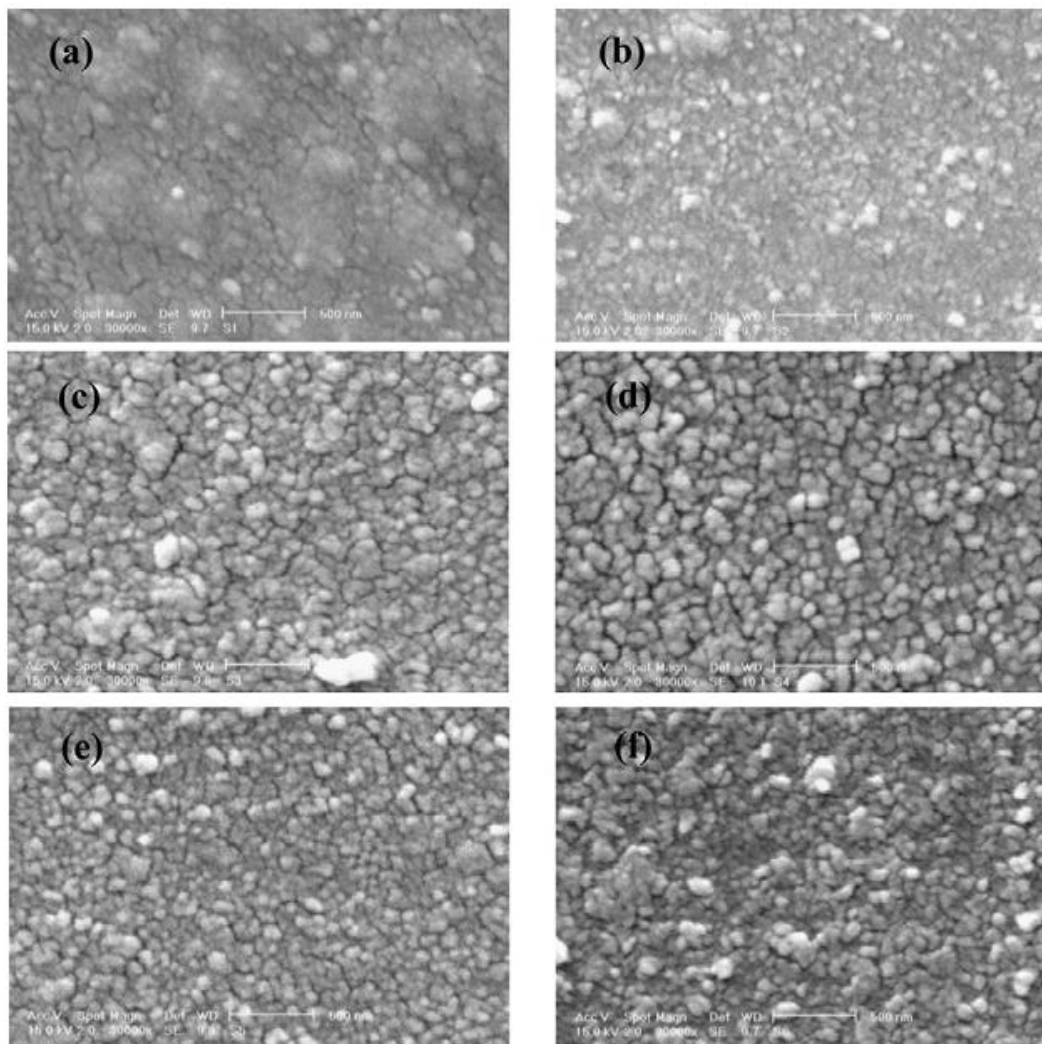
شکل ۱-۱۴: طیف‌های XRD لایه‌های (a) خالص، (b) NiO:Li (10 at%)، (c) NiO:Li (20 at%)، (d) NiO:Li (30 at%)، (e) NiO:Li (40 at%)، (f) NiO:Li (50 at%)، (g) NiO:Li (60 at%)، (h) NiO:Li (80 at%)، (i) NiO:Li (100 at%) [۱۸].

جدول ۱-۵ نتایج آنالیز نمونه‌های آرایش یافته را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان لیتیم، ابعاد بلورک‌ها در نمونه‌ها افزایش یافته‌اند.

جدول ۱-۵: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای صفحه (۱۱۱) [۱۸].

Sample	2θ (°)	Lattice distance (Å)	FWHM (°)	Mean grain size (nm)
Un-doped NiO	37.40	2.403	0.787	11.35
NiO:Li (10 at%)	37.50	2.396	0.674	13.17
NiO:Li (20 at%)	37.36	2.405	0.655	13.68
NiO:Li (30 at%)	37.46	2.399	0.621	14.32
NiO:Li (40 at%)	37.44	2.400	0.575	15.49
NiO:Li (50 at%)	37.52	2.395	0.496	17.88
NiO:Li (60 at%)	37.56	2.393	0.464	19.08
NiO:Li (80 at%)	37.44	2.400	0.425	20.95
NiO:Li (100 at%)	37.42	2.402	0.404	22.07

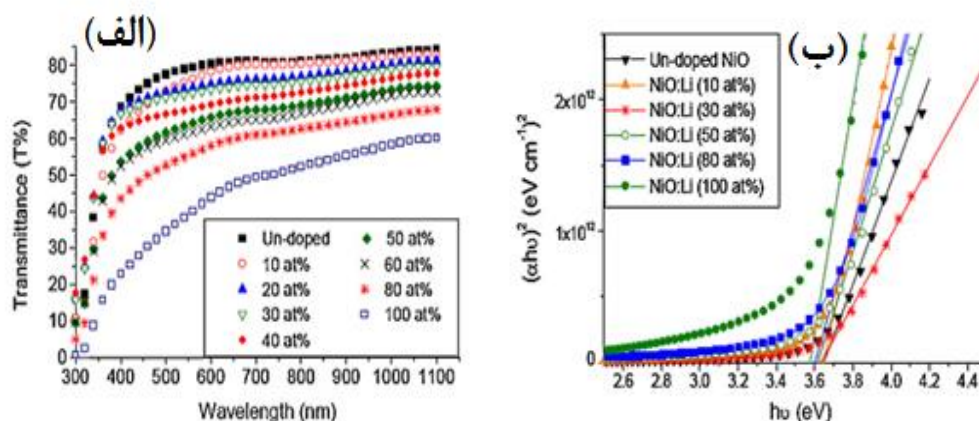
تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۱-۱۵ نشانگر این است که نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل بوده و ابعاد دانه‌ها با افزایش سطح آرایش، افزایش یافته‌اند.



شکل ۱-۱۵: تصاویر SEM نمونه خالص (a) و (b) NiO:Li (10 at%) (c) NiO:Li (20 at%) (d) NiO:Li (30 at%) (e) NiO:Li (40 at%) (f) NiO:Li (50 at%) [۱۸].

طیف عبور اپتیکی (الف) و گاف نواری (ب) لایه‌های آرایش یافته در شکل ۱-۱۶ نشان داده

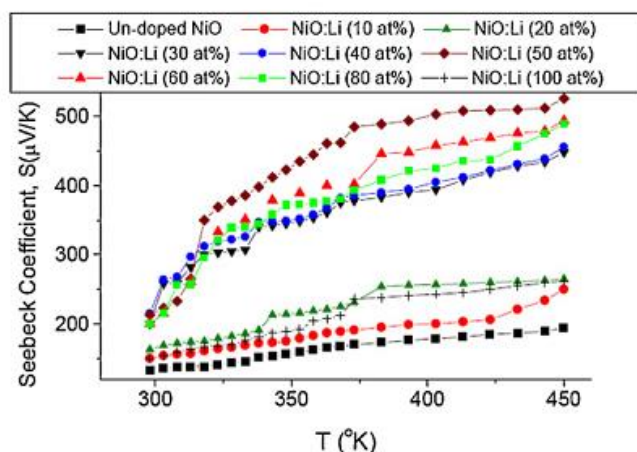
شده است.



شکل ۱۶-۱: (الف) طیف عبور لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلییده با Li، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون [۱۸].

مشاهده می‌شود که با افزایش سطح آلیش از ۰ at% تا ۱۰۰ at%، طیف عبوری لایه‌ها از ۰.۸۰٪ به ۵۰٪ کاهش یافته‌اند. این کاهش به افزایش ضخامت لایه‌ها نسبت داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که گاف نواری نمونه‌های آلیش یافته از مقدار $3/647$ (eV) به $3/580$ (eV) کاهش یافته، که می‌تواند به علت افزایش در ابعاد دانه‌ها باشد.

شکل ۱۷-۱ نشان می‌دهد که برای نمونه با ۵۰٪ آلیش لیتیم نسبت به نمونه‌های دیگر، مقدار ضریب سبیک بیشتر است.



شکل ۱۷-۱: ضریب سبیک (S) بر حسب دما برای نمونه‌های آلیش یافته با در صدای اتمی متفاوت [۱۸].

از داده‌های مربوط به خواص الکتریکی لایه‌ها وابسته به اندازه‌گیری‌های مقاومت ورقه‌ای و تراکم حاملی نمونه‌ها در جدول ۱-۶ مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آلیش از ۰٪ تا ۵۰٪، مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها از ۲۱/۹ به مقدار (۴/۷ MΩ/ف) کاهش یافته در حالی که با افزایش میزان آلیش تا ۱۰۰٪، مقاومت نمونه‌ها مجدداً افزایش یافته است. همچنین نتایج اندازه‌گیری‌های اثر هال نشان می‌دهد که حفره‌ها حامل‌های اکثریت برای تمامی نمونه‌ها، هستند (رسانندگی نمونه‌ها از نوع p است).

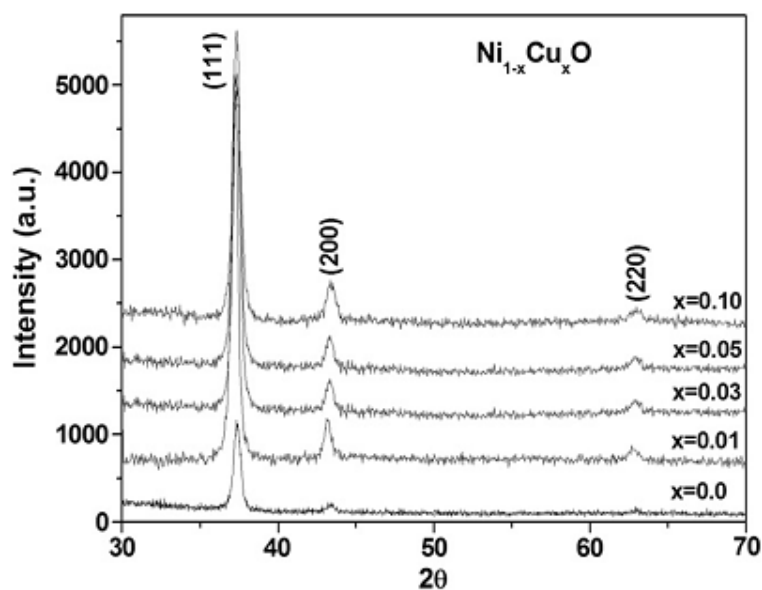
جدول ۱-۶: نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته [۱۸].

Sample	R_s (MΩ/□)	Carrier concentration (cm ⁻³)
Un-doped NiO	21.9	6.50×10^{15}
NiO:Li (10 at%)	18.9	2.16×10^{16}
NiO:Li (20 at%)	15.4	1.02×10^{17}
NiO:Li (30 at%)	13.6	1.14×10^{18}
NiO:Li (40 at%)	13.3	4.20×10^{17}
NiO:Li (50 at%)	4.7	1.91×10^{17}
NiO:Li (60 at%)	5.3	4.87×10^{15}
NiO:Li (80 at%)	7.7	4.15×10^{15}
NiO:Li (100 at%)	16.6	3.58×10^{15}

۱-۵-۴ اثر آلیش لایه‌های اکسید نیکل با مس

موقه و همکارانش [۱۹] به بررسی اثر آلیش مس بر رفتار خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل پرداخته‌اند. آن‌ها محلولی شامل پودر نیکل کلرید هگزاهیدریت ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، با درصدهای وزنی ۰، ۱، ۵ و ۱۰ را در دمای 350°C بر روی زیر لایه شیشه لایه‌نشانی کردند.

شکل ۱-۱۸ طیف XRD لایه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده شده است که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با جهت ترجیحی در امتداد صفحه (۱۱۱) و در موقعیت زاویه‌ای $37/2$ هستند. همچنین شدت قله در نمونه با آلیش ۱٪ مس بیشترین مقدار نسبت به سایر نمونه‌ها گزارش شده است.



شکل ۱-۱۸: طیف XRD لایه‌های NiO خالص و آلیش یافته با مس [۱۹].

از جدول ۱-۷ مشاهده می‌شود که برای مقادیر متفاوت مس، اندازه بلورک‌ها از مقدار ۱۵/۵۵ تا ۱۹/۲۰ نانومتر تغییر می‌کند، که کمترین اندازه بلورک متعلق به نمونه با ۱۰٪ آلیش است.

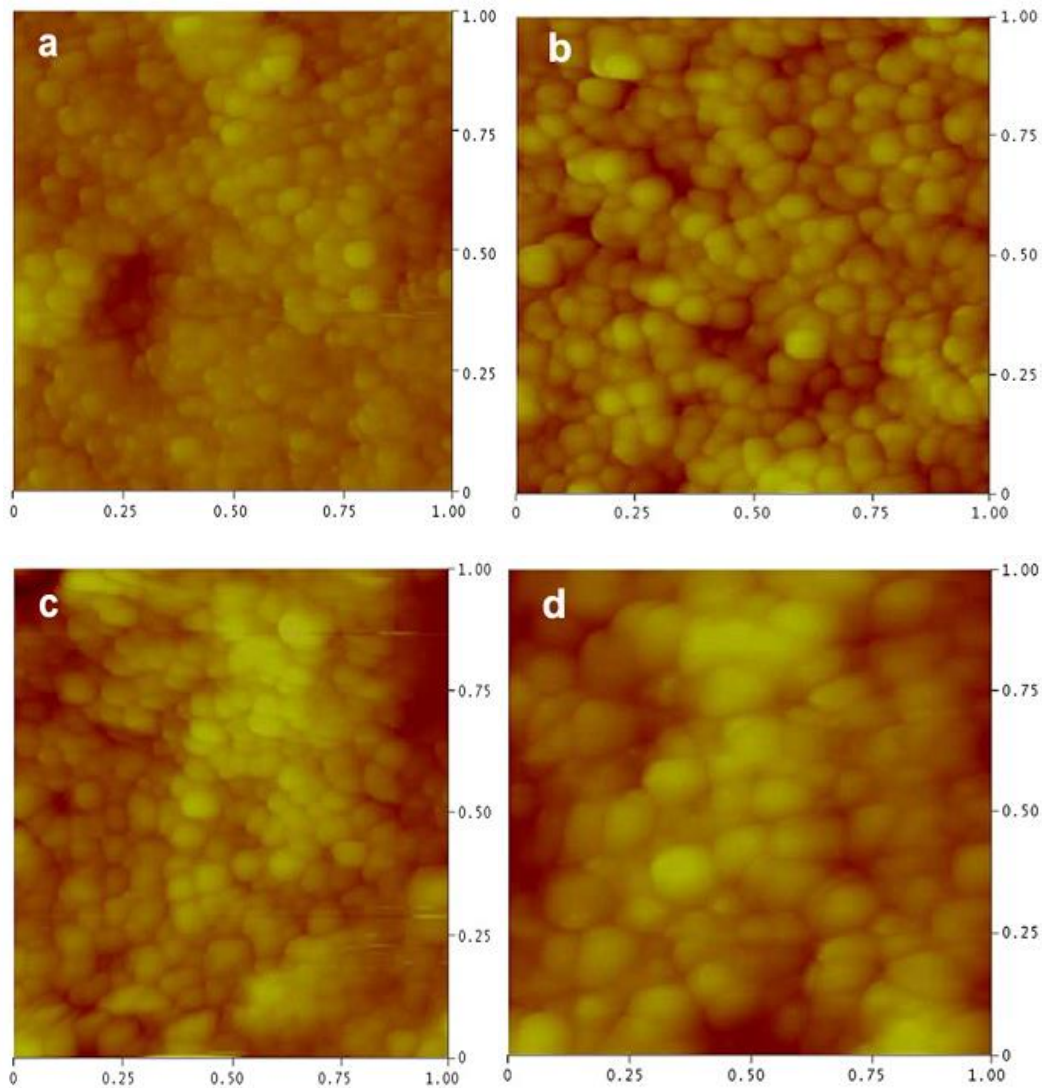
جدول ۱-۷: نتایج آنالیز XRD لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلیش یافته با Cu [۱۹].

Copper concentration	Crystalline size (nm)	Lattice parameter (nm)	Grain size (nm)	Roughness (nm)
0%	18.132	0.416	116.	10.57
1%	19.204	0.418	132	06.55
5%	17.677	0.417	136	15.18
10%	15.240	0.416	198	08.23

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ (AFM) نمونه‌ها که به ترتیب (a, b, c و d) نام گرفته‌اند در

شکل ۱-۱۹ نشان داده شده است.

^۱Atomic Force Microscopy

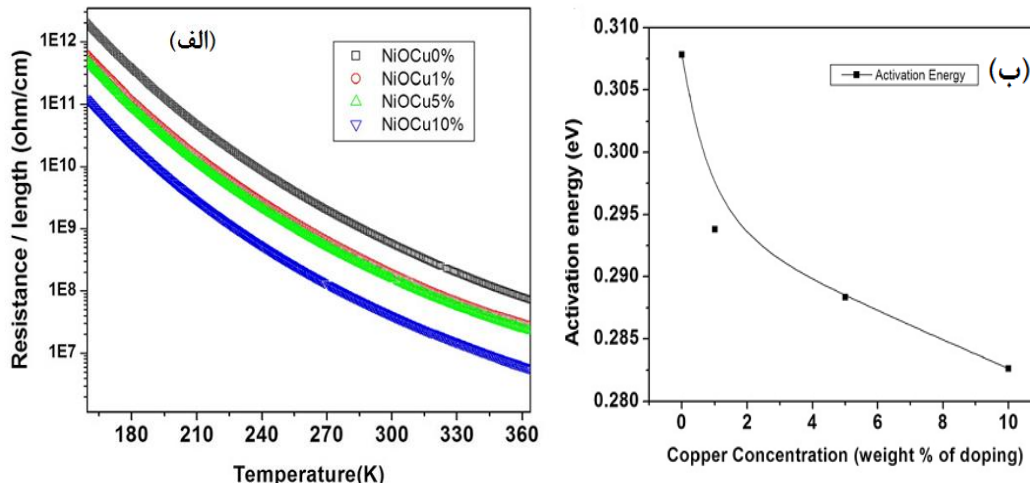


شکل ۱-۱۹: تصاویر AFM ($1\mu \times 1\mu$) برای لایه‌های آلیش یافته با مس، (a) 0.1% ، (b) 1% ، (c) 5% ، (d) 10% [۱۹].

اندازه دانه‌ها و زبری سطح در ستون‌های چهارم و پنجم جدول ۱-۷ ارائه شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه دانه‌ها با افزایش میزان مس، افزایش یافته و زبری سطح نمونه‌ها از $6/5$ تا 15 نانومتر به ازای میزان متفاوت آلیش مس تغییر یافته است.

تغییر در مقاومت به ازای واحد طول در بازه دمایی $400 - 100$ K در شکل (۱-۲۰-الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما برای تمام نمونه‌ها، مقاومت کاهش یافته است، که توجیهی برای رفتار نیمرسانایی لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلیش یافته با

مس را نشان می‌دهد. بنابر این گزارش‌ها با افزایش مقدار مس، مقاومت لایه‌ها کاهش یافته و کمترین مقدار برای نمونه با ۱۰٪ آلیش است.



شکل ۱-۲۰: (الف) مقاومت بر واحد طول بر حسب دما، (ب) انرژی فعالسازی بر حسب میزان تراکم آلیش مس [۱۹].

انرژی فعالسازی با استفاده از معادله آرنهئوس (فرمول ۱-۱)، که در آن $R(t)$ مقاومت در دمای T ، E_a انرژی فعالسازی و k_B ثابت بولتزمن است، برای این نمونه‌ها بدست آمده است.

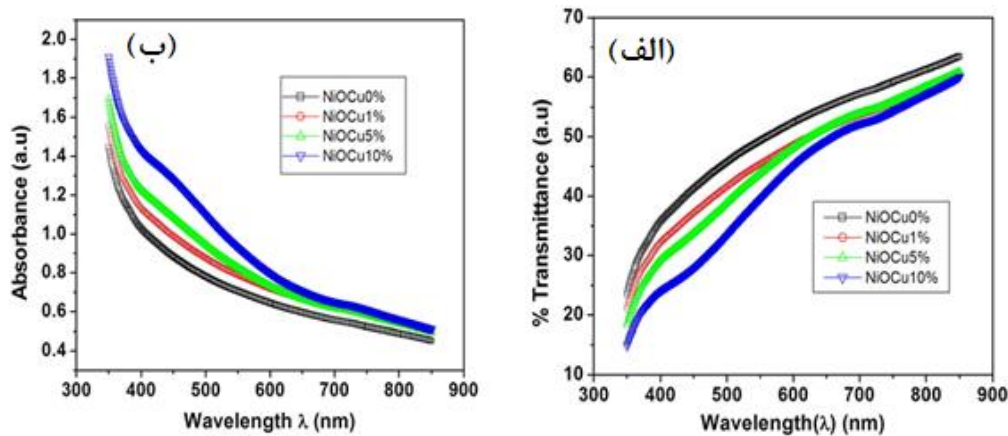
$$R(t) = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1-1)$$

با توجه به جدول ۱-۸ و شکل (۱-۲۰-ب) مشاهده می‌شود که با افزایش میزان مس در لایه‌ها، مقدار انرژی فعالسازی از ۰/۳۰۷ به ۰/۲۸۲ eV کاهش یافته است.

جدول ۱-۸: انرژی فعالسازی و گاف نواری لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلیش یافته [۱۹].

Copper concentration	Activation energy (eV)	Optical band gap (eV)
0%	0.307	3.20
1%	0.293	3.13
5%	0.288	3.04
10%	0.282	2.96

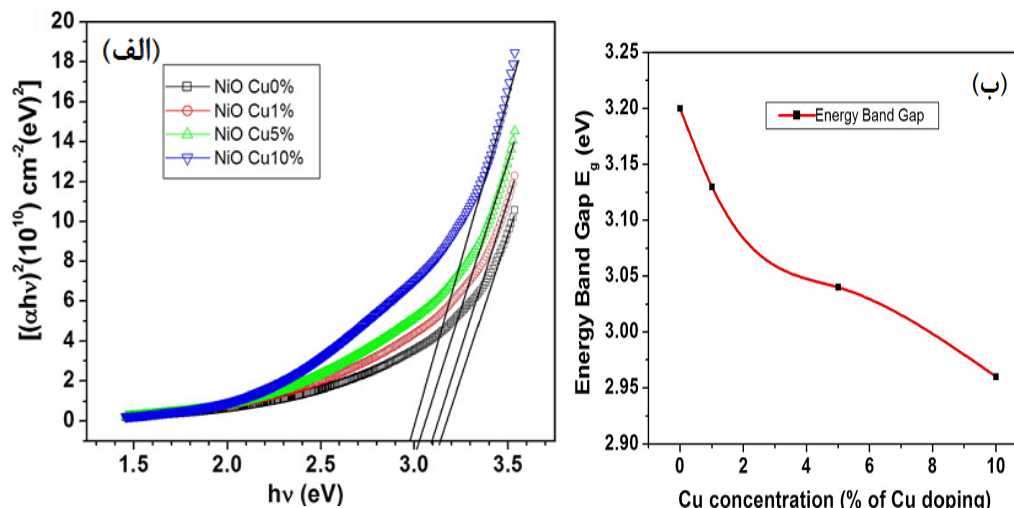
اندازه‌گیری طیف عبور و جذب اپتیکی لایه‌ها به ترتیب در شکل (الف-۲۱-۱) و (ب-۲۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۲۱-۱: (الف) طیف عبور لایه‌ها، (ب) طیف جذب نمونه‌های خالص و آلیش یافته [۱۹].

طیف عبوری لایه‌ها با افزایش میزان مس کاهش یافته، این به دلیل کاهش ابعاد بلورک‌ها در نمونه‌های آلیش یافته است (جدول ۱-۷). همچنین طیف جذب با افزایش میزان مس، افزایش یافته و مقدار بیشینه آن برای نمونه با ۱۰٪ آلیش گزارش شده است. این رفتار به افزایش در ابعاد دانه‌ها با افزایش میزان مس در لایه‌ها نسبت داده شده است.

شکل (الف-۲۲-۱) گاف نواری مستقیم لایه‌ها بر حسب انرژی فوتون فرودی و مقدار گاف نواری بر حسب میزان مس در لایه‌ها (شکل ۲۲-۱-ب) را نشان می‌دهد. همانطور که از جدول (۱-۸) مشاهده می‌شود با افزایش میزان مس، مقدار گاف نواری لایه‌ها از ۳/۲۰ به ۲/۹۶ (eV) کاهش یافته که کمترین مقدار آن برای نمونه با ۱۰٪ آلیش گزارش شده است.

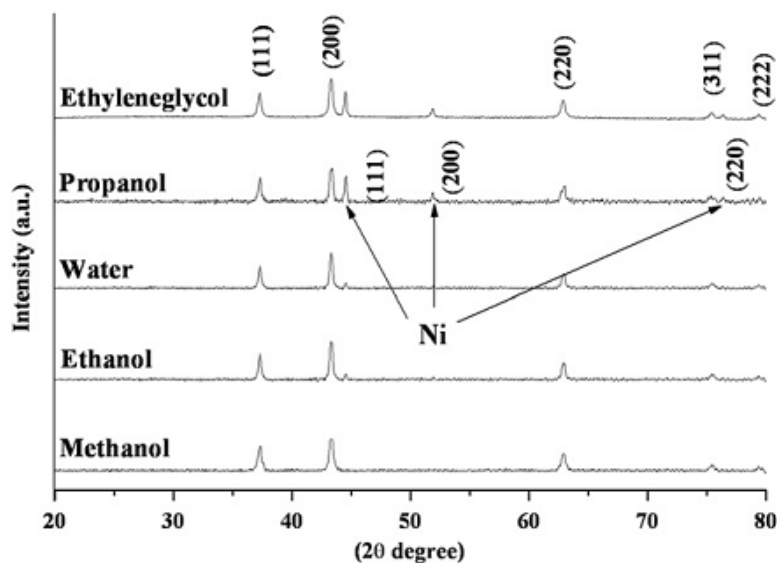


شکل ۱-۲۲: (الف) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، (ب) مقدار گاف نواری بر حسب میزان آرایش مس [۱۹].

۱-۵-۵ اثر نوع حلال

آناندان و همکارانش [۲۰] به بررسی اثر حلال‌های متفاوت (متانول، اتانول، آب، پروپانول و اتیلن گلیکل) با ماده اولیه استات نیکل ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) بر رفتار خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش سل-ژل پرداخته‌اند.

شکل ۱-۲۳ طیف XRD نانو ذرات NiO بدست آمده از محلول‌های متفاوت را نشان می‌دهد. وجود قله‌ها در موقعیت‌های زاویه‌ای $37/3^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $62/9^\circ$ و $75/4^\circ$ و $79/4^\circ$ که به ترتیب متعلق به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) هستند، ساختار مکعبی اکسید نیکل با جهت ترجیحی (۲۰۰) را نشان می‌دهد. در جدول ۱-۹ ابعاد بلورک‌ها و گاف نواری نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.



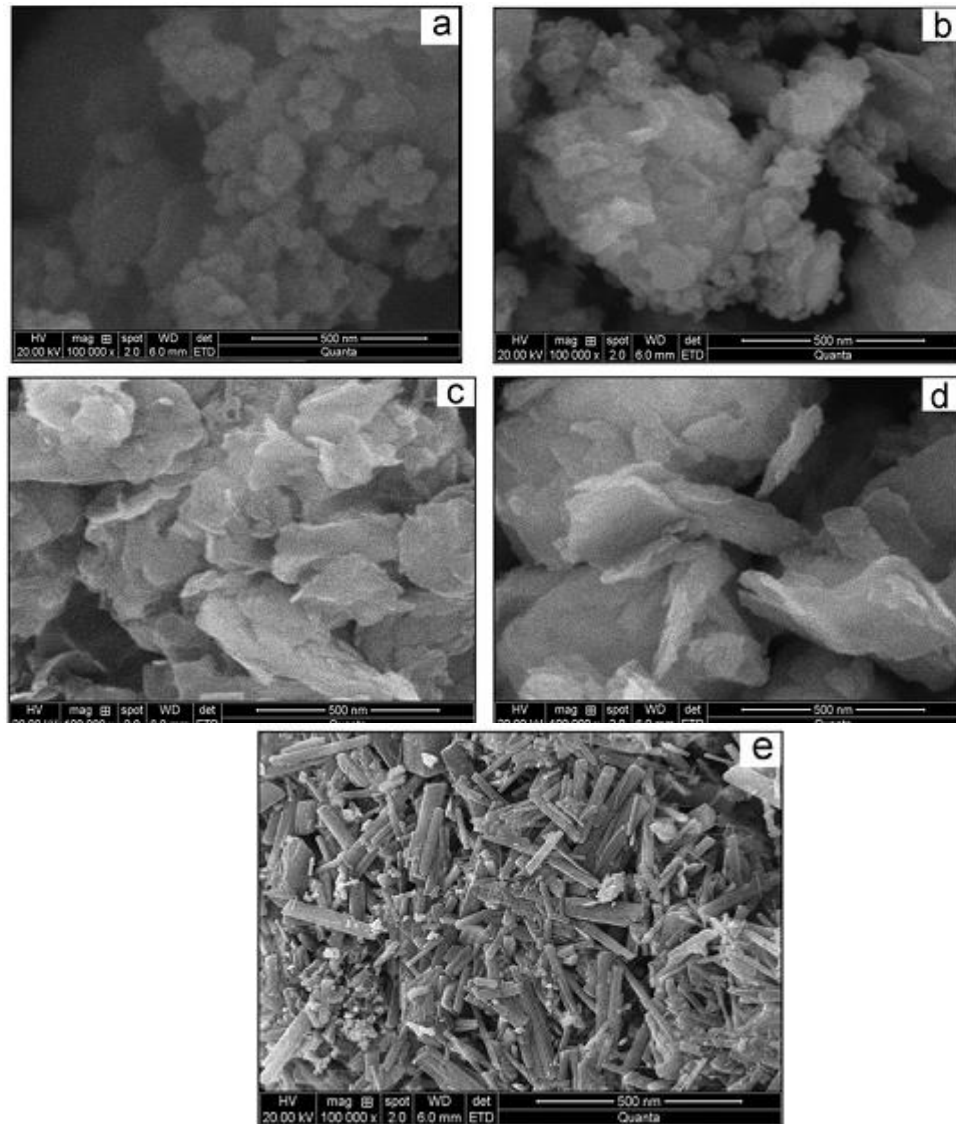
شکل ۱-۲۳: الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده با حلال‌های متفاوت [۲۰].

جدول ۱-۹: مقایسه بین اندازه ذرات و گاف نواری [۲۰].

Solvent name	Particles size (XRD; nm)	Band gap energy (E_g ; eV)
Methanol	25	3.99
Ethanol	26	3.94
Water	26.32	3.88
Propanol	28.28	3.82
Ethylene glycol	30	3.74

تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است که بترتیب (a, b, c, d و e) نامگذاری شده‌اند. مورفولوژی سطح نمونه‌ها نسبتاً یکنواخت و همگن‌اند. انباشتگی نانوذرات مشاهده شده در سطح نمونه‌های (a و b) نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. و سطح این نمونه‌ها به صورت کروی شکل‌اند. سطح نمونه تهیه شده با حلال آب به صورت برف‌دانه‌ای است (نمونه c). در حالی که مورفولوژی میله‌مانندی در سطح نمونه‌های d و e به ترتیب با حلال‌های پروپانول و اتیلن گلیکول

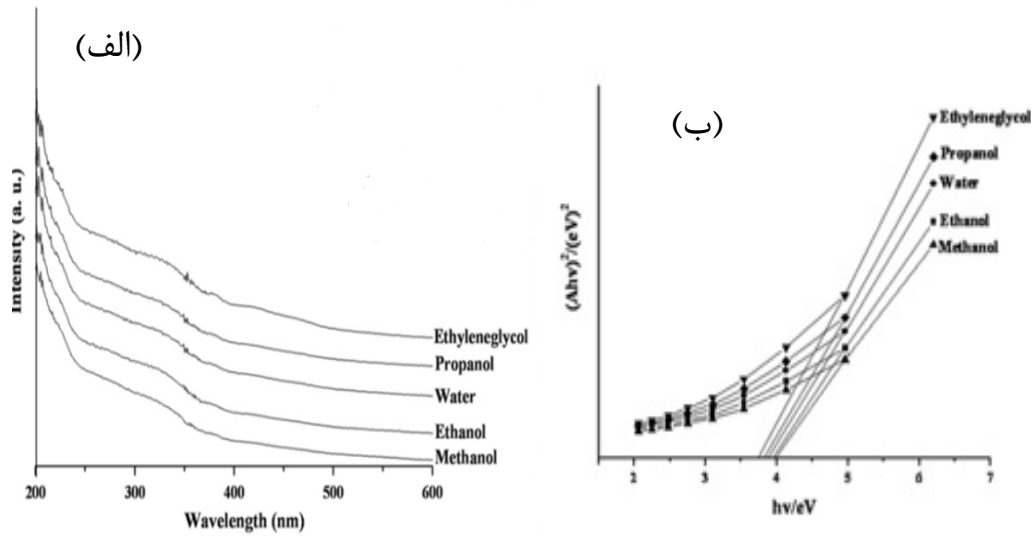
مشاهده شده است. ابعاد نانوذرات بدست آمده از تصاویر SEM سازگار با ابعاد دانه‌های بدست آمده از آنالیز XRD نمونه‌ها است.



شکل ۱-۲۴: مورفولوژی‌های نانوذرات اکسید نیکل تهیه شده از حلال‌های مختلف [۲۰].

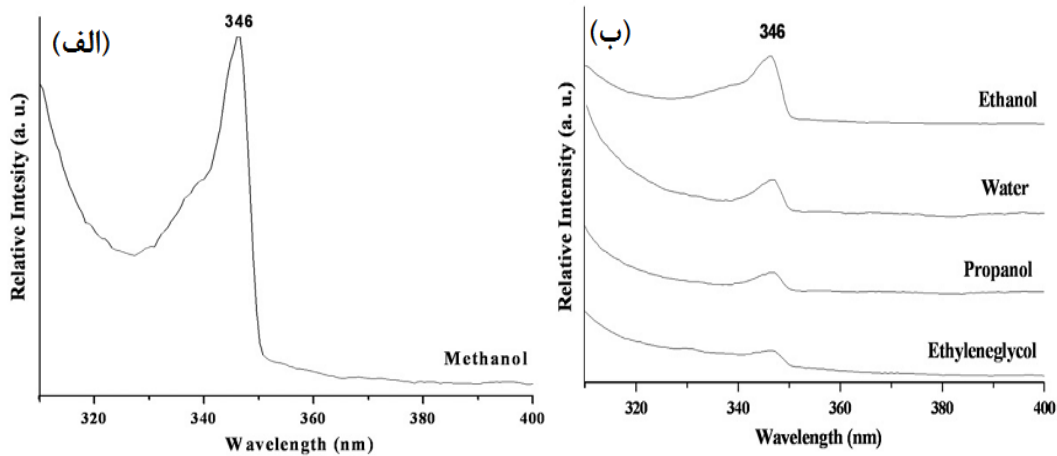
شکل (۱-۲۵-الف) طیف جذب نمونه‌ها را در ناحیه UV-vis نشان می‌دهد. جذب نمونه‌ها در ناحیه UV در طول موج‌های ۳۳۱، ۳۲۴، ۳۱۹، ۳۱۴ و ۳۱۱ به ترتیب برای محلول‌های اتیلن گلیکول، پروپانول، آب، اتانول و متانول قابل مشاهده است. شکل (۱-۲۵-ب) گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد و مقادیر آن نیز در جدول ۱-۹ گزارش شده است. کاهش گاف نواری نمونه‌ها، به افزایش ابعاد

ذرات بدست آمده از آنالیز XRD نسبت داده شده است (جدول ۱-۹).



شکل ۱-۲۵: (الف) طیف جذب در ناحیه UV-vis، (ب) نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) [۲۰].

طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها با طول موج برانگیزش ۳۱۰ نانومتر در شکل ۱-۲۶ نشان داده شده است. برای تمامی نمونه‌ها یک گسیل قوی ناحیه UV در طول موج ۳۴۶ نانومتر ($3/58 \text{ eV}$) که متعلق به گسیل نزدیک لبه نواری است، مشاهده می‌شود که این به علت بازترکیب زوج الکترون-حفره است. همچنین شدت قله فوتولومینسانس در نمونه متانول (الف) نسبت به نمونه‌های دیگر (ب) قویتر است.



شکل ۱-۲۶: طیف‌های PL برای نانوذرات NiO با حلال‌های متفاوت [۲۰].

۲ فصل دوم

مروری بر برخی از روش های تشخیصیابی لایه های نازک اکسید میکل

۱-۲ مقدمه

قابلیت بررسی خواص فیزیکی ماده و ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص بدست آمده از ماده، در واقع به پیشرفت تجهیزات و تکنیک‌های مشخصه‌یابی فیزیکی و ساختاری بستگی دارد. امروزه تعیین خواص مواد به منظور کاربردی‌تر شدن این ساختارها، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است.

در این پایان‌نامه به مطالعه خواص ساختاری به وسیله پراش پرتو ایکس^۱، میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی^۲، طیف نگاری نوری و طیف نگاری فوتولومینسانس^۳ و اثر هال پرداخته شد.

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

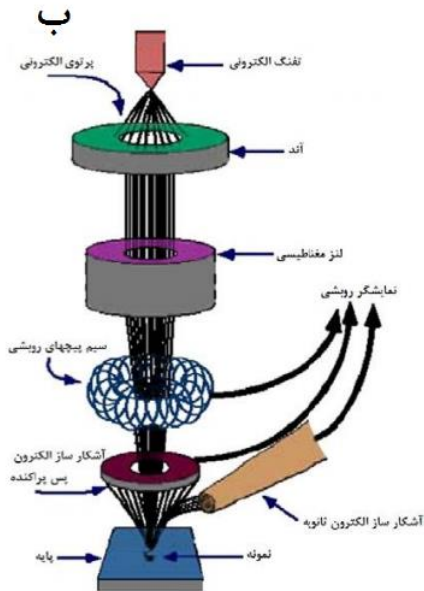
در شکل ۱-۲ یک نوع میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, Hitachi S- 4160) که در آن پرتویی از الکترون‌ها با روبش سطح نمونه، اطلاعات و تصاویری راجع به نمونه را می‌دهد، به همراه طرح شماتیکی از آن نشان داده شده است. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. برای تولید باریکه الکترونی مناسب می‌توان الکترون‌های ایجاد شده را به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح

^۱ X-ray diffraction (XRD)

^۲ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۳ Photoluminescence (PL)

ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۲۱]. معمولاً سطح نمونه‌هایی که رسانندگی الکتریکی پایینی دارند را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود. نیاز به خلأ بالا، پوشش فلز روی نمونه و تصویر دو بعدی از سطح را می‌توان از محدودیت‌های SEM به شمار آورد.



شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی SEM بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۲۲].

۳-۲ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD)

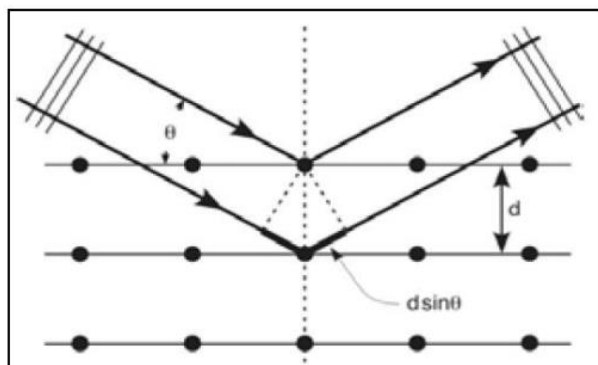
خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌های تحت تأثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. یک قانون پایه که روش پراش آنالیز ساختاری را شامل می‌شود، قانون براگ است. شبکه بلوری، یک مجموعه‌ای

از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که امواج پرتو ایکس تکفام بر روی اتم‌های شبکه بلوری فرود می‌آید، هر اتم به عنوان یک منبع پراکننده عمل می‌کند. در صورتی که مسیر متفاوت بین دو موج بازتاب شده از دو صفحه متفاوت مضرب درستی از λ باشد، شدت پرتو بازتابیده در زوایای خاصی بیشینه می‌شود. این شرط به قانون براگ مرسوم بوده و توسط رابطه زیر ارائه می‌گردد:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-2)$$

که در آن، d فاصله بین صفحات موازی متوالی در راستای hkl (شکل ۲-۲)، λ طول موج پرتو ایکس n مرتبه پراش و θ زاویه براگ است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر که برای ساختارهای مکعبی تعریف می‌شود، می‌توان a (ثابت شبکه) را یافت [۱۳].

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



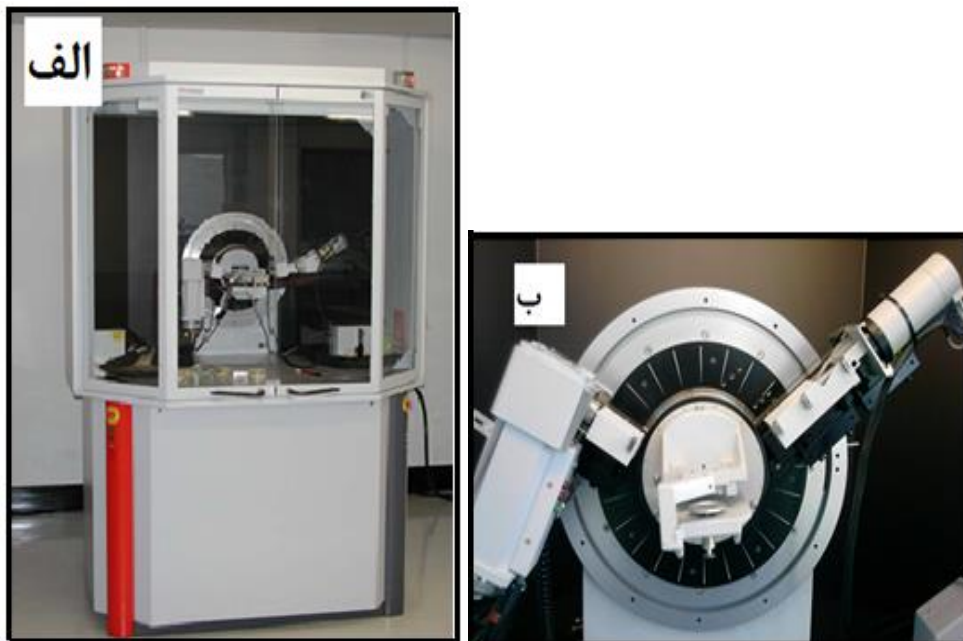
شکل ۲-۲: طرح شماتیک از شبکه بلوری و پرتوهای بازتاب شده از صفحات متوالی [۲۳].

در فیزیک لایه های نازک از طیف پراش پرتو ایکس اطلاعاتی راجع به ساختار بلوری، جهت ترجیحی، ابعاد بلورکها، فازهای بلوری و همچنین شناسایی مواد مختلف می‌توان از بانک‌های

اطلاعاتی موجود نظیر کارت‌های استاندارد^۱ JCDPS استفاده می‌شود. شکل ۳-۲ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. لایه‌های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{Cu K}\alpha$ برابر با طول موج 1.5406 \AA به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ($2\theta = 10^\circ - 70^\circ$) سطح لایه نازک را جاروب کند. متوسط ابعاد بلورک‌ها (D) می‌تواند با استفاده از فرمول شرر محاسبه شود [۲۴]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه و θ زاویه پراش براگ است.



شکل ۳-۲: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش (ε) و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف XRD نمونه‌ها بدست می‌آید، با رابطه (۴-۲) بیان می‌شود [۲۴]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4-2)$$

همچنین چگالی دررفتگی (δ) که به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۵-۲) بدست می‌آید که در آن D ، ابعاد بلورک نمونه است [۲۴]:

$$\delta = \left(\frac{1}{D^2} \right) \quad (5-2)$$

۴-۲ مشخصه‌یابی اپتیکی

۱-۴-۲ اسپکترومتری UV-Vis

اسپکتروفوتومتر دستگاه نسبتاً ساده‌ای جهت اندازه‌گیری طیف عبور و بازتاب یک نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. دستگاه اسپکتروفوتومتر که ما در اندازه‌گیری نمونه‌های خود مورد استفاده قرار داده‌ایم در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و دیگری برای شاهد (زیر لایه به تنهایی)، در گستره طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm با گام‌های ۱ نانومتری می‌باشد. پس از پردازش داده‌ها، دستگاه ضرایب عبوری و بازتابی نمونه مرجع را نسبت به نمونه شاهد بدست می‌دهد. با استفاده از داده‌های طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها می‌توان برخی خصوصیات ماده از قبیل ضریب جذب و گاف نواری را محاسبه کرد. همچنین طیف بازتابی نمونه‌ها می‌تواند اطلاعاتی راجع به ویژگی بازتابی لایه در ناحیه طول موجی مرئی و فروسرخ ارائه نماید.



شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis- 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود. جایگاه- های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبوری (ب) و ضریب بازتاب (ج).

۲-۴-۲ ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می‌کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می‌کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده (α) جذب جسم می‌شود. برای تعیین ضریب جذب در لایه های نازک می‌توان از رابطه [۲۵]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (۲-۶)$$

استفاده کرد که در آن d ، ضخامت لایه، T و R به ترتیب میزان عبور و بازتاب نمونه را نشان می‌دهد.

۲-۴-۳ تعیین انرژی گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می‌شود، اما اگر کمتر باشد از ماده عبور می‌کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) ماده بستگی دارد. برای ساختار نواری سهمی، رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده طبق فرمول ۲-۴ بیان می‌شود که در آن A مقداری ثابت و در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد، $m = 0.5$ و در صورت غیر مستقیم بودن، $m = 2$ خواهد بود. از این معادله می‌توان با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب ($h\nu$) و محاسبه شیب نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی ($h\nu = 0$)، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه به دست آورد [۱۷، ۲۶].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (2-7)$$

۲-۴-۴ طیف سنجی فوتولومینسانس^۱ (PL)

انتشار خود به خود نور از یک ماده تحت تحریک نور را فوتولومینسانس گویند [۲۷]. نور حاصل از این تابش حاوی اطلاعات مفیدی راجع به ساختار نواری و ترازهای انرژی در ماده است. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها در مواد بلورین سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف انرژی ماده می‌گردد که نقش مهمی در چگونگی طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق دارند. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده و یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای بوجود آمده به دو دسته کم عمق^۲ و عمیق^۳ تقسیم می‌شوند. ترازهای عمیق معمولاً در وسط گاف نواری و ترازهای کم عمق نزدیک به نوار ظرفیت یا نوار رسانش قرار دارند. ترازهای عمیق معمولاً در بازترکیب‌های غیر نوری و ترازهای کم عمق بازترکیب‌های نوری را شامل می‌شوند [۲۸]. از مزایای این روش که می‌توان به آن اشاره کرد:

^۱Photoluminescence

^۲Shallow level

^۳Deep level

غیر مخرب بودن، بدون نیاز به محیط خاص و در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز نوری حساسیت کمتری نسبت به مستقیم بودن تابش و یا صاف بودن سطح نمونه دارد. شکل ۲-۵ دستگاه فوتولومینسانس به کار رفته در این تحقیق را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری نمونه با طول موج برانگیزش ۳۲۵ nm در دمای اتاق انجام گرفت.



شکل ۲-۵: دستگاه اسپکتروفوتومتر در پژوهشگاه مواد و انرژی.

۲-۵ ضخامت سنجی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک^۱ استفاده شد. برای استفاده از این دستگاه، ابتدا حدود یک چهارم سطح یکی از زیر لایه‌ها (شیشه) با ورقه آلومینیم پوشیده می‌شود و سپس برای لایه‌نشانی در دستگاه اسپری پایرولیزیز قرار داده می‌شود. با برداشتن ورقه پس از لایه‌نشانی، سطح نمونه شامل قسمت لایه‌نشانی شده و زیر لایه با یک پله تیز در سطح مشترک آنهاست. با قرار دادن پروب دستگاه بر روی زیر لایه، نوک پروب به طور تماسی از سطح زیر لایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز (سطح مشترک لایه و زیر لایه) اختلاف ارتفاع را اندازه‌گیری کرده و سپس روی سطح لایه حرکت می‌کند. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری، با استفاده از نرم افزار

^۱Sorteronic

دستگاه آنالیز می‌شود و در نتیجه با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، می‌توان ضخامت لایه را با دقت ۲۰ nm تعیین نمود. شکل ۶-۲ دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۲: دستگاه اندازه‌گیری ضخامت سطحی لایه‌ها.

۶-۲ مشخصه‌یابی الکتریکی

برای بدست آوردن مقاومت الکتریکی، تحرک و تراکم حامل‌ها می‌توان از روش واندراپا که از اتصالات در نقاط چهار گوشه‌ای نمونه استفاده می‌شود، کمک گرفت (شکل ۲-۵-الف). مقاومت سطحی را با استفاده از رابطه (۸-۲) می‌توان محاسبه کرد [۲۹، ۳۰].

$$R_s = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) f \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \quad (۸-۲)$$

که در آن f ضریب تصحیح واندراپا است، که به موقعیت اتصالات الکتریکی روی سطح نمونه بستگی دارد:

$$f = \left(1 - \frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \quad (۹-۲)$$

مقاومت ویژه لایه‌ها (ρ) با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\rho = R_s \times t \quad (10-2)$$

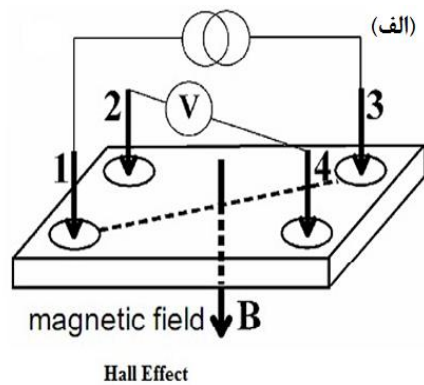
در این روش، نمونه در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیر لایه است، قرار داده می‌شود. در حضور این میدان مغناطیسی، با اعمال جریان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه، از دو سر پایانه‌های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال بدست می‌آید. با معلوم بودن میدان مغناطیسی (B) و جریان الکتریکی (I)، می‌توان ولتاژ هال را اندازه‌گیری کرده و با جایگذاری در رابطه (2-11)، تراکم حامل‌های اکثریت نمونه را بدست آورد. در این رابطه t، ضخامت نمونه، q، بار الکتریکی حامل بار است [18].

$$N_{n,p} = \frac{IB}{qtV} \quad (11-2)$$

تحرك حامل‌ها (μ) را می‌توان با داشتن تراکم حامل‌ها و مقاومت ویژه از رابطه زیر بدست آورد:

$$\mu = \frac{1}{N_{n,p} e \rho} \quad (12-2)$$

شکل 2-7 اجزای دستگاه به کار گرفته شده برای اندازه‌گیری را نشان می‌دهد.



شکل 2-7: (الف) شماتیکی از طرح آزمایش اثر هال، (ب) تصویر دستگاه بکار گرفته شده در آزمایشگاه صنعتی شاهرود.

۳ فصل سوم

مرآل آزماینگاهی رشد لایه های نازک اکسید میگل به روش اسپری پارولینیز

۱-۳ مقدمه

در سال‌های اخیر روش‌های رشد لایه نازک به طور وسیعی گسترش یافته‌اند، به طوری که از جمله عوامل مؤثر بر کیفیت، مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها محسوب می‌شوند. امروزه روش‌های لایه‌نشانی در موارد زیادی از قبیل میکروالکترونیک‌ها، کاتالیست، حسگرهای شیمیایی و غیره نقش مهمی ایفا می‌کنند.

۲-۳ روش‌های رشد لایه نازک اکسید نیکل

روش لایه‌نشانی از عوامل تأثیرگذار بر خواص و کیفیت لایه‌های نازک است. به طور کلی روش‌های لایه‌نشانی را می‌توان به دو دسته تقسیم نمود: روش‌های شیمیایی و روش‌های فیزیکی. این تقسیم‌بندی به علت فرآیندی است که مولکول‌ها در طی جدا شدن از مواد اولیه و نشست بر روی زیر لایه و تشکیل لایه انجام می‌دهند. بونسن^۱ و گروو^۲ توانستند لایه‌های نازک فلزی را به ترتیب با روش واکنش شیمیایی^۳ و کندو پاش^۴ بدست آورند. در سال ۱۸۵۷ مایکل فارادی توانست با عبور جریان از سیم فلزی و تبخیر آن با استفاده از روش تبخیر حرارتی^۵، لایه‌های نازک فلزی را بدست آورد. با استفاده از روش‌هایی مانند انباشت بخار شیمیایی و روآرستی پرتوی مولکولی می‌توان لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. اما ایراد این روش‌ها پیچیدگی دستگاه‌ها و نیز پرهزینه بودن آنها است. اگر چه روش‌های دیگری مانند کندوپاش، سل-ژل، تبخیر حرارتی، اسپری پائرولیز و غیره، روش‌هایی ساده و کم هزینه‌اند، اما عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه‌نشانی را می‌توان از ایرادهای وارد بر این روش‌ها دانست. در ادامه به معرفی روش اسپری پائرولیز و جزئیات این روش برای تهیه لایه‌های نازک اکسید نیکل می‌پردازیم.

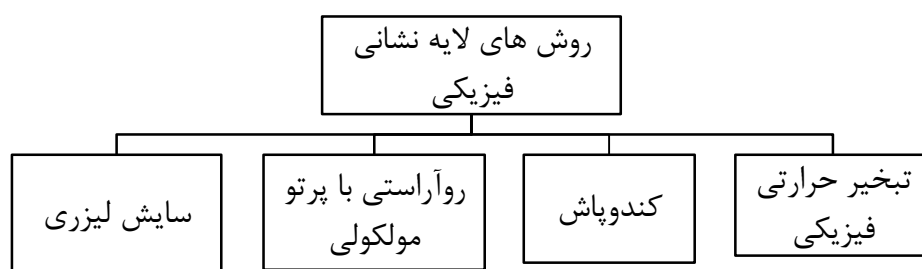
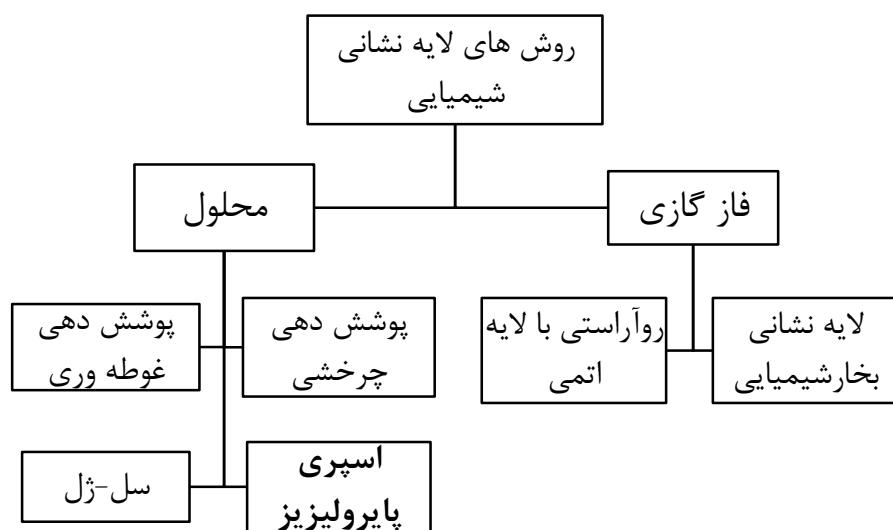
^۱Bunsen

^۲Grove

^۳Chemical Reaction

^۴Sputtering

^۵Thermal evaporation

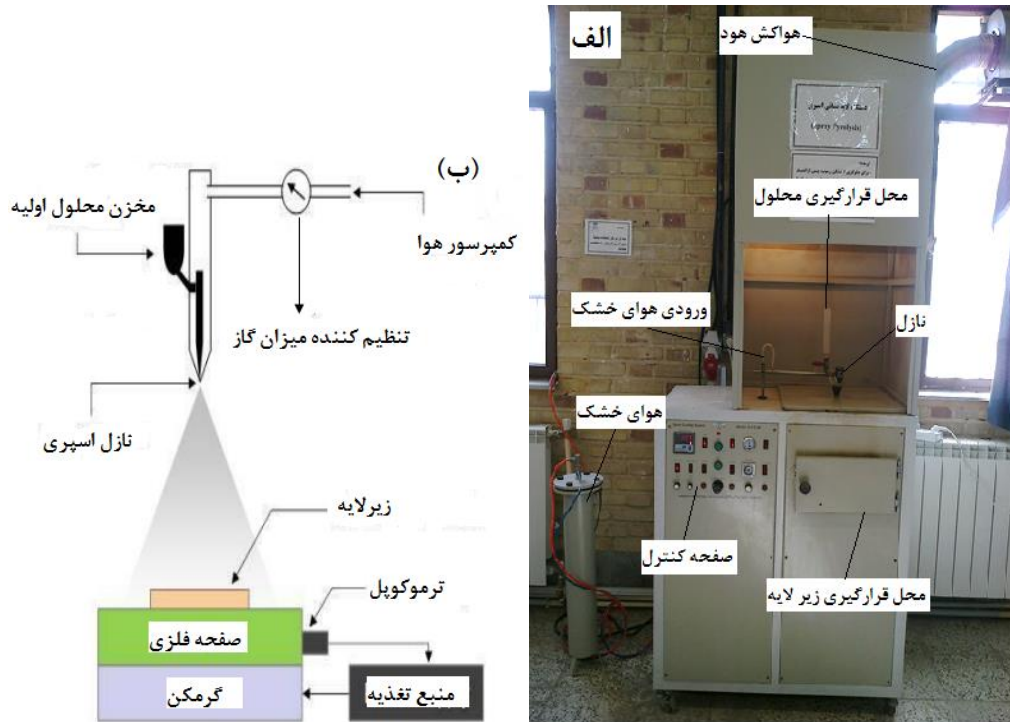


شکل ۳-۱: روش‌های رشد شیمیایی و فیزیکی [۳۱].

۳-۳ دستگاه اسپری پایرولیزیز

شکل ۳-۲ طرح شماتیک از دستگاه اسپری را نشان می‌دهد. در این سیستم، برای تهیه لایه‌های نازک از محلول شیمیایی استفاده می‌شود. از قابلیت‌های اساسی این دستگاه، امکانات ویژه‌ای است که برای کنترل هر چه بیشتر پارامترهای لایه‌نشانی در نظر گرفته شده است. تکنولوژی ساده‌تر نسبت به روش‌های فیزیکی در خلاء، ارزان بودن و امکان لایه‌نشانی در سطوح بزرگ را دارد.

همچنین زمان لایه‌نشانی کوتاه، لایه‌نشانی بر روی سطوح مختلف جامد (فلز و غیر فلز) و چسبندگی نسبتاً بالای ماده به زیرلایه از دیگر مزیت‌های این روش است.



شکل ۳-۲: (الف) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق (Spray Coating System.S.C.S.86) در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیزیز.

در این دستگاه محلول توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری می‌شود. دمای سطح صفحه داغ را با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می‌توان تنظیم کرد. از جمله پارامترهایی که در این دستگاه توسط کاربر قابلیت تنظیم دارند، عبارتند از: آهنگ لایه نشانی، دمای زیر لایه، سرعت چرخش نازل، سرعت چرخش گرمکن زیر لایه، فشار گاز حامل و فاصله زیر لایه از نازل می‌باشد. از این روش در کارهای تحقیقاتی و صنعتی روز دنیا از قبیل ساخت سنسورها، سلول‌های خورشیدی، آشکارا سازها، تهیه لایه نازک و... به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۳-۱ آماده سازی زیر لایه

در تکنولوژی لایه‌نشانی لایه‌های نازک تمیز کردن زیر لایه از هرنوع ناخالصی، امری ضروری می‌باشد. در غیر این صورت ممکن است لایه به خوبی و یا اصلاً به زیر لایه نچسبد. زیر لایه شیشه برای لایه‌نشانی انتخاب شد. فرآیند تمیز کردن زیر لایه‌ها به صورت زیر است:

۱- شستشوی زیر لایه‌ها با آب مقطر و مایع ظرفشویی.

۲- قرار دادن زیر لایه‌ها در محلول استون و آب مقطر به مدت ۱۶ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک.

۳- خشک کردن زیر لایه‌ها با گاز نیتروژن.

۳-۳-۲ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه‌ها

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید نیکل، از پودر نیکل کلرید هگزاآیدریت ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) که در آب دوبار یونیزه حل شده است استفاده کرده ایم. فرآیند واکنش کلی را می‌توان به صورت تجزیه گرمایی کلرید نیکل به خوشه‌های اکسید نیکل در حضور آب و هوا در نظر گرفت. نتیجه افشاندن محلول کلرید نیکل مطابق واکنش زیر تولید اکسید نیکل بر روی زیر لایه است [۱۱، ۱۹]:



تهیه محلول کلرید نیکل در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، محلولی کاملاً شفاف و مناسب برای استفاده در دستگاه اسپری بدست آمده است. برای آماده‌سازی محلول با مولاریته معین، ابتدا باید جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. به عنوان مثال برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار به ۱/۱۸۸۵ گرم پودر نیکل کلرید هگزاآیدریت نیاز داریم که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$50 \text{ ml} \times (0.1 \text{ mol} / 1000 \text{ ml}) \times (237.07 \text{ gr/mol}) = 1.1885 \text{ gr}$$



شکل ۳-۳: محلول کلرید نیکل بدست آمده برای لایه‌نشانی.

۳-۳-۳ پارامترهای لایه‌نشانی

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه‌ها پرداخته‌ایم. از جمله این

پارامترها عبارتند از:

(الف) آهنگ لایه‌نشانی: ۲، ۵، ۹ میلی لیتر بر دقیقه

(ب) نوع زیر لایه: شیشه، FTO، ITO.

(ج) نوع پیش ماده کلرید نیکل، استات نیکل و بازپخت در شرایط هوا و خلأ.

(د) آلایش مس: نسبت اتمی [Cu]/[Ni]: ۰، ۰.۲۰، ۰.۴۰، ۰.۶۰.

لازم به ذکر است که در تمامی موارد همواره پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شده‌اند:

۱- فاصله بین نازل و زیر لایه : ۳۵ cm

۲- فشار گاز حامل (هوا) : ۲/۵ bar

۳- سرعت دوران صفحه داغ : ۱۵ دور بر دقیقه.

۴ فصل چهارم

نتیج و بحث وابسته به سنتر سیستمیک لایه های نازک اکسید نیکل

۱-۴ مقدمه

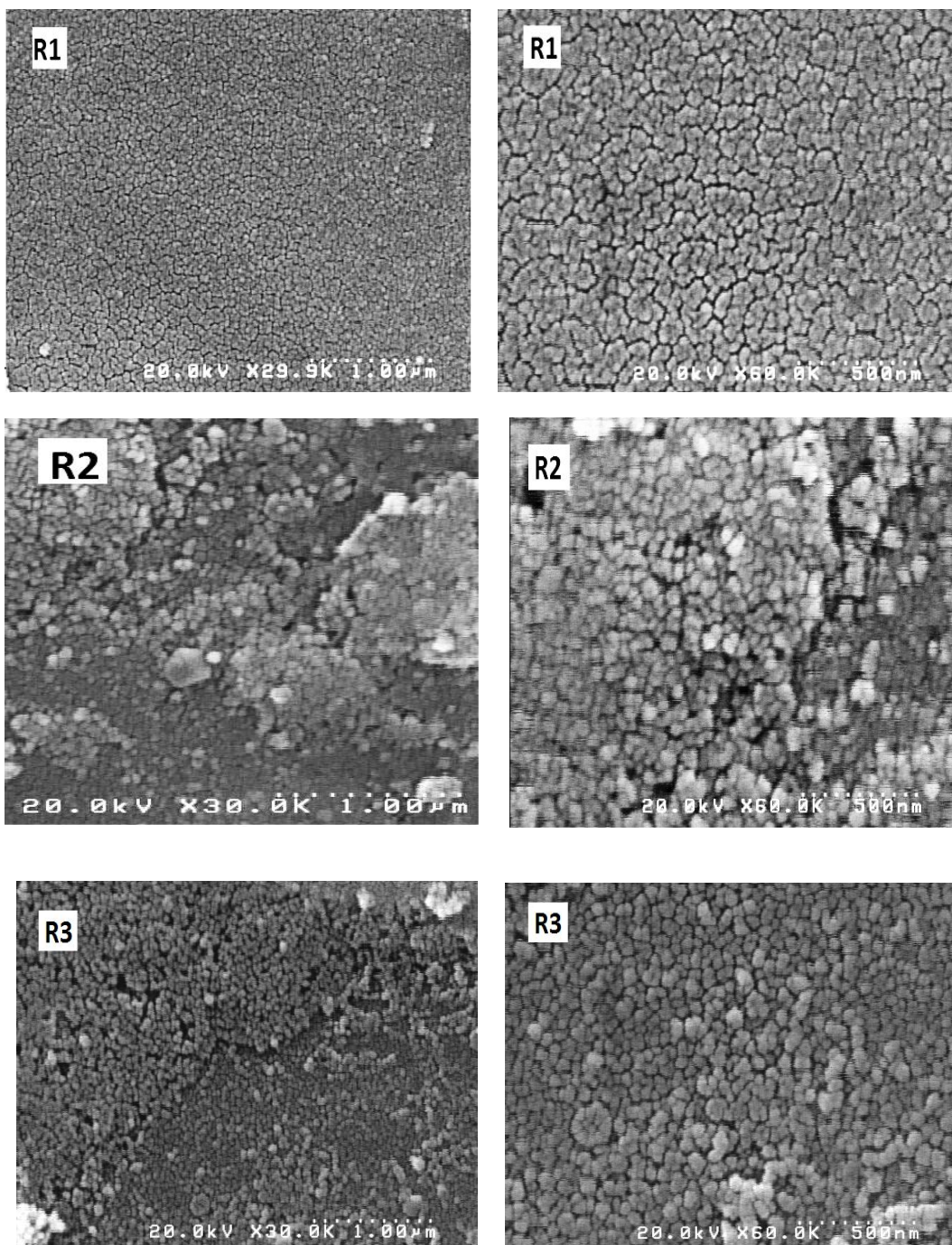
تعیین مشخصات ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های نازک اکسید نیکل (NiO) از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. از این رو به بررسی این خواص فیزیکی برای لایه‌های نازک تهیه شده به روش اسپری پیرولیز پرداخته‌ایم. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل مطالعه اثر آهنگ لایه‌نشانی، تغییر نوع زیر لایه، تغییر نوع ماده اولیه در محلول اسپری شده و تأثیر آلایش لایه با مس می‌باشد.

۲-۴ بررسی اثر آهنگ لایه‌نشانی

در این بخش به مطالعه خواص گوناگون فیزیکی شامل مورفولوژی سطح، مشخصات ساختاری و خواص نوری شامل طیف عبوری و طیف بازتاب در لایه‌های نازک اکسید نیکل با استفاده از محلول کلرید نیکل، که جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی آنها در بخش ۳-۳-۳ آمده است، با آهنگ‌های ۲، ۵ و ۹ ml/min (بترتیب نمونه‌های R1، R2 و R3) بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری می‌پردازیم.

الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها از تصاویر FE-SEM آنها استفاده شد. شکل ۱-۴ تصاویر بدست آمده از نمونه‌های R1، R2 و R3 را در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. تصویر نمونه (R1) دارای سطحی کاملاً یکنواخت و فشرده و همچنین نشانگر تشکیل نانو جزیره‌هایی در مقیاس ۴۰ nm است.

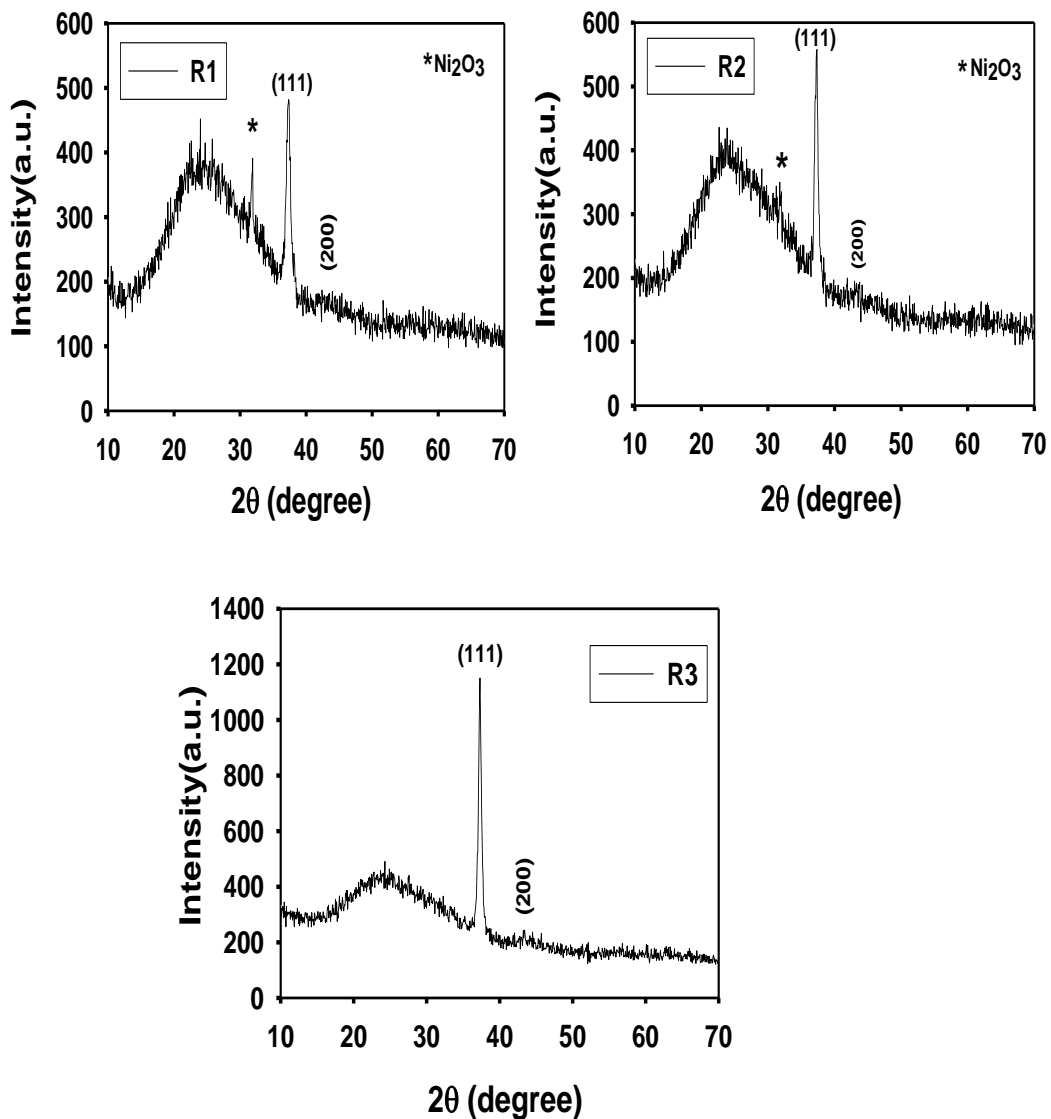


شکل ۴-۱: مورفولوژی نمونه‌های R1، R2 و R3.

با افزایش آهنگ لایه‌نشانی (نمونه R2 و R3) لایه‌های تشکیل شده به صورت نانو ذرات بترتیب در ابعادی در حدود ۵۰ nm و ۷۰ nm به صورت کاملاً فشرده و یکنواخت رشد یافته‌اند.

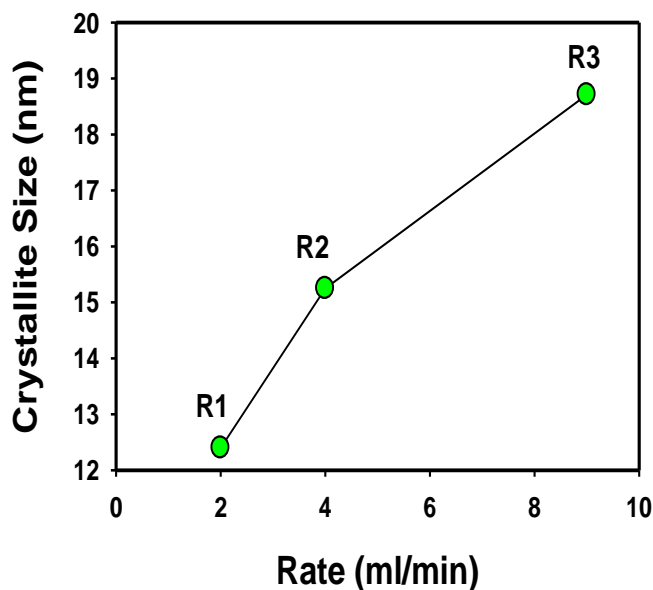
ب) خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های رشد یافته را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این طیف‌ها حاکی از آن است که هر سه نمونه به صورت بس بلوری در ساختار مکعبی با ثابت شبکه 4.176 \AA رشد پیدا کرده‌اند به طوری که جهت ترجیحی آن‌ها در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) تحت زاویه براگ (2θ) برابر $37/2$ درجه می‌باشد.



شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های NiO در آهنگ‌های متفاوت لایه‌نشانی.

نکته قابل ذکر دیگر در این مورد آنکه با افزایش آهنگ لایه‌نشانی، شدت نسبی قله ترجیحی به مرور افزایش یافته و به تدریج فاز ثانوی Ni_2O_3 با ساختار هگزاگونال با جهتگیری (۰۰۲) در موقعیت زاویه ای $31/4$ درجه ناپدید شده است. علاوه بر این، با استفاده از رابطه شرر (معادله ۲-۳) می‌توان ابعاد بلورک‌ها وابسته به جهت ترجیحی (۱۱۱) را که در جدول ۴-۱ ارائه گردیده است، بدست آورد. نتایج مربوط به بزرگی ابعاد بلورک‌ها در ستون سوم جدول قید شده است. شکل ۴-۳ تغییرات ابعادی بلورک‌ها را در نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد، که نشانگر افزایش ابعاد آن با افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌باشد، دلیل این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه‌ها باشد. همچنین این تغییرات با نتایج بدست آمده از تصاویر FE-SEM در خصوص ابعاد دانه‌ها در نمونه‌ها سازگار است.



شکل ۴-۳: بستگی ابعاد بلورک‌ها به آهنگ لایه‌نشانی.

همچنین مقدار فاصله بین صفحات محاسبه شده از (فرمول ۲-۱)، نشانگر این است که این مقدار تا حد زیادی مستقل از آهنگ لایه‌نشانی است که در توافق با مقدار گزارش شده [۱۸، ۳۲] می‌باشد.

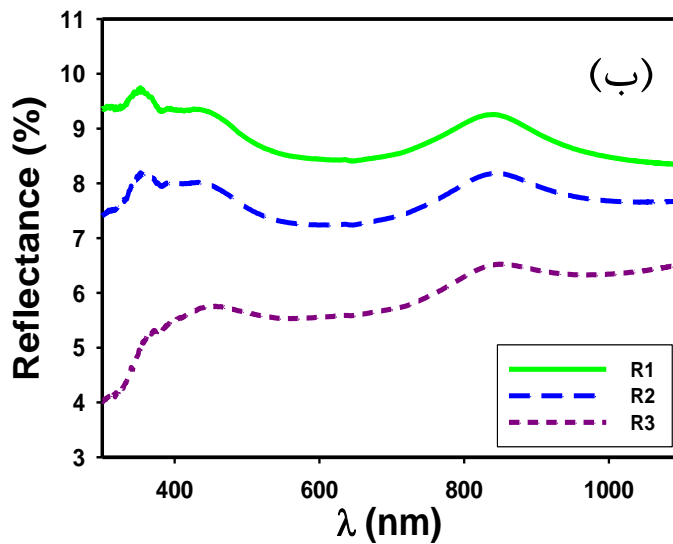
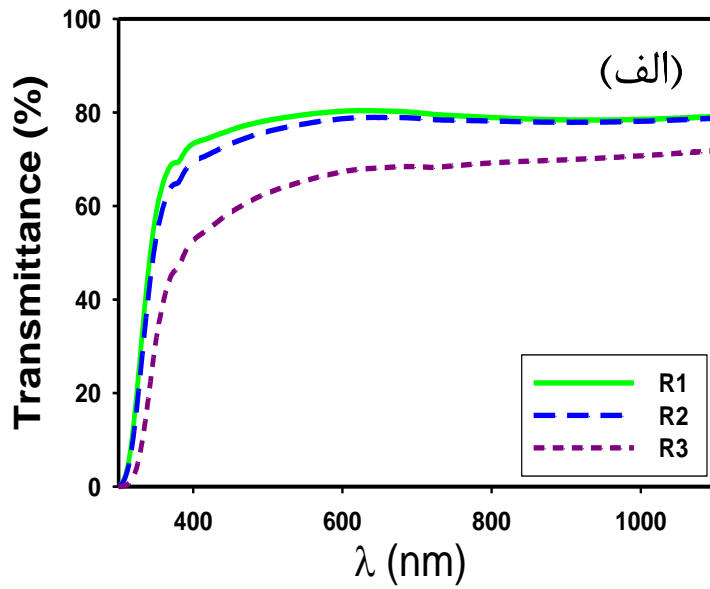
جدول ۴-۱: جزئیات مربوط به طیف XRD نمونه‌ها وابسته به جهتگیری (۱۱۱).

آهنگ لایه‌نشانی	FWHM	D(nm)	d(nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (A^\circ)^{-2} (\times 10^{-5})$
۲	۰/۶۸۲	۱۲/۴۰	۰/۲۴۰۹	۲/۷۹	۶/۵
۵	۰/۵۵۳	۱۵/۲۵	۰/۲۴۱۱	۲/۲۷	۴/۲
۹	۰/۴۴۹	۱۸/۶۸	۰/۲۴۱۰	۱/۸۵	۲/۸

علاوه بر این، مقادیر مربوط به کرنش با استفاده از رابطه (۲-۴) و چگالی دررفتگی لایه‌های NiO (رابطه ۲-۵) را که در آهنگ‌های متفاوت لایه‌نشانی شده‌اند، می‌توان محاسبه کرد جدول ۴-۱-۴ چنانچه پیداست با افزایش آهنگ لایه‌نشانی هم میزان کرنش و هم تراکم دررفتگی‌ها کاهش یافته است که می‌تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری لایه باشد [۲۴]، که با افزایش شدت نسبی قله (۱۱۱) در این نمونه‌ها هماهنگی دارد.

ج) ویژگی‌های اپتیکی لایه‌ها

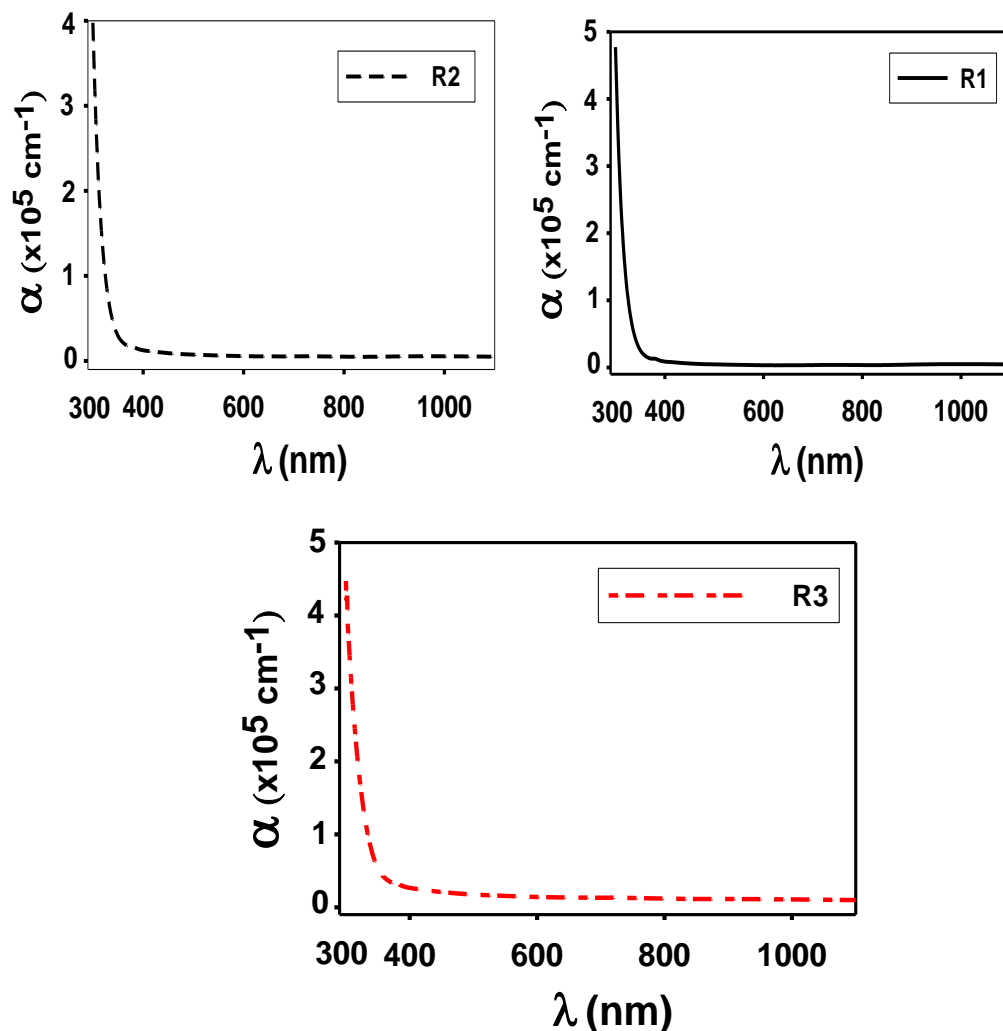
شکل‌های ۴-۴ طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که با افزایش آهنگ لایه‌نشانی، طیف عبوری لایه‌ها از حدود ۸۰٪ به ۶۰٪ کاهش یافته است. این نتیجه مشابه گزارش رومرو و همکاران [۱۷] می‌باشد. این کاهش در طیف عبوری می‌تواند به علت افزایش در ضخامت لایه‌ها (بترتیب ۱۳۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ نانومتر) باشد [۱۸]. با توجه به شکل ۴-۴ طیف بازتاب برای نمونه‌های R1، R2 و R3 به ترتیب در حدود ۸/۸، ۷/۵ و ۵/۶ در صد در طول موج nm ۵۵۰ تخمین زده می‌شود.



شکل ۴-۴: طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های R1، R2 و R3.

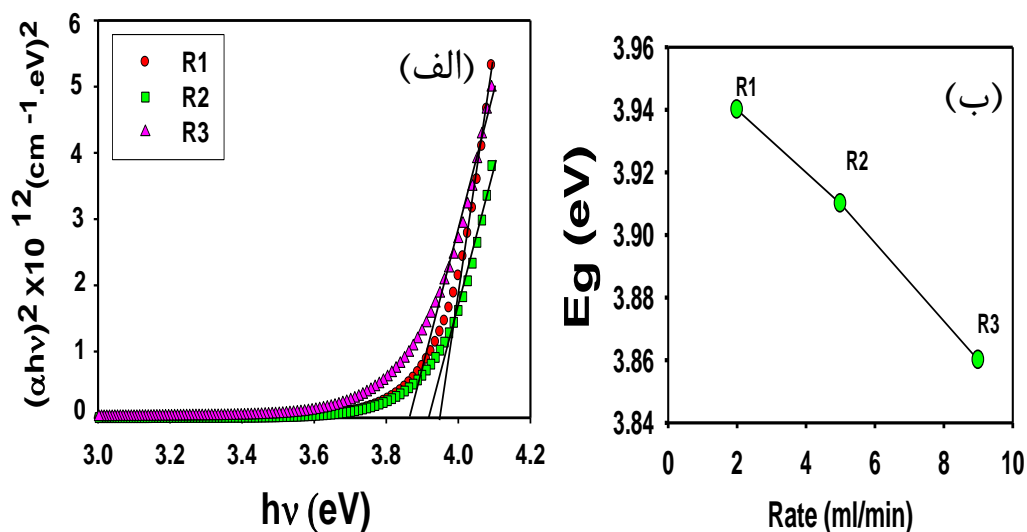
اکنون با اطلاع از طیف عبوری و بازتاب نمونه‌ها (شکل ۴-۴ الف و ب) و مقادیر ضخامت لایه‌ها و با استفاده از فرمول ۶-۲ می‌توان ضریب جذب لایه‌ها را بدست آورد. شکل ۴-۵ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهد.

این نتایج نشانگر این است که نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و به طوری که با افزایش آهنگ لایه‌نشانی، ضریب جذب لایه‌ها به طور نسبی افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۵: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های با آهنگ اسپری متفاوت.

برای تعیین گاف نواری در این نمونه‌ها بر اساس رابطه (۲-۷)، با رسم منحنی $(h\nu\alpha)^2$ بر حسب $(h\nu)$ (شکل ۴-۶) و محاسبه شیب نمودار در ناحیه خطی، مقدار گاف نواری برای هر نمونه بدست می‌آید [۱۷، ۲۶]. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش آهنگ لایه‌نشانی گاف نواری اپتیکی لایه‌ها از $3/94 \text{ eV}$ به $3/86 \text{ eV}$ کاهش یافته که می‌تواند به علت افزایش دانه‌ها (جدول ۴-۱) باشد. مقدار گاف نواری این نمونه‌ها در توافق با گزارش آنان‌دان و همکارانش [۲۰] است.



شکل ۴-۶: (الف) منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، (ب) تغییرات گاف نواری بر حسب آهنگ لایه‌نشانی.

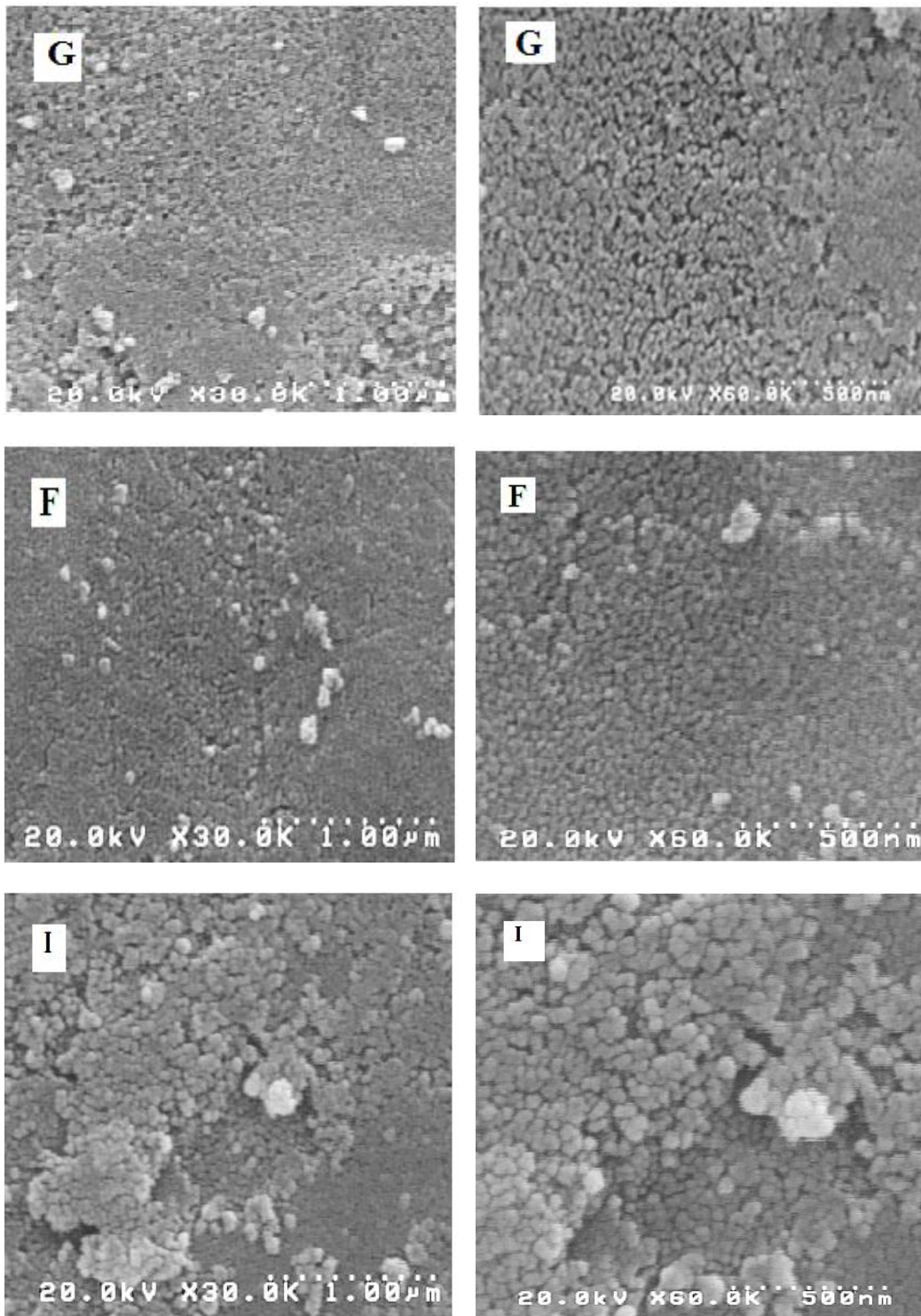
کاهش پهنای گاف نواری با توجه به شواهد بدست آمده در ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی نمونه‌ها می‌تواند متأثر از افزایش ابعاد بلورک‌ها و اندازه ذرات که به تضعیف پدیده محدودیت کوانتومی منجر شده است، باشد [۱۸].

۳-۴ بررسی اثر نوع زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید نیکل

به منظور بررسی اثر نوع زیر لایه، محلول کلرید نیکل بر روی زیر لایه شیشه، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO)، در دمای 450°C و با آهنگ 2 ml/min لایه‌نشانی شد. نمونه‌ها به ترتیب F,G و I نامگذاری شده‌اند، که به بررسی مورفولوژی سطحی، الگوهای پراش پرتو X، طیف عبوری و جذب نمونه‌ها می‌پردازیم.

الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۷ مورفولوژی سطحی برای نمونه‌های F,G و I را نشان می‌دهد.

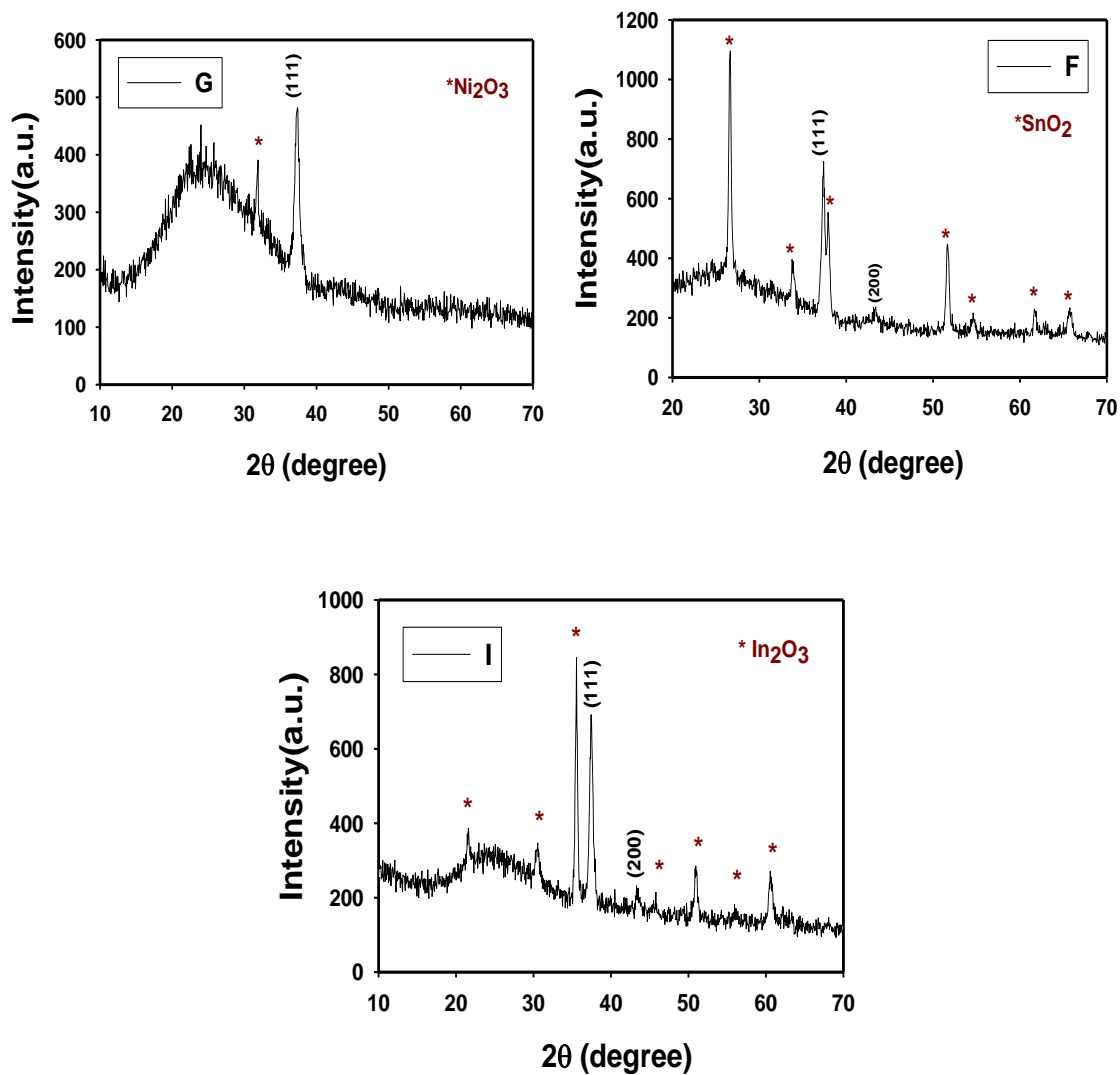


شکل ۴-۷: مورفولوژی سطح نمونه‌های رشد داده شده بر روی شیشه (G)، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO).

سطح نمونه‌ها تقریباً یکنواخت، همگن و از دانه‌های بهم فشرده کروی شکل تشکیل شده است. ابعاد نانو ذرات را می‌توان حدوداً ۷۰-۵۰ نانومتر تخمین زد.

ب) خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۸ نشانگر الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها بر روی زیر لایه‌های مورد بررسی است.



شکل ۴-۸: طیف XRD نمونه‌های رشد داده شده بر روی شیشه (G)، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO).

نتایج بدست آمده از این طیف‌ها حاکی از آن است که هر سه نمونه به صورت بسبوری در ساختار مکعبی رشد پیدا کرده‌اند به طوری که جهت ترجیحی آنها در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) می‌باشد. شدت قله ترجیحی برای اکسید نیکل لایه‌نشانی شده بر روی زیر لایه FTO نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است.

در نمونه G فاز ثانوی Ni_2O_3 با ساختار هگزاگونال در موقعیت زاویه‌ای $31/4$ درجه تشکیل شده و در نمونه‌های F و I به ترتیب فازهای مربوط به SnO_2 و In_2O_3 در موقعیت‌های نشان داده شده در شکل، تشکیل شده‌اند. در این نمونه‌ها با استفاده از رابطه شرر مقدار میانگین برای اندازه بلورک‌ها را می‌توان بدست آورد که جزئیات آن به همراه کرنش و چگالی دررفتگی‌ها در جدول ۲-۴ آمده است. مقادیر ذکر شده در ستون‌های مختلف متعلق به بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM)، زاویه براگ قله بیشینه (۱۱۱)، ابعاد بلورک‌ها (D)، فاصله بین صفحات (d)، کرنش (ϵ) و چگالی دررفتگی (δ) می‌باشد. علت کاهش ابعاد بلورک‌ها می‌تواند به دلیل نوع زیرلایه و شرایط ساختاری پوشش بستر باشد.

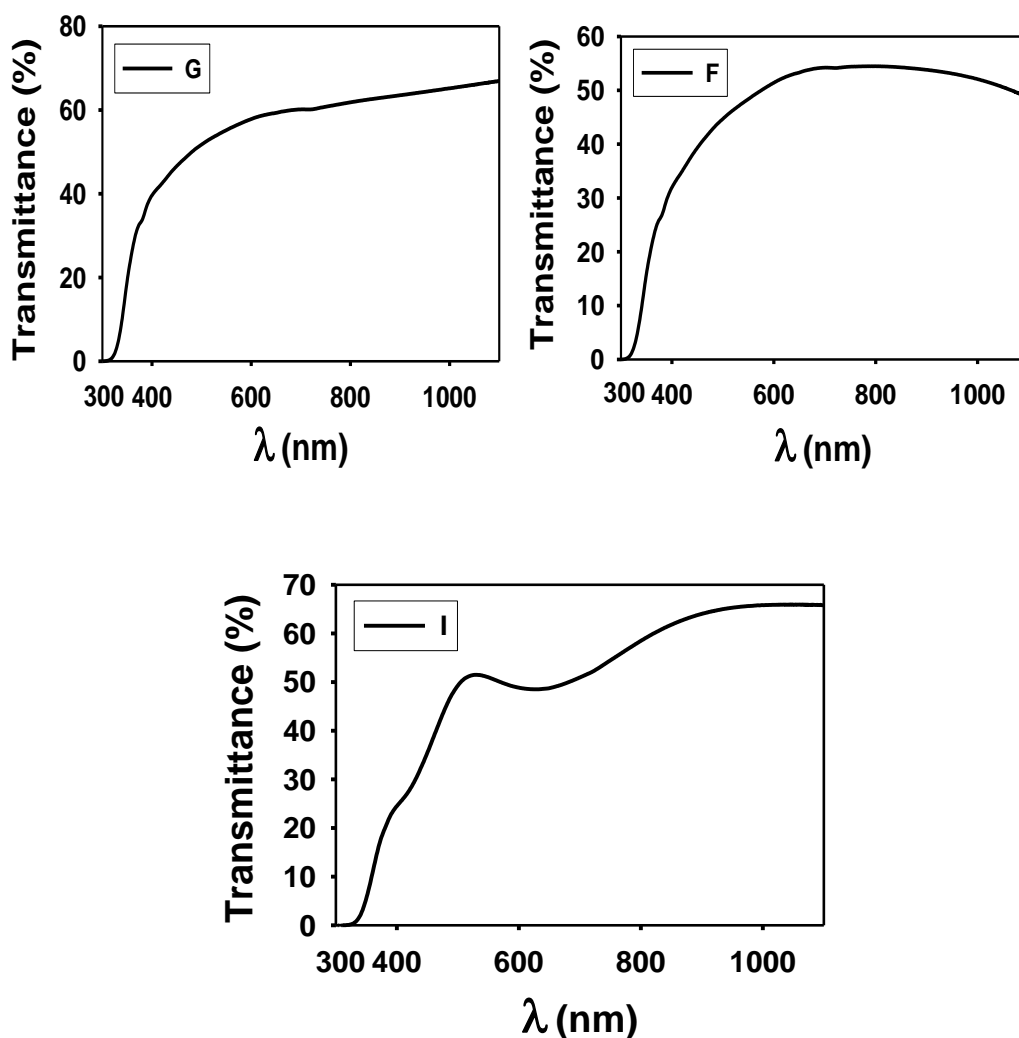
جدول ۲-۴: تحلیل داده‌ها بر اساس آنالیز طیف XRD در نمونه‌های I, G و F

نمونه	FWHM	2θ	D(nm)	d(nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-5}) (A^\circ)^{-2}$
I	۰/۴۸	۳۷/۴۵۳	۱۷/۶۲	۰/۲۳۹۹	۱/۹۶	۳/۲
G	۰/۷۱	۳۷/۲۹	۱۱/۸۱	۰/۲۴۰۹	۲/۹۳	۷/۱
F	۰/۸۲	۳۷/۲	۱۰/۳۱	۰/۲۴۱۵	۳/۳۶	۹/۴

مقادیر محاسبه شده برای کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های NiO رشد یافته بر زیر لایه‌های متفاوت نشان می‌دهد که میزان کرنش و تراکم دررفتگی برای نمونه I کمترین مقدار را نسبت به دو نمونه دیگر دارد که نشانگر بهبود کیفیت لایه مورد نظر باشد.

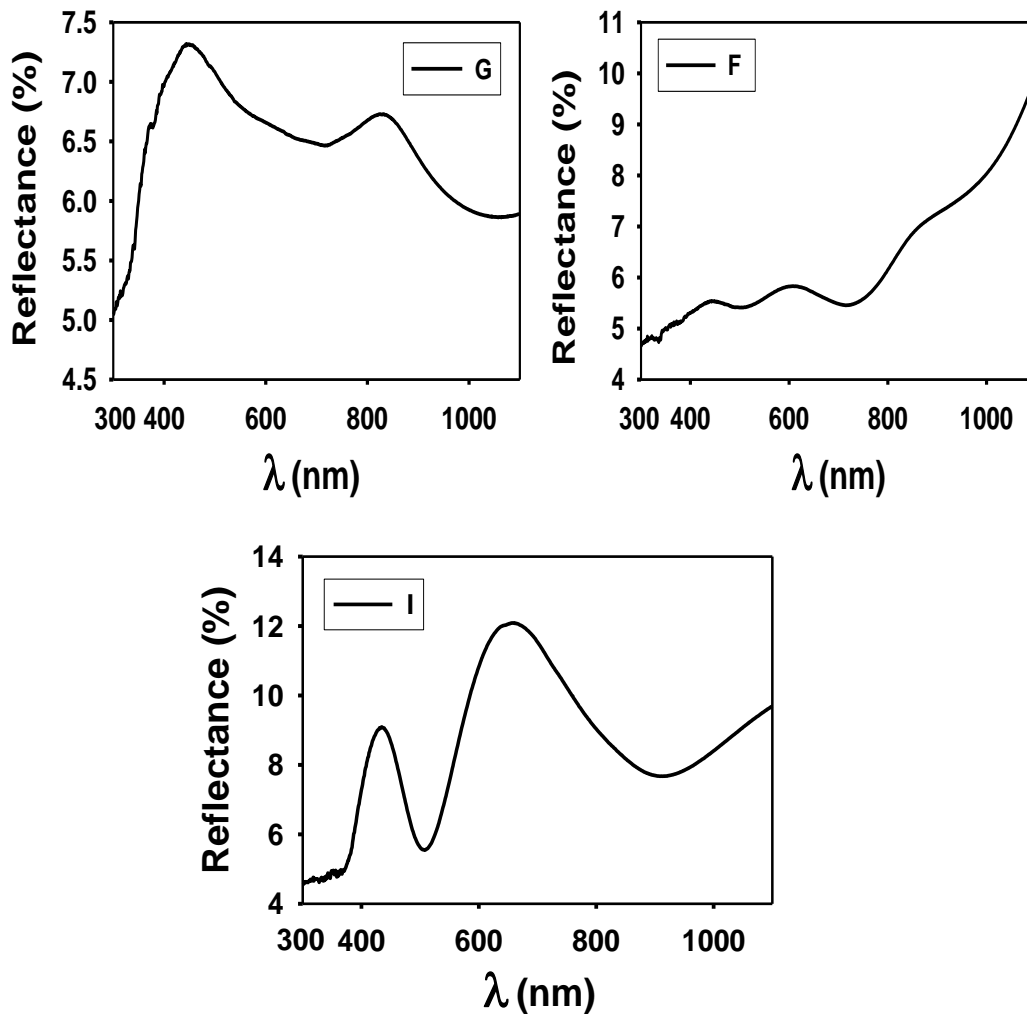
ج) خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل ۴-۹ طیف عبور اپتیکی را برای نمونه‌های مورد بررسی را در گستره طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm را نشان می‌دهد. در تهیه این طیف‌ها در نمونه‌های F و I، برای حذف طیف عبوری زیر لایه‌های FTO و ITO و بدست آوردن طیف عبوری خالص نمونه لایه نشانی شده NiO، از زیرلایه‌های FTO و ITO به تنهایی به عنوان نمونه شاهد استفاده شده است.



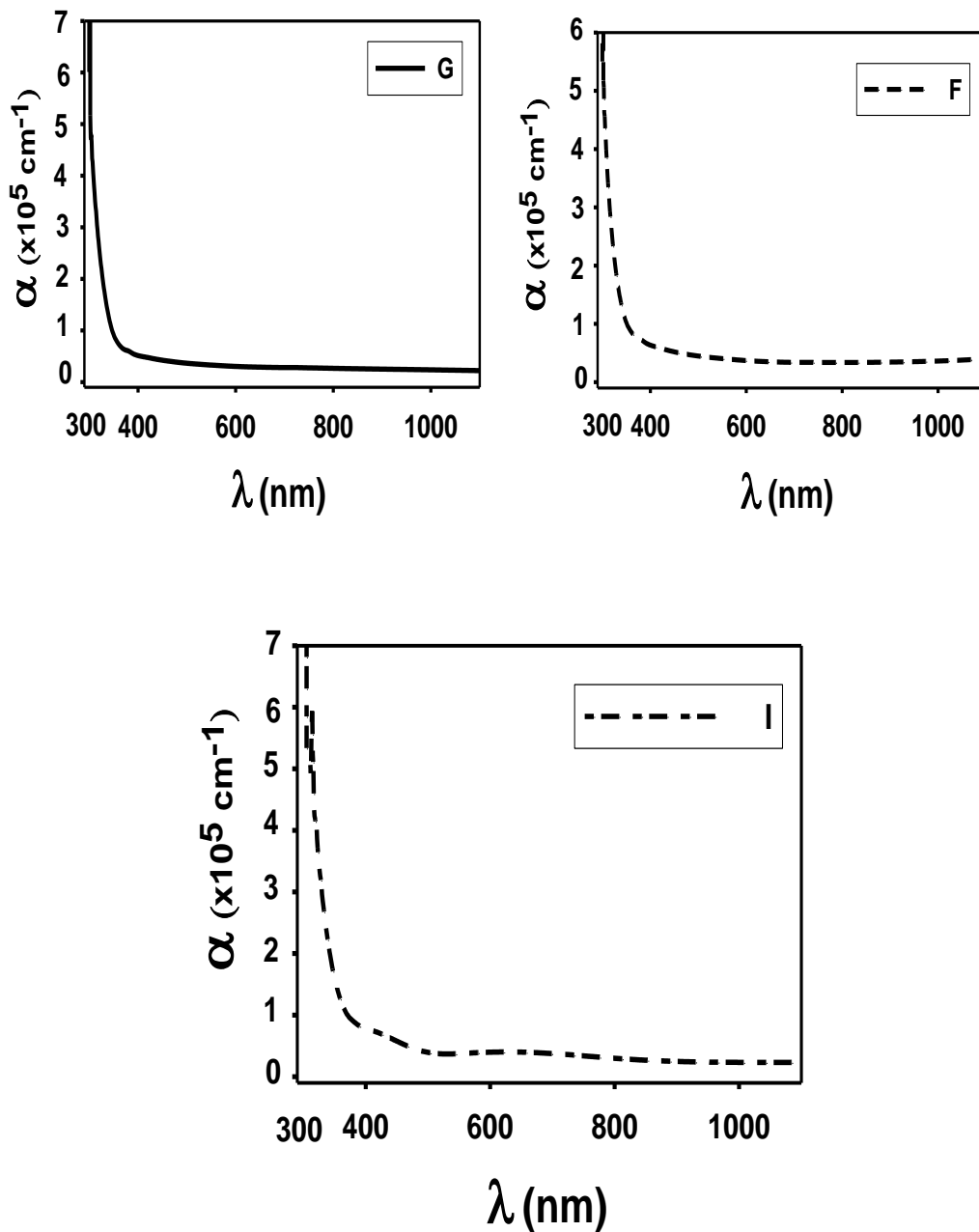
شکل ۴-۹: طیف عبور نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی شیشه (G)، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO).

همانطور که ملاحظه می‌شود، عبور اپتیکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر نوع زیرلایه قرار گرفته است، به طوری که در ناحیه مرئی (طول موج میانگین ۵۵۰ nm)، نمونه G از بیشینه عبور (~۵۶٪) و نمونه F از کمترین مقدار (~۴۷٪) برخوردارند. این در حالی است که از شکل ۴-۱۰ که طیف بازتاب نمونه‌های I، G و F را نشان می‌دهد می‌توان طیف بازتاب را در حدود ۷/۵ در صد برای نمونه I، ۶/۸ در صد برای نمونه G و ۵/۶ در صد برای نمونه F تخمین زد. علت کاهش طیف عبور نمونه F را می‌توان به کاهش ابعاد بلورک‌ها (جدول ۴-۲) در این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر و در نتیجه افزایش پراکندگی فوتون‌ها در مرزها نسبت داد.



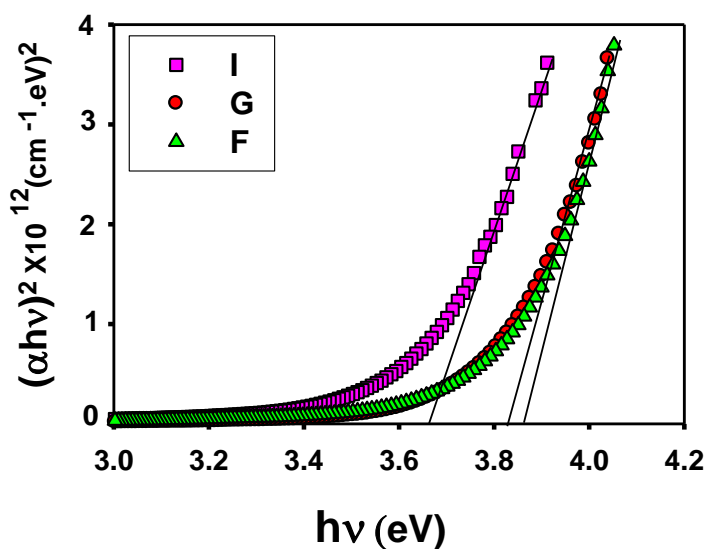
شکل ۴-۱۰: طیف بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی زیرلایه‌های مختلف.

ضریب جذب (α) نمونه‌ها با استفاده از داده‌های طیف عبوری لایه‌ها و به کارگیری رابطه ۲-۶ محاسبه کرده‌ایم و نتایج بدست آمده در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از درصد جذب بالای نمونه‌ها ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) در ناحیه ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$) فرابنفش می‌باشد.



شکل ۴-۱۱: تغییرات ضریب جذب اپتیکی برحسب طول موج برای لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی زیر لایه‌های مختلف.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را با کمک نمودار منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ بدست آورد (شکل ۴-۱۲). با توجه به نتایج بدست آمده مقدار گاف نواری برای نمونه I (3.66 eV)، نمونه G (3.82 eV) و نمونه F (3.86 eV) است، به طوری که بیشترین مقدار مربوط به نمونه F است که می‌تواند ناشی از وقوع پدیده محدودیت کوانتومی به علت کاهش ابعاد بلورک‌ها در آن در مقایسه با سایر نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۱۲: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای لایه‌های نازک اکسید نیکل رشد یافته بر روی زیرلایه‌های شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO)، شیشه (G) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO).

۴-۴ اثر نوع ماده اولیه در محلول اسپری شده

لایه‌های نازک اکسید نیکل بر روی زیر لایه شیشه، در دمای 450°C لایه نشانی شدند. در این بخش از 50 ml محلول شامل پودر نیکل کلرید هگزاآیدریت ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و نیکل استات تتراهیدریت ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منابع اتم‌های Ni در نمونه‌ها که به ترتیب نمونه‌های A و B نامگذاری شده‌اند، استفاده شده است. سپس نمونه‌ها تحت عملیات بازپخت در شرایط هوا و خلأ در دمای 525°C به مدت دو ساعت قرار گرفته‌اند، که لایه A پس از بازپخت در هوا (A1)، در

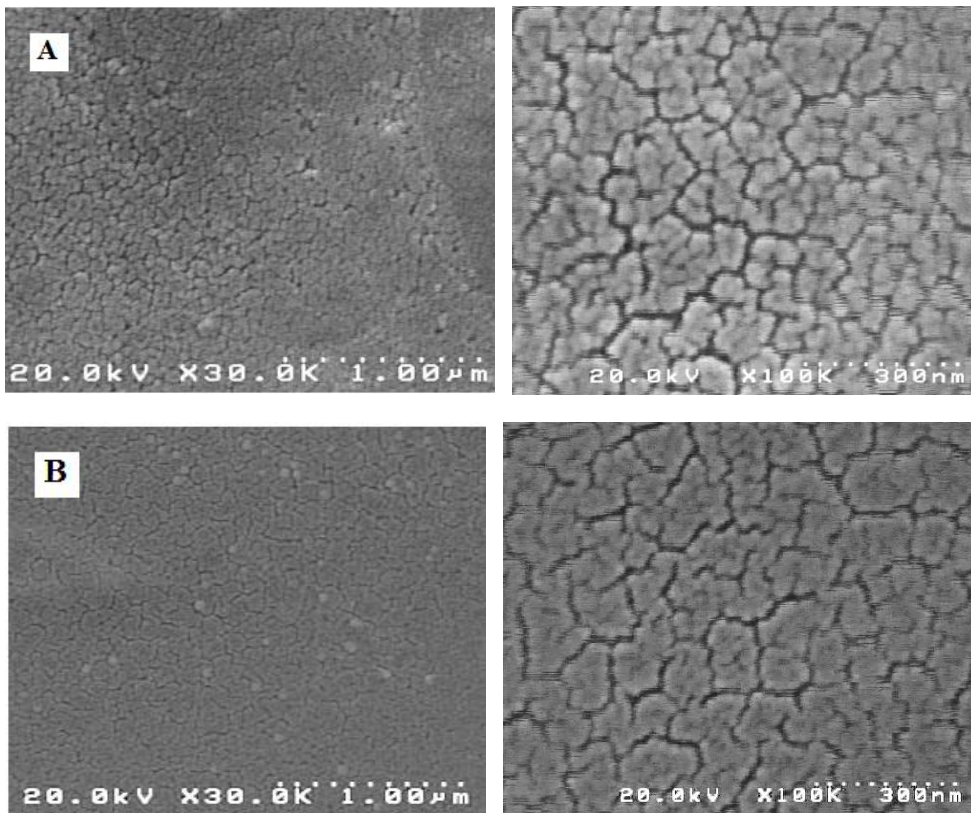
خلاً (A2) همچنين لايه B بازپخت شده در هوا و خلاً به ترتيب B1، B2 نامگذاري شده‌اند كه در ادامه به بررسي مورفولوژي سطح اين نمونه‌ها، مشخصات ساختاري (XRD) و طيف عبوري و جذب آنها نيز پرداخته‌ايم.

۱-۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌ها بدون بازپخت

در این بخش به بررسی خواص لایه‌های نازک اکسید نیکل قبل از بازپخت می‌پردازیم.

الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها

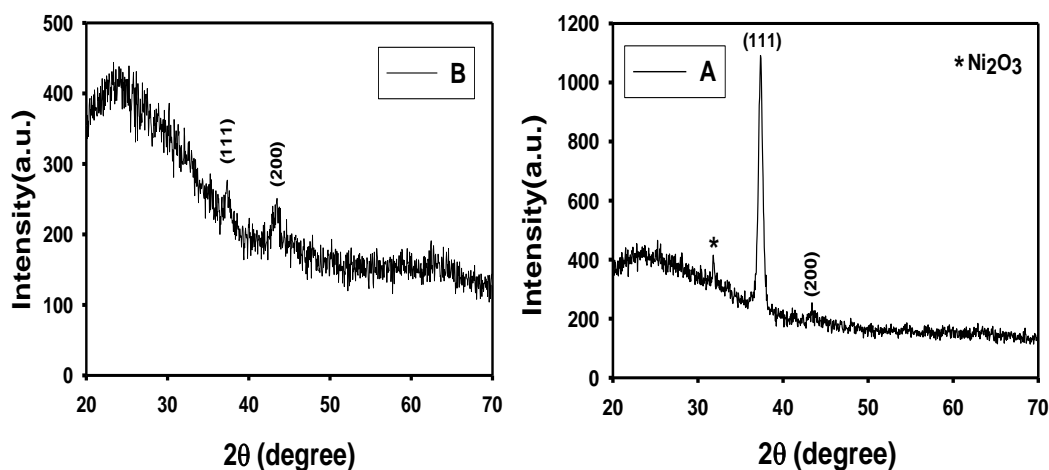
شکل ۴-۱۳ مورفولوژی نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۳۰۰ nm (راست) و ۱ μm (چپ) نشان می‌دهد. سطح نمونه‌ها یکنواخت، و از نانو جزیره‌هایی در حدود ۶۰ nm (نمونه A) و ۱۰۰ nm (نمونه B) تشکیل شده‌اند.



شکل ۴-۱۳: مورفولوژی لایه‌های اکسید نیکل، لایه‌نشانی شده با مواد اولیه متفاوت.

ب) خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های A و B در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. طیف‌ها بیانگر آن است که لایه‌های رشد یافته با استفاده از هر دو نوع پیش ماده، طبیعت بلوری داشته و در ساختار مکعبی در امتداد دو صفحه بلوری (۱۱۱)، راستای ترجیحی نمونه‌ها و (۲۰۰) رشد پیدا کرده‌اند [۱۳]، علاوه بر این چنانچه پیداست در نمونه A نه تنها شدت قله ترجیحی بیشتر از نمونه B است، بلکه در این نمونه یک فاز اضافی Ni_2O_3 نیز وجود دارد.



شکل ۴-۱۴: طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل لایه‌نشانی شده با مواد اولیه متفاوت: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (نمونه

A) و $(Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$ (نمونه B).

جدول ۴-۳: نتایج آنالیز نمونه‌های A و B.

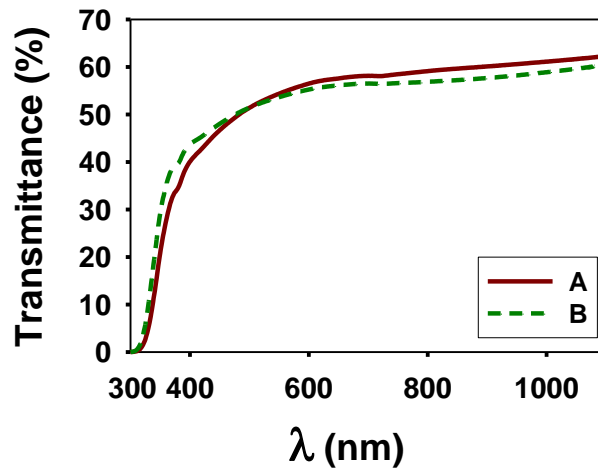
نمونه	FWHM	2θ	D(nm)	d(nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-5}) (A^\circ)^{-2}$
A	۰/۵۴۴	۳۷/۳۵۶	۱۵/۴۲	۰/۲۴۰۵	۲/۲۴	۴/۲
B	۰/۵۸۱	۳۷/۲۸	۱۴/۴۳	۰/۲۴۱۰	۲/۳۹	۴/۸

در جدول ۴-۳ نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌ها نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که ابعاد

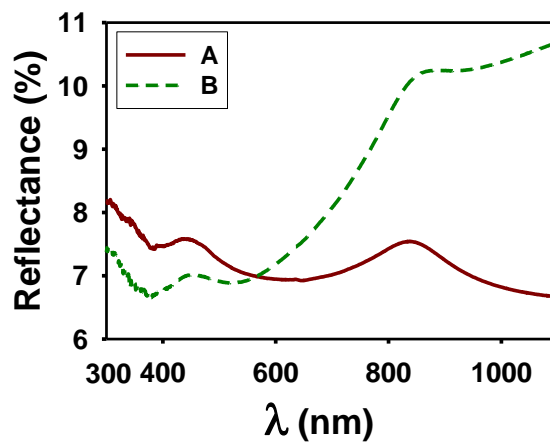
بلورک‌ها در نمونه A نسبت به ابعاد بلورک‌ها در نمونه B بزرگتر بوده [۱۳]، لکن کرنش و چگالی در رفتگی در آن از نمونه B کوچکتر می‌باشد.

ج) خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور اپتیکی

شکل‌های ۱۵-۴ و ۱۶-۴ به ترتیب طیف عبور اپتیکی و بازتاب نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که این طیف‌ها به طور قابل توجهی تحت تأثیر ماده اولیه قرار نگرفته‌اند. علت این امر می‌تواند نزدیکی مقادیر ابعاد بلورکی در این لایه‌ها باشد.

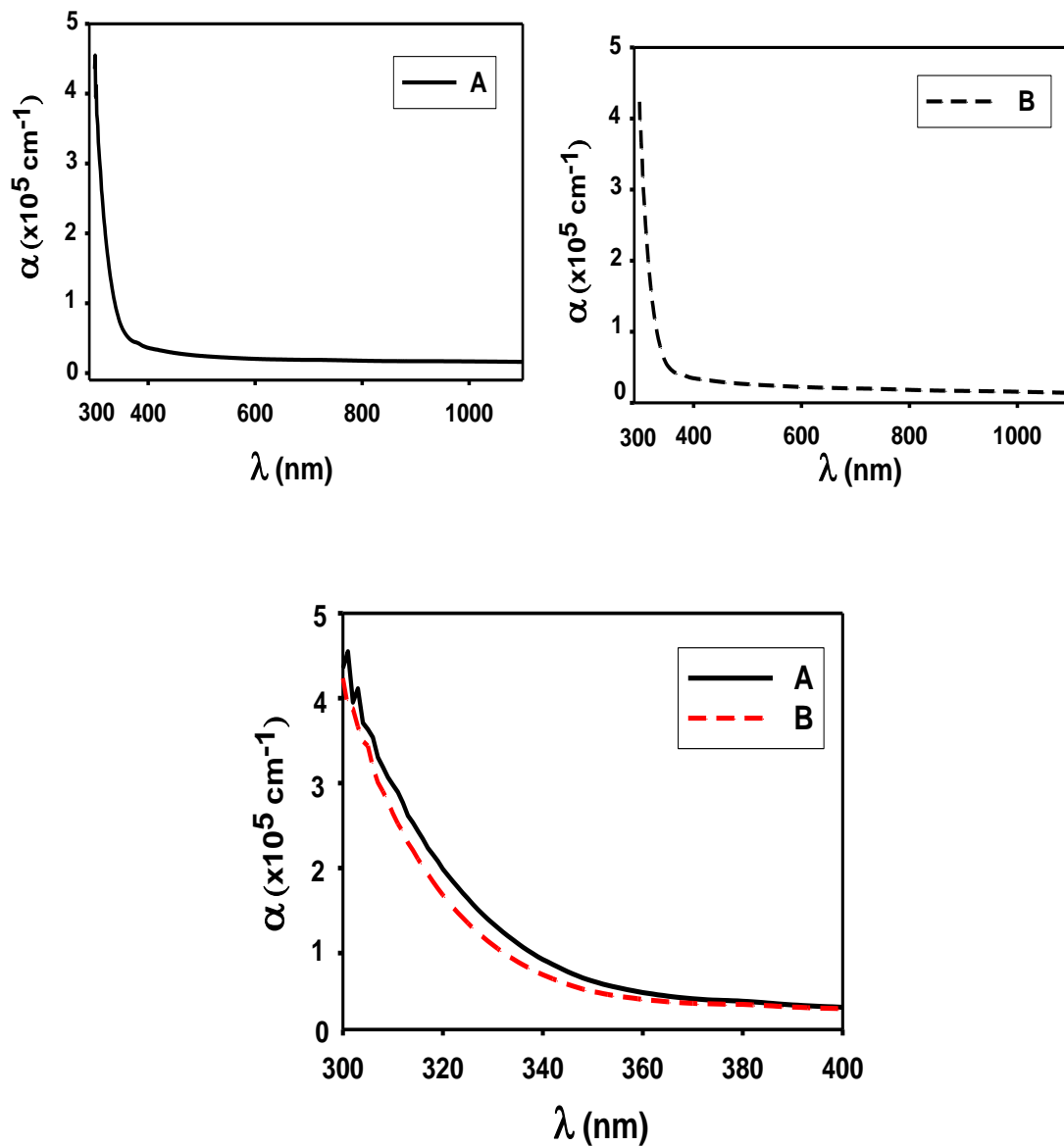


شکل ۱۵-۴: طیف عبور نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل برای نمونه‌های A و B.



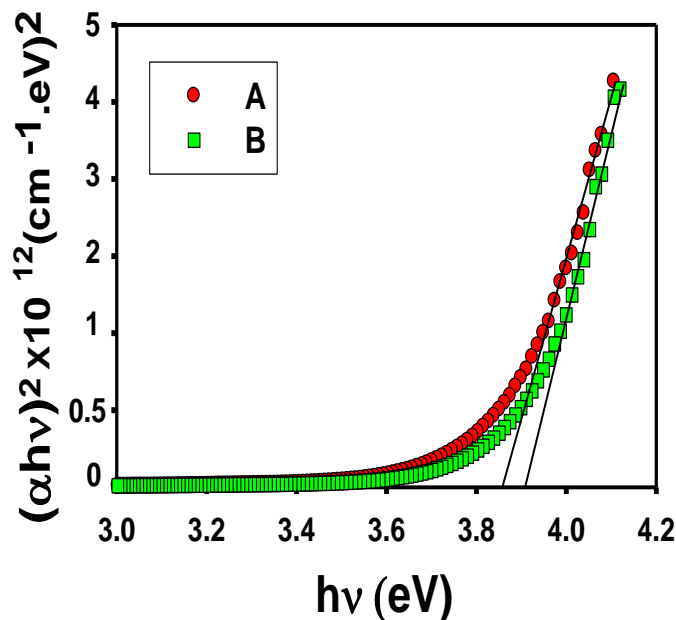
شکل ۱۶-۴: طیف بازتاب نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل برای نمونه‌های A و B.

همچون بخش‌های قبلی با استفاده از طیف عبور و بازتاب لایه‌ها ضریب جذب لایه‌ها را تعیین کردیم. از شکل ۱۷-۴ مشاهده می‌شود که در ناحیه فرابنفش ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$)، نمونه‌ها از جذب بالایی برخوردارند که مقدار آن در نمونه A بیشتر از نمونه B می‌باشد.



شکل ۱۷-۴: طیف جذبی لایه‌های نازک اکسید نیکل برای نمونه‌های A ، B و A+B.

شکل ۴-۱۸ گاف نواری نمونه A و B که به ترتیب ۳/۸۵ eV و ۳/۹ eV بدست آمده را نشان می‌دهد که با تقریب خوبی این مقادیر به یکدیگر نزدیکند.



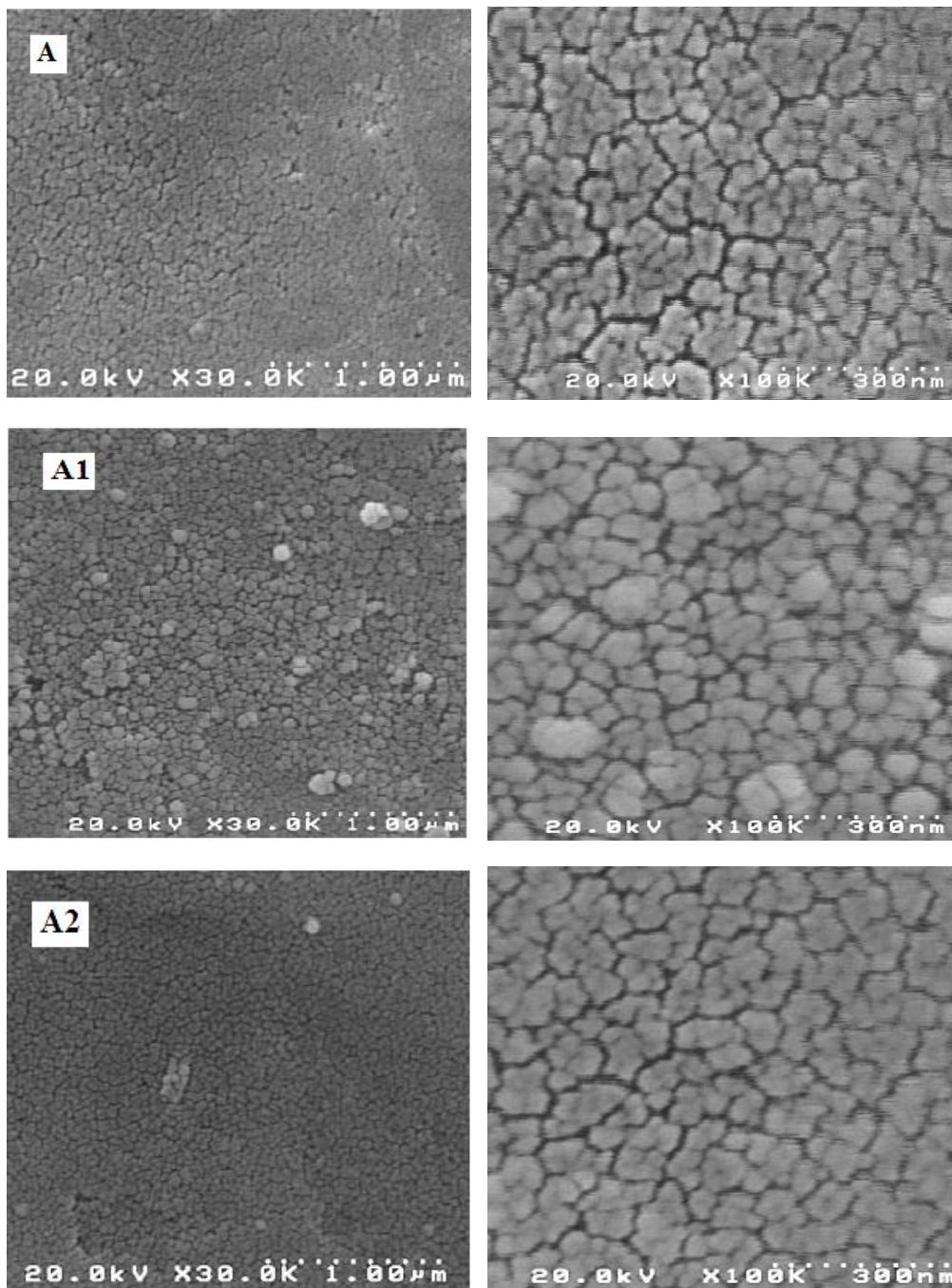
شکل ۴-۱۸: منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه‌های تهیه شده از مواد اولیه متفاوت.

۴-۲ بررسی خواص فیزیکی لایه A پس از بازپخت

در این بخش به بررسی نمونه A پس از بازپخت در شرایط هوا (نمونه A1) و خلأ (نمونه A2) پرداخته‌ایم.

الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها

مورفولوژی سطح نمونه‌های A، A1 و A2 در شکل ۴-۱۹ مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح نمونه A و A2 تا حدی شبیه به یکدیگر بوده با این تفاوت که بعد از بازپخت در خلأ ابعاد نانو جزیره‌ها افزایش یافته است. این نانو جزیره‌ها بعد از بازپخت در هوا (A1)، به نانو ذراتی حدوداً در مقیاس ۷۰-۸۰ نانومتر تبدیل شده است.

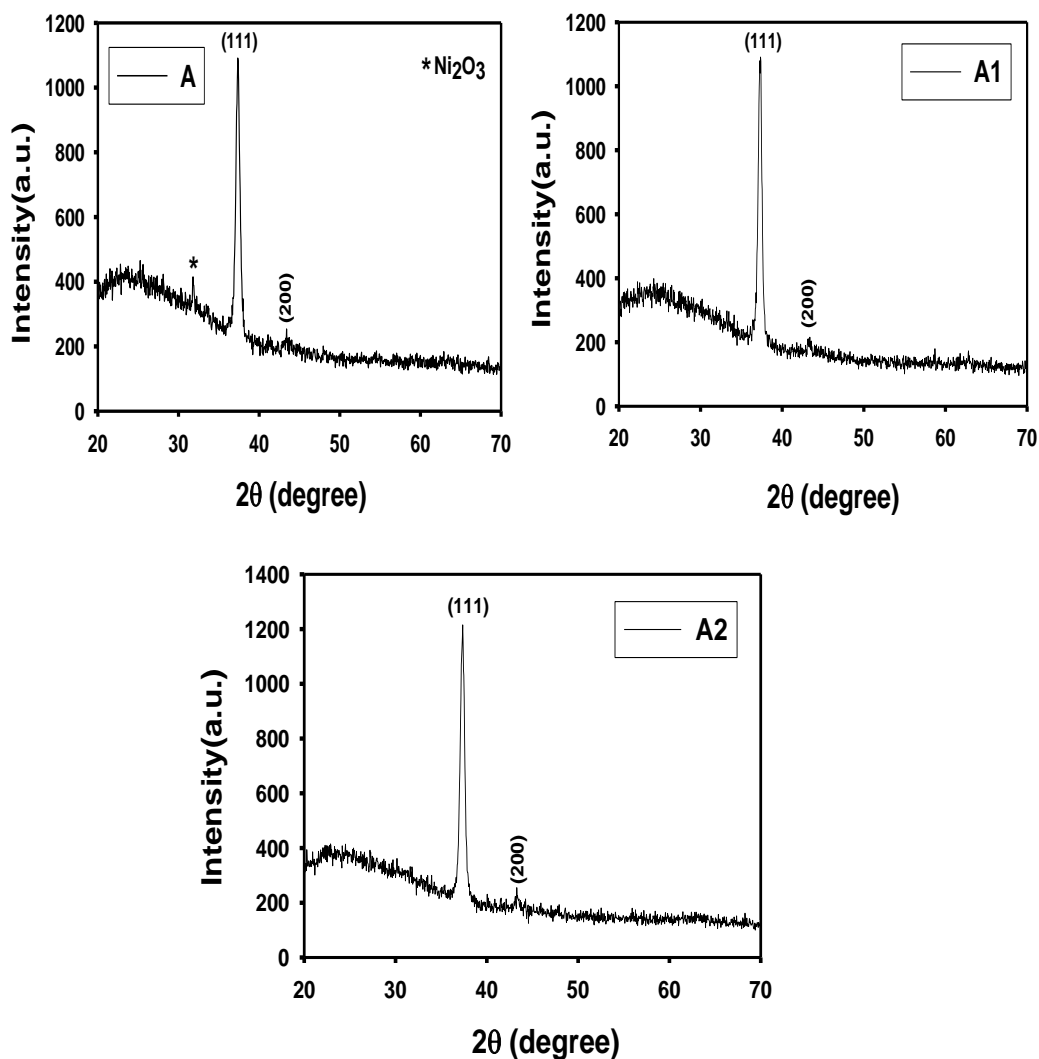


شکل ۴-۱۹: مورفولوژی سطح نمونه‌های A، A1 و A2 در دو مقیاس بزرگ‌نمایی $1\ \mu\text{m}$ و $300\ \text{nm}$.

(ب) خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۲۰ ساختار لایه‌های نازک تهیه شده با پیش ماده $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (نمونه A) را قبل و بعد بازپخت نشان می‌دهد. تمامی قله‌ها متعلق به فاز مکعبی NiO است. به طوری که قله‌هایی وابسته

به صفحات (۱۱۱)- راستای ترجیحی و (۲۰۰) در آنها تشکیل شده است. این نتایج نشانگر آن است که همانند نمونه‌های گزارش شده توسط کاتین و همکاران [۱۳] این نمونه‌ها از سمتگیری ترجیحی مشابهی برخوردارند. نکته دیگر این که با انجام بازپخت در نمونه‌های (A2, A1) فاز Ni_2O_3 با جهتگیری (۰۰۲) در زاویه پراش $2\theta=31/4$ درجه، ناپدید شده است. بیشترین شدت قله مشاهده شده مربوط به نمونه A2 (بازپخت در خلأ) است.



شکل ۴-۲۰: الگوی XRD قله‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) لایه‌های NiO قبل و بعد از بازپخت.

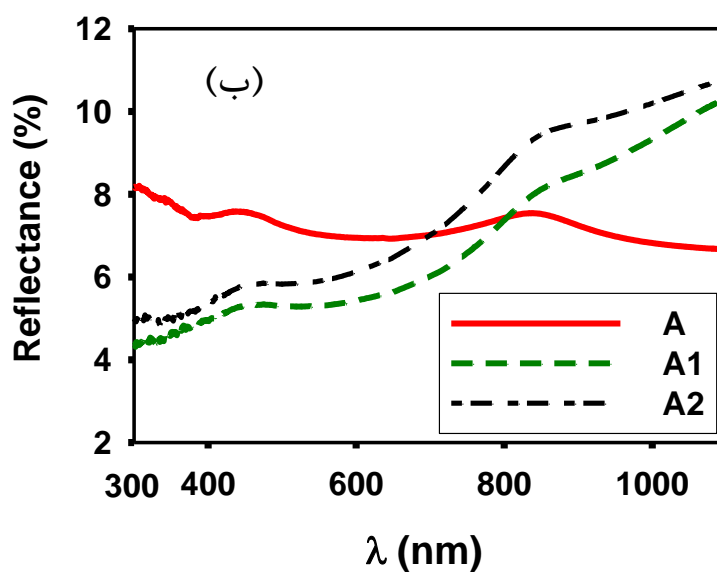
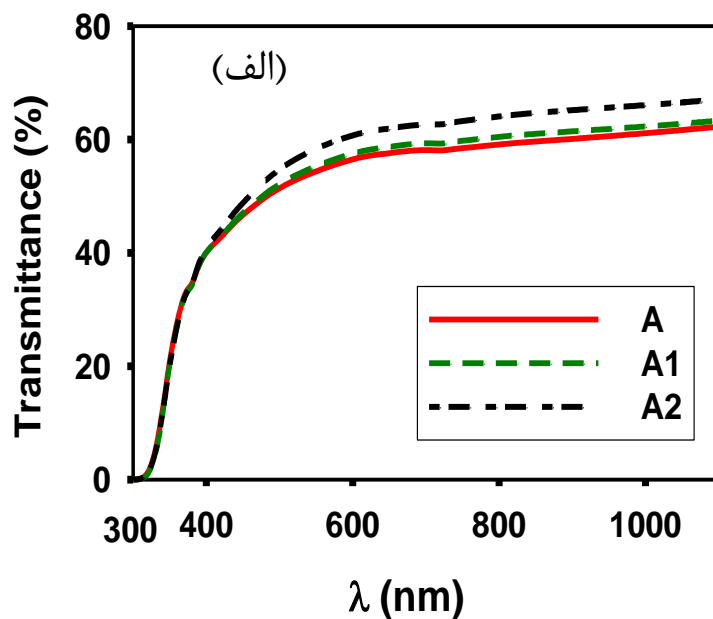
اطلاعات ساختاری مربوط به نمونه‌ها در جدول ۴-۴ آمده است. با بکارگیری این داده‌ها در رابطه شرر، (فرمول ۲-۳)، اندازه بلورک‌های نمونه‌ها را بدست آوردیم. نتایج حاکی از آن است که بازپخت به طور چشمگیری بر اندازه بلورک‌ها مؤثر نبوده است. مقادیر a (ثابت شبکه) و d_{hkl} (فاصله بین صفحات) به ترتیب از فرمول‌های (۲-۲) و (۱-۲) محاسبه شده و در جدول ۴-۴ گزارش شده است. افزایش ثابت شبکه پس از بازپخت در هوا (نمونه A1) حضور اتم‌های اکسیژن درون شبکه‌ای در شبکه NiO را تأیید می‌کند [۱۳]. همچنین کاهش کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌های بازپخت شده، نشان‌دهنده افزایش کیفیت بلوری در آنهاست [۲۴، ۳۲]، این نتایج با داده‌های ساختاری لایه‌ها مطابقت دارد.

جدول ۴-۴: نتایج آنالیز XRD نمونه‌های A قبل و بعد از بازپخت در شرایط هوا و خلأ.

نمونه	FWHM	2θ	D(nm)	d(nm)	a(nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (A^\circ) (\times 10^{-5})$
A	۰/۵۴۴	۳۷/۳۵۶	۱۵/۴۲	۰/۲۴۰۵	۰/۴۱۶۶	۲/۲۴	۴/۲
A1	۰/۵۳	۳۷/۲۹۹	۱۵/۸۲	۰/۲۴۰۸	۰/۴۱۷۲	۲/۱۹	۳/۹
A2	۰/۵۳۶	۳۷/۳۴۱	۱۵/۶۵	۰/۲۴۰۶	۰/۴۱۶۷	۲/۲۱	۴/۱

(ج) خواص اپتیکی لایه‌ها

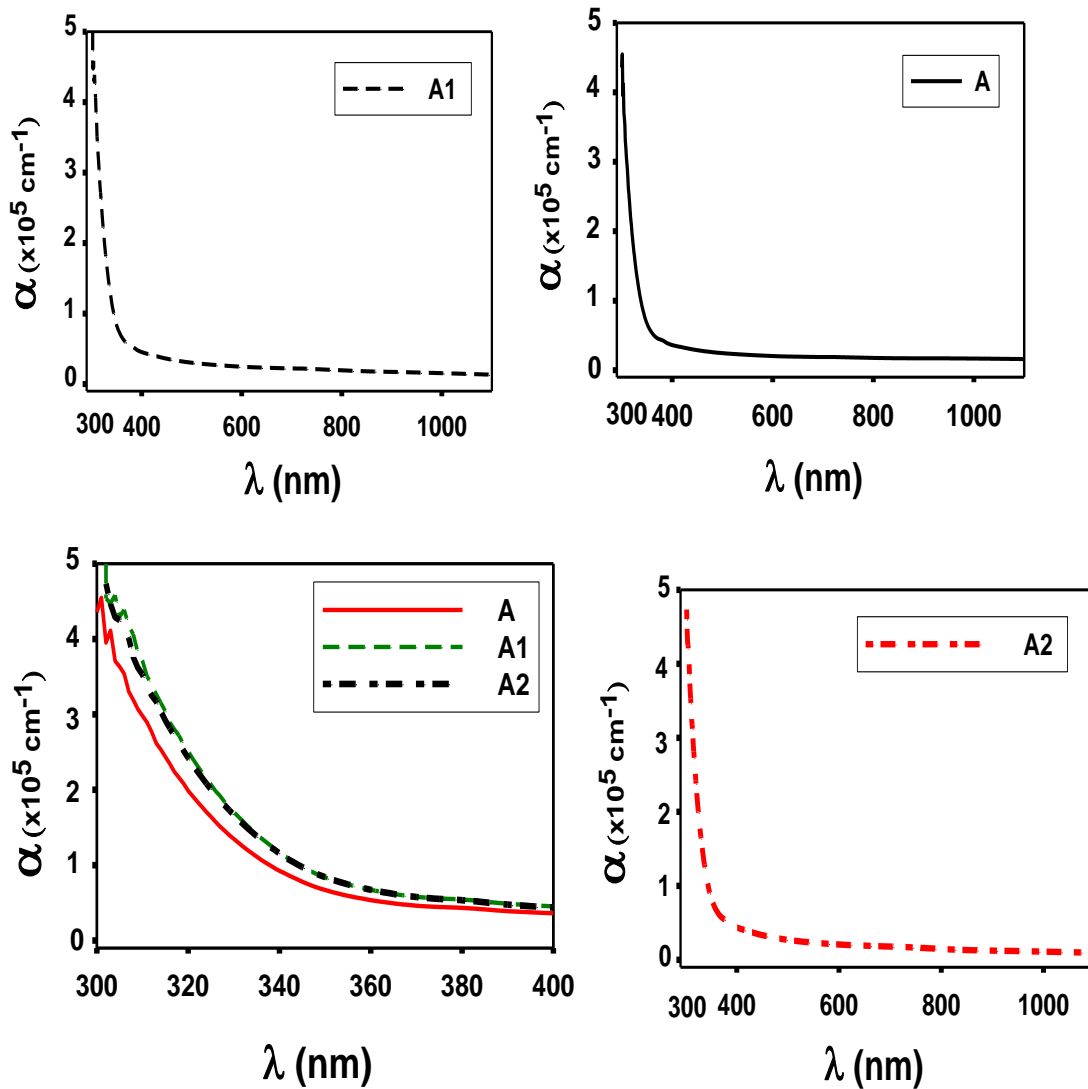
شکل‌های ۴-۲۱ طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها را در شرایط قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در اثر بازپخت، نمونه از میزان شفافیت بالاتری برخوردار شده است، به طوری که عبور نور در ناحیه مرئی ($\lambda \approx 550 \text{ nm}$) برای نمونه A حدود ۵۴ درصد، برای نمونه A1، ۵۶ درصد و برای نمونه A2، ۶۲ درصد می‌باشد. افزایش میزان عبور نمونه A1 (بازپخت در هوا) و نمونه بازپخت شده در خلأ (A2) در مقایسه با نمونه A را می‌توان به ترتیب به افزایش ابعاد دانه‌ها و ابعاد نانو جزیره‌های بدست آمده از تصاویر SEM نمونه‌ها بعد از بازپخت نسبت داد.



شکل ۴-۲۱: (الف) طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های A، A1 و A2

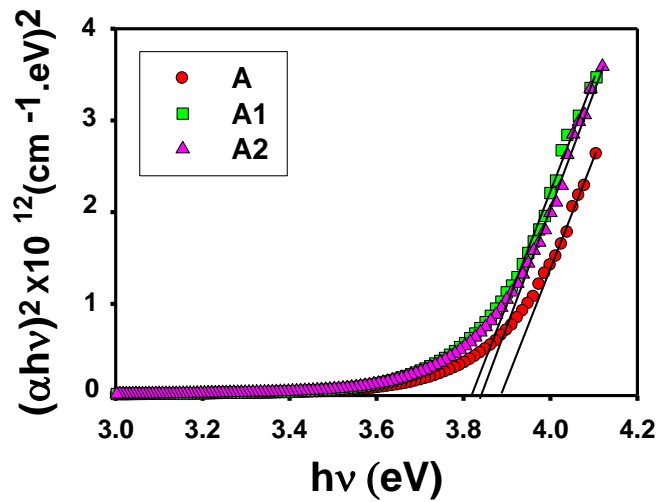
این روند افزایشی تغییرات در عبور اپتیکی لایه‌ها پس از بازپخت در هوا با نتایج گزارش شده توسط کاتین و همکاران [۱۳] مطابقت دارد. بازتاب نمونه‌ها طی فرآیند بازپخت کاهش می‌یابد، به طوری که ضریب بازتاب در ناحیه مرئی در نمونه A به حدود ۷/۲ در صد، برای نمونه A2 حدود ۵/۹ در صد و برای نمونه A1، ۵/۴ در صد می‌رسد.

به کمک طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها و با استفاده از (رابطه ۲-۶)، ضریب جذب نمونه‌ها را می‌توان محاسبه کرد. شکل ۴-۲۲ بیانگر این است که ضریب جذب لایه‌ها پس از بازپخت در هوا و خلأ نسبت به قبل از بازپخت، افزایش یافته است.



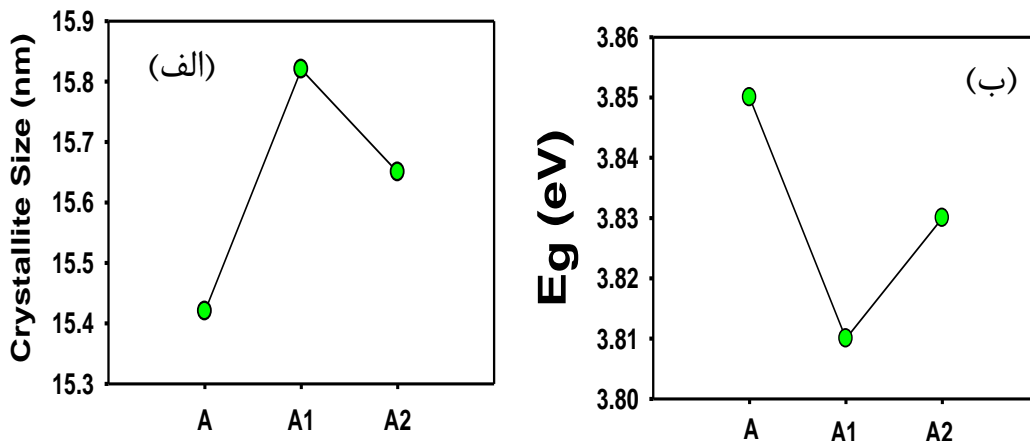
شکل ۴-۲۲: ضریب جذب نمونه‌های A، A1، A2 و A+A1+A2.

گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از طریق برون‌یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی بدست می‌آید شکل (۴-۲۳).



شکل ۴-۲۳: منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) برای نمونه‌ها.

گاف نواری برای نمونه A، 3.85 eV ، برای نمونه A1، 3.81 eV و برای نمونه A2، 3.83 eV مشاهده می‌شود. گاف نواری نمونه A نسبت به دو نمونه A1 و A2 افزایش یافته که با توجه به ابعاد ابعاد بلورک‌های گزارش شده در جدول ۴-۴، می‌تواند ناشی از وقوع حبس کوانتومی و کاهش ابعاد بلورک‌های این نمونه باشد.

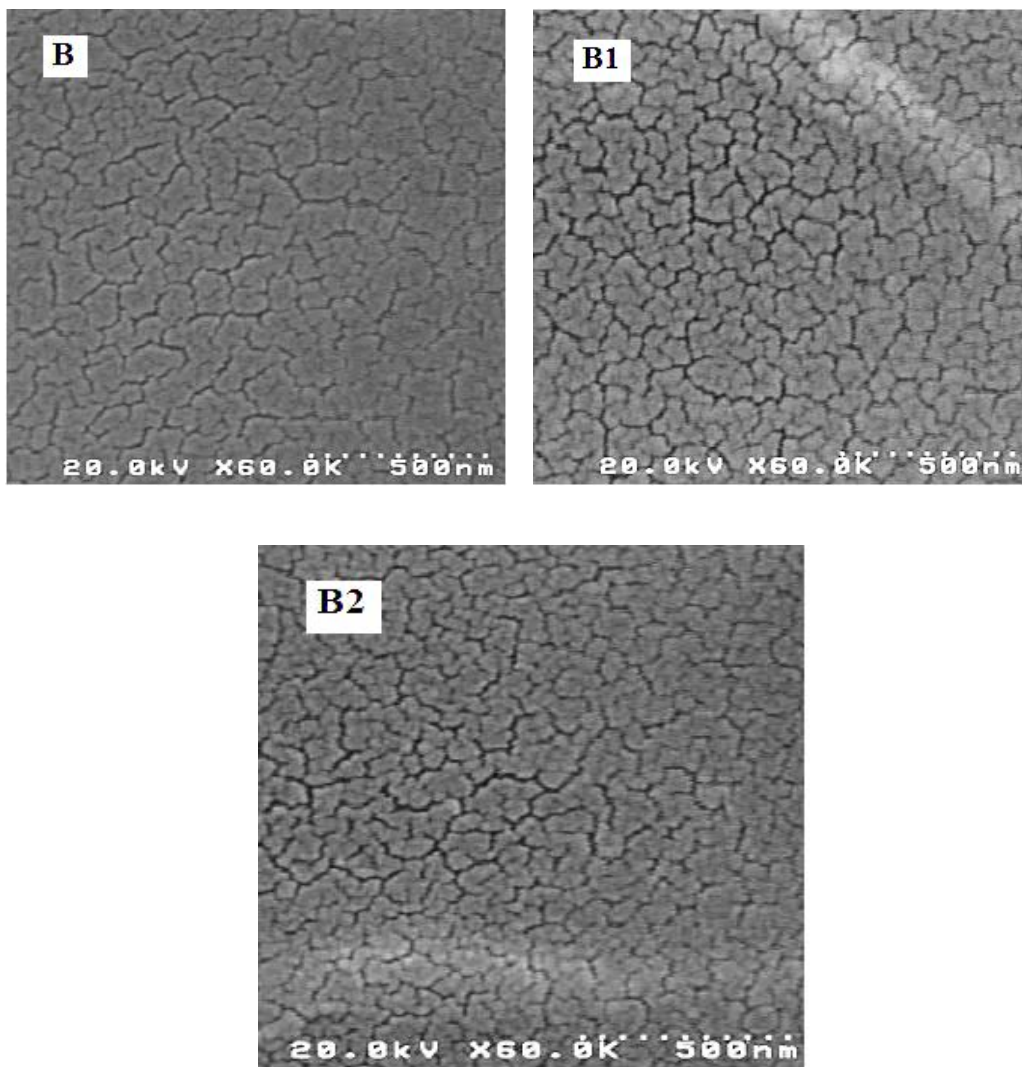


شکل ۴-۲۴: (الف) بستگی ابعاد بلورک‌ها قبل و بعد از بازپخت، (ب) تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های A، A1 و A2.

۳-۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه B پس از بازپخت

الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها

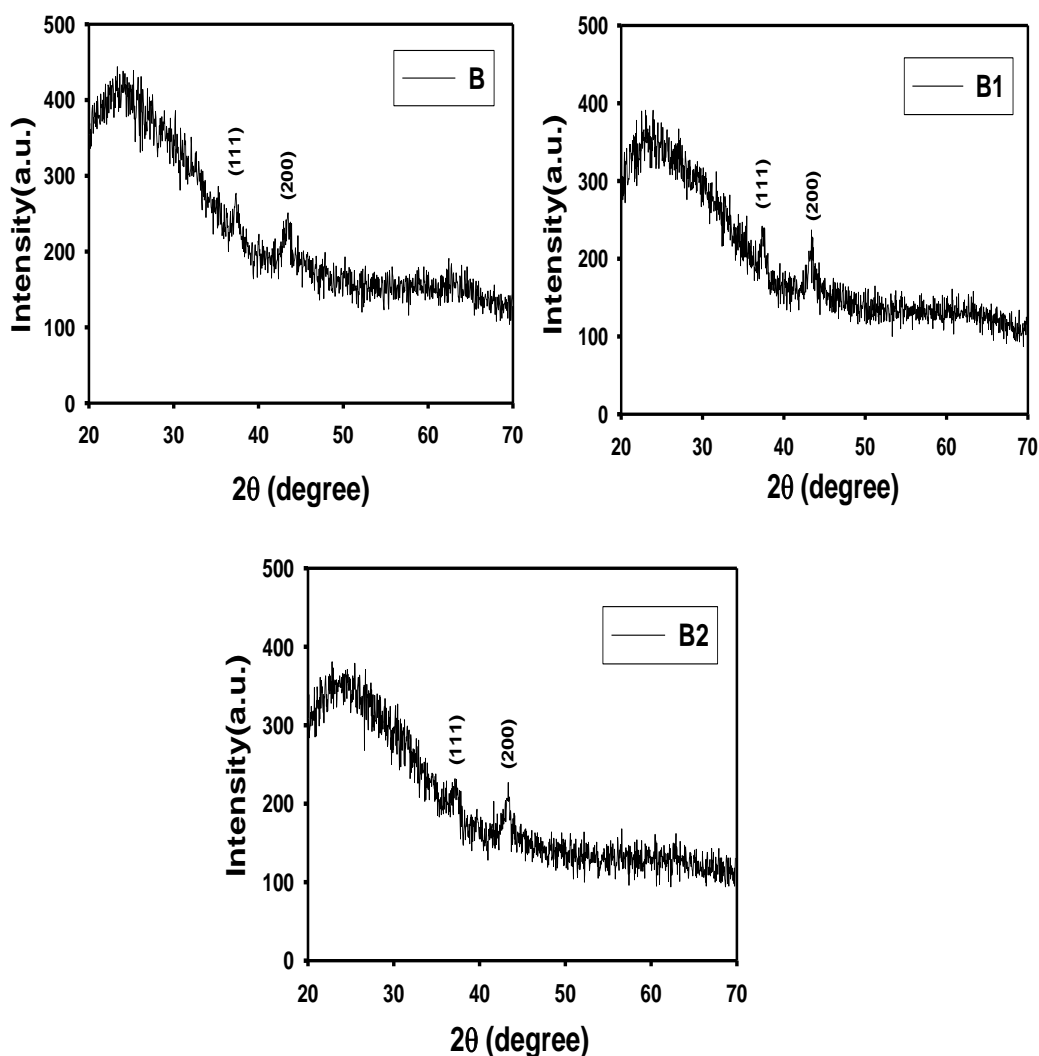
شکل ۴-۲۵ مورفولوژی سطح نمونه‌های B، B1 و B2 را نشان می‌دهد. اگرچه تغییر آشکاری در مورفولوژی سطح لایه‌ها پس از بازپخت رخ نداده است [۱۳]، اما ابعاد نانو جزیره‌های نمونه‌های B1 و B2 پس از بازپخت در شرایط هوا و خلأ نسبت به قبل از بازپخت از حدود ۱۰۰ nm به ۷۰ nm کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۵: مورفولوژی سطح نمونه‌های B، B1 و B2.

(ب) خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۲۶ طیف XRD نمونه B قبل و بعد از بازپخت نشان داده شده است. این سه نمونه دارای ساختار بسبیلوری با قله‌های متعلق به فاز مکعبی NiO است. به طوری که قله‌هایی وابسته به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) در آنها تشکیل شده است. در این نمونه‌ها فازهای دیگری از قبیل Ni_2O_3 مشاهده نمی‌شود. شدت قله در امتداد صفحه ترجیحی (۱۱۱) برای نمونه‌ها تقریباً با هم قابل مقایسه بوده و تغییر چندانی نکرده‌اند.



شکل ۴-۲۶: طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با ماده اولیه $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$.

نتایج آنالیز ساختاری نمونه‌ها از قبیل ابعاد بلورک‌ها که با رابطه شرر (فرمول ۲-۳) محاسبه شده‌اند به همراه زاویه پراش پرتو ایکس در جدول ۴-۵ آمده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که مقدار 2θ مربوط به قله (۱۱۱) در اثر بازپخت در خلأ کاهش یافته، در حالی که این مقدار بعد از بازپخت در دمای اتاق تقریباً پایدار است. این نشان می‌دهد که فاصله بین صفحات و نیز ثابت شبکه بعد از بازپخت در خلأ افزایش یافته است [۱۳]. مقادیر a و d_{hkl} که به ترتیب در توافق با مقدار استاندارد (۰/۴۱۹۵ nm) و (۰/۲۴۲۱ nm) [۱۹، ۳۲] است، با استفاده از فرمول‌های (۲-۲) و (۲-۱) محاسبه شده‌اند. یک چنین انبساط شبکه بعد از بازپخت در خلأ ممکن است ناشی از نفوذ اتم‌های درون شبکه‌ای به ساختار اکسید نیکل باشد [۱۳].

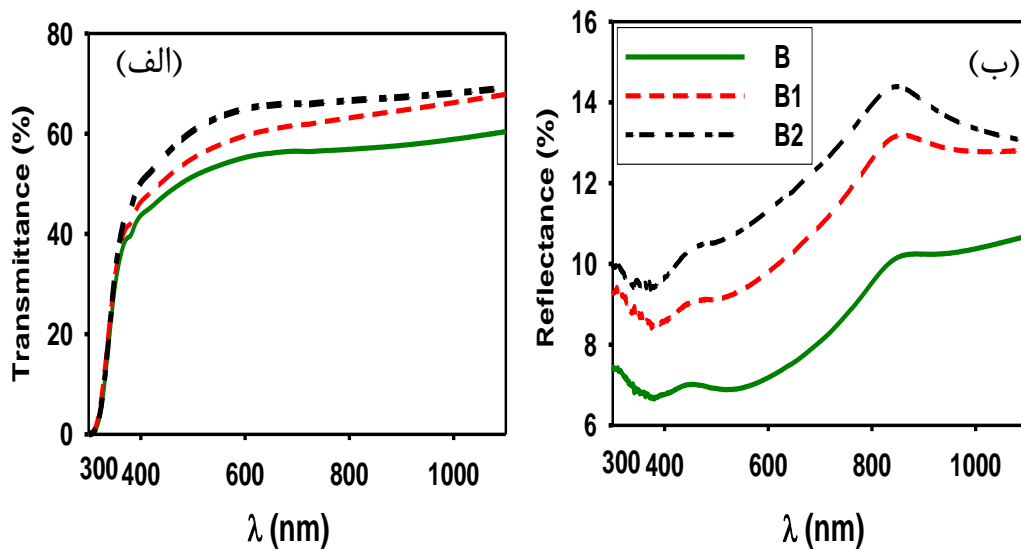
جدول ۴-۵: نتایج آنالیز XRD نمونه‌های B قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	FWHM	2θ	D(nm)	d(nm)	a(nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-5}) (A^\circ)^{-2}$
B	۰/۵۸۱	۳۷/۲۸	۱۴/۴۳	۰/۲۴۱۰	۰/۴۱۷۴	۲/۳۹	۴/۸
B1	۰/۴۹۹	۳۷/۳۵	۱۶/۸۱	۰/۲۴۰۵	۰/۴۱۶۵	۲/۰۶	۳/۵
B2	۰/۶۰۶	۳۷/۱۳۳	۱۳/۸۳	۰/۲۴۱۹	۰/۴۲۰۱	۲/۵۰	۵/۲

بعد از بازپخت در هوا ابعاد بلورک‌ها نسبت به قبل از بازپخت افزایش داشته، به طوری که اثر بازپخت در هوا نسبت به بازپخت در خلأ بیشتر است. همچنین بعد از بازپخت در هوا کرنش و چگالی دررفتگی نمونه کاهش یافته، این نشان می‌دهد کیفیت بلوری نمونه B1 نسبت به دو نمونه دیگر بهبود یافته است. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که بازپخت در هوا بر ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها مؤثرتر بوده است [۱۳].

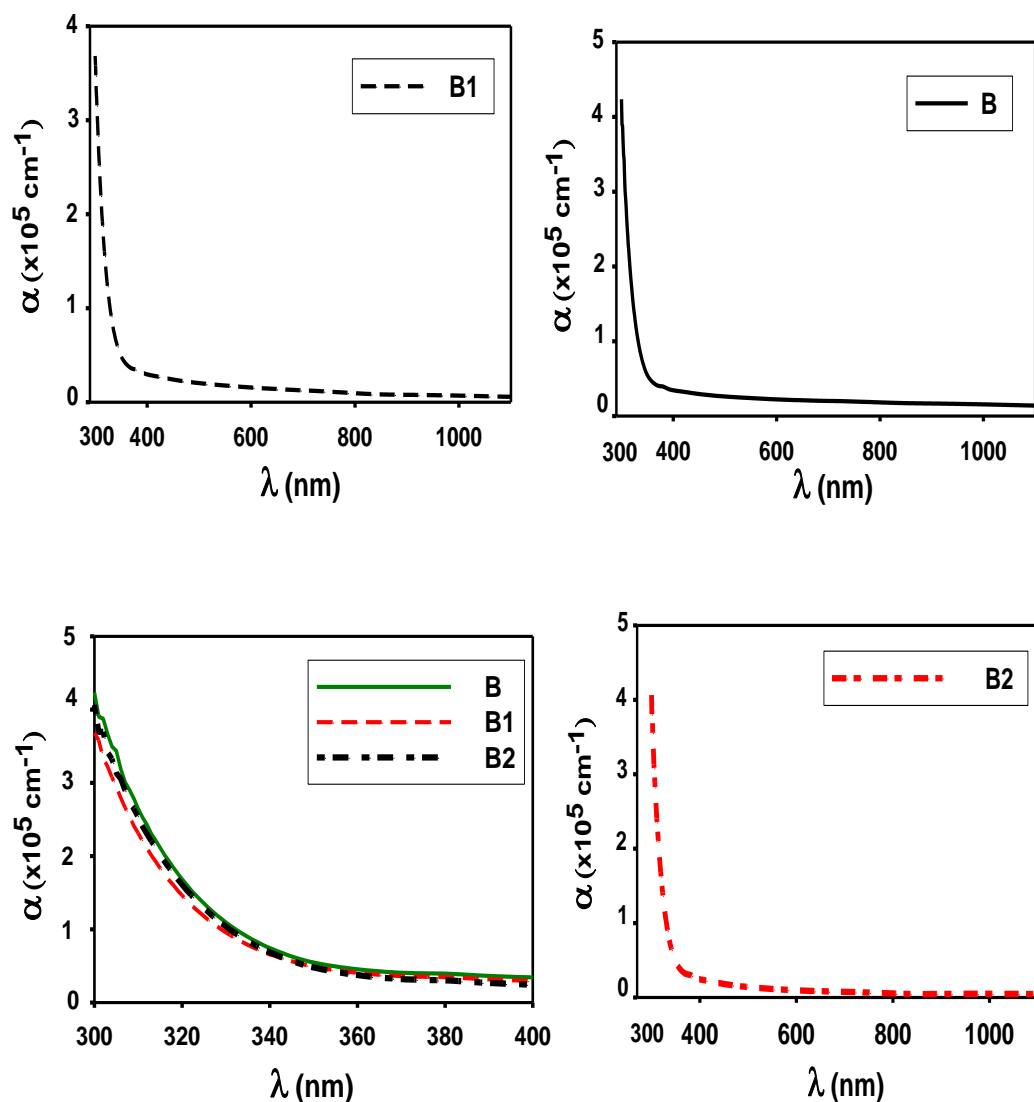
(ج) خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل ۴-۲۷ طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها را در شرایط قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که شفافیت این نمونه‌ها بر اثر بازپخت، افزایش یافته است، به طوری که عبور نور در ناحیه مرئی ($\lambda \approx 550 \text{ nm}$) برای نمونه B حدود ۵۴ درصد، برای نمونه B1، ۵۸ درصد و برای نمونه B2، ۶۳ درصد می‌باشد. ضریب بازتاب در ناحیه مرئی در نمونه B به حدود ۷ درصد، برای نمونه B1، ۱۰ درصد و برای نمونه B2 حدود ۱۱ درصد می‌رسد. این به معنای آن است که بازتاب نمونه‌ها بر اثر بازپخت افزایش یافته است.



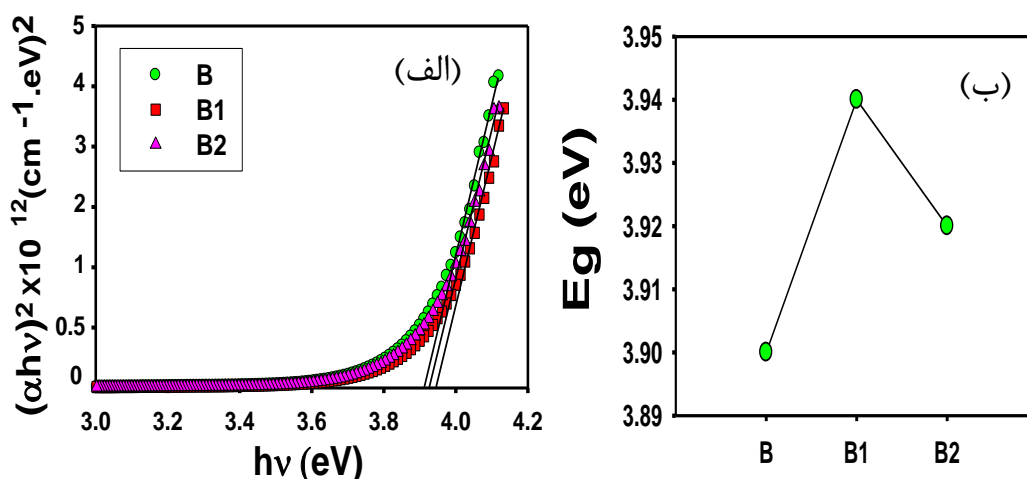
شکل ۴-۲۷: (الف) طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های B، B1 و B2.

با جایگذاری داده‌های طیف‌های عبور و بازتاب در رابطه ۲-۶، می‌توان ضریب جذب نمونه‌ها را محاسبه کرد. شکل ۴-۲۸ بیانگر این است که ضریب جذب لایه‌ها پس از بازپخت در هوا و خلأ نسبت به قبل از بازپخت، کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۸: ضریب جذب نمونه‌های B، B1، B2 و B+B1+B2.

گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با جایگذاری مقادیر ضریب جذب در فرمول (۲-۷)، با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تقاطع آن با محور افقی که در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است، بدست آمد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که گاف نواری نمونه‌های پس از بازپخت (نمونه‌های B1 و B2) پهن‌تر شده‌اند. افزایش گاف نواری نمونه B2 نسبت به نمونه B را می‌توان به کاهش ابعاد بلورک‌ها (جدول ۴-۵)، نسبت داد.



شکل ۴-۲۹: (الف) منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) ، (ب) تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های B، B1 و B2.

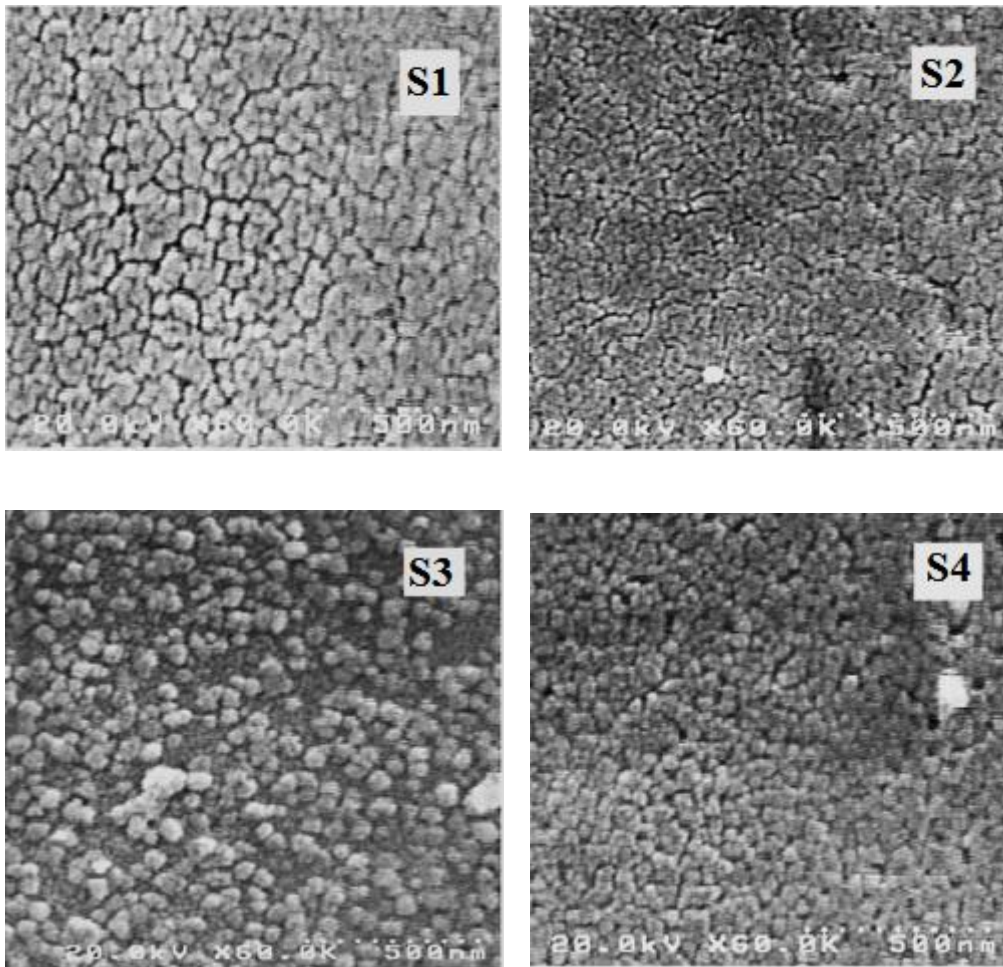
۴-۵ اثر آلودگی مس بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید نیکل

در این بخش به تأثیر آلودگی لایه‌های نازک اکسید نیکل و خواص فیزیکی گوناگون شامل خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها پرداخته‌ایم. از ۵۰ ml محلول شامل پودر نیکل کلرید هگزاآهیدریت ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و مقادیر مختلف از کلرید مس (CuCl_2) که در آب دوبار یونیزه حل شده است استفاده کرده‌ایم که بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی شد. مقدار آلودگی به گونه‌ای است که نسبت اتمی $[\text{Cu}]/[\text{Ni}]$: ۰، ۲۰٪، ۴۰٪، ۶۰٪ (بترتیب نمونه‌های S1، S2، S3 و S4) است.

الف) مورفولوژی سطح لایه‌ها

تصاویر مورفولوژی سطحی برای نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 در شکل ۴-۳۰ نشان داده است. در تصویر مربوط به نمونه S1 شکل گیری نانو جزیره‌هایی در مقیاس ۶۰ نانومتر را مشاهده می‌کنیم. در نمونه S2 نانو جزیره‌ها کوچکتر شدند و به اندازه ۴۰ نانومتر رشد یافتند. با افزایش میزان آلودگی در نمونه S3 نانو ذراتی در ابعاد ۴۰-۶۰ نانومتر، که در نمونه S4 این نانو ذرات بهم پیوسته و فشرده‌تر شدند. همچنین مشاهده می‌شود که نمونه‌ها دارای سطحی یکنواخت، که با افزایش آلودگی این سطوح

چگال‌تر، و همگن‌تر شده‌اند.

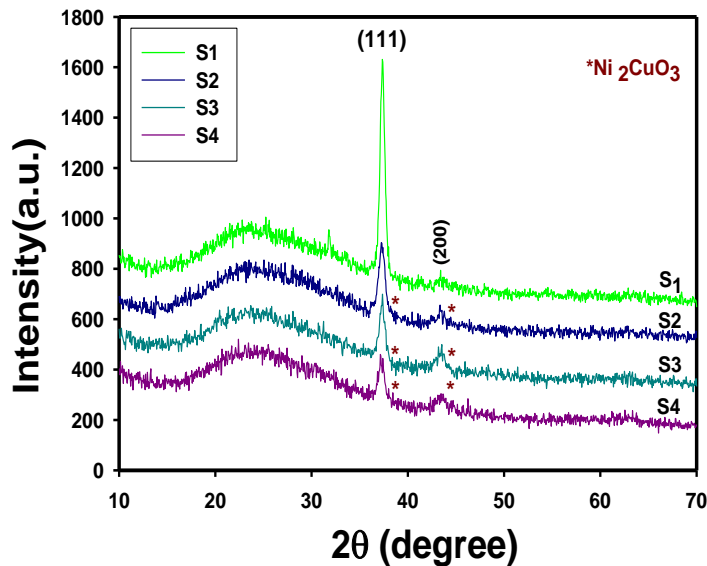


شکل ۴-۳: مورفولوژی لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلیش یافته با مس.

ب) خواص ساختاری نمونه‌ها

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از طیف‌های پراش پرتو X استفاده شد. این طیف‌ها در شکل ۴-۳۱ نشان داده شده‌اند. حضور ناخالصی در شبکه میزبان منجر به تغییراتی در زیر ساختار و یا ظهور فازهای جدید می‌شود که بر روی خواص مختلف تأثیر زیادی دارد. جهت ترجیحی برای اکسید نیکل خالص و آلیش یافته با مس همواره در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) بوده و در فاز مکعبی NiO بلوری شده‌اند [۱۹، ۳۳، ۳۴]. با افزایش میزان مس در لایه به مرور فاز دیگری به صورت

Ni_2CuO_4 با ساختار ارتورومبیک با جهتگیری (۱۰۱) در موقعیت زاویه‌ای ۳۷ درجه و صفحه (۱۳۰) در موقعیت زاویه‌ای ۴۴ درجه ظاهر می‌شود.



شکل ۴-۳۱: طیف XRD لایه‌های خالص و آرایش یافته با درصدهای اتمی مختلف: ۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد.

در نمونه‌های آرایش یافته، بیشترین شدت قله مشاهده شده مربوط به لایه با آرایش ۲۰٪ اتمی است. با افزایش میزان مس، بلورینگی لایه‌های اکسید نیکل کاهش یافته است. این می‌تواند به علت جانشینی یون‌های Cu^+ (با شعاع یونی 0.96 \AA) به جای یون‌های Ni^{2+} (با شعاع یونی 0.78 \AA) در ساختار شبکه اکسید نیکل باشد [۳۳، ۳۵]. نکته قابل توجه دیگر اینکه، در نمونه‌های آرایش یافته، جابجایی کوچکی به سمت مقادیر 2θ کوچکتر ایجاد می‌شود که می‌تواند ناشی از وجود تنش‌های داخلی در لایه مورد نظر باشد [۳۶].

جدول ۴-۶ جزئیات مربوط به الگوی XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش میزان ناخالصی به دلیل جابجایی اتم‌ها، شدت و پهنای طیفی قله (۱۱۱) کاهش یافته است. ستون چهارم در این جدول نشان دهنده بزرگی ابعاد بلورک‌ها در نمونه‌های رشد یافته است که

می‌تواند با بکارگیری رابطه شرر (فرمول ۲-۳) بدست آید. تحلیل کلی این داده‌ها، نشانگر کاهش ابعاد بلورک‌ها پس از آرایش نمونه‌هاست [۱۹]. این تغییرات چنانچه در ادامه در بخش (ج) آمده است بر خواص اپتیکی لایه‌ها تأثیر می‌گذارد.

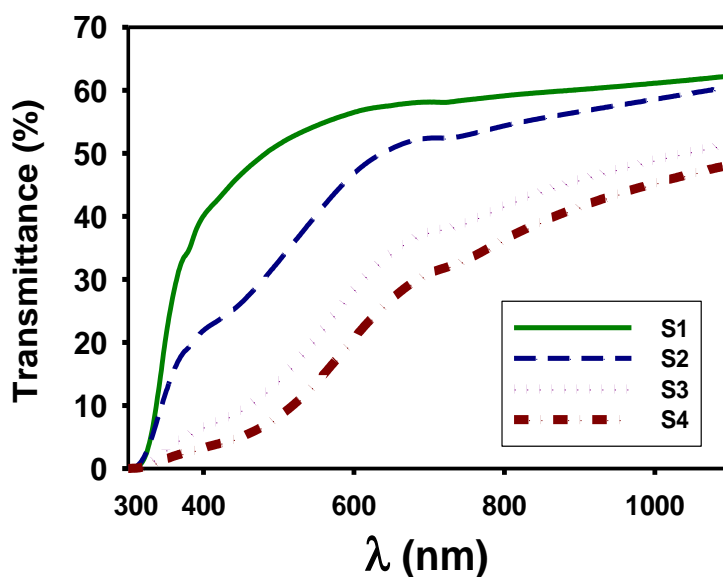
جدول ۴-۶: جزئیات مربوط به طیف XRD نمونه‌ها.

نمونه	FWHM	2θ	D(nm)	a(nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-5}) (A^\circ)^{-2}$
S1	۰/۵۴۴	۳۷/۳۵	۱۵/۴۲	۰/۴۱۶۶	۲/۲۴	۴/۲
S2	۰/۷۶	۳۷/۳۱	۱۱/۳۴	۰/۴۱۷۱	۳/۱۷	۷/۸
S3	۰/۶۹	۳۷/۳۰	۱۲/۲۹	۰/۴۱۷۳	۲/۸۵	۶/۷
S4	۰/۶۵	۳۷/۱۷	۱۳/۴	۰/۴۱۸۶	۲/۶۹	۵/۵

همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش میزان مس، ثابت شبکه افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند وابسته به بزرگتر بودن شعاع یونی Cu^+ نسبت به یون‌های Ni^{2+} جایگزین شده باشد [۳۷]. از مقادیر محاسبه شده برای کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های اکسید نیکل، پیداست که با افزایش میزان ناخالصی، میزان کرنش و تراکم دررفتگی‌ها کاهش یافته است که می‌تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری (افزایش ابعاد بلورک‌ها) در لایه‌های آرایش یافته باشد.

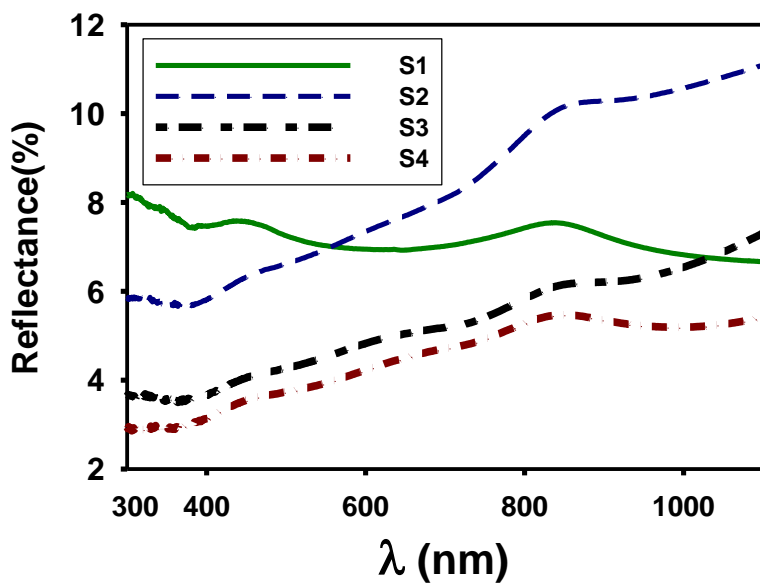
ج) خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل‌های ۴-۳۲ و ۴-۳۳ به ترتیب طیف عبور اپتیکی و بازتاب لایه‌های اکسید نیکل خالص و آرایش یافته را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. چنانچه پیداست عبور لایه‌ها بر اثر آرایش تا حد زیادی تحت تأثیر آرایش قرار گرفته است به طوری که در ناحیه مرئی (طول موج میانگین nm ۵۵۰) از ۵۵٪ (در نمونه خالص) به ۱۳٪ (در نمونه S4) کاهش یافته است [۱۸، ۱۹، ۳۳].



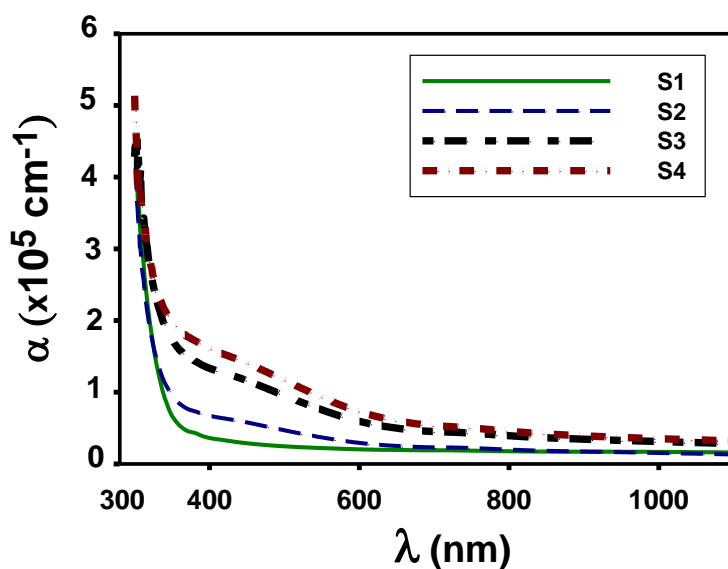
شکل ۴-۳۲: عبور اپتیکی لایه های S1، S2، S3 و S4.

این کاهش می تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه ها (بترتیب ۱۸۰، ۱۹۰، ۲۰۰ و ۲۱۰ نانومتر) و نیز کاهش نسبی ابعاد بلورکها (جدول ۴-۶) باشد [۱۸]. همانگونه که در بخش (ه) مرتبط با خواص الکتریکی نمونه ها آمده است تغییرات ایجاد شده در خواص رسانندگی الکتریکی نمونه ها نیز عامل مؤثر دیگری در این شیوه رفتاری لایه ها است. همانگونه که از شکل ۴-۳۳ مشاهده می شود طیف بازتاب لایه ها نیز تحت اثر آرایش قرار گرفته است به طوری که در ناحیه مرئی (طول موج میانگین ۵۵۰ nm) از ۷/۸ درصد (در نمونه خالص) به ۶/۶، ۴/۳ و ۳/۷ درصد، به ترتیب در نمونه های S1، S2، S3 و S4 کاهش یافته است.



شکل ۳۳-۴: بازتاب (R) اپتیکی لایه‌های S1، S2، S3 و S4.

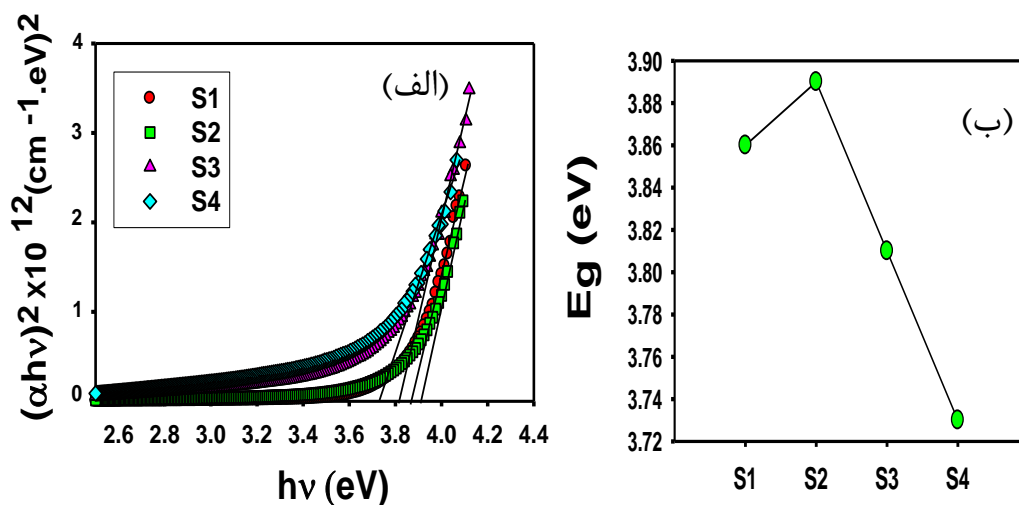
با استفاده از داده‌های مربوط به طیف عبور و بازتاب لایه‌ها در نمونه خالص و آرایش یافته، می‌توان ضریب جذب لایه‌های نازک اکسید نیکل را به کمک (معادله ۲-۶) تعیین نمود. نتایج حاصل از این تحلیل در مورد این نمونه‌ها در شکل (۴-۳۴) نشان داده شده است.



شکل ۳۴-۴: ضریب جذب نمونه‌های S1، S2، S3 و S4.

نتایج حاکی از آن است که جذب نمونه‌ها با افزایش میزان ناخالصی به مرور افزایش یافته است که با توجه به حضور هر چه بیشتر از ترازهای ناخالصی در گستره گاف نواری ماده امری قابل انتظار می‌باشد [۱۹، ۳۴]. یعنی انرژی فوتون‌های فرودی بیشتر از گاف نواری ماده بوده و در نتیجه جذب افزایش می‌یابد.

شکل ۴-۳۵ گاف نواری مستقیم لایه‌ها را که به کمک رابطه (۲-۷) بدست می‌آید، نشان می‌دهد. با توجه به شکل گاف اپتیکی نمونه خالص (S1) را می‌توان $3/85 \text{ eV}$ تعیین کرد که با افزایش میزان درصد مس در لایه‌ها گاف نواری مستقیم، از $3/89 \text{ eV}$ برای نمونه S2 به $3/73 \text{ eV}$ برای نمونه S4 کاهش یافته است. این مقادیر بلوری بودن لایه‌ها را نشان می‌دهد و ثانیاً با افزایش سطوح ناخالصی، تغییری در ساختار لایه‌های اکسید نیکل ایجاد نشده است [۳۶].



شکل ۴-۳۵: (الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه‌های خالص و آلاینش یافته، (ب)

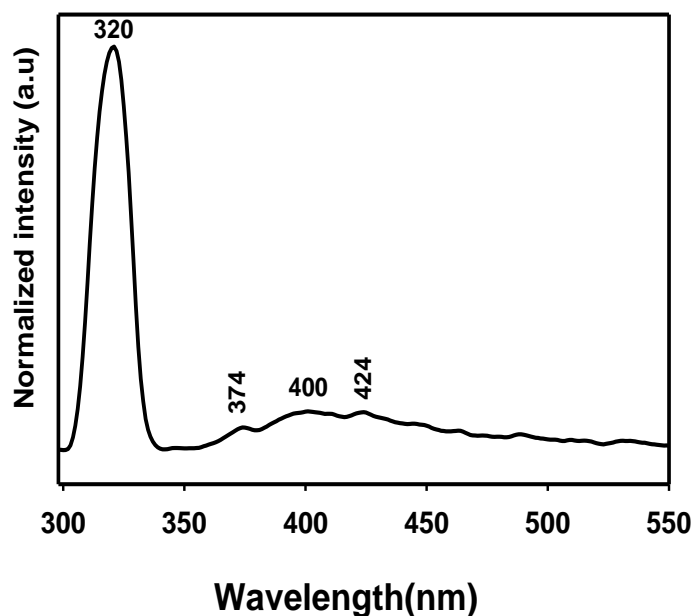
تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های S1, S2, S3 و S4.

علت این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییر ابعاد بلورک‌ها و وقوع پدیده محدودیت کوانتومی و نیز

شکل‌گیری ترازهای ناخالصی در گاف نواری ماده مورد نظر باشد.

د) طیف فتولومینسانس لایه‌ها

در نانو ساختارهای اکسید فلزی، گسیل PL به دو بخش، یکی گسیل نزدیک لبه نواری در ناحیه UV و دیگری گسیل در ناحیه مرئی که به سطوح نقایص و ناکاملی‌ها وابسته است. گسیل ناحیه UV به طور معمول به بازترکیب مستقیم الکترون-حفره نسبت داده می‌شود. گسیل مرئی از یک بازترکیب تابشی یک زوج الکترون-حفره با تهی جای نیکل و یا اکسیژن ناشی می‌شود. شکل ۴-۳۶ طیف PL که با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm حاصل آمده است را برای نمونه S3 نشان می‌دهد. قله قابل تشخیص در ناحیه UV، به ترتیب با ۳/۳۲ eV (۳۷۴ nm) و ۳/۱ eV (۴۰۰ nm) که به گسیل نزدیک لبه نواری مربوط می‌شود. علاوه بر این دو قله دیگر به ترتیب با انرژی ۳/۸۷ eV (۳۲۰ nm) که به گذار بین نواری و ۲/۹۲ eV (۴۲۴ nm) که حضور نقایص در شبکه بلوری اکسید نیکل را تأیید می‌کند [۲۰، ۳۸].

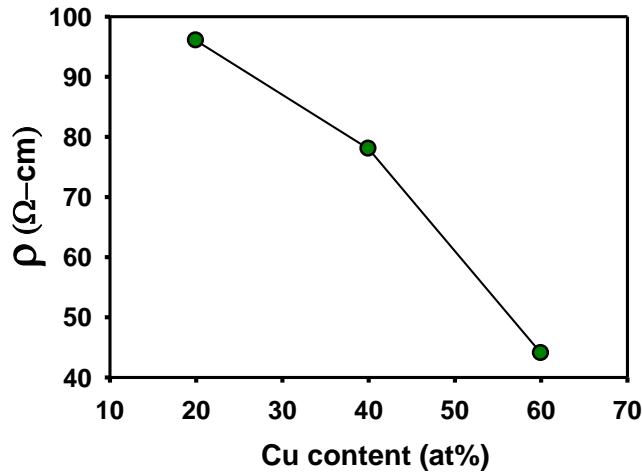


شکل ۴-۳۶: طیف PL با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm برای نمونه S3.

ه) خواص الکتریکی لایه‌ها

شکل ۴-۳۷ تغییرات مقاومت ویژه (ρ) لایه‌های آلایش یافته بر حسب تابعی از میزان مس

موجود در لایه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۷: مقاومت ویژه بر حسب میزان تراکم مس در نمونه.

داده‌ها حاکی از آن است که مقاومت ویژه لایه‌های آلایش یافته از 96Ω -cm (نمونه S2) به 44Ω -cm (نمونه S4) کاهش یافته است. این به معنای آن است که با افزایش میزان مس به عنوان آلاینده، رسانندگی لایه و به بیانی میزان فلزگونی نمونه‌ها بیشتر شده است [۱۹]. این پدیده خود می‌تواند دلیل دیگری بر علت کاهش میزان عبور لایه‌ها بر اثر افزایش میزان تراکم ناخالصی در نمونه‌ها باشد (شکل ۴-۳۲). داده‌های اثر حال نشان می‌دهد که رسانندگی تمامی نمونه‌ها از نوع p است که با گزارشات [۲، ۳۳] در توافق است. در جدول ۴-۷ مقادیر بدست آمده برای تراکم حامل‌ها (رابطه ۲-۱۱) و تحرک حامل (رابطه ۲-۱۲) نشان داده شده است.

جدول ۴-۷: اندازه‌گیری‌های اثر هال برای نمونه‌های آلیش یافته با مس.

نمونه	تراکم حامل (p)	تحرک حامل (μ)
S2	$1/2 \times 10^{15}$	۵۰/۸
S3	$2/4 \times 10^{15}$	۳۲/۹
S4	$3/8 \times 10^{15}$	۳۶/۷

این نتایج بدست آمده نشانگر آن است که مقادیر تراکم حامل‌ها در نمونه‌های S2-S4، از مقدار $1/2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ به $3/8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ افزایش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش ناخالصی، در شبکه اکسید نیکل مقادیر زیادی از یون‌های Ni^{2+} توسط یون‌های Cu^+ جایگزین شده که منجر به رسانندگی نوع p لایه‌ها شده و همچنین افزایش در تراکم حامل‌ها سبب کاهش در مقدار مقاومت ویژه نمونه‌های آلیش یافته شده است [۳۳]. با افزایش میزان آلیش، تحرک حامل‌ها از $50/8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ به $36/7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ کاهش یافته است. این مقادیر نسبتاً به مقدار گزارش شده توسط چن و همکاران ($29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) نزدیک است.

نتیجه گیری

در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌های اکسید نیکل خالص و آلایش یافته به روش اسپری پایرولیزیز پرداخته شده است. در این تحقیق تأثیر کمیت‌های گوناگون شامل اثر آهنگ لایه‌نشانی، نوع زیرلایه، نوع ماده اولیه و آلایش لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از هر یک از این موارد به شرح زیر می‌باشد.

الف) بررسی اثر آهنگ لایه‌نشانی

لایه‌های اکسید نیکل بر روی زیرلایه شیشه با آهنگ‌های ۲، ۵ و ۹ ml/min لایه‌نشانی شده است. تصاویر FE-SEM نشانگر آن است نمونه‌ها دارای سطحی کاملاً یکنواخت و فشرده‌اند که با افزایش آهنگ لایه‌نشانی نانو جزیره‌ها در نمونه (R1) به نانو ذرات در نمونه‌های R2 و R3 تبدیل شده‌اند. طیف XRD حاکی از آن است که هر سه نمونه به صورت بس بلوری در ساختار مکعبی با جهت ترجیحی در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) رشد یافته‌اند. تغییرات ابعادی بلورک‌ها در نمونه‌ها نشانگر افزایش ابعاد آن با افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌باشد که این تغییرات با نتایج بدست آمده از تصاویر FE-SEM در خصوص ابعاد دانه‌ها در نمونه‌ها سازگار است. با افزایش آهنگ لایه‌نشانی میزان کرنش و تراکم دررفتگی‌ها کاهش یافته، که می‌تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری لایه باشد که با افزایش شدت نسبی قله (۱۱۱) در این نمونه‌ها هماهنگی دارد. طیف عبوری و محاسبات مربوط به گاف نواری لایه‌ها حاکی از روند کاهشی آنها با افزایش آهنگ لایه‌نشانی است. این کاهش می‌تواند به ترتیب ناشی از افزایش در ضخامت لایه‌ها و متأثر از افزایش ابعاد بلورک‌ها و سایز نانو ذرات که به تضعیف پدیده محدودیت کوانتومی منجر شده است، باشد.

ب) بررسی اثر نوع زیر لایه

به منظور بررسی اثر نوع زیرلایه، زیرلایه‌های شیشه، شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO) و پوشیده از اکسید ایندیوم (ITO)، در دمای 450°C و با آهنگ ۲ ml/min لایه‌نشانی شدند.

مورفولوژی سطح نمونه‌ها تقریباً یکنواخت، همگن و از دانه‌های بهم فشرده کروی شکل تشکیل شده است. ابعاد نانو ذرات را می‌توان حدوداً ۷۰-۵۰ نانومتر تخمین زد. طیف XRD بیانگر این است هر سه نمونه به صورت بسبلوری در ساختار مکعبی رشد پیدا کرده‌اند به طوری که جهت ترجیحی آنها در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) می‌باشد. فاز ثانوی Ni_2O_3 با ساختار هگزاگونال در نمونه G و فازهای مربوط به SnO_2 و In_2O_3 به ترتیب در نمونه‌های F و I تشکیل شده‌اند. بیشترین مقدار اندازه بلورک‌ها در نمونه I مشاهده شده است. میزان کرنش و تراکم دررفتگی برای نمونه I کمترین مقدار را نسبت به دو نمونه دیگر دارد که نشانگر بهبود کیفیت لایه مورد نظر باشد. عبور اپتیکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر نوع زیرلایه قرار گرفته است، به طوری که نمونه G از بیشینه عبور (۵۶٪) و نمونه F از کمترین مقدار (۴۷٪) برخوردارند. علت کاهش طیف عبور نمونه F را می‌توان به کاهش ابعاد بلورک‌ها در این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر نسبت داد. مقدار گاف نواری برای نمونه I (۳/۶۶ eV)، نمونه G (۳/۸۲ eV) و نمونه F (۳/۸۶ eV) است، و بیشتر بودن این مقدار در نمونه F می‌تواند ناشی از وقوع پدیده محدودیت کوانتومی به علت کاهش ابعاد بلورک‌ها در آن در مقایسه با سایر نمونه‌ها باشد.

ج) اثر نوع ماده اولیه

سطح نمونه‌ها یکنواخت، و از نانو جزیره‌هایی در حدود ۶۰ nm (نمونه A) و ۱۰۰ nm (نمونه B) تشکیل شده‌اند. طیف XRD بیانگر این است که لایه‌ها طبیعت بلوری داشته و در ساختار مکعبی در امتداد دو صفحه بلوری (۱۱۱)، راستای ترجیحی نمونه‌ها و (۲۰۰) رشد یافته‌اند. ابعاد بلورک‌ها در نمونه A نسبت به ابعاد بلورک‌ها در نمونه B بزرگتر بوده، لکن کرنش و چگالی دررفتگی در آن از نمونه B کوچکتر می‌باشد. طیف عبور اپتیکی و بازتاب نمونه‌ها نشان می‌دهد که این طیف‌ها به طور قابل توجهی تحت تأثیر ماده اولیه قرار نگرفته‌اند. علت این امر می‌تواند نزدیکی مقادیر ابعاد بلورکی در این لایه‌ها باشد. بیشتر بودن گاف نواری نمونه B نسبت به نمونه A را می‌توان به ابعاد بلورک بدست

آمده برای نمونه B نسبت داد.

مورفولوژی سطح نمونه A و A2 تا حدی شبیه به یکدیگر بوده با این تفاوت که بعد از بازپخت در خلأ ابعاد نانو جزیره‌ها افزایش یافته است. این نانو جزیره‌ها بعد از بازپخت در هوا (A1)، به نانو ذراتی حدوداً در مقیاس ۷۰-۸۰ نانومتر تبدیل شده‌اند. ساختار لایه‌های نازک قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد، تمامی قله‌ها متعلق به فاز مکعبی NiO، وابسته به صفحات (۱۱۱)- راستای ترجیحی و (۲۰۰) در آنها تشکیل شده است. نکته دیگر این که پس از بازپخت در هر دو شرایط، فاز Ni_2O_3 ناپدید شده است. افزایش ثابت شبکه پس از بازپخت در هوا حضور اتم‌های اکسیژن درون شبکه‌ای در شبکه NiO را تأیید می‌کند. افزایش میزان عبور نمونه‌های A1 و A2 در مقایسه با نمونه A را می‌توان به ترتیب به افزایش ابعاد دانه‌ها و ابعاد نانو جزیره‌های بدست آمده از تصاویر SEM نمونه‌ها بعد از بازپخت نسبت داد. گاف نواری نمونه A نسبت به دو نمونه A1 و A2 افزایش یافته که می‌تواند ناشی از وقوع حبس کوانتومی و کاهش ابعاد بلورک‌های این نمونه باشد.

تغییر آشکاری در مورفولوژی سطح نمونه‌های B، B1 و B2 رخ نداده است، اما ابعاد نانو جزیره‌های نمونه‌های B1 و B2 پس از بازپخت از حدود ۱۰۰ nm به ۷۰ nm کاهش یافته است. این سه نمونه نیز دارای ساختار بسببوری با قله‌های متعلق به فاز مکعبی NiO است. به طوری که قله‌هایی وابسته به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) در آنها تشکیل شده است. مقدار ثابت شبکه در نمونه B2 افزایش یافته، این انبساط شبکه ممکن است ناشی از نفوذ اتم‌های درون شبکه‌ای به ساختار اکسید نیکل باشد. شفافیت و گاف نواری نمونه‌ها بر اثر بازپخت، افزایش یافته است. افزایش گاف نواری نمونه B2 نسبت به نمونه B را می‌توان به کاهش ابعاد بلورک‌ها نسبت داد.

د) اثر آلاینش مس

تصاویر مورفولوژی سطحی، در نمونه S1 شکل‌گیری نانو جزیره‌هایی در مقیاس ۶۰ نانومتر را نشان می‌دهد. که در نمونه S2 نانو جزیره‌ها کوچکتر شدند و به اندازه ۴۰ نانومتر رشد یافتند. با

افزایش میزان آرایش در نمونه S3 نانو ذراتی در ابعاد ۶۰-۴۰ نانومتر، که در نمونه S4 این نانو ذرات بهم پیوسته و فشرده تر شدند. طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌ها نشان می‌دهد جهت ترجیحی برای اکسید نیکل خالص و آرایش یافته با مس همواره در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) بوده و در فاز مکعبی NiO بلوری شده‌اند. با افزایش میزان مس، بلورینگی لایه‌های اکسید نیکل کاهش یافته است. این می‌تواند به علت جانشینی یون‌های Cu^{+} (با شعاع یونی 0.96 \AA) به جای یون‌های Ni^{2+} (با شعاع یونی 0.78 \AA) در ساختار شبکه اکسید نیکل باشد. تحلیل کلی ابعاد بلورک‌ها، نشانگر کاهش آنها پس از آرایش نمونه‌هاست. کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های آرایش یافته، با افزایش میزان ناخالصی کاهش یافته‌اند که می‌تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری (افزایش ابعاد بلورک‌ها) باشد. عبور لایه‌ها بر اثر آرایش در ناحیه مرئی (طول موج میانگین 550 nm) از 55% (در نمونه خالص) به 13% (در نمونه S4) کاهش یافته، که می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه‌ها و نیز کاهش نسبی ابعاد بلورک‌ها باشد. نتایج ضریب جذب لایه‌های نازک اکسید نیکل حاکی از آن است که جذب نمونه‌ها با افزایش میزان ناخالصی به مرور افزایش یافته است که با توجه به حضور هر چه بیشتر از ترازهای ناخالصی در گستره گاف نواری ماده امری قابل انتظار می‌باشد. با افزایش میزان درصد مس در لایه‌ها گاف نواری کاهش یافته است. علت این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییر ابعاد بلورک‌ها و وقوع پدیده محدودیت کوانتومی و نیز شکل‌گیری ترازهای ناخالصی در گاف نواری ماده مورد نظر باشد. طیف PL برای نمونه S3 قله قابل تشخیص در ناحیه UV، به ترتیب با 374 nm 3.32 eV و 400 nm 3.1 eV که به گسیل نزدیک لبه نواری مربوط می‌شود را نشان می‌دهد. علاوه بر این دو قله دیگر به ترتیب با انرژی 387 nm 3.17 eV که به گذار بین نواری و 424 nm 2.92 eV که حضور نقایص در شبکه بلوری اکسید نیکل را تأیید می‌کند. با افزایش میزان مس، مقاومت ویژه لایه‌ها کاهش یافته به این معنا که رسانندگی لایه و میزان فلزگونی نمونه‌ها بیشتر شده است. مقادیر تراکم حامل‌ها در نمونه‌های S2-S4 افزایش یافته، که می‌تواند ناشی جایگزینی یون‌های Cu^{+} به جای یون‌های Ni^{2+} در شبکه اکسید نیکل باشد.

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel>.
- [2] S.C. Chen, T.Y. Kuo, T.H. Sun, (2010), "Microstructures, electrical and optical properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films by radio frequency reactive Sputtering", *Surface & Coatings Technology*, 205, 236–240.
- [3] K. H. Germann, K. Maier, E. Strauss, (1976), "Lineare optische anisotropie von antiferromagnetischem NiO im äusseren magnetfeld", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2, 73-79.
- [4] P.A. (1992). *Transition Metal Oxides*. University Press, Oxford.
- [5] S. A. Makhlof, (2008), "Electrical properties of NiO films obtained by high temperature oxidation of nickel" *Thin Solid Films*, 516, 3112–3116.
- [6] L. Ai, G. Fange, L. Yuan, C. Li, Q. Zhang, X. Zhao, J. Li, (2008) "Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering", *Applied Surface Science*, 254, 2401-2405.
- [7] H. L. Chang, T. C. Lu, H. C. Kuo, S. C. Wang, (2006), "Effect of oxygen on characteristics of nickel oxide/indium tin oxide heterojunction diodes" *J. Appl. Phys Lett*, 100, 124503.
- [8] Y. Lu, M. Hwang, W. S. Yang, J. S. Chuang (2002), "Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 54, 420–421.
- [9] S. Green, (2012), PhD thesis, "Electrochromic Nickel-Tungsten Oxides".
- [10] Z. Zhiwei, (1993), PhD thesis, "Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and catalyst support".
- [11] A. Reguig, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Bernede (2007) "Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process"; *Applied Surface Science*, 253, 4330–4334.
- [12] I. Bransky, N. M. Tallan, (1968), *J. Chem. Phys*, 49, 1243.
- [13] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernede. (2008) "Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions", *Applied Surface Science*, 254, 5814–5821.
- [14] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, (1993), "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 236, 27-31.

- [15] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada, (1994), “Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered NiO_x Films Prepared in Ar/O₂/H₂ Atmosphere”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 33, 6656-6662.
- [16] H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, M. Obara, (1996), “Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with sequential surface chemical reactions”, *J. Mater. Sci. Lett*, 15, 1081-1083.
- [17] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, (2010) “Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, 518, 4499–4502.
- [18] H. Azimi Juybari, M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, (2011) “Nickel–lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2770–2775.
- [19] S. Moghe, A. D. Acharya, R. Panda, S. B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi, V. Ganesan, (2012), “Effect of copper doping on the change in the optical absorption behavior in NiO thin films”, *Renewable Energy*, 46, 43-48.
- [20] K. Anandan, V. Rajendran, (2011), “Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14, 43–47.
- [21] Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li, (2004), *Mater. Sci. Eng. A*, 371, 236.
- [22] <http://material.science.uoregon.edu/ttsem/SEM/basicshtm1>.
- [23] X. H. Huang, G. H. Li, X. C. Dou, L. Li, (2009), *J. Appl. Phys*, 105, 084306.
- [24] A. Sawaby, M.S.Selim, S.Y.Marzouk, A.Hosny, (2010), “Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films”, *Physica B*, 405, 3412–3420.
- [25] M. Adelifard, H. Eshghi, M. Bagheri Mohagheghi, (2012), “An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method”, *Applied Surface Science*, 258, 5733– 5738.
- [26] K. K. Purushothaman, S. Joseph Antony, G. Muralidharan, (2011), “Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol–gel technique”, *Solar Energy*, 85, 978–984.
- [27] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed, Online corrected version, (2006).

[۲۸] ارجمند ی، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "رشد نانوساختارهای اکسید روی به روش اسپری پایرولیز - تبخیر حرارتی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[29] A. Mallikarjuna, A. Sivasankar, Kee-Sun Lee, P. Sreedhara, (2011), "Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films", *Ceramics International*, 37, 2837–2843.

[30] A. Mallikarjuna, A. Sivasankar Reddy, P. Sreedhara, (2011), "Effect of substrate bias voltage on the physical properties of dc reactive magnetron sputtered NiO thin films", *Materials Chemistry and Physics*, 125, 434–439.

[31] D. Peredins, L. J. Gauckler, (2005), *Journal of Electroceramics*, 14, 103.

[32] B. Subramanian, M. Mohamed Ibrahim, V. Senthilkumar, K.R. Murali, VS. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, (2008), "Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by magnetron sputtering", *Physica B*, 403, 4104–4110.

[33] S.C. Chen, T.Y. Kuo, Y.C. Lin, H.C. Lin, (2011), "Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films", *Thin Solid Films*, 519, 4944–4947.

[34] H. Zuopeng, J. Zhenguo, Z. Shichao, W. Chao, L. Kun, Y. Zhizhen, (2006), "Characterization and electrochromic properties of $Cu_xNi_{1-x}O$ films prepared by sol-gel dip-coating", *Solar Energy*, 80, 226–230.

[35] R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, (2011), "Study of Structural Properties of NiZnO Thin Films under UV/Ozone Treatment by Atomic Force Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, 28-31.

[36] I. A. Gardun, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Fernandez, (2010), "Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates", *Journal of Crystal Growth*, 312, 3276–3281.

[37] Y. R. Park, K. J. Kim, (2003), "Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and $Ni_{1-x}Zn_xO$ thin films", *Journal of Crystal Growth*, 258, 380–384.

[38] D.Y. Jiang, J.M. Qin, X. Wang, S. Gao, Q.C. Liang, J.X. Zhao, (2012), "Optical properties of NiO thin films fabricated by electron beam evaporation", *Vacuum*, 86, 1083-1086.

Abstract

In this experimental research work we have studied the morphological, structural, optical and electrical properties of pure and doped (various Cu at.%) nickel oxide (NiO) samples grown on glass substrate by spray pyrolysis method. We then characterized our samples by using field effect scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis-NIR spectroscopy, photoluminescence (PL) and Hall effect apparatuses. Here the variable parameters are as following: spray rate (2, 5 and 9 ml/min), substrate type (glass, ITO, FTO), precursor solutions ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), for as-grown and the annealed samples, and finally doping effect.

The FESEM images of the samples show a fairly regular formation of the nanoparticles and nano-islands on the surface of the substrates. The XRD patterns show all films have a polycrystalline cubic structure mainly oriented along (111) direction. Transmission spectra of the samples indicate that all the grown samples are transparent in the visible range with an indirect band gap of about 3.7-3.9 eV. In Cu-doped samples we found not only the transmittance and optical band gap of layers, but also according to the FESEM images the grain size of the nanostructures are also reduced as the doping concentration has increased. The PL spectrum at room temperature in one of these samples indicates the presence of two peaks one in the UV-region (corresponding to near band-edge recombinations) and the other in the visible range the blue region (due to crystalline defect transitions). The electrical measurements also show that the resistivity of the films decreases with increasing the Cu-doping, that means the doping atoms are correctly substitute at the lattice sites in the material. The Hall effect data show that in these samples the carrier densities are around 10^{15} cm^{-3} .

Keywords: NiO, spray pyrolysis, thin film, nano-structures.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Deposition and Characterization of Nickel Oxide (NiO) Thin Films

Atena Tasbandi

Supervision:

Dr. Hossein Eshghi

Feb 2013