





دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده فیزیک
گروه حالت جامد

سنتز شیمیایی و بررسی خواص اپتیکی نانوساختارهای نیمه رسانا با گاف نواری پهن

سید هادی موسوی

استاد راهنما :

دکتر حمید هراتی زاده

رساله دکتری جهت اخذ درجه دکتری

آبان ۱۳۹۱

تقدیم به

دو گوهر بهشتی، پدر و مادر مهربانم

و

برادر و خواهران عزیزم

تشکر و قدردانی

راز و رمز پویایی علم و کشف معانی و تجلی جلوه های شهودی آن زمانی معنا پیدا می کند که روشنگر ظلمات انسان باشد. سپاس می گویم لطف و عنایت خداوند منان را که سپاسگذاری وی از دایره کلام خارج و لغات خارج است.

قبل از هرچیز لازم می دانم از استاد گرانمایه خویش، جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده کمال تشکر را داشته باشم. تشویقها، راهنمایی ها و حمایتهای بی دریغ ایشان بود که همواره باعث دلگرمی اینجانب به ویژه در سختیها بود. در کمال سعه صدر، حس خلق و فروتنی از هیچ کمکی دریغ ننموده و چون معلمی بزرگوار و برادری مهربان زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند.

از اساتید شایسته و محترم گروه فیزیک آقای دکتر قاضی که متانت و اخلاق ایشان همواره الگویی برای من بوده، آقای دکتر عشقی، آقای دکتر ایزدی فر و آقای دکتر حسامی ریاست محترم دانشکده فیزیک که در طول دوره دکتری خویش از راهنمایی ها و مساعدتهای این بزرگواران کمال استفاده را داشته ام تشکر می نمایم. از آقای دکتر پیتر اولیویرا و آقای دکتر توماس مولر در انستیتو مواد نو آلمان نیز سپاسگزارم. تشکر ویژه ای نیز از اساتید داور که داوری این رساله را برعهده گرفتند تشکر می نمایم. از تمامی دوستان بویژه آقایان حسام مینایی، محمدحسین احسانی، مهدی عادلای فرد و خانمها آزادواری و مریم برزگر و همچنین اعضای کادر آموزش و تحصیلات تکمیلی بویژه آقای یاقوتی و سرکار خانم عرب سپاسگزاری می نمایم.

و در نهایت سپاس بی کران را از همدلی و همراهی پدر و مادر دلسوزم داشته که دعای خیرشان بر سجاده عشق و ایثار همواره توشه راه زندگیم بوده است و زیبایی حضور و دلگرمی خواهران و برادرانم که خستگیهای راه را به روشنی و امید تبدیل می نماید را ارج می نهم.

... باشد که اینجانب بخشی از زحمات تمام این بزرگواران را سپاس گفته باشم.

سید هادی موسوی

دانشجو تأیید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات
خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نو آوری ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد .

آبان ۱۳۹۱

چکیده

نانوساختارهای نیمه رسانا به جهت خواص منحصر بفرد نوری که از خود نشان می دهند، امروزه موضوع تحقیقات بسیاری می باشند و از این رو با توسعه و تحقیق در این زمینه، قطعات اپتوالکترونیکی متعددی ساخته شده است. در این میان نانوساختارهای یک بعدی و دو بعدی به جهت نسبت سطح به حجم بالا می توانند کاندیدای مناسبی برای بکارگیری در چنین ادواتی باشند. در این رساله سعی شده است ضمن ارائه روشی مناسب و ارزان قیمت برای دستیابی به چنین نانوساختارهایی، که عمدتاً از طریق سنتز شیمیایی در فاز بخار توسط یک کوره الکتریکی صورت گرفته است، خواص ساختاری و اپتیکی آنها نیز مورد بررسی قرار گیرد. عمده تحقیقات صورت گرفته بر روی نانوساختارهای نیمه رسانای با گاف نواری پهن از جمله اکسیدروی، دی اکسید قلع و نیتريد آلومینیم بوده است. اهمیت نیمه رساناهای با گاف نواری پهن آنجایی پررنگ تر می شود که نانوساختارهای چنین نیمه رساناهایی، خواص نور گسیلی مناسبی را در طول موجهای سبز-آبی، بنفش و ماورا بنفش از خود نشان می دهند.

در این میان روشهای متعددی برای سنتز این دسته از نانوساختارها پیشنهاد شده است که عمدتاً روشهایی پرهزینه، در دماهای بالا و نیازمند خلا نسبتاً بالا و یا تجهیزات پیچیده هستند. از اهداف این رساله ارائه روشی نیمه صنعتی و نسبتاً ارزان قیمت با امکانات موجود که عمدتاً توسط گروه آزمایشگاهی در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ساخته شده است، برای رشد این نانوساختارها می باشد. روش ذکر شده بر مبنای تبخیر مواد اولیه در منطقه گرم یک کوره الکتریکی افقی، واکنش شیمیایی با گاز فعال و انتقال آنها توسط گاز حامل بر روی زیرلایه های قرار گرفته در منطقه سرد کوره استوار می باشد. از نکات بارز این روش در عین سادگی و ارزان قیمت بودن، وجود پارامترها و عوامل موثر زیاد بر سیستم رشد می باشد.

در این میان می توان پارامترهایی همچون دمای رشد، آهنگ افزایش دما رشد، نوع و نسبت گازهای فعال و حامل در کوره الکتریکی، نوع مواد اولیه جهت سنتز، استفاده یا عدم استفاده از

کاتالیست، نوع و دمای زیر لایه، وارد کردن ناخالصی های متفاوت درون سیستم را نام برد که هریک از آنها در حد امکانات موجود مورد مطالعه قرار گرفته است. تغییر سیستماتیک هریک از این عوامل، سبب ایجاد نانوساختارهای یک بعدی و دوبعدی از جمله نانوسیمها، نانومیله ها، نانوشانه ها، نانو دندانه ها، نانو تسمه ها و نانو صفحات گردید که در بخشهایی از این رساله چگونگی تاثیر هریک از این عوامل بر خواص ساختاری ارائه شده است.

جدای از مطالعه بر روی خواص ساختاری که از طریق روشهایی همچون میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM و HRTEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) صورت گرفته است، خواص اپتیکی چنین نانوساختارهایی مورد تحقیق قرار گرفته است. خواص نورگسیلی مناسب فتولومینسانس (PL) نانوساختارهای سنتز شده در ناحیه طول موجهای سبز-آبی، بنفش و ماورا بنفش، این نوید را می دهند که با بهینه سازی و بکارگیری چنین روشهایی می توان گامهای امیدوارکننده ای در جهت ساخت ادوات نورگسیل با این طول موجها برداشت. چگونگی تغییرات خواص نورگسیلی با تغییر در ساختار و وارد نمودن ناخالصی از دیگر موضوعات مورد بحث می باشد.

در نهایت خواص اپتیکی غیرخطی چنین نانوساختارهایی خصوصا برای اکسید روی که دارای خواص اپتیکی غیرخطی بالایی نیز می باشد، از طریق سیستم آزمایشگاهی روبش-z با دریچه بسته و باز، اندازه گیری و مورد مطالعه قرار گرفت. در این میان ضمن اندازه گیری پارامترهایی از جمله ضریب جذب و ضریب شکست غیرخطی، بررسی اثر دما و چگونگی تغییر این پارامترها نیز ارائه شد که با توجه به میزان نسبتا بالای چنین ضرایبی برای اکسید روی، این ماده را به عنوان ماده ای با پتانسیل بالقوه جهت ساخت ادوات اپتیکی غیرخطی مانند کلیدهای اپتیکی و سیستمهای متمرکز کننده پرتو نور لیزر معرفی می نماید.

لیست مقالات مستخرج از رساله

ISI Journals:

1. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, "Laser beam shape and curvature radius of the laser wavefront passing through ZnO nanostructures", *Physica E*, vol. **44** (2012) 1066-1070.
2. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, P.W. de Oliveira, "Formation and characterization of wurtzite ZnO nanocombs and nanosaws", *Materials Letters*, **Vol. 70 (2012) 86-88**.
3. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, H. Minaee, "Comparison of structural and photoluminescence properties of zinc oxide nanowires grown by vapor-solid and vapor-liquid-solid methods", *Thin Solid Films* vol. **44** (2012) 4642-4645.
4. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, P.W. de Oliveira, "Investigation of substrate influence on tin oxide nanostructures synthesized using horizontal furnace", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. **11** (2011) 8233-8236.
5. **S.H. Mousavi**, M. A. Gharavi, H. Haratizadeh, A. Kitai, P.W. de Oliveira, "One dimensional aluminum nitride nanostructures: Synthesis, structural, and luminescence properties", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. **11** (2011) 8284-8288.
6. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, A. Kitai, "Formation and characterization of zinc oxide nanowires grown on hexagonal-prism microstructures", *Materials Letters*, vol. **65** (2011) 2470-2472.
7. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, H. Minaee, "The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures", *Optics Communications*, vol. **284** (2011) 3558-3561.
8. E. Koushki, M.H. Majles Ara, **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, "Temperature Effect On Optical Properties Of Colloidal Zno Nanoparticles", *Current Applied Phycis*, vol. **11** (2011) 1164-1167.

International Conferences:

1. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh, P.W. de Oliveira, EuroCVD 18 conference, Kinsale, County Cork, Ireland, 4-9 September 2011.
2. **S.H. Mousavi**, P.W. de Oliveira, H. Haratizadeh, 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (ICNFA 2011), Ottawa, Ontario, Canada, 27-29 July 2011.

3. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh; E-MRS, Spring Meeting, 7-11 June 2010, Strasbourg, France, 2010.
4. **S.H. Mousavi**, H. Haratizadeh; Nanotechnology for Sustainable Energy, 7-9 July 2010, Universitätszentrum Obergurgl, Obergurgl, Austria, 2010.
5. H. Haratizadeh; **S.H. Mousavi**, A. Kitai, 3rd International Symposium on Growth of III-nitride, ISGN3 (Growth of III-Nitrides), 4-7 July 2010, Montpellier, France, 2010.

فهرست صفحات

| | |
|---|----|
| فهرست صفحات | أ |
| فهرست اشکال | ٧ |
| فهرست جداول | ١٥ |
| مقدمه | ١٦ |
| فصل اول | ١٧ |
| ١-١- مقدمه | ١٨ |
| ٢-١- تاریخچه نیمه رسانا و اهمیت آنها | ١٨ |
| ٣-١- نیمه رساناهای با گاف نواری پهن | ١٩ |
| ٤-١- نانوساختارهای نیمه رسانا | ٢١ |
| ١-٤-١- نانوسیمها | ٢٢ |
| ٢-٤-١- نانومیله ها | ٢٣ |
| ٥-١- کاربردهای نانوساختارهای نیمه رسانا | ٢٤ |
| ٦-١- اهداف رساله | ٢٥ |
| ١-٦-١- رشد نانوساختارها و بررسی خواص ساختاری | ٢٥ |
| ٢-٦-١- مطالعه خاصیت نورگسیلی در دمای اتاق | ٢٥ |
| ٣-٦-١- محاسبه خواص نوری غیرخطی | ٢٦ |
| ٧-١- نیمه رسانای با گاف نواری پهن مورد تحقیق در رساله | ٢٨ |
| ١-٧-١- اکسید روی | ٢٨ |
| ٢-٧-١- دی اکسید قلع | ٣٠ |

| | |
|----|---|
| ۳۱ | نیتريد آلومينيم ۳-۷-۱ |
| ۳۳ | فصل دوم |
| ۳۴ | ۱-۲- مقدمه |
| ۳۴ | ۲-۲- روشهای کلی سنتز نانوساختارها |
| ۳۵ | ۳-۲- فرآوری نانوساختارها از فاز بخار |
| ۳۶ | ۴-۲- سنتز فیزیکی بخار (PVS) |
| ۳۹ | ۵-۲- سنتز شیمیایی بخار (CVS) |
| ۴۲ | ۱-۶-۲- سنتز شیمیایی بخار توسط فعال سازی حرارتی (TA-CVD) |
| ۴۳ | ۱-۱-۶-۲- عوامل مؤثر بر فرایند |
| ۴۴ | ۲-۱-۶-۲- مزایا و معایب فرایند |
| ۴۴ | ۳-۱-۲-۶- کاربردها |
| ۴۵ | ۲-۶-۲- سنتز شیمیایی بخار توسط پلاسما |
| ۴۶ | ۷-۲- روشهای بررسی و آنالیز نمونه های سنتز شده |
| | ۱-۷-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به تحلیل تفکیک کننده با اشعه X |
| ۴۷ | (EDX) |
| ۴۹ | ۲-۷-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) |
| ۵۰ | ۳-۷-۲- شناسایی بر اساس تفرق اشعه ایکس |
| ۵۱ | ۴-۷-۲- طیف سنجی فتولومینسانس |
| ۵۲ | ۵-۷-۲- اندازه گیری خواص اپتیکی غیر خطی |
| ۵۶ | ۸-۲- مروری گذرا بر تحقیقات صورت گرفته در گروههای تحقیقاتی خارج از کشور |
| ۵۷ | ۱-۸-۲- نانوحلزونها، نانوفنرها و نانوحلقه های یکپارچه |
| ۶۴ | ۹-۲- تحقیقات صورت گرفته در گروههای تحقیقاتی داخل کشور |

- ۹-۱-۲- ساخت لایه های نانوساختاری اکسیدروی و اکسیدقلع به روش شیمیایی برای استفاده در حسگرهای گازی ۶۴
- ۹-۲-۲- تاثیر پارامترهای سنتز بر مورفولوژی نانو رنگدانه های اکسیدروی ۶۵
- ۹-۲-۳- ساخت نانوسیم ها و نانوذرات ZnO و مقایسه ی خاصیت فوتوکاتالیستی آنها ۶۶
- ۹-۲-۴- سنتز و مشخصه یابی الیاف کامپوزیتی پلیمر- نانومیله های ZnO به روش ترکیبی الکتروریسی و هیدروترمال برای کاربرد فتوکاتالیستی ۶۶
- ۹-۲-۵- رشد نانوساختارهای جدید اکسید روی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی ۶۷
- ۹-۲-۶- سنتز نانوالیاف اکسید روی ZnO به روش اسپری پیرولیز و بررسی ساختار، خواص اپتیکی و الکتریکی آن ۶۸
- ۹-۲-۷- بررسی خواص اپتوالکترونیکی نانوساختارهای ZnO ۶۸
- ۹-۲-۸- بررسی عوامل موثر بر سنتز و رشد نانومیله های جهتدار ZnO به روش هیدروترمال ۶۹
- ۹-۲-۹- رشد نانوسیم های اکسیدروی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی و بررسی خواص و کاربردها ۷۰
- ۹-۲-۱۰- ساخت و مشخصه یابی نانومیله های اکسیدروی به روش محلول شیمیایی ۷۰

فصل سوم ۷۳

- ۳-۱- مقدمه ۷۴
- ۳-۲- نانوساختارهای اکسیدروی ۷۴
- ۳-۳- اکسید روی (ZnO) ۷۹
- ۳-۴- بررسی اثر دمای رشد بر نانوساختارهای اکسیدروی ۸۰
- ۳-۵- بررسی اثر افزایش نسبت گاز فعال (اکسیژن) به گاز حامل (آرگون) ۸۲
- ۳-۶- بررسی اثر ماده اولیه و کاتالیست طلا (فرآیند VLS) ۸۴
- ۳-۷- بررسی اثر ناخالصی و زیرلایه بر نانوساختارهای اکسید روی ۹۲

| | |
|-----|--|
| ۹۲ | ناخالصی مس ۱-۷-۳ |
| ۹۷ | ناخالصی آلومینیم ۲-۷-۳ |
| ۹۹ | ناخالصی قلع ۳-۷-۳ |
| ۱۰۱ | ناخالصی آهن ۴-۷-۳ |
| ۱۰۳ | ۸-۳ بررسی اثر اچینگ شیمیایی زیرلایه بر نانوساختارهای اکسید روی |
| ۱۰۷ | ۹-۳ بررسی نمودار I-V یک نانوسیم مجزا |
| ۱۰۸ | ۱۰-۳ نیتريد آلومینیم (AlN) |
| ۱۱۳ | ۱۱-۳ دی اکسید قلع (SnO_2) |
| ۱۱۵ | ۱-۱۱-۳ بررسی اثر دمای رشد و دمای زیرلایه |
| ۱۱۸ | ۲-۱۱-۳ بررسی اثر کاتالیست بر روی زیرلایه |
| ۱۲۲ | فصل چهارم |
| ۱۲۳ | ۱-۴ مقدمه |
| ۱۲۳ | ۲-۴ طیف سنجی اپتیکی |
| ۱۲۸ | ۴-۴ فوتولومینسانس |
| ۱۲۹ | ۵-۴ بررسی خواص فوتولومینسانس اکسید روی |
| ۱۳۰ | ۱-۵-۴ اثر ساختار و ابعاد بر خواص نورگسیلی اکسید روی |
| ۱۳۲ | ۲-۵-۴ اثر عملیات حرارتی بر خواص نورگسیلی نانو ساختارهای اکسید روی |
| ۱۳۳ | ۳-۵-۴ اثر ناخالصی بر خواص نورگسیلی اکسید روی |
| ۱۳۳ | ۱-۳-۵-۴ ناخالصی مس |
| ۱۳۳ | ۲-۳-۵-۴ ناخالصی آهن |
| ۱۳۵ | ۴-۵-۴ اثر جهت گیری ساختاری نانو ساختارهای اکسید روی بر طیف فوتولومینسانس |

| | |
|--|------------|
| ۵-۵-۵- اثر اچینگ زیر لایه (رشد نانوسیمها روی میکروساختارها) بر خواص نورگسیلی | ۱۳۶ |
| ۴-۶- بررسی خواص فتولومینسانس نیتريد آلومینیم | ۱۳۷ |
| ۴-۷- بررسی خواص فتولومینسانس دی اکسید قلع | ۱۳۸ |
| ۴-۸- کاربردهای اپتیکی نانوساختارهای با گاف نواری پهن | ۱۳۹ |
| فصل پنجم | ۱۴۱ |
| ۵-۱- مقدمه | ۱۴۲ |
| ۵-۲- منشا اپتیک غیر خطی | ۱۴۲ |
| ۵-۳- خواص اپتیکی غیر خطی نانوذرات | ۱۴۴ |
| ۵-۳-۱- اثر محدود شدگی کوانتومی | ۱۴۴ |
| ۵-۳-۲- پلاسمونهای سطحی | ۱۴۶ |
| ۵-۴- اندازه گیری پارامترهای نوری غیر خطی | ۱۴۷ |
| ۵-۴-۱- روش روبش Z- | ۱۴۷ |
| ۵-۴-۲- اساس فیزیکی روش روبش Z- | ۱۴۸ |
| ۵-۴-۲-۱- آزمایش روبش Z- با دریچه بسته ($s < 1$) | ۱۴۹ |
| ۵-۴-۲-۲- آزمایش روبش Z- با دریچه باز ($s = 1$) | ۱۵۲ |
| ۵-۵- بررسی تحلیلی اندازه گیری ویژگیهای غیر خطی اپتیکی یک نمونه با استفاده از روش روبش Z- | ۱۵۲ |
| ۵-۶- اندازه گیری ضریب شکست غیرخطی به روش روبش Z- با دریچه بسته | ۱۵۸ |
| ۵-۷- اندازه گیری ضریب جذب غیرخطی به روش روبش Z- با دریچه باز | ۱۵۹ |
| ۵-۸- محاسبه ضرایب غیرخطی نانو ساختارهای اکسید روی در دماهای مختلف | ۱۶۰ |
| ۵-۹- بررسی عبور پرتو لیزر از محلول کلوییدی نانوسیمهای اکسید روی | ۱۶۵ |

۱۶۸ ۱-۹-۵- روند محاسبات و نتایج تجربی

۱۷۰ فهرست منابع

فهرست اشکال

فصل اول:

- شکل ۱-۱ ساختار نوار انرژی ۱۹
- شکل ۱-۲ طریقه انتشار پرتو لیزر گاوسی ۲۷
- شکل ۱-۳ انواع ساختارهای گزارش شده در مورد اکسید روی ۲۹
- شکل ۱-۴ ساختار متقارن غیرمرکزی در اکسید روی و بروز خاصیت پیزوالکتریک ۳۰
- شکل ۱-۵ ساختار بلوری دی اکسید قلع که اتمهای قرمز (پررنگ تر) اتم قلع و اتمهای سفید (کمرنگ تر) اکسیژن می باشد. ۳۱
- شکل ۱-۶ ساختار بلوری **wurtzite** نیتريد آلومینیم ۳۲

فصل دوم:

- شکل ۲-۱ سنتز فیزیکی از فاز بخار که با تبخیر ماده اولیه بر روی زیرلایه صورت می گیرد ۳۶
- شکل ۲-۲ سنتز فیزیکی از فاز بخار بوسیله باریکه الکترونی و منبع ولتاژ بالا ۳۷
- شکل ۲-۳ سنتز شیمیایی از فاز بخار بوسیله گاز فعال و مواد اولیه ۴۰
- شکل ۲-۴ فرآیند تبخیر شیمیایی در فاز بخار برای اکسیدروی و نشستن بر روی زیر لایه ۴۲
- شکل ۲-۵ نمای شماتیک از سیستم سنتز شیمیایی بخار توسط پلاسما ۴۶
- شکل ۲-۶ مکانیزمهای مختلف در اثر برخورد باریکه الکترونی به سطح نمونه ۴۸
- شکل ۲-۷ مکانیزم گسیل فتولومینسانس ۵۱
- شکل ۲-۸ چیدمان آزمایشگاهی روش روبش-Z ۵۳
- شکل ۲-۹ چیدمان روبش-Z دریچه بسته برای محیطی خودهمگرا در دو موقعیت نمونه (الف) قبل و (ب) بعد از کانون ۵۵
- شکل ۲-۱۰ چینش آزمایشگاهی روبش-Z با دریچه باز ۵۵

- شکل ۲- ۱۱ اشکال گوناگون از نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده توسط گروه تحقیقاتی پروفیسور Wang ۵۶
- شکل ۲- ۱۲ مدل و مکانیسم رشد نانوحلقه ها و نانوفنرها ۵۹
- شکل ۲- ۱۳ مکانیسم رشد نانو تسمه های قطبی و تشکیل نانومارپیچها ۶۰
- شکل ۲- ۱۴ مکانیسم رشد آرایه های ملخی از اکسید روی ۶۱
- شکل ۲- ۱۵ نانوساختارهای اکسید روی رشد داده شده به روش VLS ۶۲

فصل سوم:

- شکل ۳- ۱ نمای شماتیک از کوره الکتريکی افقی بکاررفته جهت سنتز نانوساختارهای اکسید روی. ۷۶
- شکل ۳- ۲ کوره الکتريکی و تجهيزات آن جهت استفاده در روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار. ۷۷
- شکل ۳- ۳ سیستم خلا بکار رفته در کوره الکتريکی ۷۸
- شکل ۳- ۴ سیستم گاز و گازشوی بکار رفته در کوره الکتريکی ۷۸
- شکل ۳- ۵ ساختار ورتسایت اکسید روی شامل اتمهای اکسیژن و روی ۷۹
- شکل ۳- ۶ ساختارهای یک و دو بعدی اکسید روی ۸۰
- شکل ۳- ۷ تصاویر SEM نانو سیمهای اکسید روی نمونه (۱) سنتز شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد ۸۱
- شکل ۳- ۸ تصاویر SEM نانو تسمه های اکسید روی نمونه (۲) سنتز شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد ۸۱
- شکل ۳- ۹ تصاویر SEM نانو صفحات دو بعدی اکسید روی نمونه (۳) سنتز شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد ۸۲
- شکل ۳- ۱۰ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی نمونه (۴) سنتز شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد با نسبت بیشتری از گاز حامل نسبت به نمونه (۱) ۸۳

شکل ۳-۱۱ تصاویر SEM نانو دندان اکسید روی نمونه (۵) سنتز شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد با نسبت بیشتری از گاز حامل نسبت به نمونه (۲) ۸۳

شکل ۳-۱۲ تصاویر SEM نانو و میکرو دندان اکسید روی نمونه (۶) سنتز شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد با نسبت بیشتری از گاز حامل نسبت به نمونه (۳) ۸۴

شکل ۳-۱۳ مکانیسم فرآیند VLS ۸۵

شکل ۳-۱۴ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد و بر روی زیر لایه های سیلیکونی ۸۷

شکل ۳-۱۵ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی رشد یافته بوسیله روش VLS (a,b) نمونه (۷) نانوسیمهای با ضخامت ۱۵ تا ۲۰ نانومتر (b) نمونه (۸) نانو میله های با قطر ۶۰ تا ۸۰ نانومتر (c) نمونه (۹) نانو میله های جهتگیری شده با قطر ۶۰ تا ۸۰ نانومتر ۸۹

شکل ۳-۱۶ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی رشد یافته بوسیله روش VS (a,b) نمونه (۱۰) نانوسیمهای به شکل گل در دو بزرگنمایی متفاوت (c,d) نمونه (۱۱) نانو سیمهای حاصله در دو بزرگنمایی متفاوت ۹۰

شکل ۳-۱۷ (a) طیف پراش پرتو ایکس نمونه (۹) که با استفاده از کاتالیست در جهت محور z رشد داده شده است. (b) طیف پرتو ایکس نمونه (۱۰) که بدون استفاده از کاتالیست در جهت نامشخص رشد داده شده است. ۹۱

شکل ۳-۱۸ تصاویر HRTEM نانوساختارهای اکسید روی. تصاویر (a) و (b) مربوط به حالت بدون کاتالیست و تصاویر (c) و (d) مربوط به حالتی است که از کاتالیست طلا استفاده شده است. ۹۲

شکل ۳-۱۹ تصاویر SEM نانو شانه های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس روی زیر لایه سیلیکون بدون کاتالیست (بدون پوشش طلا) ۹۴

شکل ۳-۲۰ طیف EDX نانو ساختارهای اکسید روی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس ۹۵

شکل ۳-۲۱ طیف پراش پرتو ایکس از نمونه نوعی اکسیدروی آلائیده شده با ناخالصی مس ۹۵

شکل ۳-۲۲ تصاویر SEM نانوااره های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس بر روی زیرلایه سیلیکونی با پوشش ۱۰ نانومتری طلا..... ۹۶

شکل ۳-۲۳ تصاویر SEM نانوااره های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس بر روی زیرلایه ITO..... ۹۷

شکل ۳-۲۴ تصاویر SEM نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آلومینیم..... ۹۸

شکل ۳-۲۵ طیف EDX نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آلومینیم..... ۹۹

شکل ۳-۲۶ تصاویر SEM نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی قلع و روی زیر لایه ITO..... ۱۰۰

شکل ۳-۲۷ تصاویر EDX نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی قلع روی زیرلایه ITO..... ۱۰۰

شکل ۳-۲۸ تصاویر SEM میکروساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آهن بر روی زیرلایه سیلیکونی پوشش داده شده با لایه ۱۰ نانومتری از طلا..... ۱۰۱

شکل ۳-۲۹ تصاویر EDX نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آهن روی زیرلایه ITO..... ۱۰۲

شکل ۳-۳۰ تصاویر SEM نانومیله های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آهن روی زیرلایه ITO..... ۱۰۲

شکل ۳-۳۲ (a,b) تصویر SEM نانوسیمهای رشد یافته بر روی میکروساختارهای شش وجهی برج شکل با بزرگنمایی های مختلف، (c) روند شماتیک رشد این ساختارها (ابتدا تشکیل میکروبرج و سپس تشکیل نانوسیمهای روی آن) و (d) بزرگنمایی از یکی از نانوسیمهای رشد یافته بر روی ساختار با قطر کمتر از ۴۰ نانومتر..... ۱۰۵

شکل ۳-۳۳ طیف پرتو ایکس و EDX میکروساختار شش وجهی اکسیدروی..... ۱۰۶

شکل ۳-۳۴ تصویر نانوسیم لیتوگرافی شده به همراه منحنی مشخصه یابی I-V..... ۱۰۸

- شکل ۳-۳۵ (a) آنالیز EDX نانوسیمهای نیتريد آلومينيم، (b) درصد وزني از عناصر آلومينيم و نيتروژن در ساختار ۱۱۱
- شکل ۳-۳۶ تصاویر نانوسیمهای نیتريد آلومينيم تشكيل شده بر روی دیواره لوله آلومينا ۱۱۲
- شکل ۳-۳۷ تصاویر نانو سوزنهای نیتريد آلومينيم بر روی زیر لایه ویفر سیلیکونی ۱۱۳
- شکل ۳-۳۸ تصویر شماتیک از کوره افقی دو منطقه ای با لوله کوارتز منطقه گرم (zone1) و منطقه سرد (zone2). زیر لایه ها در محلهای P1 و P2 به ترتیب بیانگر دمای بالاتر و پایینتر قرار می گیرد. ۱۱۴
- شکل ۳-۳۹ طیف پراش پرتو ایکس نمونه های دی اکسید قلع روی زیر لایه ITO ۱۱۶
- شکل ۳-۴۰ طیف پراش پرتو ایکس نمونه های دی اکسید قلع روی زیر لایه سیلیکون ۱۱۶
- شکل ۳-۴۱ تصاویر SEM نانوساختارهای دی اکسید قلع رشد داده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد در ۱۱۸
- شکل ۳-۴۲ تصاویر SEM نانوساختارهای دی اکسید قلع رشد داده شده در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد در (a) نقطه p1 و (b) نقطه p2 ۱۱۸
- شکل ۳-۴۳ تصاویر SEM نانوساختارهای دی اکسید قلع رشد داده شده بر روی زیر لایه (a) ویفر سیلیکونی، (b) ویفر سیلیکونی با پوشش ۵۰ نانومتری طلا و (c) ویفر سیلیکونی با پوشش ۱۰ نانومتری طلا ۱۲۰
- شکل ۳-۴۴ تصاویر TEM نانوساختارهای دی اکسید قلع رشد داده شده بر روی زیر لایه ITO، (b) ویفر سیلیکونی با پوشش ۱۰ نانومتری طلا ۱۲۱

فصل چهارم:

شکل ۴-۱ طرحواره از فرایندهای تولید فتولومینسانس. (۱) تحریک شدن نمونه با کمک نور (۲) ریلکس شدن با کمک فرایندهای غیر تابشی (۳) بازترکیب الکترون و حفره و گسیل نور (فتولومینسانس). ۱۲۶

شکل ۴-۲ جایگزیدگی اکسیتونها در افت و خیزهای پتانسیل. ۱۲۷

شکل ۴-۳ فرآیندهای بازترکیب نوری : الف- برانگیختگی ب- گذار نوار به نوار ج- اکسیتون آزاد د- اکسیتون مقید به پذیرنده ه- اکسیتون مقید به دهنده و- الکترون آزاد با حفره مقید به پذیرنده ز- حفره آزاد با الکترون مقید به دهنده و ح- الکترون مقید به دهنده و حفره مقید به پذیرنده. ۱۲۷

شکل ۴-۴ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی که در شرایط مختلف شرح داده شده در فصل قبل رشد داده شده اند. (a) نمونه شماره (۱)، (b) نمونه شماره (۳)، (c) نمونه شماره (۴)، (d) نمونه شماره (۲) و (e) نمونه شماره (۶). ۱۳۱

شکل ۴-۵ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی پس از عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰ درجه و حذف پیک سبز-آبی ۱۳۲

شکل ۴-۶ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی با ناخالصی مس ۱۳۴

شکل ۴-۷ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی با ناخالصی آهن ۱۳۴

شکل ۴-۸ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی جهت بررسی اثر کاتالیست بر طیف. که در دو فاز VLS و VS مورد بررسی قرار گرفته شده است. طیف شدت بر حسب انرژی فوتون گسیلی با واحد الکترون ولت رسم شده است. ۱۳۵

شکل ۴-۹ طیف PL نمونه های (a) میکروساختارهای برجی شکل (نمونه ۱۹) (b) میکروساختارهای برجی شکل و نانوسیمهای روی آن (نمونه ۲۰) ۱۳۷

شکل ۴-۱۰ طیف PL نمونه های نیتريد آلومینیم در دمای اتاق ۱۳۸

شکل ۴-۱۱ طیف PL نانوساختارهای دی اکسید قلع در دمای اتاق ۱۳۹

فصل پنجم:

- شکل ۵-۱ محدود شدگی الکترونها و فوتونها در ابعاد مختلف ۱۴۵
- شکل ۵-۲ چینش آزمایشگاهی روبش Z -دریچه بسته برای محیطی خود همگرا در دو موقعیت نمونه (الف) قبل و (ب) بعد از کانون ۱۵۰
- شکل ۵-۳ چینش آزمایشگاهی روبش Z -دریچه بسته برای محیطی خود واگرا در دو موقعیت نمونه؛ (الف) قبل و (ب) بعد از کانون ۱۵۱
- شکل ۵-۴ شکل خالهای پرتو ورودی و پرتو خروجی از نمونه ای خود-واگرا که بعد از کانون قرار گرفته است ۱۵۱
- شکل ۵-۵ منحنی نرمال شده گذار دریچه بسته روبش Z - ۱۵۱
- شکل ۵-۶ چینش آزمایشگاهی روبش Z -با دریچه باز ۱۵۲
- شکل ۵-۷ خط پر منحنی دریچه بسته. خط نیمه پر منحنی دریچه باز. خط چین حاصل تقسیم نمودار شکت بر جذب ۱۵۸
- شکل ۵-۸ چیدمان آزمایشگاهی روبش Z -با دریچه بسته ۱۵۹
- شکل ۵-۹ چیدمان آزمایشگاهی روبش Z -با دریچه باز ۱۶۰
- شکل ۵-۱۰ الف- تغییرات ضریب جذب محلول بر حسب دما ب- تغییرات تئوری سطح مقطع جذبی بر حسب دما ۱۶۲
- شکل ۵-۱۱ نمودارهای روبش Z -در ۲۰ درجه سانتی گراد. a- دریچه باز اندازه گیری شده b- دریچه باز تئوری ۱۶۳
- شکل ۵-۱۲ نمودارهای روبش Z -در ۴۰ درجه سانتی گراد. a- دریچه باز اندازه گیری شده b- دریچه باز تئوری ۱۶۴
- شکل ۵-۱۳ نمودارهای روبش Z -در ۶۰ درجه سانتی گراد. a- دریچه باز اندازه گیری شده b- دریچه باز تئوری ۱۶۴
- شکل ۵-۱۴ انتشار یک پرتو گاوسی در طول محور Z ۱۶۷

شکل ۵-۱۵ نمودار شدت پرتو عبوری بر حسب فاصله از کانون برای روبش با دریچه بسته ۱۶۸

شکل ۵-۱۶ پروفایل پرتو در حالت بدون نمونه (خط چین) و در حضور نمونه "نانوسیمهای اکسید

روی" (خط کامل) در نقطه z_0 ۱۶۹

شکل ۵-۱۷ پروفایل پرتو در حالت بدون نمونه (خط چین) در حضور نمونه "نانو سیمهای اکسید

روی" (خط کامل) در نقطه z_0 ۱۷۰

فهرست جداول

- جدول (۱-۲) نانوساختارهای گوناگون اکسیدروی مورد بررسی در سایر تحقیقات صورت گرفته در خارج ایران ۶۳
- جدول (۲-۲) نانوساختارهای گوناگون اکسیدروی مورد بررسی در تحقیقات صورت گرفته در ایران ۷۱
- جدول (۱-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر دمای رشد ۸۱
- جدول (۲-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر گاز حامل ۸۲
- جدول (۳-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر ماده اولیه و کاتالیست ۸۷
- جدول (۴-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر ناخالصی مس ۹۳
- جدول (۵-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر ناخالصی ۹۸
- جدول (۶-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر اچینگ شیمیایی ۱۰۳
- جدول (۷-۳) شرایط رشد نمونه های دی اکسیدقلع بر روی ITO به منظور بررسی اثر دمای رشد و دمای زیرلایه ۱۱۶
- جدول (۸-۳) شرایط رشد نمونه های دی اکسیدقلع به منظور بررسی اثر کاتالیست روی زیر لایه سیلیکونی ۱۱۹
- جدول (۱-۵) تغییرات دمایی کمیت‌های اپتیکی محلول کلوییدی اکسید روی که حاکی از کاهش همه مقادیر مطلق در دماهای بالاتر است. ۱۶۵

مقدمه

این رساله شامل دو بخش اصلی می باشد. بخش اول شامل ۵ فصل می باشد. در فصل اول به توصیفی از نانوساختارهای نیمه رسانا با گاف نواری پهن و نیمه رساناهای مورد تحقیق در این رساله می پردازیم. فصل دوم روش سنتز شیمیایی از فاز بخار و تکنیکهای آنالیز که در این رساله استفاده شده است، را در بر می گیرد. در فصل سوم به خواص ساختاری نانوساختارهای سنتز شده پرداخته و اثرات متغیرهای سیستم رشد به تفصیل مورد بحث قرار گرفته شده است. فصول چهارم و پنجم در مورد خواص اپتیکی نانوساختارهای رشد داده شده می باشد که به ترتیب به موضوع خواص نورگسیلی و خواص نوری غیرخطی می پردازد. علاوه بر این، در این فصول اثر ساختار و برخی ناخالصی ها بر روی خواص اپتیکی نانوساختارهای مذکور مورد تحقیق قرار گرفته است. بخش دوم نیز شامل مقالات مستخرج از این رساله می باشد.

فصل اول

نانوساختارهای نیمه رسانا

با گاف نواری پهن

در این فصل ضمن معرفی مختصری از مواد نیمه رسانا و تاریخچه کاربردی آنها، به بررسی نیمه رسانا با گاف نواری پهن پرداخته و سپس به اجمال برخی از نانوساختارهای نیمه رسانا خصوصاً نانوسیمها و نانو میله ها را بیان نموده و کاربردهای چنین نانوساختارهایی در صنعت مورد بررسی قرار می گیرد. در پایان اهداف این رساله و برخی از خواص اولیه ساختاری و فیزیکی نیمه رساناهای مورد مطالعه را ارائه می نمایم.

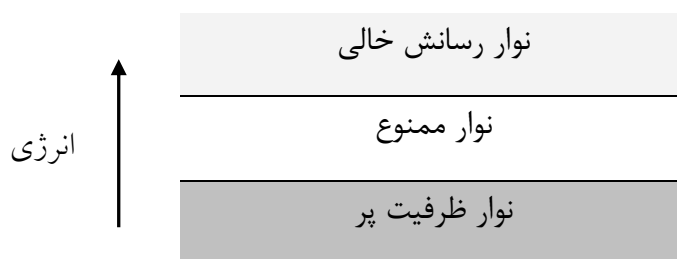
۱-۲- تاریخچه نیمه رسانا و اهمیت آنها

پس از اختراع نخستین ترانزیستور نیمه رسانا در سال ۱۹۴۷ توسط دانشمندان آزمایشگاه بل، صنعت مواد نیمه رسانا با سرعتی باور نکردنی، با ساخت سریع ادوات کوچکتر و قویتر در حین تولید در حجم انبوه با هزینه پایین تر رشد نموده است. حتی با وجود اینکه نخستین ترانزیستور نیمه رسانا، از ژرمانیوم ساخته می شد، اما بدلیل نقطه ذوب پایین ژرمانیوم که فرایندهایی با دمای بالا را محدود می کند و عدم وجود اکسید ژرمانیومی که بمنظور جلوگیری از نشت الکتریکی سطح مورد نظر، به طور طبیعی ایجاد شود، سیلیکون به عنوان ماده نیمه رسانا انتخاب شد. بدلیل تکامل تکنولوژی ساخت آن، استفاده از سیلیکون بمنظور فائق آمدن به بازار تجاری کنونی در وسایل مجزا و مدارهای یکپارچه در زمینه محاسبه، تبدیل قدرت، ذخیره اطلاعات و ارتباطات ادامه می یابد. برای ادوات اپتوالکترونیکی و با سرعت بالا مانند مدارهای یکپارچه با سرعت بالا و دیودهای لیزری، آرسنید گالیم ماده منتخب است. آرسنید گالیم ویژگی های ممتاز انتقال الکترون و ویژگی های بصری خاصی را ارائه می دهد.

در این میان مواد نیمه رسانا با گاف نواری پهن، خواص متفاوتی مانند خواص اپتوالکترونیکی منحصر بفرد، تحرک بالاتر الکترونی و استحکام بالاتر میدان تفکیک را ارائه می‌دهند. از این رو، آنها برای ادوات اپتوالکترونیکی با طول موج کوتاه مناسب هستند.

۳-۱- نیمه رساناهای با گاف نواری پهن

بلورهای کامل و خالص اغلب در صفر مطلق عایق هستند. نیمه رساناهای خالص از خود رسانندگی ذاتی نشان می‌دهند که از رسانندگی ناخالصی در نمونه‌های با خلوص کمتر متمایز است. در گسترده دمایی غیرذاتی ویژگیهای الکتریکی نیمه رسانا در اثر ناخالصیها تغییر می‌کند. یک طرح نواری الکترونی که به رسانندگی منجر می‌شود در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. نوار انرژی در صفر مطلق خالی است و به اندازه گاف انرژی E_g از نوار ظرفیت پر فاصله دارد. گاف نواری اختلاف انرژی بین پایین‌ترین نقطه نوار رسانش و بالاترین نقطه نوار ظرفیت است. پایین‌ترین نقطه نوار رسانش را لبه نوار رسانش و بالاترین نقطه در نوار ظرفیت را لبه نوار ظرفیت می‌نامند.



شکل ۱-۱ ساختار نوار انرژی

اگر حالت پایه مواد بلورین در دمای پایین، با نوارهای ظرفیت پر شده از الکترون و نوارهای تهی از الکترون مشخص شوند، آنگاه می‌توان آنها به عنوان عایقها یا نیمه رساناها دسته بندی کرد. حالت پایه به عنوان حالتی از ماده تعریف می‌شود که ماده به وسیله تحریکات اپتیکی، الکتریکی، حرارتی یا سایر ساز و کارهای برانگیختگی تحریک نشده باشد. اصولاً اختلاف ما بین نیمه رساناها و عایقها با تعریف گاف نواری مشخص می‌شود. الکترونها با جذب فوتون یا فرآیندهای دیگری نظیر

تحریک گرمایی، برخوردها و یا سایر فرآیندها می توانند از نوار ظرفیت به نوار رسانایی انتقال یابند. برای اینکه جذب نوری تحقق یابد، انرژی فوتون باید زیادتز از گاف انرژی باشد. تحقق این موضوع کاملاً امکان پذیر است زیرا با توجه به توان لیزر بکار رفته در نقطه تمرکز یافته در حدود میکرومتر عملاً انرژی زیادی را فراهم می آورد. با ارتقای الکترون به نوار رسانایی یک حفره در نوار ظرفیت باقی می ماند. باری که به حفره نسبت داده می شود منفی بار الکترون، یعنی یک بار مثبت است.

متداول است که دو گروه اصلی نیمه رساناها را که دارای گافهای مستقیم و غیر مستقیم هستند از هم متمایز سازیم. وقتی در فضای \vec{k} کمینه نوار رسانایی منطبق بر بیشینه نوار ظرفیت گردد، نیمه رسانا را نیمه رسانای گاف مستقیم و اگر در فضای \vec{k} کمینه نوار رسانایی منطبق بر بیشینه نوار ظرفیت نگردد، نیمه رسانا را نیمه رسانای گاف غیر مستقیم گویند.

در این میان تا کنون تعریف دقیقی و حد مشخصی برای نیمه رساناهای با گاف نواری "پهن" وجود ندارد. اما عموماً در کتابها و مقالات گاف نواری بیشتر از یک یا دو الکترون ولت را معیاری برای یک نیمه رسانای با گاف نواری پهن می دانند.

امروزه نیمه رساناهای با گاف نواری پهن و مستقیم با توجه به خواص مناسب برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی نور آبی UV، ادوات الکترونیکی شفاف، ادوات الکترونیکی انتقال اسپین و استفاده در سنسورهاست [۱-۵]. این دسته از مواد دارای خصوصیات جذاب بی شماری برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی و الکترونیکی می باشد و می توانند در طول موجهای UV تا آبی به عنوان یک قطعه نوری مناسب عمل نمایند. مخصوصاً اینکه، گسیل اپتیکی پرشدت برخی نانوساختارهای نیمه رسانای با گاف نواری عریض در ناحیه آبی و بنفش و بویژه در دمای اتاق باعث شده است که این گروه از مواد به عنوان کاندیدای بسیار خوبی جهت کاربرد قطعات اپتوالکترونیکی مطرح باشند [۶].

۱-۴- نانوساختارهای نیمه رسانا

نانوساختارها به طور کلی به حالتیایی از مواد گفته می شود که در محدوده بین مولکولی و توده ای از ماده قرار گرفته و اندازه ای بین 1 تا 100 نانو متر دارند. خواص مواد در نانو ساختارها عمدتاً توسط دو عامل، افزایش نسبت سطح به حجم و تغییرات در ساختار الکترونی مواد که ناشی از اثرات مکانیک کوانتومی در اثر کاهش سایز ذرات است، تغییر می کند. در اکثر مواقع اثرات متقابل بین این دو عامل موجب تغییرات در خواص می شود. بطور کلی می توان آنها را در شش گروه اصلی زیر طبقه بندی نمود:

۱. خوشه ها یا دسته های اتمی نظیر نقاط کوانتومی^۱
۲. ذرات و پودرهای با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر شامل نانوپودرهای فلزی و سرامیکی
۳. ساختارهای یک بعدی با قطر کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر نظیر نانومیله ها^۲، نانو لوله ها^۳، نانوسیمها^۴
۴. ساختارهای دوبعدی مانند لایه های با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر
۵. ساختارهای سه بعدی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر مانند مواد نانو کریستالی^۵
۶. نانو کامپوزیتها که در برگیرنده مجموعه ای از حالات فوق می باشند.

در این رساله سعی شده است که با توجه به امکانات موجود، جهت سنتز، مطالعه ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای نیمه رساناهای با گاف نواری پهن برنامه ریزی گردد. ساختارهای موردنظر عمدتاً نانوسیمها، نانومیله ها، نانو سوزنها، نانوشانه ها، نانو اره ها (و بطور کلی نانوساختارهای یک بعدی) از ترکیباتی از قبیل نیمه رساناهای اکسیدروی، اکسیدقلع، نیتريد آلومینیم می باشند.

¹ Quantum Dots

² Nano-Rods

³ Nano-Tubes

⁴ Nano-Wires

⁵ Nanocrystalline Materials

در این بین ابتدا به توضیح مختصری در مورد دو ساختار نانوسیمها و نانو میله ها پرداخته و در فصلهای بعدی ضمن ارائه توصیفی جامعتر، سایر ساختارها را نیز مورد بررسی قرار می دهیم.

۱-۴-۱- نانوسیمها

امروزه سیمهای نانومتری به دلیل پتانسیل کاربردی زیادشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. دلیل اصلی اهمیت این مواد، ساختار تک بعدی نانومتری (در قطر سیم) و اثر انحصار کوانتومی منحصر به فردی است که از خود نشان می‌دهند. اثرات کوانتومی ناشی از این نوع ساختار بسیار قوی-تر از ساختارهای دوبعدی نانو است و به همین دلیل انتظار داریم قابلیت بیشتری را در طراحی مسائل الکترونیک از خود نشان دهند. شایان ذکر است که در سیمهایی با قطر نانومتر، پیوند بین اتمها نسبت به قطعات حجیم متفاوت است. بنابراین خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی این سیمها در جهت طول سیم و قطر آن تغییر می‌کند. برای نمونه، مدول الاستیسیته یا ضریب یانگ نانو سیمهای با قطر نانومتر از یک قطعه حجیم طلا به مراتب بیشتر است. شایان ذکر است که این مدول در جهت طول و شعاع سیم نیز تغییر می‌کند.

در ده سال اخیر، دانش ساخت نانوسیمها به وسیله روشهایی همچون تزریق تحت فشار بالا، رسوب بخار، رسوب دهی الکتروشیمیایی، تحریک به کمک لیزر، تبخیر حرارتی، لیتوگرافی باریکه الکترون و اپیتاکسی باریکه مولکولی پیشرفت‌های زیادی کرده است [۷-۱۰]. اگرچه برخی از این روشها در کاربردهای خاصی مناسب‌تر از بقیه هستند، اما انتخاب روش مناسب و صنعتی براساس محدودیت‌هایی همچون ابعاد سیم، درجه بلوری شدن و قیمت ساخت دشوار است. روش پیش بینی شده برای سنتز آنها تحت عنوان سنتز شیمیایی فاز بخار نامیده می‌شود که به کمک کوره الکتریکی و با استفاده از روشهای اکسیداسیون و نیتراسیون مستقیم انجام می‌پذیرد.

اساس این روش بر رشد در فاز بخار-جامد یا بخار-مایع-جامد استوار است. در این فرایند، یک قطره فلز مایع یا جوانه ای از فاز گازی، مکان مناسبی را برای جذب واکنشگرهای گازی و

همچنین برای کریستالی شدن آن در حالت فوق اشباع فراهم می‌سازد. بنابراین واکنشگرها در سطح فلز مایع کریستالیزه می‌شوند و به طور ترجیحی به صورت یک ساختار تک بعدی رشد می‌کنند. از این روش‌ها می‌توان برای ساخت انواع سیم‌های نانومتری نیمه هادی استفاده کرد.

۱-۴-۲- نانومیله‌ها

نانومیله‌ها یکی دیگر از نانو ساختارهای تولید شده از مواد مختلفی نظیر SnO_2 , ZnO , AlN و ... می‌باشد که به دلیل خواص ویژه‌شان بسیار مورد توجه‌اند. در این میل‌ها نسبت قطر به طول بیشتر از نانوسیم‌ها است ولی ابعاد در مقیاس نانومتر است، خواص مکانیکی و فیزیکی به شدت تحت تأثیر اندازه میل‌ها قرار دارد. برای نمونه، سیلیکون کارباید (SiC) را در نظر بگیرید. پژوهش‌های مختلف نشان داده است که با ساخت نانومیل‌های SiC ، استحکام جسم نسبت به قطعات حجیم و میکرومتری به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان کامپوزیت‌هایی با استحکام ویژه (نسبت استحکام به وزن) بالاتر ساخت که در صنایع حمل و نقل زمینی و هوایی بسیار حائز اهمیت است. دسته مهم دیگری از نانومیل‌ها که دارای کاربردهای ترموالکتریک هستند، ترکیبات تلوریدی است. تلوریدهایی مانند CoTe و NiTe_2 خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای دارند که آن‌ها را برای مصارف ترموالکتریک مناسب می‌سازد. جالب است که این مواد اگرچه دارای پیوندهای قوی کووالانس هستند ولی خواصی مشابه فلزات (شبه فلز) از خود نشان می‌دهند. به این ترتیب در اثر وجود یک اختلاف دمایی، اختلاف ولتاژی در دو سر نانومیله ایجاد می‌شود. این پدیده که به اثر ترموالکتریک موسوم است، می‌تواند در اندازه گیری اختلافات دمایی در مقیاس نانومتری به عنوان حسگرهای حرارتی مورد استفاده قرار گیرد.

۵-۱- کاربردهای نانوساختارهای نیمه رسانا

اگرچه در اینجا مرور مختصری بر کاربردهای اصلی نانوساختارهای نیمه رسانا ارائه می‌گردد، اما در فصول بعدی برخی از این کاربردها به طور مفصل مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت. با اصلاحات به عمل آمده در توسعه تکنولوژی نانوساختارها، لایه‌های epitaxial، بلورهای منفرد و نانوذرات و نانوساختارهای یک و دو بعدی، هم اکنون در حال حرکت در عصری هستیم که در آن چنین ساختارهایی به طور فزاینده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. نانوساختارهای نیمه رسانا از جمله سیمها و نانو میله‌ها کاندیدهای مناسبی برای استفاده در صفحه نمایش‌های تخت، منابع نشر میدان، سنسورهای بیولوژیکی، گازی و شیمیایی، و به عنوان ساطع کننده‌های نور UV و سوئیچهای نوری می‌باشند.

خصوصاً نانوساختارهای یک بعدی، برای توسعه و گسترش ادوات اپتوالکترونیکی (ساطع کننده‌های نور آبی و ماوراء بنفش و ردیاب‌ها) [۱۱]، ادوات پیزوالکترونیکی [۱۲]. ادوات الکترونیکی انتقال اسپین [۱۳] حائز اهمیت خواهند بود و می‌توانند منبع نور قرن بیست و یکم را تشکیل دهند [۱۴] و یا با تبدیل به صورت یک فیلم نازک و شفاف نیمه رسانا [۱۵] که برای استفاده در سلول‌های خورشیدی، سنسورهای گازی، صفحه‌های نمایش و کاربردهای منتخب طول موج حائز اهمیت خواهد بود، مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این از آنها می‌توان در ساخت ترانزیستورهای فرکانس بالا، دیودهای لیزری و نوری بویژه در ناحیه آبی و بنفش و ماورای بنفش، تکنولوژی صنایع مخابراتی، ساخت صفحات نمایشگر بزرگ، ساخت لامپهای روشنایی جدید و دهها کاربرد دیگر استفاده نمود. [۱۶-۱۹]

از این رو در حالیکه پیش از این نیمه رساناها در ساختارهای غیر نانویی دارای پایه کاربردی گسترده‌ای بود، بدلیل خواص بی نظیر نانوساختارها که هم اکنون در حال کشف و استفاده هستند، فرصت‌های زیادی برای استفاده در صنعت و تکنولوژی را دارند. در آینده با صنعتی شدن تحقیقات

بنیادی در این زمینه و ساخت ادوات مبتنی بر چنین نانوساختارهایی که بخشی از زندگی روزمره ما می‌شوند، به این واقعیت نزدیک‌تر می‌شویم.

۱-۶- اهداف رساله

از جمله اهداف مهم رشد نانوساختارهای نیمه رسانا بکارگیری آنها در ادوات اپتیکی و اپتوالکترونیکی است چراکه همانطور که قبلا نیز اشاره نمودیم با کاهش ابعاد ماده، خواصی در آن بروز می‌کند که با حالت‌های توده‌ای کاملاً متمایز است.

۱-۶-۱- رشد نانوساختارها و بررسی خواص ساختاری

در این رساله سعی شده است علاوه بر رشد و دستیابی به صورتهای مختلفی از نانوساختارهای نیمه رسانا، بتوان با کنترل بر روی پارامترهای سیستم امکان تولید نانوساختارهای گوناگون از مواد را داشته و بتوانیم فرآیند مذکور را تکرارپذیر نماییم. بنابراین شرایط مختلفی از جمله دما، زیرلایه، کاتالیست و... مورد بررسی قرار گرفته و خواص ساختاری آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱-۶-۲- مطالعه خاصیت نورگسیلی در دمای اتاق

در دیودهای نور گسیل، الکترونهای نیمه رسانا توسط یک عامل خارجی تحریک شده و به تراز بالاتر می‌روند در هنگام بازگشت این الکترون به تراز پایینی، نوری با طول موج بالاتر گسیل می‌شود که این نور می‌تواند در صفحات نمایشگر، لیزرهای دیودی و غیره استفاده شود.

در این رساله، خواص نورگسیلی نانوساختارهای گوناگون رشد داده شده مورد بررسی قرار گیرد و اثرات کمیتهایی چون ساختار و ناخالصی روی طیف گسیلی چنین نانوساختارهایی اندازه گیری شود. از مهمترین ویژگیهای این دسته از نانوساختارهای این رساله، نورگسیلی در دمای اتاق

می باشد، چراکه عموماً نورگسیلی در این مواد در دماهای نیتروژن مایع و یا هلیوم مایع بیشتر گزارش شده است. گسیل اپتیکی برخی نانوساختارهای نیمه رسانا با گاف نورای عریض در دمای اتاق نویدبخش بکارگیری گسترده آنها در قطعات اپتوالکترونیکی در آینده خواهد بود. بدیهی است که تولید طول موجهای مورد نیاز برای دیودهای نوری و لیزری بسیار مورد توجه خواهد بود.

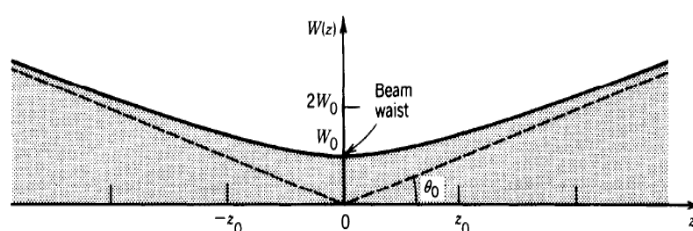
۱-۶-۳- محاسبه خواص نوری غیرخطی

تا کنون خواص غیرخطی بسیاری در نانو ساختارها مشاهده شده است. بالا بودن ضرایب غیرخطی در این ماده آمادگی استفاده از در ادوات اپتیکی بسیار فراهم می سازد. در نورهای با شدت پایین، خصوصیات اپتیکی مواد تقریباً مستقل از شدت تابش است. امواج نورانی که از یک محیط شفاف می گذرند، داخل محیط با هم برهمکنش نخواهند داشت (اپتیک خطی). اگر شدت تابش نور زیاد باشد، خصوصیات اپتیکی به شدت نور وابسته می شوند. در این صورت امواج نور با یکدیگر و نیز با محیط بر هم کنش پیدا می کنند. چنین پدیده هایی، قلمرو اپتیک غیر خطی را تشکیل می دهند. نورهای با شدت بالای مورد نیاز برای مشاهده آثار اپتیکی غیر خطی می توانند با استفاده از پرتو خروجی از یک منبع نور همدوس مانند لیزر بدست آید. البته مشاهده خاصیت های خطی یا غیر خطی به محیطی که نور در آن منتشر می شود نیز بستگی دارد.

در این رساله خواص اپتیکی غیرخطی نانوساختارهای اکسید روی از روش جاروب-Z محاسبه شده است. روش مذکور، روشی است اپتیکی که توسط منصور شیخ بهایی دانشمند ایرانی دانشگاه کلمبیا آمریکا در سالهای ۱۹۹۰-۱۹۸۹ معرفی شده است و در بسیاری از مقالات و پژوهشها مورد استفاده قرار گرفته است. از مزایای این روش سادگی چیدمان و تعیین پارامترهای مختلف از مواد غیرخطی می باشد.

علاوه بر این اصلاحات و تغییرات ناشی از عبور پرتو لیزر از چنین نانوساختارهای به صورت تجربی و نظری محاسبه شده است. در ساخت محیطهای لیزری همواره مساله واگرا شدن پرتو لیزر از

دغدغه های مهم می باشد، روشهای مختلفی در این بین ارائه شده است که یکی از این روشها عبور پرتو لیزر از یک محیط غیرخطی و همگرا نمودن آن قبل از خروج از لیزر می باشد. با تعریف $w(z)$ به عنوان شعاع پرتو گاوسی، w_0 شعاع کمره (کوچکترین شعاع پرتو گاوسی در $z=0$) و $R(z)$ شعاع انحنای جبهه موج پارامترهای چنین توزیع شدتی معرفی می شود. طریقه انتشار پرتو گاوسی در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ طریقه انتشار پرتو لیزر گاوسی

دور از مرکز باریکه در $z \gg z_0$ شعاع باریکه افزایش می یابد. مخروطی با نیم زاویه راس θ_0 تعریف می کنیم. هنگامیکه پرتو منتشر می شود، در فواصل بعد از z_0 شعاع پرتو باز می شود. این ناحیه به عنوان شروع منطقه میدان دور (far-field) تعریف می شود که در آن پرتو با زاویه ثابت باز می شود. این زاویه کمترین مقدار ممکن برای یک پرتو ایده آل گاوسی است.

طبق آنچه تحت عنوان خواص اپتیکی غیرخطی مطرح می شود، هنگام ورود پرتو نور به این چنین نانو ساختارهایی که خاصیت غیرخطی بالایی نیز دارند، پرتو نور با ماده برهمکنش انجام می دهد، چنین برهمکنشی سبب بروز خاصیت‌هایی از جمله خود همگرایی^۱ یا خود واگرایی^۲ می شود. با انتخاب نوع ماده مناسب (خصوصاً موادی که دارای ساختار wurtzite و خواص پیزوالکتریک هستند) و قرار دادن آنها در مسیر یک پرتو لیزر قبل از خروج از دهانه از واگرا شده پرتو خروجی

¹ Self-Focusing

² Self-Defocusing

جلوگیری نمود. ضمن اینکه چنین ساختاری اثرات ابیراهی، جذب بالا در طول موج لیزر را نیز ندارند. علاوه بر این اثر دمای محیط نیز بر خواص نوری غیرخطی مورد بررسی قرار گرفته است.

۷-۱- نیمه رسانای با گاف نواری پهن مورد تحقیق در رساله

هدف اصلی این رساله سنتز نانو ساختارهای نیمه رساناها و بررسی خواص اپتیکی آنها می باشد، که با موضوع رشد چند نیمه رسانای پرکاربرد که از نیمه رساناهای با گاف نواری پهن هستند پیگیری می شود. اکسید روی به عنوان یک نیمه رسانای پرکاربرد با گاف نواری مستقیم عمده بخش مورد تحقیق در این رساله از جمله خواص ساختاری و اپتیکی می باشد و علاوه بر آن برخی دیگر از نانوساختارهای نیمه رسانا از جمله دی اکسید قلع^۱ و نیتريد آلومینیم^۲ نیز مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته اند. بنابراین در این قسمت با معرفی ساختاری این گروه نیمه رساناها با ویژگیهای کلی و فیزیکی آنها آشنا شده و در فصل بعد به توضیح روش اصلی برای سنتز (سنتز به روش رسوبدهی شیمیایی فاز بخار) می پردازیم.

۷-۱-۱- اکسید روی

امروزه، به علت کاربردهای فراوان در ادوات فوتونیک با طول موجهای تولیدی کوتاه، توجه بسیار زیادی بر نیمه رساناهای با گاف نواری عریض صورت گرفته است. اکسید روی یکی از نیمه رساناهای گروه II-IV با گاف انرژی مستقیم می باشد (با گاف انرژی ۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق). بیشتر نیمه رساناهای این گروه، ساختار شش گوش wurtzite و یا ساختار Zink-blend دارند. در چنین ساختاری هر آنیون با ۴ کاتیون در گوشه های یک چهار وجهی احاطه شده است.

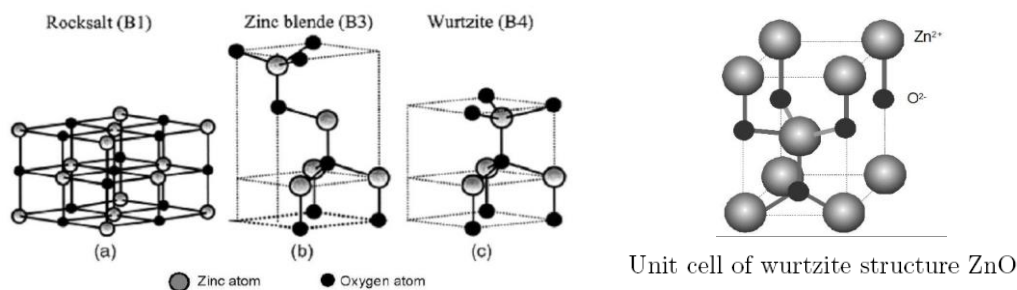
¹ Tin Dioxide (SnO₂)

² Aluminum Nitride (InN)

پیوندها از نوع sp^3 کووالانسی می باشد هر چند مواردی از پیوندهای یونی نیز مشاهده گردیده است.

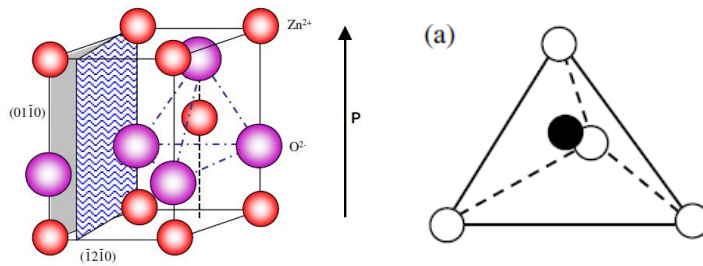
[۲۰ و ۲۱]

اکسید روی نیز می تواند ساختارهای wurtzite، zinc blend و rock salt را داشته باشد که پایدارترین ساختار مشاهده شده، ساختار wurtzite می باشد. از نظر تئوری نیز با محاسبه انرژی همچسبی (cohesive) می توان نشان داد این ساختار حالت پایه ای برای ZnO می باشد و عموماً ساختار غالب و مشاهده شده در مقالات و آزمایشات نیز همین ساختار می باشد. [۲۲] شکل (۳-۱) نشاندهنده انواع ساختارهای مشاهده شده در این ماده می باشد.



شکل ۱-۳ انواع ساختارهای گزارش شده در مورد اکسید روی

این نیمه رسانا در ساختار wurtzite دارای ساختاری ۶ ضلعی با پارامترهای شبکه ای a و c به ترتیب برابر ۰,۳۲۹۶ و ۰,۵۲۰۶۵ نانومتر است که از صفحاتی که متشکل از یونهای Zn^{+2} و O^- به صورت چهارتایی می باشد، تشکیل می شود. این یونها متناوباً در راستای محور c قرار گرفته اند. چنین ساختاری در این ماده (ساختار متقارن غیر مرکزی) سبب بروز خواص پیزو الکتریکی می شود. که علت اصلی آن نیز قرارگیری سطوح بار مثبت (۰۰۰۱) و منفی (۰۰۰۱) می باشد که باعث ایجاد یک ممثوم دوقطبی و قطبیدگی در راستای محور c می شود که این موضوع در شکل (۱-۴) به وضوح قابل مشاهده است. [۲۲ و ۲۳]



شکل ۱-۴ ساختار متقارن غیرمرکزی در اکسید روی و بروز خاصیت پیزوالکتریک

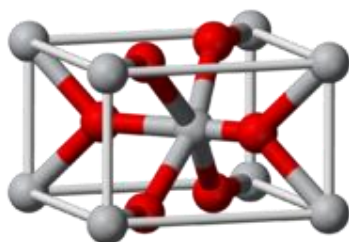
یکی از موارد دیگری که سبب کاربردهای بسیاری برای این ماده شده است، انرژی بستگی اکسیتونی این ماده است که در حدود ۶۰ میلی الکترون ولت می باشد. این مقدار نسبت به سایر مواد مشابه در ادوات گسیل دهنده نور آبی و سبز بیشتر است. به عنوان نمونه برای ZnSe در حدود ۲۲ و برای GaN حدود ۲۵ میلی الکترون ولت می باشد. و این انرژی بستگی بالا سبب می شود زوج الکترون-حفره در دمای اتاق به حالت پایدار باقی بمانند. با اضافه کردن این موضوع که روشهای رشد این نیمه رسانا نسبت به GaN نسبتا ساده تر و ارزان تر می باشد، می تواند رقیب نسبتا قوی برای نیترات گالیم در دیودهای نورگسیل آبی باشد.

از دیگر ویژگیهای این ماده استحکام زیاد و دمای ذوب بالا می باشد که توانایی حمل جریانهای بالا را دارد. ضمن اینکه اکسید روی در حالت عادی نوع n و لایه نازک آن شفاف بوده و می تواند در لیزرهای دیودی آبی، الکترودهای سلول خورشیدی و نمایشگرهای تخت استفاده شود. به عنوان برخی دیگر از ویژگیهای این ماده می توان خاصیت نورگسیلی در نواحی سبز-آبی، خواص اپتیکی غیرخطی بالا، ضریب پیزوالکتریک بالا، ضریب هدایت گرمایی زیاد و خاصیتهایی از جمله جذب دو فوتون و خاصیت محدود کنندگی نوری را نیز اضافه نمود.

۱-۷-۲- دی اکسید قلع

یکی از انواع نانوساختارهایی که در این رساله، تحقیقات مختلف روی آن صورت گرفته نانوسیمهای اکسید قلع می باشد. اکسید قلع به علت داشتن پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب تحت شرایط کاری سنسورهای گازی، کاربرد فراوان دارد. اخیرا گزارش شده است که به علت

افزایش نسبت سطح به حجم در نانوساختار های یک بعدی ، نانوسیمهای اکسید قلع حساسیت بسیار بالایی به حضور گاز در محیط دارند. این نیمه رسانا مهم از نوع n ، با گاف انرژی نسبتاً عریض ($E_g = 3.6 \text{ eV}$) در دمای اتاق است که در ساخت سنسورهای گازی، پیل های خورشیدی بر پایه رنگ، دستگاه های اپتوالکترونیکی، مواد الکترونی و فتوکاتالیزور مورد استفاده قرار می گیرد. ساختار پایدار دی اکسید قلع از نوع تتراگونال^۱ بوده و در شکل (۵-۱) نشان داده شده است.

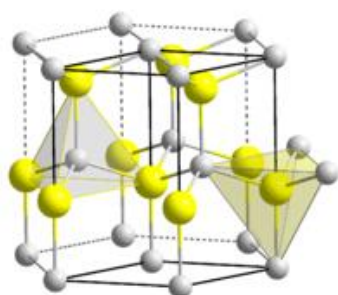


شکل ۱-۵ ساختار بلوری دی اکسید قلع که اتمهای قرمز (پبرنگ تر) اتم قلع و اتمهای سفید (کمرنگ تر) اکسیژن می باشد.

۱-۷-۳- نیتريد آلومینيم

نیمه رسانای نیترات آلومینیم، با ساختار wurtzite گاف نواری از نوع مستقیم و با اندازه $6/2$ الکترون ولت در دمای اتاق دارد. در این ساختار مطابق شکل (۱-۶) هر اتم آلومینیم با ۴ اتم نیتروژن احاطه شده است. هرچند در ساختار زینک بلند که در آن نحوه درهم رفتگی صفحات اتمی متفاوت است گاف انرژی در حدود $5/1$ الکترون ولت می باشد. این ماده دارای خواص الکتریکی خوب (ضریب دی الکتریک مناسب)، هدایت گرمایی بالا و ضریب انبساط کم در حدود سیلیکون می باشد. ساختارهای نانواپیر و نانو سوزنهای نیتريد آلومینيم که از جمله نانوساختارهای مورد تحقیق در این موضوع می باشد که گسیل القایی در محدوده نور آبی و ماورای بنفش دارند.

^۱ Tetragonal



شکل ۱-۶ ساختار بلوری **wurtzite** نیتريد آلومينيم

گسيل های نوری از اين نانو ساختار نسبت به گاف نواری متفاوت می باشد که در محدود نوری مناسبی جهت کاربرد در ديودهای نورگسيل آبی-بنفش و ماورا بنفش قرار دارد.

فصل دوم

سنتز شیمیایی نانوساختارهای

یک و دو بعدی

روشهای رشد نانوساختارها بسیار متنوع بوده، بگونه ای که مقالات زیادی در این زمینه ارائه شده است. به طور کلی تمام این روشها را می توان در دو گروه روشهای پایین به بالا^۱ و یا بالا به پایین^۲ طبقه بندی نمود. در روش پایین به بالا اتم ها و مولکولها را جمع آوری و یکپارچه سازی شده و با سازماندهی آنها کنار هم به ساختار مورد نظر تشکیل می شود. به عنوان مثال می توان تهیه نانو ذرات به روش شیمیایی را نام برد. درحالیکه در روش بالا به پایین که فرآیندی معکوس حالت فوق است بعد از ابعاد جسم میکروسکوپی را به طور تدریجی کاهش می دهند. روش های لیتوگرافی و آسیاب گلوله ای پر انرژی از مثال های این روش است. هدف اصلی این فصل، معرفی روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار جهت سنتز نانوساختارهای نیمه رسانا با گاف نواری عریض به وسیله کوره الکتریکی چندمنطقه ای می باشد. در ادامه سعی شده است، روشهای کلی سنتز نانوساختارها را ارائه نموده و سپس روش سنتز از فاز بخار شامل روشهای فیزیکی و شیمیایی را شرح داده و روش مورد استفاده در این رساله را به تفصیل بررسی می کنیم. در انتها نیز با تکنیکهای استفاده شده جهت آنالیز نانوساختارهای سنتز شده به اختصار آشنا می شویم.

۲-۲- روشهای کلی سنتز نانوساختارها

با توجه به گستردگی نانو ساختارها و نیز گستردگی موارد کاربرد آنها، از روش های مختلفی برای تولید آنها استفاده می شود [24-28] و انتخاب هر کدام بستگی به نوع ماده و کاربرد آن دارد. روش های تولید نانو ساختارها را می توان به دو نوع کلی شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود.

¹ Bottom-Up

² Top-Down

مزیت روش های شیمیایی نسبت به سایر روش ها، همگن بودن آنهاست. به طوری که روشهای شیمیایی موجب تولید مولکولی مواد می گردد. با استفاده از شیمی مولکولی می توان دریافت که چه ماده ای درمقیاس اتمی یا مولکولی تولید شده و اثرات آن را بر خواص ماده ماکروسکوپی پیش بینی کرد. درک اصولی از شیمی کریستالی، ترمودینامیک، تعادل فازی و سینتیک واکنش برای دسترسی به مزایای فرآیندهای شیمیایی ضروری است. شیمی گازها نیز گاهی برای آماده سازی مواد اولیه جهت تبدیل به نانو ذرات توسط واکنش های شیمیایی در این فاز مورد استفاده قرار می گیرد.

۲-۳- فرآوری نانوساختارها از فاز بخار

در تولید مواد نانوساختار، استفاده از روشهای فرآوری در گازها مزایای فراوانی نسبت به روشهای دیگر دارد. توسط این فرایندها می توان موادی با درجه خلوص زیاد و ساختار کنترل شده در مقیاس نانومتری تولید کرد. محصول اصلی این روشها، نانوساختارهای گوناگون از مواد مختلف هستند. تنوع روشهای مورد استفاده بسیار زیاد و گونههای مختلف، ویژگیها و محدودیتهای خاص دارند. به طور کلی می توان این فرایندها را در دو گروه سنتز فیزیکی بخار (PVS)^۱، سنتز شیمیایی بخار (CVS)^۲ دسته بندی کرد. اگرچه هر کدام از این گروهها خود دارای شاخههای متعدد هستند، ولی اصول کارکرد آنها تقریباً مشابه است. در ادامه مهم ترین روشهای تولید نانوساختارها در فاز گاز معرفی، و مزایا، معایب و کاربرد آنها ارائه می شوند. سپس به تفصیل در مورد روش بکاررفته در این رساله (سنتز شیمیایی از فاز بخار) می پردازیم.

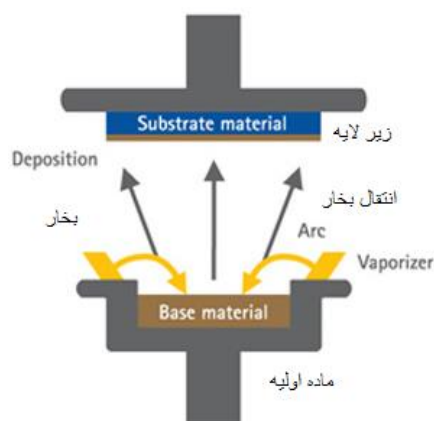
¹ Physical Vapor Synthesis

² Chemical Vapor Synthesis

۴-۲- سنتز فیزیکی بخار (PVS)

فرایند سنتز فیزیکی بخار، یکی از متداول‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های تولید نانوذرات است. فرایندهای چگالش گاز خنثی (IGC)^۱، انفجار الکتریکی سیم (EEW)^۲، تحریک با لیزر در این دسته قرار می‌گیرند. اساس فرایند در کلیه این روش‌ها، تولید نانوساختارها از فاز بخار به صورت فیزیکی است و معمولاً واکنش شیمیایی انجام نمی‌شود. برای این منظور ابتدا با تحریک ماده توسط یک منبع انرژی، فلز یا ترکیبات آن به فاز بخار منتقل می‌شود. سپس از طریق چگالش و جوانه‌زنی همگن، خوشه‌های اتمی تشکیل می‌شوند. در نهایت با رشد این خوشه‌ها نانوذرات فرآوری می‌گردند. به این ترتیب، مراحل فرایند PVS را می‌توان مشتمل بر سه بخش زیر در نظر گرفت (شکل ۱-۲):

۱. انتقال ماده به فاز بخار،
۲. انتقال بخار در راکتور فرایند،
۳. جوانه‌زنی و رشد ذرات.



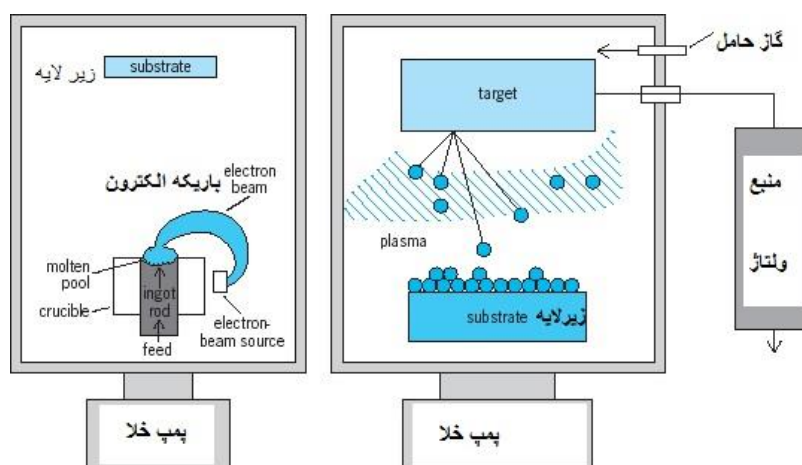
شکل ۱-۲ سنتز فیزیکی از فاز بخار که با تبخیر ماده اولیه بر روی زیرلایه صورت می‌گیرد

ایجاد فاز بخار از ماده مورد نظر از طریق فرایندهای تبخیر و یا جداسازی اتمی امکان پذیر است. به این ترتیب می‌توان فرایند PVS را در دو گروه روش‌های تبخیری و انتقالی طبقه بندی کرد. در

¹ Inert Gas Condensation

² Electrical Explosion of Wires

روش‌های تبخیری، توسط اعمال انرژی حرارتی، ماده تبخیر شده و اتم‌های آن با جدا شدن از منبع به صورت بخار وارد رآکتور فرایند می‌شوند. برحسب نوع عامل تحریک، گونه‌های مختلف ابداع شده‌اند که به عنوان نمونه می‌توان به چگالش گاز خنثی (عامل تحریک: حرارت دهی مستقیم)، انفجار الکتریکی (عامل تحریک: انرژی الکتریکی)، تحریک با لیزر (عامل تحریک: انرژی لیزر) اشاره کرد. در روش انتقال، با بمباران ماده اولیه توسط ذرات یا یون‌های پرانرژی، اتم‌های جسم از سطح کنده و به فاز بخار منتقل می‌شوند. به عبارت دیگر، در این فرایند تبخیر مستقیم ماده انجام نمی‌شود.



شکل ۲-۲ سنتز فیزیکی از فاز بخار بوسیله باریکه الکترونی و منبع ولتاژ بالا

پس از تشکیل بخار، اتم‌های ماده که در اثر تحریک انرژی بالایی دارند، با برخورد به یکدیگر و یا با برخورد با اتم‌های گاز موجود در رآکتور انرژی خود را از دست می‌دهند. به این ترتیب شرایط برای چگالش و جوانه‌زنی فراهم می‌گردد. در این مرحله، با جوانه‌زنی همگن ذرات و رشد آن‌ها از طریق جذب سطحی اتم‌ها و یا به هم پیوستن جوانه‌ها در اثر برخورد با یکدیگر، نانو ساختارها تشکیل می‌شوند.

شایان ذکر است که غالب فرایندهای PVS در یک محفظه خلاء و در فشار پایین انجام می‌شوند. به این ترتیب، میزان ناخالصیهای ذرات تولیدی به حداقل می‌رسد و محصولی با خلوص و کیفیت بالا تولید می‌گردد. از سوی دیگر، از آنجا که در روش PVS عمل سنتز در مقیاس اتمی و به

صورت اتم به اتم انجام می‌شود، محصولات تولیدی دارای ساختار نانوکریستالی هستند و نیازی به انجام عملیات تکمیلی برای کاهش اندازه دانه‌ها همانند آسیاب نیست. با وجود این، محدودیت‌هایی نیز در استفاده از این فرایند وجود دارد. تولید نانو ساختارها باید در شرایطی انجام شود که فشار بخار ماده اولیه به اندازه کافی زیاد باشد. لذا استفاده از این روش‌ها مستلزم بهره‌گیری از سیستم‌های خلأ و تجهیزات مربوط به آن است که پر هزینه‌اند و قیمت تمام شده تولید را افزایش می‌دهند. به علاوه، از آنجا که عناصر گوناگون دارای دمای تبخیر و نرخ پراکنش اتمی متفاوت هستند، تولید مواد چند جزئی با ترکیب دقیق استوکیومتری دشوار است. در میان روش‌های مختلف PVS، فقط روش تحریک با لیزر تا حدودی برای تولید مواد چند جزئی مناسب است.

تاکنون از این فرایند به مراتب برای تولید نانوذرات فلزی، اکسیدی و ترکیبات بین فلزی استفاده شده است. عملیات تولید در داخل یک محفظه خلأ در فشار کم (10^{-3} - 10^{-2} mtorr) انجام می‌شود. ماده اولیه که می‌تواند به صورت سیم، پودر یا قطعات کوچک حجیم باشد از طریق اعمال انرژی حرارتی در داخل یک بوته گرم و تبخیر می‌شود. داخل محفظه معمولاً از یک گاز خنثی مانند آرگون یا هلیوم پر شده است. در اثر برخورد اتم‌های فلز به مولکول‌های گاز، بخار به حالت فوق اشباع می‌رسد و شرایط برای جوانه‌زنی همگن فراهم می‌شود. از آنجا که طول پویس آزاد بین اتم‌ها بسیار کم است (حدود 100 nm) بنابراین در اثر برخورد متقابل اتم‌ها، جوانه‌زنی همگن ذرات در فاز بخار انجام می‌شود. انرژی لازم برای جوانه‌زنی ذرات در فاز گاز را می‌توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد.

$$\Delta G^* = 16/3 \pi \sigma^2 / (\rho RT \ln S) \quad (1-2)$$

ρ چگالی ذرات، R ثابت جهانی گازها، S فشار بخار اشباع بخار، T دما و σ کشش سطحی است. از آنجا که تفاوت دمایی بین منبع تبخیر و گاز اطراف بسیار زیاد است، مقدار فوق اشباع بسیار زیاد ($S > 10^5$) خواهد بود. تحت این شرایط انرژی لازم برای جوانه‌زنی و شعاع بحرانی برای جوانه‌های اولیه بسیار کوچک است. در این روش، فوق اشباع بسیار کمی لازم است تا مقدار زیادی جوانه‌های اولیه با اندازه چند نانومتر تشکیل شوند. پس از تشکیل جوانه‌های اولیه، ذرات رشد می‌کنند. این

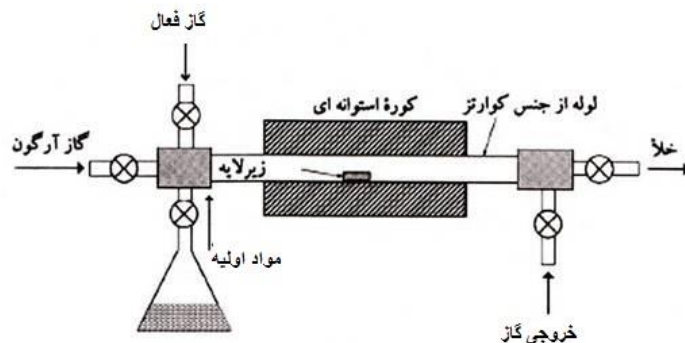
عملیات می‌تواند تحت دو مکانیزم رشد جذبی و رشد پیوستگی انجام شود. در حالت اول، اتم‌های موجود در گاز بر روی سطح جوانه‌های اولیه می‌نشینند تا ابعاد ذره بزرگ شود. در حالت دوم، جوانه‌های اولیه در فاز گاز به هم برخورد می‌کنند و با چسبیدن به هم، توده‌های پیوسته‌ای را به وجود می‌آورند.

به منظور جمع آوری نانوذرات تولیدی معمولاً از یک سطح سرد استفاده می‌شود. وجود یک سطح سرد در داخل راکتور موجب می‌شود تا در اثر جریان همرفت گاز، ذرات به سمت سطح سرد منتقل شوند و رسوب کنند. همچنین این عمل به دلیل کم شدن زمان توقف ذرات در گاز، از بزرگ شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. بیشترین بازدهی، زمانی حاصل می‌شود.

۲-۵- سنتز شیمیایی بخار (CVS)

فرایند سنتز شیمیایی بخار یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای تولید نانوساختارهای نیمه رساناست. در این فرایند ترکیبات فلزی تبخیر شده و در اثر یک واکنش شیمیایی در محیط گاز، نانوساختارها تولید می‌شوند. عموماً در هنگامیکه جوانه‌زنی به صورت غیر همگن به روی یک سطح یا زیرلایه انجام می‌شود چنین فرایندی را رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) نیز نامگذاری می‌کنند [29-31]. شکل (۲-۳) روش عملیات و تفاوت بین این دو فرایند را نشان می‌دهد. در این فرایند از ترکیبات فلزی مانند فلز پایه اولیه، اکسیدها، هالیدها و یا ترکیبات آلی فلزی استفاده می‌شود که این مواد به راحتی قابل تبخیر هستند. با حرارت دادن مستقیم به سهولت می‌توان آنها را به فاز گاز منتقل کرد. سپس این گاز با اکسیژن، نیتروژن و یا سایر گازهای فعال واکنش می‌دهد تا محصول به دست آید. معمولاً واکنش بین اجزاء در دمای $1000-500^{\circ}\text{C}$ انجام می‌شود، بنابراین یک کوره الکتریکی چند منطقه- ای برای این منظور مورد نیاز است. انتقال بخار ترکیبات در این کوره توسط گازهای خنثی

مانند آرگون و هلیوم انجام می‌شود. بخار ترکیب فلزی در دمای کوره تجزیه و با واکنش با گاز فعال مانند اکسیژن، خوشه‌های اتمی توسط جوانه‌زنی همگن در فاز گاز تشکیل می‌شوند.



شکل ۲-۳ سنتز شیمیایی از فاز بخار بوسیله گاز فعال و مواد اولیه

برحسب شرایط فرآوری، این خوشه‌ها از طریق مکانیزم جذب پیوستگی رشد و با هدایت به قسمت سرد راکتور به صورت نانوذرات رسوب می‌کنند. با توجه به این توضیحات، مراحل این فرایند را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

۱- تبخیر ترکیبات شیمیایی اولیه مانند فلزات، هالیدها، هیدریدها، و ترکیبات آلی فلزی به روش حرارت‌دهی مستقیم انجام می‌شود.

۲- انتقال بخار ترکیب فلزی به یک کوره داغ توسط گازهای خنثی انجام می‌شود. در این منطقه ترکیبات فلزی تجزیه می‌شوند و یون‌های فعال به وجود می‌آیند. بدیهی است نوع یون‌ها به ترکیب ماده اولیه (هیدروکربنی یا کلریدی و غیره) بستگی دارد.

۳- با دمش گاز فعال مانند اکسیژن، واکنش بین اجزاء در فاز گاز انجام می‌گردد و توسط مکانیزم جوانه‌زنی همگن، خوشه‌های اتمی ریز تشکیل می‌شوند.

۴- خوشه‌های اتمی ریز در فاز گاز به هم برخورد و رشد می‌کنند.

۵- نانوساختارهای تولید شده بر یک سطح سرد (مانند زیر لایه و یا دیواره های جداره لوله) جمع آوری و خارج می‌شوند.

در اینجا لازم به ذکر است که در اثر واکنش بین ترکیبات مختلف در فاز گاز، محصولات جانبی نیز تشکیل می‌شوند. برای نمونه، اگر از ترکیبات کلریدی استفاده شود، کلر و یا ترکیبات آن در سیستم آزاد می‌شود و یا در صورت استفاده از ترکیبات آلی فلزی، هیدروکربن‌ها به وجود می‌آیند. بسته به نوع ماده سنتز شده، از آنجا که فرایند معمولاً در فشار کمتر از جو (خلأ پایین) انجام می‌شود، بنابراین این محصولات باید به روشی از مجموعه خارج شود تا فشار درون محفظه ثابت بماند. بدیهی است در صورتی که ترکیبات کلر در گاز وجود داشته باشند، ملاحظات ویژه برای جلوگیری از خوردگی تجهیزات و آلودگی زیست محیطی و آسیب‌های زیستی ضروری است. در این صورت عبور گاز خروجی از داخل سیستم گازشور یک راه بسیار متداول است.

با توجه به آنچه گفته شد، می‌توان چنین استنباط کرد که فرایند CVS نسبت به PVS دارای مراحل اضافی شامل تجزیه حرارتی ترکیبات فلزی و واکنش شیمیایی غیرهمگن در فاز گاز است. اگرچه شرایط تولید در این فرایند مشکل‌تر از PVS است ولی به دلیل سهولت تبخیر ترکیبات فلزی مزیت ویژه‌ای در اختیار است که سرعت تولید را زیاد می‌کند. برحسب منبع حرارت مورد استفاده، گونه‌های مختلفی از فرایند سنتز از فاز بخار توسعه داده شده‌اند که در اصول مشابه‌اند. با وجود این، برحسب نحوه تبخیر ماده برای تشکیل نانوساختارها در این رساله دو دسته اصلی شامل

(الف) فعال سازی حرارتی (TA-CVD)^۱،

(ب) به کمک پلاسما و یا میکروپلاسما (PA-CVD)^۲

را شرح می‌دهیم.

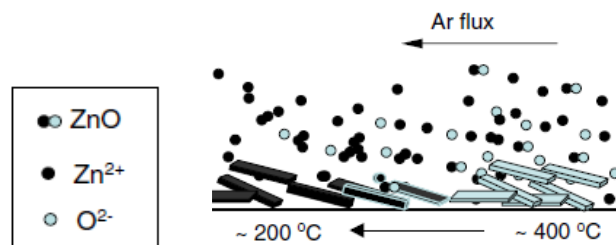
همان گونه که از اسامی این فرایندها مشخص است عملیات تبخیر در روش (الف) با استفاده از حرارت دهی مستقیم، در روش (ب) با استفاده از پلاسما و امواج مایکروویو انجام می‌شود. در ادامه، هر کدام از این گروه‌ها با جزئیات بیشتر ارائه می‌شود.

¹ Thermal Assistant – Chemical Vapor Deposition

² Plasma Assistant – Chemical Vapor Deposition

۲-۶-۱- سنتز شیمیایی بخار توسط فعال سازی حرارتی (TA-CVD)

اعمال حرارت مستقیم ساده‌ترین روش برای تبخیر ترکیبات آلی و غیرآلی فلزی است. برای این منظور می‌توان از گرم‌کن‌ها (المنت‌های) الکتریکی، اشعه مادون قرمز (IR) و یا امواج با فرکانس رادیویی (RF) استفاده کرد. ماده اولیه مصرفی در این فرایند معمولاً فلز خالص، اکسیدها، کلریدها، هالیدها، ترکیبات آلی (پیوند بین اتم فلزی با مولکول‌های آلی) و ترکیبات آلی فلزی (پیوند بین اتم فلزی و کربن) هستند که با توجه به نوع ماده مطلوب جهت سنتز تعیین می‌شود. شکل (۲-۴) تصویر شماتیکی از فرایند تولید را برای اکسیدروی نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴ فرآیند تبخیر شیمیایی در فاز بخار برای اکسیدروی و نشستن بر روی زیر لایه

این سیستم را می‌توان مشتمل بر چهار واحد تبخیر و انتقال واکنشگرها (سیستم خلا و گازرسانی)، منطقه داغ به عنوان محل تجزیه حرارتی و انجام واکنش و منطقه سرد شامل زیرلایه‌ها دانست. به منظور کنترل دقیق شار گازهای حامل و واکنشگر، از دو شیر کنترل کننده جریان گاز استفاده می‌شود. در این فرایند، ماده اولیه پس از تبخیر توسط جریانی از گاز خنثی (مانند آرگون) به سمت منطقه سرد هدایت می‌شود. گاز واکنشگر (مثلاً اکسیژن) نیز به دهانه ورودی این راکتور تزریق می‌شود. بخار ماده اولیه در دمای بالای راکتور تجزیه می‌شود و با گاز فعال واکنش می‌دهد. جریان گاز حمل، محصول واکنش را به سمت منطقه سرد انتهای راکتور هدایت می‌کند تا توسط مکانیزم‌های جوانه‌زنی و رشد، نانوساختارها تشکیل شوند و بر روی زیر لایه یا دیواره‌ها رسوب کنند. در تولید صنعتی معمولاً از فیلترهای فلزی با درصد تخلخل زیاد و اندازه حفره‌های بسیار کوچک (۱۰۰nm) برای جمع‌آوری نانوساختارهای تولیدی استفاده می‌شود. با اعمال فشار گاز معکوس پشت فیلتر، محصول را جمع‌آوری و در صورت نیاز تحت اتمسفر محافظ از سیستم خارج می‌کنند. شایان

ذکر است که عملیات در فشار خلأ نسبتاً کم (10^{-2} – 10^{-3} mtorr) انجام می‌شود. از آنجا که محصول جانبی از واکنش بین ترکیبات اولیه و گاز فعال می‌تواند هیدروژن، کلر و یا گازهای خطرناک باشد، لازم است تمهیدات خاصی برای گازهای خروجی اندیشید. به عنوان مثال هیدروژن را می‌توان با سوزاندن از سیستم خارج کرد و یا کلر را نیز می‌توان با استفاده از سیستم گازشور و واکنش با آب به اسید کلریدریک تبدیل کرد.

۲-۶-۱-۱- عوامل مؤثر بر فرایند

عوامل مختلفی نظیر نوع ماده اولیه، نرخ تبخیر، نوع و شار گاز، دمای راکتور، نسبت حجمی گاز واکنشگر به گاز خنثی، فشار راکتور و سرعت جریان گاز بر مشخصات نانوساختارهای تولید شده (شامل طول، قطر، ابعاد) در این روش مؤثرند. کلیه عواملی که غلظت بخار گاز را زیاد می‌کنند و زمان توقف خوشه‌های اتمی در منطقه داغ کوره را فزونی می‌دهند و افزایش ابعاد ساختار را موجب می‌شوند. همچنین عواملی که فرکانس برخورد بین اتم‌های گاز را تسریع می‌کنند، با توجه به افزایش سرعت رشد، در افزایش ابعاد مؤثرند. بنابراین می‌توان چنین گفت که با تغییر نرخ تبخیر ماده اولیه، فشار راکتور، شار گاز و استفاده از گازهای فعال متفاوت، ساختارهای گوناگونی تولید می‌شوند. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دمای راکتور، ذرات بزرگتری تولید شده‌اند. تغییر مکانیزم رشد از جذب اتمی به پیوستگی خوشه‌های اتمی در دمای بالا علت اصلی این پدیده است. البته این موارد عموماً به صورت شرح داده شده بوده و در مورد برخی از موارد گزارشهای متفاوتی نیز مشاهده شده است، که این موضوع به خواص برخی از مواد مربوط می‌شود. به گونه ای که، با تغییر فشار گاز درون محفظه و کنترل سرعت جوانه‌زنی و رشد می‌توان اندازه و ابعاد را به دلخواه کنترل کرد. ساختارهای متفاوتی از جمله نانوذرات [32-33]، نانوساختارهای یک بعدی [34-36] و لایه های نازک [37] در مقالات بسیاری گزارش شده است. در این بین نانوساختارهای یک بعدی همچون

نانومیله ها [38-39]، نانوسیمها [40-42]، نانو حلقه ها [43]، نانوشانه ها [44] و نانوتسمه هاست [45] که برخی از آنها در این رساله نیز سنتز و بررسی شده اند.

۲-۶-۱-۲- مزایا و معایب فرایند

مهم ترین مزیت روش امکان تولید انواع مختلفی از نانوساختارهای نیمه رسانا با اندازه کنترل شده است. با توجه به نوع ساختار ماده که جهت های رشد متفاوتی می تواند داشته باشد و اینکه چگونه توانایی کنترل پارامترهای آزمایش را داشته باشیم، انواع مختلفی از ساختارهای یک بعدی نیمه رساناها را می توان رشد داد که با توجه به اینکه هر یک از این ساختارها خواص نوری و اپتوالکترونیکی منحصر بفردی دارند. خلوص ساختارهای تولید شده از دیگر ویژگیهای این روش می باشد. به علاوه ذرات خوشه ای نمی شوند و با کنترل شرایط تولید می توان ابعاد ریزتر ($<30\text{nm}$) را نیز تولید کرد. در مقایسه با بسیاری از روش های فرآوری نانوذرات، سرعت تولید بسیار بالاست که از لحاظ اقتصادی آن را مقرون به صرفه می کند. البته استفاده از مواد اولیه سمی و محصولات جانبی فرایند، محدودیتهایی را در تولید ایجاد می کنند. به علاوه، تجهیزات خلأ هزینه سرمایه گذاری اولیه را سنگین می کند. ضمناً تولید ترکیبات چند جزئی مشابه روش های فیزیکی سنتز بخار دشوار است زیرا نرخ تبخیر و تجزیه برای مواد مختلف، متفاوت است.

۳-۱-۲-۶- کاربردها

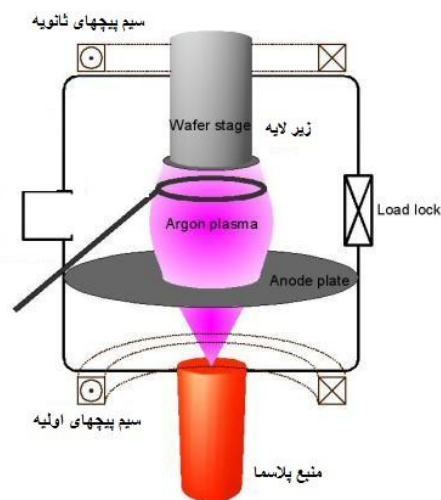
همانگونه که اشاره کردیم عوامل مختلفی نظیر نوع ماده اولیه، نرخ تبخیر، نوع و شار گاز فعال، دمای کوره، نسبت حجمی گاز واکنشگر به گاز خنثی، فشار درون کوره، نوع و دمای زیر لایه بر مشخصات و نوع نانوساختارهای ایجاد شده موثرند. لذا کنترل تمام آنها در این روش به صورت مطلوب پارامترهای آزمایش را زیاد می کند ولی از طرف دیگر همین موضوع این امکان را ایجاد می کند که بتوان نانو ادوات گوناگونی با استفاده از این روش تولید نمود. بگونه ای که بسیاری از ترکیبات

فلزی، نیمه رسانا، سرامیکی و ... را می‌توان با این روش تولید کرد. به علاوه با بهینه سازی شرایط می‌توان امکان تکرارپذیری و صنعتی نمودن این روش را با هزینه ای کم ایجاد نمود.

۲-۶-۲- سنتز شیمیایی بخار توسط پلاسما

در روش قسمت قبل همانگونه که گفتیم از حرارت دادن مستقیم برای تجزیه ترکیبات فلزی و انجام واکنش‌های شیمیایی در فاز گاز استفاده می‌شود. به منظور تحریک ماده و افزایش سرعت تولید می‌توان از منابع پرا انرژی مانند پلاسما استفاده کرد. به عبارت دیگر، ایجاد پلاسما در راکتور سرعت تجزیه و واکنش اجزاء در فاز گاز را زیاد می‌کند و نرخ تولید را فزونی می‌دهد. این فرایند که برای ساخت لایه‌های نازک به طور صنعتی استفاده می‌شود، با وجود این، به دلیل گرانی تجهیزات و خلأ نسبتاً زیاد لازم برای فرآوری و همچنین طبیعت پلاسما که موجب خروج واکنشگرها از منطقه داغ راکتور می‌شود، این فرایند به صورت صنعتی مورد استفاده قرار نگرفت.

امکان فرآوری نانوذرات سرامیکی با خلوص و توزیع نسبتاً باریک در دمای پایین مزیتی بود که توسعه چشمگیر این روش را در سال‌های اخیر فراهم کرده است. شکل (۲-۵) نمای تصویری از تجهیزات مورد استفاده را نشان می‌دهد. روش عملیات به این صورت است که توسط یک منبع اولیه، امواج پلاسما به داخل راکتوری که حاوی گازهای واکنشگر است فرستاده می‌شود.



شکل ۲-۵ نمای شماتیک از سیستم سنتز شیمیایی بخار توسط پلاسما

با تجزیه مولکول‌های ماده اولیه و گازهای موجود در راکتور، پلاسمایی تشکیل می‌شود که دمای آن به نوع و فشار گاز بستگی دارد. تحت این شرایط می‌توان با کنترل توان میکروویو و فشار محفظه، دمای راکتور را به نحوی کنترل کرد که نانوذراتی با ترکیب شیمیایی دلخواه و اندازه کنترل شده تولید شوند. شایان ذکر است که مواد اولیه مصرفی کلریدهای بدون آب فلزی، کربونیل‌ها و یا ترکیبات آلی-فلزی هستند که به طور مستقیم در داخل راکتور داغ می‌شکنند و با واکنش با گاز فعال (نیتروژن یا اکسیژن) ترکیبات مورد نظر را تولید می‌کنند. البته سیستم‌هایی نیز توسعه داده شده است که از قطعات کوچک فلزات خالص برای تبخیر و تولید نانوذرات استفاده می‌کنند. مکانیزم تشکیل نانوساختارها مشابه سایر فرایندهای سنتز بخار یعنی جوانه‌زنی همگن در گاز و رشد پیوستگی است.

۲-۷- روشهای بررسی و آنالیز نمونه های سنتز شده

در این بخش روشهای بررسی نمونه های سنتز شده، بطور مختصر شرح داده می‌شوند. اگرچه روشهای بیشتری برای بررسی در حال حاضر وجود دارند، اما سعی شده است تا روشهای ذکر شده (با امکانات موجود و اهداف مورد نظر) در فصلها و یا مراجع مورد استفاده این پایان نامه، معرفی شوند. این روشها به شرح ذیل می‌باشند:

الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) مجهز به تحلیل تفکیک کننده با اشعه X^۲ (EDX)

ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک پذیری بالا^۳ (HRTEM)

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Energy-dispersive X-ray (EDX)

³ High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM)

پ) شناسایی بر اساس پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)

ت) طیف سنجی فتولومینسانس^۲ (PL)

ث) آنالیزهای اپتیکی غیرخطی^۳ (NLO)

۲-۷-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به تحلیل تفکیک کننده با اشعه X-EDX)

اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار شبیه به میکروسکوپ‌های نوری است با این تفاوت که در میکروسکوپ‌های الکترونی از اشعه الکترون به جای نوری استفاده می‌شود و علاوه بر شکل نمونه مورد مشاهده، می‌توان ساختار و ترکیب آن را نیز بدست آورد. مراحل کلی که در تمام انواع میکروسکوپ‌های الکترونی انجام می‌شود، به شرح زیر است:

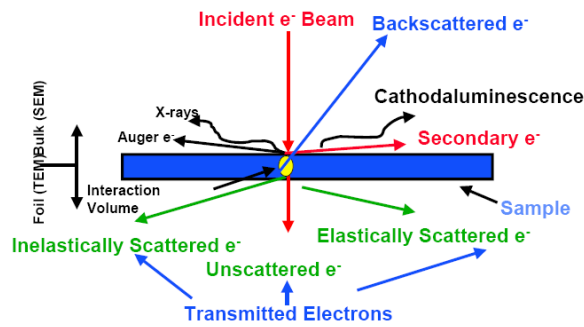
با کمک یک منبع الکترون، شاری از الکترون تولید می‌شود و سپس با شتاب دادن این الکترونها در میدان الکتریکی، به سمت نمونه گسیل می‌شوند. با باریک و متمرکز کردن اشعه با کمک دریچه فلزی و عدسی‌های مغناطیسی، آن را به باریکه‌ای همگون تبدیل می‌کنند. با کمک عدسی مغناطیسی، باریکه تولید شده بر روی نمونه تابیده می‌شود. با برهم کنش الکترونها تابیده شده و اتمهای سطح نمونه، باریکه الکترونی دچار تغییر می‌شود. این برهم کنش و تغییرات شناسایی می‌شوند و به صورت تصویر نمایش داده می‌شوند. بر اساس نحوه شناسایی برهم کنش‌ها و تغییرات، کار انواع میکروسکوپ‌های الکترونی از یکدیگر متمایز می‌شوند. به منظور جلوگیری از پراکندگی الکترونها و همچنین بروز واکنش‌های شیمیایی، بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی باید در محیط خلاء انجام شود.

برخورد یک باریکه الکترونی به هدف سبب گسیل انواع مختلفی از الکترونها می‌شود که به صورت شماتیک در شکل (۲-۶) نشان داده شده اند.

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Photoluminescence (PL) spectroscopy

³ Nonlinear Optics (NLO) measurements



شکل ۲-۶ مکانیزمهای مختلف در اثر برخورد باریکه الکترونی به سطح نمونه

روش SEM شناخته شده ترین و پر استفاده ترین روش در تحلیل سطوح است. در روش SEM می توان تصاویر را با قدرت تفکیک بالا و عمق میدان عالی با کمک اشعه کاملاً متمرکز شده الکترون تهیه کرد. الکترونهاى اولیه با انرژی $30\text{ KeV} - 0.5$ وارد سطح می شوند و موجب پدید آمدن الکترون های ثانویه (بازتابیده از پایین ترین سطح انرژی در اتم تحت تابش) می گردند. شدت تابش این الکترون های ثانویه بسیار تحت تأثیر شکل سطح تحت تابش است. به این ترتیب می توان با اندازه گیری شدت بازتابش الکترون های ثانویه بوسیله آشکار سازی که در بالای نمونه نصب شده است، بر پایه تابعی از موقعیت تابش الکترون های اولیه، تصویری از سطح مورد تابش را بدست آورد. از آنجا که می توان الکترون های اولیه را بسیار متمرکز کرد (به اندازه نقطه ای به قطر 10 nm) می توان قدرت تفکیک بالایی بدست آورد.

علاوه بر الکترون های ثانویه، الکترونهاى پس خورده و اشعه ایکس نیز بر اثر برخورد الکترونهاى اولیه با اتم های سطح نمونه تولید می شوند. شدت بازتابش الکترونهاى پس خورده می تواند اطلاعاتی را درباره جرم اتمی عنصر مورد تابش مشخص کند. همچنین با تحلیل اشعه ایکس حاصل، می توان به اطلاعات نسبتاً کاملی درباره نوع عنصر تحت تابش دست یافته. دامنه این تحلیل اشعه ایکس را می توان تا اندازه یک میکرومتر مکعب کاهش داد.

اگرچه بررسی با روش SEM و EDX موجب تخریب سطح تحت تابش نمی شود، اما اگر جنس ماده تحت تابش نارسانا و یا نیمه رسانا باشد، بار الکترون های تابانده شده بر روی سطح باقی می ماند و رفته رفته تصویر بدست آمده همراه با نویز می شود. بنابراین برای برخی لایه های لازم است

که لایه نازکی را از ماده‌ای رسانا (اغلب طلا) روی سطح نشانند که این مساله سبب تخریب نمونه برای انجام مشخصه یابیهای بعدی می‌شود. نمونه تصاویر گرفته شده از سطح با روش SEM به تعداد زیاد در فصول مختلف این پایان نامه دیده می‌شود.

۲-۷-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

چگونگی کار TEM شبیه عملکرد دستگاه نشان دهنده اسلاید است یعنی در این روش برخلاف SEM تصویر نگاری بر اساس عبور الکترونها از نمونه صورت می‌گیرد. همانطور که در اسلاید، نور با عبور از درون فیلمهای نازک، متأثر از ساختار و طرح‌های روی فیلم می‌شود، در TEM نیز اشعه الکترونی با عبور از درون لایه نازک و تابیدن بر روی صفحه فسفرسانس، تصویری از طرح‌ها و ساختارهای موجود در لایه را نشان می‌دهد. به این ترتیب که در تصویر ایجاد مناطق تیره تر نشان دهنده نقاطی هستند که الکترونها کمتر توانسته‌اند از درون آنجا عبور کنند (مناطق متراکم تر) و مناطقی که اشعه الکترونی به راحتی از درون آنها عبور کرده‌اند، روش تر ظاهر می‌شوند. به این ترتیب تراکم اتم‌ها در نقاط مختلف لایه مورد بررسی معلوم می‌شود.

از آنجا که محدوده عبور الکترونها در مواد بسیار کم است، باید نمونه بررسی کاملاً نازک شده باشد (ضخامت آن کمتر از میکرون باشد). در ضمن لازم است که نمونه در محیط خلاء مورد بررسی قرار گیرد. با TEM علاوه بر دستیابی به تصاویر با قابلیت تفکیک بالا (روش TEM دقتی در حدود نانومتر دارد) می‌توان به ترکیب شیمیایی مواد در لایه تحت تابش دست یافت. به این ترتیب که مشابه روش SEM با بررسی اشعه ایکس تولید شده بر اثر برخورد اشعه الکترونی با اتمهای لایه مورد بررسی، و یا اندازه گیری میزان کاهش انرژی الکترونها تابیده شده بر روی یک نقطه، می‌توان ترکیب آن نقطه را شناسایی کرد. همچنین با بررسی تفرق بوجود آمده در اشعه الکترونی تابانده شده ساختار بلوری ناحیه مورد تابش را می‌توان شناسایی کرد. در آنالیز SEM تصویری با وضوح بسیار بالا و با عمق و ابعاد نانو متری از سطح جسم بدست می‌آید. این موضوع با آشکارسازی الکترونها

ثانویه^۱ و بازگشتی^۲ که در اثر برخورد باریکه الکترونی پرنرژی با سطح نمونه از آن جدا می شوند، صورت می گیرد. در TEM تصاویر سطحی بدست آمده بدون عمق می باشند.

۲-۷-۳- شناسایی بر اساس تفرق اشعه ایکس

این روش بر اساس قانون تفرق براگ کار می کند، به این ترتیب که پرتوهای پرنرژی اشعه ایکس پس از برخورد با نمونه، دچار تفرق می شوند. با تغییر زاویه تابش، میزان اشعه تفرق یافته تغییر می کند. به این ترتیب می توان با انحراف دادن نمونه، به طیفی از اشعه های تفرق یافته برحسب زاویه تابش دست یافت. بر اساس میزان اشعه تفرق یافته، جابجایی هایی در طیف حاصل مشاهده می شود. به این ترتیب که هر جهت کریستالی در یک ماده مشخص دارای قله ای در زاویه ای مشخص در طیف حاصل می باشد. بنابراین با روش XRD می توان علاوه بر جهت های کریستالی موجود در نمونه، به نوع ماده کریستالی نیز پی برد. در طیف حاصل از XRD، ارتفاع قله ها نشان دهنده فراوانی ماده با جهت کریستالی خاص آن است، در حالیکه تیزی این قله ها، نشان دهنده بزرگی دانه های کریستالی می باشد.

پیکهای بدست آمده از تفرق، مشخصه مواد مختلفی و صفحات بلوری متفاوت است که با استفاده از زاویه پراش می توان نوع فازها را تعیین نمود.

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

علاوه بر این در شناسایی نانو ساختارها اگر اندازه نانوذرات در محدوده دانه های کریستالی باشد می توان از رابطه شرر^۳ و سایر روابط، اندازه ذرات را نیز تخمین زد.

$$D = \frac{K\lambda}{B} \quad (3-2)$$

¹ Secondary Electrons

² Backscattered Electrons

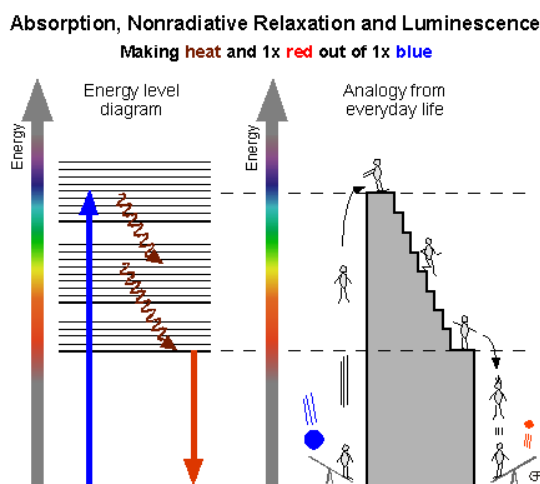
³ Sherrer Equation

در روابط فوق θ زاویه تفرق، λ طول موج اشعه، d فاصله سطوح کریستال، B پهناى پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع، K مشخصه پرتو و D اندازه دانه های بلوری را مشخص می کند.

۲-۷-۴- طیف سنجی فتولومینسانس

فتولومینسانس یک روش اسپکتروسکوپی غیرمخرب برای بررسی خواص اپتیکی مواد می باشد. پرتو نوری با شدت بالا به نمونه تابیده و توسط آن جذب می شود و سپس نمونه نوری با طول موج بالاتر گسیل می کند. به منظور تحریک نمونه می بایست نوری با طول کوتاه تر از گاف نواری آن استفاده نمود. انرژی داده شده باعث تحریک الکترون از نوار ظرفیت به حالات مجاز برانگیخته می شود. هنگامیکه الکترون به حالت پایدار باز می گردد، انرژی آزاد نموده که این انرژی ممکن است به صورت گسیل نور آزاد شود. مکانیزم گسیل لومینسانس پس از تحریک الکترون به ترازهای بالایی در شکل (۲-۷) نشان داده شده است.

انرژی و طول موج گسیلی به فاصله مابین دو تراز تحریکی و حالت تعادل بستگی دارد. شدت و طیف چنین تابشی دربر گیرنده اطلاعات مهمی از نمونه می باشد.



شکل ۲-۷ مکانیزم گسیل فتولومینسانس

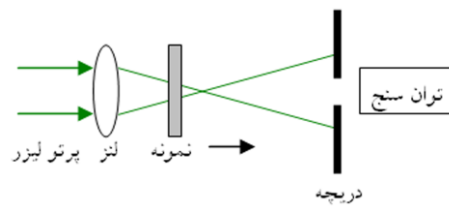
۲-۷-۵- اندازه گیری خواص اپتیکی غیر خطی^۱

دکتر شیخ بهایی و همکارانش در سال ۱۹۸۹ این روش را معرفی کردند این روش خیلی سریع مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت و دلیل پذیرفته شدن آن سادگی روش و تفسیر داد های آن است. در اغلب آزمایشات تغییر ضریب شکست و تغییر جذب به طور مستقیم از داده های آزمایشگاهی بدون استفاده از کامپیوتر برای فیت کردن مشخص می شود. در سال بعد از آن یعنی ۱۹۹۰ این روش برای گستره زیادی از مواد مورد استفاده قرار گرفت، بگونه ای که با دقت بسیار زیادی برای مواد شناخته شده این مقادیر تجربی محاسبه گردید.

در این روش از یک تک پرتوی لیزری گاوسی که دارای کانون کوچکی از نظر هندسی است استفاده کرده و یک ماده غیر خطی را در یک فاصله معین اطراف نقطه کانون جاروب می کنیم. ابتدا یک ماده با ضریب شکست غیر خطی منفی ($n_2 < 0$) با یک ضخامت کوچکتر از طول پراش پرتو کانونی (شرط محیط نازک) در نظر می گیریم. با شروع جاروب از یک فاصله دور از کانون، شدت پرتو رسیده به سطح آشکار ساز تقریباً ثابت است ولی با نزدیک شدن به کانون، شدت پرتو افزایش می یابد و منجر به خود عدسی شدگی^۲ می شود. یک خود کانونی قبل از کانون منجر به موازی شدن پرتو می شود که با این باریک سازی، گذار افزایش می یابد. زمانیکه جاروب در Z ادامه می یابد و نمونه از صفحه کانونی عبور می کند، خود عدسی شدگی افزایش می یابد و واگرایی پرتو بیشتر می شود که منجر به یک پهن شدگی در صفحه روزنه شده و گذار کاهش می یابد. در این حالت یک ناحیه تهی در هنگام گذار از کانون وجود دارد. زمانیکه نمونه به سمت دور از کانون (Z مثبت) حرکت داده می شد گذارها خطی شده و شدت دوباره پائین می آید. در این حالت روبش کامل می شود. چیدمان این روش در شکل (۲-۸) نشان داده شده است.

¹ Nonlinear Optical (NLO) measurements

² -self-lensing



شکل ۲-۸ چیدمان آزمایشگاهی روش روبش-Z

در نمودار شدت رسیده به سطح آشکار ساز، یک مینیمم گذار بعد از یک ماکزیمم گذار نشان دهنده منفی بودن ضریب شکست غیر خطی مرتبه دوم است. عکس این موضوع برای یک ماده با ضریب شکست غیرخطی مثبت رخ می دهد. یک نمونه باریک با ضریب شکست غیر خطی مثبت که در جهت Z حرکت می کند و می تواند بعنوان یک عدسی باریک با فاصله کانونی متغیر عمل کند را در نظر می گیریم، اگر روبش را از (-Z) (دور از کانون عدسی) شروع کنیم، تا زمانیکه تغییرات ضریب شکست غیرخطی کوچک است، گذار تقریباً ثابت می ماند. چنانچه نمونه به کانون نزدیکتر شود شدت پرتو کمتر شده و گذار تابشی از دریچه کم می شود.

با عبور نمونه از کانون، خود-همگرایی باعث متمرکز شدن توان در ناحیه کوچکتری در صفحه دریچه می شود و توان خروجی از دریچه افزایش می یابد. با ادامه روبش شدت و در نتیجه خود-همگرایی کم می شود و گذار از نمونه به سمت گذار خطی میل می کند.

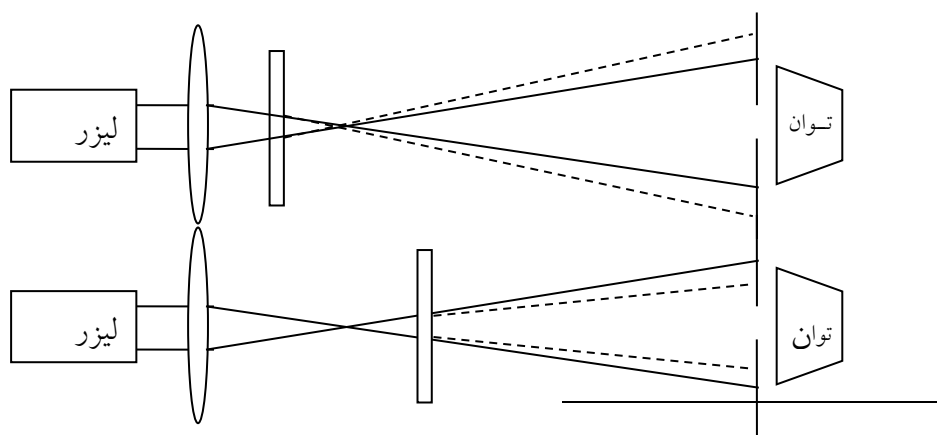
با توجه به آنچه توضیح دادیم برای یک نمونه با ضریب شکست غیر خطی مثبت ابتدا میزان گذردهی کاهش و بعد از کانون افزایش می یابد، بنابراین در نمودار ابتدا یک دره و سپس یک قله ظاهر می شود. یکی از مزایای روبش-Z این است که علامت ضریب شکست به راحتی از روی اطلاعات بدست آمده مشخص می شود. بزرگی آن نیز از طریق استفاده از یک تحلیل ساده برای محیطهای نازک بدست می آید.

روش روبش-Z شامل دو آزمایش است:

الف) آزمایش روبش-Z با دریچه بسته

این آزمایش برای اندازه گیری مقدار و علامت ضریب شکست غیر خطی مورد استفاده قرار می گیرد. پرتو کانونی شده پس از عبور از نمونه از داخل دریچه ای دایره ای که هم مرکز با محور پرتو و دور از نمونه است عبور می کند و توان عبوری از آن بطور کامل توسط توان سنج اندازه گیری می شود. با حرکت نمونه با گامهای مساوی از $-Z$ تا $+Z$ حوالی کانون شدت نور فرودی و در نتیجه ضریب شکست محیط تغییر می کند و باعث تغییر در اندازه لکه خال در محل دریچه می شود. تغییر اندازه خال باعث تغییر در شدت نور می شود و چون دریچه سطح ثابتی دارد توان عبوری از آن تغییر می کند. تابع تغییرات توان خروجی از دریچه بر حسب مکان نمونه داده خامی است که ما را به ضریب شکست غیر خطی مرتبه اول می رساند.

برای درک فیزیکی مطلب نمونه ای با ضریب شکست غیر خطی مثبت در نظر می گیریم که در آن پدیده خود-همگرایی^۱ رخ می دهد. نمونه از نزدیکی عدسی با گامهای ثابت و کوچک به حرکت در می آید. با نزدیک شدن به کانون و افزایش شدت تابشی n_2 و در نتیجه شکست پرتو بیشتر می شود و مطابق شکل (۲-۹) لکه خال پرتو روی دایره بزرگ می شود. از آنجا که توان عبوری از داخل لکه ثابت است شدت کاهش می یابد و توان عبوری از دریچه نیز کم می شود. زمانی که نمونه به کانون عدسی می رسد دسته پرتوی موازی داریم که عمود بر سطح نمونه می تابد و هیچ شکستی بوجود نمی آید. تغییری در اندازه خال و توان گسیلی از دریچه نسبت به حالت گذار خطی دیده نمی شود.



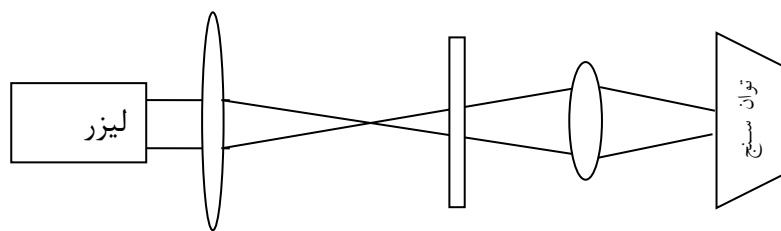
¹ self-focusing

دریچه نمونه عدسی

شکل ۲-۹ چیدمان روبش-Z دریچه بسته برای محیطی خودهمگرا در دو موقعیت نمونه (الف) قبل و (ب) بعد از کانون. سپس پرتو با عبور عدسی از کانون شدت کم می شود، خود همگرایی کاهش یافته و پرتو مطابق شکل فوق داخل دریچه متمرکز می شود و توان عبوری از دریچه افزایش می یابد. اگر نمونه باز هم دور شود شدت فرودی چنان کاهش می یابد که شکست غیر خطی ناچیز شود و دوباره گذار خطی خواهیم داشت.

ب) آزمایش روبش-Z با دریچه باز

این آزمایش برای سنجش مقدار و علامت جذب غیر خطی β بکار می رود. چنین آزمایشی مانند مورد روبش-Z با دریچه بسته است، منتها دریچه را بر می داریم و توان سنج را به نمونه نزدیکتر می کنیم (بعضا برای اطمینان از ورود تمام توان پرتو به داخل توان سنج مطابق شکل (۲-۱۰) از یک عدسی همگرا استفاده می کنیم).



شکل ۲-۱۰ چیدمان آزمایشگاهی روبش-Z با دریچه باز

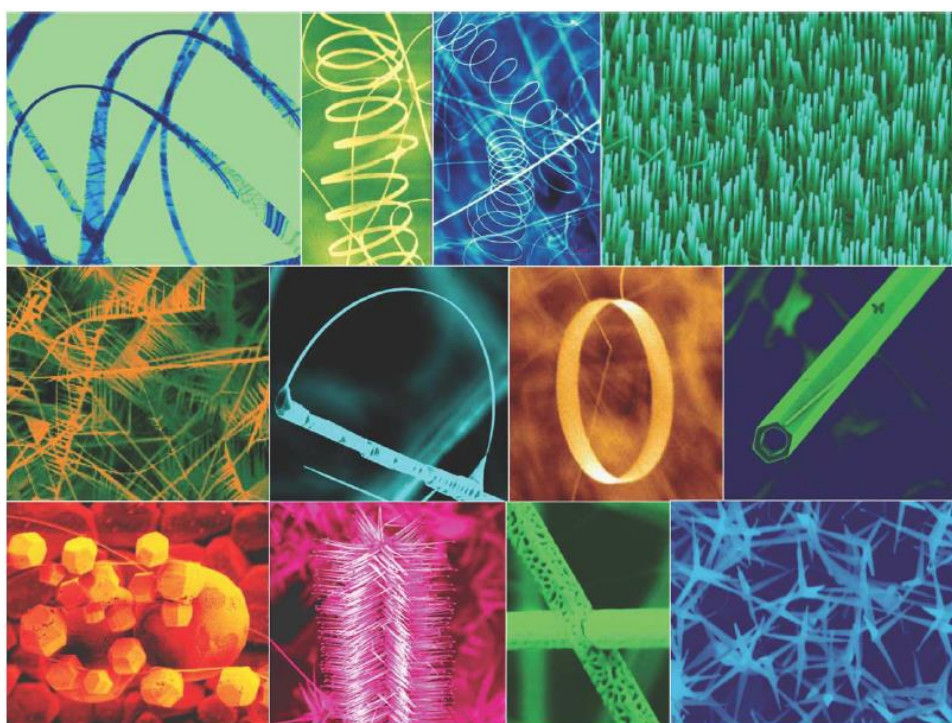
نمونه را از -Z تا +Z با گامهای ثابت و کوچک جلو می بریم و در هر گام توان آشکار شده توسط توان سنج را یادداشت می کنیم. زمانی که شدت تابشی افزایش می یابد، یعنی تا قبل از رسیدن به کانون توان ورودی به توان سنج کاهش می یابد که نشان از افزایش جذب بوسیله نمونه با افزایش شدت دارد. در کانون که بیشترین شدت تابشی وجود دارد، بیشترین جذب توسط نمونه و در نتیجه کمترین گذار را داریم. با عبور از نمونه و کاهش شدت، جذب غیر خطی کاهش و گذار افزایش

می یابد تا به گذار خطی برسیم. در فصل پنجم، روابط حاکم و روش تجربی بطور کامل شرح داده می شود.

۲-۸- مروری گذرا بر تحقیقات صورت گرفته در گروههای تحقیقاتی خارج از کشور

همانگونه که اشاره شد این مواد با توجه به کاربردهای فراوان بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. تحقیقات بسیاری در این زمینه در داخل و خارج از کشور بر این دسته نانوساختارها صورت پذیرفته که در ادامه به بررسی اجمالی گوشه ای از آنها می پردازیم.

با استفاده از روش حرارتی فاز جامد- بخار، تحت شرایط ویژه، می توان نانوشانهها، نانوحلقهها، نانوفنرها، نانوتسمهها، نانوسیمها و نانوقفسههایی از اکسید روی ایجاد کرد. این نانوساختارها به دلیل داشتن خاصیت زیست سازگاری می توانند کاربردهای جدیدی در الکترونیک نوری، حسگرها، ترانسفورماتورها و پزشکی داشته باشند.



شکل ۲- ۱۱ اشکال گوناگون از نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده توسط گروه تحقیقاتی پروفیسور Wang [۴۶]

هنگامی که در سال ۲۰۰۱ نانوتسمه‌های نیمه‌رسانا کشف شدند تحقیقات بر روی نانوساختارهایی که حداقل دارای یک بعد نانومتری می‌باشند به سرعت توسعه پیدا کرد، زیرا این مواد کاربردهای وسیع و جدیدی در اپتیک، الکترونیک نوری، کاتالیزورها و پیزوالکترویک دارند. نانوتسمه‌های اکسیدی نیمه‌رسانا گروه بی‌نظیری از مواد با ترکیب شیمیایی و ساختارهای بلوری جالب می‌باشند.

نانوتسمه‌ها از اکسیدهای نیمه‌رسانای روی، قلع، کادمیم و گالیم و با استفاده از تبخیر پودرهای تجاری اکسید این فلزات در دمای بالا حاصل می‌شوند. این نانوتسمه‌ها خالص، یک شکل و دارای بلورهای منفرد می‌باشند. ساختار هندسی ویژه این شبه‌تسمه‌ها باعث ایجاد بلورهای اکسیدی نیمه‌رسانا با کاتیون‌هایی با ظرفیت متفاوت و خواص جالب در آنها می‌شود.

ترانزیستورهای اثر میدانی، حسگرهای نانومقیاس بسیار حساس گازها و نانوحامل‌های ساخته شده از نانوتسمه‌های منفرد، نمونه‌ای از آنها می‌باشند. انتقال حرارتی نیز در طول نانوتسمه‌ها اندازه‌گیری شده است. به علت خاصیت پیزوالکتریکی نانوحلقه‌ها، نانوتسمه‌ها و نانوفنرهای سنتزی اخیر می‌توان از آنها در کاهنده‌ها، افزاینده‌ها و حسگرهای نانومقیاس استفاده کرد.

اکسید روی ماده‌ای است که هر دو ویژگی پیزوالکتریکی و نیمه‌رسانایی را از خود نشان می‌دهد. این ماده ساختارهای گوناگونی دارد که بسیار غنی‌تر از انواع نانومواد شناخته شده مانند نانولوله‌های کربنی می‌باشند. با استفاده از روش تصعید حرارتی حالت جامد و با کنترل سرعت رشد، دمای رشد موضعی و ترکیب شیمیایی مواد می‌توان دسته‌ وسیعی از نانوساختارهای اکسیدروی را سنتز کرد

۲-۸-۱- نانوحلزون‌ها، نانوفنرها و نانوحلقه‌های یکپارچه

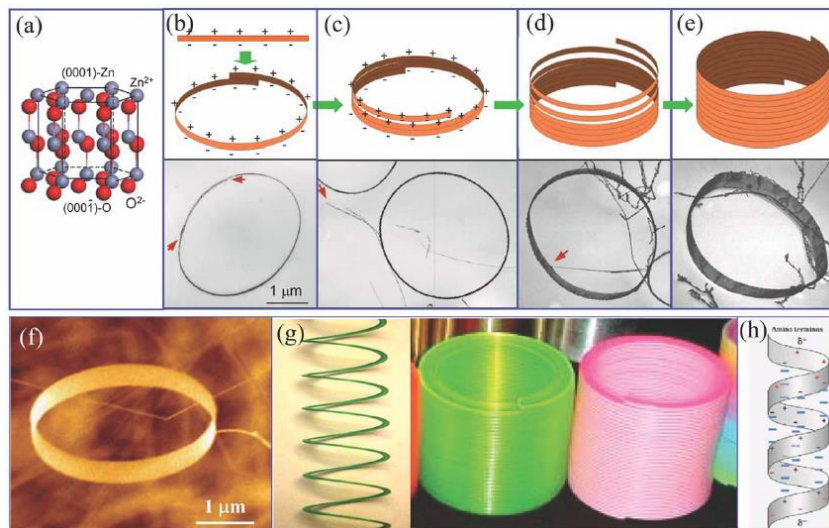
با کنار هم قراردادن مواد اولیه و با در نظر گرفتن بعضی ناخالصی‌ها مانند ایندیم می‌توان نانوحلقه‌های اکسید روی را سنتز کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به طور کاملاً

واضح شکل حلقه‌ها را با سطوح یکسان نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تونل‌زنی (TEM) نیز نشان می‌دهد که نانوحلقه‌ها به صورت تک‌بلوری و دایره‌ای هستند. این ساختارهای تک‌بلوری به معنی تشکیل نانوحلقه‌های کامل از روبان تک‌بلوری می‌باشد. نانوحلقه نتیجه حلقه‌ای شدن هم‌بافت و هم‌محور نانوتسمه‌ها می‌باشد.

رشد ساختارهای نانوحلقه‌ای را می‌توان با در نظر گرفتن سطوح قطبی نانوتسمه‌های اکسید روی درک کرد. نانوتسمه قطبی که سازنده نانوحلقه‌ها است در طول [1010] و روی سطح [1210]± و در بالا / پایین سطوح [0001] رشد می‌کند که پهنای ۱۵ نانومتر و ضخامت ۱۰ نانومتر دارند. نانوتسمه‌ها در بالا و پایین سطوح خود بارهای قطبی دارند. اگر بارهای سطحی در طول رشد خنثی نشوند، نانوتسمه برای کم کردن بار سطحی به درون خودش پیچ می‌خورد. یک روش ممکن، قراردادن سطح Zn-(0001) با بار مثبت بر روی سطح O-(000 $\bar{1}$) با بار منفی می‌باشد، در نتیجه بارهای قطبی موضعی خنثی و باعث کاهش بارهای سطحی می‌شوند و از روی هم‌قرار گرفتن انتهای این نانوتسمه‌ها یک حلقه تشکیل می‌شود. شعاع حلقه ممکن است در نتیجه بسته شدن اولیه نانوتسمه تعیین شود، اما اندازه حلقه جهت کاهش انرژی تغییر شکل الاستیک نمی‌تواند خیلی کوچک باشد. انرژی نهایی وابسته به عواملی مانند بارهای قطبی، وسعت سطحی و انرژی تغییر شکل الاستیک می‌باشد. طول زیاد بر همکنش الکترواستاتیک، نیروی اولیه پیشران برای بسته شدن نانوتسمه است که در نتیجه اولین دایره تشکیل می‌شود.

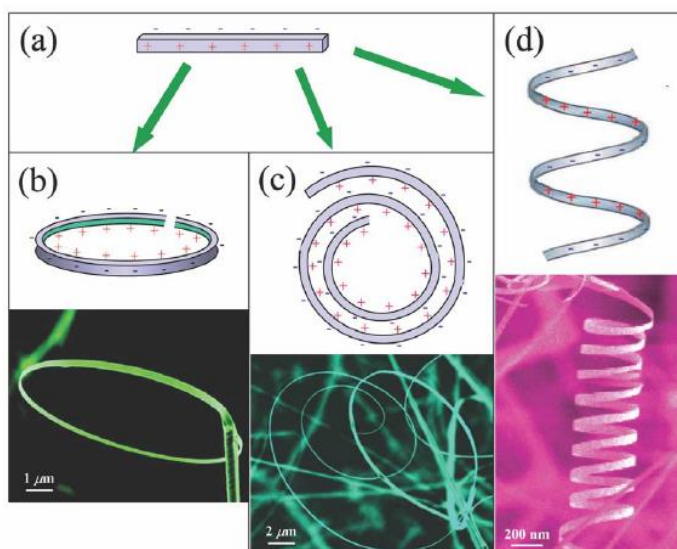
نانوتسمه در طول رشد می‌تواند به خاطر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک به صورت یک نوار بر روی یک نانوحلقه کشیده شود، تا بارهای قطبی موضعی را خنثی کرده، ناحیه سطحی را کاهش دهد. در نتیجه ساختارهای نانوحلقه‌ای هم‌محور، چنددایره‌ای و هم‌مرکز تشکیل می‌شود. خودآرایی فرآیندی خود به خودی است که یک نوار به دور خود می‌پیچد و یک نانوتسمه رشد می‌کند. کاهش ناحیه سطحی و تشکیل پیوندهای شیمیایی (نیروهای نزدیک) بین دایره‌ها، ساختارهای دوار پایدار را

ایجاد می‌کند. پهنای نانوحلقه، با حلقه شدن بیشتر دایره‌ها حول محور نانوحلقه و قرار گرفتن هم جهت آنها در جهت محور نانوحلقه افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۱۲ مدل و مکانیسم رشد نانوحلقه‌ها و نانوفنرها [۴۷]

زمانی که رشد در محدوده دمایی 200°C - 400°C انجام شود، با اتصال دایره‌هایی از نانوتسمه به وسیله پیوندهای شیمیایی به همدیگر ساختارهای نانوحلقه‌ای استوانه‌ای تک‌بلوری تشکیل می‌شود. قرار گرفتن حلقه‌ها کنار همدیگر از نظر انرژی کاملاً مساعد است زیرا بارهای قطبی درون حلقه‌ها کاملاً خنثی می‌شوند. این مدل رشد در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است. نانوتسمه‌های دارای بار سطحی (شکل ۲-۱۳) می‌توانند به صورت دو صفحه موازی به عنوان خازن به کار روند.



شکل ۲-۱۳ مکانیسم رشد نانو تسمه های قطبی و تشکیل نانومارپیچها [۴۸]

یک نانوتسمه قطبی تمایل دارد جهت کاهش انرژی الکترواستاتیک به صورت رول درآید. شکل حلزونی یا مارپیچ نیز می تواند انرژی الکترواستاتیک را کاهش دهد. (شکل (۲-۱۳))

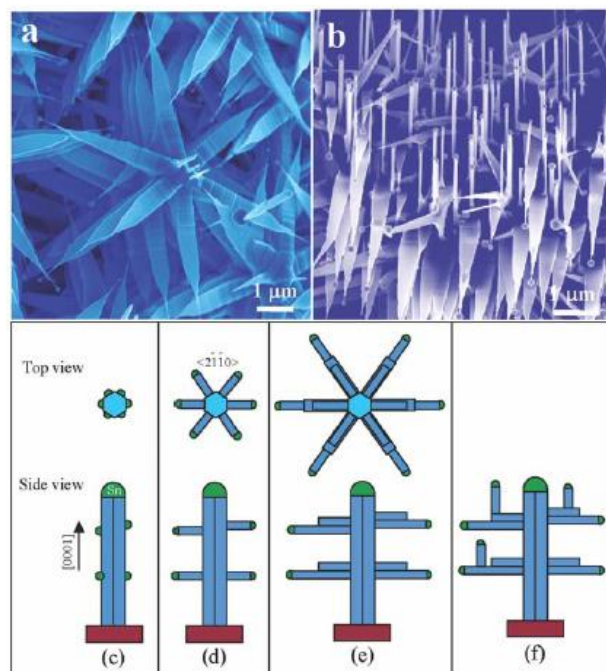
اگر بار سطحی در طول رشد خنثی نشود، قطبش خود به خودی، که نتیجه ممان دو قطبی است، انرژی الکترواستاتیک را کاهش می دهد، اما تشکیل رول یا حلقه بسته می تواند ممان دو قطبی را کاهش دهد یا آن را کاملاً خنثی کند، در نتیجه انرژی الکترواستاتیک کاهش می یابد. از طرف دیگر خم کردن نانوتسمه انرژی الاستیک ایجاد می کند. اگر نانوتسمه ها به صورت دایره به دایره رول شوند، نیروی دافعه بین سطوح قطبی در تمام طول نانوفنر ادامه دارد، در حالی که نیروی تغییر شکل الاستیک، دایره ها را به سمت همدیگر می کشد. نانوحلزون ها متحدالشکل و با شعاع ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر هستند و از نانوتسمه تک بلوری اکسید روی ساخته شده اند.

نانوفنرها و نانوحلقه های تک بلوری ساخته شده از نانوتسمه های اکسیدروی، ساختارهای القایی خود به خودی قطبی دارند، که نتیجه چرخش ۹۰ درجه در قطبیت می باشد. این گونه ساختارها ایده آل ترین حالت برای درک پیزوالکتریکی و پدیده القای قطبیت در مقیاس نانو می باشند. ساختارهای نانوتسمه ای پیزوالکتریک می توانند در حسگرها، ترانسفورماتورها و تشدیدکننده های دارای نانومقیاس به کار روند.

نانوملخ های مرتب تغییر ترکیب مواد اولیه به طور مؤثری شکل نانو ساختارهای اکسید روی را تغییر می دهد. در این جا از مخلوطی از پودرهای اکسیدروی و اکسیدقلع با نسبت وزنی ۱:۱ به عنوان مواد اولیه برای رشد نانو ساختارهای پیچیده اکسیدروی استفاده شده است. شکل (۲-۱۴) تصویر مواد سنتز شده را نشان می دهد که شامل مجموعه ای از نانوسیم های هم محور می باشد.

این نانوسیم ها پیوندهای عرضی (جانبی) با ابعاد چند ده نانومتر دارند. در نوک شاخه ها، توپ های کروی قرار دارند و شاخه ها به شکل یک نوار (روبان) می باشند. نوارهای حاصله تقریباً ضخیم و دارای سطح زبر می باشند. دومین رشد بر روی سطوح نانو ملخی باعث رشد نانوسیم های مرتب می شود.

اکسید قلع در دمای بالا به قلع و اکسیژن تجزیه می‌شود بنابراین این نانوسیم‌ها و نانو نوارها از فرآیند رشد بخار-مایع-جامد (VLS) حاصل می‌شوند، که ذرات کاتالیزوری قلع به عنوان آغازگر و هدایت‌کننده رشد نانوسیم‌ها و نانونوارها عمل می‌کنند. رشد ساختارهای جدید می‌تواند طی دو مرحله انجام شود، مرحله اول شامل رشد محوری نانوسیم‌های اکسید روی حول $[0001]$ می‌باشد. سرعت رشد بسیار بالاست، که افزایش خیلی کمی در اندازه قطرات قلع دارد که تأثیر بسیار کوچکی بر اندازه نانوسیم می‌گذارد.



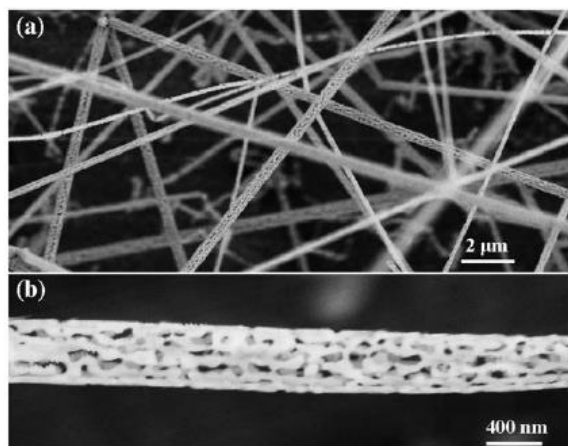
شکل ۲-۱۴ مکانیسم رشد آرایه‌های ملخی از اکسید روی [۴۹]

بنابراین محور نانوسیم تقریباً شکل یکنواخت در جهت محور رشد دارد. مرحله دوم هسته‌زایی و رشد هم‌بافت یک نانوروبان است که نتیجه رسیدن قطرات قلع بر روی سطح نانوسیم اکسید روی می‌باشد. این مرحله خیلی کندتر از مرحله اول است، زیرا طول نانوروبان کوتاه‌تر از نانوسیم است. هنگامی که قلع به حالت مایع و دمای محیط در حد دمای رشد باشد تمایل دارد که ذرات قلع را جذب و ذرات با اندازه بزرگ‌تر تشکیل دهد.

بنابراین پهنای نانوروبان افزایش می‌یابد و اندازه ذرات قلع روی نوک آن بزرگ‌تر می‌شوند، الگوی رشد نانوسیم‌های مرتب الگوی رشد مرتب نانوساختارهای یک بعدی برای کاربرد در حسگرها،

الکترونیک نوری و نشر میدانی دارای اهمیت و کاربرد می‌باشد. رشد مرتب نانومیله‌های اکسیدروی، روی بستر جامد با فرآیند VLS و با استفاده از قلع و طلا به عنوان آغازگر و هدایت‌کننده واکنش با موفقیت انجام شده است. جهت‌گیری هم‌بافت (epitaxial) نانومیله‌ها و بستر باعث رشد هم‌راستا می‌شود. در روش‌های دیگر به جای استفاده از کاتالیزور، از رشد هم‌بافت فاز بخار ترکیبات آلی - فلزی، رشد مبتنی بر قالب و مرتب کردن تحت میدان الکتریکی، برای رشد هم‌راستا عمودی نانومیله‌های اکسیدروی استفاده می‌شود.

در این روش نانومیله‌های هم‌راستا با استفاده از خودآرایی کره‌های زیرمیکرونی و ماسک حاصل می‌شوند. در روشی دیگر نیز با ادغام روش ماسک مبتنی بر خودآرایی و روش هم‌بافت سطحی آرایه‌های شش وجهی با محدوده بزرگ، نانومیله‌های هم‌راستای اکسیدروی به دست می‌آید.



شکل ۲-۱۵ نانو ساختارهای اکسید روی رشد داده شده به روش VLS [۵۰]

سنتز شامل سه مرحله مهم است: آرایه‌های نانومیله‌ای شش وجهی منتظم اکسیدروی بر روی سابستریت تک‌بلوری اکسید آلومینیم که ذرات طلا به عنوان کاتالیزور در آن پخش شده‌اند رشد می‌کنند. ابتدا تک‌لایه‌های خودآرا، مرتب، دوبعدی و با مقیاس بزرگ از کره‌های پلی‌استایرن با اندازه زیرمیکرون حاصل شدند که به بستر اکسید آلومینیم تک‌بلوری متصل شدند. دوم یک لایه نازک از ذرات طلا بر روی تک‌لایه‌های خودآرا رسوب داده شده‌اند، سپس کره‌ها با روش حکاکی کردن از آرایه‌های کاتالیزوری طلا جدا می‌شوند. سرانجام نانوسیم‌ها با استفاده از روش VLC رشد می‌کنند.

تحقیقات در این زمینه بسیار گسترده بوده و به همین دلیل تنها بطور خلاصه برخی دیگر از

بررسیهای صورت گرفته در جدول (۱-۲) آمده است.

جدول ۱-۲ نانو ساختارهای گوناگون اکسیدروی مورد بررسی در سایر تحقیقات صورت گرفته در خارج ایران

| شماره مرجع | دمای سنتز | روش سنتز | ابعاد (نانومتر) | نوع ساختار |
|------------|-----------|------------|-----------------|------------|
| [۵۱] | ۴۵۰ | هیدروترمال | ۹۵ | نانومیله |
| [۵۲] | ۲۵۰ | هیدروترمال | ۵۰۰ | نانومیله |
| [۵۳] | ۳۵۰ | هیدروترمال | ۴۰-۸۰ | نانومیله |
| [۵۴] | ۳۵۰ | هیدروترمال | ۱۰-۲۰ | نانو ذره |
| [۵۵] | ۵۵۰ | CVD | ۵۰-۵۰۰ | نانوصفحه |
| [۵۶] | ۳۵۰ | هیدروترمال | ۳۵ | نانومیله |
| [۵۷] | دمای اتاق | Sol-gel | ۱۰ | نانوصفحه |
| [۵۸] | ۵۰۰ | CVD | ۱۰۰-۸۰۰ | نانومیله |
| [۵۹] | ۳۰۰ | CVD | ۲۵ | نانوسیم |
| [۶۰] | ۱۵۰ | هیدروترمال | ۳۰-۴۰ | نانوسیم |
| [۶۱] | ۱۵۰ | هیدروترمال | ۲۰-۳۰ | نانومیله |
| [۶۲] | ۳۵۰ | PVD | ۲۶۰ | نانوصفحه |
| [۶۳] | ۳۰۰ | CVD | ۵۰۰ | نانوصفحه |
| [۶۴] | ۲۰۰ | محلولسازی | ۲۰۰ | نانو ذره |
| [۶۵] | ۷۰۰ | CVD | ۳۰-۳۰۰ | نانوسیم |
| [۶۶] | ۷۵۰ | CVD | ۶۰ | نانوسیم |

| | | | | |
|------|-----------|------------|-------|-----------|
| [۶۷] | دمای اتاق | لیزری | ۱۰ | نانوسیم |
| [۶۸] | ۲۰۰ | هیدروترمال | ۲۰-۳۰ | نانو تسمه |

۹-۲- تحقیقات صورت گرفته در گروه‌های تحقیقاتی داخل کشور

تحقیقات گسترده ای نیز توسط محققین داخل کشور عزیزمان در این زمینه شروع شده است که چه بسا در برخی از موارد همسطح و یا حتی بالاتر از موارد مشابه در خارج از کشور می باشد. در ادامه ابتدا به معرفی پایان نامه ها و سپس برخی از مقالات انتشار یافته در مجلات علمی معتبر توسط محققین کشورمان می پردازیم.

۹-۲-۱- ساخت لایه های نانو ساختاری اکسیدروی و اکسیدقلع به روش شیمیایی برای استفاده در حسگرهای گازی

در این پروژه صورت گرفته در دانشگاه صنعتی شریف دو روش ساده برای تهیه پوشش‌های اکسیدی نیمه‌هادی اکسید روی و اکسید قلع بیان شده و خواص حسگری لایه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. پوشش‌های اکسید روی به روش غوطه‌وری شیمیایی دو مرحله‌ای (TSCD) و پوشش‌های اکسید قلع به روش سل ژل ایجاد می‌شوند. روش TSCD یک روش زیست سازگار با محیط بوده که در آن، زیر لایه‌ها در یک محول کمپلکس حاوی یون‌های Zn^{2+} غوطه‌ور شده و سپس در یک محلول آب داغ غوطه‌ور می‌شوند. با غوطه‌ور شدن زیر لایه‌ها در آب داغ، کمپلکس به ZnO تجزیه می‌شود. در روش سل ژل، از ترکیبات متالوآرگانیک به عنوان مواد خام اولیه استفاده می‌شود. یکی از معروف‌ترین مواد خام اولیه در فرآیند سل ژل، آلکوکسیدهای فلزی هستند که می‌توانند با آب واکنش داده و در فرآیند هیدرولیز شرکت کنند این دو روش، نسبت به روش‌های مرسوم پوشش دادن مواد اکسیدی نظیر CVD ، PVD و ... ساده و ارزان تر بوده و نیاز به تجهیزات کمتری دارد. از آنجایی که این اکسیدها، نیمه هادی نوع n هستند می‌توانند به عنوان ماده حساس در حسگرهای

گازهای آلوده کننده محیطی مورد استفاده قرار گیرند. سه پارامتر اصلی در مورد حسگرهای لایه‌های اکسیدی، پایداری، انتخاب و حساسیت می‌باشند. با انجام فرآیند آلیش با عناصر مشخص می‌توان انتخاب و پایداری آنها را افزایش داد. هدف از انجام این پروژه، ایجاد لایه‌های اکسید روی و قلع با روش‌های مذکور، تعیین خواص فیزیکی آنها و بررسی رفتار حسگری و تعیین پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ به گازهای آلوده کننده بوده است [69].

۲-۹-۲- تاثیر پارامترهای سنتز بر مورفولوژی نانو رنگدانه های اکسیدروی

تحقیق دیگر صورت گرفته در دانشگاه آزاد واحد علوم تحقیقات بر این موضوع اشاره دارد که اکسید روی تحت عوامل سنتز شیمیایی، ریزساختارهای متفاوتی پیدا میکند که به عوامل سنتزی مانند pH، دما، زمان و غیره بستگی دارد. تاثیر این عوامل بر روی مورفولوژی ذرات پودر تاکنون بصورت پراکنده بررسی شده ولی هنوز موارد مجهول متعددی در این باره وجود دارد. با توجه به اهمیت کاربردی اکسیدروی در صنعت به عنوان پوشش ضد خوردگی، تاثیر ویژگیهای ریزساختاری بر خواص خوردگی این ماده حائز اهمیت است، که کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق هدف بر آن بوده است تا در صورت امکان خواص خوردگی چند نوع رنگینه اکسید روی با مورفولوژیهای مختلف ارزیابی شود. گرچه تاثیر پارامترهای سنتز بر مورفولوژی ماده اکسید روی در مقیاس نانو بررسی شده است ولی تاثیر همزمان برخی پارامترها مانند دما، زمان و غلظت مواد اولیه بررسی نشده همچنین ارتباط ویژگیهای مورفولوژیکی با خواص خوردگی مورد تحقیق قرار گرفته است که از جنبه های نو آوری این پروژه محسوب می شود. در این تحقیق از روش شیمیایی تر استفاده شده است. مواد اولیه مانند اگزالات روی و نترات روی تحت شرایط هیدروترمال واکنش داده شده و طی فرایند کلسیناسیون پودر اکسید روی سنتز خواهد شد [70].

۳-۹-۲- ساخت نانوسیم ها و نانوذرات ZnO و مقایسه ی خاصیت فوتوکاتالیستی آنها

گروه تحقیقاتی آقای دکتر فرید در دانشکده علوم پایه گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز در این تحقیق نانوسیم ها و نانوذرات ZnO را سنتز و سپس خاصیت فوتوکاتالیستی آنها را بررسی نموده اند [71].

۴-۹-۲- سنتز و مشخصه یابی الیاف کامپوزیتی پلیمر- نانومیله های ZnO به روش ترکیبی الکتروروسی و هیدروترمال برای کاربرد فتوکاتالیستی

در این تحقیق جامع در پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی شریف، عوامل و پارامترهای موثر فیزیکی (پتانسیل اعمالی، فاصله بین نوک سوزن و صفحه جمع کننده، و سرعت شارش دستگاه الکتروروسی) و شیمیایی (غلظت پلیمر، نوع حلال، دمای محیط، هدایت الکتریکی محلول) در سنتز بهینه دو خانواده از الیافهای پلیمری، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. در این راستا، سنتز نانو فیبرهای اکسیدروی به دو روش الکتروروسی تک سرنگ و الکتروروسی هم محور انجام شده، و خواص آنها بطور مقایسه ای بررسی شده اند. نانو ساختارهای اکسید روی به ویژه نانومیله های آن بر سطح الیافها به روش هیدروترمال در شرایط عملی متفاوت pH محیط، زمان فرایند سنتز خواهند شد. ترکیب شیمیایی و استوکیومتری نانو ساختارهای اکسید روی به روش اسپکتروسکوپی فتوالکترونیهای اشعه ایکس (XPS) و همچنین مورفولوژی آنها توسط تکنیکهای SEM و TEM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در خاتمه، سینتیک و مکانیزم واکنش فتوکاتالیستی و همچنین تاثیر بزرگی انرژی و شدت نور فرودی در چگونگی عملکرد سطح نمونه ها، بررسی شده است [72].

۲-۹-۵- رشد نانوساختارهای جدید اکسید روی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی

در این پایان نامه مربوط به دانشکده فیزیک دانشگاه پیام نور شیراز به راهنمایی آقای دکتر عزت الله ارضی ابتدا طرح جدیدی از چیدمان دستگاه لایه نشانی بخار شیمیایی ارائه شده است که ادعا گردیده در نوع خود بی نظیر می باشد، چرا که قادر بود علاوه بر لایه نشانی بر روی ویفر سیلیسیم، شکل پودری نانوساختارها را هم تولید کند و این دستگاه ثبت اختراع شده است. پس از اعمال چند حک و اصلاح، با دستگاه جدید توانستیم چندین نانوساختار جدید اکسید روی را برای اولین بار به دست آمده، که در شش دسته متفاوت دسته بندی شده و به بررسی آنها پرداخته شده است. در ابتدا از پودر روی، نانوساختار اکسید روی رشد داده شده است (روش اول) و سپس در کارهای بعدی، از گداختن مخلوط اکسید روی و ذغال فعال، از اکسیدروی میکرونی، اکسید روی نانوساختار (روش دوم) تهیه شده است. شش دسته نانوساختارهای نوین به دست آمده اند که عبارتند از نانوقفسها، نانوباسیل ها، نانواتصال ها، نانورشته ها، نانو ذرات و نانوکمانال ها، که هر یک با شرایط محیطی و آزمایشی متفاوت رشد داده شده اند. نانوساختارهای جدید تهیه شده با میکروسکپ الکترونی روبشی، EDX و آنالیز به روش های شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته اند، و مشخص گردیده است که تمامی نمونه های رشد یافته اکسید روی بوده است. چرا که در این روش علاوه بر نمک نیترات از سایر نمک های فلزی نیز استفاده شده. برای به دست آوردن نانوساختارهای بیشتر، با افزودن ناخالصی به پودر روی اولیه نانوساختارهای جدیدی به دست آمده اند که این ناخالصی ها در ترکیب آنها وارد نشده و فقط به عنوان کاتالیست عمل کرده بود. در ادامه با تغییر بعضی از قسمت های چیدمان دستگاه لایه نشانی، به بررسی اثرات طول و شکل محفظه رشد (لوله کوارتز) و چگونگی قرارگیری آن در کوره، در رشد نانوساختارهای اکسید روی، پرداخته شد. در این میان چند طول منتخب ۴، ۶، ۷ و ۸ سانتی متر کار شد و بررسی گردیده که طول لوله می تواند در رشد نانوساختار اثر گذاشته و شکل نانوساختار، بسته به طول لوله، متفاوت به دست آید. همچنین با طول یکسان، و تغییر شکل لوله این نتیجه حاصل شده است که شکل لوله در نحوه رشد تأثیر گذاشته و

نانوساختارهای متفاوتی به دست می دهد. در ضمن با اریب قرار دادن لوله شکل نانوساختارها تغییر کرده است. اثرات تغییرات شار گاز و دما را در چگونگی رشد نانوساختارها بررسی شده و این نتیجه بدست آمده است که زمانی که شار گاز خیلی زیاد است، عملاً رشد نانوساختار خیلی کم بوده و همین طور زمانی که دما زیر دمایی که دمای آستانه نامیده می شود هیچ رشدی صورت نمی گیرد [73].

۲-۹-۶- سنتز نانوالیاف اکسید روی ZnO به روش اسپری پایرولیز و بررسی ساختار، خواص اپتیکی و الکتریکی آن

در این پروژه صورت گرفته در گروه تحقیقاتی آقای دکتر شاه طهماسبی در دانشگاه مشهد نانوالیاف و نانودانه های اکسید روی به وسیله روش اسپری پایرولیز سنتز شده اند. محلول اولیه با استفاده از استات روی، آب مقطر و پروپانول تهیه و با استفاده از دستگاه اسپری پایرولیز بر روی سطح شیشه نشانده شده است. آنالیز XRD گرفته شده از نمونه ها تأیید کننده تشکیل فاز وورتسایت اکسید روی و تصاویر SEM نیز نشان دهنده تشکیل نانوالیاف اکسید روی می باشند. همچنین خواص الکتریکی و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی نظیر طول موج جذب و گاف اپتیکی بوسیله طیف سنج UV-VIS و PL اندازه گیری شده است [74].

۲-۹-۷- بررسی خواص اپتوالکترونیکی نانوساختارهای ZnO

در این پژوهش که در گروه فیزیک دانشکده علوم پایه دانشگاه قم صورت گرفته است از یک روش ساده تبخیر فیزیکی استفاده شده و فلز طلا به عنوان کاتالیست و گاز ازت به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفته است و تاثیر عواملی همچون دمای لایه نشانی، ضخامت لایه کاتالیستی و استفاده از سطح صیقلی سیلیکون مورد بررسی قرار گرفته. با تغییر شرایط سنتز نمونه ها مشخص شده است که عواملی چون دمای لایه نشانی و ضخامت لایه کاتالیستی بر شکل نانو سیم ها تاثیر مستقیمی دارد.

در مرحله بعد طیف انعکاسی از نمونه ها در طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اخذ شده و سپس با استفاده از برنامه کرامرز-کرونیک ثابتهای اپتیکی این ساختارها محاسبه شده اند. مرحله اصلی این تحقیق تجزیه و تحلیل ثابتهای اپتیکی این نمونه ها و مقایسه آنها با مقادیر مربوط به اکسید روی کپه ای ولایه نازک است [75].

۲-۹-۸- بررسی عوامل موثر بر سنتز و رشد نانومیله های جهتدار ZnO به روش هیدروترمال

روش هیدروترمال یکی از مطلوب ترین روش هاست که در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است و در تحقیق حاضر انجام شده در دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد از این روش برای سنتز نانومیله های اکسید روی مورد استفاده قرار گرفت. نانومیله های هگزاگونال اکسیدروی (ZnO) از طریق روش هیدروترمال و تحت شرایط مختلف رشد داده شده اند. رشد نانومیله های ZnO در دو حالت با کاتالیست و بدون کاتالیست لایه انجام شده است. اثر دمای آنیل ، ضخامت لایه بر قطر، مورفولوژی ، طول و نرخ ابعادی میله ها مطالعه شد. به منظور بررسی مورفولوژی ، قطر و طول میله ها ، تمام سطوح ایجاد شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده اند. همچنین جهت بررسی فازی سطوح تشکیل شده و جهتگیری نانومیله ها از سطوح آنالیز تفرق سنجی اشعه ایکس (XRD) به عمل آمده است. مطالعات نشان می دهد که عوامل مختلفی چون غلظت پیشماده، PH محلول، زمان رشد و لایه کاتالیست نقش مهمی بر مورفولوژی، اندازه و جهتگیری نانومیله ها دارند. همچنین مشخص شد که پیشسازی سطح، شامل ایجاد ذرات بذریه لایه ZnO روی سطح نه تنها نقش اساسی در کنترل قطر میله ها ایفا می کند، بلکه به شدت بر جهتگیری میله ها اثرگذار است، به گونه ای که جهتگیری آنها را در جهت محور C بهبود می بخشد [76].

۹-۹-۲- رشد نانوسیم‌های اکسیدروی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی و بررسی خواص و کاربردها
مجددا در تحقیقی در دانشکده فیزیک دانشگاه تهران در شرایط مختلف نانوسیم‌های
عمودی و چندشاخه ای - که از نادر ترین ساختارهای اکسیدروی است - رشد داده شده اند و بستگی
شکل و اندازه این نانوسیم ها به شرایط رشد بررسی شده است. همچنین سازوکار رشد این نانوسیم
ها بحث شده است. هنگام رشد دانه بندی های مختلف و منحصر به فردی با شرایط مختلف برای طلا
, که در این جا کاتالیست واکنش است, پدید آمده است و برای اولین بار نانوذرات طلا با اندازه های
مختلف و به شکل شش ضلعی روی زیرلایه سیلیسیوم رشد داده شده اند. اثر شرایط رشد بر این دانه
بندی طلا بررسی شده است. نانوحسگرهای گازی اکسیدروی با سازوکار یونیزه کردن میدانی ساخته
شده اند و قابلیت حسگری نانوسیم های اکسیدروی برای گازهای اکسیژن, هیدروژن, آرگون و
استیلن - با بدست آوردن ولتاژ شکست منحصر بفرد این گاز ها در فشارهای مختلف - بررسی شده
است. در پایان برای کاربردی از نانوسیم ها, امکان استفاده نانوسیم های چندشاخه ای به عنوان پره
های نانوذراتورها به شکلی محاسباتی و با برنامه Fluent 6.0 بررسی شده و ثابت شده است که در
هنگام برخورد سیال با زاویه به نانوسیم, نانوسیم حول محور ترجیحی می چرخد [77].

۹-۱۰-۲- ساخت و مشخصه یابی نانومیله های اکسیدروی به روش محلول شیمیایی

در پایان نامه ای انجام شده در بخش مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس
نیز نانومیله های اکسیدروی با استفاده از روش محلول شیمیایی (ترکیبی از روش سل-ژل و رسوب
دهی) تولید شده اند. اثر حلال, مولاریته, دما روی مورفولوژی و قطر نانومیله ها بررسی شده است. با
افزایش قطبندگی حلال, قطر نانومیله ها کاهش و لبه جذب اپتیکی افزایش یافته است. با افزایش
مولاریته استات روی در حلال آب, قطر نانومیله ها کاهش یافته و در مولاریته های خیلی بالا
مورفولوژی نانومیله ها به سمت نانساختارهای دیگر تغییر کرده است. اثر دما روی مورفولوژی

نانوساختارها بررسی شده است. طیف نشری نانومیله ها و نانوسیم ها با هم مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد با حرارت نانومیله ها و تولید نانوسیم ها، شدت پیک نشری ماورای بنفش کاهش و شدت پیک نشری مرئی افزایش یافته است، زیرا اثرات سطحی افزایش یافته است. همچنین با افزایش ماده پلیمری (PVP) قطر نانومیله ها کاهش و نظم آن ها افزایش یافته است [78].

جدول ۲-۲ نانوساختارهای گوناگون اکسیدروی مورد بررسی در تحقیقات صورت گرفته در ایران به روش CVD

| شماره مرجع | محل تحقیق | مورد تحقیق | نوع ساختار | نام ماده |
|------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|-----------|
| [۷۹] | دانشگاه صنعتی امیرکبیر | جهتگیری شده با کاتالیست | نانوسیم | اکسید روی |
| [۸۰] | دانشگاه آزاد، علوم تحقیقات | بدون کاتالیست | نانوسیم | اکسید روی |
| [۸۱] | دانشگاه شریف- الزهرا | بدون کاتالیست | نانوسیم | اکسید روی |
| [۸۲] | دانشگاه آزاد، واحد علامه مجلسی | سنتز از فاز بخار | نانوسیم-نانومیله | اکسید روی |
| [۸۳] | دانشگاه صنعتی شریف | اثر زیرلایه | نانوسیم-نانومیله | اکسید روی |
| [۸۴] | دانشگاه تهران | اثر زیرلایه | نانوسیم | اکسید روی |
| [۸۵] | دانشگاه شهید چمران اهواز | اثر دمای و مورفولوژی | ساختارهای متنوع | اکسید روی |
| [۸۶] | دانشگاه شهید | خواص نورگسیلی | متنوع | اکسید روی |

| | | | | |
|------|---------------------------------------|---------------|------------------|------------------------|
| | بهشتی | | | |
| [۸۷] | دانشگاه آزاد، واحد علامه مجلسی | اثر کاتالیست | نانوسیم-نانومیله | اکسید روی-ایندیم |
| [۸۸] | دانشگاه صنعتی شریف | اثر کاتالیست | نانوسیم-نانومیله | اکسید روی |
| [۸۹] | دانشگاه فردوسی مشهد | اثر شرایط رشد | نانوسیم | اکسید روی |
| [۹۰] | دانشگاه تهران | خواص سنسوری | نانوسیم | اکسید روی- آلومینیم |
| [۹۱] | دانشگاه شهید چمران اهواز | اثر شرایط رشد | نانوسیم | اکسید مس |
| [۹۲] | دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) | اثر شرایط رشد | نانوسیم | اکسید روی |

فصل سوم

بررسی خواص ساختاری

و اثرات شرایط رشد بر نانوساختارها

در این فصل، به بررسی خواص ساختاری نانوساختارهای رشد داده شده می پردازیم. مشخصه یابی چنین خواصی با استفاده از میکروسکوپهای الکترونی و پراش پرتو ایکس صورت گرفته است. به این منظور خواص ساختاری مواد مورد مطالعه در این رساله شامل اکسیدروی، دی اکسید قلع، نیتريد آلومینیم و ارائه می شود. اثرات متغیرهایی همچون دما، نسبت گازهای ورودی، دمای زیر لایه و سایر پارامترها بر این نانوساختارها مورد بررسی قرار گرفته است.

۳-۲- نانوساختارهای اکسیدروی

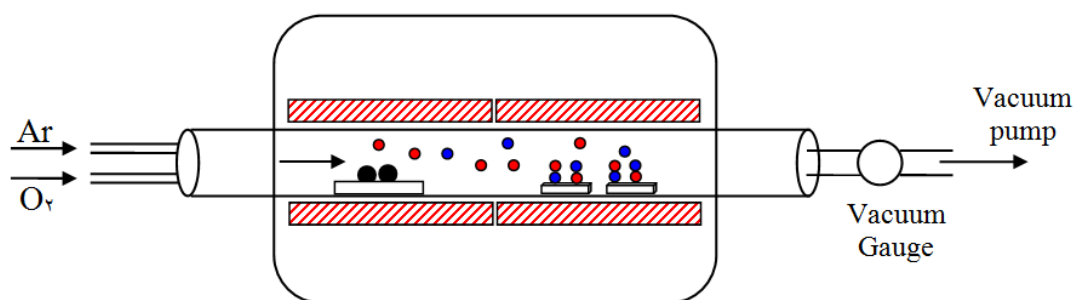
اکسید روی یک ماده نیمه رسانا با شکاف پیوندی وسیع و مستقیم و با بسیاری از خواص امید بخش برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی نور آبی UV، لایه های رسانای شفاف، ادوات الکترونیکی انتقال اسپین و استفاده در سنسورهاست [۹۶-۹۳]. از آنجاییکه اکسید روی دارای خصوصیات جذاب بی شماری برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی و الکترونیکی می باشد [۹۷]، امروزه توجه به تحقیقات در مورد اکسید روی افزایش یافته است. این ماده دارای انرژی شکاف پیوندی مستقیمی به اندازه ۳/۳۷ الکترون ولت است، که آن را در نور مرئی شفاف می کند و باعث می شود در طول موجهای UV تا آبی عمل نماید. انرژی پیوند اکسیتونی برای اکسید روی (در مقایسه با نیتريد گالیم که در حدود ۲۵ میلی الکترون ولت می باشد) در حدود ۶۰ میلی الکترون ولت است [۹۸]. اکسید روی می تواند روی زیر لایه های ارزانی مانند شیشه، و در دماهای نسبتاً پایین رشد یابد. که در این رساله نانو ساختارهای متفاوتی از این ماده، مانند نانوسیمها، نانو مفتولها و نانومیلها شرح داده شده اند. این ساختارها بدلیل نسبت بالای سطح به حجم برای کاربردهای متفاوتی مطلوب می باشند.

نانوساختارهای اکسیدروی که در این فصل بررسی می‌شوند با فرایند بخار- جامد^۱ و یا بخار- مایع- جامد^۲ سنتز شده اند. در اصل، تکنیک تبخیر گرمایی فرایند ساده‌ای است که متراکم شده است یا موادی با پایه پودری در دمای تبخیر، بخار می‌شوند و سپس فاز بخار حاصله تحت شرایط خاص (دما، فشار، اتمسفر، لایه، و...) جهت تشکیل محصولات مورد نظر متراکم می‌شود. همانطور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است، جهت تولید انواع نانوساختارهای اکسیدروی این فرایندها به کمک یک بوته آزمایش کوارتز که در داخل لوله‌ای افقی به قطر ۵ اینچ و به طول ۱۵۰ سانتی متر، یک سیستم پمپ چرخشی و دو منبع گاز آرگون و اکسیژن و سیستم کنترل دما و کوره الکتریکی تشکیل شده‌اند، انجام می‌شوند.

انتهای سمت راست لوله کوارتز به پمپ چرخشی (Rotary pump) متصل می‌گردد. هر دو انتها با واشرهای لاستیکی درزگیری می‌شوند. حداکثر مقدار خلاء برای چیدمان استفاده شده در حدود 2×10^{-3} Torr است. گازهای انتقالی از انتهای سمت چپ لوله وارد شده و در انتهای سمت راست به بیرون پمپ می‌شود. همانطور که در فصل قبل هم اشاره شد برای سنتز اکسید روی از یک کوره الکتریکی دو منطقه ای استفاده شده است. مواد اولیه روی یک بوته کوارتز بارگذاری می‌شوند و در مرکز لوله ناحیه اول که دارای حداکثر دماست، قرار می‌گیرند. زیر لایه‌های متفاوتی مانند سیلیکون، ITO و آلومینا برای جمع آوری محصولات تولید شده، در ناحیه دوم (که خاموش می‌باشد) قرار داده می‌شوند. این سیستم ساده می‌تواند کنترل زیادی روی محصول نهایی داشته باشد. چیدمان شماتیک در شکل (۱-۳) قابل مشاهده می‌باشد.

¹ Vapor-Solid

² Vapor-Liquid-Solid



شکل ۳-۱ نمای شماتیک از کوره الکتریکی افقی بکاررفته جهت سنتز نانوساختهای اکسید روی

چند پارامتر فرایندی مانند دما، گاز حامل، زیر لایه، و کاتالیست وجود دارند که می‌توانند کنترل شوند و در ادامه اثر هر یک بر خواص ساختاری اکسید روی مورد بررسی قرار می‌گیرد. دمای منبع اساساً به نوع مواد اولیه بستگی دارد. معمولاً، این دما از نقطه ذوب مواد اولیه کمی پایین‌تر است. فشار بر اساس سرعت تبخیر یا فشار بخار مواد اولیه تعیین می‌گردد. دمای زیر لایه معمولاً با فاصله محل آن از موقعیت مواد اولیه افت می‌کند. باید متذکر شد که فرایند تبخیر گرمایی به غلظت اکسیژن در این سیستم بسیار حساس است. اکسیژن نه تنها بر نوسانات مواد اولیه و استیوکیومتری فاز تأثیر می‌گذارد، بلکه بر شکل محصول نیز اثر می‌گذارد.

در آزمایشات زیر، پس از تخلیه لوله کوارتز تا حدود 2×10^{-1} Torr، تبخیر گرمایی مواد اولیه که در ادامه اشاره می‌شود و در فشار ۲۰۰ الی ۶۰۰ تور و با سرعت ۲۰۰ SCCM برای گاز حامل انجام می‌شود. (SCCM مخفف سانتی‌متر مکعب در دقیقه استاندارد است). زمان‌های حرارت دهی و مدت زمان ورود گاز حامل شدیداً بر سینتیک تولید نانوساختارها اثر گذار می‌باشند. که این موضوع را در قسمتهای بعد اشاره خواهیم نمود. در این رساله از یک کوره الکتریکی افقی دو منطقه ای برای رشد نانوساختارها استفاده شده است که عمدتاً توسط اعضای خود گروه جمع‌آوری و ساخته شده است. تصویری از این کوره و متعلقات آن در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. همانگونه که در ادامه در مورد آن صحبت می‌کنیم این سیستم از ۳ قسمت اصلی (سیستم کوره، سیستم خلا و سیستم گازرسانی) تشکیل شده است:



شکل ۳-۲ کوره الکتریکی و تجهیزات آن جهت استفاده در روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار

خود کوره از بخشهای زیر تشکیل شده است:

الف) المنتهای حرارتی: در دو منطقه کوره قرار گرفته و قابلیت رسیدن به دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد را دارا می باشد.

ب) تنظیمگرهای دمایی: این تنظیم کننده ها به منظور کنترل دمای با شیبهای مختلف طراحی شده است و قابلیت برنامه ریزی تا ۹ مرحله را دارا می باشند. بگونه ای که امکان رسیدن به دماهای مورد نظر با شیب دمایی دلخواه را دارند.

پ) لوله کوارتز: با توجه استقامت لوله کوارتز در دماهای بالا و نیز اینکه کواتز شوک حرارتی بسیار پایینی نسبت به مواد مشابه دارد، این توانایی را خواهیم داشت که از شیبهای دمایی گوناگون در سیستم خود استفاده نماییم.

از آنجائیکه برای سنتز برخی نانوساختارها از جمله اکسید روی و دی اکسید قلع نیاز به خلا می باشد، قسمت دیگر سیستم تبخیر در فاز بخار، تجهیزات خلا بوده که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. اجزای این سیستم شامل تجهیزات زیر می باشد:



شکل ۳-۳ سیستم خلا بکار رفته در کوره الکتریکی

الف) پمپ چرخشی: این پمپ ساخت کشور کره و دارای حجم ۸ متر مکعب می باشد و توانایی ایجاد خلا تا یک میلی تور را دارد.

ب) خلاسنج دیجیتال: به صورت سری به پمپ و متعلقات آن بسته می شود.

پ)لوله ها و اتصالات: که می بایست دارای قابلیت مقاومت و حفظ خلا در دماهای بالا را داشته باشد که به این منظور تمام لوله ها و اتصالات از جنس استیل و رابطها و واشرها از جنس سیلیکون انتخاب شده است.

ت) سیستم گازشوی: به منظور جلوگیری از ورود گازهای حاصله به محیط، این سیستم طراحی شده است که در آن گاز خروجی وارد ظروف گازشو حاوی روغن یا آب شده و پس از تصفیه از محیط آزمایشگاه خارج می شود.

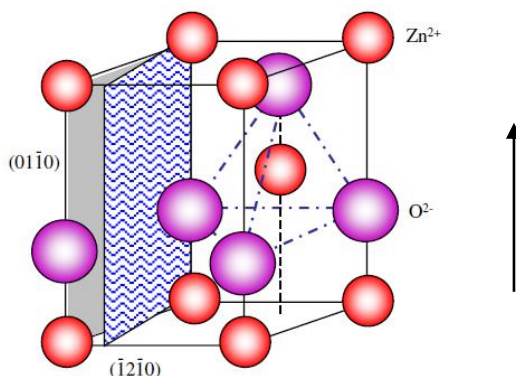
و در نهایت سیستم گاز رسانی که از کپسولهای گاز با خلوص بالا ساخت شرکت Air Product استفاده شده است که با فلومترهای استیل به سمت دیگر لوله کوارتز متصل می شود. (شکل(۳-۴))



شکل ۳-۴ سیستم گاز و گازشوی بکار رفته در کوره الکتریکی

۳-۳- اکسید روی (ZnO)

اکسید روی دارای ساختاری شش ضلعی با پارامترهای شبکه‌ای $\alpha=0.3296$ و $c=50652$ نانومتر می‌باشند. ساختار اکسید روی می‌تواند به راحتی به صورت تعدادی صفحه متناوب متشکل از یون‌های روی (Zn^{+2}) و اکسیژن (O^{-2}) که به طور متناوب در امتداد محور C قرار گرفته‌اند، تشریح شود (شکل ۵-۳).

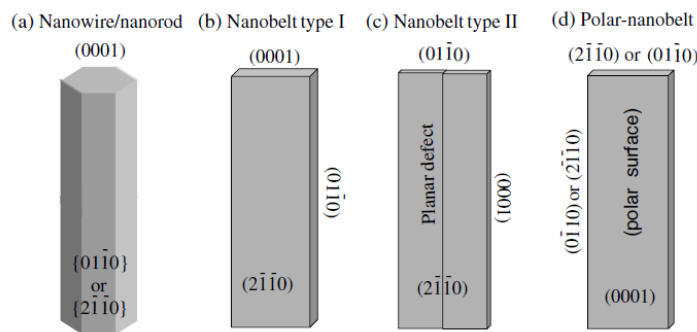


شکل ۵-۳ ساختار ورتسایت ۱ اکسید روی شامل اتمهای اکسیژن و روی

دیگر خصوصیت مهم اکسید روی، سطوح قطبی است. معمول ترین سطح قطبی، صفحه اصلی است. یون‌هایی که بار مثبت گرفته‌اند، برای روی، سطوح قطبی مثبت (0001) و برای اکسیژن، سطوح قطبی منفی ($000\bar{1}$) ایجاد می‌کنند که منجر به یک قطبش لحظه‌ای دو قطبی عادی و یک قطبش خودبخودی در امتداد محور C می‌گردد.

سطوح قطبی دیگر، سطوح $\{0111\}$ است. بطوریکه در شکل (۵-۳) نشان داده شده است، با کشیدن طرح این ساختار در امتداد صفحه $[1210]$ ، علاوه بر معمول ترین سطوح قطبی $\pm(0001)$ که به اکسیژن و روی ختم می‌شوند، به ترتیب سطوح $\pm(1011)$ و $\pm(10\bar{1}1)$ نیز قطبی هستند. بارهای موجود بر روی سطح قطبی، بارهای یونی‌ایی هستند که قابل جریان و قابل انتقال نیستند.

¹ wurtzeit



شکل ۳-۶ ساختارهای یک و دو بعدی اکسید روی [۹۹]

تحت شرایط تعادل ترمودینامیکی، سطح مورد نظر با سطحی با انرژی بالاتر معمولاً مساحت کمی دارد، در حالیکه سطوحی با انرژی پایین تر دارای مساحت بیشتری هستند. به خصوص در تولید اکسید روی، بالاترین سرعت تولید در امتداد محور C است و سطوحی با مساحت زیاد معمولاً سطوح {۰۱۱۰} و {۲۱۱۰} می باشند. در اینجا به وسیله پارامترهای قابل کنترل ساخته شده مانند دما، فشار و شار گاز حامل، نانوساختارهای مختلف اکسید روی را بدست آوریم. نانوساختارهای اکسید روی که در رساله ارائه می شوند عبارتند از نانوسیمها، نانومیلهها، نانو تسمه ها، نانو و میکرو شانه ها، نانو و میکرو اره ها و نانوصفحات. در ادامه به بررسی اثر هریک از عوامل موثر در سیستم رشد می پردازیم.

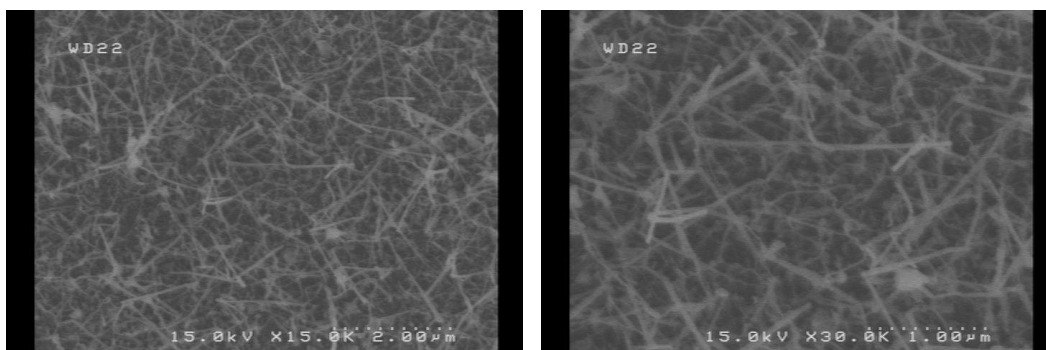
۳-۴- بررسی اثر دمای رشد بر نانوساختارهای اکسیدروی

در این قسمت از سیلیکون (۱۰۰) به عنوان زیر لایه استفاده شده است. گلوله های فلز روی با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد در داخل قایق کوارتز قرار گرفته و در ناحیه اول کوره الکتریکی در منطقه گرم جایگذاری می شود. پس از بستن کلیه اتصالات و تخلیه کامل لوله کوارتز تا فشار ۱۰ میلی تور، المنتها با شیب دمایی ۱۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه شروع به گرم شدن می کنند. در حین بالا رفتن دما فشار ثابتی از گازهای اکسیژن و آرگون با نسبت ۱:۱۰ به لوله کوارتز وارد می شود. به منظور بررسی اثر دمای رشد بر نمونه ها، آزمایش را برای ۳ نمونه مختلف تا دماهای ۷۵۰، ۵۷۰ و ۹۵۰ °C تکرار می کنیم که شرایط آزمایش در جدول شماره (۳-۱) خلاصه شده است:

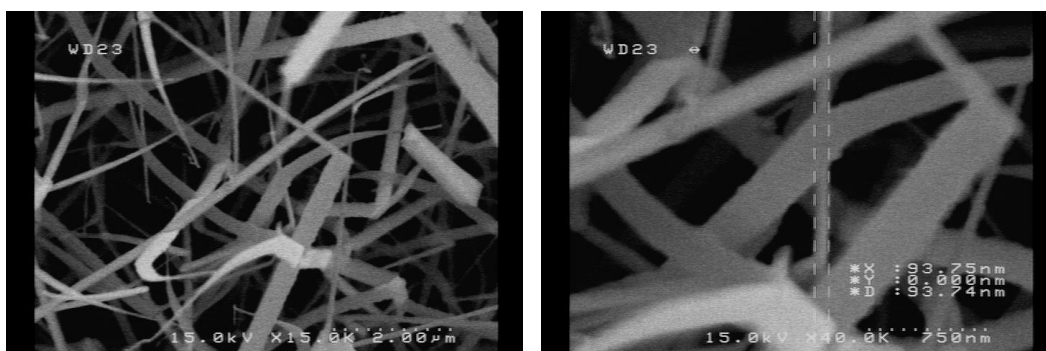
جدول (۳-۱) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر دمای رشد

| شماره شکل | آهنگ افزایش دمای کوره (°C/min) | دمای نهایی سنتز (°C) | نسبت شار گاز اکسیژن به آرگون | شماره نمونه |
|--------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------|
| (۷-۳) | ۱۵ | ۵۷۰ | ۱۰ به ۱ | ۱ |
| (۸-۳) | ۱۵ | ۷۵۰ | ۱۰ به ۱ | ۲ |
| (۹-۳) | ۱۵ | ۹۷۰ | ۱۰ به ۱ | ۲ |

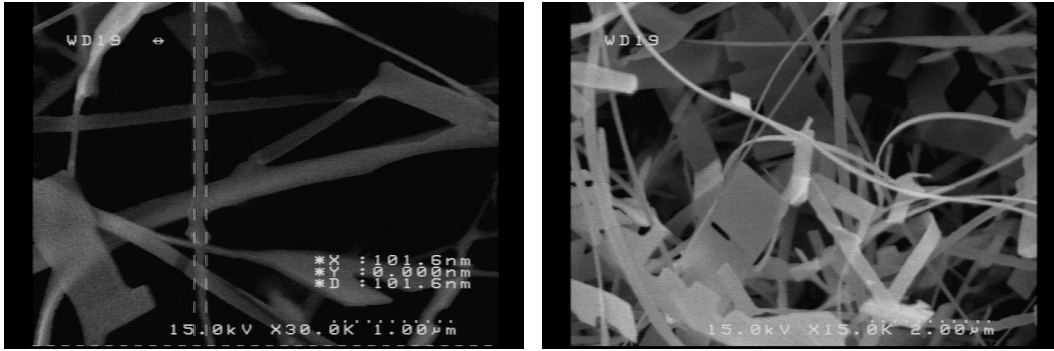
شکل‌های (۷-۳)، (۸-۳) و (۹-۳) به ترتیب تصاویر SEM نمونه های ۱، ۲ و ۳ را نشان می دهد.



شکل ۳-۷ تصاویر SEM نانو سیم‌های اکسید روی نمونه (۱) سنتز شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد



شکل ۳-۸ تصاویر SEM نانو تسمه های اکسید روی نمونه (۲) سنتز شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد



شکل ۳-۹ تصاویر SEM نانو صفحات دو بعدی اکسید روی نمونه (۳) سنتز شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد در تصاویر مربوط به نمونه (۱) نانوسیمهای نازک اکسید روی با قطر ۲۰ تا ۲۵ نانومتر مشاهده می شود. در حالیکه در نمونه های (۲) و (۳) نانوساختارهای دو بعدی نانو تسمه ها و نانو صفحات نشان داده شده است. هر نانو تسمه پهنایی برابر ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر و عرضی برابر ۵/۰ تا ۱ میکرومتر دارد و در مورد نانو صفحات که شکل دو بعدی بیشتری پیدا نموده اند این میزان برابر پهنایی در حدود ۱ تا ۲ میکرو می باشد. افزایش دما در سیستم سبب تمایل ساختار به افزایش ابعاد می شود که نشان از بوجود آمدن بسترهای بیشتر و تمایل به جوانه زنی های بیشتر می باشد. نتایج حاضر با سایر تحقیقات صورت گرفته همخوانی دارد [۱۰۰].

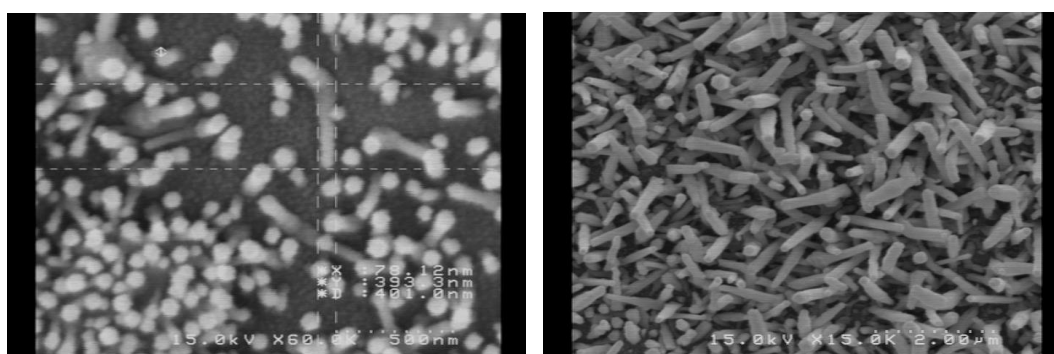
۳-۵- بررسی اثر افزایش نسبت گاز فعال (اکسیژن) به گاز حامل (آرگون)

برای سنتز اکسید روی گاز اکسیژن به عنوان گاز فعال و گاز آرگون که یک گاز بی اثر می باشد به عنوان گاز حامل انتخاب شده است. گاز حامل وظیفه انتقال فاز گازی روی و اکسیژن از منطقه گرم به سرد کوره را دارد. شرایط آزمایشی نمونه های قسمت قبل تکرار و با این تفاوت که در این قسمت نسبت گاز اکسیژن به آرگون به نسبت ۱:۸ افزایش پیدا کرده است. شرایط این مرحله از بررسی در جدول (۳-۲) خلاصه شده است.

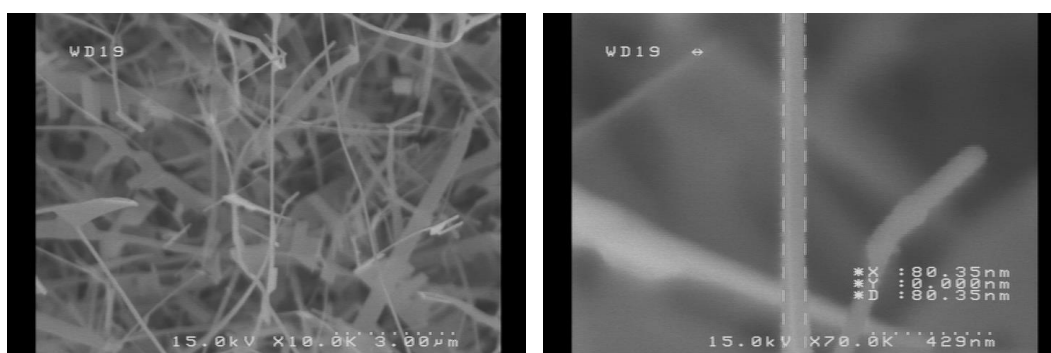
شکلهای (۳-۱۰)، (۳-۱۱) و (۳-۱۲) به ترتیب تصاویر SEM نمونه های ۱، ۲ و ۳ را نشان می دهد.

جدول (۳-۲) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر گاز حامل

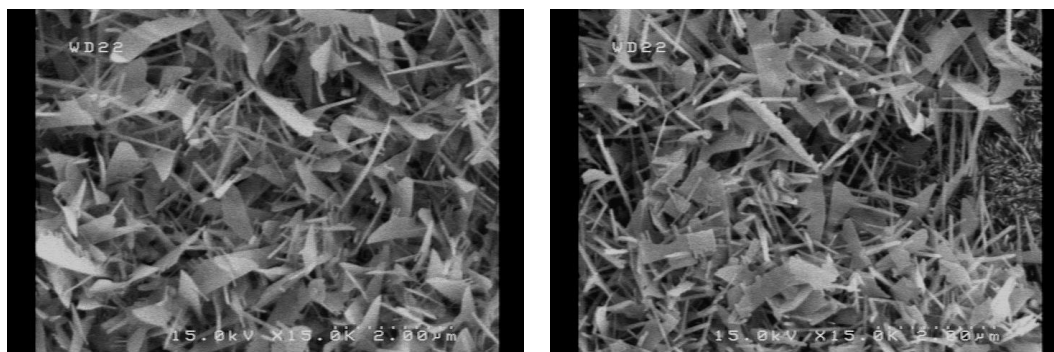
| شماره شکل | آهنگ افزایش دمای کوره (°C/min) | دمای نهایی سنتز (°C) | نسبت شار گاز اکسیژن به آرگون | شماره نمونه |
|--------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------|
| (۱۰-۳) | ۱۵ | ۵۷۰ | ۸ به ۱ | ۴ |
| (۱۱-۳) | ۱۵ | ۷۵۰ | ۸ به ۱ | ۵ |
| (۱۲-۳) | ۱۵ | ۹۷۰ | ۸ به ۱ | ۶ |



شکل ۳-۱۰ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی نمونه (۴) سنتز شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد با نسبت بیشتری از گاز حامل نسبت به نمونه (۱)



شکل ۳-۱۱ تصاویر SEM نانو دندانان اکسید روی نمونه (۵) سنتز شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد با نسبت بیشتری از گاز حامل نسبت به نمونه (۲)



شکل ۳-۱۲ تصاویر SEM نانو و میکرو دندان اکسید روی نمونه (۶) سنتز شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد با نسبت بیشتری از گاز حامل نسبت به نمونه (۳)

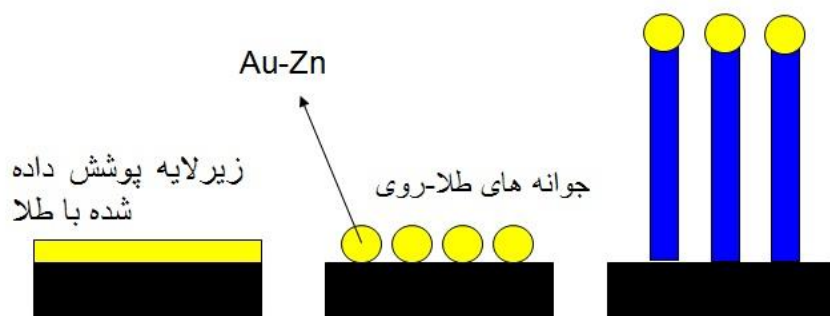
دمای رشد از پارامترهای بسیار مهم در فرآیند CVD می باشد چراکه دما سینتیک و ترمودینامیک فرآیند را تغییر می دهد. با افزایش دما، آهنگ واکنش افزایش می یابد و منجر به افزایش ابعاد و متراکم شدن ساختارها می شود. از طرف دیگر ورود گاز فعال بیشتر در سیستم نیز سبب افزایش آهنگ واکنش می شود و انتظار می رود با افزایش نسبت گاز اکسیژن به گاز حامل، خاصیتی مشابه افزایش دما را شاهد باشیم. علاوه بر این، این افزایش اندازه هسته های جوانه های تشکیل شده را نیز افزایش داده و سبب ضخیم تر شدن قطر نانوساختارها می شود. در فصل بعد خواص نورگسیلی ساختارهای اشاره شده مورد بحث قرار می گیرد.

۳-۶- بررسی اثر ماده اولیه و کاتالیست طلا (فرآیند VLS)

یکی دیگر از روشهای تولید نانو ساختارهای تک بعدی، روش جامد-مایع-بخار (VLS^1) می باشد که در آن یک قطره مایع آلیاژ متشکل از ترکیب کاتالیزور فلزی (مانند آهن، طلا) و یک ترکیب نیمه رسانا (مانند سیلیسیوم، ترکیبهای III-V، ترکیبهای II-V) تشکیل شده و این قطره با ابعاد نانومتری ترکیبی است که تحت شرایط واکنش شکل می گیرد. کاتالیزور فلزی می تواند بطور منطقی با تعیین اینکه با کدامیک از عناصر ترکیب اصلی در فاز مایع می تواند تشکیل ریشه جوانه زنی را بدهد، انتخاب می شود. برای نانوساختارهای تک بعدی اکسید روی که از طریق فرآیند VLS

¹ Vapor- Liquid-Solid

تولید می‌شوند، کاتالیزور مناسب مورد استفاده، می‌تواند فلز طلا انتخاب شود [۱۰۱]. قطره مایع به عنوان یک محل مقدم برای جذب ماده واکنش کننده فاز گازی و در هنگام فوق اشباع شدن، و محل هسته سازی تبلور عمل می‌کند. تولید نانوساختار پس از اینکه مایع مورد نظر در مواد واکنش دهنده اشباع شد، آغاز می‌گردد و تا زمانیکه آلیاژ کاتالیزور به حالت مایع باقی بماند و مواد واکنش دهنده وجود داشته باشند، ادامه می‌یابد. در حین تولید نانوساختار، قطره کاتالیزور مسیر تولید نانومفتول را هدایت می‌کند و قطر نانوساختار را نیز تعیین می‌نماید. در نهایت، هنگامیکه دما پایین‌تر از دمای اکتیک^۱ آلیاژ کاتالیزور است یا مواد واکنش دهنده دیگر موجود نیستند، تولید نانوساختار پایان می‌یابد. در نتیجه، بعضاً مشاهده می‌شود، نانومفتول بدست آمده از فرایند VLS معمولاً در رأس خود، دارای یک نانوذره جامد کاتالیزوری با قطری است که با قطر نانوساختار مربوطه قابل مقایسه است. از این رو، چه تولید نانوساختار مورد نظر با فرایند VLS انجام شود و چه ذره کاتالیزوری در یک انتهای آن نانومفتول وجود داشته باشد، معمولاً مکانیسم رشد به یک صورت تعریف می‌شود. شکل (۳-۱۳) بصورت شماتیک نشان دهنده شکل گیری جوانه ها و رشد نانو میله ها به این روش می‌باشد.



شکل ۳-۱۳ مکانیسم فرآیند VLS

مکانیسم تولید از طریق VLS نخست توسط Wagner و Ellis در سال ۱۹۶۴ برای تولید سیلیسیوم ارائه شد [۱۰۲] که در آن سیلیسیوم با قطری با مقیاس میکرومتری با روش کاهش

^۱ Actic Temperature

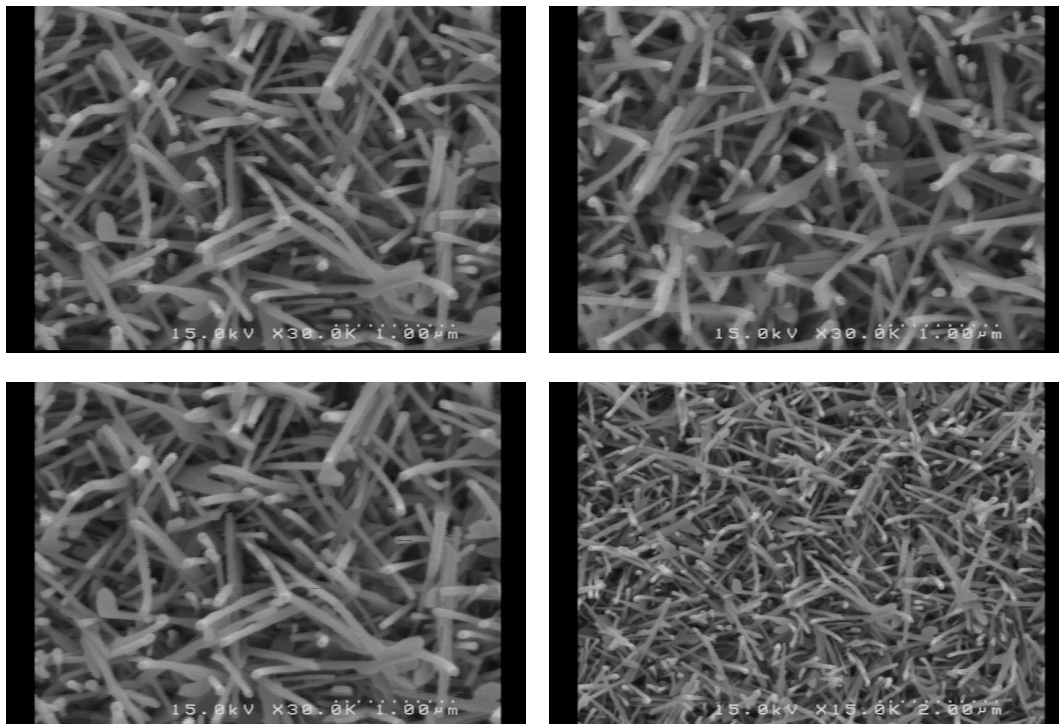
هیدروژن کلرید سیلیسیوم با حضور طلا، پلاتیوم، مس، نقره، پالادیوم و نیکل به عنوان کاتالیزور تولید می‌شدند. سپس Westwater و همکارانش [۱۰۳] و Yazaka و همکارانش [۱۰۴] این مکانیسم را توسعه دادند و توانستند با پایرولیز هیدرید سیلیسیوم با طلا به عنوان کاتالیزور، ساختارهای سیلیکونی با مقیاس نانومتری تولید نمایند.

در این قسمت اثر مواد اولیه مورد استفاده و کاتالیست بر روی نانوساختارهای اکسید روی مورد بررسی قرار می‌گیرد. دو گروه از مواد شیمیایی اولیه با استفاده (و نیز بدون استفاده) از کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفته است. گروه اول شامل پودر اکسید روی (با خلوص ۹۹/۹ درصد) و پودر گرافیت (با خلوص ۹۹ درصد) بوده و در گروه دوم از گلوله‌های کوچک روی با خلوص بالا استفاده شده است [۱۰۵].

مواد اولیه در یک قایق کوارتز در هر مرحله از آزمایش ریخته شده و در داخل لوله کوره قرار می‌گیرد. دمای کوره از دمای محیط تا دمای مورد نیاز برای هر نمونه بالا می‌رود. مطابق قسمت‌های قبل از سیلیکونهای (۱۰۰) به عنوان زیر لایه استفاده شده است. برای بررسی اثر کاتالیست بر روی نانوساختارها برخی از لایه‌ها با لایه ای نازک از طلا (۱۰ تا ۲۰ نانومتر) لایه نشانی شده‌اند. دمای کوره از دمای محیط تا دمای مورد نیاز هر قسمت آزمایش بالا رفته و به مدت ۷۵ دقیقه در این دما باقی می‌ماند. گازهای آرگون و اکسیژن با شار ثابت و به ترتیب برابر ۲۰۰ و ۲۰ سانتی مترمکعب بر دقیقه وارد لوله می‌شوند بگونه‌ای که فشار داخل لوله در حین آزمایش در حدود ۲۰۰ میلی‌تور ثابت می‌ماند.

شکل (۳-۱۴)، تصویر SEM نانومیلها و نانو سیمهای یکنواخت اکسید روی که با استفاده از کاتالیزور طلا بر روی زیرلایه سیلیکون تولید شده‌اند، نشان می‌دهند. این نانومیلها هیچ آرایشی را نشان نمی‌دهند و بطور پراکنده‌ای توزیع می‌شوند، اما قطر و طول آنها نسبتاً یکنواخت است و با اندازه کاتالیزور طلا تعیین می‌گردد. بطوریکه در تصویر بزرگ شده می‌توان دید، ذرات کاتالیزور در رأس

نانومفتول‌ها قرار دارند. نانومیله‌ها در امتداد صفحه [۰۰۰۱] رشد می‌یابند و سطوح کناری آنها با {۲۱۱۰} همجوار می‌گردد.



شکل ۳-۱۴ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد و بر روی زیر لایه های سیلیکونی

همانگونه که قبلا هم توضیح دادیم، در هنگام گرم شدن زیر لایه، لایه نازک طلای روی ویفر سیلیکونی به شکل نقاط مجزا از هم تبدیل شده، که این نقاط مکان مناسبی برای جوانه زنی و رشد نانوساختارها می باشد. هرچه ضخامت لایه طلا بیشتر باشد، قطر این نقاط بیشتر و در نتیجه قطر نانومیله تشکیل شده نیز بیشتر خواهد شد. نمونه رشد داده شده در این قسمت با شماره های ۷ تا ۱۱ نامگذاری شده اند. مقادیر تجربی بکار رفته در جدول (۳-۳) خلاصه شده است. لازم به ذکر است برای بررسی اثر ماده اولیه از پودر روی و پودر اکسید روی استفاده شده است که دمای مورد نیاز برای رسیدن به فاز بخار برای این دو ماده به ترتیب 570°C و 900°C می باشد.

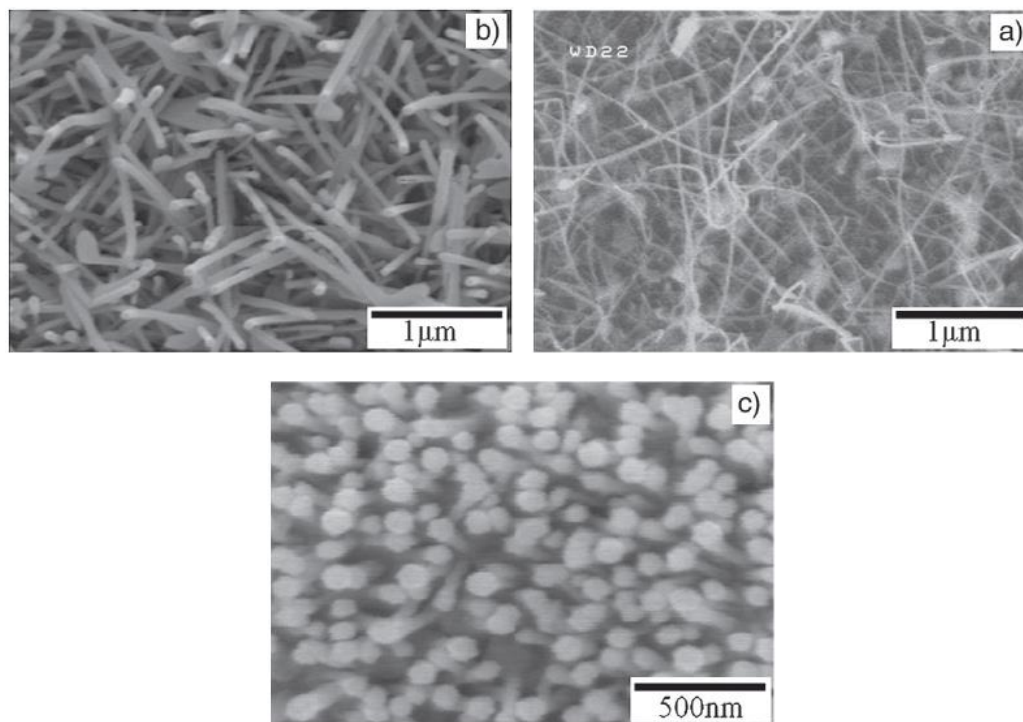
جدول (۳-۳) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر ماده اولیه و کاتالیست

| شماره نمونه | نوع ماده اولیه | دمای نهایی سنتز | نوع فرآیند- | شماره شکل |
|-------------|----------------|-----------------|-------------|-----------|
|-------------|----------------|-----------------|-------------|-----------|

| | کاتالیست | (°C) | | |
|------------|----------------------------|------|---------------------------------|----|
| a (۱۵-۳) | VLS و طلا به ضخامت ۱۰nm | ۵۷۰ | پودر روی | ۷ |
| b (۱۵-۳) | VLS و طلا به ضخامت ۱۰nm | ۹۰۰ | مخلوط پودر اکسیدروی و گرافیت | ۸ |
| c (۱۵-۳) | VLS و طلا به ضخامت ۲۰nm | ۹۰۰ | مخلوط پودر اکسیدروی و گرافیت | ۹ |
| a,b (۱۶-۳) | VS و بدون کاتالیست | ۹۰۰ | مخلوط پودر اکسیدروی و گرافیت | ۱۰ |
| c,d (۶۵-۳) | VS و بدون کاتالیست | ۵۷۰ | پودر روی | ۱۱ |

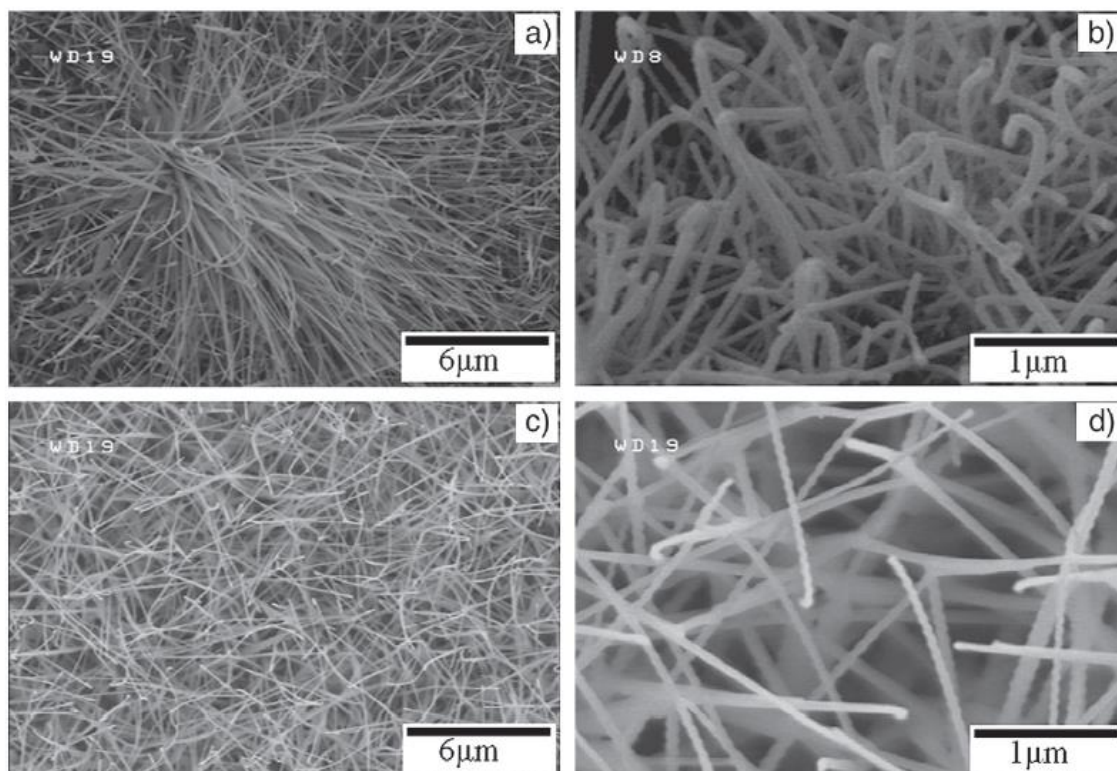
در تصاویر SEM نمونه (۷) که در قسمت (a) شکل (۱۵-۳) نشان داده شده است، نانوسیم‌هایی به ضخامت چندین نانومتر و طول بیش از ۵ میکرون مشاهده می‌شود. نانومیله‌های اکسید روی با ترکیب مواد اولیه پودر اکسید روی و گرافیت که با نسبت جرمی ۱:۱ ایجاد شده‌اند در شکل‌های (۱۵-۳) به ترتیب در قسمت‌های (b) و (c) مشاهده می‌شود. نانو میله‌هایی با قطر ۵۰ تا ۸۰ نانومتر و با سطح مقطع شش وجهی به عنوان نانساختارهای نمونه‌های (۸) و (۹) سنتز شده است. برای نمونه (۹) که از ضخامت ۲۰ نانومتری طلا استفاده شده است، نانومیله‌ها جهت گیری مشخص و منظم تری نیز پیدا نموده‌اند.

همین آزمایش یکبار دیگر و با این تفاوت که اینبار از زیرلایه‌های ویفر سیلیکونی بدون پوشش طلا استفاده شده است، تکرار شد. همانور که قبلاً هم اشاره شد به این روش که بر اثر انتقال بخارات مواد اولیه روی زیرلایه و جوانی زنی مستقیم بر روی آن صورت می‌گیرد، روش بخار جامد گفته می‌شود [۱۰۶ و ۱۰۷].

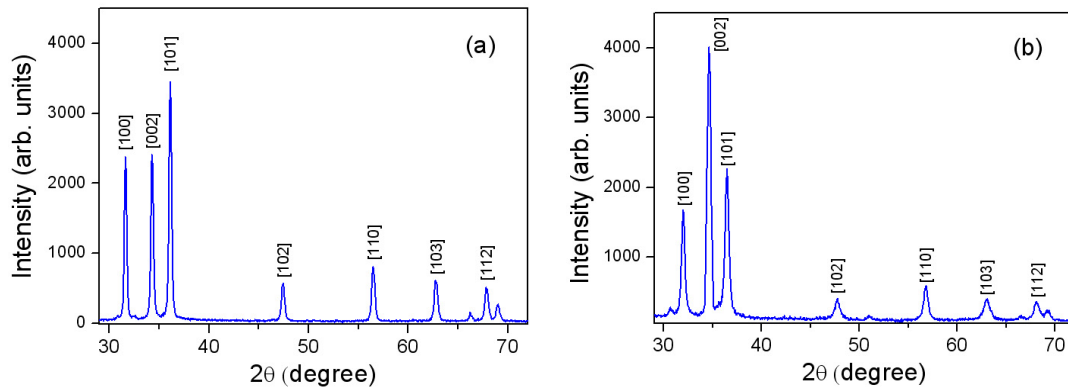


شکل ۳-۱۵ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی رشد یافته بوسیله روش VLS (a,b) نمونه (۷) نانوسیمهای با ضخامت ۱۵ تا ۲۰ نانومتر (b) نمونه (۸) نانو میله های با قطر ۶۰ تا ۸۰ نانومتر (c) نمونه (۹) نانو میله های جهتگیری شده با قطر ۶۰ تا ۸۰ نانومتر

نانوساختارهای اکسید روی به شکل گل در شکل (۳a-۱۶) و (۳b-۱۶) برای نمونه (۱۰) نشان داده شده است که ضخامت میانگینی برابر ۷۰ تا ۸۰ نانومتر دارند. همچنین در شکلهای (۳c-۱۶) و (۳d-۱۶) تصاویر SEM نمونه (۱۱) با دو بزرگنمایی مختلف را می توان دید. تفاوت موجود در شرایط رشد این دو نمونه تنها در این می باشد که در نمونه (۱۰) از مخلوط پودر اکسید روی و گرافیت و در نمونه (۱۱) از فلز خالص روی استفاده شده است. از نتایج بدست آمده می توان استنباط نمود، نانوساختارهایی که با پودر خالص روی رشد داده می شود از قطر کمتری برخوردار هستند که این موضوع با مقایسه نمونه های (۷-۹) نیز قابل درک است. این موضوع را می توان به دمای بالاتر رشد نیز مربوط نمود که هرچه دما بالاتر باشد ساختارها ابعاد بزرگتری پیدا می کنند. علاوه بر این از نتایج چنین بر می آید که نمونه هایی که با استفاده از کاتالیست رشد داده می شود جهت گیری منظم تری پیدا می کنند [۱۰۸ و ۱۰۹].



شکل ۳-۱۶ تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی رشد یافته بوسیله روش VS (a,b) نمونه (۱۰) نانوسیمهای به شکل گل در دو بزرگنمایی متفاوت (c,d) نمونه (۱۱) نانو سیمهای حاصله در دو بزرگنمایی متفاوت برای بررسیهای ساختاری بیشتر دو نمونه (۹) و (۱۰) که به صورت مطلوبتری رشد یافته اند را جهت آنالیز XRD انتخاب نمودیم تا بتوان اثر جهت گیری را بر طیف XRD بررسی نمود. شکل (۳-۱۷) طیف پراش پرتو ایکس این دو نمونه را نشان می دهد. تمام پیکها مربوط به ساختار هگزاگونال اکسید روی می باشد و هیچ پیک دیگری مربوط به کربن ناشی از روغن پمپ و یا فلز روی در آن مشاهده نمی شود. چنین استباط می شود که در نمونه ای که نانومیله ها دارای جهتگیری در راستای محور Z هستند پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) و در نمونه ای که نانومیله ها دارای جهتگیری مشخصی نیستند پیک مربوط به صفحه (۰۰۲) شدت بیشتری دارد [110 و 111]. در فصل بعد، اثر کاتالیست و این جهتگیری بر طیف فوتولومینسانس نیز بررسی می شود.



شکل ۳-۱۷ (a) طیف پراش پرتو ایکس نمونه (۹) که با استفاده از کاتالیست در جهت محور **Z** رشد داده شده است.

(b) طیف پرتو ایکس نمونه (۱۰) که بدون استفاده از کاتالیست در جهت نامشخص رشد داده شده است.

از دیگر مشخصه یابی های صورت گرفته بر روی این نانو ساختارها در شکل (۳-۱۸) تصاویر

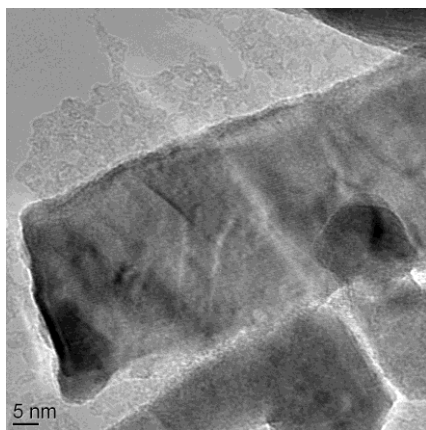
HRTEM مربوط به این نانو ساختارها نشان داده شده است. تصاویر (a) و (b) مربوط به حالت بدون

کاتالیست و تصاویر (c) و (d) مربوط به حالتی است که از کاتالیست طلا استفاده شده است.

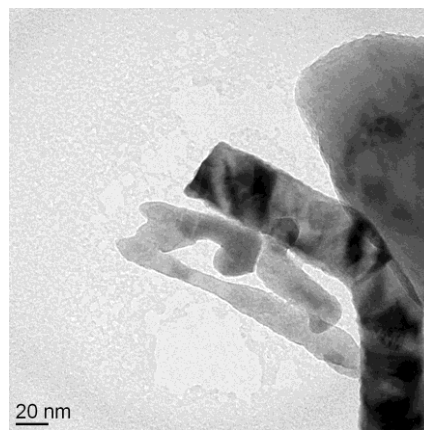
همانگونه که در شکل نیز مشخص است نانو ساختارهایی که در حضور کاتالیست رشد داده شده اند

ساختار منظمتری پیدا نموده اند. در شکل قسمت (c) وجود ذره ای از طلا بر بالای یکی از نانومیله-

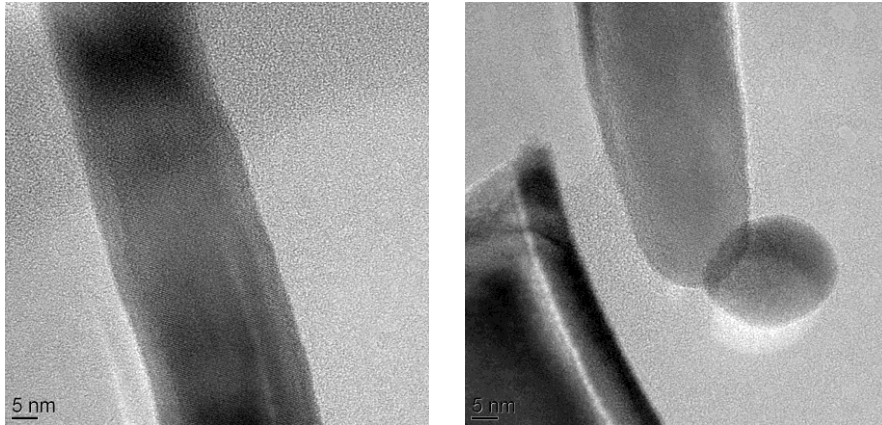
ها مشاهده می شود.



(b)



(a)



(d)

(c)

شکل ۳-۱۸ تصاویر HRTEM نانوساختارهای اکسید روی. تصاویر (a) و (b) مربوط به حالت بدون کاتالیست و تصاویر (c) و (d) مربوط به حالتی است که از کاتالیست طلا استفاده شده است.

۳-۷- بررسی اثر ناخالصی و زیرلایه بر نانوساختارهای اکسید روی

برای اثر ناخالصی از زیرلایه های متفاوتی مانند ویفرهای سیلیکونی، ITO و آلومینا استفاده شده است. بنابراین اثر ناخالصی و زیرلایه را بطور همزمان بررسی می کنیم. جهت اینکار می بایست به دنبال مواد اولیه ای جهت وارد کردن ناخالصی بود، که قابلیت تبدیل به فاز بخار را در دمای سنتز داشته باشد. در این میان کلریدها گزینه مناسبی هستند. به این منظور برای وارد کردن ناخالصی-های مس، آهن، آلومینیم و قلع از کلریدهای آنها استفاده نمودیم. ترکیبات مورد نظر با درصدهای وزنی معمولاً ۲ یا ۵ درصد به همراه فلز روی در داخل قایق کوارتز قرار گرفته و به داخل کوره بارگذاری می شود.

۳-۷-۱- ناخالصی مس

برای بررسی اثر ناخالصی مس، کلرید مس (III) با درصد وزنی ۵٪ به فلز روی به عنوان ماده اولیه آزمایش اضافه می شود. دمای کوره تا ۵۸۰ درجه سانتی گراد و با گامهای ۱۵ درجه بر دقیقه افزایش داده می شود و سایر شرایط مشابه نمونه های قبل می باشد. ویفرهای سیلیکونی بدون پوشش، با کاتالیست (پوشش ۱۰ نانومتری طلا) و ITO از زیرلایه های مورد استفاده می باشد.

شرایط رشد برای نمونه های مذکور در جدول (۳-۴) خلاصه شده است. تصاویر SEM از این نمونه ها نانوساختارها و میکروساختارهایی به شکل شانه و اره (برس) را نشان می دهد.

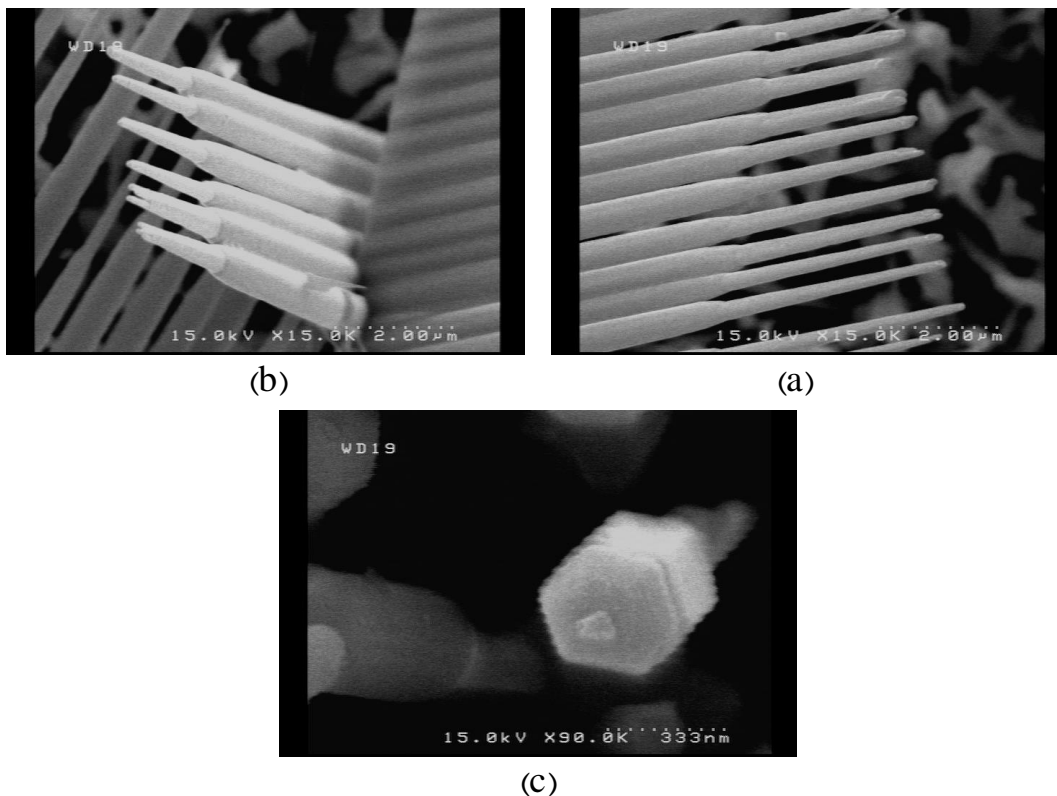
جدول (۳-۴) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر ناخالصی مس

| شماره نمونه | نوع ماده اولیه | دمای نهایی سنتز (°C) | نوع زیرلایه- کاتالیست | شماره شکل |
|-------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|-----------|
| ۱۲ | پودر روی (۵٪ وزنی کلرید مس) | ۵۸۰ | ویفر سیلیکون- بدون پوشش | a (۱۵-۳) |
| ۱۳ | پودر روی (۵٪ وزنی کلرید مس) | ۵۸۰ | ویفر سیلیکون- طلا به ضخامت ۱۰nm | b (۱۵-۳) |
| ۱۴ | پودر روی (۵٪ وزنی کلرید مس) | ۵۸۰ | ITO- بدون پوشش | c (۱۵-۳) |

ساختارهای «برس مانند» اکسید روی توسط سایر دانشمندان گزارش شده اند [112]. اما مکانیسم تولید این ساختارها در چند سال اخیر با جزئیات شرح داده شده اند. که عموماً با تولید دندانان برس در امتداد صفحه [۰۰۰۱]، با حضور سطوح فوقانی یا تحتانی (۰۱۱۰) \pm و سطوح جانبی (۲۱۱۰) \pm به ساختارهای بررسی شکل دست یافته اند. سطح Zn- (0001) که بار مثبت دارد، از نظر شیمیایی فعال است و سطح O- (0001) که بار منفی دارد نسبتاً خنثی است، که منجر به تولید زبانه های بلندی در امتداد صفحه [۰۰۰۱] می شوند. با افزایش تعداد این زبانه ساختاری مشابه یک شانه پدید می آید.

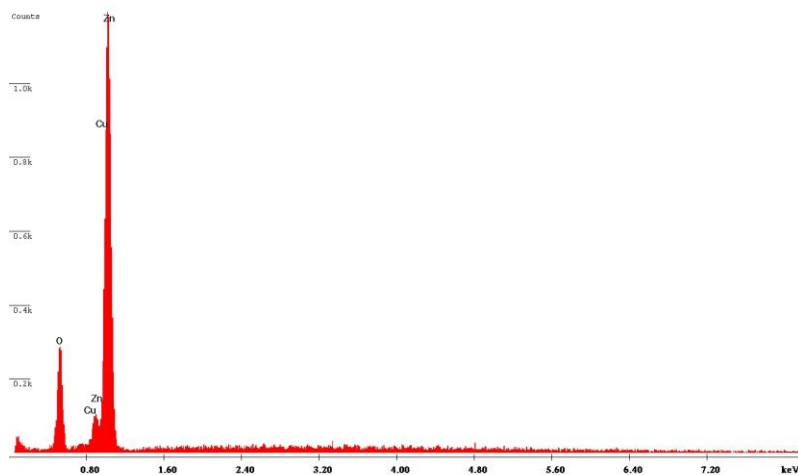
در شکل های (۱۹a-۳) و (۱۹b-۳) رشد دندانان هایی با طول ۵ تا ۷ میکرومتر از این ساختار را نشان می دهد که به شکل موازی رشد پیدا کرده اند. هر دندانان از یک قسمت ضخیم (طول ۴ میکرومتر و قطری در حدود ۴۰۰ نانومتر) و یک قسمت باریک (طولی در حدود یک میکرومتر و قطری معادل ۲۰۰ نانومتر) تشکیل شده است. شکل (۱۹a-۳) تصویر شش ضلعی (که نشان دهنده

ساختار هگزاگونال است) را از یک مقطع کناری نمایش می دهد. تصاویر مذکور مربوط به نمونه (۱۲) می باشد که بر روی زیرلایه ویفر سیلیکونی رشد پیدا کرده اند.

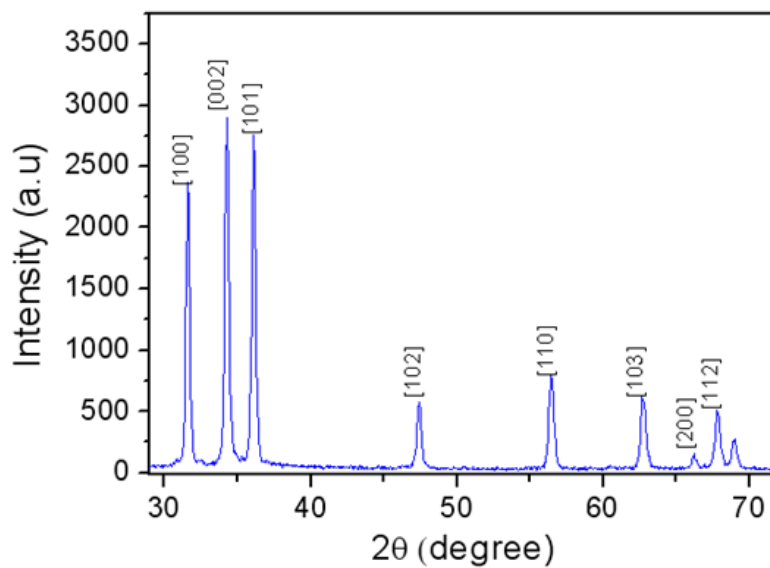


شکل ۳-۱۹ تصاویر SEM نانو شانه های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس روی زیر لایه سیلیکون بدون کاتالیست (بدون پوشش طلا)

آنالیز EDX نمونه مذکور تشکیل ترکیبی از اکسید روی با نسبت اتمی ۱:۱ از اکسیژن و روی را نشان می دهد. علاوه بر این پیکهای ضعیفی از مس نیز مشاهده می شود (شکل ۳-۲۰). تشکیل ساختار هگزاگونال اکسیدروی توسط طیف XRD نمونه های شکل (۳-۲۱) تایید می شود. اگرچه به جهت کم بودن میزان ناخالصی تغییری در پیکهای مربوط به اکسید روی مشاهده نمی شود.



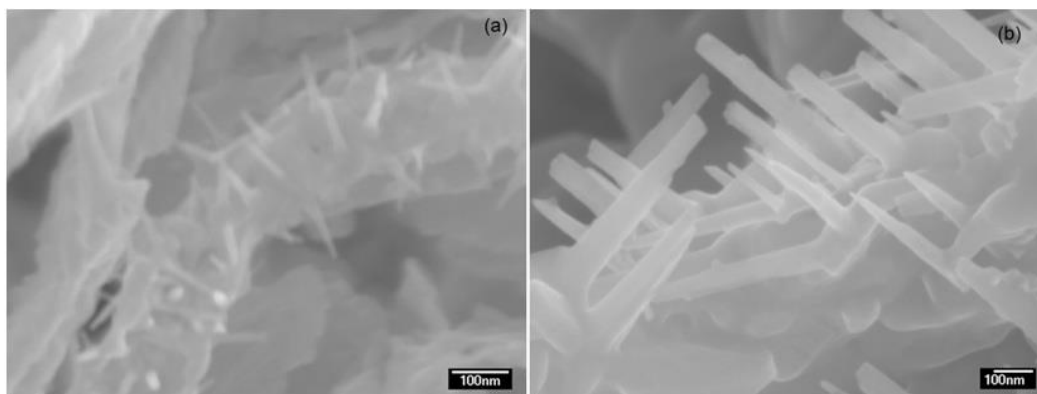
شکل ۳- ۲۰ طیف EDX نانو ساختارهای اکسید روی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس



شکل ۳- ۲۱ طیف پراش پرتو ایکس از نمونه نوعی اکسیدروی آلاینده شده با ناخالصی مس

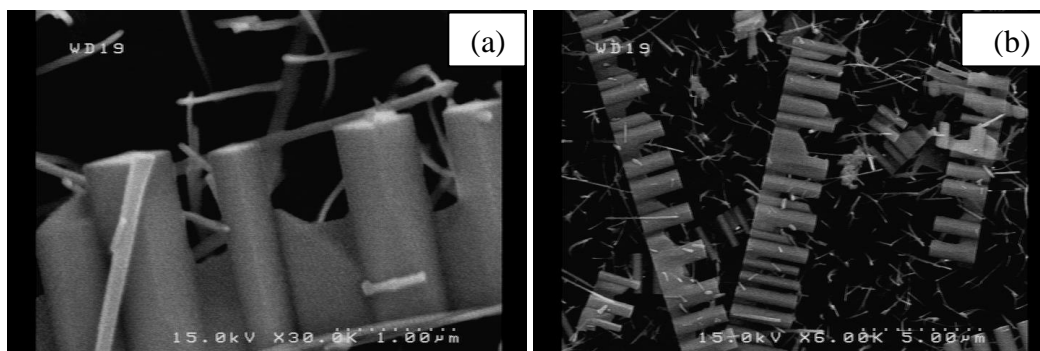
برای مطالعه بیشتر اثر زیر لایه برای نمونه (۱۳) از زیرلایه های ویفر سیلیکونی با پوششی ۱۰ نانومتری از طلا استفاده نمودیم. زیرلایه ها را قبل از آزمایش به مدت ۶۰ دقیقه تحت خلا و در دمای سنتز (580°C) عملیات حرارتی دادیم. این عمل سبب ایجاد جزیره هایی نقطه ای شکل از طلا با ابعاد نانومتری بر روی زیرلایه می شود که می تواند محل مناسبی برای جوانه زنی نانوساختارها باشد. اینبار نانوساختارهای شانه ای شکل اما با مورفولوژی متفاوتی ایجاد شد بگونه ای که قطر هر

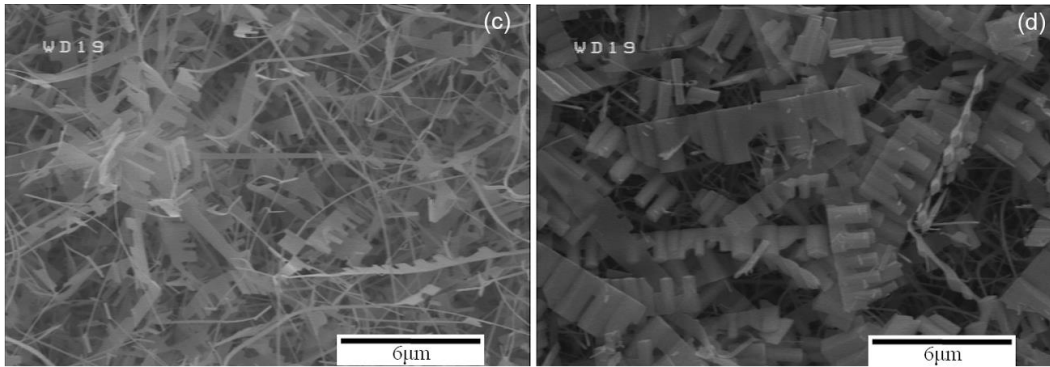
دندانه معادل ۵۰ تا ۶۰ نانومتر (در شکل (۳-۲۲a)) و ۱۵ تا ۲۰ نانومتر (در شکل (۳-۲۲b)) می باشد. تنها تفاوت این دو نمونه فاصله زیرلایه ها از قایقک کوارتز می باشد که نمونه با قطر دندانه های بزرگتر (۲۲b) در فاصله کمتری از قایقک کوارتز قرار دارد.



شکل ۳-۲۲ تصاویر SEM نانو اره های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس بر روی زیرلایه سیلیکونی با پوشش ۱۰ نانومتری طلا

این آزمایش با شرایط مشابه و بر روی زیرلایه های ITO نیز صورت گرفته است. نمونه (۱۴) که بر روی زیرلایه ITO رشد داده شده است نیز ساختاری به شکل نانوشانه ها را دارد. با این تفاوت که در این نمونه (شکل (۳-۲۳)) نانوشانه ها از دندانه های ضخیم تری تشکیل شده اند که با فاصله بیشتری از هم قرار دارند که البته طول شانه ها از نمونه های قبلی بیشتر می باشد.





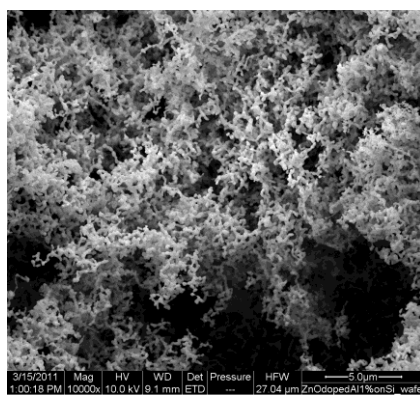
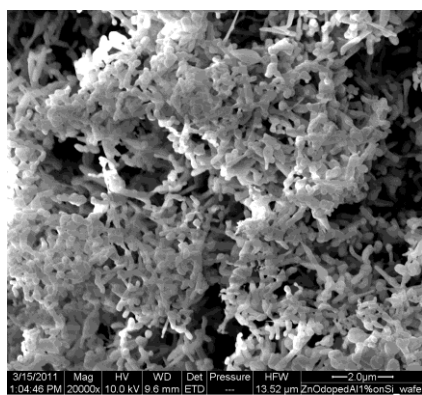
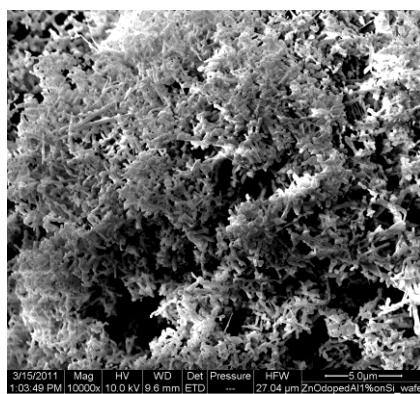
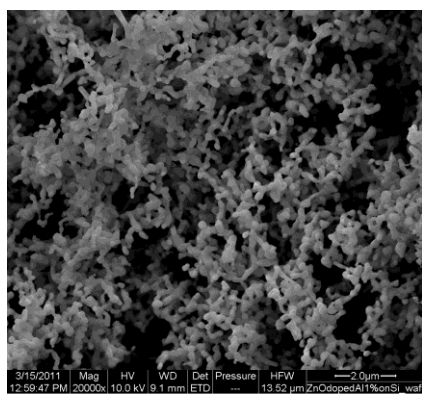
شکل ۳-۲۳ تصاویر SEM نانو اوره های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی مس بر روی زیرلایه ITO اطلاعات مربوط به شرایط رشد سایر ناخالصی های بررسی شده در اکسیدروی در جدول (۳-۵) جمع آوری شده است که در ادامه به صورت جداگانه هریک را شرح خواهیم داد.

۳-۷-۲- ناخالصی آلومینیم

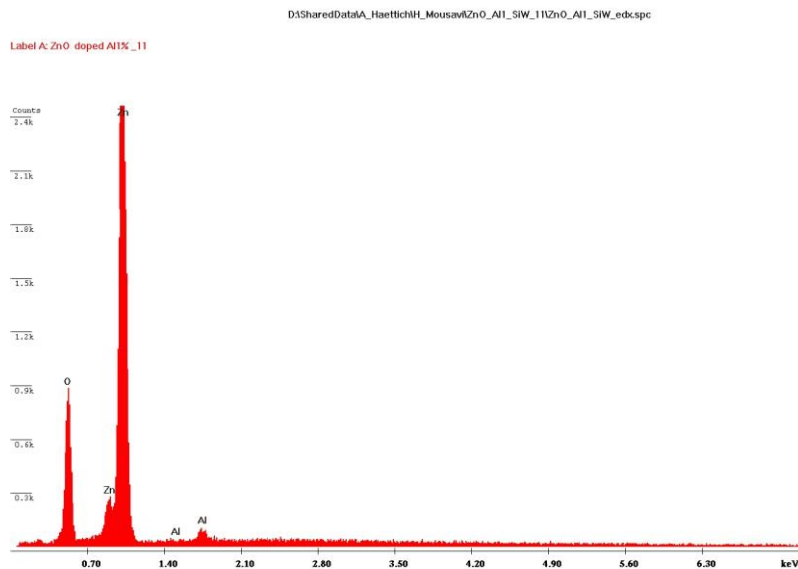
به منظور آلایدن اکسید روی با آلومینیم، از کلرید آلومینیم استفاده نمودیم اما ظاهراً این روش برای آلومینیم چندان مفید نمی باشد چراکه آلومینیم پیش از تمایل به ورود در ساختار اکسید روی، تمایل به ترکیب با اکسیژن و تولید آلومینیم اکسید را دارد. تمامی شرایط رشد مشابه قسمتهای قبل می باشد. تصاویر SEM در شکل (۳-۲۴) نانوساختارهای تشکیل شده نمونه (۱۵) را نشان می دهد که حالت کروی شدن بعضی از قسمتهای نانوسیمهای تشکیل شده، نشان از وجود اکسید آلومینیم را دارد. طیف EDX این نانوساختارها نیز نشان دهنده وجود آلومینیم در نانوساختار می باشد (شکل ۳-۲۵). هرچند همانطور که گفتیم برای این ناخالصیها به جهت درصد کم ناخالصی تغییر محسوسی در طیف پراش پرتو ایکس صورت نگرفت.

جدول (۳-۵) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر ناخالصی

| شماره نمونه | نوع ماده اولیه | دمای نهایی سنتز (°C) | نوع زیرلایه- کاتالیست | شماره شکل |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------|
| ۱۵ | پودر روی (۲٪ وزنی کلرید آلومینیم) | ۵۸۰ | ویفر سیلیکون- بدون پوشش | (۲۴-۳) |
| ۱۶ | پودر روی (۲٪ وزنی کلرید قلع) | ۵۸۰ | ITO- بدون پوشش | (۲۶-۳) |
| ۱۷ | پودر روی (۲٪ وزنی کلرید آهن) | ۵۸۰ | ویفر سیلیکون- طلا به ضخامت ۱۰nm | (۲۸-۳) |
| ۱۸ | پودر روی (۲٪ وزنی کلرید آهن) | ۵۸۰ | ITO- بدون پوشش | (۳۰-۳) |



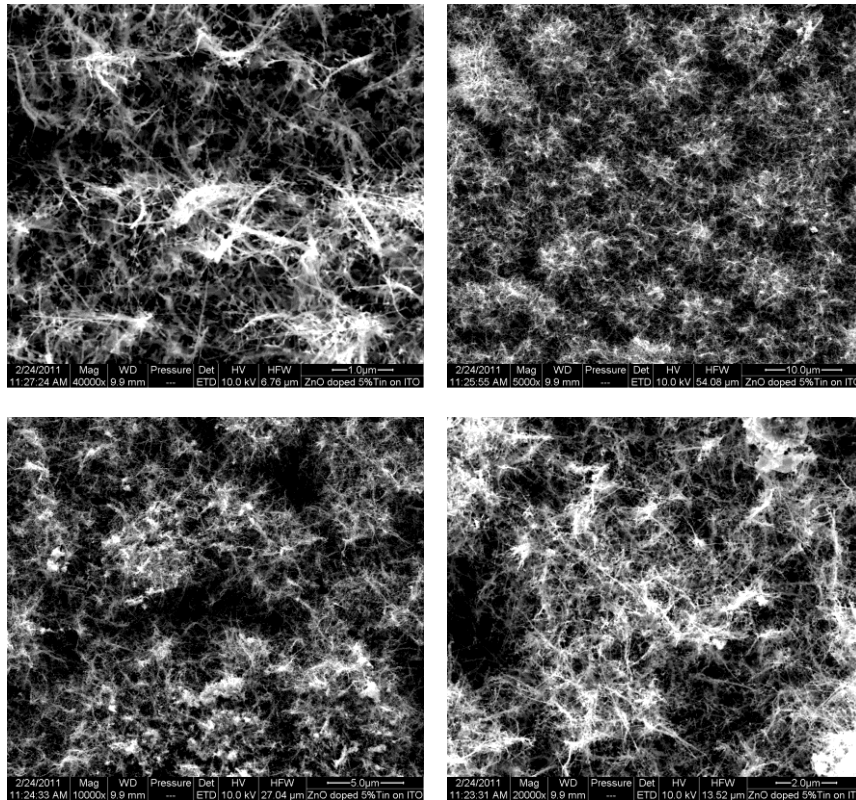
شکل ۳-۲۴ تصاویر SEM، نانو ساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آلومینیم



شکل ۳-۲۵ طیف EDX نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آلومینیم

۳-۷-۳- ناخالصی قلع

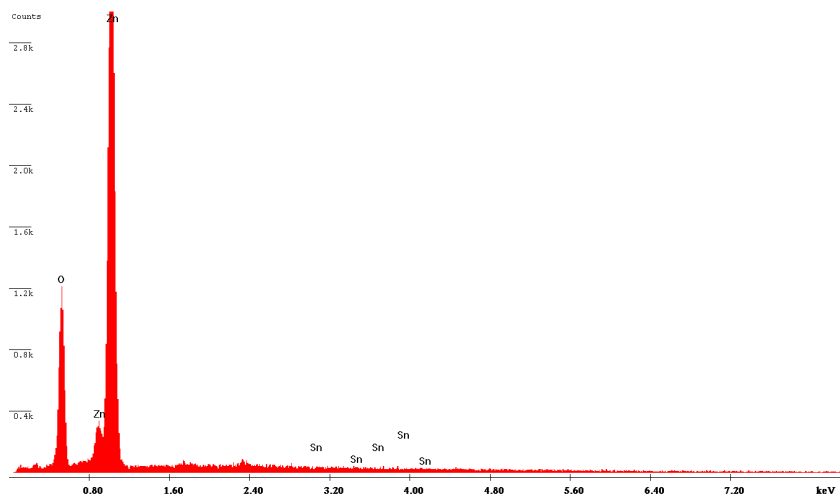
آلاییدن اکسید روی با استفاده از کلرید قلع صورت گرفته است. تمامی شرایط رشد مشابه قسمتهای قبل می باشد. تصاویر SEM در شکل (۳-۲۶) نانوساختارهای تشکیل شده نمونه (۱۶) را نشان می دهد که نانوسیمهایی به شکل بوته هایی در کنار هم بوجود آمده است. طیف EDX این نانوساختارها نیز نشان دهنده وجود قلع در نانوساختار می باشد (شکل (۳-۲۷)). از نکات حائز اهمیت در این نمونه این است نانوسیمهای ذکر شده در این قسمت تنها برای روی زیرلایه ITO تشکیل شد که شاید این موضوع را بتوان بگونه ای به وجود قلع در خود زیر لایه مربوط نمود. اما همانطور که در فصل بعد نیز اشاره خواهد شد ناخالصی قلع تغییر محسوسی در طیف فوتولومینسانس اکسیدروی ایجاد نمی کند.



شکل ۳-۲۶ تصاویر SEM نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی قلع و روی زیر لایه ITO

D:\SharedData\A_Haettich\NH_Mousavi\ZnO_Sn5_ITO_13G\ZnO_Sn5_ITOedx.spc

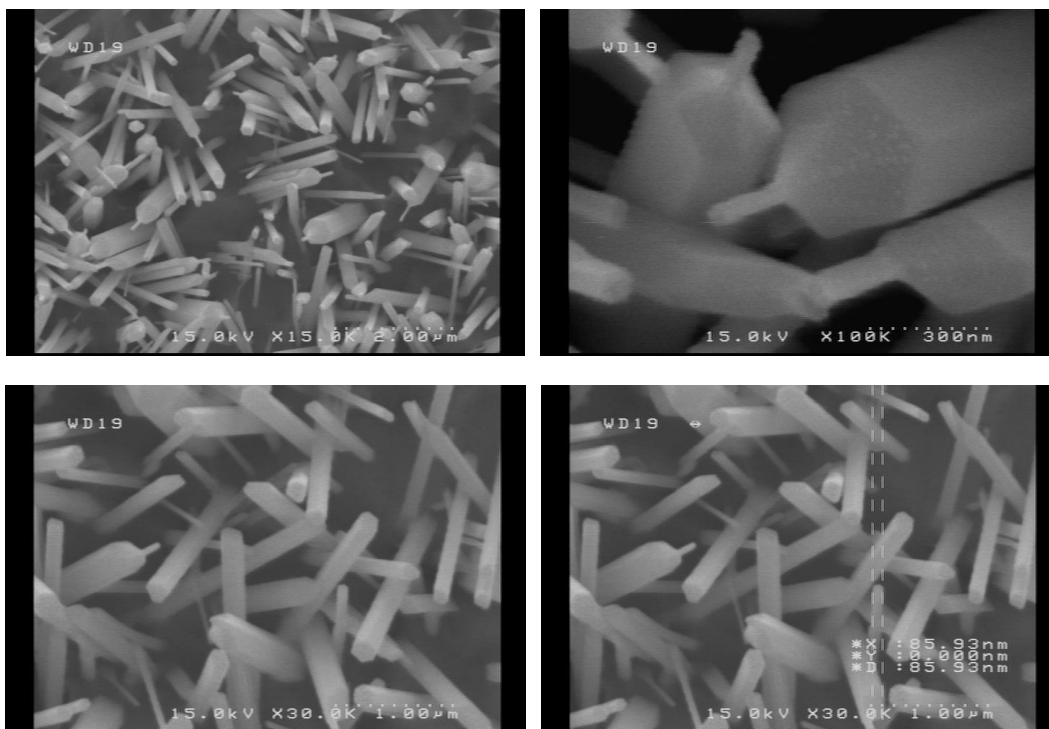
Label A: ZnO doped Sn5% on ITO_13G



شکل ۳-۲۷ تصاویر EDX نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی قلع روی زیر لایه ITO

۳-۷-۴- ناخالصی آهن

نمونه های (۱۷) و (۱۸) توسط ترکیب کلرید آهن (III) با اکسیدروی، آلاینده شده اند. این دو نمونه به ترتیب بر روی زیرلایه های سیلیکونی پوشش داده شده با طلا به ضخامت ۱۰ نانومتر زیر لایه های ITO تشکیل شده اند. اشکال (۳-۲۸) و (۳-۳۰)، تصاویر SEM این دو نمونه را نشان می دهند و طیف EDX این نانوساختارها نیز نشان دهنده وجود آهن در این نانوساختار می باشد (شکل (۳-۲۹)). نمونه (۱۷) میکروساختارهای هگزاگونال اکسید روی می باشد که ساختار شش وجهی آن کاملا واضح می باشد. در بالای این میکروساختار، نانوسوزنی رشد پیدا نموده است. وجود این نانوسوزن بعلت استفاده از کاتالیست طلا می باشد که رشد ساختار تا زمان اتمام کاتالیست در بالای آن ادامه داشته است [113 و 114]. با رشد میکروساختار حجم گلوله طلا کمتر شده و قطر ساختار نیز کاهش می یابد [115].



شکل ۳-۲۸ تصاویر SEM میکروساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آهن بر روی زیرلایه سیلیکونی

پوشش داده شده با لایه ۱۰ نانومتری از طلا

Label A: ZnO doped 1%Fe on IT0_2

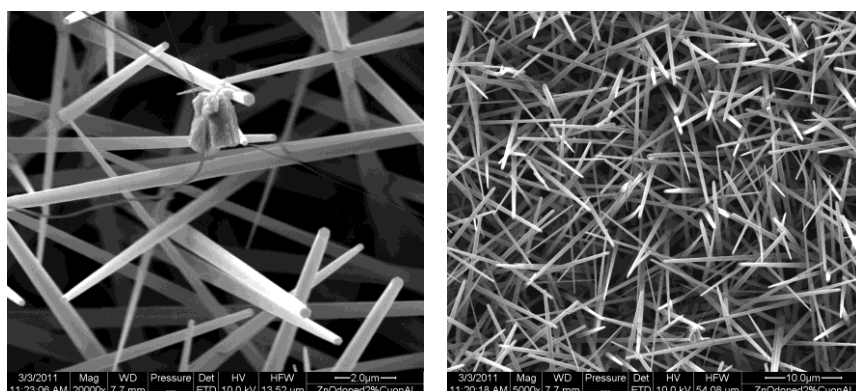


شکل ۳-۲۹ تصاویر EDX نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آهن روی زیرلایه ITO

در انتها نیز تصاویر SEM ساختارهای رشد یافته بر روی زیر لایه ITO نشان داده شده

است. نانومیله هایی که به با جهت گیری های مختلف بر روی زیرلایه تشکیل شده است. (شکل ۳-۳۰)

((۳۰



شکل ۳-۳۰ تصاویر SEM نانومیله های اکسیدروی رشد یافته بوسیله ناخالصی آهن روی زیرلایه ITO

۳-۸- بررسی اثر اچینگ^۱ شیمیایی زیرلایه بر نانوساختارهای اکسید روی

به منظور بررسی اثر زیرلایه بر نانوساختارهای اکسید روی مجدداً از زیرلایه های سیلیکونی (۱۰۰) استفاده نمودیم. زیر لایه ها قبل از قرار گیری در کوره به روش شیمیایی اچ شدند، به این معنا که پس از شستشو درون حمام التراسونیک بوسیله مخلوط آب و استن، ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در محلول یک مولار اسید کلریدریک (HCl) و اسید سولفوریک (H₂SO₄) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد گرمادهی شده و سپس به مدت ۱۰ دقیقه دیگر در محلول ۱۰٪ رقیق شده اسید فلئوریک (HF) قرار می گیرد. این عمل علاوه بر اینکه باعث می شود لایه اکسیدی بر روی ویفرهای سیلیکونی از جدا شود، سبب ایجاد مراکز خوردگی بر روی ویفر سیلیکونی می شود که این مراکز مکانهای مناسبی برای جوانه زنی خواهند شد. مشابه قسمتهای قبل یک گرم از گلوله های روی در داخل قایق کوارتز قرار گرفته و در داخل کوره بارگذاری می شود.

نمونه های مربوط به این قسمت در غالب دو گروه مورد مطالعه قرار می گیرد. شرایط رشد

این نمونه ها در جدول (۳-۶) خلاصه شده است.

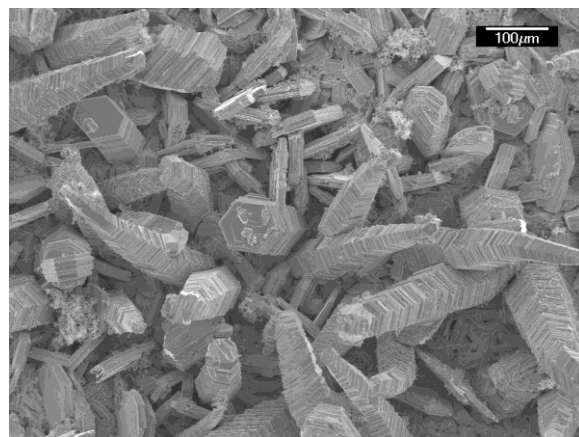
جدول (۳-۶) شرایط رشد نمونه های اکسید روی به منظور بررسی اثر اچینگ شیمیایی

| شماره نمونه | نوع ماده اولیه | دمای نهایی سنتز (°C) | نوع زیرلایه- کاتالیست | شماره شکل |
|-------------|----------------|---|-------------------------------------|-----------|
| ۱۹ | گلوله های روی | ۵۲۰ و به مدت ۳ ساعت | ویفر سیلیکون- اچ شده به روش شیمیایی | (۳-۳۱) |
| ۲۰ | گلوله های روی | ابتدا به مدت ۳ ساعت در ۵۲۰ و سپس یک ساعت در ۶۰۰ | ویفر سیلیکون- اچ شده به روش شیمیایی | (۳-۳۲) |

^۱ Chemical Etching

الف) در مرحله اول دمای کوره تا 520°C بالا رفته و سپس گازهای آرگون و اکسیژن به ترتیب با شارهای 25 ml/min و 75 ml/min به سیستم وارد می شوند، بگونه ای که فشار داخل لوله کوارتز پس از ورود گازها به حدود 200 mtorr می رسد. زیرلایه ها به مدت ۳ ساعت تحت شار گاز در دمای رشد قرار می گیرند و پس از رسیدن به دمای اتاق از کوره خارج می شوند. (نمونه ۱۹) لایه سفید-زرد رنگی بر روی ویفرهای سیلیکونی اچ شده تشکیل شده است.

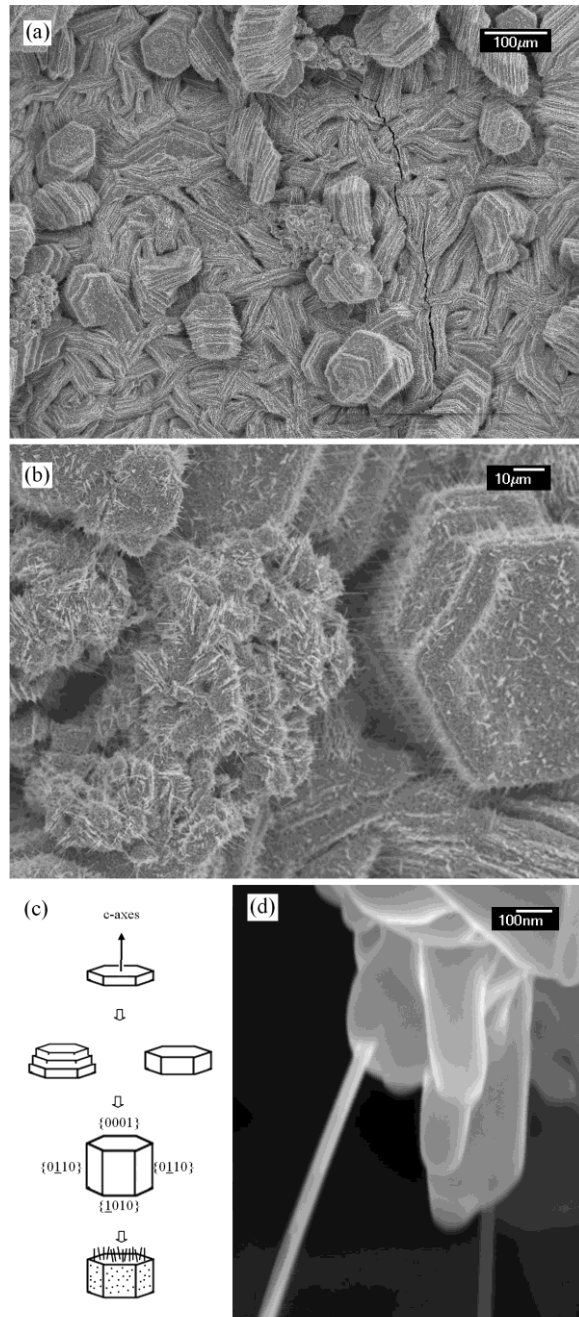
شکل (۳-۳۱) تشکیل شش ضلعی های منظم در این نمونه را نشان می دهد که به شکل برجهایی با ارتفاع حدود 400 تا 500 میکرومتر در کنار هم قرار گرفته اند. عرض مقطع این شش وجهی ها حدود 80 تا 100 میکرومتر می باشد که برخی به شکل یکنواخت و برخی دیگر بصورتی رشد پیدا کرده اند که با افزایش ارتفاع، عرض آنها نیز کمتر شده است.



شکل ۳-۳۰ تصویر SEM میکروساختارهای شش وجهی برج شکل

ب) در مرحله دوم (نمونه ۲۰)، فرایند مشابهی انجام شده است، با این تفاوت که در دو قسمت انجام شده است. در ابتدا مواد اولیه تا دمای 520°C رسیده و به مدت ۳ ساعت در این شرایط نگهداری می شود و سپس در گام بعدی مجدداً افزایش دمایی از 520°C به 600°C داشته و نمونه ها یک ساعت دیگر در دمای 600°C باقی می مانند.

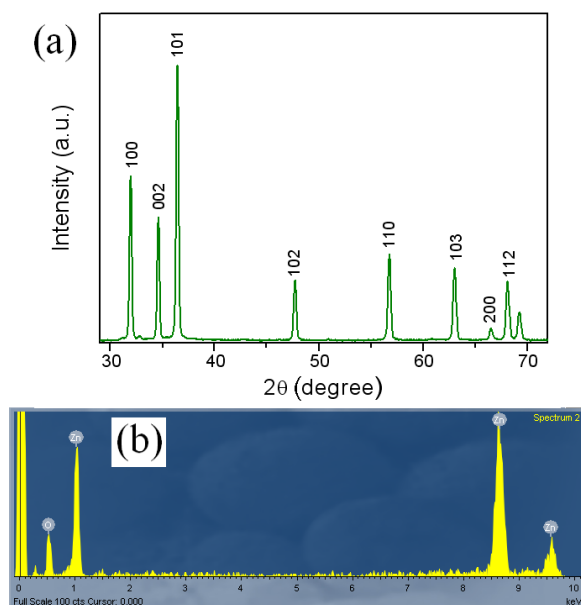
شکل (۳-۳۲)، تصاویر SEM نمونه (۲۰) می باشد که در بزرگنماییهای مختلف به همراه مکانیسم رشد آنها نشان داده شده است.



شکل ۳-۳۱ (a,b) تصویر SEM نانوسیمهای رشد یافته بر روی میکروساختارهای شش وجهی برج شکل با بزرگنمایی های مختلف، (c) روند شماتیک رشد این ساختارها (ابتدا تشکیل میکروبرج و سپس تشکیل نانوسیمهای روی آن) و (d) بزرگنمایی از یکی از نانوسیمهای رشد یافته بر روی ساختار با قطر کمتر از ۴۰ نانومتر تصاویر فوق بیانگر تشکیل برجهایی با مقطع شش ضلعی از اکسیدروی هستند که در مقایسه با نمونه قبلی، ارتفاعی کوتاهتر و عرض مقطعی در حدود ۶۰ تا ۸۰ میکرومتر دارند که می توان این ساختار را مشابه نمونه قبل، محصول مرحله اول دانست. علاوه بر این در این نمونه بر روی این چندضلعیها

نانوسیمه‌هایی با قطر ۴۰ تا ۵۰ نانومتر نیز بوجود آمده است. تصویر (b)، تصویری با بزرگنمایی بیشتر از این نمونه می باشد. مکانیسم تشکیل این ساختارها نیز در این شکل (قسمت (c)) نشان داده شده است. در ابتدا مقاطع شش ضلعی از میکرو ساختارهای اکسید روی بر روی ویفر سیلیکونی اچ شده ایجاد می شود و سپس این ساختار هگزاگونال در راستای محور c کریستالی شروع به رشد می کند. این رشد به دو صورت انجام شده است، در برخی سطح مقطع با افزایش ارتفاع ثابت و در برخی دیگر کاهش می یابد. تا این مرحله در هر دو نمونه مشاهده می شود. برای نمونه (۲۰) در مرحله آخر نانوسیمه‌هایی با ضخامت ۴۰ تا ۵۰ نانومتر بر روی این ساختار شکل گرفته است. تصویر نوعی یکی از این نانوسیمه‌ها در شکل نشان داده شده است.

طیف XRD (شکل (۳-۳۳a)) این نمونه ها با پیکهای قوی بیانگر ساختار هگزاگونال اکسید روی هستند. که در این طیف نیز تمام پیکها متعلق به اکسید روی بوده و پیک ناخالصی در ساختار مشاهده نشد. آنالیز EDX نیز تایید مجددی بر خلوص این ساختار می باشد.



شکل ۳-۳۲ طیف پرتو ایکس و EDX میکروساختار شش وجهی اکسید روی

۳-۹- بررسی نمودار I-V یک نانوسیم مجزا

همانگونه که در فصلهای قبل اشاره شد با کاهش ابعاد مواد به نانو، خواصی جدید در آنها ظاهر می شود. بنابراین امروزه سعی شده است نانو ادوات^۱ مختلفی از نانوساختارها ایجاد شود. به منظور بررسی رفتار I-V یک تک نانوسیم در این قسمت، نیاز است بتوان یک نانوسیم را بطور جداگانه از سایر نانوسیمها قرار داد. پس از بررسی بر روی تعداد زیادی از نمونه های رشد داده شده اکسید روی، محلول کلوییدی از نانوساختارهای اکسید روی در ایزوپروپانول تشکیل داده که با استفاده از التراسونیک و عملیات جدا کردن (dispersion) آنها، بر روی زیرلایه های موردنظر خشک می شوند. هرچند در این قسمت از تعداد بیش از ۲۰ نمونه تنها یک نمونه مناسب با تک نانوسیم بدست آمد اما همین نمونه، برای نانولیتوگرافی و اندازه گیری I-V نمونه بسیار مناسبی بود.

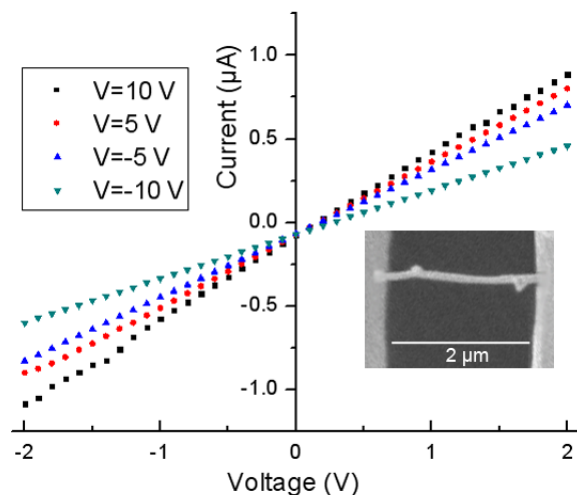
ویفرهای سیلیکونی قبل از استفاده در اتسفر اکسیژن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی داده شدند که منجر به تشکیل لایه اکسیدی به ضخامت ۴۰۰ نانومتر (محاسبه شده بوسیله ضخامت سنج الیپسومتر^۲) از اکسید سیلیسیوم بر روی ویفرهای سیلیکونی گشت که همانند یک لایه با مقاومت بالا بر روی این زیرلایه عمل می کند.

پس از خشک شدن محلول کلوییدی روی ویفرها، از میان نمونه ها نمونه ای که دارای یک نانوسیم مجزا باشد توسط SEM مشخص و متمایز شد. پس از آن نوبت به الکتروگذاری دو سر این نانوسیم می رسد که با استفاده از نانولیتوگرافی در آزمایشگاه لیتوگرافی انستیتو مواد نو آلمان صورت گرفت. لایه از طلا به ضخامت ۱۰۰ نانومتر به عنوان دو الکتروود دو سر این نانوسیم پوشش داده شد، بگونه ای که فاصله بین این دو الکتروود در حدود ۲ میکرومتر می باشد.

¹ Nano-device

² Elipsometer

شکل (۳-۳۴) رفتار نسبتاً خطی و اهمیک نمودار (I-V) یک تک نانوسیم را نشان می‌دهد که در ولتاژهای ۱۰- تا ۱۰ ولت اندازه‌گیری شده است. این ساختار می‌تواند به عنوان یک نانو وسیله با خاصیت اهمیک مناسب استفاده شود.



شکل ۳-۳۳ تصویر نانوسیم لیتوگرافی شده به همراه منحنی مشخصه یابی I-V

۳-۱۰- نیتريد آلومينيم (AlN)

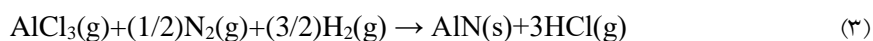
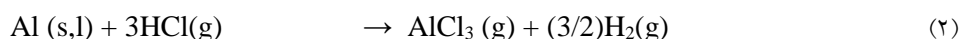
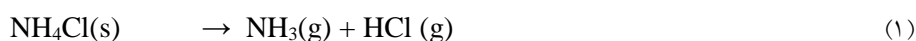
نیمرسانای نیتريد آلومينيم، ساختار پایدار wurtzite و گاف نواری مستقیم ۶/۲ الکترون ولت در دمای اتاق دارد. نیتريد آلومينيم به عنوان یک ماده سرامیکی مهم جهت کاربرد در زیرلایه های الکتريکی و اپتوالکترونيکی می‌باشد و در حدود دو دهه گذشته از نظر تجاری خصوصاً در ادوات نورگسیل رنگ آبی از جمله دیودهای نوری و لیزرهای دیودی مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً توجه به نانو ساختارهای این نیمه رسانا به دلیل پایداری ترمودینامیکی و خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مناسب جهت بکارگیری در ساخت قطعات الکترونيکی و اپتوالکترونيکی، به سرعت رو به افزایش می‌باشد [115].

روشهای متنوعی برای سنتز نانو ساختارهای نیمرساناهای نیتروژندار وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش قوس الکتريکی، استفاده از قالب بویژه آلومینای حفره دار و روش CVC

(Chemical Vapor Condensation) به کمک نیتريداسيون مستقيم و يا با استفاده از کاتاليستها و بسياری روشهای ديگر اشاره نمود. در بين روشهای مذکور، روش استفاده از کوره الکتریکی و نیتريداسيون مستقيم پودر فلز به دليل تنوع ساختارهای قابل رشد و هزينه کم مورد توجه می باشد. به همين دليل در اين رساله با روش نیتريداسيون مستقيم پودر آلومينيوم، نانو سيمهای نیتريد آلومينيوم (AlN) سنتز شده است [116].

تمامی مراحل رشد مطابق با بخشها و مواد قبلی می باشد، با اين تفاوت که جهت سنتز نانوساختارهای نيمه رسانای نیتريد آلومينيوم، از نیتروژن به عنوان گاز فعال و از آرگون به عنوان گاز حامل جهت نیتريداسيون مستقيم استفاده شده است. در برخی از مقالات [70] سنتز نانوساختارهای نیتريد آلومينيوم از طريق گاز آمونياک (NH_3) صورت می گيرد ولی از آنجايکه گاز آمونياک گازی سمی و خورنده می باشد از گاز نیتروژن جهت نیتريداسيون استفاده شده است. نیتريداسيون مستقيم پودر آلومينيوم خالص در دمای $1500^\circ C$ تحت جريان گاز نیتروژن صورت می گيرد. در اين دما پودر آلومينيوم توده ای می شود که اين امر ناشی از دمای ذوب کم آلومينيوم ($660^\circ C$) است.

با اضافه کردن کلريد آمونيوم (NH_4Cl) به پودر آلومينيوم نیتريداسيون در دمای پايين تر صورت می گيرد و نانو ساختارهای نیتريد آلومينيوم با سرعت بیشتری در دمای رشد تشکيل می شوند. علاوه بر اين گازهای متصاعد شده از کلريد آمونيوم باعث توليد منافذ زيادی می شوند که اين منافذها از به هم چسبیدن آلومينيوم و توده ای شدن آن هنگام چگالش جلوگیری می کند. روابط (۱) تا (۳)، واکنشهای شيميایی انجام گرفته جهت سنتز نیتريد آلومينيوم را نشان می دهد [118-121]:



محصول نهایی واکنشها، (نانو ساختارهای) نیتريد آلومنيوم و گاز كلريد هيدروژن می باشد. این گاز از خروجی کوره وارد سیستم گازشوی شده و از خروجی نهایی حذف می شود تا مانع ورود آن به اتمسفر شود. گاز آمونیاک (NH_3) تولید شده در واکنش (۱) در دمای بالاتر از ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس ناپایدار بوده و به صورت زیر تجزیه می شود:



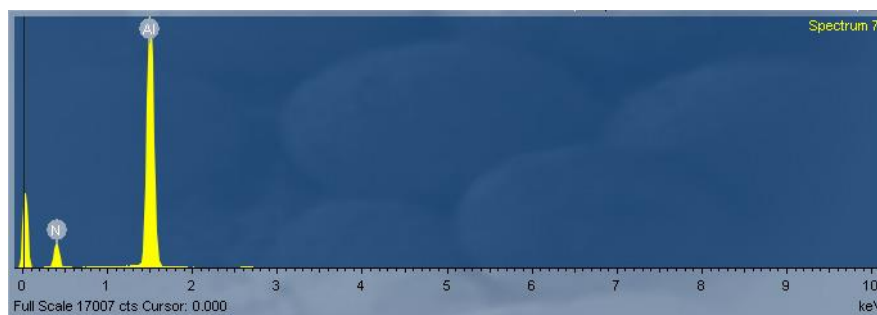
برای رشد نانوساختارهای نیتريد آلومنيوم از طریق نیتراسیون به دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد نیاز است، بنابراین از دیگر کوره موجود در آزمایشگاه حالت جامد دانشگاه صنعتی شاهرود (Carbolite T2F 1800C) که کوره ای سه منطقه ای است و قابلیت رسیدن تا دمای ۱۸۰۰ درجه را نیز دارد استفاده نمودیم. لوله داخلی این کوره از جنس آلومینا می باشد که استحکام دمایی بسیار بالاتری نسبت به لوله کوارتز دارد. رشد نانوساختارهای نیتريد آلومنيوم در دمای 1050°C انجام شد. با توجه به بالا بودن این دما نیاز است اتصالات لوله آلومینا در دو سر آن توسط خنک کننده های تعبیه شده، توسط آب خنک شوند.

از مزایای مهم روش حاضر، عدم نیاز به خلا می باشد، بگونه ای که رشد نانوساختارها در فشار محیط صورت می گیرد. ویفرهای سیلیکونی بریده شده به ابعاد ۱cm در ۱cm به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفته است. زیرلایه ها در حمام التراسونیک شسته و به مدت ۱۰ دقیقه در محلول رقیق شده اسید فلئوریک اچ شیمیایی شده اند. ضمن اینکه دیواره لوله آلومینا نیز مکان مناسبی برای رشد نانوساختارها می باشد.

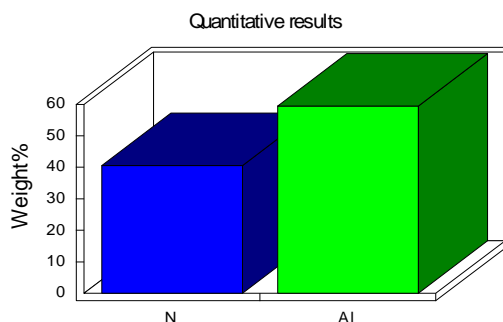
مخلوط پودرهای آلومینیم (۰/۵ گرم با خلوص ۹۹/۹٪) و کلريد آلومنيوم (۰/۵ گرم با خلوص ۹۹/۹٪) به عنوان مواد اولیه این بار در داخل قایقک کوارتز قرار داده می شود. پودر آلومینیم به عنوان منبع تامین آلومینیم ساختار و پودر کلريد آلومنيوم به عنوان واسطه در جهت کاهش دمای رشد استفاده می شود. گازهای حامل و فعال آرگون و نیتروژن به ترتیب به منظور حمل محصولات واکنش به ناحیه سرد و منبع تامین نیتروژن محصول استفاده می شوند. این دو گاز به ترتیب با شارهای

۴۰۰ sccm و ۲۰۰ sccm از یک طرف وارد کوره و از طرف دیگر پس از عبور از گازشوی خارج می شوند. همانطور که در بخش (۲-۳) اشاره شد و سیستم مورد نظر شرح داده شد گازها پس از عبور و واکنش با روغن یا آب داخل گازشوی تسویه شده و وارد محیط می شوند. همانطور که از واکنش (۳) نیز مشخص است، یکی از محصولات این واکنش گاز خورنده و سمی HCl بوده که در آب به راحتی حل شده و تسویه می شود.

لازم به ذکر است لوله آلومینا در برابر شوک حرارتی و افزایش دمای ناگهانی بسیار حساس بوده، بنابراین سرعت افزایش دما را ۱۰ درجه بر دقیقه انتخاب نمودیم که اگرچه باعث افزایش زمان سنتز می شود ولی موجب افزایش طول عمر آن خواهد شد. طیف سنجی آنالیز EDX از این نانوساختارها تشکیل نیتريد آلومینیم بدون هیچگونه ناخالصی را نشان می دهد. علاوه بر این اندازه گیری کمی عناصر آلومینیم و نیتروژن در این ترکیب نسبت جرمی آلومینیم به نیتروژن را ۴۰:۶۰ نشان می دهد. تصاویر آنالیز EDX نانوساختارهای نیتريد آلومینیم و آنالیز کمی آنها به ترتیب در شکل‌های (۳۵a-۳) و (۳۶a-۳) نشان داده شده است.



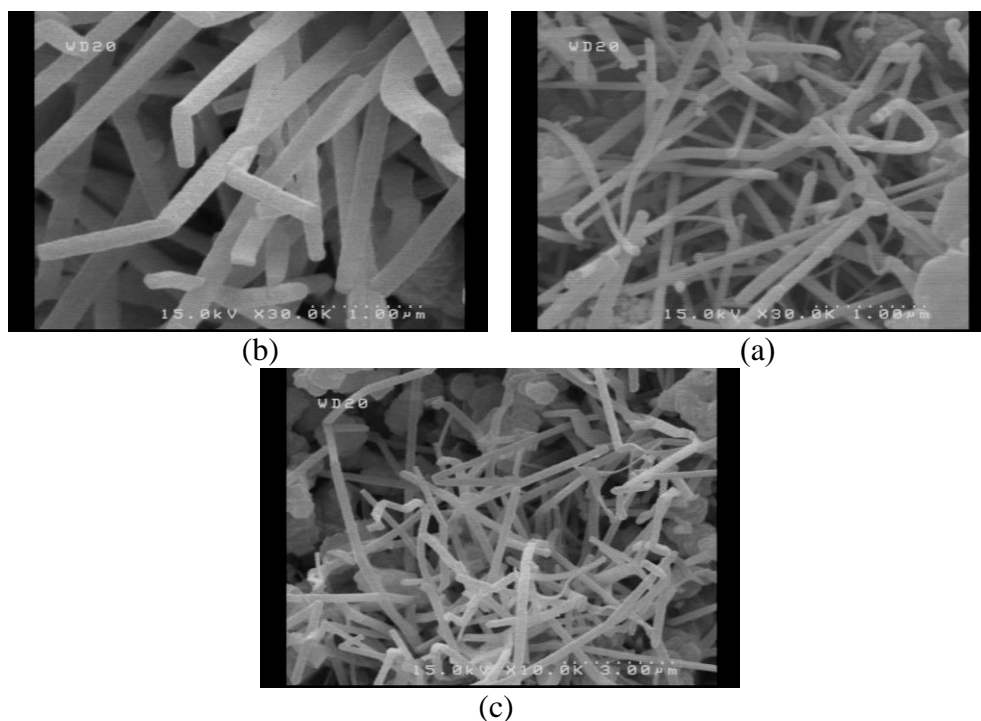
(a)



(b)

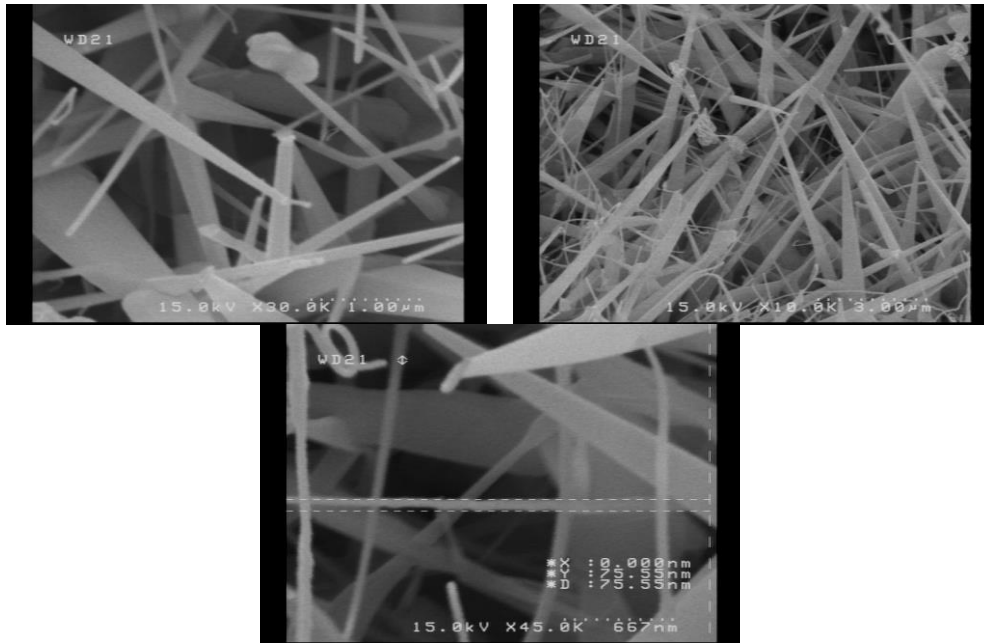
شکل ۳-۳۴ (a) آنالیز EDX نانوسیمهای نیتريد آلومینیم، (b) درصد وزنی از عناصر آلومینیم و نیتروژن در ساختار

نمونه های نیتريد آلومينيم پس از رسيدن كوره به دماي اتاق خارج شدند، با توجه نوع زير لايه و محل قرارگيري آن نسبت به قايقك كوارتز (والبته در منطقه سرد) نانوساختارهاي متفاوتي توليد شده اند. شكل (۳-۳۶) تصاوير SEM اين نانو ساختارها را نشان مي دهد. اين شكل نانوسيمهائي تشكيل شده بر روي ديوار لوله آلومينا و البته در سه محل مختلف را نشان مي دهد. به ترتيب در قسمتهائي (a)، (b) و (c) نانوسيمهائي با قطر ۸۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ نانومتر تشكيل شده است.



شكل ۳-۳۵ تصاوير نانوسيمهائي نيتريد آلومينيم تشكيل شده بر روي ديواره لوله آلومينا

شكل (۳-۳۷) تصاوير SEM نانوساختارهاي تشكيل شده بر روي زيرلايه سيليكوني را نشان مي دهد. تشكيل نانو سوزنهائي از نيتريد آلومينيم در اين تصاوير واضح مي باشد. عرض اين نانو سوزنها هنگام رشد از پايين به بالا کاهش مي يابد. بگونه اي كه در شكل نيز مشخص شده است نانوساختارهايي با قطر ۷۵ نانومتر تا بعضا يك ميكرومتر تشكيل شده است. در فصل بعد در مورد خواص نورگسيلى اين نانو ساختارها توضيح داده مي شود.



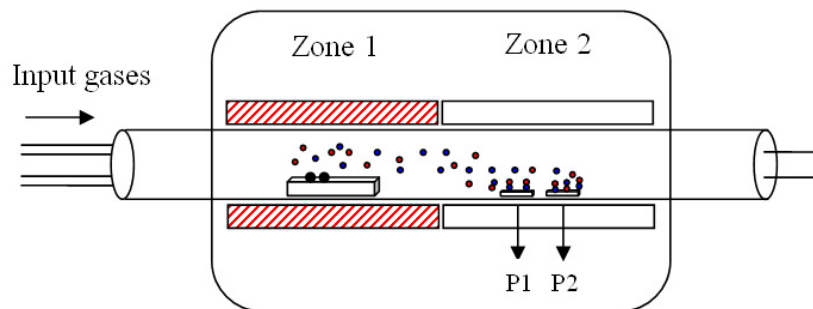
شکل ۳-۳۶ تصاویر نانو سوزنهای نیتريد آلومينيم بر روی زیر لایه ویفر سیلیکونی

۳-۱۱- دی اکسید قلع (SnO_2)

دی اکسید قلع یکی دیگر از نیمه رساناهای با گاف نواری پهن می باشد که در این رساله بررسی شده است. با توجه به خواص نوری و الکتریکی و همچنین روشهای ارزان رشد، این ماده کاربردهای زیادی در ساخت سلولهای خورشیدی [122-123]، ادوات اپتوالکترونیک [124]، سنسورهای گازی [125-127]، ترانزیستورها [128] و فوتو کانداکتورها [129] دارد. امروزه نانوساختارهای یک بعدی این ماده توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [130-133] چراکه خواص منحصر بفرد الکتریکی و شیمیایی چنین نانوساختارهایی با توجه به ابعاد کمتر سبب مشاهده ویژگیهای متمایز از آن ماده می شود.

در این رساله به روش مشابه (سنتز شیمیایی در فاز بخار) به رشد نانوساختارهای دی اکسید قلع پرداخته ایم. نانوسیمها و نانو میله های سنتز شده بوسیله این روش مورد مطالعه ساختاری و اپتیکی قرار گرفته اند. به این منظور مطابق قسمتهای قبل از یک کوره الکتریکی دو منطقه ای افقی استفاده نموده ایم که مناطق گرم و سرد آن را با به ترتیب با نامهای (۱) و (۲) نامگذاری کرده ایم.

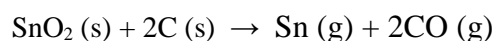
(طرح شماتیکی از آن را می توان در شکل (۳-۳۸) مشاهده نمود.) برای هدفمند کردن فرآیند رشد، اثر پارامترهایی چون دمای سنتز، دمای زیرلایه و نوع زیرلایه را بر شکل و مورفولوژی نانوساختارها بررسی می کنیم.



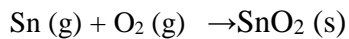
شکل ۳-۳۷ تصویر شماتیک از کوره افقی دو منطقه ای با لوله کوارتز منطقه گرم (zone1) و منطقه سرد (zone2). زیر لایه ها در محل های P1 و P2 به ترتیب بیانگر دمای بالاتر و پایینتر قرار می گیرد.

به این منظور دو منطقه P1 و P2 در شکل (۳-۳۸) را برای بارگذری زیرلایه ها در منطقه سرد انتخاب می کنیم. این دو منطقه که در فاصله ۴۰ و ۶۰ سانتی متری از قایق کوارتز در منطقه (۱) قرار دارد، اختلاف دمایی در حدود ۸۰ درجه سانتی گراد دارند. زیرلایه مختلفی از جمله ویفرهای سیلیکونی (بدون پوشش و یا با پوشش طلا) و ITO در این دو منطقه جایگذاری می شود. گازهای اکسیژن و آرگون مشابه اکسیدروی به عنوان گازهای فعال و حامل استفاده می شوند. مواد اولیه برای سنتز اکسیدقلع توده ای (خلوص ۹۹/۹٪) و پودر گرافیت (خلوص ۹۹/۵٪) با نسبت جرمی ۱:۱ می باشد که در داخل قایق کوارتز جایگذاری می شود.

پودر گرافیت، در این سنتز به عنوان یک ماده واسطه عمل کرده که باعث می شود دمای سنتز را کاهش دهد. در حالت عادی برای رساندن دی اکسید قلع به فاز بخار (Sn(v)) به دماهایی بالاتر از ۱۴۰۰ درجه نیاز می باشد. پودر گرافیت با این ترکیب واکنش داده و منبع مناسبی برای تولید فلز قلع در فاز بخار خواهد بود.



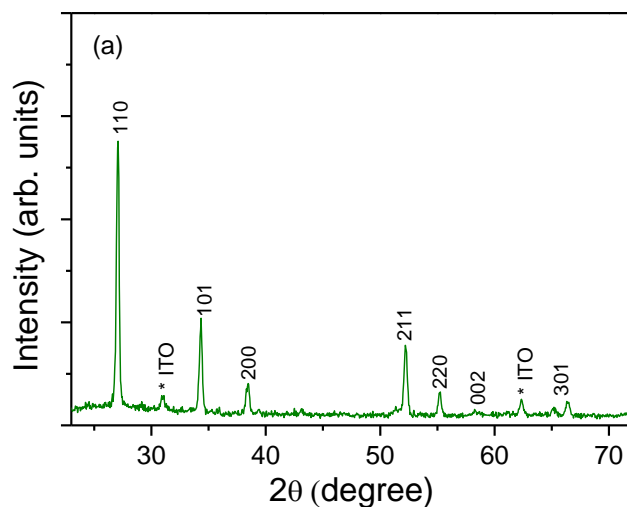
حال Sn(g) در فاز بخار با اکسیژن به عنوان گاز فعال واکنش داده و تولید دی اکسید قلع می نماید.



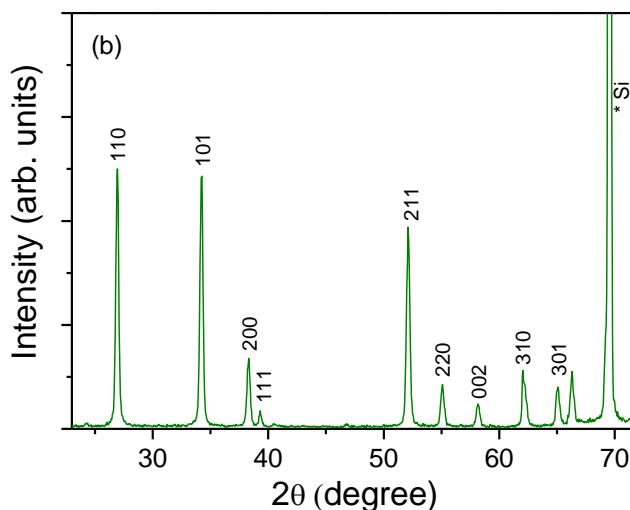
مشابه قسمتهای قبل، پس از بارگذاری زیرلایه های سیلیکونی و ITO، کوره را با پمپ خلا چرخشی از اکسیژن محیط خالی می کنیم و پس از چندبار عبور گاز آرگون، دمای کوره را با گامهای $15^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای سنتز می رسانیم و سیستم به مدت یک ساعت برای تمامی نمونه ها در این دما باقی می ماند. دو دمای متفاوت (950°C و 1050°C) را برای بررسی دمای رشد انتخاب نموده ایم. کمترین دمای ممکنه برای سنتز نانوساختارهای دی اکسیدقلع 950°C اندازه گیری شد که دمای نسبتا بالایی است و می تواند از معایب این روش تلقی شود.

۳-۱۱-۱- بررسی اثر دمای رشد و دمای زیرلایه

دو نوع زیر لایه ویفر سیلیکونی و ITO جهت سنتز نانوساختارها استفاده شد. لایه های تشکیل شده بر روی زیرلایه سیلیکونی بدون پوشش کیفیت چندان مناسبی نداشته و عموما میکروساختارهایی بدون جهت گیری و مورفولوژی خاصی بر روی آن تشکیل شد. اگرچه طیف پراش پرتو ایکس برای هر دو نمونه تشکیل ساختار دی اکسید روی را بدون هیچگونه پیک ناخالصی (از جمله کربن، دی اکسید کربن و یا فلز روی) نشان می دهد. تنها تعدادی پیکهای مربوط به زیرلایه در این طیفها مشاهده می شود. تصاویر طیفهای XRD این ساختارها بر روی زیرلایه های ITO و ویفر سیلیکونی به ترتیب در شکل‌های (۳-۳۹) و (۳-۴۰) مشاهده می شود. در این دو تصویر پیکهایی مربوط به ITO و سیلیکون مشاهده می شود که علت آن می تواند کم بودن ضخامت لایه نازک روی آن باشد. هر چند این پیکها را عموما می توان با تکنیکهایی خاصی از جمله کوچک نمودن گامها در زمان طیف سنجی حذف نمود.



شکل ۳-۳۸ طیف پراش پرتو ایکس نمونه های دی اکسید قلع روی زیر لایه ITO



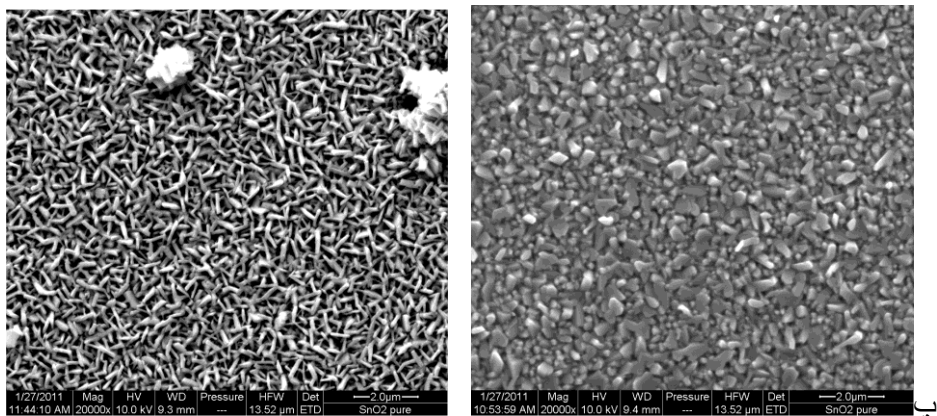
شکل ۳-۳۹ طیف پراش پرتو ایکس نمونه های دی اکسید قلع روی زیر لایه سیلیکون

زیر لایه های ITO را که قبلا در حمام التراسونیک توسط اتانول و آب مقطر شستشو داده شده اند را خشک نموده و در داخل نقاط p1 و p2 از منطقه سرد کوره قرار می دهیم. یکبار آزمایش را با دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و بار دیگر با دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد تکرار می کنیم. شرایط رشد مربوط به این نمونه ها در جدول (۳-۷) خلاصه شده است.

جدول (۳-۷) شرایط رشد نمونه های دی اکسید قلع بر روی ITO به منظور بررسی اثر دمای رشد و دمای زیر لایه

| شماره نمونه | نوع ماده اولیه | دمای نهایی سنتز (°C) | نوع زیرلایه- محل قرارگیری | شماره شکل |
|-------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|-----------|
| ۲۱ | پودر اکسید قلع و گرافیت | ۹۵۰ | ITO- نقطه p1 | a (۴۱-۳) |
| ۲۲ | پودر اکسید قلع و گرافیت | ۹۵۰ | ITO- نقطه p2 | b (۴۱-۳) |
| ۲۳ | پودر اکسید قلع و گرافیت | 1050 | ITO- نقطه p1 | a (۴۲-۳) |
| ۲۴ | پودر اکسید قلع و گرافیت | 1050 | ITO- نقطه p2 | b (۴۲-۳) |

تصاویر SEM نانوساختارهای رشد داده شده در دمای سنتز ۹۵۰ °C در شکل (۳-۴۱) نشان داده شده است. در شکل (a) ساختار چندوجهی دی اکسید قلع که مربوط به زیرلایه های قرار گرفته در نقطه p1 و شکل (b) ساختار نانومیله هایی که مربوط به زیرلایه های قرار گرفته در نقطه p1 را نشان می دهد. این نانومیله ها قطری برابر ۱۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر و طولی در حدود ۱ میکرومتر دارند که با جهت گیریهای متفاوتی بر روی زیر لایه ITO تشکیل شده اند. این موضوع نشان می دهد، هرچه دمای منطقه ای که زیر لایه در آن قرار دارد بیشتر باشد (p1) سبب تشکیل ساختارهای سه بعدی شکل می شود، چراکه در این حالت بخارات بر روی زیرلایه به حالت اشباع رسیده و مراکز رشد بیشتری در فواصل کمتر روی زیر لایه ایجاد می شود. بنابراین هرچه این مناطق در منطقه سرد کوره به زیرلایه قایق کوارتز نزدیکتر باشد، عملاً نانو ساختاری مشاهده نشده و ماده رفته رفته فرم بالک پیدا می کند.



(b)

(a)

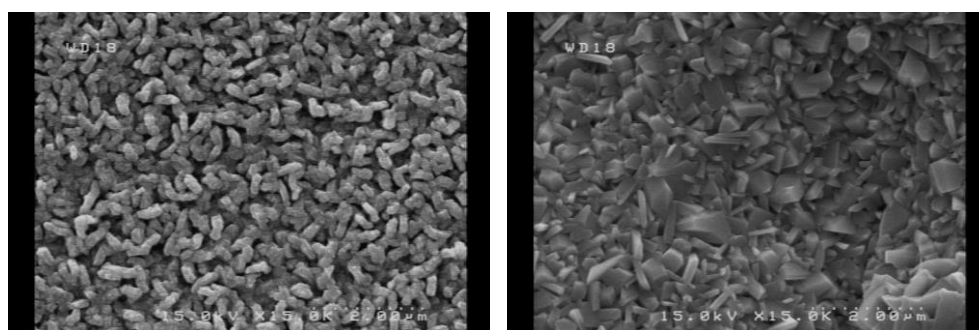
شکل ۳-۴۰ تصاویر SEM نانوساختارهای دی اکسیدقلع رشد داده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد در

(a) نقطه p1 و (b) نقطه p2

با همین شرایط نمونه های دیگری (۲۳ و ۲۴) در دمای ۱۰۵۰ °C رشد داده شد و مشابه

نمونه های قبلی ساختار چندوجهی و نانوساختارهای یک بعدی اینبار با قطر بیشتر نسبت به نمونه

های (۲۱ و ۲۲) تشکیل شد. شکل (۳-۴۱) تاییدی مجدد بر نتایج قسمت قبل است.



(b)

(a)

شکل ۳-۴۱ تصاویر SEM نانوساختارهای دی اکسیدقلع رشد داده شده در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد در

(a) نقطه p1 و (b) نقطه p2

۳-۱۱-۲- بررسی اثر کاتالیست بر روی زیرلایه

همانگونه که گفتیم، لایه های مناسبی بر روی زیرلایه های سیلیکونی بدون پوشش تشکیل

نشد که این امر باعث شد تا به بررسی اثر پوشش طلا (به عنوان کاتالیست در فرآیند VLS) روی

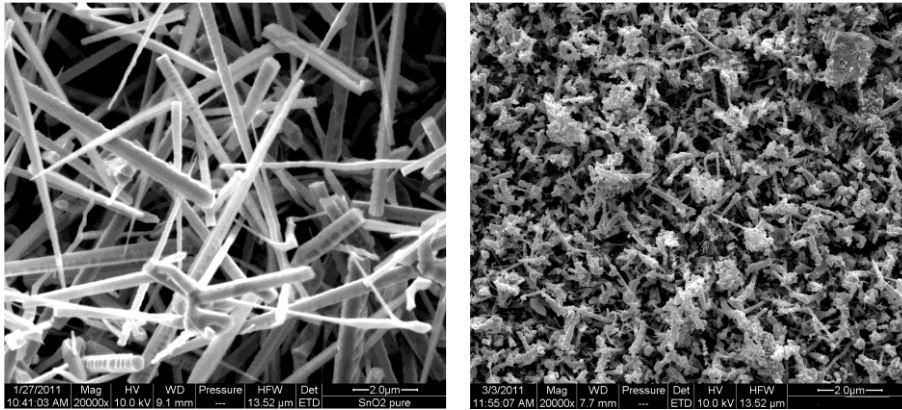
ویفرهای سیلیکونی بر ساختار و مورفولوژی این نانوساختارها بپردازیم. به این منظور زیرلایه ها پس

از شستشو با لایه نازک از طلا به ضخامت ۱۰ و ۵۰ نانومتر پوشش داده شدند و آنها را در منطقه p۲ (که در بخش قبل دیدیم که ساختارهای مناسبتری تشکیل شدند) جایگذاری کرده و آزمایش را تکرار می کنیم. شرایط رشد این نمونه ها در جدول (۳-۸) خلاصه شده است.

جدول (۳-۸) شرایط رشد نمونه های دی اکسیدقلع به منظور بررسی اثر کاتالیست روی زیر لایه سیلیکونی

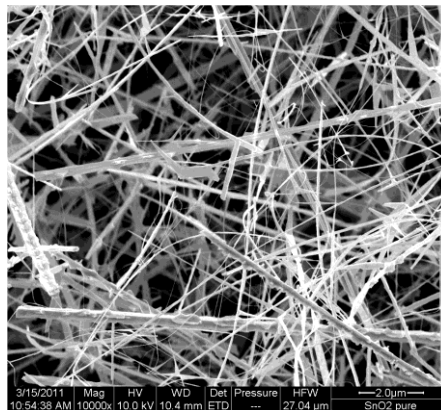
| شماره نمونه | نوع ماده اولیه | دمای نهایی سنتز (°C) | نوع زیر لایه - کاتالیست | شماره شکل |
|-------------|------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| ۲۵ | پودر اکسیدقلع و گرافیت | ۹۵۰ | ویفر سیلیکون - بدون پوشش | a (۳-۴۳) |
| ۲۶ | پودر اکسیدقلع و گرافیت | ۹۵۰ | ویفر سیلیکون - طلا به ضخامت ۵۰nm | b (۳-۴۳) |
| ۲۷ | پودر اکسیدقلع و گرافیت | ۹۵۰ | ویفر سیلیکون - طلا به ضخامت ۱۰nm | c (۳-۴۳) |

شکل (۳-۴۳a) مورفولوژی ساختارهای تشکیل شده بر روی سیلیکون بدون پوشش طلا را نشان می دهد که بیانگر میکروساختارهایی نامنظم بر روی زیر لایه می باشد. تصاویر (۳-۴۳b) و (۳-۴۳c) به ترتیب مربوط به زیر لایه های با پوشش ۵۰ نانومتر (نمونه ۲۶) و ۱۰ نانومتر (نمونه ۲۷) طلا می باشد. واضح است که قطر نانوسیمهای تشکیل شده در نمونه (۲۷) به مراتب کمتر از نمونه (۲۶) می باشد. علت این امر را می توان به تشکیل مراکز کوچکتر جوانه زنی در فرآیند VLS نسبت داد.



(b)

(a)



(c)

شکل ۳-۴۲ تصاویر SEM نانوساختارهای دی اکسیدقلع رشد داده شده بر روی زیر لایه (a) ویفر سیلیکونی، (b)

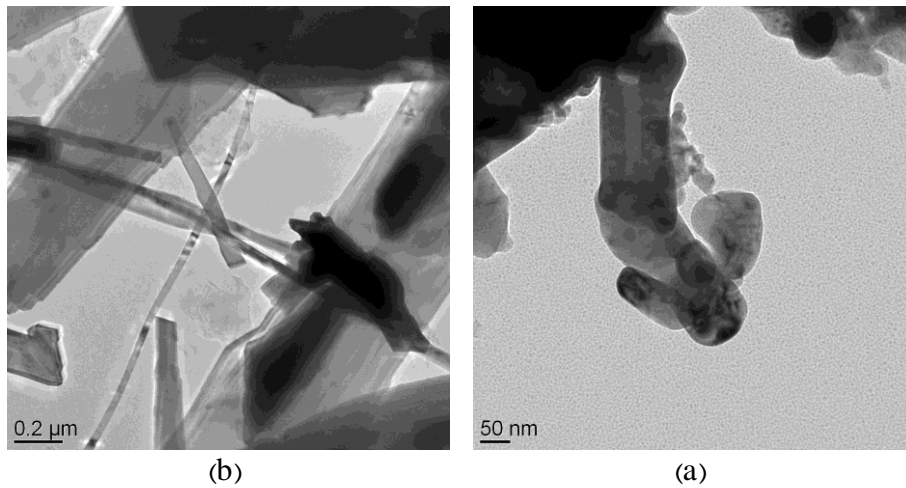
ویفر سیلیکونی با پوشش ۵۰ نانومتری طلا و (c) ویفر سیلیکونی با پوشش ۱۰ نانومتری طلا

به منظور مطالعه ساختاری دقیق تر از این نانوساختارها از میکروسکوپ TEM استفاده

نمودیم. شکل (۳-۴۴a) نانومیله هایی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه ITO و شکل (۳-

۴۴a) نانوسیمهای با قطر ۳۰ تا ۵۰ نانومتر بر روی ویفر سیلیکونی با پوشش طلا را نشان می دهد.

تصاویر TEM توسط میکروسکوپ الکترونی آزمایشگاه انسیتو مواد نو در آلمان تهیه شده است.



شکل ۳-۴۳ تصاویر TEM نانوساختارهای دی اکسیدقلع رشد داده شده بر روی زیر لایه (a) ITO، (b) ویفر

سیلیکونی با پوشش ۱۰ نانومتری طلا

فصل چهارم

خواص نورگسیلی

نانوساختارهای نیمه رسانا با گاف نورای پهن

یکی از راه‌های اصلی برای مطالعه و تعیین مشخصات نانوساختارها استفاده از روش‌های طیف سنجی است. این فصل را با توضیحات مقدماتی راجع به ماهیت طیف سنجی آغاز می‌کنیم و سپس به معرفی طیف سنجی فتولومینسانس و خواص نورگسیلی نانوساختارهای سنتز شده می‌پردازیم. پس از آن به بررسی اثراتی همچون ساختار و ناخالصی بر روی نانوساختارهای موجود می‌پردازیم. در این فصل خواص نورگسیلی نانوساختارهای اکسید روی به تفصیل شرح داده شده است و برای دی اکسید قلع و نیتريد آلومینیم نیز در برخی از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۲- طیف سنجی اپتیکی

انواع گوناگونی از طیف سنجی اپتیکی برای مشخصه‌یابی مواد وجود دارد. برای پرتو نور تابیده بر یک سطح سه حالت امکان پذیر است، نور یا تابش فرودی بر یک ماده با شدت I می‌تواند به وسیله آن ماده عبور داده (I_T)، جذب (I_A) یا بازتابیده (I_R) شود؛ این سه شدت با رابطه پایستگی شدت به هم مرتبطند:

$$I = I_T + I_A + I_R \quad (1-4)$$

نور ورودی یا فرودی I با تغییر تدریجی بسامد $\omega = 2\pi\nu$ یا طول موج آن λ مشخص می‌شود؛ رابطه λ با ν به صورت $\lambda\nu = c$ است که c سرعت نور و تقریباً برابر 3×10^8 متر بر ثانیه می‌باشد. در یک حالت نوعی، فوتون یا «ذره» نور فرودی با انرژی $E = h\nu$ ، گذاری از حالت انرژی پایین‌تر به حالت انرژی بالاتر را به یک الکترون القاء می‌کند و در نتیجه نور جذب می‌شود. در طیف سنجی عبوری، سیگنال بازتابی نادیده گرفته می‌شود و جذب به وسیله کاهش در شدت I_T و به صورت تابعی از بسامد (ω یا λ) مشخص می‌شود. از طرفی در طیف سنجی بازتابی عبور نادیده گرفته می‌شود و جذب از تغییر شدت I_R در نور بازتابی تعیین می‌شود. اولی برای نمونه‌های شفاف و دومی

برای نمونه‌های کدر استفاده می‌شود. بنابراین می‌توان طیف سنجی را با تغییر تدریجی E ، ω یا λ باریکه نور ورودی انجام داد و اثر آن را بر I_T (یا I_R) که دامنه ثابت شده در طی روبش است، اندازه گیری کرد. چیدمانهای پیشرفته‌تر، از آشکارسازهای نیمه رسانا به منظور آشکارسازی نور استفاده می‌کنند. این دستگاه‌ها آرایه‌هایی از ترانزیستورهای نیمه رسانا- اکسید- فلز هستند که از یک لایه سیلیکونی نوع p، یک لایه اکسید سیلیکون و یک صفحه‌ی فلزی تشکیل شده‌اند. فوتون‌های فرودی حامل‌های اقلیت را تولید می‌کنند؛ جریان حاصل با شدت نور و زمان برتوگیری متناسب است. این دستگاه‌ها تغییرات پیوسته سریعی در محدوده طول موج ایجاد می‌کنند و با اتصال به پردازشگر رایانه، در زمان نسبتاً کوتاهی قادر به ثبت طیف کامل هستند.

نوع دیگری از طیف سنجی، «طیف سنجی گسیلی» است. فوتون فرودی $h\nu$ ، الکترونی را از حالت پایه‌اش E_{gnd} به یک تراز انرژی برانگیخته E_{exc} بالا می‌برد؛ پس از آن، الکترون بدون تابش یک حالت انرژی میانی گذار می‌کند؛ سپس، آن الکترون به تراز حالت پایه‌اش بر می‌گردد و در این فرایند یک فوتون $\hbar\omega_{\text{lum}}$ گسیل می‌شود که قابل آشکارسازی است.

اگر گسیل فوراً اتفاق بیافتد، آن را «فلورسانس^۱» می‌نامند و اگر در نتیجه طول عمر محدود حالت نیمه پایدار میانی، تأخیر داشته باشد «فسفرسانس^۲» نامیده می‌شود. هر دو نوع شکل گسیل را «لومینسانس^۳» می‌نامند و کل فرایند جذب نور و در ادامه آن گسیل، «گسیل فوتونی» نامیده می‌شود. می‌توان طیف سنجی گسیلی را به کمک تغییر بسامد نور برانگیزنده فرودی یا مطالعه توزیع بسامد نور گسیلی و یا ترکیب هر دو روش بررسی کرد. طیف‌های لومینسانس برای همه این گسیل‌ها بررسی خواهد شد. همچنین می‌توان گسیل نور را با گرم کردن تدریجی به نمونه القاء کرد.

¹ Fluorescence

² Phosphorescence

³ Luminescence

ترمولومینسانس^۱ حاصل، خودش را با گسیل نور در یک محدوده دمایی مشخص آشکار می‌کند. این گسیل، «قله تابناکی» نامیده می‌شود.

در این فصل بررسی‌های انجام شده روی نانومواد با استفاده از روش‌های طیف سنجی فتولومینسانس^۲ و در ناحیه‌های طول موج‌های λ از ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر انجام شده است.

۴-۳- طیف سنجی نیمه رساناها؛ اکسیتون‌ها^۳

مطالبی که در مورد طیف سنجی بیان کردیم نگرشی کلی است و برای همه نوع طیف سنجی از فرابنفش تا مرئی، رامان، و فروسرخ به کار می‌رود. نیمه رساناها به وسیله ماهیت و سازوکار فرایندهایی که موجب جذب یا گسیل نور می‌شود، قابل تمایزند. نور فرودی با انرژی‌های فوتونی کمتر از انرژی گاف نواری E_g بدون جذب از نمونه عبور می‌کند؛ فوتون‌هایی با انرژی بالاتر می‌توانند الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار هدایت بالا ببرند و در نوار ظرفیت حفره‌هایی به جا گذراند و شروع جذب در لبه گاف نواری که در آنجا انرژی فوتون $h\nu$ با E_g برابر است، اتفاق می‌افتد.

عامل مهم دیگر سهمیم در طیف سنجی نیمه رساناها، اکسیتون‌های با قدرت پیوندی ضعیف است که «اکسیتون‌های مات-وانی‌یر» نام دارند. این نوع اکسیتون، حالت مقید یک الکترون از نوار هدایت و یک حفره از نوار ظرفیت است که به وسیله جاذبه کولنی جذب یکدیگر شده‌اند و دارای ترازهای انرژی یک سامانه اتم هیدروژن مانند یعنی «سری‌های ریدبرگ» می‌باشند.

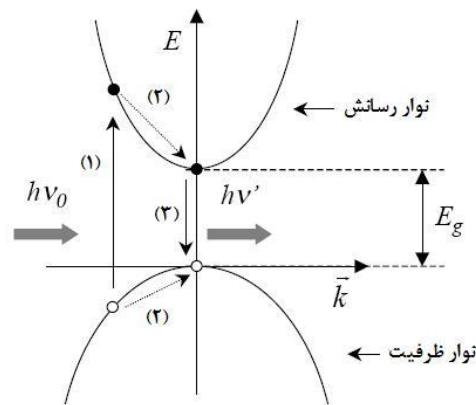
هرگاه نیمه رسانا برانگیخته شود به طوری که در آن زوج الکترون و حفره بوجود آید پس از مدت کوتاهی آنها با یکدیگر بازترکیب می‌نمایند که این بازترکیب به دوصورت تابشی و غیر تابشی صورت می‌گیرد که فرایند بازترکیب غیرتابشی با کمک فونون‌ها انجام می‌گیرد (شکل (۴-۱)). در

¹ Thermo-luminescence

² Photoluminescence

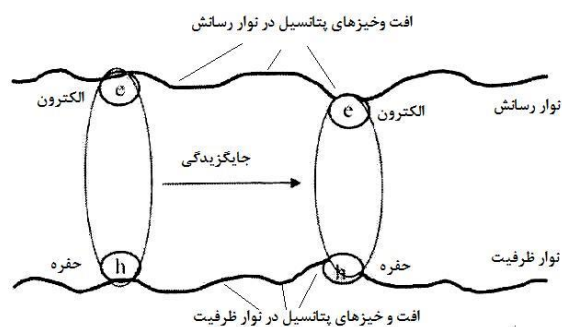
³ Excitons

اغلب نیمه رساناهای نیتروژندار در دمای پایین زوج الکترون و حفره قبل از بازترکیب از طریق برهمکنش کولنی تشکیل شبه ذره ای به نام اکسیتون می دهند که خطوط جذبی آن دارای انرژی کمتر از گاف نواری نیمه رسانا بوده که بخشی از این تفاوت انرژی مربوط به انرژی بستگی اکسیتون می باشد. اکسیتونها می توانند به صورت اکسیتونهای آزاد، مقید و جایگزیده باشند.



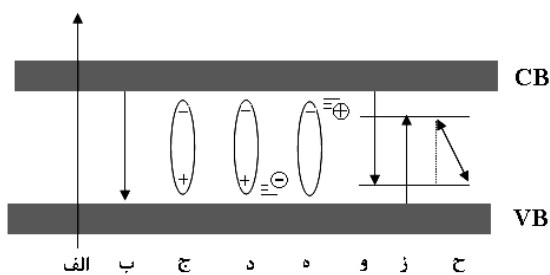
شکل ۴-۱ طرحواره از فرایندهای تولید فتولومینسانس. (۱) تحریک شدن نمونه با کمک نور (۲) ریلکس شدن با کمک فرایندهای غیر تابشی (۳) بازترکیب الکترون و حفره و گسیل نور (فتولومینسانس).

اکسیتونهای آزاد ، می توانند آزادانه در بلور حرکت نمایند. در یک بلور نیمه رسانای آلایش یافته، اتمهای دهنده و پذیرنده باعث جذب اکسیتونها شده و این امر موجب تشکیل اکسیتونهای مقید می گردد. انرژی اکسیتون مقید به اندازه انرژی پیوند به ناخالصی از انرژی اکسیتون آزاد کمتر است. انرژی پیوندی اکسیتون مقید در حدود چند meV بوده و بنابراین این اکسیتونها در دماهای پایین قابل مشاهده می باشند. در طیف جذبی، اکسیتونهای مقید دارای قله تیزی نسبت به اکسیتونهای آزاد بوده و در انرژی پایین تری نسبت به آنها ظاهر می گردند. اکسیتونها می توانند در افت و خیزهای پتانسیل ناشی از ناهمواریها فصل مشترک چاه و سد ، نواقص شبکه ، توزیع نایکخواخت عنصر تشکیل دهنده لایه و تغییرات موضعی میدانهای قطبشی به تله بیفتند و تشکیل اکسیتونهای جایگزیده دهند. (شکل (۴-۲))



شکل ۴-۲ جایگزینی اکسیژن‌ها در افت و خیزهای پتانسیل.

فرایندهای بازترکیب تابشی شامل گذار نوار به نوار، اکسیژن آزاد، اکسیژن مقید به پذیرنده و اکسیژن مقید به دهنده، الکترون آزاد با حفره مقید به پذیرنده، الکترون مقید به دهنده با حفره آزاد و الکترون مقید به دهنده و حفره مقید به پذیرنده می‌باشند که در شکل (۳-۴) آمده است. همانطوری که اشاره شد در فرایند بازترکیب تابشی، بعد از خلق جفت الکترون و حفره بوسیله برانگیختگی نوری یا دیگر برانگیختگی‌ها، آنها بواسطه ریلکس شدن حامل، تشکیل اکسیژن داده و بواسطه بازترکیب شدن همراه با تولید نور به تعادل حرارتی می‌رسند.



شکل ۳-۴ فرایندهای بازترکیب نوری: الف- برانگیختگی ب- گذار نوار به نوار ج- اکسیژن آزاد د- اکسیژن مقید به پذیرنده ه- اکسیژن مقید به دهنده و- الکترون آزاد با حفره مقید به پذیرنده ز- حفره آزاد با الکترون مقید به دهنده و ح- الکترون مقید به دهنده و حفره مقید به پذیرنده.

۴-۴- فوتولومینسانس

روش برانگیختگی فوتولومینسانس (PL) به شیوه‌ای متعارف برای به دست آوردن اطلاعاتی راجع به ماهیت نانو ساختارهاست. اطلاعات طیف لومینسانس در مواد حجیم اغلب همانند یک طیف جذبی مستقیم متعارف است، در نتیجه مطالعه‌ی جزئیات آن مزایای کمی دارد. بالا بودن انرژی‌های برانگیختگی فوتون به هر میزان بیشتر از گاف نواری می‌تواند مؤثرترین راه برای مطالعه‌ی لومینسانس مواد حجیم باشد، اما محققان دریافته‌اند که در نانو ساختارها، بازده لومینسانس به جهت کاهش ابعاد و افزایش نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد. در روش فوتولومینسانس، طول موج نور برانگیخته کننده دارای انرژی بیشتر از گاف نواری بوده و گسیل در یک محدوده‌ی طیفی بسیار باریک ثبت می‌شود.

در ادامه طیف‌های گسیلی نانو ساختارهای ZnO، SnO₂ و AlN در دمای اتاق که با استفاده از لیزر هلیم- کادمیوم برانگیخته شده اند مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که در ادامه در مورد گسیلهای گوناگونی از جمله گذارهای لبه به لبه و گذارهای ترازهای عمیق تر عامل گسیلهای نوری مناسب در دمای اتاق می باشد. عامل ایجاد چنین گسیلهایی ناخالصی ها، حالت‌های سطحی و ترازهای ایجاد شده مابین گاف نواری است.

به عنوان یک اثر مهم در نانو سیمها و نانو ساختارهای مورد مطالعه، خواص سطحی است. هرچه ابعاد نانو ساختارها کوچکتر می‌شود، تعداد اتم‌های روی سطح به کسر قابل توجهی از تعداد کل اتم‌ها می‌رسد. برای مثال، ۲۸ درصد از ۲۸۶۹ اتم یک نانوذره FCC با قطر ۵/۷ نانومتر و ۶۳ درصد از ۱۴۷ اتم یک نانوذره کوچکتر ۲/۱ نانومتری، روی سطح قرار دارند. نامنظمی‌های توپولوژی سطح می‌تواند در طی برانگیختگی اپتیکی، تله‌های الکترونی و حفره‌ای تولید کند. وجود جفت‌های الکترون- حفره به تله افتاده، جذب اکسیژن را از بین می‌برد؛ اما هنگامی که جفت‌های الکترون- حفره به تله افتاده واپاشی می‌کنند این جذب بازبایی می‌شود.

۴-۵- بررسی خواص فتولومینسانس اکسید روی

اکسید روی ماده‌ای نیمه رسانا با گاف انرژی وسیع است که کاربردهای بی شماری همچون مقاومت‌های نیمه هادی و ادوات نورگسیل از جمله دیودهای ساطع کننده نور UV و ترانزیستورهای شفاف با تأثیر میدانی دارد. عمده این کاربردها به ناخالصی و نواقصی موجود در اکسید روی بستگی دارند یا از آن تأثیر می‌پذیرند. در این رساله، اثر ناخالصی‌هایی همچون مس و آهن را مورد بررسی قرار خواهیم داد. در میان نواقصی اکسید رویی بر نواقص درون شبکه‌ای اتمهای روی، حفره‌های خالی اتم روی، حفره‌های خالی اتم اکسیژن، و کمپلکس‌های هر یک از آنها نقش مهمی در خواص فتولومینسانس اکسید روی دارد. تکنیک‌های تجربی که در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرند عبارتند از اندازه گیری فتولومینانس در دمای اتاق، زیرا آنها به تنهایی می‌توانند نور گسیلی مرئی و فرابنفش را در این دما تولید کنند.

اکسید روی در دمای اتاق، گاف انرژی مستقیمی با مقدار $3/37$ الکترون ولت و انرژی اکسیتونی بالا با اندازه 60 میلی الکترون ولت را ارائه می‌دهد. این انرژی بالای پیوند اکسیتونی که بسیار بزرگ‌تر از انرژی پیوند اکسیتونی نیتريد گالیم (25 میلی الکترون ولت) است. و انرژی گرمایی 26 میلی الکترون ولت در دمای اتاق، می‌تواند تحت انرژی برانگیختگی کم و در دمای اتاق، نشر اکسیتونی مؤثری را تضمین نماید. در نتیجه، اکسید روی به عنوان ماده‌ای فوتونی و نوید بخش در محدوده نور آبی- ماوراء بنفش شناخته می‌شود.

طیف PL نانو ساختارهای اکسید روی با یک اسپکترومتر Ocean Optics با استفاده از لیزر هلیوم-کادمیوم با طول موج برانگیختگی 325 نانومتر در دمای اتاق اندازه گیری شدند. عمده مقالات و گزارشات ارائه شده در زمینه طیف سنجی فتولومینسانس نانو ساختارهای اکسید روی نشان دهنده سه گسیل قوی، شامل یک نشر قوی UV در حدود 386 نانومتر و یک نوار در طول موجهای آبی ($480-440$ نانومتر) و یک نوار تقریباً قوی سبز ($580-510$ نانومتر) مشاهده شدند. انتشار UV باید در نشر لبه مجاور پیوند اکسید روی شرکت داده شود. گفته شده است که نشر سبز مربوط به

فضاهای خالی اکسیژن یونیزه شده در اکسید روی می‌باشد و از ترکیب مجدد یک حفره تولید شده نوری با حالت بار یونیزه شده این فضای خالی (که در واقع یک نقص است) حاصل می‌گردد. شدت بیشتر لومینانس سبز، نشان می‌دهد که فضاهای خالی اکسیژن در نانوساختارهای یک و دوبعدی اکسید روی که به خوبی آرایش یافته‌اند، غلظت بسیار بیشتری دارند. مشاهده انتشار آبی رنگ (۴۸۰-۴۴۰ نانومتر) فیلم اکسید روی نیز هم با استفاده از پدیده فوتولومینانس و هم با استفاده از کاتدولومینانس گزارش شده است.

۴-۵-۱- اثر ساختار و ابعاد بر خواص نورگسیلی اکسید روی

در این قسمت اثر خواص ساختاری، نانوساختارهای اکسیدروی بر طیف PL آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همانطور که انتظار می‌رفت، سه پیک اصلی در ای طیف مشاهده می‌شود که یکی از آنها در ناحیه UV (۳۸۰ نانومتر) و دو پیک دیگر که پهنای بیشتری هم دارند، در ۴۸۵ و ۵۳۰ نانومتری یعنی در محدوده طول موجهای سبز-آبی و سبز قرار دارد.

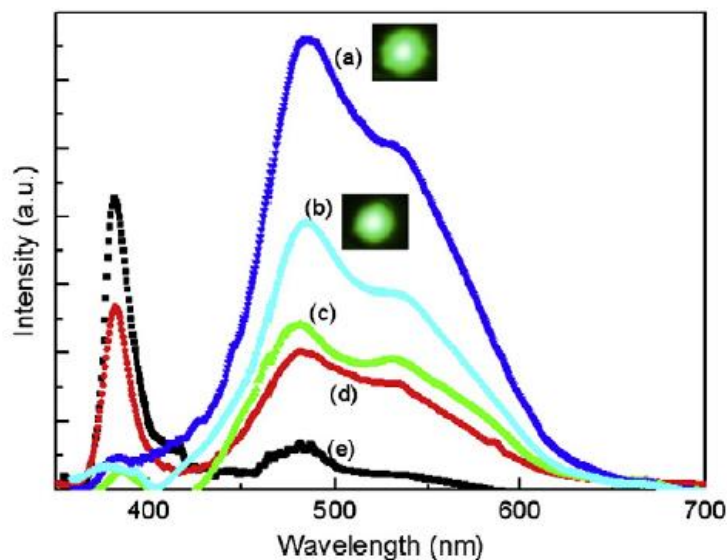
منشا نورگسیلی در ناحیه UV برای اکسید روی مربوط به گذارهای نزدیک لبه^۱ رسانش و ظرفیت می‌باشد که در مقالات بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. این گذار از مرتبه انرژی در حدود گاف نواری اکسید روی می‌باشد [134-135].

دیگر تابش غالب مشاهده شده، گسیل سبز رنگ می‌باشد که از دیگر گسیلهای مهم این نانوساختار می‌باشد که مربوط به نواقص شبکه ای اکسیژن و کمپلکسهای گیرنده-پذیرنده می‌باشد که عموماً در سطح نانوساختار ظاهر می‌شود. از آنجاییکه کاهش ابعاد نانوساختارها به یک یا دوبعد، نسبت سطح به حجم و خواص سطحی نانوساختارها افزایش می‌یابد، انتظار می‌رود هرچه این نسبت

¹ Near band emissions

بیشتر باشد گسیلهای قوی تری را نیز شاهد باشیم. طیف گسیلی نانوساختارهای سنتز شده نمونه

های (۴-۱) تا (۶) که در شکل (۴-۴) چنین ویژگیهایی را دارا می باشد [136-138].



شکل ۴-۴ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی که در شرایط مختلف شرح داده شده در فصل قبل رشد داده شده اند. (a) نمونه شماره (۱)، (b) نمونه شماره (۳)، (c) نمونه شماره (۴)، (d) نمونه شماره (۲) و (e) نمونه شماره (۶).

نتایج حاصله از نمودار فوق به شرح زیر است:

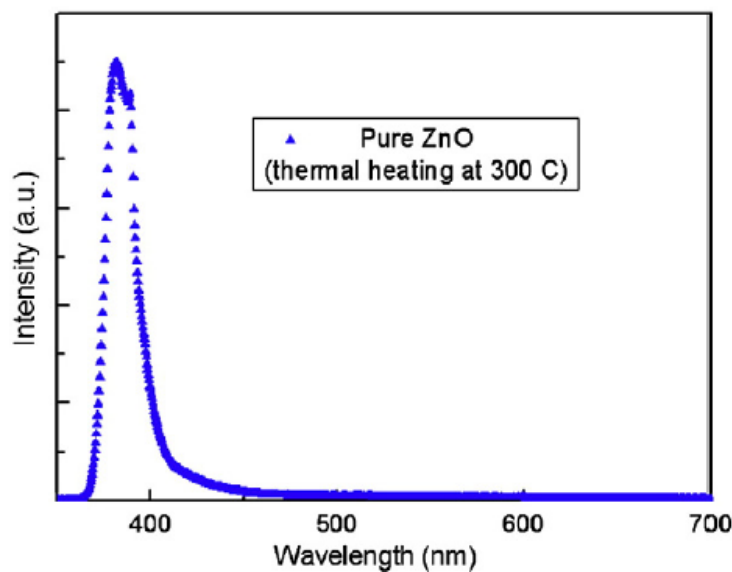
- شدت گسیل UV به ابعاد نانوساختارها وابسته است. این گسیل برای ساختارهای با ابعاد بزرگتر که در دماهای بالاتر تشکیل شده است، قوی تر می باشد.
- کوچکتر از ابعاد مشخصی که به نوع و شرایط رشد وابسته است، شدت نور گسیلی به شدت به خواص سطحی ارتباط پیدا می کند و گسیلهای عمق زیاد^۱ در گاف نواری در این حالت برای نانوساختارهای کوچکتر مشاهده می شود که مربوط به خواص سطحی آنهاست. با کاهش ابعاد نانوساختارها، تابش سبز-آبی در مقایسه با گسیل UV افزایش می یابد. همانگونه که اشاره شد منشا این گسیل وجود ناخالصیهای اکسیژن در نانوساختار می باشد. چنین نواقصی در سطح نانوساختارها بیشتر هستند و از آنجاییکه نسبت سطح به حجم با

^۱ Deep-level

کاهش ابعاد بیشتر می شود، میزان تهی جاهای اکسیژن افزایش یافته و شدت نورگسیلی بیشتر می شود. بگونه ای که حتی در دمای اتاق نیز نور گسیلی قابل مشاهده است. این پدیده و نورگسیلی در شکل (۴-۴) برای دونمونه (۲) و (۶) قابل مشاهده است [139-140].

۴-۵-۲- اثر عملیات حرارتی بر خواص نورگسیلی نانو ساختارهای اکسید روی

از نتایج مهم قابل توجه در این قسمت افزایش گسیل UV پس از عملیات حرارتی است. در این قسمت نمونه های مناسب تر به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی داده شوند. در اثر این اقدام گسیل سبز-آبی کاملاً از طیف حذف شده و تنها گسیل UV که مربوط به لبه نواری است، مشاهده می شود. علت این پدیده می تواند، کاهش تهی جاهای اکسیژن در اثر عملیات حرارتی باشد [141].



شکل ۴-۵-۲ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی پس از عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰ درجه و حذف

پیک سبز-آبی

۴-۵-۳- اثر ناخالصی بر خواص نورگسیلی اکسید روی

به منظور تحقیق در مورد اثر ناخالصی بر روی گسیل فوتولومینسانس [142]، در هنگام رشد از ترکیبات آهن، مس، قلع و آلومینیم استفاده شده است. در این میان قلع و آلومینیم اثر چندانی در طیف فوتولومینسانس نداشته و تنها به اثر مس و آهن می پردازیم. همانگونه که در فصل قبل اشاره شد یافتن ترکیبی مناسب از مس و آهن از موارد مهم می باشد، چراکه با این ترکیبات می بایست در دمای سنتز قابلیت تبدیل به فاز بخار را داشته باشند. با توجه به این موضوع از کلریدهای این دو فلز یعنی کلرید مس و کلرید آهن در فرآیند رشد استفاده شد. میزان ۰.۲٪ جرمی از این دو فلز برای بررسی اثر ناخالصی به قایق کوارتز اضافه شد. نتایج طیف اپتیکی PL حاصل برای ناخالصی های مس و آهن به ترتیب در شکل های (۴-۶) و (۴-۷) نشان داده شده است.

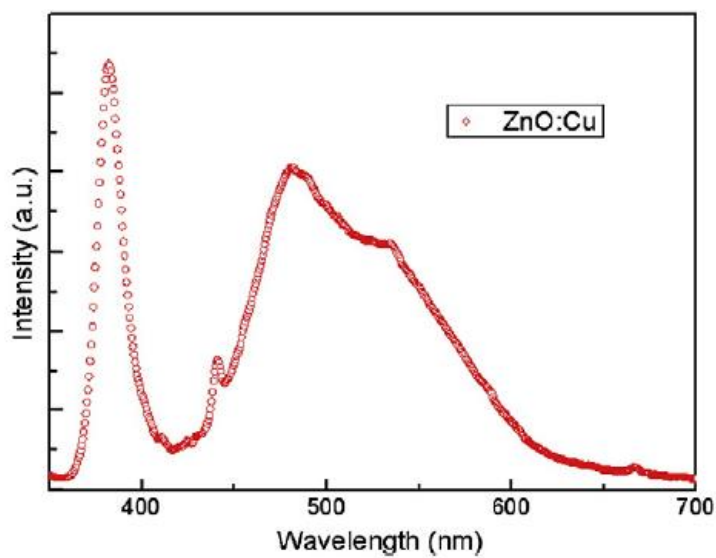
۴-۵-۳-۱- ناخالصی مس

طیف PL نانوساختارهای اکسید روی که با مس آلاینده شده است، مشابه نانوساختارهای خالص اکسید روی می باشد. با این تفاوت که پیک کوچکی در ۴۵۵ نانومتر در طیف مشاهده می شود. علت اصلی این پیک همانگونه که در برخی از مقالات نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [143-145]، با ترکیب زوجهای گیرنده-دهنده شامل Zn^{+2} و Cu^{+1} می باشد که منجر به تولید این گسیل ضعیف می شود. در برخی دیگر از مقالات نیز این گسیل به گذار $Cu^{+2} - Cu^{+1}$ ربط داده شده است، که در آن حفره ای در محل Cu^{+1} به صورت جاگزیده باقی می ماند.

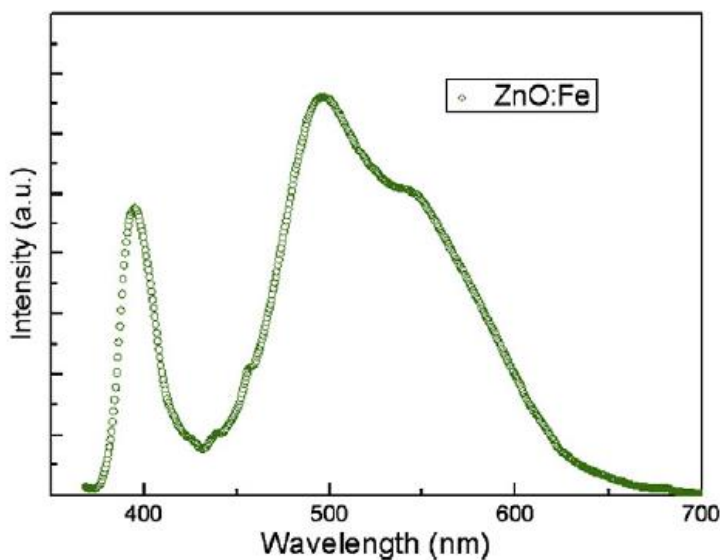
۴-۵-۳-۲- ناخالصی آهن

اضافه شدن ناخالصی آهن به نانوساختارهای اکسید روی سبب جابجایی در پیکهای PL مربوط به اکسید روی می شود. با مقایسه این پیکها با طیف نانوساختارهای اکسید روی خالص، می توان به این نکته پی برد که وارد شدن ناخالصی آهن سبب جابجایی پیک UV از ۳۸۵ نانومتر به ۳۹۵ نانومتر و

نیز جابجایی قله پیک سبز-آبی از ۵۳۰ نانومتر به ۵۴۲ نانومتر می شود. علت جابجایی ایجاد شده این است که آهن سبب جابجایی گذارها به انرژیهای کمتر می شود، که به علت عدم تطابق اندازه یونی Fe^{3+} و Zn^{2+} است که سبب افزایش نواقص شبکه می شود. این موضوع به صورت تئوری و تجربی در برخی از مقالات ارائه شده است [146-147].



شکل ۴-۶ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی با ناخالصی مس

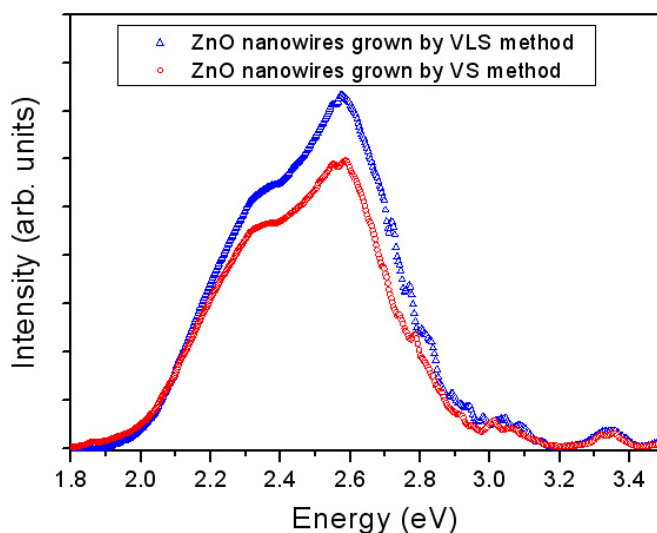


شکل ۴-۷ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی با ناخالصی آهن

۴-۵-۴- اثر جهت گیری ساختاری نانو ساختارهای اکسید روی بر طیف فوتولومینسانس

در فصل قبل دیدیم استفاده از کاتالیست طلا بر روی زیر لایه نقش مهمی در اندازه، تراکم و جهت گیری نانوسیمهای سنتز شده دارد [148-149]. در این قسمت به منظور بررسی اثر کاتالیست یا بهتر بگوییم اثر جهت گیری این نانوسیمها بر طیف PL، دو نمونه از نانوساختارهای رشد داده شده در قسمت قبل را که در دمای یکسان رشد داده شده بودند، برای بررسی خواص اپتیکی انتخاب نمودیم.

همانگونه که از شکل (۴-۸) نیز مشاهده می شود، شدت نورگسیلی در طیفی که نانوساختارها جهت گیری بهتری داشته اند، بیشتر می باشد. در این طیف نیز همانگونه که در نمونه های قبلی صحبت شد، در نوع گسیل UV و گسیل سبز-آبی مشاهده می شود [150-153]. در این نمودار جهت آشنایی با مقادیر انرژی طول موجهای گسیلی نمودار بر حسب انرژی و با واحد الکترون ولت (eV) رسم شده است اما اصول و روش اندازه گیری مشابه قسمتهای قبلی است.



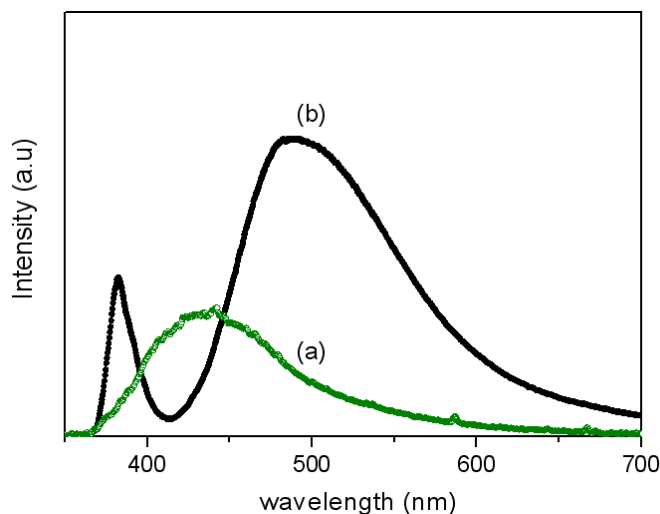
شکل ۴-۸ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی جهت بررسی اثر کاتالیست بر طیف. که در دو فاز VLS و VS مورد بررسی قرار گرفته شده است. طیف شدت بر حسب انرژی فوتون گسیلی با واحد الکترون ولت رسم شده است.

با توجه به آنچه در بررسیهای فوق در مورد انواع نانوساختارهای اکسید روی گفته شد، چنین نانوساختارهایی می توانند کاربردهای گسترده ای در ادوات اپتیکی داشته باشند. بنابراین تنها می بایست با بهینه کردن شرایط رشد و سایر شرایط حاکم بر سیستم، موارد مناسب را انتخاب و سعی در جهت تکرارپذیری شرایط آنها را داشت. طبیعی است با توجه به پتانسیل بالقوه نانوساختارهای اکسید روی و تمرکز بیشتر جهت ساخت نانو وسیله می توان به کاربردی شدن هرچه بیشتر چنین نانوساختارهایی امیدوارتر بود.

۴-۵-۵- اثر اچینگ زیر لایه (رشد نانوسیمها روی میکروساختارها) بر خواص نورگسیلی اکسیدروی در فصل قبل (بخش (۳-۸)) به میکرو ساختارهای برج شکلی رسیدیم که با یک مرحله دیگر عملیات حرارتی نانوسیمهایی به قطر ۵۰ نانومتر بر روی آن ظاهر گردید. برای مطالعه تغییرات ناشی از این نانوسیمها بر طیف فوتولومینسانس این ماده، طیفهای PL نمونه های (۱۹) و (۲۰) را در شکل (۴-۹) بطور مشترک در یک نمودار رسم نمودیم. طیف مربوط به نمونه (۱۹) (شکل ۴-۹a) نشان دهنده پیکی با عرض نسبتاً ضخیم در ناحیه ۴۳۰ نانومتر می باشد، گزارشات نسبتاً محدودی [155-154] برای این پیک و توجیه آن آمده است که بعضاً چنین پیکی را به گسیل الکترونی از تراز بینابینی روی به نوار ظرفیت [156] مربوط نموده است. اگرچه علت اصلی این گسیل، منشا و مکانیسم آن هنوز کاملاً مشخص نیست.

نمودار (b) طیف PL مربوط به نمونه (۲۰) می باشد. همانند اکثر نمونه های قبل شامل دو پیک اصلی UV و سبز-آبی می باشد. همانطور که برای نمونه های قبل نیز گفتیم، پیک UV در محدوده ۳۸۰ نانومتر مربوط به گذارهای نزدیک لبه و پیک نسبتاً قوی سبز-آبی، اینبار در حوالی ۵۰۰ نانومتر مربوط به تهی جاهای اکسیژن می باشد. ظهور این پیک را می توان به وجود نانوسیمها

بر روی ساختار شش وجهی مربوط نمود چراکه این نانو سیمها در مقایسه با میکرو ساختارها نسبت سطح به حجم بیشتر و در نتیجه تهی جاهای اکسیژنی بیشتری را در بر می گیرند.



شکل ۴-۹ طیف PL نمونه های (a) میکروساختارهای برجی شکل (نمونه ۱۹) (b) میکروساختارهای برجی

شکل و نانوسیمهای روی آن (نمونه ۲۰)

۴-۶- بررسی خواص فتولومینسانس نیتريد آلومینیم

در طیف PL نانوساختارهای نیتريد آلومینیم دو پیک ادغام شده در ۴۲۵ و ۵۲۰ نانومتر به ترتیب با پهنای نیمه شدت (FWHM)^۱ به ترتیب ۹۲ و ۱۴۰ نانومتر مشاهده می شود. با توجه به گاف نواری پهن نیتريد آلومینیم، این گسیلها به ترازهای عمیق^۲ مابین گاف نواری و ترازهای تله ای^۳ مربوط می باشد [157] که به علت اثرات کاهش ابعاد داخل گاف نواری ایجاد می شود. این ترازها عموماً با استفاده از تهی جاهای نیتروژن و ناخالصی های اکسیژنی در ساختار توجیه می شوند [157-159]. از یک طرف نواقص شبکه ای مربوط به نیتروژن ترازهایی در گاف نواری ایجاد می کند و از آنجایی که این نواقص مربوط به تهی جاهای نیتروژن است، با افزایش نسبت سطح

^۱ Full Width of Half Maximum

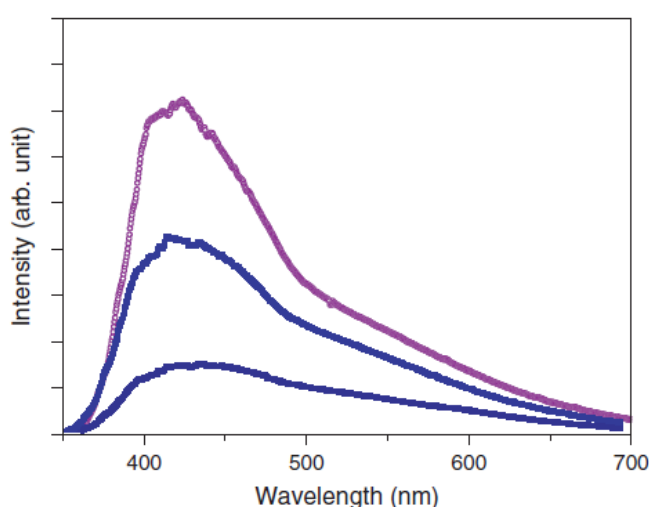
^۲ Deep levels

^۳ Trap levels

به حجم زیاد می شود. از طرف دیگر ساختار نیتريد آلومينيم ميل تركيبی زيادی با اکسيژن دارد، تراز هایی نيز به علت ناخالصی اکسيژن در گاف نواری ايجاد می شود. گذارهای الکترونی مابين ترازهای مذکور موجب گسيل نورهایی با طول موجهای سبز-آبی، آبی و بنفش می شود که در گزارشات و مقالات بسياری به شکل تجربی و نظری مورد بحث قرار گرفته است.

طيف نوعی PL نانو ساختارهای نیتريد آلومينيم که عمدتاً رفتار مشابهی هم داشتند در شکل (۴-۱۰-

۱۰) نشان داده شده است.



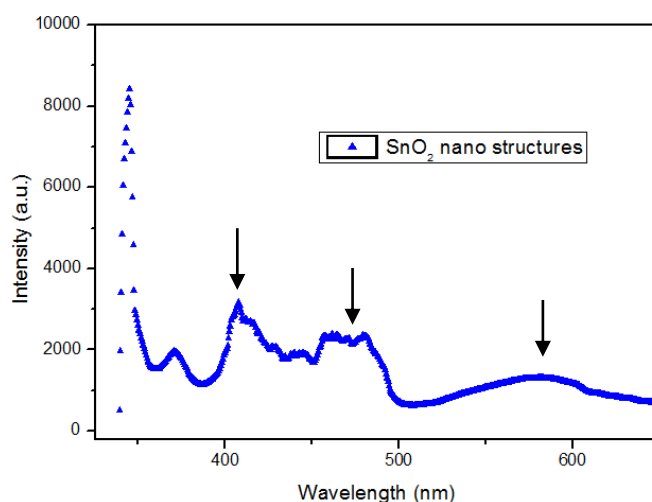
شکل ۴-۱۰ طيف PL نمونه های نیتريد آلومينيم در دمای اتاق

۴-۷- بررسی خواص فتولومينسانس دی اکسيد قلع

طيف PL نانوسيمها و نانو ميله های نمونه های اکسيد روی بسيار مورد مطالعه قرار گرفت. عمده طيفهای مورد مطالعه نورهای گسيلي مناسبی در دمای اتاق و در ناحیه مرئی از خود نشان نمی دادند. یکی از اين طيفهای نوعی در شکل (۴-۱۱) مشاهده می شود. پیک اصلی و نازکی با FWHM برابر ۸ نانومتر در منطقه UV مشاهده می شود که مربوط به گذارهای نزديک به لبه نواری می باشد. ساير پیکها، پیکهایی با شدت کم و يا با پهناي زياد می باشند. به عنوان نمونه دو پیک ۴۸۵ و ۵۸۰

نانومتر ظاهر شده در این ساختارها را عمدتاً به تهی جاهای اکسیژن مربوط می کنند. ضمن اینکه پیکی نسبتاً ضعیفی نیز در ۴۱۰ نانومتر مشاهده شده است.

به نظر می رسد به منظور ارتقا خواص اپتیکی نانوساختارهای دی اکسید قلع می توان راه کارهایی از جمله، کاهش بیشتر قطر نانوسیمها در ضمن فرآیند رشد، وارد کردن ناخالصی های متفاوت در ساختار در اکسید قلع و یا مطالعه خواص فوتولومینسانس در دماهای پایین پرداخت.



شکل ۴-۱۱ طیف PL نانوساختارهای دی اکسید قلع در دمای اتاق

۴-۸- کاربردهای اپتیکی نانوساختارهای با گاف نواری پهن

امروزه نانوساختارهای یک و دو بعدی توجه بسیاری را جهت ساخت نانو ادوات به خود جلب نموده اند که سبب کاربردهای بسیاری از این نانوساختارها در صنعت می شود. تعدادی از کاربردهای نیمه رساناهای با گاف نواری پهن به ویژه نانو ساختارهای آنها از جمله اکسید روی و نیتريد آلومینیوم را می توان به اختصار نام برد [160-168]:

الف: ناحیه فعال در قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی با گسیل یا جذب در ناحیه UV مانند دیودهای نوری، دیودهای لیزری و آشکارسازهای UV

ب: ترانزیستورهای با تحرک پذیری الکترونی بالا جهت کار در فرکانسهای بالا برای ارتباطات ماهواره

ای و سیستمهای تلفن همراه

ج: لیزرهای کوانتومی آبشاری

د: لیزرهای ترا هرتز

ه: آشکارسازها و گسیلنده های نوری ناحیه IR مناسب برای مخابرات نوری

و بسیاری کاربردهای دیگر که می توان آنها را در مقالات متفاوت مشاهده نمود.

فصل پنجم

خواص نوری غیر خطی

در نورهای با شدت پایین، خصوصیات اپتیکی مواد تقریباً مستقل از شدت تابش است. امواج نورانی که از یک محیط شفاف می‌گذرند، داخل محیط با هم برهمکنش نخواهند داشت. البته مشاهده خاصیت‌های خطی یا غیرخطی به محیطی که نور در آن منتشر می‌شود نیز بستگی دارد. اپتیک غیرخطی، مطالعه برهمکنش باریکه‌های نور درون یک ماده، با یکدیگر و با محیط است و به دلیل بستگی پاسخ‌های غیرخطی اپتیکی محیط به دامنه میدان نور، آنرا غیرخطی می‌نامند.

۵-۲- منشا اپتیک غیرخطی

تا کنون خواص غیرخطی بسیاری در نانو ساختارها مشاهده شده است. بالا بودن ضرایب غیرخطی در این ماده آمادگی استفاده از در ادوات اپتیکی بسیاری را فراهم می‌سازد. در نورهای با شدت پایین، خصوصیات اپتیکی مواد تقریباً مستقل از شدت تابش است. امواج نورانی که از یک محیط شفاف می‌گذرند، داخل محیط با هم برهمکنش نخواهند داشت (اپتیک خطی). اگر شدت تابش نور زیاد باشد، خصوصیات اپتیکی به شدت نور وابسته می‌شوند. در این صورت امواج نور با یکدیگر و نیز با محیط بر هم کنش پیدا می‌کنند. چنین پدیده‌هایی، قلمرو اپتیک غیرخطی را تشکیل می‌دهند.

نورهای با شدت بالای مورد نیاز برای مشاهده آثار اپتیکی غیرخطی می‌توانند با استفاده از پرتو خروجی از یک منبع نور همدوس مانند لیزر بدست آید. البته مشاهده خاصیت‌های خطی یا غیرخطی به محیطی که نور در آن منتشر می‌شود نیز بستگی دارد. با اختراع لیزرهای پرشدت توسط میمان در سال ۱۹۶۰ و ایجاد شدتهای بالا توسط لیزر، مشاهده شد که محیط‌های اپتیکی رفتارهای غیرخطی از خود نشان می‌دهند. اثرات غیرخطی نیز برای اولین بار در سال ۱۹۶۱ به وسیله فرانکین با مشاهده تولید هماهنگ دوم (SHG) شروع شد.

اجزایی که منشا خواص غیر خطی هستند می تواند مجموعه ای از ذرات باردار (الکترونها و هسته یونهای محیط) فرض شوند. زمانیکه که یک میدان الکتریکی به محیط اعمال می شود، بارها حرکت می کنند. بارهای مثبت تمایل به جا بجایی در جهت میدان و بارهای منفی تمایل به جابجایی در خلاف جهت میدان دارند. در مواد رسانا برخی از ذرات باردار آزاد برای حرکت در مسیر طولانی در راستای میدان الکتریکی آزادند و یک جریان الکتریکی بوجود می آورند. از طرف دیگر در مواد نیمه رسانا بارها آزادی رساناها را نداشته، بنابراین زمانیکه میدان اعمال می شود، از موضع تعادل خود کمی جابجا می شوند. این جابجایی های کوچک الکترونها و هسته ها در جهات مختلف، مجموعه ای از دوقطبی های الکتریکی ایجاد می کند. به عبارت دیگر اثر میدان بر یک محیط دی الکتریک، ایجاد قطبیدگی است.

حال اگر یک موج نوری شامل میدان های الکتریکی و مغناطیسی است که به صورت سینوسی در ناحیه فرکانس مرئی ($10^{14} \sim 10^{13} \text{Hz}$) نوسان می کنند. حرکت ذرات باردار در یک محیط پاسخ به میدان الکتریکی نور است و دو قطبیهای نوسانی را تشکیل می دهد. پاسخ یک الکترون به میدان الکتریکی اپتیکی مثل یک ذره در یک چاه پتانسیل غیر

هارمونیک است که می توان آنرا با یک الگوی مکانیکی ساده مقایسه کرد: [169]

$$m_e \left[\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\alpha \frac{dx}{dt} + \omega^2 x \right] = -eE_0 \cos \omega t \quad (1-5)$$

حل این معادله منجر به معادله حرکت الکترون و محاسبه قطبش ، ضرایب اپتیکی η (ضریب شکست) و α (ضریب جذب) بر حسب توانهای میدان و به شکل زیر می شود.

$$\alpha_i = \alpha + \beta I + \dots \quad (2-5)$$

$$n = n_0 + n_1 I + n_2 I^2 + \dots \quad (3-5)$$

$$P = \varepsilon_0 [\chi^1 E + \chi^2 E^2 + \chi^3 E^3] + \dots$$

این ضرایب از طریق روشهای مختلف از جمله روبش-Z¹ محاسبه می شود که به عنوان یکی از اهداف دیگر سعی در محاسبه خواص اپتیکی غیرخطی نمونه های سنتز شده داریم. در این روش که توسط منصور شیخ بهایی و همکارانش در سالهای ۱۹۹۰-۱۹۸۹ معرفی شده است [170-171]. به این منظور پرتو لیزر را از نمونه عبور می دهیم، پرتو به محض خروج از لیزر می تواند به عنوان جبهه تخت و دارای کمترین کمره در نظر گرفته شود. پس بدون شک اگر عدسی را در فاصله کمی از خروجی لیزر قرار دهیم پرتو خروجی از عدسی مطمئناً در کانون عدسی کمترین شعاع پرتو و بیشترین شدت را خواهد داشت. جابجایی نمونه در طرفین کانون و تغییرات ویژگیهای غیر خطی نمونه و در نتیجه تغییرات ایجاد شده در جبهه موج خروجی (از جمله تغییر اندازه لکه پرتو خروجی) بر حسب تابعی از موقعیت نمونه می تواند مورد بررسی قرار گیرد و ما را به ویژگیهای محیط برساند.

۵-۳- خواص اپتیکی غیر خطی نانوذرات

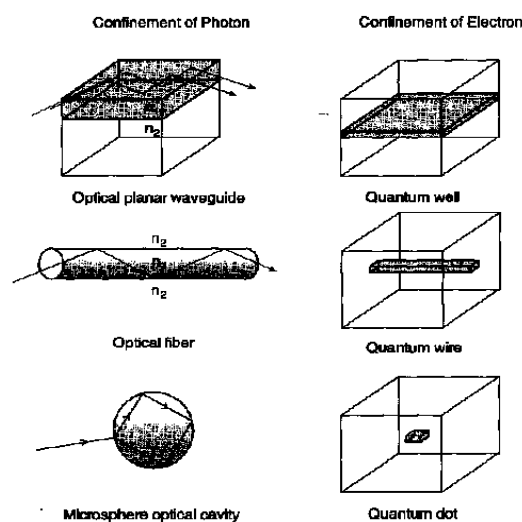
با کوچک کردن ابعاد اجسام به بعد نانومتری. ذرات خواص بخصوصی پیدا می کنند. عموماً در این ابعاد دو سازوکار در نشان دادن خواص نوری غیرخطی موثر هستند: ۱- محدود شدگی کوانتومی ۲- پلاسمونهای سطحی.

۵-۳-۱- اثر محدود شدگی کوانتومی

از آنجائیکه اندازه فوتونها الکترونها در همان مقیاس نانو است برای بررسی روی نانو ذرات انتشار فوتونها و الکترونها را مورد بررسی قرار می دهیم. انتشار فوتونها و الکترونها به طور ابعادی توسط وجود سطح تغییرات پتانسیل برهم کنشی در مسیر انتشاراتشان محدود می شود. در مورد فوتونها، محدود شدگی را می توان توسط خود دامی پرتو در یک محدوده از ضریب شکست یا بازتاب

¹ Z-scan Method

سطحی بزرگ معرفی کرد. این منطقه محدود شدگی می تواند به عنوان یک موجبر یا یک کاواک تشدیدی باشد. مثالهای متفاوتی از محدود شدگی در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. محدود شدگی می تواند در یک بعد مانند یک صفحه باشد. در این جا انتشار نور در یک راستا با ضریب شکست بزرگ محدود شده است. درحالیکه ضریب شکست n_1 سطح هادی موجبر بزرگتر از ضریب شکست n_2 محیط اطراف آن می باشد. در مورد یک موجبر تخت، محدود شدگی فقط در راستای افقی (X) است. و یا در مورد یک فیبر یا یک کانال نوری، محدود شدگی در دو راستای X و Y است. یک نیم کره هم مثالی از یک محیط اپتیکی محدود کننده نور در همه جهتهاست.



شکل ۵-۱ محدود شدگی الکترونها و فوتونها در ابعاد مختلف [172]

محدود شدگی کوانتومی، اثرات بسیار مهمی را در خواص نوری و الکترونیکی نیمه هادیها ایجاد می کند. بستگی خواص نوری به اندازه همانطوری که قبلاً گفته شد یک تغییر را در گاف نواری ایجاد می کند که معادل با بروز گسستگی زیر بانندی و کوانتیزه شدن در جهت محدود شدگی است. بنابراین گذارهای بین بانندی به سمت طول موج های بزرگتر جابجا می شود.

ایجاد گذارهای بین بانندی جدید و افزایش احتمال گذار در گاف غیر مستقیم نیمه هادی از دیگر اثرات ناشی از خاصیت محدود شدگی کوانتومی می باشد. یک گذار نوری برای باند ممنوعه غیر مستقیم یک نیمه هادی نیازمند یک تغییر در شبه تکانه می باشد که شامل وجود فوتونهاست. در

ساختارهای کوانتومی، محدود شدگی الکترونها باعث یک عدم قطعیت کاهش یافته در مکان می شود و به همین شکل عدم قطعیت بزرگی را در Δk خواهد داشت. محدود شدگی، قانون انتخاب Δk را کاهش داده و افزایش گسیل را در نانو ذرات را باعث خواهد شد.

۵-۳-۲ پلاسمونهای سطحی^۱

بحث پلاسمونیک و پلاسمونهای سطحی اغلب در مورد نانو ساختارهای فلزی مطرح می شود. در این ساختارها، تغییرات خواص اپتیکی از محدود شدگی کوانتومی الکترونها و حفره ها که در بخش قبل بحث شد ناشی نمی شود بلکه اثرات اپتیکی در نانو ساختارهای فلزی از اثرات الکتروپنایمیکی و تغییر محیط دی الکتریک ایجاد می شود.

نمونه هایی از نانو ساختارها به شکل نانو ذرات فلزی، نانوسیمها و نانو پوسته های فلزی هستند. وجود یک مرز فلز-دی الکتریک در مقیاس نانو باعث تغییراتی در خواص اپتیکی می شود و آنها را وابسته به اندازه و شکل می کند. نوع جدیدی از تشدید که پلاسمون یا تشدید پلاسمون سطحی نامیده می شود، نزدیک مرز ما بین نانو ساختارهای فلزی و دی الکتریک اطراف آن قرار داده می شود. این افزایش میدان برای بر هم کنشهای اپتیکی حساس- فصل مشترک بین فلز-دی الکتریک مورد استفاده قرار می گیرد که پایه ای اصلی برای نشان دادن تغییر اپتیکی است. موجی که میان فصل مشترک یک فیلم فلزی و محیط دی الکتریک اطرافش منتشر می شود موج پلاسمون سطحی نامیده می شود که از نوسان جمعی الکترونها تحریک شده ایجاد می گردد.

در مقایسه با نانوذرات نیمه هادی که محدود شدگی کوانتومی باعث گسستگی حالت های انرژی الکترون و حفره و در نتیجه اصلاح طیف نوری آنها می شود، نانو ذرات تغییرات اصلی در طیف نوری آنها از اثراتی که توسط تصویر کلاسیکی قابل توجیه است، ایجاد می شود.

¹ Surface Plasmon

جذب نور توسط ذرات فلزی به وسیله نوسانات همدوس الکترونها توصیف می گردد که توسط برهم کنش با میدان الکترو مغناطیس ایجاد شده است. این نوسانات امواج پلاسمون سطحی را ایجاد می کنند. باید توجه کرد که جمله "پلاسمونهای سطحی" برای توصیف تحریکاتی در فصل مشترک فلز- دی الکترونیک به کار می رود. در مورد نانو ساختارهای فلزی نوسانهای پلاسمون جایگزیده هستند و به وسیله بردار موج نمی توان آنها را مشخص کرد.

۴-۵- اندازه گیری پارامترهای نوری غیرخطی

در این بخش با دو روش اندازه گیری ویژگیهای غیر خطی مرتبه دوم مواد آشنا می شویم. اساس هر دو روش بر افزایش تدریجی شدت پرتو تابشی به نمونه غیر خطی با کانونی کردن یک پرتو TEM_{00} لیزر و ثبت تغییرات اپتیکی در نمونه بر حسب این تغییرات شدت است.

۴-۵-۱- روش روبش- z

همانطور که اشاره شد، روشی است که توسط منصور شیخ بهایی در سالهای ۱۹۸۹-۱۹۹۰ معرفی شده است و تا کنون مشخصه یابی بسیاری از مواد از جمله کلاسترهای فلزی، مواد آلی مانند پلیمرها و ترکیبات بنزن، نیمه رساناها، رنگینه ها، کریستالهای مایع، نانو ذرات و بلورهای دارای تقارن مرکزی با لیزرهای پیوسته یا پالسی انجام شده است [181-126]. این مشخصه یابی ها غالباً شامل ویژگی های غیر خطی مراتب دوم (ضریب شکست غیر خطی مرتبه دوم n_2 و ضریب جذب غیر خطی مرتبه دوم β) می باشند و از آنجا می توان $\chi^{(3)}$ (پذیرفتاری مرتبه سوم) را محاسبه نمود. روش

^۱ z-scan

روبو ش-Z این مزیت را دارد که علامت های ضرایب شکست و جذب غیر خطی را نیز به ما می دهد. در ادامه به بررسی این روش می پردازیم.

۵-۴-۲- اساس فیزیکی روش روبو ش-Z

میدانیم که ضریب شکست غیر خطی یک محیط متقارن مرکزی (مثل محلول ها) بصورت

زیر با شدت تابشی فرودی تغییر می کند: [182]

$$n = n_0 + n_2 I = n_0 + \Delta n \quad (۳-۵)$$

که n ضریب شکست کل، n_0 ضریب شکست مرتبه اول، n_2 ضریب شکست مرتبه سوم (ضریب شکست غیر خطی مرتبه دوم) و I شدت تابشی است. $\Delta n = n_2 I$ نیز تغییرات ضریب شکست است. از رابطه (۳-۱) و اینکه ضریب شکست کمیتی بدون واحد است نتیجه می گیریم که واحد n_2 ، (cm^2/W) خواهد بود. از طرفی جذب کل چنین محیطی خواهد بود

$$\alpha_t = \alpha + \beta I \quad (۴-۵)$$

که α جذب خطی و β جذب غیر خطی مرتبه دوم خواهد بود. چون واحد جذب (cm^{-1}) است پس واحد β ، cm/W خواهد بود. از این پس هر جا سخن از ضرایب غیر خطی شد منظور غیر خطی مرتبه دوم خواهد بود و دیگر ضرایب غیر خطی ناچیز انگاشته می شوند. روابط (۳-۵) و (۴-۵) بر این دلالت دارند که خصوصیات غیر خطی مواد با افزایش شدت نور تابشی افزایش می یابند. این افزایش بر باریکه خروجی تاثیر گذاشته و از روی مطالعه این تاثیرات به ویژگیهای غیر خطی ماده می رسیم.

اما شاید ساده ترین روش برای تغییر پیوسته شدت تابشی یک جبهه تخت مثل لیزر، حرکت دادن نمونه در اطراف کانون عدسی باشد که روبروی باریکه لیزر قرار گرفته و آنرا متمرکز می کند. از فصل دوم به یاد داریم که اگر عدسی در کمره پرتو لیزری قرار گیرد پرتو خروجی در کانون عدسی به کمره خود خواهد رسید. پرتو لیزر در مد TEM_{00} به محض خروج از لیزر می تواند به عنوان جبهه تخت و

دارای کمترین کمره در نظر گرفته شود. پس بدون شک اگر عدسی را در فاصله کمی از خروجی لیزر قرار دهیم پرتو خروجی از عدسی مطمئناً در کانون عدسی کمترین شعاع پرتو و بیشترین شدت را خواهد داشت. جابجایی نمونه در طرفین کانون و تغییرات ویژگیهای غیر خطی نمونه و در نتیجه تغییرات ایجاد شده در جبهه موج خروجی (از جمله تغییر اندازه لکه پرتو خروجی) بر حسب تابعی از موقعیت نمونه می تواند مورد بررسی قرار گیرد و ما را به ویژگیهای محیط برساند.

روش روبش-Z شامل دو آزمایش است:

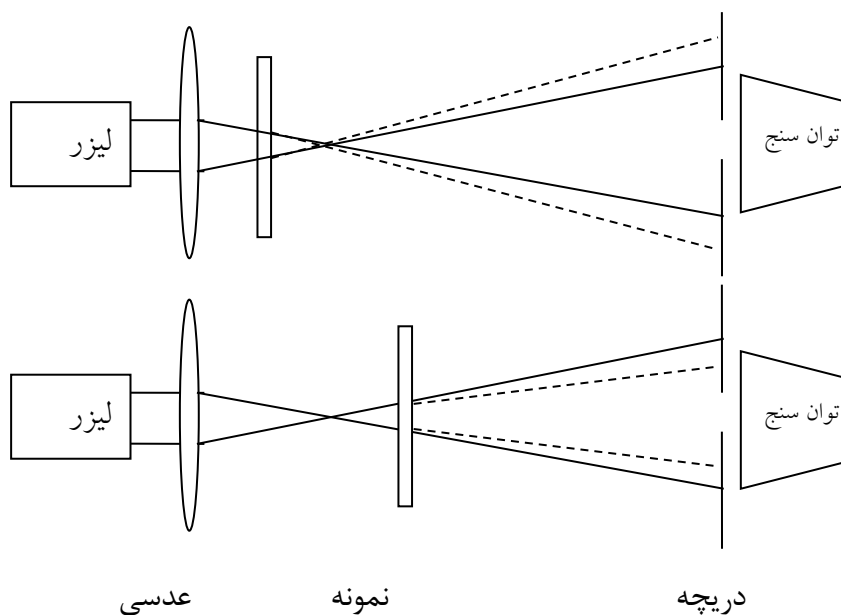
۱-۲-۴-۵- آزمایش روبش-Z با دریچه بسته ($S < 1$)

این آزمایش برای اندازه گیری مقدار و علامت ضریب شکست غیر خطی مورد استفاده قرار می گیرد. پرتو کانونی شده پس از عبور از نمونه از داخل دریچه ای دایره ای که هم مرکز با محور پرتو و دور از نمونه است عبور می کند و توان عبوری از آن بطور کامل توسط توان سنج اندازه گیری می شود. با حرکت نمونه با گامهای مساوی از $-Z$ تا $+Z$ حوالی کانون شدت نور فرودی و در نتیجه ضریب شکست محیط تغییر می کند و باعث تغییر در اندازه لکه خال در محل دریچه می شود. تغییر اندازه خال باعث تغییر در شدت نور می شود و چون دریچه سطح ثابتی دارد توان عبوری از آن تغییر می کند. تابع تغییرات توان خروجی از دریچه بر حسب مکان نمونه داده خامی است که ما را به ضریب شکست غیر خطی مرتبه اول می رساند.

برای درک فیزیکی مطلب نمونه ای با ضریب شکست غیر خطی مثبت در نظر می گیریم که در آن پدیده خود-همگرایی^۱ رخ می دهد. نمونه از نزدیکی عدسی با گامهای ثابت و کوچک به حرکت در می آید. با نزدیک شدن به کانون و افزایش شدت تابشی n_2 و در نتیجه شکست پرتو بیشتر می شود و مطابق شکل (۵-۲-الف) لکه خال پرتو روی دایره بزرگ می شود. از آنجا که توان عبوری از داخل لکه ثابت است شدت کاهش می یابد و توان عبوری از دریچه نیز کم می شود. زمانی که نمونه به

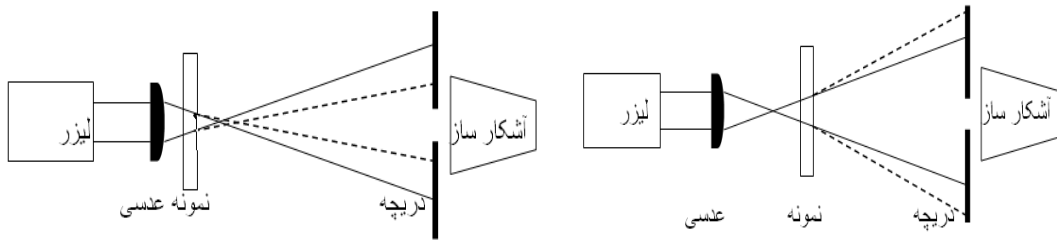
¹ self-focusing

کانون عدسی می رسد دسته پرتوی موازی داریم که عمود بر سطح نمونه می تابند و هیچ شکستی بوجود نمی آید. تغییری در اندازه خال و توان گسیلی از دریچه نسبت به حالت گذار خطی دیده نمی شود. با عبور عدسی از کانون شدت کم می شود، خود همگرایی کاهش یافته و پرتو مطابق شکل (۵-۲-ب) داخل دریچه متمرکز می شود و توان عبوری از دریچه افزایش می یابد.



شکل ۵-۲ چینش آزمایشگاهی روبش-Z دریچه بسته برای محیطی خود همگرا در دو موقعیت نمونه (الف) قبل و (ب) بعد از کانون.

اگر نمونه باز هم دور شود شدت فرودی چنان کاهش می یابد که شکست غیر خطی نا چیز شود و دوباره گذار خطی خواهیم داشت. برای نمونه ای شامل محیط غیر خطی با ضرایب شکست منفی پدیده خود واگرایی رخ می دهد. یعنی با افزایش شدت، نمونه مانند عدسی واگرایی عمل می کند که ضریب شکست آن با افزایش شدت فرودی افزایش می یابد. گذردهی از دریچه زمانیکه نمونه قبل و بعد از کانون است در شکل (۵-۳) آمده است.

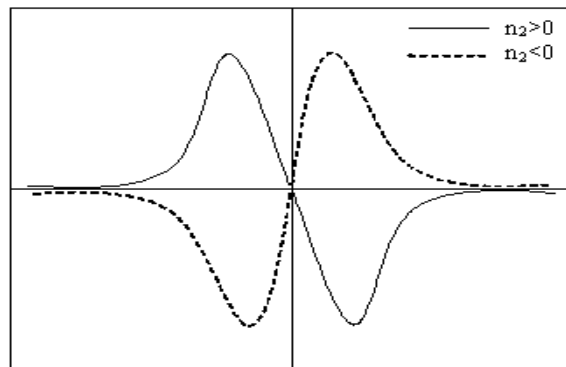


شکل ۳-۵ چینش آزمایشگاهی روبش-Z دریچه بسته برای محیطی خود واگرا در دو موقعیت نمونه؛ (الف) قبل و (ب) بعد از کانون.



شکل ۴-۵ شکل خالهای پرتو ورودی و پرتو خروجی از نمونه ای خود-واگرا که بعد از کانون قرار گرفته است. می توان تغییرات توان اندازه گیری شده در پشت دریچه را بر حسب مکان نمونه در نموداری مثل شکل (۵-۵) نشان داد. (در شکل منحنی بهنجار شده را داریم که از تقسیم تمام داده ها بر گذار خطی حاصل شده است.)

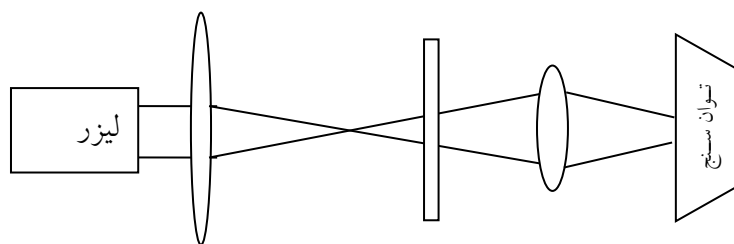
منحنی دره-قله همواره بیانگر ضریب شکست غیر خطی مثبت و منحنی قله-دره بیانگر ضریب شکست غیر خطی منفی است.



شکل ۵-۵ منحنی نرمال شده گذار دریچه بسته روبش-Z.

۵-۴-۲- آزمایش روبش-Z با دریچه باز (S=۱)

این آزمایش برای سنجش مقدار و علامت جذب غیر خطی β بکار می رود. چنین آزمایشی مانند مورد روبش-Z با دریچه بسته است، منتها دریچه را بر می داریم و توان سنج را به نمونه نزدیکتر می کنیم (بعضا برای اطمینان از ورود تمام توان پرتو به داخل توان سنج مطابق شکل (۳-۵) از یک عدسی همگرا استفاده می کنیم).



شکل ۵-۶ چینی آزمایشگاهی روبش-Z با دریچه باز

نمونه را از $-Z$ تا $+Z$ با گامهای ثابت و کوچک جلو می بریم و در هر گام توان آشکار شده توسط توان سنج را یادداشت می کنیم. زمانی که شدت تابشی افزایش می یابد، یعنی تا قبل از رسیدن به کانون توان ورودی به توان سنج کاهش می یابد که نشان از افزایش جذب بوسیله نمونه با افزایش شدت دارد. در کانون که بیشترین شدت تابشی وجود دارد، بیشترین جذب توسط نمونه و در نتیجه کمترین گذار را داریم. با عبور از نمونه و کاهش شدت، جذب غیر خطی کاهش و گذار افزایش می یابد تا به گذار خطی برسیم.

۵-۵- بررسی تحلیلی اندازه گیری ویژگیهای غیر خطی اپتیکی یک نمونه با استفاده از

روش روبش-Z

در این قسمت به تحلیل ریاضی روش روبش-Z می پردازیم [183]. ابتدا تاثیر یک نمونه غیر خطی بر فاز میدان الکتریکی یک موج گاوسی را بررسی می کنیم. فرض می کنیم موج پس از عبور از نمونه دارای جابجایی فاز شود. z' جابجایی داخل نمونه است.

$$\varphi = nkz' \rightarrow \Delta\varphi = \Delta nkz' \rightarrow d\Delta\varphi = \Delta nkdz'$$

$$\frac{d\Delta\varphi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (5-5)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_t(I)I \quad (6-5)$$

با توجه به میدان الکتریکی پرتو گاوسی لیزر، شدت تابشی چنین بدست می آید ($z=0$) مکان کمره پرتو گاوسی است)

$$I(z, r) = |E_0|^2 \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} \quad (7-5)$$

اگر نمونه نازک و پهنی را در (z, I) قرار دهیم اختلاف فاز حاصل از غیر خطی بودن محیط در هر نقطه از رابطه (3-5) بدست می آید؛ تغییرات جملات مربوط به شدت تابشی در راستای z کمتر از آن است که در طول نمونه ای کوچک ظاهر شوند. پس انتگرال فقط روی dz' اثر می کند.

$$\Delta\varphi_0(z, r) = n_2 k I_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} L_{eff} \quad (8-5)$$

بازه انتگرال روی dz' از 0 تا L_{eff} است که اثرات جذب خطی محیط از طول نمونه کم می شود. برای طول موثر L_{eff} رابطه تجربی زیر را داریم؛

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (9-5)$$

که اگر جذب خطی به سمت صفر میل کند طول موثر نمونه با طول واقعی آن یکی می شود. اختلاف فاز بوجود آمده در $z=0$ و $r=0$ را $\Delta\varphi_0$ می نامیم و آنرا چنین معرفی می کنیم؛

$$\Delta\varphi_0 = kn_2 I_0 L_{eff} = k\Delta n_0 L_{eff} \quad (10-5)$$

اختلاف فاز در $z \neq 0$ و $r = 0$ را $\Delta\varphi_0(z, 0)$ می نامیم؛

$$\Delta\varphi_0(z, 0) = \frac{\Delta\varphi_0}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (11-5)$$

و سرانجام اختلاف فاز در $z \neq 0$ و $r \neq 0$ را $\Delta\varphi_0(z, r)$ می نامیم؛

$$\Delta\varphi_0(z, r) = \frac{\Delta\varphi_0}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} \quad (12-5)$$

که با معادله (۸-۵) کاملاً همخوانی دارد.

این اختلاف فاز که صرفاً ناشی از خصوصیات غیر خطی نمونه باریک و وسیع در فاصله Z از مرکز پرتو است باعث تغییر در میدان الکتریکی پرتو می شود.

$$E_{out}(z, r, t) = E_{in}(z, r, t) e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\varphi(z, r, t)} \quad (13-5)$$

که $E_{in}(z, r, t)$ میدان الکتریکی موج ورودی به نمونه واقع در Z در نقطه (Z, r) است و $E_{out}(z, r, t)$ میدان الکتریکی موج خروجی است. علاوه بر تاثیر تغییرات فاز غیر خطی، جمله $e^{-\alpha L/2}$ وجود دارد که جمله میرا کننده دامنه میدان موج است. (α جذب خطی است)

اینک قصد داریم میدان الکتریکی در محل دریچه را مورد بررسی قرار دهیم. روشی که به "تجزیه گاوسین"^۱ معروف است می تواند برای بدست آوردن میدان الکتریکی دور در صفحه دریچه مورد استفاده قرار دهیم. در این روش $E_{out}(z, r, t)$ در یک مجموع پرتوهای گاوسی بصورت یک بسط سری

تیلور باز ترکیب می شود. بنا براین با بسط $e^{i\Delta\varphi(z, r, t)}$ بر حسب $\exp\left(-\frac{2mr^2}{w^2(z)}\right)$ (m عدد صحیحی است) خواهیم داشت؛

$$e^{i\Delta\varphi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\varphi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-\frac{2mr^2}{w^2(z)}} \quad (14-5)$$

میدان خروجی از نمونه در $(E_{out}(z, r, t)) \Gamma=0$ حکم دامنه باریکه گاوسی را باز می کند که بسمت دریچه انتشار می یابد. اگر میدان در محل دریچه را که به جهت قرار گرفتن دریچه در میدان-دور^۲

¹ Gaussian Decomposition

² Far Field

مستقل از موقعیت طولی دریچه است، $E_a(r, t)$ بنامیم $E_{out}(z, r=0, t)$ دامنه این پرتو گاوسی خواهد بود. پس داریم؛

$$E_a(r, t) = E(z, r=0, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\varphi(z, r, t)|_{r=0}} \frac{w_{0m}}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right) \quad (15-5)$$

با کمک معادله (۱۲-۵) خواهیم داشت:

$$E_a(r, t) = E(z, r=0, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\varphi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right) \quad (16-5)$$

با تعریف d بعنوان فاصله نمونه تا دریچه و $g = 1 + \frac{d}{R(z)}$ شعاع واگرایی پرتو است) تمام

ویژگیهای پرتو گاوسی را باز نویسی می کنیم:

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{d^2} \right]^{-1} \text{ و } w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \text{ و } d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2} \text{ و } w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1} \text{ و } \theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right]$$

توان عبوری از دریچه با انتگرال گیری فضایی $E_a(r, t)$ از دریچه ای به شعاع r_a بدست می آید:

$$P_T(\Delta\varphi_0(t)) = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr \quad (17-5)$$

و از آنجا گذار نرمال شده $T(z)$ محاسبه می شود:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\varphi_0(t)) dt}{s \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (18-5)$$

که $P_i(t) = \frac{\pi w_0^2 I_0(t)}{2}$ توان لحظه ای ورودی داخل نمونه و $s = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right)$ گذار خطی دریچه

است و w_a شعاع پرتو در مکان دریچه. در واقع مخرج رابطه (۱۸-۵) انرژی عبوری از دریچه بدون ماده غیر خطی (که همان گذار خطی نمونه دور از کانون است) و صورت آن انرژی عبوری با حضور نمونه غیر خطی است.

ارتباط شکل بهنجار شده $T(Z)$ با نوع غیر خطیت نمونه قبلا تشریح شد. مقدار و شکل منحنی $T(Z)$ به طول موج یا موقعیت میدان-دور از صفحه دریاچه بستگی ندارد. اندازه گذردهی خطی دریاچه S پارامتر مهمی است. کوچک بودن S نقش مهمی در منحنی گذار (مخصوصا در قله آن) زمانی که باریک شدگی پرتو در روزنه رخ می دهد ایفا می کند و بیشینه منحنی را افزایش می دهد. برای دریاچه خیلی بزرگ یا بدون دریاچه ($s=1$)، $T(Z)$ برای هر Z و $\Delta\varphi_0$ برابر یک است. برای $|\Delta\varphi_0|$ کوچک قله و دره در مسافتی یکسان نسبت به کانون قرار می گیرند و برای غیر خطی مکعبی قله و دره در $0.86z_0$ تشکیل می شود.

برای $|\Delta\varphi_0| > 1$ ارزیابی عددی از معادلات (۵-۱۷) و (۵-۱۸) نشان می دهند که تقارن بهم خورده و قله و دره بسوی $\pm z$ جابجا می شوند، (هم جهت با علامت غیر خطیت $(\pm\Delta\varphi_0)$) چنانچه فاصله شان تقریبا ثابت می ماند: $\Delta z_{p-v} \approx 1.7z_0 = 2 \times 0.86z_0$

ΔT_{p-v} تفاوت بین گذار بهنجار بیشینه و کمینه است ($T_p - T_v$) و بسادگی قابل محاسبه است. تغییرات این کمیت تابعی از $|\Delta\varphi_0|$ است. نتایج حاصل از این روابط نشان میدهد که:

اولا: برای یک مرتبه غیر خطی معلوم نمودارها می توانند جهانی فرض شوند. یعنی به طول موج لیزر و موقعیت میدان-دور و علامت غیر خطی بودن بستگی ندارد.

ثانیا: برای هر اندازه دریاچه تغییرات ΔT_{p-v} بستگی خطی به $|\Delta\varphi_0|$ دارد. به ازای مقادیر مختلف S شبیهای منحنی ΔT_{p-v} بر حسب $|\Delta\varphi_0|$ بدست آمد و با روش برازش عددی فرمول تجربی زیر در نظر گرفته شد که برای هر $|\Delta\varphi_0| < \pi$ با خطای کمتر از ۲٪ قابل استفاده است.

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\varphi_0| \quad (۵-۱۹)$$

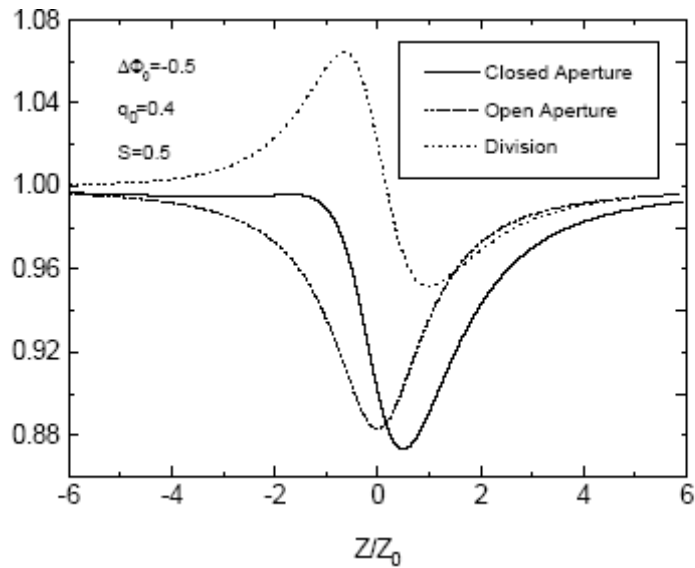
از این رابطه $|\Delta\varphi_0|$ و از رابطه (۵-۱۸) به مقدار Δn و n_2 می رسیم. اینک به روش روبش Z با دریاچه باز می پردازیم که برای اندازه گیری جذب غیر خطی نمونه بکار می رود. در این روش چون تمام توان خروجی توسط توان سنج اندازه گیری می شود نیازی به قرار دادن توان سنج در میدان-

دور نیست. تغییرات گذار ناشی از تغییرات جذب توسط نمونه است. ضریب شکست غیر خطی کاملاً بر گذارهای تشدید ناشی از طبیعت یک یا چند فوتون استوار است.

اما جذب غیر خطی در چنین موادی از جذب چند فوتون، اشباع جذب تک فوتون یا جذب حاملهای بار دینامیکی ناشی می شود. در این روش با $s=1$ نموداری تقریباً متقارن حول $z=0$ (کانون عدسی) بدست می آید که در صورت جذب چند فوتون دارای یک کمینه و در صورت جذب اشباع پذیر دارای یک بیشینه خواهد بود. جذب اشباع پذیر از نمودار بهنجار شده آن بدست خواهد آمد. برای $|q_0| < 1$ گذار فوق می تواند برحسب شدت قله به شکل یک سری در آید که برای ارزیابی عددی مناسب تر است:

$$T(z, s=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (۲۰-۵)$$

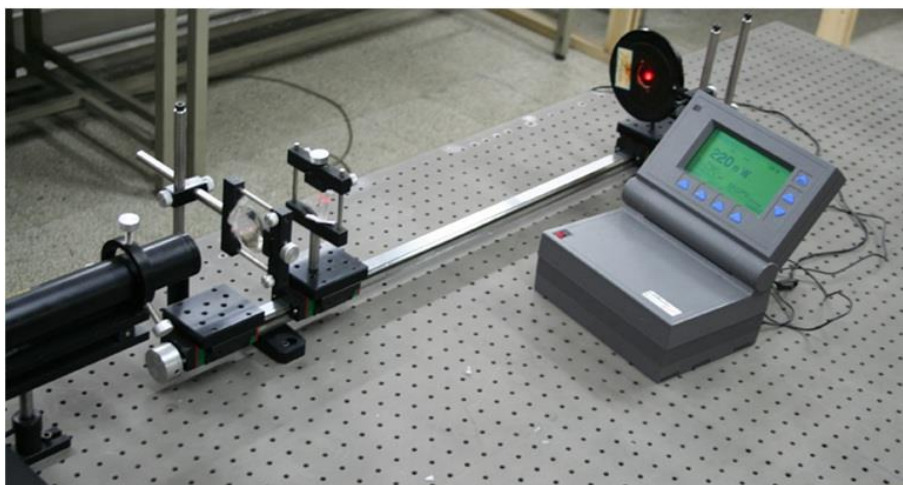
به عنوان مبحثی تکمیلی به روشی خواهیم پرداخت که داده های روبش $Z-$ با دریچه بسته را تصفیه کند. روبش $Z-$ با دریچه بسته تلویحا چینش آزمایشگاهی دریچه بازتر را در خود دارد. بدیهی است اثرات جذب در بهم زدن تقارن منحنی دریچه بسته تاثیر خواهد گذاشت. این تاثیر مثلاً برای منحنی قله-دره (خود-واگرایی) شامل کاهش قله و افزایش دره خواهد شد [184]. برای بیرون کشیدن منحنی خالص بهنجار شده دریچه بسته از منحنی اولیه، کفایست منحنی روبش $Z-$ دریچه بسته نرمال شده را بر منحنی روبش $Z-$ دریچه باز نرمال شده تقسیم کنیم. با این عمل اثرات جذب بر گشت داده می شود و ΔT_{p-v} بدست آمده از این منحنی خطای جذب را از ضریب شکست غیر خطی بیرون می کشد. (شکل (۷-۵))



شکل ۵-۷ خط پر منحنی دریچه بسته. خط نیمه پر منحنی دریچه باز. خط چین حاصل تقسیم نمودار شکست بر جذب

۵-۶- اندازه گیری ضریب شکست غیرخطی به روش روبش-Z با دریچه بسته

یک پرتو لیزر هلیوم نئون با مد TEM₀₀ با توان ورودی ۶/۶ mW و با طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر را مطابق چیدمان شکل (۵-۸) استفاده کرده ایم. با استفاده از یک عدسی با فاصله کانونی ۸cm که کامل عمود بر راستای انتشار پرتو قرار گرفته است و محور اصلی با محور پرتو همراستا می باشد، پرتو را متمرکز می کنیم با فرض اینکه پرتو لیزر در نقطه خروج دارای کمر پرتو کمینه است می توان فرض کرد که کمره پرتو خروجی بر کانون عدسی منطبق است. مقدار گذار خطی، کمیت مهمی است که به روش تجربی در غیاب نمونه از تقسیم مقدار توان گسیلی از دریچه بر توان گسیلی بدون دریچه بدست می آید. روبش را برای طرفین کانون انجام می دهیم. داده ها را بر مقدار گذار خطی تقسیم می کنیم تا منحنی های بهنجار شده شده بدست آیند.



شکل ۵-۸ چیدمان آزمایشگاهی روبش-Z با دریچه بسته

۵-۷- اندازه گیری ضریب جذب غیرخطی به روش روبش-Z با دریچه باز

به منظور اندازه گیری ضریب جذب غیرخطی از چیدمان آزمایشگاهی روش روبش-Z با دریچه باز استفاده می کنیم. در این روش مطابق شکل (۵-۹) دریچه را برداشته و توان سنج را در فاصله نزدیک تری قرار می دهیم تا تمام پرتو عبور داده شده از نمونه را آشکار کند. ضمن اینکه به منظور متمرکز شدن تمام پرتو داخل توان سنج عدسی دیگری را قبل از آن قرار دادیم. سپس نمونه را از 20 mm - کانون تا 20 mm بعد از کانون جابجا کرده و شدت خروجی گسیلی را اندازه گیری کرده ایم و آن را به منظور بهنجارسازی بر گذار خطی تقسیم می کنیم.



شکل ۵-۹ چیدمان آزمایشگاهی روبش-Z با دریچه باز

۵-۸- محاسبه ضرایب غیرخطی نانو ساختارهای اکسید روی در دماهای مختلف

کاربردهای نوری نانو ذرات اکسید روی امروزه طیف گسترده ای را در علم و تکنولوژی به خود اختصاص داده است. ثبات شیمیایی این نانو ذرات در مقابل تابش نور و تغییرات گرمایی آن را به ابزاری قابل اطمینان در حسگرها و کنترل کننده های نوری و سلولهای خورشیدی تبدیل کرده است. یکی از کاربردهای این ذرات استفاده از آنها در ادوات اپتیکی است که بر پایه اثر خود لنزی^۱ کار می کنند. در ادامه به بررسی به تاثیر دما بر اثر خود لنزی و به ویژه اثر ترمو اپتیک می پردازیم و روشی برای کنترل دمایی این اثر ارائه می دهیم.

تئوری مای یک ابزار عملی در برآورد ضریب جذب خطی ذرات ریز کروی رسانا یا نیمه رسانای غوطه ور در یک محیط شفاف است که ضریب جذب را به مولفه های موهومی و حقیقی

^۱ Self-lensing

پذیرفتاری الکتریکی ذره و ثابت دی الکتریک محیط ارتباط میدهد. برای یک ذره کروی به حجم V که تحت تابش نوری با فرکانس ω قرار میگیرد سطح مقطع جذبی تابشی برابر است با [186-186]:

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi}{\lambda} V \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (21-5)$$

که $\varepsilon_1(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$ به ترتیب بخشهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک ذره و $\varepsilon_m(\omega)$ ثابت دی الکتریک محیط است. ضریب جذب محلول کلوئیدی در ساده ترین تقریب از رابطه $\alpha \approx N\sigma_{abs}$ بدست می آید که N غلظت ذرات در محیط است.

$$\alpha = NV \frac{18\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (22-5)$$

کمیت NV که در رابطه ضریب جذب ظاهر خواهد شد معرف درصد حجم نانو ذرات به حجم محلول است. نانو ذرات در تغییرات دمایی کم، تغییرات حجمی، الکتریکی و اپتیکی بسیار کمی دارند. اما حلال دی الکتریک بدلیل ضریب انبساط حجمی زیاد از این جهات تغییرات زیادی دارد. تغییرات ضریب شکست حلال را می توان چنین نوشت:

$$n = n_0(1 - \beta_0 \Delta\theta) \quad (23-5)$$

که n_0 ضریب شکست اولیه (مثلا در دمای اتاق) و β_0 ضریب انبساط حجمی است و برای مایعات تقریبا صد برابر جامدات است. برای ثابت دی الکتریک خواهیم داشت:

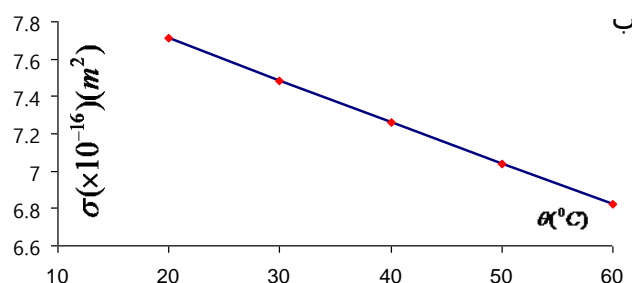
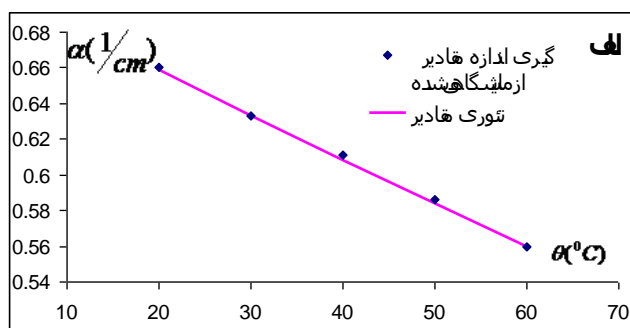
$$\varepsilon_m(\theta) = n_0^2(1 - \beta_0 \Delta\theta)^2 \varepsilon_m(\theta_0) \quad (24-5)$$

کمیت قابل تغییر دیگر غلظت ذرات است که چنین تغییر می کند:

$$N = N_0(1 - \beta_0 \Delta\theta) \quad (25-5)$$

تغییر غلظت و ثابت دی الکتریک محیط بیش از بقیه تغییرات است و چنان که از روابط دیده می شود افزایش دما باعث کاهش ضریب جذب و در نتیجه ضریب شکست غیر خطی القایی ترمو-اپتیکی می شود.

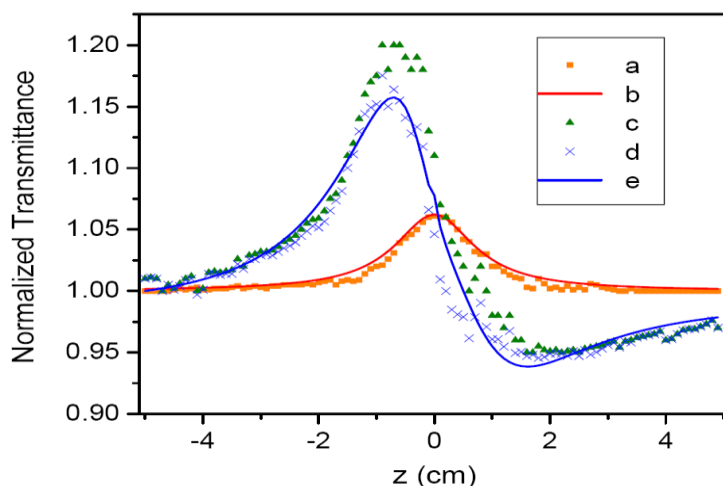
محلولی کلوییدی از نانو ذرات اکسید روی (نمونه ۲۰) با قطر میانگین ۴۳ نانومتر در اتانول تهیه می کنیم. میانگین اندازه ذرات با گرفتن تصویر SEM از ذرات بدست آمده است. با تابش نور لیزر هلیوم نئون ضریب جذب محلول برابر با $\alpha = 0.66 \text{ cm}^{-1}$ اندازه گیری میشود. در مرجع [187] با تابش عمودی نور به یک لایه ده میکرونی از ذرات و اندازه گیری ضرایب جذب و عبور مقادیر حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک خود ذرات اندازه گیری شده است که به ترتیب برابرند با $0.5\epsilon_0$ و $0.025\epsilon_0$. با جایگزینی در رابطه ۱ نسبت حجمی ذرات به حلال برابر با $N_0V = 3.56 \times 10^{-6}$ بدست می آید. این نسبت مربوط به دمای اتاق ۲۰ درج سانتی گراد است. دمای محلول را با گامهای ده درجه بالا می بریم و ضریب جذب آن را اندازه می گیریم. از روابط (۵-۲۱) تا (۵-۲۴) نیز استفاده کرده و مقادیر تئوری را برآورد می کنیم. شکل (۵-۱۰) نمودار تغییرات سطح مقطع برخورد و ضریب جذب را در حالت تجربی و تئوری نشان می دهد.



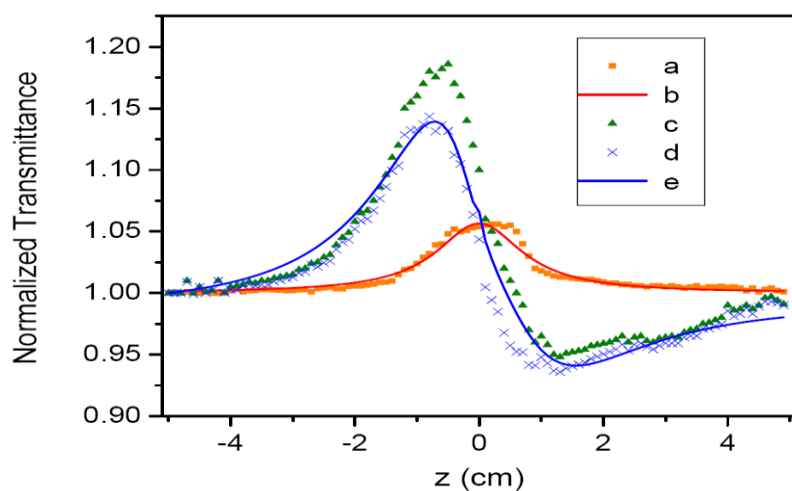
شکل ۵-۱۰ الف- تغییرات ضریب جذب محلول بر حسب دما ب- تغییرات تئوری سطح مقطع جذبی بر حسب دما

از آنجا که اثر ترمو اپتیکی ذرات با ضریب جذب خطی نسبت مستقیم دارد انتظار می رود که با افزایش دما ضریب شکست غیر خطی مرتبه سوم کاهش یابد. با آزمایش روبش-Z با دریچه بسته این فرضیه را آزمایش می کنیم. برای این کار از یک پرتو هلیوم نئون ۵۰ میلی واتی کانونی شده با شعاع کمره ۴۳ میکرومتر در کانون استفاده می کنیم. گذر دهی خطی اپتیکی دریچه برابر ۰,۲۲ انتخاب شده است.

شکل های (۵-۱۱)، (۵-۱۲) و (۵-۱۳) نمودار های روبش-Z را در سه دمای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه نشان می دهند. در این شکلها مقادیر گذار نرمال را خالص و از اثرات جذب غیر خطی جدا می کنیم. این کار را با تقسیم به مقادیر حاصل از دریچه باز انجام می دهیم (منحنی d در شکلها). سپس با برازش منحنی با روابط (۵-۸) تا (۵-۱۱) مقادیر غیر خطی محاسبه می شود.

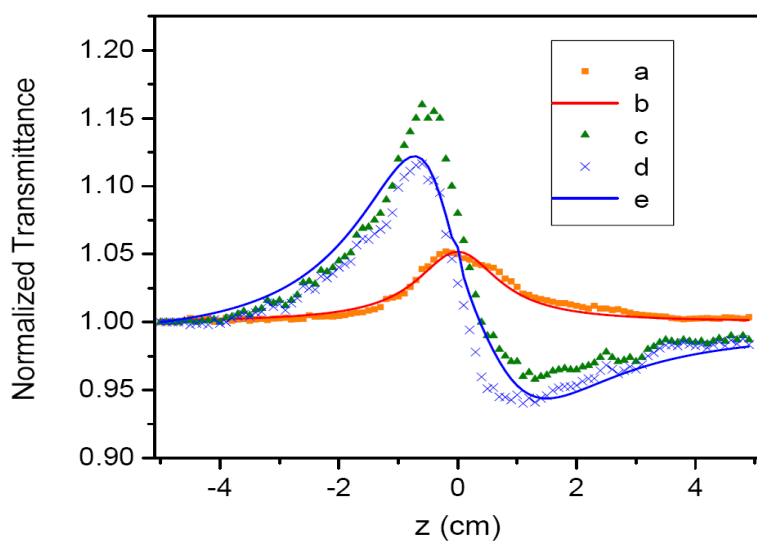


شکل ۵-۱۱ نمودارهای روبش-Z در ۲۰ درجه سانتی گراد. a- دریچه باز اندازه گیری شده b- دریچه باز تئوری c- دریچه بسته اندازه گیری شده d- تقسیم دریچه باز به بسته e- تئوری دریچه بسته



شکل ۵-۱۲ نمودارهای روبش-Z در ۴۰ درجه سانتی گراد. a- دریچه باز اندازه گیری شده b- دریچه باز تئوری

c- دریچه بسته اندازه گیری شده d- تقسیم دریچه باز به بسته e- تئوری دریچه بسته



شکل ۵-۱۳ نمودارهای روبش-Z در ۶۰ درجه سانتی گراد. a- دریچه باز اندازه گیری شده b- دریچه باز تئوری

c- دریچه بسته اندازه گیری شده d- تقسیم دریچه باز به بسته e- تئوری دریچه بسته

نتایج حاصله برای این دماها و دماهای مابین آن در جدول (۵-۱) ثبت شده است.

جدول (۵-۱) تغییرات دمایی کمیت‌های اپتیکی محلول کلوییدی اکسید روی که حاکی از کاهش همه مقادیر مطلق در دماهای بالاتر است.

| دما (°C) | α (cm ⁻¹) | β (cm/W) | $(\text{cm}^2/\text{W}) n_2$ | $\Delta\phi_0$ |
|----------|------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------|
| 20 | 0.66 | -0.95×10^{-3} | -1.23×10^{-7} | -2.06 |
| 30 | 0.633 | -0.91×10^{-3} | -1.18×10^{-7} | -1.98 |
| 40 | 0.611 | -0.87×10^{-3} | -1.11×10^{-7} | -1.86 |
| 50 | 0.586 | -0.82×10^{-3} | -1.06×10^{-7} | -1.78 |
| 60 | 0.56 | -0.80×10^{-3} | -1.01×10^{-7} | -1.7 |

اثر تغییرات دمایی در دماهای پایین بر ویژگی‌های خطی و غیر خطی اپتیکی محلول‌های کلوییدی نانو ذرات نیمه رسانا نشان می‌دهد که افزایش دما مقادیر اپتیکی غیرخطی محلول کلوییدی اکسید روی را به طور محسوسی کاهش می‌دهند.

۵-۹- بررسی عبور پرتو لیزر از محلول کلوییدی نانوسیم‌های اکسید روی

همانطور که گفتیم خواص غیرخطی در مواد عموماً در پرتوهای با شدت بالا مانند پرتو لیزر، اتفاق می‌افتد. امروزه زمینه‌هایی همچون فناوری لیزر، کلیدهای اپتیکی، ذخیره‌کننده‌های نوری نیاز به استفاده از مواد اپتیکی جدید و کارآمد می‌باشند. به ویژه، مواد اپتیکی غیرخطی که کاربردهای بالقوه فراوانی در کنترل شدت نور، جذب اشباع‌پذیر و جذب دوفوتون دارند.

در این بررسی، یک روش عددی به منظور محاسبه پرتو نور عبوری از یک نمونه غیر خطی مورد تحلیل قرار گرفته است. اهمیت این بررسی می‌تواند در مقایسه با نتایج تجربی روشن شود. می‌دانیم، انتشار پرتو لیزر پس از طی مسافتی مشخص باعث انحراف آن از توزیع شدت ایده‌آل گاوسی می‌شود. میزان این انحراف از حالت گاوسی هنگام عبور از یک محیط توسط پارامتر کیفیت

(M^2 factor) مشخص می شود. از آنجاییکه تعیین کیفیت بیم در بسیاری از اندازه گیریها و طراحیهای لیزری مهم می باشد، همواره آن را می بایست به عنوان عامل مهمی در نظر داشت. به این منظور در ابتدا به معرفی این کمیت و روش محاسبه آن، فاکتور M^2 را در حضور چند نمونه غیرخطی تعیین می کنیم. محاسبه این کمیت می تواند ما را در جهت انتخاب محیطهای مناسب برای پرتو لیزر یاری سازد.

پرتو نور لیزر همانگونه که گفتیم یک پرتو گاوسی می باشد. میدان الکتریکی و شدت پرتو را با کمره بیم w_0 که در جهت $+Z$ در حال انتشار است می توان به ترتیب مطابق روابط (۱) و (۲) نوشت:

$$E(z, r) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\{-i(kz - \tan^{-1}(\frac{z}{z_0}))\} \times \exp\{-r^2(\frac{1}{w^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)})\} \quad (۲۶-۵)$$

$$I(z, r) = |E_0|^2 (\frac{w_0}{w(z)})^2 e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} \quad (۲۷-۵)$$

که در این روابط r مختصه شعاعی، k بردار موج T ، $|E_0|^2$ شدت پرتو در کمره بیم،

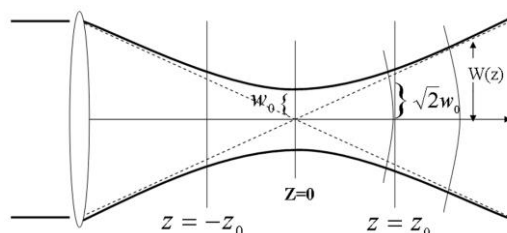
$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$$

طول پراش پرتو و نهایتاً $z_0 = \frac{kw_0^2}{2}$

$$R(z) = z(1 + \frac{z_0^2}{z^2})$$

جمله $e^{-iA \arctan(z/z_0)}$ در این رابطه

تمامی تغییرات فاز شعاعی را در بر می گیرد. شکل (۵-۱۴) نشان دهنده یک پرتو گاوسی است، همانگونه که در شکل هم ملاحظه می شود، کمره بیم (نقطه کانون) در $Z=0$ قرار گرفته است.



شکل ۵-۱۴ انتشار یک پرتو گاوسی در طول محور Z

مقادیر w و R یک پرتو گاوسی هنگام انتشار پرتو در جهت Z تغییر می کند.

هنگامیکه پرتو منتشر می شود، در فواصل بعد از Z_0 شعاع پرتو با ضریب $\sqrt{2}$ باز می شود. ای ناحیه به عنوان شروع منطقه میدان دور (far-field) تعریف می شود که در آن پرتو با زاویه ثابت $\theta_0 = \frac{\lambda}{\pi w_0}$ باز می شود. این زاویه کمترین مقدار ممکن برای یک پرتو ایده آل گاوسی است. به منظور توصیف پرتو لیزر تغییر یافته نیاز به تعریف یک پارامتر می باشد که فاکتور کیفیت یا M^2 -factor نام دارد. فاکتور M^2 از روی زاویه مسیر انحراف پرتو در میدانهای دور به شکل زیر تعریف می شود:

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi w_0} M^2 \quad (5-28)$$

در رابطه (۵-۲۸) از حروف لاتین بزرگ برای متمایز نمودن پارامترهای پرتو تغییر یافته در اثر عبور از نمونه، استفاده شده است. اگرچه در هر دو حالت (بدون حضور نمونه و در حضور نمونه) کمره بیم یکسان باشد داریم:

$$\Theta w_0 = \theta_0 w_0 M^2 \quad (5-29)$$

اگر یک پرتو گاوسی از یک محیط غیرخطی مرتبه سوم که در نقطه z_1 عبور کند، تغییر فاز بیم گاوسی و میدان الکتریکی در صفحه خروجی از نمونه بوسیله روش تجزیه گاوسی، به ترتیب مطابق روابط (۵-۱۲) و (۵-۲۶) بدست می آید.

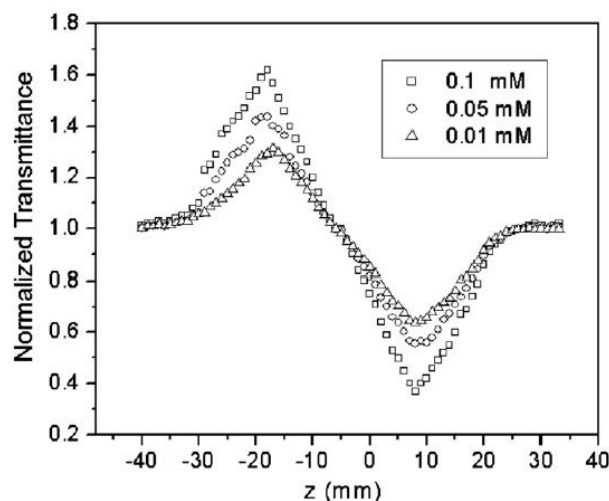
در هر صفحه عمودی، بیشترین شدت پرتو بر روی محور آن قرار دارد و با فاکتور $1/e^2 = 0.135$ در فواصل شعاعی کاهش می یابد. بگونه ای که ۸۶٪ توان در دایره ای به شعاع $w(z)$ قرار می گیرد که آن را طول پرتو می نامند. با اندازه گیری شعاع پرتو در یک صفحه ثابت که پس از

نمونه قرار گرفته به عنوان تابعی از محل نمونه (z_1) می توان منحنی هایی را بدست آورد که با مقادیر تجربی قابل مقایسه هستند.

مقدار $W(Z)$ به ما کمک می کند که پروفایل پرتو را قبل و بعد از آنکه از نمونه عبور کند بدست آوریم. به این منظور یک صفحه عمودی فرضی، که شعاع پرتو روی آن محاسبه می شود، را از فواصل دور تا نمونه جابجا می کنیم. پروفایل پرتو به ما کمک می کند تا نتایج جالبی از مطالعات تجربی بر روی مواد غیرخطی که از طریق روش جاروب-Z بدست آوریم.

۵-۹-۱- روند محاسبات و نتایج تجربی

در این قسمت ابتدا نمونه غیرخطی نائوسیمهای اکسید روی مورد بررسی قرار می گیرد. مقادیر ضریب شکست غیرخطی برای این ماده برای غلظتهای ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ میلی مولار به ترتیب $-1.2 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{W}$ ، $-3.1 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{W}$ و $-8.7 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{W}$ که توسط نمودار شکل (۵-۱۳) و روابط (۵-۸) تا (۵-۱۱) بدست سادگی قابل محاسبه می باشد. این مقادیر تجربی به ما کمک می کند که بوسیله یک برنامه کامپیوتری در Fortran 90 شکل پرتو را شبیه سازی کنیم.



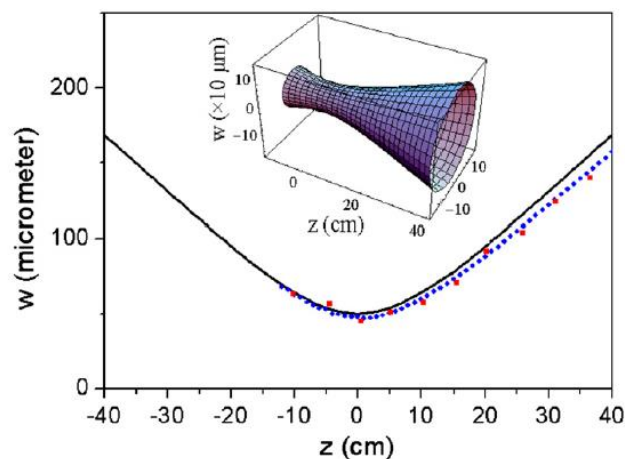
شکل ۵-۱۵ نمودار شدت پرتو عبوری بر حسب فاصله از کانون برای روبش با دریچه بسته

در این روش شعاع پرتو بوسیله رابطه $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$ در محل هر صفحه عمودی که

در فاصله Z قرار دارد بدست می آید. این صفحه با گامهای محدود کوچک به طرف نمونه حرکت داده می شود و محاسبات اشاره شده در هر مرحله تکرار می شود. در نتیجه مجموعه ای از شعاعها در نقاط مختلف بدست می آید که حاصل آن شکل پرتو را برای ما مشخص می کند.

محاسبات صورت گرفته نشان می دهد بیشترین انحراف پرتو از حالت پرتو گاوسی برای

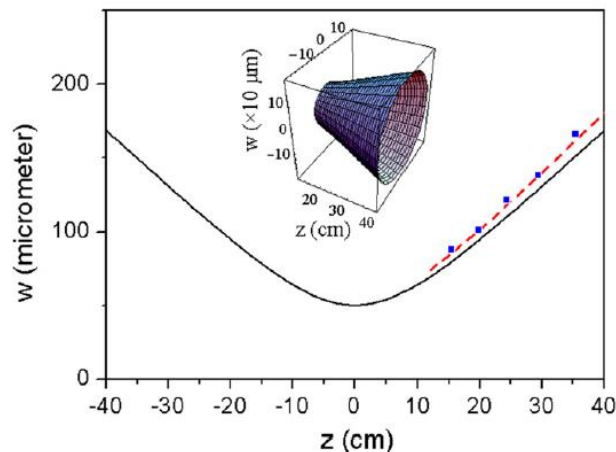
موقعی رخ می دهد که نمونه در $Z = \pm Z_0$ قرار دارد. پروفایل پرتو پس از این نمونه برای دو حالت $Z = \pm Z_0$ در شکلهای (۵-۱۶) و (۵-۱۷) نمایش داده شده است. این شکل بیانگر این موضوع است که دو منحنی برای نواحی دور از کانون و بر روی کانون، بر یکدیگر منطبق می شوند.



شکل ۵-۱۶ پروفایل پرتو در حالت بدون نمونه (خط چین) و در حضور نمونه "نانوسیمهای اکسید روی" (خط کامل) در نقطه $-Z_0$.

طبق آنچه در روش روبش Z نیز بدست می آید برای نمونه با ضریب شکست غیرخطی منفی

در قبل از کانون شعاع پرتو کاهش و با قرار گیری نمونه بعد از کانون شعاع افزایش می یابد. یکی از مهمترین نتایجی که از این روش بدست می آید این است که این نتایج توسط آنچه شیخ بهایی در سال ۱۹۹۰ در روش جاروب Z با دریچه بسته گزارش کرده است، به ازای مواد مختلف تایید می شود.



شکل ۵-۱۷ پروفایل پرتو در حالت بدون نمونه (خط چین) در حضور نمونه "نانو سیمهای اکسید روی" (خط کامل) در نقطه $z=0$.

فهرست منابع

- [1] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, (2003) *Science* **300**, pp 1269.
- [2] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise, (2004) *Sol. Energy* **77**, pp 739.
- [3] S.Y. Lee, E.S. Shim, H.S. Kang, S.S. Pang, and J.S. Kang, (2005) *Thin Solid Films* **437**, pp 31.
- [4] R. Könenkamp, R. C. Word, and C. Schlegel, (2004) *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp 6004.
- [5] S. T. McKinstry, and P. Murlat, (2004) *J. Electroceram.* **12**, pp 7.
- [6] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, et al. (2001) *Science*, **292**, pp 1897-9.
- [7] R.S. Kern, L.B. Rowland, S. Tanaka, R.F. Davis, (1993) *J. Mater. Res.* **8**, pp 1477.
- [8] R.S. Kern, L.B. Rowland, S. Tanaka, R.F. Davis, (1998) *J. Mater. Res.* **13**, pp 1816.
- [9] I. Jenkins, K.G. Irvine, M.G. Spencer, V. Dmitriev, N. Chen, (1993) *J. Cryst. Growth* **128**, pp 375.
- [10] G.K. Safaraliev, Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, (1991) *Sov. Phys. Semicond.* **25**, pp 865.
- [11] C.H. Liu, J.A. Zapien, Y. Yao et al., (2003) *Adv. Mater.* **15**, pp 838.
- [12] Z.L. Wang, J.H. Song, (2006) *Science* **312**, pp 242.

- [13] J. Liu, P. Fei, J. Zhou, R. Tummala, Z.L. Wang, (2008) *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173105.
- [14] R. Konenkamp, R.C. Word, C. Schlegel, (2004) *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp 6004.
- [15] G. She, X. Zhang, W. Shi, H. Chen, X. Fan, J.C. Chang, (2009) *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (3), pp 1832-8.
- [16] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, et al., (1998) Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Communications*, **105(6)**, pp. 399-401.
- [17] Look, D.C., J.W. Hemsky, and J.R. Sizelove, Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 1999. **82(12)**: p. 2552.
- [18] D.C. Reynolds, D.C. Look, and B. Jogai, (1996) *Solid State Communications*, **99(12)** pp. 873-875.
- [19] S. Strite, and H. Morkoc, GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* (1992) **10(4)**, pp. 1237-1266.
- [20] XL Guo, H Tabata, T. Kawai, *J Crystal Growth* (2001) **223**, pp. 135–9.
- [21] R.F. Service (1997) *Science* **276**, pp 895–6.
- [22] Ruiqun CHEN, (2011) Ph.D. thesis, The University of Auckland, March.
- [23] J.L.G. Fierro, (2006). *Metal Oxides: Chemistry & Applications.*, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300: Taylor & Francis Group. pp. 182.
- [24] Y.W. Heo, B.S. Kang, LC. Tien, D.P. Norton, F. Ren, J.R. La Roche, et al. *Appl Phys A* (2005) **80**, pp. 497-9.
- [25] S.H. Mousavi, H. Haratizadeh, (2012) *Physica E*, **44**, 6, pp. 1066-1070.
- [26] Z.Z. Yea, J.Y. Huang, W.Z. Xua, J. Zhou, Z.L. Wang, (2007) *Solid State Commun*, **141**, pp. 464–6.
- [27] BB Lakshmi, CJ Patrissi, CR. Martin, (1997) *Chem Mater* **9**, pp. 2544–50.
- [28] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, et al. (2002) *Adv Funct Mater* **12**, pp. 323–31.
- [29] S.H. Mousavi, H. Haratizadeh, P.W. de Oliveira, (2011) *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, pp. 8233-8236.
- [30] S.H. Mousavi, M. A. Gharavi, H. Haratizadeh, A. Kitai, P.W. de Oliveira, (2011) *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, pp. 8284-8288.
- [31] S.H. Mousavi, H. Haratizadeh, A. Kitai, (2011) *Materials Letters*, **65**, pp. 2470-2472.

- [32] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, (1998) *J. Phys. Chem. B* **102**, pp. 2854.
- [33] S. Mahamuni, K. Borgohain, B.S. Bendre, V.J. Leppert, S.H. Risbud, (1999) *J. Appl. Phys.* **85**, pp. 2861.
- [34] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, (2001) *Science*, **291**, pp. 1947.
- [35] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, (2001) *Adv. Mater.* **13**, pp. 113.
- [36] J. Zhang, W. Yu, L. Zhang, (2002) *Phys. Lett. A*, **299**, pp. 276.
- [37] M.K. Jayaraj, A. Antony, M. Ramachandran, (2002) *Bull. Mater. Sci.* **25**, pp. 227.
- [38] Y. Dai, Y. Zhang, Q.K. Li, C.W. Nan, (2002) *Chem. Phys. Lett.* **358**, pp. 83.
- [39] C.C. Tang, S.S. Fan, M.L. de la Chapelle, P. Li, (2001) *Chem. Phys. Lett.* **333**, pp. 12.
- [40] K. Park, J.S. Lee, M.Y. Sung, S. Kim, Jpn. (2002) *J. Appl. Phys.* **41**, pp. 7317.
- [41] Y.W. Wang, L.D. Zhang, G.Z. Wang, X.S. Peng, Z.Q. Chu, C.H. Liang, (2002) *J. Cryst. Growth* **234**, pp. 171.
- [42] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhong, W. Fang, S.Q. Feng, (2001) *Appl. Phys. Lett.* **78**, pp. 407.
- [43] X.Y. Kong, Y. Ding, R.S. Yang, Z.L. Wang, (2004) *Science* **303**, pp. 1348.
- [44] Z.L. Wang, X.Y. Kong, J.M. Zuo, (2003) *Phys. Rev. Lett.* **91**, pp. 185502.
- [45] X.D. Wang, Y. Ding, C.J. Summers, Z.L. Wang, (2004) *J. Phys. Chem. B* **108**, pp. 8773.
- [46] Z. L. Wang, (2004) *Materials Today* **7**, pp. 26–33.
- [47] M.S. Arnold et al., (2003) *J. Phys. Chem. B* **107** (3), pp. 659.
- [48] P.X. Gao, and Z.L. Wang, (2002) *J. Phys. Chem. B* **106** (49), pp. 12653.
- [49] Z.L. Wang, and Z.C. Kang, (1998) *Functional and Smart Materials – Structural Evolution and Structure Analysis*, Plenum Press, New York.
- [50] X.D. Wang et al., (2004) *Nano Lett.* **4** (3), pp. 423
- [51] Y. Lv, L. Guo, H. Xua, X. Chu, (2007) *Physica E* **36**, pp. 102-105.
- [52] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, (2006) *Nanotechnology*, **17**, pp. 4995-4998.
- [53] J. Xu, Y. Chen, D. Chen, J. Shen, (2006) *Sens. Actuators, B* **113**, pp. 526-531.
- [54] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, (2006) *Sens. Actuators, B* **114**, pp. 301-307.

- [55] A.P. Chatterjee, P. Mitra,; A.K. Mukhopadhyay, (1999) *J. Mater. Sci.* **34**, pp. 4225-4231.
- [56] P.S. Cho, K.W. Kim, J.H. Lee, (2006) *J. Electroceram.* **17**, pp. 975-978.
- [571] X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, (2004) *Sens. Actuators, B* **102**, pp. 248-252.
- [58] L. Liao, H.B. Lu, J.C. Li, H. He; D.F. Wang, D.J. Fu, C. Liu, W.F. Zhang, (2007) *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp. 1900-1903.
- [59] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, (2004) *Appl. Phys. Lett.* **84**, pp. 3654-3656.
- [60] C.S. Rout, S.H. Krishna, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, (2006) *Chem. Phys. Lett.* **418**, pp. 586-590.
- [61] A.K. Mukhopadhyay, P. Mitra, D. Chattopadhyay, H.S. Maiti, (1996) *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, pp. 431-433.
- [62] H. Gong, J.Q. Hua, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, (2006) *Sens. Actuators, B* **115** pp. 247-251.
- [63] P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti, (1998) *Mater. Lett.* **35**, pp. 33-38.
- [64] B.B. Rao, (2000) *Mater. Chem. Phys.* **64**, pp. 62-65.,
- [65] A. Kolmakov, M. Moskovits, (2004) *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, pp. 151-180.
- [66] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, (2003) *Adv. Mater.* **15**, pp. 997-1000.
- [67] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou, (2004) *Nano Lett.* **4**, pp. 1919-1924.
- [68] J. Liu, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, (2005) *Adv. Mater.* **17**, pp. 764-767.
- [69] واعظی، م، رساله دکتری، (1390) ساخت لایه های نانومتری اکسیدروی و اکسیدقلع به روش شیمیایی برای استفاده در حسگرهای گازی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
- [70] الناز ترابی، پایان نامه ارشد، (1388) تاثیر پارامترهای سنتز بر مورفولوژی نانو رنگدانه های اکسیدروی، مواد گروه سرامیک دانشکده مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات.
- [71] عصمت جعفرپور، پایان نامه ارشد، (1389) ساخت نانوسیم ها و نانوذرات ZnO و مقایسه ی خاصیت فوتوکاتالیستی آنها، دانشکده علوم پایه گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز
- [72] مرصع صمدی امین، پایان نامه ارشد، (1388) سنتز و مشخصه یابی الیاف کامپوزیتی پلیمر- نانومیله های ZnO به روش ترکیبی الکتروریسی و هیدروترمال برای کاربرد فوتوکاتالیستی، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

- [73] رباب منصوری، رساله دکتری، (1390) رشد نانوساختارهای جدید اکسید روی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی، دانشکده فیزیک، دانشگاه پیام نور شیراز.
- [74] عبدالله عزیزی فرد، پایان نامه ارشد، (1390) سنتز نانوالیاف اکسید روی ZnO به روش اسپری پایرولیز و بررسی ساختار، خواص اپتیکی و الکتریکی آن، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور مشهد.
- [75] زهرا امینی، پایان نامه ارشد، (1390) بررسی خواص اپتوالکترونیکی نانوساختارهای ZnO، گروه فیزیک، دانشکده علوم، پایه دانشگاه قم.
- [76] امین نکوبین، پایان نامه ارشد، (1387) بررسی عوامل موثر بر سنتز و رشد نانومیله های جهتدار ZnO به روش هیدروترمال، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد.
- [77] میثم پازکی، پایان نامه ارشد، (1389) رشد نانوسیمهای اکسیدروی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی و بررسی خواص و کاربردها، دانشکده فیزیک، پردیس علوم، دانشگاه تهران.
- [78] مهدی اسکندری، پایان نامه ارشد، (1390) ساخت و مشخصه یابی نانومیله های اکسیدروی به روش محلول شیمیایی بخش مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس.
- [79] S.M. Mahpeykar, J. Koohsorkhi, and H. Ghafoori-fard, (2012) *Nanotechnology* **23** 165602.
- [80] J. Karamdel, C.F. Dee, K.G. Saw, B. Varghese, C.H. Sow, I. Ahmad, B.Y. Majlis, (2012) *Journal of Alloys and Compounds* **512** 68–72.
- [81] M. Rajabi, R.S. Dariani, A. Irajizad, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Article in Press.
- [82] R. Yousefi, A. K. Zak, (2011) *Materials Science in Semiconductor Processing* **14**, pp. 170–174.
- [83] M. Roozbehi, P. Sangpour, A. Khademi, A. Z. Moshfegh, (2011) *Applied Surface Science* **257**, pp. 3291–3297.
- [84] F. Dehghan Nayeri, S. Darbari, E.A. Soleimani and S. Mohajerzadeh, (2012) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, pp. 285101.
- [85] M. Farbod, E. Jafarpour, (2012) *Materials Letters* **85**, pp. 47–49.
- [86] V. Ghafouri, M. Shariati, A. Ebrahimzad, (2012) *Scientia Iranica F* **19(3)**, pp. 934–942.
- [87] R. Yousefi, M.R. Muhamad, A.K. Zak, (2010) *Thin Solid Films* **518**, pp. 5971–5977.
- [88] S.R. Hejazi, H.R. Madaah Hosseini, M. Sasani Ghamsari, (2008) *Journal of Alloys and Compounds*, **455**, pp. 353–357.

- [89] M. Breedon, M.B. Rahmani, S.H. Keshmiri, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, (2010) *Materials Letters*, **64**, pp. 291–294.
- [90] N. Haghighi, Y. Abdi and E. Arzia (2012) *The European Physical Journal Applied Physics*, **58**, pp. 30401.
- [91] M. Farbod, N.M. Ghaffari, I. Kazeminezhad, (2012) *Materials Letters*, **81**, pp. 258–260.
- [92] M.R. Khanlary, V. Vahedi, A. Reyhani, (2012) *Molecules* **17**, pp. 5021-5029.
- [93] Y.B. Li, Y. Bando, D. Golberg, (2004) *Appl Phys Lett* **84**, pp. 3603–5.
- [94] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, (1996) *Solid State Commun* **99**, pp. 873–5.
- [95] S.S. Hullavarad, N.V. Hullavarad, P.C. Karulkar, A. Luykx, P. Valdivia, (2007) *Nanoscale Res Lett* **2**, pp. 161–7.
- [96] P.X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, (2005) *Science* **309**, pp. 1700–4.
- [97] X.L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, (2001) *J. Crystal Growth* **223**, pp. 135–9.
- [98] R.F. Service, (1997) *Science* **276**, pp. 895–6.
- [99] Z.L. Wang, (2004) *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, pp. R829–R858
- [100] Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park, (2006) *Current Applied Physics* **6(6)**, pp. 1020-1023.
- [101] Zuoming Zhu, Tsung-Liang Chen, Yi Gu, John Warren, and Richard M. Osgood, (2005) *Chem. Mater.* **17**, pp. 4227-4234
- [102] R. S. Wagner and W. C. Ellis. (1964) *Appl. Phys. Lett.* **4**, pp. 89.
- [103] J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, (1997) *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, pp. 554.
- [104] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, K. Hiruma (1992), *Appl. Phys. Lett.* **61** 2051.
- [105] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, (2001) *Adv. Mater.* **13**, pp. 113.
- [106] D. Suh, C.C. Byeon, C.L. Lee, (2010) *Appl. Surf. Sci.* **257**, pp. 1454.
- [107] P.X. Gao, Z.L. Wang, (2004) *J. Phys. Chem. B* **108**, pp. 7534.
- [108] J.I. Pankove, (1971) *Optical processes in semiconductors*, Dover, New York.
- [109] S.Y. Pung, K.L. Choy, X. Hou, (2010) *J. Cryst. Growth* **312**, pp. 2049.
- [110] R.S. Wagner, W.C. Ellis, (1964) *Appl. Phys. Lett.* **4**, pp. 89.
- [111] Z.L. Wang, (2009) *Mat. Sci. Eng. R*, **64**, pp. 33.

- [112] Z.L. Wang, X.Y. Kong, J.M. Zuo, (2003) *Phys Rev Lett* **91**, pp. 185502-4.
- [113] D. Suh, C.C. Byeon, C.L. Lee, (2010) *Appl. Surf. Sci.* **257**, pp. 1454.
- [114] P.X. Gao, Z.L. Wang, (2004) *J. Phys. Chem. B* **108**, pp. 7534.
- [115] S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H.J. Lee, H.W. Shim, E.K. Suh, C.J. Lee, (2002) *Chem. Phys. Lett.* **363**, pp. 134.
- [116] Paul R. K., Lee K. H., Lee B. T., Song H. Y. (2008), *Materials Chemistry and Physics*, **112**, pp. 562.
- [117] J.H. He, R.Y. Yang, Y.L. Chueh, L.J. Chou, L.J. Chen, Z.L. Wang, (2006) *Adv. Mater.* **18**, pp. 650.
- [118] J.A. Haber, P.C. Gibbons, and W.E. Buhro, (1998) *Chem. Mater.* **10**, pp. 4062–4071.
- [119] T. Okada, M. Toriyama, and S. Kanzaki, (2000) *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, pp. 783–787.
- [120] R.F. Service, (1999) *Science* **286**, pp. 85–9.
- [121] Y. Qiu, and L. Gao, (2003) *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23**, pp. 2015–2022.
- [122] S. Ferrere, A. Zaban, and B. A. Gregg, (1997) *J. Phys. Chem. B* **101**, pp. 4490.
- [123] P.V. Kamat, I. Bedja, S. Hotchandani, and L.K. Patterson, (1996) *J. Phys. Chem.* **100**, pp. 4900.
- [124] D.M. Qu and P.X. Yan, (2007) *Mater. Lett.* **61**, pp. 2255.
- [125] G. Korotcenkov, (2007) *Mat. Sci. Eng. B* **139**, pp. 1.
- [126] R. Dolbec, M.A. El Khakani, A.M. Serventi, and R.G. Saint-Jacques, (2003) *Sensor. Actuat. B* **93**, pp. 566.
- [127] L.L. Chi, J.K. Chou, W.Y. Chung, T.P. Sun, and S.K. Hsiung, (2000) *Mater. Chem. Phys.* **63**, pp. 19.
- [128] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J. C. Pyun, and U. Werner, (2005) *Small* **1**, pp. 713.
- [129] M.S. Park, G.X. Wang, Y.M. Kang, D. Wexler, S.X. Dou, and H.K. Liu, (2007) *Angew. Chem.*, **46**, pp. 750.
- [130] X. Dou, and H.K. Liu, *Angew. (2007) Chem. Int. Ed.* **46**, pp. 750.
- [131] Q.T. Khuc, X.H. Vu, D.V. Dang, and D.C. Nguyen, (2010) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **1**, pp. 025010.
- [132] C. Xu, G. Xu, Y. Liu, X. Zhao, and G. Wang, (2002) *Scr. Mater.* **46**, pp. 789.
- [133] Z.R. Dai, J.L. Gole, J.D. Stout, and Z.L. Wang, (2002) *J. Phys. Chem. B* **106**, pp. 1274.

- [134] D.T.J. Hurle, (1993) *Handbook of Crystal Growth*, North-Holland, Amsterdam.
- [135] K. Park, J.S. Lee, M.Y. Sung, S. Kim, Jpn. (2002) *J. Appl. Phys.* **41**, pp. 7317.
- [136] J.W. Hu, Y. Bando, (2003) *Appl. Phys. Lett.* **82**, pp. 1401.
- [137] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, (2001) *Appl. Phys. Lett.* **79**, pp. 943.
- [138] S.A. Studenikin, M. Cocivera, (2002) *J. Appl. Phys.* **91**, pp. 5060.
- [139] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, (2001) *J. Appl. Phys.* **89**, pp. 6189.
- [140] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, (2001) *Adv. Mater.* **13**, pp. 113.
- [141] W.B. Wu, G.D. Hu, S.G. Cui, Y. Zhou, H.T. Wu, (2008) *Cryst. Growth Des.* **8**, pp. 4014.
- [142] K. Ozga, T. Kawaharamura, A.A. Umar, M. Oyama, K. Nouneh, A. Slezak, S. Fujita, M. Piasecki, A.H. Reshak, I.V. Kityk, (2008) *Nanotechnology* **19**, pp. 185709.
- [143] N. Garces, L. Wang, L. Bai, N. Giles, L. Haliburton, (2002) *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp. 622.
- [144] A. Hausmann, B. Schallenberger, R. Roll, (1979) *Zeitschrift Physik B Condensed Matter.* **34**, pp. 129.
- [145] D. Robbins, D. Herbert, P. Dean, (1981) *J. Phys. C. Solid State Phys.* **14**, pp. 2859.
- [146] Bo Ling Jun Liang Zhao Xiao Wei Sun Swee Tiam Tan Yi Yang Zhi Li Dong (2010) *IEEE Transactions on Electron Devices* **57**, pp. 1948-1953
- [147] G. Korotcenkov, B.K. Cho, M. Nazar, Do Young Noh, E.V. Kolesnikova, (2010) *Current Applied Physics* **10**, pp. 1123–1131.
- [147] R.S. Wagner, W.C. Ellis, (1964) *Appl. Phys. Lett.* **4**, pp. 89.
- [148] Z.L. Wang, Mat. (2009) *Sci. Eng. R* **64**, pp. 33.
- [150] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, (2005) *J. Appl. Phys.* **98**, pp. 041301.
- [151] C.H. Park, S.B. Zhang, W. Su-Huai, (2002) *Phys. Rev. B* **66**, pp. 73202.
- [152] N.Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, (2002) *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp. 622.
- [153] H.J. Egelhaaf, D. Oelkrug, (1996) *J. Cryst. Growth* **161**, pp. 190.
- [154] Z.X. Fu, B.X. Lin, G.H. Liao, Wu ZQ. (1998) *J Cryst Growth* **193**, pp. 316–21.
- [155] S.M. Liu, F.Q. Liu, Z.G. Wang, (2001) *Chem Phys Lett* **343**, pp. 489–92.
- [156] Z Fang, Y Wang, D Xu, Y Tan, X. Liu, (2004) *Opt Mater* **26**, pp. 239–42.

- [157] H.Y. Yang, S.F. Yu, Y.Y. Hui, and S.P. Lau, (2010) *Appl. Phys. Lett.* **97**, pp. 191105.
- [158] M. Strassburg, J. Senawiratne, and N. Dietz, (2004) *J. Appl. Phys.* **96**, pp. 5870.
- [159] Q. Zhao, S. Feng, Y. Zhu, X. Xu, X. Zhang, X. Song, J. Xu, L. Chen, and D. Yu, (2006) *Nanotechnology* **17**, pp. 351.
- [160] C.G. Van de Walle and J. Neugebauer, (2004) *J. Appl. Phys.* **95**, pp. 3870.
- [161] C.K. Xu, L. Xue, C.R. Yin, and G.H. Wang, Phys. (2003) *Status Solidi A* **198**, pp. 329.
- [162] S.C. Shi, C.F. Chen, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, B.W. Ke, L. C. Chen, L. Trinkler, and B. Berzina, (2006) *Appl. Phys. Lett.* **89**, pp. 163127.
- [163] Q. Zhao, J. Xu, X. Y. Xu, Z. Wang, and D. P. Yu, (2004) *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp. 5331.
- [164] S.C. Shi, C.F. Chen, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, and L.C. Chen, (2005) *Appl. Phys. Lett.* **87**, pp. 073109.
- [165] J.H. He, R. Yang, Y.L. Chueh, L.J. Chou, L.J. Chen, and Z.L. Wang, (2006) *Adv. Mater.* **18**, pp. 650.
- [166] J. Li, Z. Y. Fan, R. Dahal, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, (2006) *Appl. Phys. Lett.* **89**, pp. 213510.
- [167] MH Huang, S Mao, H Feick, H Yan, Y Wu, H Kind, et al. (2001) *Science* **292**, pp. 1897–1899.
- [168] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, (2002) *Adv Mater* **14**, pp. 418–21.
- [169] S. Bian, M. Martinelli, R.J. Horowicz, (1999) *Opt. Commun.* **172**, pp. 347.
- [170] M. Sheik-bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, (1989) *Opt. Lett.* **14**, pp. 955.
- [171] M. Sheik-bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, (1990) *IEEE J. Quantum Elect.* **26**, pp. 760.
- [172] M. Sheik-Bahae, M. P. Hasselbeck, (2000) *OSA Handbook of Optics*, New York.
- [173] R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, (1987) *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, pp. 875.
- [174] K. Jamshidi-Ghaleh, N. Mansour, (2004) *Opt. Commun.* **234**, pp. 419.
- [175] D. Weaire, B.S. Wherrett, D.A.B. Miller, S.D. Smith, (1974) *Opt. Lett.* **4**, pp. 331.

- [176] G. Tsigaridas, M. Fakis, I. Polyzos, P. Persephonis, V. Giannetas, (2003) *Opt. Commun.* **225**, pp. 253.
- [177] L. Deng, K. He, T. Zhou, C. Li, (2005) *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **7**, pp. 409.
- [178] C. M. Nascimento, M. A. R. C. Alencar, S. Chavez-Cerda, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti, J. M. Hichmann, (2006) *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, pp. 947.
- [179] B. Karthikeyan, J. Thomas, R. Kesavamoorthy, (2007) *J. Non-Cryst Solids* **353**, pp. 1346.
- [180] M. Godlewski, S. Yatsunenko, A. Nadolska, A. Opalinska, W. qojkowski, K. Drozdowicz-Tomsia, E.M. Goldys, (2009) *Opt. Mater.* **31**, pp. 490.
- [181] P. B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, T. J. Mckay, R. G. Mcduff, (1997) *J. Nonlinear. Opt. Phys. Mater.* **6**, pp. 251.
- [182] P. Chen, D.A. Oulianov, I.V. Tomov, P.M. Rentzepis, (1999) *J. Appl. Phys.* **85**, pp. 7043.
- [183] G. Tsigaridas, M. Fakis, I. Polyzos, M. Tsibouri, P. Persephonis, V. Giannetas. (2003) *J. Opt. Soc. Am. B.* **20**, pp. 670.
- [184] S.M. Mian, B. Taheri, J. P. Wicksted, (1996) *J. Opt. Soc. Am. B.* **13**, pp. 856.
- [185] E. Koushki, M.H. Majles Ara, S.H. Mousavi, H. Haratizadeh. (2011) *Current applied physics.* **11**, pp. 1164.
- [186] Y. Takeda, O. A. Plaksin, J. lu, N. Kishimoto, (2006) *Vacuum.* **80**, pp. 776.
- [187] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu. (2009) *Appl. Surf. Sci.* **255**, pp. 4491.

Abstract:

Nowadays, semiconducting nanostructures have been the subject of great interest due to their unique optical properties. With more investigation and development on such structures; many optoelectronics devices have been fabricated. Materials with large surface-area to volume ratio can be a good candidate in optoelectronics application.

In this thesis, we present a low-cost and industrial method to obtain such nanostructures with a chemical vapor deposition method by an electrical furnace. In addition, their structural and optical properties are studied. Different kinds of wide band-gap semiconductors such as zinc oxide (ZnO), tin dioxide (SnO₂), and aluminum nitride (AlN) are the main subject of this thesis. These nanostructured wide bad-gap semiconductors show good light emitting properties in blue-green, violet and ultraviolet (UV) wavelengths.

Up to now, a large amount of methods have been used to synthesis the wide band-gap semiconductors. Some of the current used methods have problems regarding to high temperature, high vacuum conditions, necessity of using expensive equipments, and difficulties with quality or commercialization. The focus of this thesis is on development of a low-cost method for producing high quality nanostructures in regards to facilities and experimental conditions. This method is based on evaporation of source materials in hot-zone of a horizontal electrical furnace, reacting with an active gas and finally transporting on the substrates in cold-zone of the furnace using a carrier gas. Despite of simplicity of this method, there are a lot of parameters that can effect on growth mechanism.

Among of these parameters, the effects of growth conditions such as synthesis temperature, temperature rate, amount of carrier and active gases, source chemical materials, and impurities on structural properties of these nanostructures are studied.

The variation of these parameters leads us to systematic modification of one and two dimensional (1D & 2D) nanostructures such as nanowires, nanorods, nanosaws, nanodendrites, nanobelts, and nanosheets.

In addition to the structural characterization studies using scanning electron microscope (SEM), transmission and high resolution transmission electron microscopy (TEM, HRTEM), X-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX); the optical properties, such as photoluminescence (PL) and nonlinear optical properties (NLO) are studied. Reasonable emission of these structures in the blue-green, violet, and ultra-violet (UV) wavelengths can lead us to fabricate of light emitting devices. Also the effect of structural properties and impurities such as copper and iron are investigated.

Finally the NLO properties of ZnO nanostructures are studied using close and open aperture z-scan. Parameters such as nonlinear refractive index and nonlinear absorption coefficient are measured as well as the variation of these parameters with medium temperature are explored. Due to large nonlinear optical properties for ZnO, this material can be a good candidate for application in optical switches and focusing media for laser beams.



Shahrood University of Technology
Physics Department

Chemical Synthesis and Optical Properties
of Wide Band-gap Semiconductor
Nanostructures

Sayed Hadi Mousavi

Supervisor:
Dr. Hamid Haratizadeh

November 2012