



دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

نانوفیزیک

سنتز و بررسی خواص اپتیکی نانوسیم‌های

نیتريد آلومینیوم (AIN)

دانشجو: آذین عقدائی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی‌زاده

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم به:

پدرم

که فروزش مهرش، زندگی‌ام را روشنی بخشیده
است.

مادرم

که خلاصه تمام خوبیهاست.

همسرم

به پاس مهربانی‌های بی‌دریغش

و

بهرود کوچک

که تولدش نوید امید و زندگیست.

باسپاس و تشکر

از راهنمایی‌ها و حمایت‌های بی‌دریغ استاد بزرگوار و ارجمندم

جناب آقای دکتر حمید هراتی‌زاده

که در محضرشان کسب علم و معرفت نمودم.

چکیده

هدف ما در این پایان‌نامه سنتز و بررسی ویژگی‌های اپتیکی و بهینه‌سازی گسیل اپتیکی نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم (AIN) بدون آرایش و با آرایش فلزات واسطه به منظور تولید رنگ‌های اصلی طیف مرئی است. سنتز نانوساختارهای یک بعدی AIN با استفاده از روش نیتروژن‌دهی مستقیم در کوره الکتريکی سه منطقه‌ای به صورت موفقیت‌آمیز انجام شد. نمونه‌ها در شرایط متفاوتی از جمله شرایط دمایی مختلف، درصد‌های متفاوتی از مواد اولیه، شار متغیر گاز حامل و فعال، تغییر در میزان و نوع آرایش سنتز شده‌اند. نتایج سنتز نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مطالعه شده است. این نتایج نشان می‌داد که با تغییر شرایط رشد، نانوساختارهای متفاوتی سنتز شده است. نمونه‌ها در دو دسته‌ی کلی بدون آرایش و آرایش یافته با فلزات واسطه‌ی مس و منگنز سنتز شدند. گسیل اپتیکی نمونه‌ها به روش فوتولومینسانس در دمای اتاق با استفاده از طول موج‌های تحریکی ۳۶۰ nm و ۳۲۵ nm حاصل از لامپ UV و لیزر He-Cd مطالعه شده است. نتایج، گسیل خوبی در دمای اتاق در سه ناحیه آبی، سبز و قرمز به ترتیب از نمونه‌های بدون آرایش، آرایش یافته با مس و منگنز را نشان می‌دهد. این گسیل‌ها به ناکاملی‌هایی از جمله تهی‌جاها، نیتروژن، ناخالصی‌های اکسیژن و ترازهای عمیقی که توسط فلزات واسطه در گاف نواری AIN ایجاد می‌شوند نسبت داده شده است. به منظور بهینه‌سازی گسیل اپتیکی، نمونه‌ها در شرایط متفاوتی بازپخت شدند. نتایج فوتولومینسانس نشان می‌دهد که بازپخت نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در حضور گاز نیتروژن و یا به مدت ۶۰ دقیقه تحت جریان گاز Ar شدت نورگسیلی را به طور چشم‌گیری افزایش می‌دهد.

مقدمه

نیتريد آلومينيوم (AlN) به عنوان يك نيم رسانای III-V با گاف انرژی پهن ($6/2 \text{ eV}$) به عنوان ماده‌ای فعال در قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مانند قطعات نورگسیل شناخته شده است. علی‌رغم گاف انرژی پهن AlN در حالت حجمی، پیش‌بینی می‌شود که نانو ساختارهای یک‌بعدی این ماده به دلیل حضور ترازهای عمیق در گاف انرژی آن قادر به گسیل مریی با شدت زیاد در دمای اتاق بوده و پتانسیل کاربری بالایی را در صنایع اپتوالکتريکی دارا می‌باشد. علاوه بر خواص اپتیکی نیتريد آلومينيوم، این ماده دارای خواص منحصر به فرد دیگری از جمله هدایت گرمایی بالا، ضریب انبساط گرمایی پایین، پاسخ پیزوالکتریک بالا، انعطاف مکانیکی بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی می‌باشد. نمونه‌های سنتز شده در این پایان نامه به منظور استفاده در صنایع اپتوالکترونیکی رشد داده شده‌اند و علت اینکه نانو ساختارهای AlN سنتز شد این است که در اثر محدودیت کوانتومی در نانو ساختارها، توابع موج الکترون و حفره هم‌پوشانی بیشتری نسبت به حالت حجمی از خود نشان می‌دهند که این امر منجر به افزایش احتمال باز ترکیب الکترون و حفره و کاهش زمان باز ترکیب آنها شده و در نتیجه توان نوری قطعه را بالا می‌برد.

در این پایان نامه نانو ساختارهای AlN در دو دسته‌ی کلی بدون آرایش و آرایش یافته با مس و منگنز در شرایط متفاوتی سنتز شده‌اند. سنتز این نمونه‌ها به روش CVD در کوره‌الکتريکی تیوبی در آزمایشگاه رشد بلور و نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است. مطالعات ساختاری نانو ساختارهای سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM-Hitachi S-4160) در دانشکده‌ی برق دانشگاه تهران انجام شد. اندازه‌گیری‌های اپتیکی به روش فوتولومینسانس در دمای اتاق، با استفاده از لامپ UV و لیزر He-Cd در دانشگاه صنعتی شریف انجام شد. داده‌های تجربی حاصل از اندازه‌گیری‌های اپتیکی توسط نرم‌افزارهای PeakFit و Origin مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و نتایج فیزیکی به دست آمده از تحلیل داده‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

این پایان نامه شامل پنج فصل و دو پیوست است: فصل اول مربوط به آشنایی کلی با نیم رساناهای نیتروژندار، خواص و کاربردهای آنها می‌باشد. فصل دوم به ساختارهای کوانتومی نیم رساناها، خواص و روش‌های سنتز سیم‌های کوانتومی اشاره می‌کند. در فصل سوم مکانیسم گسیل اپتیکی در ساختارهای حجمی و نانو ساختارهای AlN را مورد بررسی قرار داده و به مقایسه آنها

می‌پردازیم. در فصل چهارم نتایج حاصل از سنتز نانوساختارها با شرایط متفاوت رشد، به همراه تصاویر SEM ساختارهای سنتز شده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است و در فصل پنجم مطالعات اپتیکی نمونه‌ها به روش فوتولومینسانس و اثر بازپخت بر خواص اپتیکی نانوساختارهای AIN مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. پیوست (الف) مربوط به معرفی سیستم سنتز نمونه‌ها است. پیوست (ب) شامل مقالات علمی حاصل از پایان‌نامه است که شامل یک مقاله‌ی ژورنالی ارسال شده و سه مقاله‌ی کنفرانسی شامل دو کنفرانس بین‌المللی و یک کنفرانس داخلی است که عبارتند از:

[1] "FORMATION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM NITRIDE NANOWIRES, GROWTH BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (CVD) METHODE", *Azin Aghdaie, Hamid Haratizadeh*, International Congress of Nanoscience and Nanotechnology (ICNN2010), Nov. 9-11, 2010, shiraz-Iran.

[2] " Investigation of photoluminescence mechanism of AlN nanowires with different dopant ", *Azin Aghdaie, Hamid Haratizadeh*, Accepted in Advanced In Applied Physics and Material Science (APMAS2011) confrence, May 12-15 , 2011. , Antalya, Turkey.

[۳] اثر آلاینش با فلزات واسطه بر خواص اپتیکی نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم. *آذین عقدایی، حمید هراتی‌زاده*. هفدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، ۲۱-۱۹ بهمن، سال ۱۳۸۹، کرمان، ایران.

[4] "Effects of Annealing on Photoluminescence Properties of Cu Doped AlN Nanowires", *Azin Aghdaie, Hamid Haratizadeh*, submitted in journal of Nanotechnology.

قدردانی و تشکر

سپاس خدای یکتا را که در تمام مراحل زندگی مرا یاری نمود و به من نیروی تلاش و همتی عطا فرمود تا این مرحله از زندگی را با موفقیت به اتمام برسانم. از پدر و مادر عزیزم که در تمام این مدت یار و یاور و مشوق من بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم. بدون شک اگر صبر و مهربانی مادرم، حمایت‌های بی دریغ پدرم، دلگرمی‌ها و پشتیبانی‌های همسر و همدلی برادر و خواهرم نبود هیچ یک از این امور میسر نمی‌شد.

در این جا لازم می‌دانم از تمام کسانی که مرا در این راه یاری نموده‌اند قدردانی و تشکر داشته باشم. خصوصاً از استاد راهنمای بزرگواریم جناب آقای دکتر حمید هراتی‌زاده که با کمک‌ها و راهنمایی‌های بی دریغ خود در تمام مراحل تدوین این مجموعه مرا یاری نموده‌اند، بسیار سپاسگذارم و موفقیت روزافزون ایشان را در تمام مراحل زندگی از خداوند متعال خواستارم. از آقایان دکتر محمد باقر رحمانی و دکتر محمد مهدی باقری محقق که قبول زحمت نموده‌اند و داوری این پایان نامه را بر عهده گرفته‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنم. هم‌چنین از کارشناس محترم آزمایشگاه جناب آقای رضا مسکنی کمال تشکر را دارم. در پایان لازم می‌دانم از تمامی دوستان و همکارانم خصوصاً خانم‌ها : فاطمه رجب‌زاده‌مطلق، زهرا مرزبان، زهرا آزادواری، صغری رستمی و آقایان محمدمین غروی و یاسر ارجمند که در این مدت در کار پایان نامه مرا یاری نموده‌اند تشکر کنم و موفقیت روزافزونشان را از درگاه ایزد منان خواستارم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : آشنایی با نیمرساناهای نیتروژندار

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	ساختار نواری نیم رساناها	۲
۳-۱	نیم رساناهای نیتروژندار	۳
۴-۱	ساختار بلوری نیم رساناهای نیتروژندار	۵
۵-۱	روشهای رشد نیم رساناهای نیتروژندار	۸
۱-۵-۱	برآرایی باریکه مولکولی (MBE)	۸
۲-۵-۱	لایه نشانی شیمیایی در فاز بخار	۹
۶-۱	زیر لایه مناسب برای سنتز نیم رساناهای نیتروژندار	۱۱
۷-۱	GaN	۱۲
۸-۱	AlN	۱۳
۱-۶	InN	۱۶

فصل دوم : نانو ساختارهای نیمرسانا

۱-۲	چاه کوانتومی، سیم کوانتومی و نقاط کوانتومی	۱۸
۲-۲	چگالی حالتها	۱۹
۳-۲	ساختار، خواص و کاربردهای سیم های کوانتومی	۲۲

۲۲ ۱-۳-۲ مقدمه
۲۲ ۲-۳-۲ ساختار نانوسیم ها
۲۳ ۳-۳-۲ سازو کارهای های رشد نانو سیم های نیم رسانا
۲۳ ۱ - بخار- مایع - جامد (VLS)
۲۴ ۲- روش بخار- جامد (VS)
۲۵ ۳- روش الکتروشیمیایی
۲۵ ۴- رشد محلولی
۲۶ ۴-۳-۲ کاربردهای نانوسیم های نیم رسانا
۲۶ ۱- کاربردهای الکتریکی
۲۶ ۲- کاربردهای اپتیکی
۲۹ ۳- کاربردهای مغناطیسی

فصل سوم : گسیل اپتیکی نیتريد آلومینیوم

۳۰ ۱-۳ مقدمه
۳۰ ۲-۳ گسیل اپتیکی از ساختارهای حجمی AIN
۳۳ ۳-۳ گسیل اپتیکی از نانو ساختارهای AIN
۳۷ ۴-۳ مقایسه گسیل اپتیکی در نانو ساختارها و ساختارهای حجمی AIN

فصل چهارم : نتایج حاصل از سنتز نانو ساختارهای نیتريد آلومینیوم

۴۱ ۱-۴ مقدمه
۴۱ ۲-۴ نتایج حاصل از سنتز نانو ساختارهای AIN با شرایط متفاوت

۳-۴ نتیجه گیری.....	۵۲
فصل پنجم : نتایج حاصل از بررسی گسیل اپتیکی در نانوساختارهای بدون آرایش و آرایش یافته AIN	
۱-۵ مقدمه.....	۵۵
۲-۵ بررسی مکانیسم گسیل اپتیکی در نانوساختارهای سنتز شده بدون آرایش.....	۵۷
۳-۵ بررسی ساز و کار گسیل اپتیکی در نانوساختارهای آرایش یافته با فلزات واسطه.....	۶۰
۴-۵ نتیجه گیری.....	۶۷
مراجع.....	۶۸
پیوست (الف).....	۷۳
پیوست (ب).....	۷۷

فهرست شکل ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: شکافتگی ترازهای انرژی E1 و E2 بر اثر برهمکنش بیناتمی.....	۳
شکل ۱-۲: نمودار گاف انرژی بر حسب پارامتر شبکه برای نیم رساناهای III-V.....	۵
شکل ۱-۳: ساختار بلوری نیم رساناهای نیتروژندار (الف) NaCl و (ب) زینک بلند و (ج) ورتسایت.....	۶
شکل ۱-۴: شکل شماتیک دستگاه لایه نشانی به روش برآرایی باریکه مولکولی (MBE).....	۹
شکل ۱-۵: شکل شماتیک دستگاه سنتز به روش لایه نشانی شیمیایی در فاز بخار (CVD).....	۱۰
شکل ۱-۶: ساختار ورتسایتس نیتريد آلومینیوم.....	۱۴
شکل ۱-۲: چاه کوانتومی نوع I (In0/53 Ga0/47 As, In0/52 Ga0/48As/ GaSb/AlSb)	
چاه کوانتومی نوع II (InP, InAs, In0/52 Ga0/48As), چاه کوانتومی نوع III (InAs/GaSb) [۸].....	۱۹
شکل ۲-۲: طرح شماتیک از ماده حجمی، چاه پتانسیل، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی.....	۱۹
شکل ۲-۳: حالت‌های اشغال الکترون در فضای k برای یک سیم کوانتومی.....	۲۱
شکل ۲-۴: مقایسه میان چگالی حالت‌های حالت کپهای، دوبعدی و تک بعدی و صفر بعدی.....	۲۱
شکل ۲-۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از رشد نانوسیم های ژرمانیوم. (a) قطره ی طلا در ابعاد نانو متری در دمای ۵۰۰°C در حالت جامد. (b) شکل گیری آلیاژ در دمای ۸۰۰°C در این مرحله طلا در حالت جامد است. (c) آلیاژ مایع ژرمانیوم/طلا. (d) جوانه زنی نانو بلور های ژرمانیوم. (e) رشد نانوسیم های ژرمانیوم.....	۲۴
شکل ۳-۱: مقایسه طیف CL ساختارهای حجمی AlN با درصد های متفاوتی از اکسیژن در دمای ۶K.....	۳۱
شکل ۳-۲: طیف فوتولومینسانس نانو ذرات AlN در دمای اتاق.....	۳۴
شکل ۳-۳: طیف فوتولومینسانس نانوسیم های AlN در دمای اتاق.....	۳۴
شکل ۳-۴: طیف فوتولومینسانس نانو پودر های AlN در دمای اتاق.....	۳۵
شکل ۳-۵: طیف فوتولومینسانس حاصل از میکرو جعبه های شش وجهی متقارن.....	۳۶
شکل ۳-۱: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه های سری A.....	۴۳

- شکل ۴-۲: تصاویر SEM از نانوقفسهای نیتريد آلومينيوم سری A جمعآوری شده از دهانه‌ی لوله کوارتز. ۴۳
- شکل ۴-۲: سه تصویر SEM از نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری A. ۴۴
- شکل ۴-۴: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های B1. ۴۵
- شکل ۴-۵: تصویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری B1. ۴۵
- شکل ۴-۶: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های B2. ۴۶
- شکل ۴-۷: تصویر SEM نانوذرات نیتريد آلومينيوم سری B2. ۴۶
- شکل ۴-۹: تصویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری B3. ۴۷
- شکل ۴-۸: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های B3. ۴۷
- شکل ۴-۱۰: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های سری C. ۴۸
- شکل ۴-۱۱: تصویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری C1 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۳۵ گرم پودر AI). ۴۸
- شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری C2 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۴ گرم پودر AI). ۴۹
- شکل ۴-۱۳: تصویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری C3 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۵ گرم پودر AI). ۴۹
- شکل ۴-۱۴: تصویر SEM نانوذرات نیتريد آلومينيوم سری C4 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۵۵ گرم پودر AI). ۵۰
- شکل ۴-۱۵: تصویر SEM نانوذرات نیتريد آلومينيوم سری C5 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۶ گرم پودر AI). ۵۰
- شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری D1 (نمونه‌های آلايش یافته با ۰/۵ درصد منگنز). ۵۱
- شکل ۴-۱۷: تصاویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری D2 که با ۲ درصد منگنز آلايش یافته‌اند. ۵۲
- شکل ۴-۱۸: تصاویر SEM نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری E2 که با ۰/۷۵ درصد مس آلايش یافته‌اند. ۵۲
- شکل ۵-۱: طیف فوتولومینسانس نانوسیمهای AIN سری A در دمای اتاق. ۵۸
- شکل ۵-۲: مقایسه تغییر در شدت نور گسیلی نانوسیمهای AIN سری A بر اثر بازپخت تحت N2. ۵۹
- شکل ۵-۳: مقایسه تغییر در شدت نور گسیلی نانوسیمهای AIN سری A بر اثر بازپخت تحت Ar. ۵۹

- شکل ۴-۵: نمودار فوتولومینسانس نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری C2 ۶۱
- شکل ۵-۵: مقایسه طيف فوتولومینسانس نانوسیمهای AIN سری C ۶۳
- شکل ۶-۵: نمودار فوتولومینسانس نانوسیمهای نیتريد آلومينيوم سری E4 (نمونه آلايش یافته با مس) ۶۴
- شکل ۷-۵: مقایسه تغيير در شدت نورگسیلی نانوسیمهای AIN سری E2 بر اثر بازپخت تحت N2 ۶۵
- شکل ۸-۵: مقایسه تغيير در شدت نورگسیلی نانوسیمهای AIN سری E2 (آلايش یافته با ۰/۷۵ درصد مس) بر اثر بازپخت تحت تحت Ar ۶۶
- شکل ۹-۵: مقایسه طول موج سبز- آبی گسیلی از نمونه‌های سری E ۶۶
- شکل ۱۰-۵: توليد سه رنگ اصلی (آبی، سبز و قرمز) با شدت مناسب با استفاده از آلايش نانوسیمهای AIN ۶۷

فهرست جداول

صفحه	جدول
۷.....	جدول ۱-۱: برخی از خصوصیات ترکیبات نیتروژندار (InN و GaN، AlN) برای دو ساختار Wz و ZB.....
۴۲.....	جدول ۱-۴: شرایط سنتز نمونه‌های مختلف.....
۴۸.....	جدول ۲-۴: درصد ترکیب مواد اولیه در سنتز نانو ساختارهای AlN در سری C.....
۵۶.....	جدول ۱-۵: شرایط بازپخت نمونه‌های مختلف.....
۶۲.....	جدول ۲-۵: درصد ترکیب مواد اولیه در سنتز نانوسیم‌های AlN آرایش یافته در نمونه‌های سری C.....

فصل اول:

آشنایی با نیم رساناهای نیتروژندار

خواص و کاربردها

۱-۱ مقدمه

نیم رساناها گروهی از مواد هستند که رسانایی الکتریکی آنها بین فلزات و عایقها قرار دارد. ویژگی مهم این مواد این است که رسانایی آنها با تغییر دما و برانگیختگی نوری و میزان ناخالصی به میزان قابل ملاحظه ای تغییر می کند. از سال ۱۹۷۰ نیم رساناهای نیتروژندار به عنوان مواد نیم رسانای بسیار مفید در ساخت قطعات، به ویژه دیودهای نور گسیل[□] معرفی شده اند. تهیه InN, AlN, GaN و ترکیبات آلیاژی سه تایی و چهارتایی از این مواد باعث پیشرفت‌های زیادی در علم حالت جامد شده است. الکترون‌گاتیوی بالا و شعاع کم نیتروژن در مقایسه با دیگر عناصر گروه پنجم، هم‌چنین پیوند قوی با عناصر گروه سوم باعث ایجاد خواص جالبی در ترکیب نیتروژن با عناصر گروه سوم شده است. از ویژگی‌های بارز نیم رساناهای نیتروژندار می توان به گاف نواری پهن و مستقیم آنها اشاره نمود که از 0.7 eV (InN) تا $6/2 \text{ eV}$ (AlN) متغیر است و همین گاف نواری، این مواد را به موادی مناسب برای کاربردهای اپتیکی تبدیل نموده است. در مقایسه با ترکیبات بر پایه Ge, Si و GaAs این مواد دارای دمای ذوب بالاتر، رسانایی گرمایی بهتر، میدان شکست بهمنی^{□□} بزرگتر و ثابت پیزو الکتریک^{□□□} بالاتر می باشند، که این تفاوت‌ها آنها را به موادی پرکاربرد برای مصارف فرکانس بالا و توان بالای قطعات الکتریکی و اپتیکی تبدیل نموده است [۵و۲].

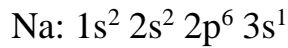
۲-۱ ساختار نواری نیم رساناها

یک بلور به‌طور ذاتی دارای تعداد زیادی از الکترون‌ها در واحد حجم است. برخی از این الکترون‌ها پوسته‌های داخلی اتم را اشغال می‌کنند و وابسته به هسته هستند که این الکترون‌ها در مقابل اثر اتم‌های همسایه بوسیله‌ی الکترون‌های پوسته‌ی خارجی استتار می‌شوند. ترازهای انرژی در این حالت مشابه ترازهای اتم‌های تکی هستند. ولی خواص الکترون‌های خارجی در اتم‌های منزوی متفاوت است. تابع موج الکترون‌ها در تمامی شبکه‌ی بلور گسترده شده است. به علاوه طیف انرژی آنها از یک مجموعه ترازهای انرژی خیلی نزدیک به هم که به آن نوار انرژی می‌گویند، تشکیل شده است. این نوارهای انرژی به وسیله‌ی گاف‌های انرژی از یکدیگر جدا می‌شوند. به‌طور ساده ابتدا ترازهای یک تک اتم را در نظر می‌گیریم؛ مثل اتم سدیم که تراز آخر آن نیمه‌پر است.

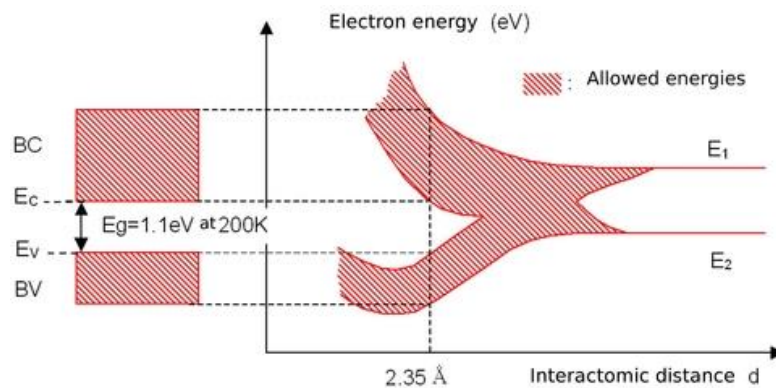
[□] LEDs

^{□□} Avalanche breakdown fields

^{□□□} Piezoelectric constants



وقتی دو اتم سدیم را به هم نزدیک می‌کنیم ترازهای انرژی این سیستم دوتائی هرکدام دارای تبهگنی دوگانه‌اند. یعنی هر الکترون در یک اتم دارای همتای خود با ساختار انرژی دقیقاً یکسان در اتم دیگر است. وقتی اتم‌ها به هم نزدیک می‌شوند، این تبهگنی در نتیجه‌ی برهم‌کنش بین دو اتم از بین می‌رود و هر تراز انرژی به دو تراز تبدیل می‌شود (شکل ۱-۱)، هرچه اتم‌ها به یکدیگر نزدیک‌تر شوند، پتانسیل برهم‌کنش قوی‌تر و در نتیجه شکافتگی ترازها در هر تراز دوتائی بزرگتر خواهد بود و چون ترازهای داخلی به هسته اتم وابسته‌تر هستند، شکافتگی ترازهایشان نسبت به شکافتگی ترازهای خارجی کمتر است. وقتی که تعداد اتم‌ها به N برسد هر تراز انرژی اتمی به N زیر تراز جداگانه تقسیم می‌شود و در یک سانتی‌متر مکعب از یک بلور عدد N تقریباً به 10^{23} می‌رسد. بنابراین فاصله‌ی انرژی بین زیرترازهای ایجاد شده خیلی کوچک بوده و در حدود 10^{-23} تا 10^{-22} eV خواهد بود. مجموعه‌ی این زیر ترازها را می‌توان به صورت یک نوار انرژی در نظر گرفت. مناطق انرژی بین نوارها، گاف‌های انرژی هستند که هیچ تراز انرژی مجازی در آن‌ها وجود ندارد [۱].



شکل ۱-۱: شکافتگی ترازهای انرژی E_1 و E_2 بر اثر برهم‌کنش بین‌اتمی.

۳-۱ نیم رساناهای نیتروژندار

همانگونه که قبلاً اشاره شد، ترکیب عناصر گروه سوم با نیتروژن، گروه ویژه‌ای از نیم رساناها را تحت عنوان نیم رساناهای نیتروژندار (III- نیتrideها) به وجود آورده است. تفاوت اصلی میان III- نیتrideها و سایر ترکیبات III-V مربوط به دو خاصیت کلی اتم نیتروژن می‌باشد. این دو ویژگی، اندازه اتم N و ماهیت پیوند شیمیایی میان این اتم و اتم‌های گروه سوم، می‌باشد. شعاع کوالانسی

کوچک نیتروژن ($A^\circ \sim 0.7$) در مقایسه با $A^\circ \sim 1/1$ برای P و $A^\circ \sim 1/81$ برای As و $A^\circ \sim 1/36$ برای Sb باعث کاهش چشمگیری در ثابت شبکه نیم رساناهای نیتروژندار نسبت به سایر ترکیبات III-V (شکل ۱-۲) و در نتیجه، همانگونه که پروسکی[□] و گرامچگوری^{□□} در سال ۱۹۹۴ بیان داشتند، بوجود آمدن انرژی پیوندی بالا (eV ۲/۲۸ برای AlN، eV ۲/۲ برای GaN و eV ۱/۹۳ برای InN) برای این ترکیبات شده است [۲]. این افزایش انرژی پیوندی باعث بالا رفتن دمای ذوب نیم رساناهای نیتروژندار می شود. گاف انرژی در نیم رساناهای نیتروژندار مستقیم است، بنابراین گسیل نوار به نوار بدون هیچ گونه فرآیند فونونی صورت می گیرد. گاف نواری آنها بوسیله آلیاژ کردن این مواد با یکدیگر تا eV ۵/۵ تغییر می کند. در آلیاژ سه تایی $Al_xGa_{1-x}N$ گاف نواری با تغییر میزان AlN از ۰ تا ۱۰۰ درصد بین ۳/۴ تا ۶/۲ eV تغییر می کند. گاف نواری $In_xGa_{1-x}N$ با تغییر میزان InN از ۰ تا ۱۰۰ درصد بین ۰/۷ تا ۳/۴ eV تغییر می کند. گاف نواری نیم رساناهای نیتروژندار توسط قانون وگارد^{□□□} به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E_g(AN)(1-X) + E_g(BN)X = E_g(ABN) \quad (1-1)$$

که در آن $E_g(AN)$ ، $E_g(BN)$ و $E_g(ABN)$ به ترتیب نشان دهنده ی گاف نواری دو جزی سازنده آلیاژ و گاف نواری آلیاژ حاصل است. گاف انرژی نیم رساناها به دما نیز وابسته است، که این وابستگی دمایی از رابطه وارشنی^{□□} به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \quad (2-1)$$

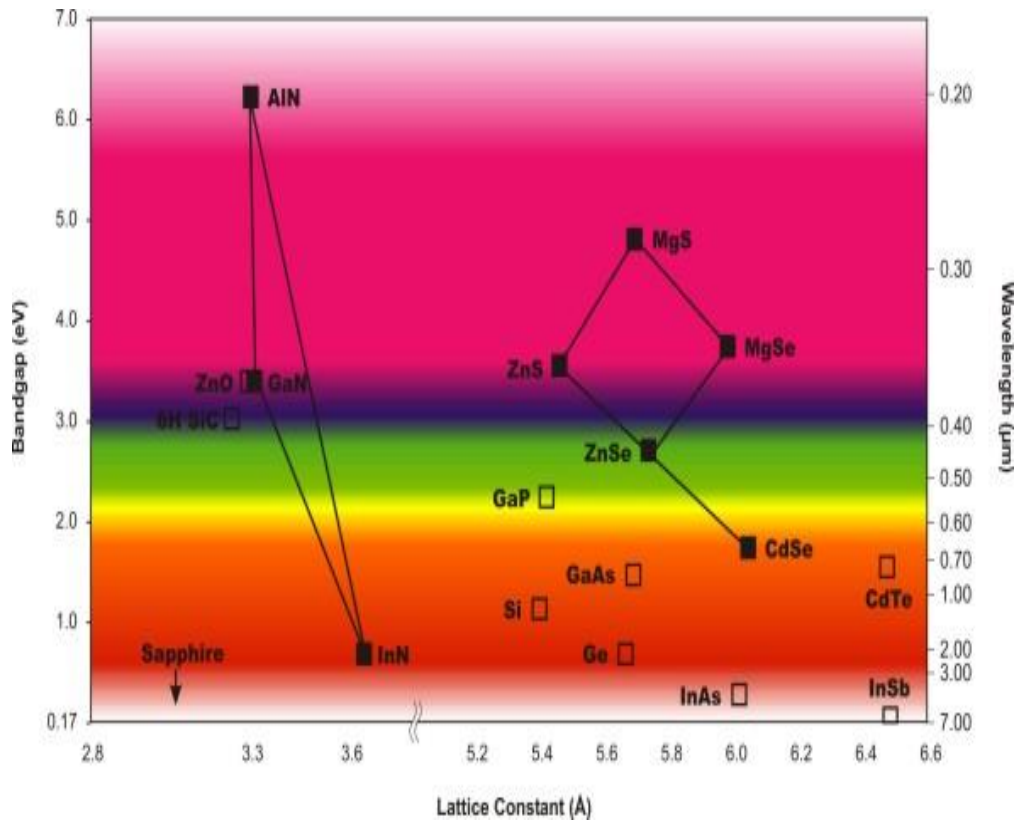
که در این رابطه، T دما برحسب کلوین، E_0 انرژی در دمای صفر مطلق و α و β ثابت ها هستند.

[□]Porowski

^{□□}Grzegory

^{□□□}Vegard s law

^{□□}Varshni



شکل ۱-۲: نمودار گاف انرژی بر حسب پارامتر شبکه برای نیم رساناهای III-V

کاربردهای اپتوالکتریکی نیم رساناهای نیتروژندار یکی از مهمترین کاربردهای آنها می باشد. گسیل اپتیکی حاصل از GaN و AlN بدلیل گاف نواری پهن و مستقیم آنها، در ناحیه UV طیف الکترومغناطیسی قرار می گیرد. به دلیل شرایط دشوار رشد InN محاسبه گاف نواری آن مشکل است. اما از سال ۲۰۰۲ به بعد گروه های متفاوتی مقادیر مختلفی از $0.7 - 1/eV$ را گزارش نموده اند [۲].

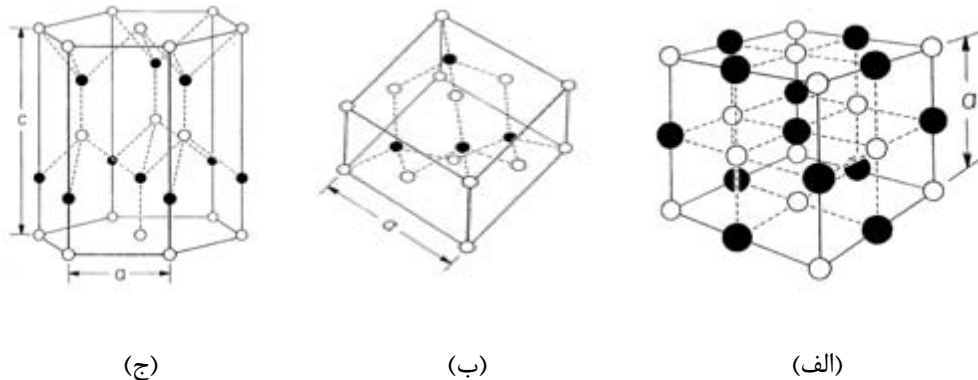
۴-۱ ساختار بلوری نیم رساناهای نیتروژندار

ترکیبات نیتروژندار گروه سوم دارای سه ساختار کلی NaCl[□]، ورتسایت (Wz)^{□□} و زینک بلند (ZB)^{□□□} می باشد (شکل ۱-۳). اما پایدارترین ساختار ترمودینامیکی AlN، GaN و InN ساختار ورتسایتس می باشد. AlN، GaN و InN، وقتی که در فشارهای بالا قرار بگیرند بصورت NaCl متبلور می شوند.

[□] Rocksalt

^{□□} Wurtzite

^{□□□} Zinblend



شکل ۱-۳: ساختار بلوری نیم رساناهای نیتروژندار (الف) NaCl و (ب) زینک بلند و (ج) ورتسایت

برخی از خصوصیات ترکیبات نیتروژندار در جدول (۱-۱) برای دو ساختار Wz و ZB نشان داده شده است. ساختار ورتسایت دارای یک سلول واحد شش گوش[□] با دو ثابت شبکه است و شامل شش اتم از هر نوع در سلول واحد می باشد. این ساختار از دو شبکه hcp^{□□} که هر کدام به اندازه $(\frac{3c}{8})$ در هم فرورفته اند ساخته شده است. ساختار ZB همانند ساختار الماسی از دو شبکه fcc^{□□□} که به اندازه $\frac{1}{4}$ قطر اصلی در هم فرورفته اند، تشکیل شده است. در ساختار ZB هر شبکه fcc از یک نوع اتم تشکیل شده است بطوریکه به نظر می آید هر اتم در مرکز یک چهاروجهی قرار گرفته است. بسته به اینکه چه زیر لایه ای برای رشد ترکیبات نیتروژندار به کار گرفته شود بلور آنها ساختار Wz و یا ساختار ZB به خود می گیرد. ساختار Wz در صورت رشد روی SiC و یا Al_2O_3 بدست می آید، در صورتیکه اگر رشد بر روی GaAs باشد ساختار ZB بدست می آید. ساختارهای Wz و ZB تا حدودی مثل هم هستند. در هر دو ساختار اتم های گروه III با چهار اتم N احاطه می شود، یا برعکس هر اتم N با چهار اتم از گروه III احاطه می شود. تفاوت بین دو ساختار در نحوه درهم فرورفتگی صفحات اتمی است که برای ساختار Wz صفحه (001) ABAB...، در جهت $\langle 001 \rangle$ است و برای ساختار ZB صفحه (111) ABCABC...، در جهت $\langle 111 \rangle$ است [۳-۵].

[□] hexagonal

^{□□} Hexagonal close-packed

^{□□□} Face center cubic

جدول ۱-۱: برخی از خصوصیات ترکیبات نیتروژندار (InN و GaN، AlN) برای دو ساختار Wz و

ZB [۶۰-۶۱].

ساختار		GaN	AlN	InN
ورتسایتس (Wz)	گاف انرژی	$E_g(۴K) = ۳/۵۰۵ \text{ eV}$ $E_g(۳۰۰K) = ۳/۴ \text{ eV}$	$E_g(۵K) = ۶/۲۸ \text{ eV}$ $E_g(۳۰۰K) = ۶/۲ \text{ eV}$	$E_g = ۰/۷-۱/۹ \text{ eV}$
	ثابت شبکه (K) (۳۰۰)	$a = ۳/۱۸۹ \text{ \AA}$ $c = ۵/۱۸۵ \text{ \AA}$	$a = ۳/۱۱۲ \text{ \AA}$ $c = ۴/۹۸۲ \text{ \AA}$	$a = ۳/۵۴۸ \text{ \AA}$ $c = ۵/۷۹۰ \text{ \AA}$
	ثابت دی الکتریک	$\epsilon_0 = ۱۰$ $\epsilon_x = ۵/۳۵$	$\epsilon_0 = ۸/۵ \pm ۰/۲$ $\epsilon_x = ۴/۶۸$ $\epsilon_x = ۴/۸۴$	$\epsilon_0 = ۱۵/۳$ $\epsilon_x = ۸/۴$
ساختار زینک بلند (ZB)	گاف انرژی (۳۰۰K)	$E_g = ۳/۲-۳/۳ \text{ eV}$	$E_g = ۵/۱۱ \text{ eV}$	$E_g = ۲/۳ \text{ eV}$
	ثابت شبکه	$a = ۴/۵۲ \text{ \AA}$	$a = ۴/۳۸ \text{ \AA}$	$a = ۴/۹۸ \text{ \AA}$

۱-۵ روش‌های رشد نیم رساناهای نیتروژندار

برای رشد نیم رساناهای نیتروژندار از روش‌های متفاوتی استفاده می‌شود، که از آن جمله می‌توان به PVT[□]، PLD^{□□}، MOVPE^{□□□}، MBE^{□□} و CVD[□] اشاره کرد. روش به کاررفته برای ساخت نمونه‌های مورد بررسی در این پایان‌نامه، روش CVD می‌باشد. این روش به عنوان یکی از روش‌های ساده و صنعتی در سنتز ساختارهای مختلف نیم رساناهای نیتروژندار شناخته شده است. به منظور مقایسه این روش با روش‌های پیچیده‌تر سنتز نیم رساناها در این بخش به توضیح سازوکار دو روش MBE و CVD و مزایا و معایب آن‌ها می‌پردازیم.

۱-۵-۱ برآرایی باریکه مولکولی (MBE)

برای سنتز ساختارهایی که نیاز به درجه خلوص بالا و ساختار بلوری ایده‌آل دارند از روش MBE استفاده می‌شود. اصول فیزیکی این روش همان اصول فیزیکی تبخیر کلاسیک است با این تفاوت که در روش MBE، خلا بسیار بالایی وجود دارد و این خلا در کل فرایند حفظ می‌شود علاوه بر این اندازه‌گیری تمام پارامترهای مهم ساختار در طول فرایند امکان پذیر بوده و کل دستگاه دارای کنترل خودکار می‌باشد. در این سیستم چشمه‌های تبخیری نادرین^{□□} نام دارند و شامل یک بوتله، گرم کننده، سپرهای حرارتی و ترموکوپل می‌باشند. در سلول نادرین بوتله بوسیله‌ی تابش حاصل از گرم‌کننده، گرم شده و با یک یا دو سپر حرارتی استتار می‌شود. دمای بوتله نیز توسط ترموکوپل اندازه‌گیری می‌شود. روزنه‌ای که بخار از آن خارج می‌شود نسبتاً کوچک است، در نتیجه در داخل بوتله فشار بخار اشباع تقریباً ثابت می‌ماند. در دستگاه MBE تعدادی از این سلول‌ها به عنوان چشمه‌های تبخیر مواد مختلف قرار داده می‌شود. هرکدام از آنها درپوشی دارد که به طور خودکار عمل می‌کند و در نتیجه ضخامت لایه رسوبی را می‌توان تعیین کرد. همه‌ی چشمه‌ها درون یک قاب که با نیتروژن مایع سرد می‌شود قرار می‌گیرند (شکل ۱-۵) که چگالش گازهای آزاد شده از چشمه‌ها و از محیط اطراف را تضمین می‌کند، و از افزایش فشار در هنگام تبخیر جلوگیری می‌کند. زیرلایه تک بلوری در نگهدارنده‌ی مخصوصی قرار داده می‌شود و دمای آن را می‌توان در مقدار لازم برای برآرایی ثابت نگه داشت. آهنگ تبخیر از چشمه‌های خاص و ترکیب استوکیومتری لایه‌ای که ایجاد می‌شود را می‌توان توسط یک

□ Physical Vapor Transport

□□ Pulse laser deposition

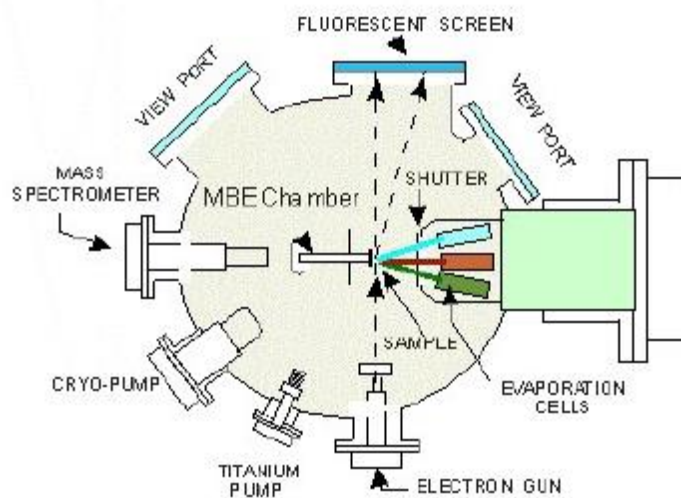
□□□ Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

□□ Molecular beam epitaxy

□ Chemical vapor deposition

□□ Nodson

طیف سنج جرمی که از طریق پسخورد به گرم‌کننده سلولها وصل شده است، کنترل کرد. ساختار بلوری را به طور همزمان با پراش الکترونی در بازتاب بررسی می‌کنند. الکترونهای حاصل از یک تفنگ الکترونی به شکل خراشان به سطح برخورد می‌کنند و نقش پراش را می‌توان بر روی صفحه‌ای مشاهده کرد. علاوه بر این می‌توان دستگاه خودکاری به کاربرد تا در صورت ایجاد ناکاملی، فرآیند را متوقف سازد. تمام محفظه در خلا فرازیاد ($p \leq 10^{-9}$ torr) کار می‌کند و معمولاً با روشهای دیگر تشخیصی هم مجهز است (مثلاً؛ طیف‌سنج الکترون اوژه، SIMS و غیره). یک رایانه نیز عملکرد همه‌ی دستگاه را کنترل می‌کند. علاوه بر این توسط یک برنامه امکان تعیین خواص نمونه تولید شده نیز وجود دارد. ساختارهای چند مولفه‌ای لایه‌ای پیچیده، که با روشهایی دیگر قابل ساخته شدن نیستند را می‌توان با این روش تهیه کرد. علاوه بر این، سیستمهای ساده‌تر را می‌توان با پارامترهای بهتری نسبت به سایر روش‌ها تولید کرد. با وجود این به علت پیچیدگی این سیستم و قیمت بسیار زیاد آن، کاربردش فقط در مواردی که پارامترهای بسیار دقیقی لازم هستند، معقول است [۶].



شکل ۱-۴ : شکل شماتیک دستگاه لایه نشانی به روش برآرایی باریکه مولکولی (MBE)

۲-۵-۱ لایه نشانی شیمیایی در فاز بخار

روش لایه نشانی از فاز بخار (CVD) به روشی گفته می‌شود که در آن واکنش دهنده‌ی شیمیایی در فاز بخار به سمت یک زیر لایه گرم هدایت شده و بدین ترتیب ساختار مورد نظر بر روی زیر لایه سنتز می‌شود. سنتز به روش CVD به دلیل بازده بالا، خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده و هزینه پایین این روش نسبت به سایر روش‌ها به عنوان یکی از روش‌های اصلی در تولید نیم رساناها، خصوصاً تولید

صنعتی آنها، شناخته شده است. علاوه بر این سنتز به روش CVD یکی از روش‌های معمول در کاربردهای اپتوالکترونیکی و ساخت پوشش‌های اپتیکی می‌باشد. یک فرایند سنتز به روش CVD شامل جریان گاز به درون محفظه واکنش، انجام واکنش و سپس خروج گازهای حاصل از محفظه واکنش می‌باشد (شکل ۱-۶). مراحل مختلف سنتز نمونه‌های تولید شده در این پایان‌نامه به روش CVD به صورت زیر است:

- ۱- گاز فعال به همراه گاز حامل وارد محفظه واکنش می‌شود.
- ۲- گاز فعال به سمت محلی که مواد واکنش دهنده قرار دارند هدایت می‌شود.
- ۳- گاز فعال با مواد اولیه واکنش می‌دهد.
- ۴- قسمتی از نمونه‌های سنتز شده به سمت دهانه خروجی محفظه CVD حرکت می‌کند.
- ۵- گازهای اضافی تولید شده از محفظه واکنش خارج می‌شوند.



شکل ۱-۵: شکل شماتیک دستگاه سنتز به روش لایه نشانی شیمیایی در فاز بخار (CVD)

روش CVD نسبت به روش‌های لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار مانند MBE و کند و پاش[□] دارای مزیت‌هایی می‌باشد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف. فشار بخار در CVD باعث می‌شود که ساختارهای سه بعدی را پوشش دهد در حالیکه در روش فیزیکی سنتز جهت‌دار بوده و معمولاً در یک راستا انجام می‌شود.

[□] Sputtering

ب. فشار بخار در CVD باعث می‌شود سرعت سنتز تا چندین بار بیشتر از سنتز به روش فیزیکی باشد.

ج. دستگاه CVD بسیار ساده است و در آن همزمان می‌توان روی چند زیر لایه، لایه‌نشانی کرد.

د. برای سنتز به روش CVD معمولاً به خلا بالا نیاز نداریم.

با وجود مزایای لایه‌نشانی شیمیایی در فاز بخار، محدودیت‌هایی نیز در این روش وجود دارد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف. برای سنتز به روش CVD معمولاً دمای بالا (معمولاً بیشتر از 600°C) مورد نیاز است که برای تعدادی از زیرلایه‌ها مناسب نیست. این مشکل را می‌توان در برخی از مواد با استفاده از تکنیک‌هایی مانند Plasma enhanced CVD برطرف کرد زیرا این روش دمای مورد نیاز برای واکنش را پایین می‌آورد.

ب. از دیگر معایب این روش این است که چون مواد اولیه سمی هستند بنابراین گازهای بدست آمده از واکنش نیز سمی می‌باشند، بنابراین مراحل نیز برای غیر سمی کردن گازهای حاصل از واکنش باید در نظر گرفته شود. در کوره الکتریکی که ما برای سنتز نمونه‌ها به روش CVD استفاده کرده‌ایم با تعبیه گازشوهایی که در پیوست توضیح داده می‌شوند، مشکل سمی بودن گازهای حاصل از واکنش را برطرف کرده‌ایم. در هر صورت در سنتز به روش CVD پارامترهای زیادی وجود دارند که باید به دقت کنترل شوند.[7]

۱-۶ زیر لایه مناسب برای سنتز نیم رساناهای نیتروژندار

نیم رساناهای نیتروژندار، همانطور که اشاره شد به روش‌های مختلف و بر روی زیرلایه‌های متفاوتی رشد داده می‌شوند. در انتخاب یک زیرلایه مناسب برای رشد نیم رساناهای نیتروژندار باید به موارد متعددی اشاره کرد که از آن جمله می‌توان به موارد استفاده‌ی قطعه، خواص ساختاری لایه‌های سنتز شده و معیارهای مورد نظر در مصارف تجاری مانند قیمت قطعه‌ی ساخته شده اشاره کرد. در تحقیقاتی که در مورد انواع زیرلایه‌ها برای رشد نیم رساناهای نیتروژندار انجام شده است، زیرلایه‌های متفاوتی شامل اکسیدها، فلزات، نیتrideها و نیم رساناها را بررسی شده است. اما امروزه متداول‌ترین زیرلایه‌ها برای رشد نیم رساناهای نیتروژندار و پفرهای سیلیکون[□] و ورقه‌های آلومینا^{□□} می‌باشند. بین

[□] SiC

^{□□} Sapphire

ثابت شبکه و ضریب هدایت گرمایی سیلیکون و آلومینا با نیم رساناهای نیتروژندار سازگاری وجود ندارد، به همین دلیل قطعات رشد داده شده بر روی این زیرلایه‌ها تراکم ناکاملی بالایی در حدود $10^{11} - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ دارند که این مسئله باعث محدود شدن عملکرد قطعه و کاهش طول عمر آن می‌شود. سادگی تهیه زیرلایه‌های آلومینا باعث می‌شود که قیمت آن‌ها نسبت به زیرلایه‌های سیلیکونی بسیار کمتر باشد. اما اختلاف در ثابت شبکه برای ساختارهای AlN و GaN که بر روی این زیر لایه رشد داده می‌شوند در حدود ۱۵٪ است که مقدار زیادی می‌باشد. SiC یک نیم رسانا با ساختار شش‌وجهی است. که دارای تعدادی از ساختارهای چندگانه[□] می‌باشد که تفاوت آن‌ها در چینش اتمی در راستای محور C است. از بین این ساختارهای چند نوعی آن 4H و 6H متداولترین زیرلایه‌ها برای رشد ساختارهای نیم رسانای نیتروژندار هستند. رشد نیم رساناهای نیتروژندار بر روی این زیرلایه‌ها در جهت (۰۰۰۱) انجام می‌شود زیرا ساختار اتم‌ها در این جهت در زیرلایه‌ها و نیم رساناهای نیتروژندار مشابه است. و این همان جهتی است که GaN و AlN بر روی SiC رشد داده می‌شوند. SiC در نوع آرایش یافته در هر دو نوع n و p تولید می‌شود، بنابراین می‌توان ساختار ستونی از GaN را بر روی آن رشد داد که این کار با استفاده از زیرلایه آلومینا ممکن نیست. رهیافت موفقیت‌آمیز دیگری که در سنتز ساختارهای نیم رسانای نیتروژندار وجود دارد استفاده از یک لایه رشد یافته شده از AlN و GaN در دماهای پائین به عنوان لایه بافر بر روی زیرلایه می‌باشد که این امر باعث کاهش تراکم ناکاملی‌ها تا کمتر از 10^{-7} cm^{-2} در ساختارهای GaN شده است [۲]. به دلیل اینکه دستگاه طیف‌سنجی فوتولومینسانس استفاده شده در این تحقیق در بررسی نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه دچار مشکل بوده و طیف حاصل فقط طیف زیرلایه را نشان می‌داد و هدف ما از این تحقیق بررسی اپتیکی نانوسیم‌های تولید شده می‌باشد، از زیر لایه جهت سنتز نانوسیم‌ها استفاده نکرده‌ایم.

GaN ۷-۱

GaN، برای نخستین بار در سال ۱۹۳۲ به وسیله‌ی عبور گاز آمونیاک از روی Ga مذاب در دمای بالا توسط جانسون^{□□} تولید شد [۲]. این ماده یک نیم رسانای نیتروژندار با گاف انرژی بزرگ (ev) (۳/۴) و مستقیم است که به طور معمول از دهه‌ی ۱۹۹۰ در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده شده است [۸]. با پیشرفت روش‌های رشد و مشخصه یابی فیلم‌های نازک با کیفیت بلوری بالا، در سال

□ polytype

□□ Johnson

۱۹۵۹ گرمیس[□] و همکاران موفق به مشخصه یابی فوتولومینسانس^{□□} بلورهای کوچک GaN شدند [۹]. پنکو^{□□□} و همکاران در سال ۱۹۷۱ موفق به ساخت اولین دیود نور گسیل از GaN شدند [۱۰]. اولین گام بزرگ در تحقیقات مربوط به نیم رساناهای نیتروژندار در سال ۱۹۸۳ با بهبود کیفیت ساختارهای چندلایه ای^{□□} توسط یاجیدا[□] و همکاران وی برداشته شد. این گروه نشان دادند که کیفیت لایه های GaN با ایجاد یک لایه بافر AlN بر روی زیر لایه Al₂O₃ بهبود می یابد [۱۱]. GaN ماده ای سخت، پایدار و با ظرفیت گرمایی و هدایت گرمایی بالاست و گاف انرژی بزرگ این ماده آن را به ماده ای فعال برای قطعات اپتوالکتریکی، توان بالا و فرکانس بالا تبدیل کرده است. در حالت خاص لایه های نازک GaN را با وجود اختلاف میان ثابت شبکه ها، می توان بر روی زیرلایه های آلومینا و سیلیکون رشد داد [۱۱]. وزن مولکولی ساختار ورتسایتس این ماده در حدود gr/mol ۸۳/۷۲۸ است و جوزا^{□□} و هان^{□□□} اولین گزارش را برای ساخت ساختار ورتسایتس GaN با ثابت شبکه های $a = 3.18 \text{ \AA}$ و $c = 5.16 \text{ \AA}$ ارائه دادند [۱۴]. دیودهای نورگسیل ساخته شده از GaN در ساخت صفحات نمایش LED و لیزرهای آبی استفاده می شوند [۱۵].

۸-۱ AlN

AlN, یک ساختار سنتزی است که در حالت طبیعی وجود ندارد. این ساختار اولین بار در سال ۱۸۶۲ به وسیله واکنش میان آلومینیوم و گاز نیتروژن تولید شد. نخستین بلورهای ماکروسکوپی AlN در سال ۱۹۱۰ توسط سرپک^{□□□□} در یک کوره بر اثر واکنش میان بوکسیت، زغال کک و گاز نیتروژن در دماهای $1900 - 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ انجام شد [۱۲]. در سال ۱۹۱۵ فیچر^{□□} و اوسترهلد[□] موفق به ساخت بلورهای AlN با استفاده از یک کوره الکتریکی شدند. این کوره الکتریکی شامل لوله ی تنگستن یا گرافیت بود که برای گرم کردن پودر AlN در حضور گاز نیتروژن از آن ها استفاده می شد [۱۳]. مواد حاصل شامل بلورهای AlN و پودر Al فلزی بود. علاوه بر آن در ساختارهای بلوری

[□] Grimmeiss

^{□□} Photoluminescence

^{□□□} Pankov

^{□□} Epilayer

[□] Yoshida

^{□□} Juza

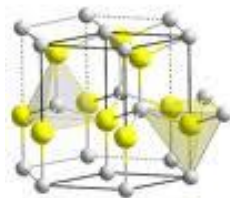
^{□□□} Hahn

^{□□□□} Serpek

^{□□} Fitcher

[□] Oosterheld

که در لوله‌های کربنی رشد یافته بودند، کربن نیز یافت می‌شد. نخستین گزارش از رشد تک بلورهای AlN در حالت حجمی پس از سال ۱۹۶۰ ارائه شد [۲]. بیشتر روش‌ها شامل عبور بخار، در حضور گاز نیتروژن بوسیله‌ی تبخیر Al فلزی و یا تصعید پودر AlN بوده است. در سال ۱۹۶۰، تیلور[□] و لنی^{□□} موفق به رشد ساختارهای ویسکر^{□□□} و میخ‌های هرم مانند^{□□} در گستره‌ی دمایی °C ۱۷۵۰ - ۱۴۰۰ و °C ۱۸۰۰ - ۱۹۰۰ شدند. نیتريد آلومینیوم دارای سه ساختار اصلی ورتسایت (شکل ۱-۷)، زینک‌بلند و NaCl است. که در بین این سه ساختار، ساختار ورتسایت در شرایط محیطی دارای پایداری ترمودینامیکی بالاتری می‌باشد. همانطور که در بخش ۱-۴ گفته شد، هر دو ساختار زینک‌بلند و نمک‌طعام دارای ساختار مکعبی ساده هستند که در فشارهای بسیار بالا شکل می‌گیرند. ثابت شبکه ساختارهای زینک‌بلند و نمک‌طعام به ترتیب، $a=4.38\text{\AA}$ و $a=4.043 - 4.045\text{\AA}$ می‌باشد. ثابت شبکه‌های گزارش شده برای ساختار ورتسایت این ماده بصورت $a=3.110\text{\AA} - 3.113\text{\AA}$ و $c=4.978\text{\AA} - 4.982\text{\AA}$ می‌باشد. گاف انرژی AlN در دمای اتاق $eV 6/2$ و مستقیم است. اندازه‌گیری‌های گاف انرژی AlN به روش‌های متفاوتی از جمله بیضی‌سنجی[□] [۱۶]، جذب نوری^{□□} [۱۷] و فوتولومینسانس^{□□□} [۱۸] انجام شده است. ضریب انبساط گرمایی AlN در راستای محور c بر طبق ساختار آن متفاوت است. این ضریب به صورت تجربی از دماهای پائین (۷۷ k) تا دماهای متوسط (۱۶۲۳ k) اندازه‌گیری شده است. [۲]



شکل ۱-۶: ساختار ورتسایت نیتريد آلومینیوم

مطالعات زیادی توسط گروه اسلاک^{□□□□} برای تخمین هدایت گرمایی AlN انجام شده است. نتایج بدست آمده ($\kappa = 0.145 - 2.0 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) در 300 K با مقادیر تجربی سازگار است. علت اصلی

[□] Taylo

^{□□} Lenie

^{□□□} whisker

^{□□} prismatic needle

[□] Elipsometry

^{□□} Optical absorption

^{□□□} Photoluminescence

^{□□□□} Slack

نوسان در مقادیر به دست آمده در چگالی و خلوص AIN می باشد. از مهمترین ناخالصی ها می توان به کربن و اکسیژن اشاره نمود. مشاهده شده است که ثابت شبکه با افزایش مقدار اکسیژن کاهش می یابد [۱۹]. در کنار هدایت گرمایی بالای AIN (که آن را به ماده ای مناسب در صنایع الکترونیک تبدیل کرده است) سایر خصوصیات ساختار حجمی[□] AIN آن را به ماده ای مناسب به عنوان زیرلایه در ساخت نیم رساناهای نیتروژندار تبدیل کرده است. ساختارهای ناهمگونی که بر روی زیرلایه های AIN رشد داده می شوند دارای کاربردهای وسیعی در ساخت قطعات میکروالکترونیکی که در دماهای بالا کار می کنند و دارای توان بالا هستند، هم چنین قطعات اپتوالکترونیک هستند GaN ، دارای اختلاف ثابت شبکه زیادی با زیرلایه های آلومینا و سیلیکون است، به همین دلیل رشد این ساختار بر روی زیرلایه های آلومینا و سیلیکون منجر به ناکاملی های از نوع دررفتگی^{□□} می شود. این دررفتگی ها به همراه سایر ناکاملی ها منجر به افزایش ولتاژ آستانه قطعه و کاهش تحرک پذیری حامل ها و کاهش رسانندگی گرمایی و در نتیجه، کاهش کارایی و طول عمر قطعه می شود [۲۰]. علاوه بر این، مشکل دیگر در تفاوت ضریب انبساط گرمایی لایه و زیرلایه می باشد که منجر به ایجاد شکافهایی در لایه ها می شود. AIN به دلیل ساختار مشابه با GaN (ساختار ورتسایتس) ، اختلاف کم میان ثابت شبکه (حدود ۲/۴٪ در راستای محور a) و ضریب هدایت گرمایی با GaN و هم چنین پایداری گرمایی بالا (نقطه ذوب بیشتر از ۲۵۰۰ °C) و مقاومت بالا به عنوان زیرلایه ای مناسب برای رشد ساختارهای GaN شناخته شده است. علاوه بر این در مقایسه با ساختارهای حجمی GaN ، ساختار حجمی AIN زیرلایه مناسبتری برای رشد لایه های AlGaIn با درصد های بالای Al می باشد [۲]. از دیگر کاربردهای ساختارهای حجمی AIN ساخت LED های ساخته شده از AlGaIn ، ساخت فیلم های عایق، گسیلنده های UV ، قطعات HFET ساخته شده از AlGaIn/GaN و قطعات ساخته شده بر پایه امواج صوتی سطحی و حجمی می توان نام برد. علاوه بر این به دلیل پایداری گرمایی و شیمیایی و سرعت الکترونی بالای AIN برای ساخت قطعات فرکانس بالا ، توان بالا و دما بالا مناسب است. ساختار نانوسیم های AIN به دلیل گاف انرژی بزرگ، انرژی بستگی اکسیتونی بالا و نسبت سطح به حجم بسیار زیاد در ساخت قطعات ساخته شده بر پایه امواج صوتی سطحی، سنسورهای UV و قطعات گسیل میدانی استفاده دارند. علاوه بر این، نانوسیم های AIN دارای گسیل مرئی بسیار خوب در دمای اتاق هستند که این ویژگی، باعث کاربرد گسترده ای این نانوسیم ها در ساخت LED ها و صفحات نمایشگر شده است [۲].

[□] bulk

^{□□} Dislocation

InN ۱-۶

اطلاعات در مورد InN در مقایسه با GaN و AlN به دلیل ناپایداری در دماهای بالاتر از 500°C بسیار کمتر است. InN خالص وجود ندارد. این مربوط به مشکلات رشد با کیفیت نمونه بلوری InN است. بدلیل مشکلات رشد لایه های با کیفیت بالا از InN، تعیین مقدار دقیق گاف انرژی آن نیز مشکل است. از سال ۲۰۰۲ به بعد، گروه های مختلف مقداری در حدود $0.7-1.89\text{ eV}$ را برای گاف انرژی این نیم رسانا گزارش کرده اند. اما مقدار دقیق گاف انرژی آن هنوز تحت بررسی می باشد. پایدارترین ساختار این نیم رسانا ورتسایت با ثابت شبکه های $a=3.458\text{ \AA}$ و $c=5.76\text{ \AA}$ می باشد اما همانند سایر نیم رساناهای نیتروژندار، می تواند در شرایط ویژه ساختار زینک بلند نیز داشته باشد [۲].

فصل دوم:

نانوساختارهای نیم رسانا

روش های سنتز، خواص و کاربردها

۱-۲ چاه کوانتومی[□]، سیم کوانتومی^{□□} و نقاط کوانتومی^{□□□}

بعضی از امکانات جالب در کاربردهای نیم رساناها برای استفاده در پروژه‌های نوری و الکتریکی براین حقیقت استوار است که رشد این مواد را می‌توان به گونه‌ای تغییر داد که مجموعه‌ای از مواد جدید با ابعاد بسیار کوچک و خواص قابل پیش‌بینی به‌دست آید. پیشرفت‌های اخیر در روش‌های رشد بلور باعث شده است که ساختارهایی با ابعاد نانومتری سنتز شوند، که خواص نوری و الکتریکی آن‌ها با حالت حجمی بسیار متفاوت است. در این ساختارهای نانومتری توابع موج کوانتومی الکترون‌ها و حفره‌ها در داخل ماده محبوس بوده و موجب پدیداری اثرهایی با عنوان محدودیت کوانتومی^{□□} می‌شوند [۲۱]. رایجترین ساختارهای نانومتری نیم رساناها، چاه‌های کوانتومی هستند. در این ساختارها الکترون و حفره در یک بعد محدود شده‌اند و ساختار آنها بدین صورت است که یک لایه از نیم رسانایی با گاف انرژی کوچکتر میان دو لایه از نیم رسانایی با گاف انرژی بزرگتر ساندویچ شده است. اتصال ناهمگون میان نیم رسانای با گاف انرژی کوچکتر

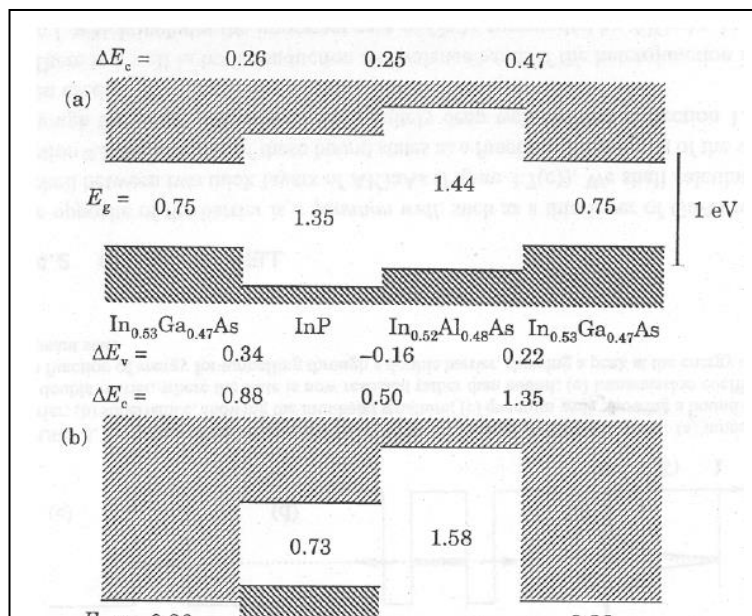
□ Quantum well

□□ Quantum wire

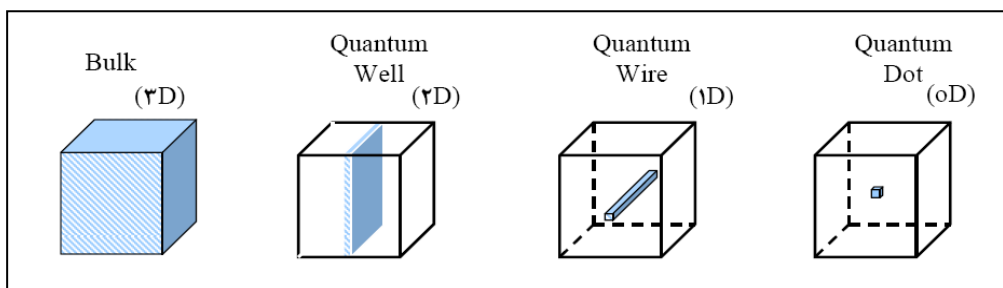
□□□ Quantum dot

□□ Quantum confinement

و بزرگتر یک چاه کوانتومی را ایجاد کرده است، که الکترون و حفره را در ناحیه‌ی کوچکی از ماده محدود کرده است. این محدودیت در یک لایه نازک منجر به کوانتیده شدن ترازهای انرژی شده و الکترون و حفره تنها می‌توانند حالت‌های مشخصی از انرژی‌های گسسته را اشغال کنند (مانند الکترون در یک اتم هیدروژن) [۲۲]. این ساختارهای کوانتومی می‌توانند دارای ساختارهای ناهمگون نوع اول، دوم و یا سوم باشند. در چاه‌های نوع اول مطابق شکل (۲-۱)، نیم رسانایی با گاف نواری باریکتر، در کنار نیم رسانایی با گاف نواری عریض‌تر قرار می‌گیرد، در این نوع از چاه‌های کوانتومی نوار رسانش و ظرفیت در مقابل هم هستند و الکترون و حفره هر دو از یک ماده هستند. گاف انرژی در این نوع از چاه‌های کوانتومی مستقیم است. در چاه‌های نوع دوم، مطابق شکل (۲-۱) نیم رساناهایی با گاف انرژی متفاوت، طوری کنار هم قرار می‌گیرند که الکترونها و حفره‌ها در دو لایه‌ی مجاور قرار می‌گیرند. این نوع از چاه‌های کوانتومی دارای گاف انرژی غیرمستقیم بوده و الکترونها با گرفتن انرژی فوتونها از نوار رسانش یک ماده به نوار ظرفیت ماده دیگر منتقل می‌شوند. ساختار چاه‌های کوانتومی نوع سوم تا حدودی با دو حالت قبل تفاوت دارد. بطوریکه مانند شکل گاف نواری دو نیم رسانایی که در کنار هم قرار داده می‌شوند، هیچ‌گونه هم‌پوشانی و یاروی هم افتادگی ندارند و الکترونها و حفره‌ها نیز در دو لایه مجاور قرار می‌گیرند در این حالت نوار رسانش از یک ماده با نوار ظرفیت از ماده‌ی دیگر هم‌پوشانی دارد [۸]. علاوه بر حبس حامل‌ها در یک بعد فضایی، مانند ساختارهای چاه کوانتومی، محبس قویتری نیز امکان‌پذیر است. اگر محدودیت دو بعدی را در نظر بگیریم این ساختار سیم کوانتومی نامیده می‌شود و اگر محبس کوانتومی در هر سه بعد فضایی وجود داشته باشد، ساختار نقاط کوانتومی را خواهیم داشت. این ساختارها در شکل ۲-۲ نشان داده شده‌اند و با حالت حجمی مقایسه شده‌اند.



شکل ۲-۱: چاه کوانتومی نوع I ($\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ / GaSb/AlSb , $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ / $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$)، چاه کوانتومی نوع II (As/InP , AlSb/InAs , $\text{InP/In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$)، چاه کوانتومی نوع III (InAs/GaSb).^[۸]



شکل ۲-۲: طرح شماتیک از ماده حجمی، چاه پتانسیل، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی

۲-۲ چگالی حالتها

چگالی حالتها عبارت است از تعداد حالت‌های مجاز برای انرژی در واحد حجم در فضای حقیقی، که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho = \frac{dN}{dE} \quad (۱-۲)$$

در حالت حجمی سه درجه آزادی برای اندازه حرکت الکترون در فضای K وجود دارد که یک کره را در فضای اندازه حرکت ترسیم می‌کند. بنابراین تعداد حالات مجاز N برابر است با حجم کره در فضای K تقسیم بر حجم اشغال شده توسط یک حالت ($\frac{2\pi}{L}$) تقسیم بر حجم در فضای حقیقی، که از رابطه‌ی (۲-۲) بدست می‌آید:

$$N = 2 \frac{4\pi k^3}{3} \frac{1}{(2\pi/L)^3} \quad (۲-۲)$$

$$N = 2 \frac{4\pi k^3 L^3}{3(2\pi)^3} = 2 \frac{4\pi k^3}{3(2\pi)^3} \leftarrow L = 1 \text{ برای واحد طول} \quad (۳-۲)$$

و با در نظر گرفتن ضریب ۲ برای حالت‌های اسپینی خواهیم داشت

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{dE} \quad (۴-۲)$$

و از رابطه‌ی (۳-۲) خواهیم داشت:

$$\frac{dN}{dk} = 2 \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3} \quad (۵-۲)$$

می‌دانیم که:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (۶-۲)$$

در نهایت برای چگالی حالت‌ها در ساختارهای حجمی خواهیم داشت:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (۷-۲)$$

به طریق مشابه برای حالت‌های دو بعدی خواهیم داشت:

$$\rho^{2D}(E) = \frac{k}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{2} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^0 \quad (۸-۲)$$

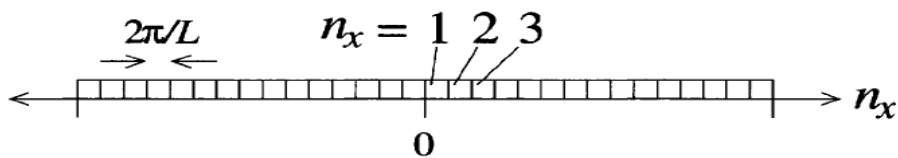
همانطور که در تغییر ساختار از حالت حجمی به دو بعدی تغییراتی در چگالی حالت‌ها مشاهده می‌شود، در تغییر از حالت دو بعدی به یک بعدی و صفر بعدی نیز تغییرات شدیدتری در چگالی حالت‌ها دیده می‌شود. در حالت یک بعدی الکترون تنها با یک درجه آزادی، حالت‌هایی در راستای یک خط راست را مطابق شکل (۳-۲) پر می‌کند. بنابراین تعداد حالت‌های مجاز N برابر

با طول خط در فضای k تقسیم بر طول اشغال شده توسط یک حالت $(\frac{2\pi}{L})$ و تقسیم بر طول در فضای حقیقی می‌باشد، که از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

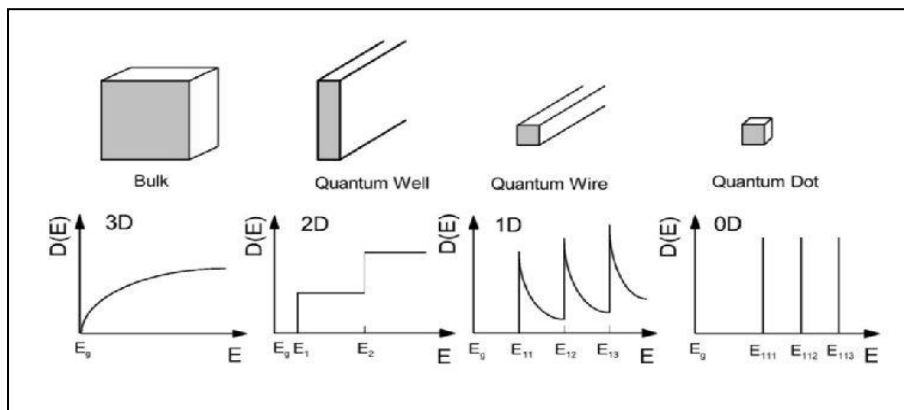
$$N^{1D} = 2 \times 2k \frac{1}{2\pi/L} \frac{1}{L} \quad (۹-۲)$$

و مانند حالت‌های قبل رابطه زیر بدست می‌آید [۲۳]:

$$\rho^{1D}(E) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{2} \quad (۱۰-۲)$$



شکل ۲-۳: حالت‌های اشغال الکترون در فضای k برای یک سیم کوانتومی



شکل ۲-۴: مقایسه میان چگالی حالت‌های حالت کپه‌ای، دوبعدی و تک بعدی و صفربعدی

۳-۲ ساختار، خواص و کاربردهای سیم های کوانتومی

۱-۳-۲ مقدمه

نانو سیم ها به ساختارهای کوانتومی گفته می شود که دارای محدودیت کوانتومی در دو بعد هستند و در یک بعد دارای آزادی برای حرکت الکترونها می باشند. این ویژگی باعث استفاده نانو سیم ها در کاربردهایی می باشد که به جای پدیده تونل زنی بر مبنای انتقال الکترونی عمل می کنند. به دلیل خاصیت منحصر به فرد نانو سیم ها در چگالی حالت های الکترونی نانو سیم ها رفتارهای الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی متفاوتی نسبت به حالت سه بعدی[□] از خود نشان می دهند. افزایش سطح، افزایش انرژی پیوندی اکسیتونی، گاف انرژی وابسته به شعاع و افزایش در میزان پراکندگی سطحی الکترونها و فونونها از جمله مواردی هستند که نانوسیم ها را از حالت حجمی متمایز می نمایند. علاوه بر اینکه نانو سیم ها دارای شباهت ها و تفاوت هایی در خواص نسبت به حالت حجمی هستند. نانو سیم ها چهارچوب قابل قبولی را برای رهیافت از پایین به بالا^{□□} در ساخت ساختارهای نانویی (Feynman 1959) ارائه می کنند. به دلیل اینکه زمینه ی مطالعات نانو سیم ها زمینه تحقیقاتی جدیدی است و همچنین ساختارهایی با سایزهای کوچک امروزه در صنایع الکترونیک و اپتوالکترونیک کاربرد دارد، بنابراین مطالعه ساختارهایی در مقیاس نانو از جمله نانوسیم ها در زمان حال از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۲۴].

۲-۳-۲ ساختار نانوسیم ها

یکی از تفاوت های مهم میان ساختارهای در مقیاس نانو و حجمی در نسبت سطح به حجم آنهاست. این نسبت در مواد با ساختار حجمی قابل چشم پوشی است ولی در مواد در مقیاس نانو این نسبت بسیار زیاد است. خواص برجسته نانو ساختارها به دو علت است: اول نسبت سطح به حجم بالا، که در بالا به آن اشاره شد و دوم محدودیت های کوانتومی^{□□□}. علت بروز اثرهای سطحی این است که، محیط شیمیائی اتم های سطح بلور جامد با دیگر اتم ها متفاوت است که این محیط متفاوت، باعث تغییر در رفتار اتم های سطحی می شود. در حالت حجمی نسبت سطح به حجم قابل چشم پوشی است بنابراین فرآیندهایی که در سطح اتفاق می افتد قابل تعمیم به کل ماده هستند. ولی در مقیاس نانو به دلیل نسبت سطح به حجم بالا این اثرات سطحی قابل

□ 3D

□□ Bottom-Up

□□□ Quantum confinement

چشم پوشی نیستند. اثرات کوانتومی زمانی اتفاق می افتد که طول موج الکترون در یک ماده در حدود ابعاد ساختار ماده باشد. این امر حرکت الکترون درون ماده را محدود کرده و حرکت آن را تنها در جهتی مجاز می دارد که محدودیت کوانتومی وجود نداشته باشد. در ساختارهای یک بعدی نانوسیم ها حرکت الکترونها تنها در یک بعد ممکن است. این اثر به همراه اثرات سطحی خواصی را در نانوسیم ها به وجود می آورد که در حالت حجمی قابل مشاهده نیست [۲]. یکی از ویژگی های مهم نانو ساختارهای نیم رسانا ارتباط میان گاف انرژی و ابعاد آنهاست. مشاهده شده است که در ساختارهای کوانتومی با تغییر در سایز ساختارها، گاف انرژی تغییر می کند. این تغییر در گاف انرژی از رابطه $\frac{1}{d^n}$ بدست می آید که در آن d سایز نانو ساختارها و $1 \leq n \leq 2$ می باشد. تحقیقاتی که بر روی InP انجام شده است نشان می دهد که تغییر در گاف انرژی در نانوسیم ها نسبت به نانونقطه ها[□] کمتر است. بر اساس نتایج بدست آمده این وابستگی در نانوسیم های InP بصورت $\Delta E_g \sim 1/d^{1.45}$ و در نانونقطه های InP بصورت $\Delta E_g \sim 1/d^{1.35}$ می باشد [۲۵].

۳-۳-۳ سازوکارهای های رشد نانو سیم های نیم رسانا

۱ - بخار - مایع - جامد (VLS)

این روش با کار ونجر^{□□} و الیس^{□□□}، در دهه ی ۱۹۶۰ آغاز شد و توسط سایر محققان در زمینه ی نانوسیم ها و نانو میله ها ادامه یافت. این روش معمولا به وسیله ی تجزیه واکنش دهنده گازی درون قطره مایع، در سایز نانو، از کاتالیست فلزی انجام می شود که پس از آن جوانه زنی و رشد نانو سیم ها و نانو لوله ها را به دنبال خواهد داشت. این فرآیند رشد با استفاده از قطره کاتالیست که سایز آن در طول رشد ثابت باقی می ماند، کنترل می شود. مراحل اصلی روش VLS در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^{□□} در شکل (۲-۵) برای رشد نانوسیم های ژرمانیوم با استفاده از کاتالیست طلا نشان داده شده است. بر اساس نمودار فاز دوتائی ژرمانیوم - طلا، ژرمانیوم و طلا زمانی که دما به بالای نقطه ی اوتکتیک[□] (361°C) می رسد، آلیاژ مایع تشکیل می دهند. زمانی که قطره ی مایع توسط ژرمانیوم اشباع شد رشد نانو سیم ها از سطح مشترک جامد-مایع آغاز می شود. فرآیند رشد به وسیله ی روش های متفاوتی کنترل می شود، از

□ Nano dots

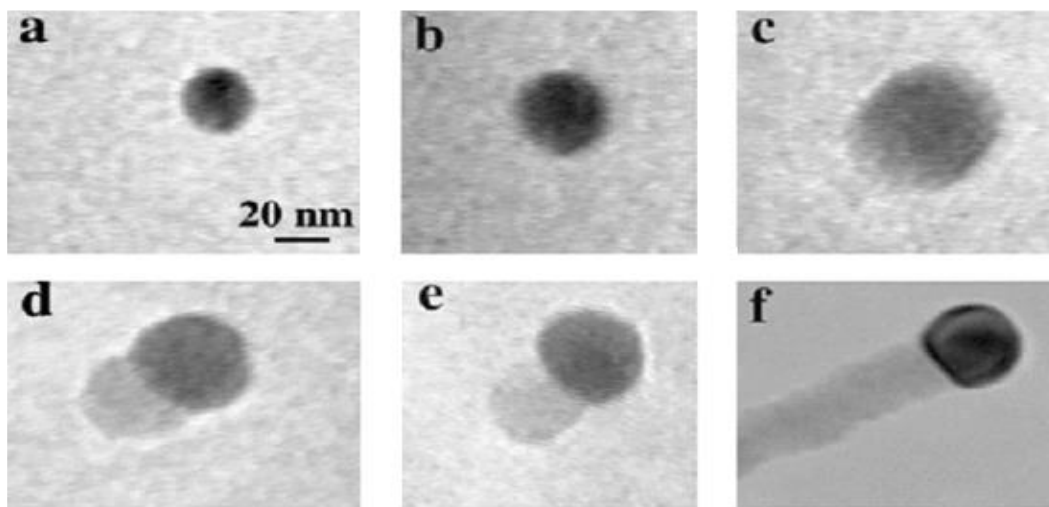
□□ Wanger

□□□ Elis

□□ TEM

□ eutectic point

آنجایی که قطر نانوسیم ها به وسیله‌ی اندازه‌ی قطره کاتالیست تعیین می شود، پس نانوسیم هایی که بر کاتالیست‌های با سایز کوچک‌تر رشد می کنند دارای قطر کمتری می باشند، در حالت کلی طول نانوسیم ها به وسیله تغییر در زمان رشد تغییر می کند. یکی از مشکلات مهم در روش VLS انتخاب کاتالیست مناسبی است که منجر به رشد ساختارهای تک بعدی شود. علاوه بر این استفاده از فلزات به عنوان کاتالیست باعث آلوده شدن نانوسیم های نیم رسانا شده و به طور کلی خواص آنها را تغییر می دهد [۲۴].



شکل ۲-۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از رشد نانوسیم های ژرمانیوم. (a) قطره ی طلا در ابعاد نانو متری در دمای 500°C در حالت جامد. (b) شکل گیری آلیاژ در دمای 800°C ، در این مرحله طلا در حالت جامد است. (c) آلیاژ مایع ژرمانیوم/ طلا. (d) جوانه زنی نانو بلور های ژرمانیوم. (e) رشد نانوسیم های ژرمانیوم (f) رشد نانوسیم های ژرمانیوم. [۲۴].

۲- روش بخار- جامد (VS)

نانوسیم ها می توانند به روش بدون کاتالیست با استفاده از تبخیر سطحی یک ماده مناسب در نزدیک نقطه ذوب آن و نشان دادن آن در دمای کمتر تشکیل شوند. چنین روشی به روش VS معروف است. در بسیاری از روش ها VS مانند VLS عمل می کند ولی تفاوت آنها در این است که در روش VS عناصر اتم‌های گازی نقش کاتالیست را ایفا می کنند. مثال معروفی در این زمینه شکل گیری نانوسیم‌های ZnO و Ga_2O_3 می باشد. گاز ابتدایی به دلیل دمای بالای واکنش تجزیه می شود و یا اینکه پودر فلزات خالص (Zn یا Ga) در شار خالص از گاز تبخیر می شود. از مشخصه های اصلی Zn و Ga دمای ذوب و تصعید پائین است، که با دمای داخل محفظه قابل مقایسه می باشد. در مورد ZnO زمانی که اکسیژن وارد محفظه واکنش می شود قطره مایع به

سرعت جامد شده و تشکیل نانوسیم ها قابل مشاهده است. در این روش کنترل در اندازه قطر نانوسیم ها بوسیله ی تغییر در سرعت تبخیر، دمای واکنش و فشار بخار صورت می گیرد [۲۴].

۳- روش الکتروشیمیایی[□]

علاوه بر روش های فیزیکی رشد از فاز بخار، رشد نانوسیم ها به روش های الکتروشیمیایی در حضور Templet هایی مانند اکسید آلومینیوم متخلخل^{□□} و یا شیشه هایی با کانال های نانویی^{□□□} صورت می گیرد. استفاده از این روش برای نیم رساناها در سال ۱۹۹۶ برای رشد منظم نانوسیم های CdS با طول بیشتر از $1\mu m$ و شعاعی به کوچکی ۹ nm استفاده شد [۲۶]. پس از آن زو^{□□} و همکارانش گزارشی از رشد آرایه های منظم از نانوسیم های نیم رسانای گروه II-IV (CdS, CdSe, CdTe) به روش الکتروشیمیایی بر روی AAO ارائه نمودند [۲۷-۲۸]. در روش لایه نشانی الکتروشیمیایی templet به کاتدی که در ارتباط با محلول لایه نشانی است، چسبانده می شود. آند بصورت موازی با کاتد در محلول لایه نشانی قرار می گیرد. زمانی که جریان الکتریکی برقرار می شود کاتیونها در محلول پخش شده و کاتد کاهش می یابد در نتیجه نانوسیم ها درون سوراخ های templet تشکیل می شوند. پس از آنکه منافذ templet پر شد، نانوسیم ها را می توان بوسیله متلاشی کردن templet جدا کرد. مشخصه اصلی نانوسیم هایی که به این روش تولید می شوند کیفیت بلوری آنها می باشد. در بسیاری از موارد نانوسیم هایی که به این روش رشد داده می شوند یکنواخت نیستند و دارای ناکاملی هایی می باشند که، این ناکاملی ها کاربردهای نیم رساناها خصوصا کاربردهای اپتیکی آنها را کاهش می دهند [۲۴].

۴- رشد محلولی[□]

رشد نانو بلور ها با استفاده از روش محلولی برای مواد گروه II-VI شناخته شده است. توانایی ساخت سازمان یافته چنین نانو بلور های معدنی یکی از مهمترین اهداف شیمی مواد می باشد. تشکیل نانوميله های^{□□} CdSe بوسیله ی مانا^{□□□} و همکارانش که بر روی تاثیر عوامل مختلف

[□]Electrochemical Deposition

^{□□}porous anodic aluminum oxide (AAO)

^{□□□} nano-channel glass

^{□□} Xu

[□] Solution Growth

^{□□} nanorods

^{□□□} Manna

برروی کنترل شکل ساختارها تحقیق می‌کردند، صورت گرفت. در سال‌های اخیر گزارش‌های زیادی برای رشد نانوسیم‌ها به روش محلولی ارائه شده است. رشد نانوسیم‌های ZnO برروی زیر لایه‌های مختلف بوسیله ترکیب حرارتی متیل آمین و نیتراد روی در محلول آبی بوسیله گروه‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است. روش محلولی کنترل کمی را برروی تراکم محیطی ایجاد می‌کند و نانوسیم‌هایی که به این روش رشد می‌یابند از نظر ظاهری کوچک‌تر از آنهایی هستند که، بوسیله رشد از فاز بخار حاصل می‌شوند. علاوه بر این، این نانوسیم‌ها نظم و آرایش عمودی کمی از خود نشان می‌دهند و اغلب بصورت درهم‌پچیده و کلاف‌مانند هستند. فایده اصلی استفاده از این روش تشکیل نانوسیم‌ها در دمای پایین، مقیاس بزرگ و زیر لایه‌های متفاوت است [۲۴].

۲-۳-۴ کاربردهای نانوسیم‌های نیم‌رسانا

۱- کاربردهای الکتریکی

صنعت الکترونیک در حال دستیابی به روش‌هایی برای تولید قطعاتی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشد. در میان روش‌هایی که برای تولید قطعات الکتریکی در این ابعاد وجود دارد، استفاده از نانوسیم‌ها به دلایلی مورد توجه قرار گرفته است، که از جمله این دلایل می‌توان به وجود روش‌های متنوع در ساخت نانوسیم‌ها و هزینه‌ی کم این روش‌ها نسبت به سایر روش‌ها مانند فوتولیتوگرافی[□] و هم‌چنین امکان استفاده از مواد مختلف در ساخت این نانوسیم‌ها اشاره نمود. در ساخت قطعات الکترونیک نه تنها از نانوسیم‌های حاصل از مواد متفاوت و اتصال آنها استفاده می‌شود بلکه از نانوسیم‌هایی که از چند ماده متفاوت ساخته شده‌اند نیز استفاده می‌شود. به عنوان مثالی از کاربرد این نانوسیم‌ها در الکترونیک می‌توان به اتصال نانوسیم‌های GaAs و GaP به عنوان یکسوکننده^{□□} اشاره نمود. از جمله موارد کاربرد نانوسیم‌ها در الکترونیک ساخت دیودهایی با اتصال n و p، ترانزیستورهای اثر میدانی و دیودهای نورگسیل می‌باشد [۲۹].

۲- کاربردهای اپتیکی

نانوسیم‌های نیم‌رسانا به عنوان موادی بسیار مفید در کاربردهای اپتیکی شناخته شده‌اند. در این ساختارهای نانومتری، توابع موج الکترون‌ها و حفره‌ها در داخل ماده محبوس بوده و موجب پدیدار شدن اثرهایی به عنوان محدودیت کوانتومی می‌شوند که از محدودیت در قطر نانوسیم‌ها

[□] Photo lithography

^{□□} rectifying

حاصل می شوند. علاوه بر آن در اثر به دام افتادن توابع موج الکترون و حفره، هم پوشانی آنها نسبت به حالت حجمی افزایش قابل ملاحظه ای یافته که موجب تسریع در بازترکیب الکترون و حفره و کاهش زمان بازترکیب، در نتیجه افزایش چشمگیر در راندمان نوری قطعات اپتیکی می گردد. بازترکیبها در این ساختارها از نوع اکسیتونی بوده و به دلیل شعاع بوهر اکسیتونی کوچک آنها این ساختارها حتی در دمای اتاق دارای بازترکیب اکسیتونی و در نتیجه توان نوری بالایی هستند. از مهمترین کاربردهای اپتیکی نانوسیمهای نیم رسانا می توان به استفاده در کاربردهای اپتوالکترونیکی از جمله صفحات نمایشگر[□] و کاربردهای LED اشاره کرد. LED ها معمولا شامل اتصال میان دو نیم رسانا هستند. یک نیم رسانا از نوع n ، که در آن حاملها الکترونها هستند و یک نیم رسانا از نوع p ، که در آن حاملها حفرهها هستند. بازترکیب الکترون و حفره در این قطعات در محل اتصال p و n صورت می گیرد و بدین ترتیب نور گسیل می شود [۳۰]. در سال ۲۰۰۱ ، گودیکسن^{□□} و همکارانش با استفاده از نانوسیمهای ابر شبکه ای^{□□□} با بخشهای نوع n و p موفق به ساخت LED شدند. اخیرا تحقیقات زیادی بر گسترش دیوهای نور گسیلی که در ناحیه UV ، در حدود ۲۵۰ nm ، عمل می کنند انجام شده است، که این LED ها بر پایه GaN و با استفاده از آلیاژ AlGaIn ساخته شده اند. در پی توسعه ساخت LED های سبز- آبی که با استفاده از AlGaIn در دهه ی ۱۹۶۰ ساخته شدند، منابع نوری در هر سه رنگ اصلی با ولتاژ پایین ساخته شد که باعث تحولی عظیم در صنعت ساخت نمایشگرها شد. با وجود اینکه LED هایی که با استفاده از InGaIn ساخته شده اند ، نوری در ناحیه مرئی را گسیل می کنند، LED هایی بر پایه AlGaIn و AlN ساخته شده اند توانایی گسیل نور در ناحیه فرابنفش را نیز دارند. علاوه بر این با آرایش ساختار AlN می توان نوری در ناحیه مرئی نیز تولید کرد. از جمله کاربردهای LED هایی که در ناحیه مرئی عمل می کنند می توان به ساخت صفحات نمایشگر اشاره نمود. LED هایی که در ناحیه UV عمل می کنند کاربردهای فراوانی دارند، که از آن جمله می توان به کاربردهای بیومدیکال^{□□} ، تصفیه آب، ساخت قطعات در ابعاد میکرومتر و نانومتر مانند بهبود کیفیت قطعات ساخته شده به روش فوتولیتوگرافی[□] و کاربردهای محیط زیستی از جمله ساخت سنسورهایی که قادر به تشخیص ذرات سمی بسیار کوچک می باشند اشاره کرد. نورگسیلی از نانوسیمهای با اتصال p-n در ساخت لیزرها بسیار کاربرد دارد زیرا

□ Displayer

□□ Gudiksen

□□□ Supperlattice

□□ Biomedical

□ Photolithography

همانگونه که دینپروسکی[□] و همکارانش در سال ۱۹۹۸ بیان داشتند، لیزرهای ساخته شده با این سیم‌های کوانتومی آستانه تحریکی پایین‌تر و حساسیت دمایی کمتری نسبت به هم‌تای حجمی خود دارند. علاوه بر این طول موج گسیلی این لیزرها برای ترکیبات داده شده می‌تواند با تغییر هندسه ساختار سیم‌ها، تغییر کند. در سال ۲۰۰۱، هوانگ^{□□} و همکارانش موفق به ساخت لیزر از نانوسیم‌های ZnO شدند. لیزرهای ساخته شده از نانو سیم‌های اکسید روی دارای ولتاژ آستانه 40 kw/cm^2 می‌باشند که این مقدار در مقایسه با ولتاژ آستانه لیزرهای ساخته شده از اکسید روی حجمی ($\sim 300 \text{ kw/cm}^2$) بسیار کمتر است. از دیگر کاربردهای نانوسیم‌ها ساخت آشکارسازهای نوری^{□□□} می‌باشد. در سال ۲۰۰۲، کیند^{□□} و همکارانش متوجه شدند که نانوسیم‌های ZnO جریان نوری قوی را در مقابل تابش UV از خود نشان می‌دهند. نانوسیم‌ها همچنین می‌توانند در ساخت بارکدهای اپتیکی استفاده شوند. نانوسیم‌های استفاده شده در این بارکدها، شامل طلا، نقره، نیکل، پالادیوم و پلاتین می‌باشد که بوسیله‌ی روش الکتروشیمیایی و با استفاده از ورقه‌ی متخلخل آلومینا، تولید می‌شوند. نانوسیم‌های متفاوتی به این صورت تولید می‌شوند که بوسیله‌ی تعداد بخش‌ها در راستای محور اصلی سیم‌ها و طول هریک از این بخش‌ها که از فلزات متفاوتی تشکیل شده‌اند، شناسایی می‌شوند. باید توجه داشت که خواندن این بارکدها توسط بازتاب اپتیکی انجام می‌شود. ساخت سلولهای خورشیدی از دیگر کاربردهای مهم سیم‌های کوانتومی می‌باشد. در سال ۲۰۰۲، هیون[□] و همکارانش دریافتند که نانوسیم‌ها به دلیل مساحت زیاد و رسانندگی بالا در ساخت سلولهای خورشیدی آلی- معدنی^{□□} کاربرد دارند. در سلولهای خورشیدی دو قسمتی، نورفرودی یک الکترون و حفره مقید (اکسیتون) را در نانوبلورهای معدنی و محیط آلی به وجود می‌آورند. این اکسیتونها در سطح مشترک آلی- معدنی پخش شده و جدا می‌شوند تا یک الکترون و حفره را بوجود آورند. از آنجایی که پلیمرهای مزدوج معمولاً تحرک الکترونی پائینی دارند، فاز معدنی معمولاً دارای تراکم الکترونی بالاتری نسبت به فاز آلی بوده بنابراین حاملها در قسمت آلی حفره‌ها و در قسمت نیم رسانا الکترونها می‌باشند. الکترون و حفره جدا شده از میان ماده آلی و معدنی به سمت یک الکتروود خارجی سوق داده می‌شوند. نانومیلها دارای سطح زیادی هستند و مسیر مناسبی را جهت دستیابی الکترونها به ناحیه فعال الکتروودها

[□] Dneprovskii

^{□□} Huang

^{□□□} photodetector

^{□□} Kind

[□] Huynh

^{□□} Organic- inorganic

فراهم می‌کنند. علاوه بر این افزایش ضریب جذب و گاف انرژی قابل تغییر نانومیله‌ها از مشخصه‌هایی است که باعث می‌شود این ساختارها توان سلول‌های خورشیدی را افزایش دهند. علاوه بر کاربردهای ذکر شده این نانوسیم‌ها به دلیل انرژی کمتر برای سوئیچ کردن و سرعت سوئیچ کردن بیشتر، در ساخت سوئیچ‌های اپتیکی استفاده می‌شوند [۲۹].

۳- کاربردهای مغناطیسی

آرایه ای از نانوسیم‌های مغناطیسی تک حوزه ای را می‌توان با استفاده از کنترل قطر و طول نانوسیم‌ها در یک جهت خاص ایجاد کرد، بنابراین بسیاری از خصوصیات مغناطیسی از جمله پسماند، وادارندگی مغناطیسی و برهمکنش دوقطبی مغناطیسی درون سیم را می‌توان کنترل کرد و با استفاده از آن کاربردهای مغناطیسی زیادی را به دست آورد. یکی از مهمترین کاربردهای مغناطیسی نانوسیم‌ها در ذخیره مغناطیسی اطلاعات است، که در این مورد نسبت بسیار زیاد طول به قطر نانوسیم‌ها باعث پیشگیری از پدیده ی سوپرپارامگناطیس می‌شود [۲۷]. از دیگر کاربردهای نانوسیم‌ها می‌توان به استفاده در قطعات ترموالکتریکی[□] مانند خنک کننده های ترموالکتریکی و مبدل های گرما و انرژی الکتریکی هم چنین ساخت حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی اشاره کرد.

[□] Thermo electrical devices

فصل سوم:

گسیل اپتیکی نیتريد آلومینیوم

ساختارهای کوانتومی و خواص اپتیکی

۳-۱ مقدمه

نیم رساناهای نیتروژندار (GaN, AlN, InN) دارای گاف انرژی پهن و مستقیم هستند، که این ویژگی آنها را به موادی مناسب برای استفاده در قطعات اپتوالکترونیکی بویژه دیودهای نورگسیل تبدیل کرده است. نیتريد آلومینیوم (AlN) با بزرگترین گاف انرژی (۶/۲eV) در میان نیم رساناهای نیتروژندار توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این ماده برحسب ساختارهای متفاوت آن، خواص نوری متفاوتی را از خود بروز می‌دهد و کاربردهای مختلفی دارد. ساختار حجمی AlN^{\square} گسیلی در انرژی‌های بیشتر از ۳ eV از خود نشان می‌دهد. بنابراین در ساخت قطعاتی مانند UV-LED، که بر پایه تابش UV عمل می‌کنند، کاربرد دارند. از جمله کاربردهای UV-LED ها می‌توان به خالص‌سازی و استریلیزه کردن قطعات ساخته شده از مواد حساس به گرما مانند مواد پلاستیکی و همچنین ساخت حسگرهای بیوشیمیایی اشاره کرد. در سالهای اخیر تحقیقات زیادی در زمینه سنتز ساختارهای نانومتری AlN صورت گرفته است. از جمله کاربردهای مهم این نانوساختارها استفاده آنها در صنایع اپتوالکترونیک می‌باشد. این نانوساختارها دارای گسیلی در ناحیه مرئی بوده و همچنین در دمای اتاق گسیل نوری شدیدی را از خود نشان می‌دهند. با توجه به این ویژگی نانوساختارها می‌توان از آنها در صنایع روشنایی، کاربردهای LED و ساخت صفحات نمایشگر استفاده نمود. در این فصل مکانیسم گسیل اپتیکی از ساختارهای حجمی و نانوساختارهای AlN را شرح داده و به مقایسه آنها می‌پردازیم.

۳-۲ گسیل اپتیکی از ساختارهای حجمی AlN

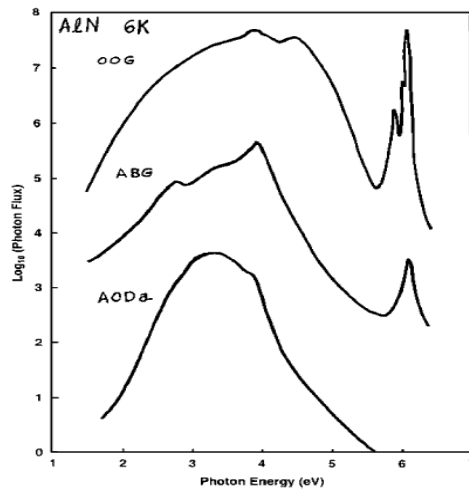
در زمینه گسیل اپتیکی از ساختارهای حجمی AlN تحقیقات زیادی انجام شده است. در سال ۱۹۹۶، ماتیل^{□□} و نیمنن^{□□□} با استفاده از روش plane-wave pseudopotential گاف نواری AlN را به صورت تئوری مورد مطالعه قرار دادند. نتایج وجود سه دسته از ناکاملی‌ها را در AlN نشان داد. این ناکاملی‌ها شامل تهی‌جاهای نیتروژن (V_N)، تهی‌جاهای آلومینیوم که به صورت (V_{Al}) ظاهر می‌شوند و ناخالصی‌های اکسیژن که به جای اتم‌های نیتروژن قرار می‌گیرند (O_N) می‌باشد. نتایج نشان می‌داد که احتمال تشکیل V_{Al} و O_N^+ نسبت به V_N بیشتر است. همچنین V_{Al} و

[□] Bulk

^{□□} Mattila

^{□□□} Nieminen

ON^+ یک تراز مختلط عمیق را درون گاف نواری ایجاد می‌کنند [۳۱]. در سال ۲۰۰۲، سلاک[□] و همکارانش طیف اپتیکی سه نمونه از ساختارهای حجمی AIN با درصد‌های متفاوتی از اکسیژن را با استفاده از کاتدولومینسانس^{□□} بررسی کردند. علت استفاده از روش کاتدولومینسانس این است که با استفاده از آن می‌توان گذارهای نواری به نواری را هم مطالعه کرد اما با استفاده از روش فوتولومینسانس برای مطالعه‌ی این گذارها نیاز به لیزرهایی با طول موج بسیار پایین داریم. همانطور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است، در نمونه‌هایی با درصد اکسیژن کمتر شدت پیک‌های ۶ eV و ۴/۴ eV و ۳/۹ eV تقریباً مساوی بوده است. با افزایش درصد اکسیژن شدت پیک‌های ۴/۴ eV و ۳/۹ eV افزایش چشمگیری را نسبت به ۶ eV نشان داده‌اند. بنابراین نتیجه گرفته‌اند که این دو پیک مربوط به ناخالصی‌های اکسیژن می‌باشند [۳۲].



شکل ۱-۳: مقایسه طیف CL ساختارهای حجمی AIN با درصد‌های متفاوتی از اکسیژن در دمای ۶K [۳۲].

در سال ۲۰۰۲، نام^{□□□} و همکارانش طیف فوتولومینسانس لایه‌های AIN با ضخامت $1 \mu\text{m}$ که با استفاده از روش MOCVD سنتز شده بودند را با استفاده از لیزر Ti:sapphire با انرژی تحریکی ۶/۲۸ eV بررسی کرده‌اند. دو پیک در ۶/۰۱۵ eV و ۶/۰۳۱ eV مشاهده شده است که آنها را به باز ترکیب‌های مربوط به اکسیتونهای مقید و اکسیتونهای آزاد نسبت داده‌اند. تفاوت انرژی این دو پیک در حدود ۱۶ meV است، که انرژی بستگی اکسیتونی است و این انرژی بستگی در مقایسه با انرژی بستگی GaN حدود ۲/۵ برابر بیشتر است. طیف PL نمونه‌های AIN نیز در دماهای متفاوت بررسی شده است و نتایج آن نشان می‌دهد که با افزایش دما شدت پیک ۶/۰۱۵ eV

[□] Slack

^{□□} Cathodoluminescence

^{□□□} Nam

نسبت به پیک $6/031 \text{ eV}$ به شدت کاهش می‌یابد. این کاهش شدید را به این موضوع نسبت داده‌اند که، در دماهای بالا اکسیتونهای مقید به دهنده‌ها، به اکسیتونهای آزاد تبدیل می‌شوند ($D^0X \rightarrow FX + D^0$) بنابراین گسیل مربوط به اکسیتونهای مقید کاهش شدیدی می‌یابد. به این ترتیب گسیل $6/015 \text{ eV}$ را به بازترکیب‌های مربوط به اکسیتونهای مقید و گسیل $6/031 \text{ eV}$ را به بازترکیب اکسیتونهای آزاد نسبت داده‌اند [۳۳]. در سال ۲۰۰۳، لی[□] و همکارانش طیف فوتولومینسانس لایه‌های AlN با ضخامت $1 \mu\text{m}$ را با استفاده از لیزر Ti:sapphire با انرژی برانگیختگی $6/28 \text{ eV}$ مورد مطالعه قرار دادند. در دمای 10 K دو طیف در $6/017 \text{ eV}$ و $6/033 \text{ eV}$ مشاهده شده است. این دو طیف به ترتیب به گسیل‌های مربوط به بازترکیب اکسیتونهایی که به دهنده‌ها مقید شده‌اند و اکسیتونهای آزاد نسبت داده شده‌اند. با افزایش دما مشاهده شده است که گسیل‌های مربوط به اکسیتونهای مقید به دهنده‌ها ($6/017 \text{ eV}$) کاهش یافته و گسیل‌های مربوط به اکسیتونهای آزاد ($6/033 \text{ eV}$) افزایش می‌یابد. این تغییر در شدت گسیل‌ها را به این امر نسبت داده‌اند که، در دماهای بالا اکسیتونهای مقید به اکسیتونهای آزاد تبدیل می‌شوند [۳۴]. در سال ۲۰۰۵، فریتس^{□□} در مقاله‌ای گسیل اپتیکی حاصل از ساختارهای حجمی AlN را با استفاده از روش کاتودولومینسانس مورد مطالعه قرار داده است. نتایج کار او و همکارانش وجود سه پیک اصلی در $3/2 \text{ eV}$ و $4/3 \text{ eV}$ و حدود 6 eV را نشان می‌دهند. پیک $3/2 \text{ eV}$ را به گسیل از ترازهای مختلط عمیق ایجاد شده توسط ناخالصی‌های اکسیژن که به جای اتم‌های نیتروژن (O_N^+) نشسته‌اند و تهی‌جا‌های آلومینیوم (V_{Al}^{3-}) نسبت داده‌اند که این تراز به صورت $(V_{\text{Al}}^{3-} - 3 \times \text{O}_N^+)$ می‌باشد. علت پیک $4/3 \text{ eV}$ گسیل از ترازهای ایجاد شده توسط ناخالصی‌های اکسیژن بیان شده است. به منظور مطالعه منشای پیک‌هایی در حدود 6 eV مطالعات کاتودولومینسانس در دماهای متفاوت از 5 تا 150 کلوین انجام شد و مشاهده شده است که با افزایش دما، شدت پیک قویتر، که در $6/01 \text{ eV}$ است نسبت به سایر پیک‌های ضعیف‌تر که در $6/026 \text{ eV}$ و $6/041 \text{ eV}$ می‌باشند، سریعتر کاهش می‌یابد. به دلیل این نتایج و با توجه به اینکه در دماهای بالاتر اکسیتونهای مقید به ترازهای کم‌عمق مربوط به دهنده‌ها، به اکسیتونهای آزاد تبدیل می‌شوند می‌توان نتیجه گرفت که گسیل در $6/01 \text{ eV}$ حاصل از بازترکیب اکسیتونهای مقید به دهنده‌ها و گسیل‌های $6/026 \text{ eV}$ و $6/041 \text{ eV}$ حاصل از بازترکیب اکسیتونهای آزاد می‌باشند [۳۵].

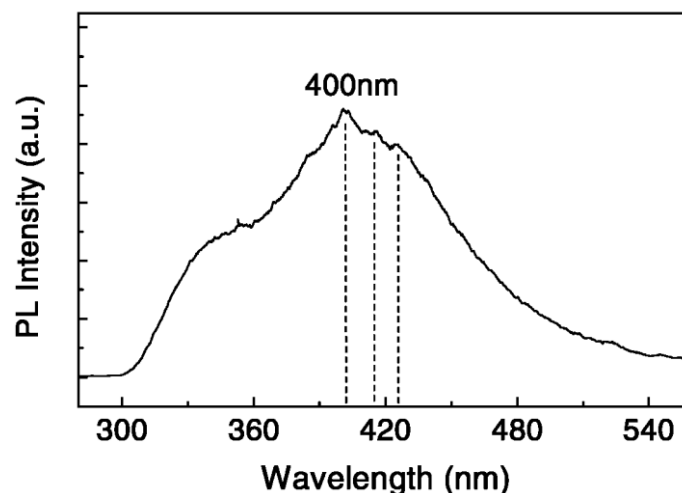
[□] Li

^{□□} Freitas

مطالعات اپتیکی متعدد نشان می‌دهد که ساختارهای حجمی AlN دارای گسیل‌های متعددی در ناحیه UV می‌باشند. این تابش UV را می‌توان به دو عامل اساسی نسبت داد، که این دو عامل عبارتند از: بازترکیب تابشی ناشی از اکسیتونهای آزاد یا بازترکیب حاصل از اکسیتونهای مقید که به ترازهای ناخالصی در گاف نواری مقید شده‌اند و نیز بازترکیب حاصل از ترازهای انرژی موجود در گاف نواری AlN حاصل از ناخالصی‌ها و یا تهی‌جاها و جایگزینی‌ها. همانگونه که مشاهده شد، ترازهای ناخالصی در گاف نواری AlN شامل ترازهای عمیق و کم‌عمق می‌باشد. ترازهای کم‌عمق در نزدیکی گاف انرژی قرار گرفته‌اند و شامل حالت‌های برانگیخته‌ی اتم‌های ناخالصی اکسیژن هستند. ترازهای عمیق نزدیک به وسط گاف نواری قرار دارند. این ترازها شامل ترازهای مختلطی هستند که توسط ناخالصی‌های اکسیژن و تهی‌جاها آلومینوم ایجاد می‌شوند و مسئول گسیل اپتیکی نزدیک به ۳ تا ۴ الکترون ولت می‌باشند.

۳-۳ گسیل اپتیکی از نانو ساختارهای AlN

در سال ۲۰۰۰، کاو[□] و همکارانش موفق به سنتز نانوذرات AlN با قطر متوسط ۱۸nm شدند. طیف فوتولومینسانس این نمونه‌ها در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج همانطور که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، گسیلی با پیک مرکزی در ۴۰۰ nm را نشان می‌دهند. این پیک به گسیل از ترازهای کم‌عمق به حالت‌های پایه و برانگیخته‌ی ترازهای عمیق نسبت داده شده است [۳۶].

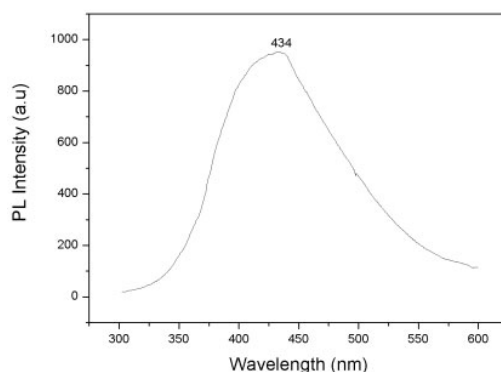


[□] Cao

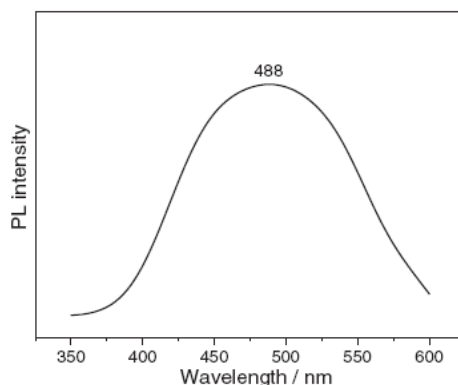
شکل ۳-۲: طیف فوتولومینسانس نانوذرات AlN در دمای اتاق [۳۶].

در سال ۲۰۰۳، زو[□] و همکارانش طیف فوتولومینسانس نانوسیم‌های AlN با قطر ۴۰-۵۰ nm را با استفاده از طول موج برانگیختگی ۲۹۰ nm در دمای اتاق مورد مطالعه قرار دادند. همانطور که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است، گسیل در فاصله‌ی ۳۰۰-۶۰۰ nm با پیک مرکزی ۴۳۴ nm مشاهده شده است که در ناحیه آبی می‌باشد. این گسیل به گذار از ترازهای کم‌عمق به حالت‌های پایه و برانگیخته‌ی ترازهای عمیق نسبت داده‌اند [۳۷].

در سال ۲۰۰۴، زی^{□□} و همکارانش طیف فوتولومینسانس نانوپودرهای AlN با قطر متوسط ۷۰ nm را در دمای اتاق با استفاده از یک لیزر He-Cd با طول موج برانگیختگی ۳۲۵ nm مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطابق شکل (۳-۴)، پیکی با مرکزیت ۴۸۸ nm که در ناحیه آبی می‌باشد را نشان دادند. این پیک با استفاده از نتایج محاسباتی که نشان می‌دهند تهی‌جای نیتروژن (V_N) یک تراز عمیق در گاف نواری نانوسیم‌های AlN به وجود می‌آورند، به V_N نسبت داده شده است [۳۸].



شکل ۳-۳: طیف فوتولومینسانس نانوسیم‌های AlN در دمای اتاق [۳۷].



[□] Xu

^{□□} Xie

شکل ۳-۴: طیف فوتولومینسانس نانوپودرهای AlN در دمای اتاق [۳۸].

در سال ۲۰۰۵، ژوو[□] و همکارانش با استفاده از لیزر He-Cd مطالعات فوتولومینسانس را بر روی نانوسیم‌های AlN در دمای اتاق انجام دادند. گسیل در حدود ۳۸۱nm مشاهده شده است، که این گسیل را به ناخالصی‌های اکسیژن نسبت داده‌اند [۳۹]. استراسبرگ^{□□} و همکارانش نیز بیان داشتند که گسیل‌های کمتر از ۲/۵ eV مربوط به V_N می‌باشد [۴۰].

شای و چن^{□□□} در سال ۲۰۰۶، ساختارهای nanotipe از AlN را با استفاده از لامپ زنون، به عنوان منبع تحرکی، مورد مطالعه قرار دادند. نتایج وجود پیک‌هایی در ۲/۱ eV و ۳/۴ eV ۶/۲ را نشان داده است. گسیل در ۲/۱ eV به گذار میان V_N و ترازهای مختلط $V_{Al}^{3-} - 3 \times O_N^{+}$ نسبت داده شده است. علت گسیل در ۳/۴ eV ناخالصی‌های اکسیژن بیان شده است و گسیل ۶/۲ از آنجایی که انرژی برابر با گاف انرژی AlN دارد به بازترکیب اکسیژن‌های آزاد نسبت داده شده است [۴۱].

در سال ۲۰۰۸، لی^{□□} و همکارانش با استفاده از سیستم arc plasma در محیط نیتروژن ساختارهای نانومتری AlN را سنتز نموده‌اند. مدت واکنش از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه انتخاب شده است و بسته به زمان واکنش ساختارهای متفاوتی شامل میکروجرعه‌های شش وجهی متقارن[□] (۱۰ دقیقه)، منشورهای شش وجهی^{□□} (۲۰ دقیقه)، منشورهای شش وجهی که با دیوارهای نانومتری^{□□□} به هم وصل شده‌اند (۲۵ دقیقه) و دیوارهای نانومتری (۳۰ دقیقه) سنتز شده است. مطالعات فوتولومینسانس در دمای اتاق و با استفاده از لیزر He-Cd انجام شده است. همانطور که در شکل (۳-۵) نشان داده شده است، برای تمام ساختارهای نانومتری طیفی در محدوده ۴۲۵-۷۵۰ nm با پیک مرکزی در ۶۲۲/۵nm بدست آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش شدت طیف PL افزایش یافته است. برای یافتن منشای این گسیل‌ها، نمونه‌ها تحت N_2 خالص بازپخت شده‌اند و کاهش شدیدی در شدت پیک‌ها مشاهده شده است.

[□] Zhao

^{□□} Strassburg

^{□□□} Shi and Chen

^{□□} Lei

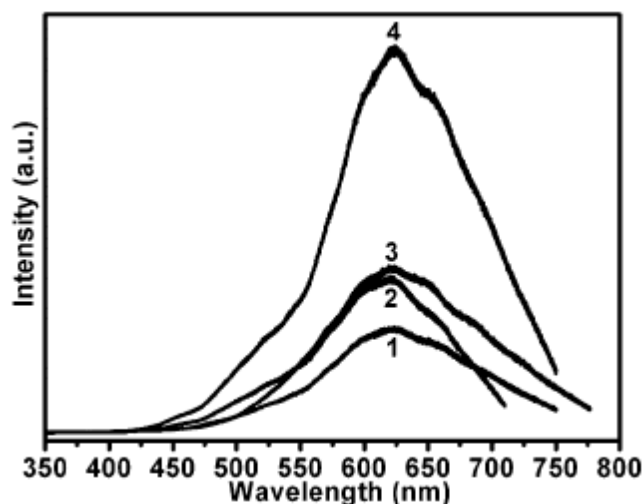
[□] sixfold symmetric microboxes

^{□□} hexagonal pyramids

^{□□□} nanowalls

بنابراین نتیجه گرفته شده است که منشای این گسیل‌ها V_N می‌باشد. در این مقاله دو دلیل برای افزایش شدت در دیوارهای نانویی نسبت به سایر ساختارها بیان شده است: اول اینکه مدت زمان تشکیل این ساختارها بیشتر بوده و با گذشت زمان تراکم نیتروژن در محیط کم شده است بنابراین V_N ها افزایش یافته‌اند. دوم اینکه، این ساختارها نانومتری بوده و به دلیل محدودیت‌های کوانتومی بازده نوری آنها افزایش می‌یابد. بنابراین نتیجه گرفته شده است که با تغییر ساختار می‌توان خواص نوری ماده را تغییر داد [۴۲].

در سال ۲۰۰۸، دبلیو. لی و همکارانش طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای Urchin Shapes از AlN را با استفاده از لیزر He-Cd در دمای اتاق مورد مطالعه قرار دادند. گسیلی در ۵۳۳ nm مشاهده شده است که آن را به V_N ها نسبت داده‌اند. [۴۳] دبلیو. لی و همکارانش در سال ۲۰۰۸، مکانیسم فوتولومینسانس نانوساختارهای Pine-Shaped از AlN را در دمای اتاق با استفاده از لیزر He-Cd مورد بررسی قرار دادند. طیف گسیلی با پیک مرکزی در ۵۶۶nm مشاهده شده است، که آن را به V_N ها نسبت داده‌اند. شدت پیک حاصل از این نانوساختارها با شدت پیک مربوط به نانوسیم‌های AlN مقایسه شده است. گسیل در این نانوساختارها نسبت به نانوسیم‌ها افزایش چشمگیری یافته است. این افزایش را به افزایش V_N ها و همچنین محدودیت کوانتومی بالاتر در ساختار Pine ها نسبت به نانوسیم‌ها نسبت داده شده است [۴۴].



شکل ۳-۵: طیف فوتولومینسانس حاصل از میکرووجه‌های شش وجهی متقارن (۱) منشورهای شش وجهی (۲)، منشورهای شش وجهی که با دیوارهای نانومتری به هم وصل شده‌اند (۳) و دیوارهای نانومتری (۴) AlN در دمای اتاق [۴۲].

□ W. Lei

تانگ[□] و همکارانش در سال ۲۰۰۷، طیف فوتولومینسانس ساختارهای تسمه‌های نانویی^{□□} از AlN را در دمای اتاق با استفاده از طول موج برانگیختگی ۳۲۵nm بررسی کرده‌اند. طول نمونه‌های مورد بررسی ۱-۳ μm و قطر آنها ۲۰-۱۵۰ nm بوده است. طیف PL پیکی در ۵۷۳ nm را نشان داده است. این پیک پس از پازپخت تحت NH_3 خالص کاهش شدیدی یافته است. با توجه به اینکه پس از بازپخت میزان V_N در سطح نمونه کاهش می‌یابد، گسیل مشاهده شده را به گذار از ترازهای V_N به ترازهای عمیق $V_{Al}^{3-} - 3 \times ON^+$ نسبت داده‌اند [۴۵].

همانطور که مشاهده می‌شود، طیف گسیلی نانوسیم‌های AlN در ناحیه مرئی قرار دارد. این گسیل از اکسیتونهای مقید به ترازهای ایجاد شده توسط ناخالصی‌ها در گاف انرژی حاصل می‌شود. ترازهای ایجاد شده توسط ناخالصی‌ها در نانوسیم‌های AlN به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند. دسته‌ی اول ترازهای ایجاد شده توسط V_N ها می‌باشد. تهی‌جای نیتروژن یک تراز عمیق در گاف نواری را ایجاد می‌کنند، که گسیل‌هایی با انرژی کمتر از ۲/۵ eV به این ناخالصی‌ها نسبت داده می‌شود. دسته‌ی دوم شامل ترازهای مختلط ایجاد شده توسط ناخالصی‌های اکسیژن و تهی‌جای آلومینیوم است. این ناخالصی‌ها تراز عمیقی به صورت $(V_{Al}^{3-} - 3 \times ON^+)$ در گاف انرژی به وجود می‌آورند و گسیل‌هایی با انرژی در ناحیه رنگ آبی به گذار از V_N به حالت‌های پایه و برانگیخته‌ی $(V_{Al}^{3-} - 3 \times ON^+)$ نسبت داده می‌شوند. دسته‌ی سوم ترازهای ایجاد شده بوسیله‌ی ناخالصی‌های اکسیژن را شامل می‌شوند. این ناخالصی‌ها بسته به اینکه در حالت پایه قرار داشته باشند و یا اینکه در حالت یونیده به عنوان دهنده باشند، ترازهای عمیق و کم‌عمق را به وجود می‌آورند.

۳-۴ مقایسه‌ی گسیل اپتیکی در نانوساختارها و ساختارهای حجمی

AlN

همانطور که در بخش ۲-۳ و ۳-۳ بیان شد، ساختارهای حجمی AlN گسیلی در ناحیه UV دارند، در حالیکه در نانوسیم‌های AlN گسیل در ناحیه مرئی می‌باشد. شعاع بوهرا اکسیتونی در نیم رساناهای نیتروژندار، دلیل الکترون‌گاتیوی بالای نیتروژن، نسبت به سایر نیم رساناها کمتر است. بنابراین مکانیسم بازترکیب در نیم رساناهای نیتروژندار از نوع اکسیتونی می‌باشد [۴۶]. همانطور

[□] Tang

^{□□} Nanobelt

در بخش ۳-۲ مشاهده شد اندازه‌گیری‌های PL برای ساختارهای حجمی AIN در دمای پائین انجام می‌شود در حالیکه نانوساختارهای AIN در دمای اتاق دارای گسیل مناسبی هستند. به دلیل محدودیت در سیم‌های کوانتومی فرآیند بازترکیب حتی در دمای اتاق نیز از نوع اکسیتونی می‌باشد که این امر باعث افزایش توان اپتیکی قطعات ساخته شده از این نانوسیم‌ها حتی در دمای اتاق می‌شود. اکسیتونها در سیم‌های کوانتومی با تغییر شعاع سیم‌ها انرژی بستگی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند. یک اکسیتون در سیم‌هایی با شعاع خیلی بزرگ مانند یک ساختار حجمی عمل می‌کند. برای سیم‌هایی با اندازه‌ی متوسط به دلیل وجود سد پتانسیل، محدودیت الکترون و حفره و در نتیجه همپوشانی توابع موج آن‌ها افزایش یافته و اکسیتون مانند یک ساختار تک بعدی عمل می‌کند. برای سیم‌هایی با شعاع خیلی کمتر از شعاع بوهرا اکسیتون در حالتی که سد پتانسیل متناهی باشد با کاهش شعاع سیم‌ها انرژی بستگی افزایش می‌یابد اما زمانی که شعاع از مقدار خاصی کمتر شد به دلیل نفوذ تابع موج الکترون به درون سد کم‌کم انرژی بستگی الکترون و حفره کاهش می‌یابد. اما در حالت نامتناهی با کاهش شعاع سیم‌ها انرژی بستگی به صورت نامتناهی افزایش می‌یابد. شدت یک فرآیند بازترکیب توسط پارامتری به نام قدرت نوسانگر[□] محاسبه می‌شود که روشی برای بیان احتمال بازترکیب آن می‌باشد. چون تابع موج اکسیتونهای آزاد از حالت‌های بلوخ الکترون و حفره ساخته شده است، احتمال پیدا کردن یک الکترون در هر نقطه از شبکه خاص، متناسب با حجم سلول واحد در سه بعد (a^3) می‌باشد. احتمال برای حفره‌های مقید شده به این الکترون در سلول واحد مشابه متناسب با معکوس حجم اکسیتون (a^3_{exc}) می‌باشد و این دو با هم به نسبت $(\frac{a}{a_{exc}})^3$ برای احتمال تشکیل اکسیتون تبدیل می‌شود [۶]. به طور مثال برای AIN در حالت حجمی با ثابت شبکه $a = 3/11 \text{ \AA}$ و شعاع بوهرا اکسیتونی 12 \AA ، قدرت نوسانگر در حدود $f = 1/75 \times 10^{-2}$ خواهد شد. با محاسباتی مشابه محاسبات بالا برای حالات تک بعدی قدرت نوسانگر به صورت $(\frac{a}{a_{exc}})$ بدست می‌آید. بنابراین قدرت نوسانگر در حالت یک بعدی به حالت کپه‌ای از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{f_{wire}}{f_{bulk}} = \frac{(a_{exc}^{3D})^3}{(a_{exc}^{1D})} \quad (5-3)$$

$$f_{wire} = \frac{(a_{exc}^{3D})^3}{(a_{exc}^{1D})} f_{bulk} \quad (6-3)$$

می‌دانیم که افزایش محدودیت منجر به افزایش زیادی در جرم موثر برای نوار رسانش می‌شود. بنابراین شعاع بوهرا اکسیتونی کاهش شدیدی می‌یابد. با توجه به کاهش شعاع و از رابطه‌ی (۶-۳)

□ Oscillator Strength

متوجه می‌شویم که قدرت نوسانگر در حالت یک بعدی نسبت به حالت حجمی افزایش چشمگیری می‌یابد. در مقالات متعددی نیز به افزایش انرژی بستگی اکسیتون در اثر کاهش سایز در سیم‌ها اشاره شده است. بنابراین علت افزایش گسیل نوری ساختارهای تک بعدی در دمای اتاق را می‌توان افزایش قدرت نوسانگر و افزایش انرژی بستگی اکسیتونها در اثر کاهش سایز ذکر کرد. علاوه بر این به دلیل افزایش در انرژی بستگی اکسیتونی، ترازهای انرژی ناخالصی‌ها در گاف انرژی به سمت انرژی به سمت وسط گاف حرکت کرده و بنابراین انرژی حاصل از گذار بین این ترازها کمتر می‌شود. به این ترتیب طیف گسیلی حاصل از این گذارها به سمت ناحیه مرئی حرکت می‌کند [۴۷].

فصل چهارم:

نتایج حاصل از سنتز نانوساختارهای

نیتريد آلومینیوم

آلایش یافته با فلزات واسطه

۴-۱ مقدمه

همانگونه که در فصل دوم توضیح داده شد رشد نانوساختارهای AIN به روش‌های متفاوتی صورت می‌گیرد. سنتز این ساختارهای نانویی نسبت به شرایط رشد بسیار حساس بوده و با استفاده از تغییر در این شرایط می‌توان انواع ساختارهای نانویی از قبیل نانوذرات، نانومیلها، نانوسیمها و غیره را سنتز کرد. در این پایان‌نامه با استفاده از کوره‌الکتریکی سه‌منطقه‌ای °C ۱۸۰۰ ساخت شرکت کربولایت[□] انگلستان، موفق به سنتز نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم شده‌ایم. سنتز این نانوسیمها به روش CVC بوده و چون در فرآیند سنتز آنها از کاتالیزور استفاده نکرده‌ایم، سازو کار رشد بخار- جامد (VS) می‌باشد. ساختارها در شرایط دمایی متفاوت، درصد ترکیب مواد اولیه متفاوت و در لوله‌های آلومینا و کوارتز رشد داده شده‌اند. ساختارهای سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفته است.

۴-۲ نتایج حاصل از سنتز نانوساختارهای AIN با شرایط متفاوت

هدف اصلی در این پایان‌نامه سنتز و بررسی خواص اپتیکی در نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم می‌باشد. نتایج حاصل از سنتز نانوساختارها به وسیله‌ی کوره‌الکتریکی سه‌منطقه‌ای °C ۱۸۰۰ و مشخصه‌یابی نمونه‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM- Hitachi S-4160) در این فصل ذکر شده است و نتایج حاصل از بررسی گسیل اپتیکی به وسیله‌ی طیف سنجی فوتولومینسانس در فصل بعد بررسی خواهد شد. نمونه‌های سنتز شده در این پایان‌نامه در دو دسته‌ی اصلی، نمونه‌های بدون آلاینش و نمونه‌های آلاینش یافته با فلزات واسطه طبقه‌بندی شده‌اند. برحسب شرایط سنتز نمونه‌ها آنها را با حروف A-E علامت گذاری کرده‌ایم که این طبقه‌بندی در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

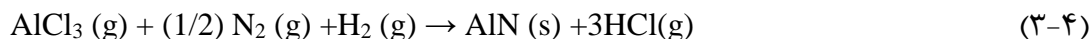
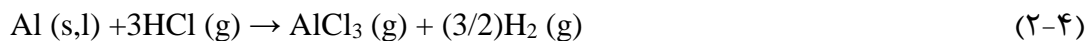
مواد اولیه در تولید نانوسیم‌های AIN شامل پودر Al فلزی (۹۵٪ مرک^{□□}) و NH₄Cl (۹۹٪ آلفا^{□□□}) می‌شوند.



[□] Carbolite

^{□□} Merck

^{□□□} Alfa Aesar



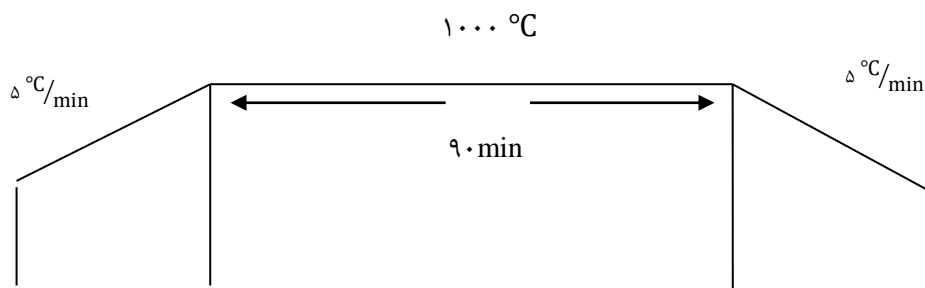
جدول ۴-۱: شرایط سنتز نمونه‌های مختلف

علامت سری نمونه‌ها	شرایط سنتز
A	نمونه‌های سنتز شده بدون آلاینش در لوله‌ی کوارتز در دمای °C ۱۰۰۰
B	نمونه‌های بدون آلاینش با شرایط دمایی متفاوت (B1- B3)
C	نمونه‌های آلاینش یافته با ۱ درصد منگنز و درصد‌های متفاوتی از Al و NH ₄ Cl (C۱) – C۵
D	نمونه‌های آلاینش یافته با منگنز با درصد‌های متفاوتی از منگنز D1 : ۰/۵ درصد منگنز و D2 : ۲ درصد منگنز
E	نمونه‌های آلاینش یافته با مس با درصد‌های متفاوتی از مس E1 : ۰/۵ درصد مس و E2 : ۰/۷۵ درصد مس E3 : ۱ درصد مس و E4 : ۲ درصد مس

سنتز ساختارها تحت جریان گازهای Ar و N₂ انجام شده است. گاز Ar در این واکنش به عنوان گاز حامل و زداینده‌ی اکسیژن عمل می‌کند. گاز حامل مسئولیت هدایت اتم‌های گاز به محل واکنش را بر عهده دارد. گاز N₂ فعال می‌باشد که در مقالات متعددی بر استفاده از این گاز به عنوان گاز فعال در سنتز نانوسیم‌های AlN تاکید شده است [۴۸-۵۲].

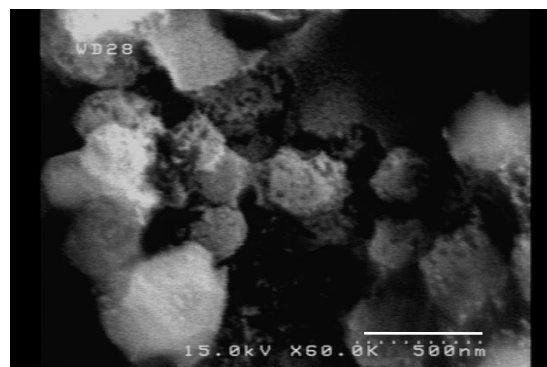
سنتز نمونه‌های سری A (نمونه‌های بدون آلاینش) در دمای °C ۱۰۰۰ صورت گرفته است. برنامه دمایی بدین صورت است که مطابق شکل (۴-۱) ابتدا دما با سرعت °C/min ۵ تا دمای °C ۱۰۰۰ افزایش یافته و به مدت ۹۰ دقیقه سیستم در این دما نگه داشته می‌شود. سپس با سرعت °C/min ۵

سیستم تا دمای اتاق سرد می‌شود. جریان گاز در این واکنش به این صورت است که، تا دمای $^{\circ}\text{C}$ 700 جریان 250 sccm از گاز Ar برقرار است، پس از آن جریان Ar را قطع کرده و جریان 200 sccm از گاز N_2 را وصل می‌شود. پس از انجام واکنش در هنگام سرد شدن سیستم، زمانی که دما به 700 $^{\circ}\text{C}$ رسید، جریان N_2 را قطع شده و سیستم تحت جریان Ar تا دمای اتاق سرد می‌شود. درصد ترکیبات مواد اولیه به صورت مخلوطی از 0.4 گرم Al فلزی (Merck 95%) و 0.6 گرم NH_4Cl (Alfa Aesar 99%) می‌باشد. مخلوط مواد اولیه در بوتله‌ی آلومینا ریخته شده و در مرکز کوره قرار می‌گیرد. پس از پایان واکنش پودر سفیدرنگی در دریاچه‌ی خروجی لوله جمع شده و درون بوتله پودرهایی با رنگ‌های خاکستری روشن و سفید باقی می‌ماند.



شکل ۴-۱: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های سری A

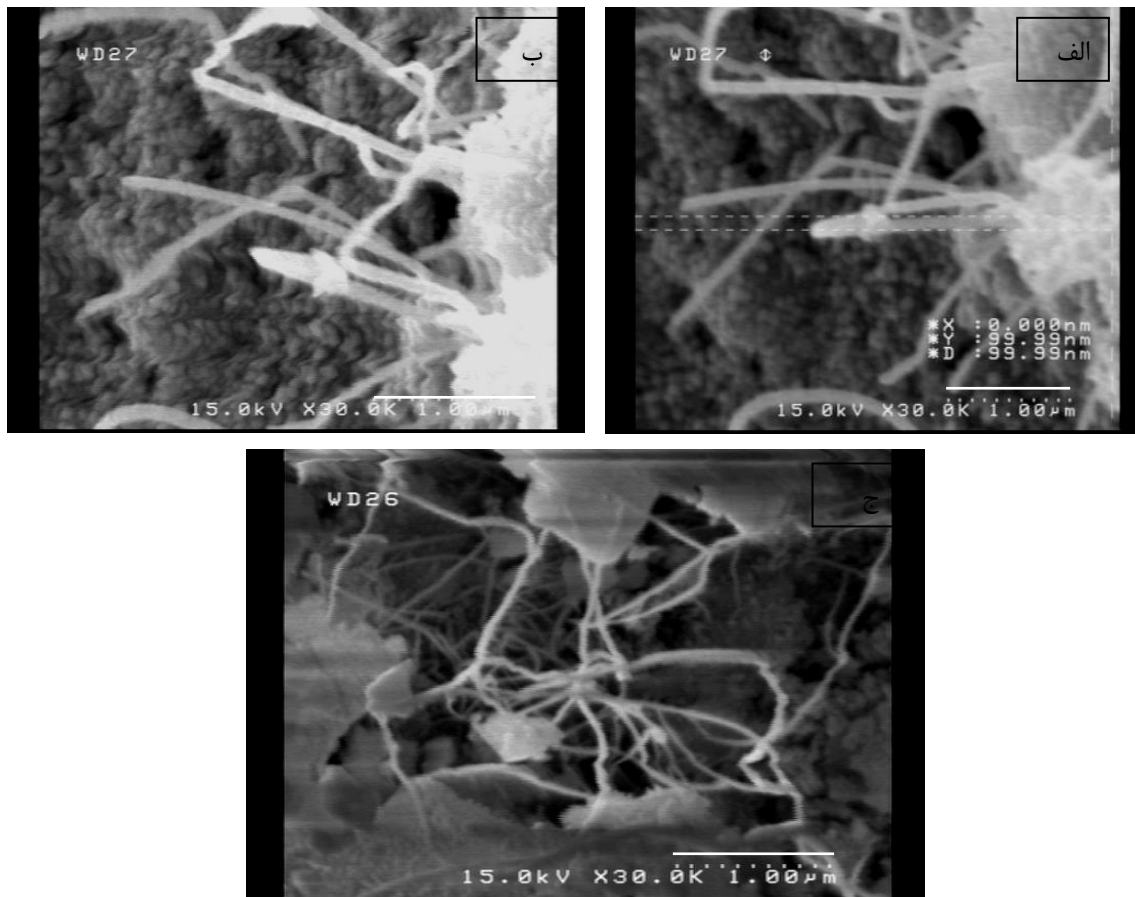
تصاویر FE-SEM برخی از نمونه‌های سری A که در دهانه‌ی لوله‌ی کوارتز جمع شده‌اند، تشکیل ساختارهایی به صورت نانوقفس[□] را نشان می‌دهد (شکل ۴-۲). که این ساختارها از سیم‌هایی با طول چند میکرومتر و قطر متوسطی در حدود 30 nm تشکیل شده‌اند.



شکل ۴-۲: تصاویر SEM از نانوقفس‌های نیتريدآلومینیوم سری A جمع‌آوری شده از دهانه‌ی لوله کوارتز. نانوقفس‌های AlN متشکل از نانوسیم‌هایی با قطر متوسط 30 nm در شکل دیده می‌شود.

[□] nanocage

تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های سری A همانطور که در شکل (۳-۴) نشان داده شده است، تشکیل نانوسیم‌هایی با طول چند میکرومتر و قطر متوسط ۱۰۰ nm را نشان می‌دهند.

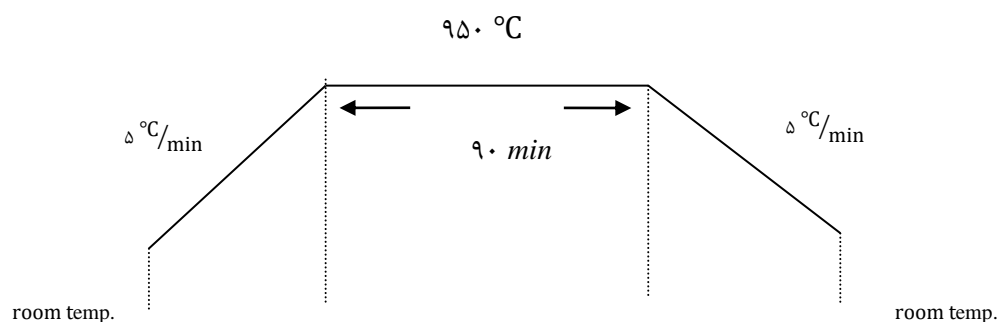


شکل ۳-۴: سه تصویر SEM از نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم سری A. که تشکیل نانوسیم‌هایی با قطر متوسط ۱۰۰nm را تایید می‌کند.

در سنتز نمونه‌های B (نمونه‌های بدون آلاینش و با شرایط دمایی متفاوت) مواد اولیه شامل ۰/۵ گرم پودر Al فلزی و ۰/۵ گرم پودر NH_4Cl می‌باشد. رشد این سری از نمونه‌ها در لوله‌ی آلومینا صورت گرفته است. مخلوط مواد اولیه را در یک بوتله‌ی آلومینا ریخته و در مرکز لوله آلومینا در مرکز کوره قرار می‌دهیم. ابتدا سیستم را به مدت ۴۵ دقیقه با گاز Ar اکسیژن‌زدایی می‌کنیم و پس از آن با برنامه‌های دمایی متفاوت، که در زیر آورده شده است، کوره را فعال می‌کنیم. فرآیند سنتز تحت جریان گازهای Ar و N_2 صورت می‌گیرد و طریقه وارد کردن گازها بدین صورت است که تا دمای $^{\circ}C$ ۶۰۰ فقط گاز آرگون با شار ۴۰۰ sccm دارد. در دمای $^{\circ}C$ ۶۰۰ گاز N_2 با شار ۲۰۰ sccm را

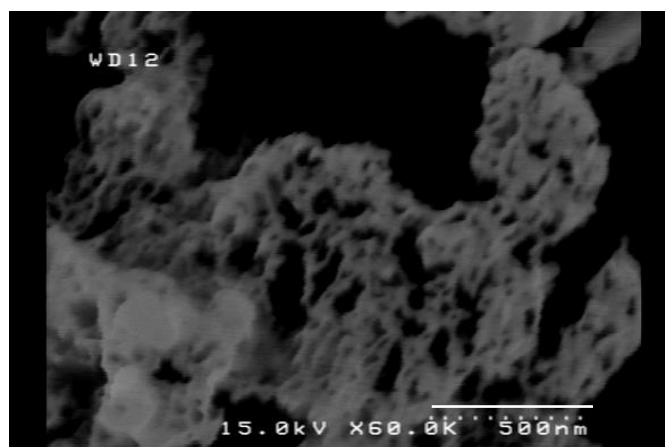
وارد می‌کنیم و جریان گازها را در همین حد نگه می‌داریم. پس از پایان واکنش، زمانی که کوره در حال سرد شدن است، زمانی که دما به 600°C رسید جریان گاز را قطع کرده و نمونه‌ها را تا زمانی که دمای کوره به دمای اتاق برسد در کوره باقی می‌گذاریم.

در سنتز نمونه‌های B1 ابتدا دما را با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 950°C بالا برده شده و به مدت ۹۰ دقیقه سیستم در این دما نگه داشته می‌شود. پس از آن با همین سرعت دما پایین آورده می‌شود تا نمونه‌ها تا دمای اتاق سرد شوند (شکل ۴-۴).



شکل ۴-۴: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های B1

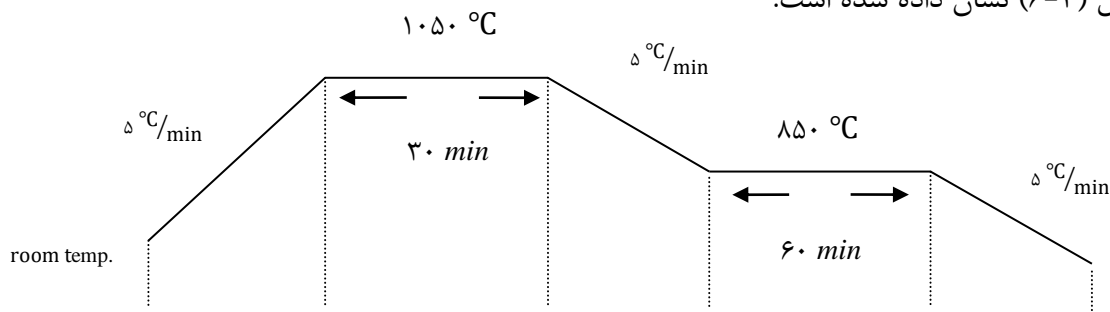
نتایج بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان همانطور که در شکل (۴-۵) نشان داده شده است تشکیل نانوسیم‌هایی با طول چند میکرومتر و قطر $30-50\text{ nm}$ را نشان می‌دهند.



شکل ۴-۵: تصویر SEM نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم سری B1. قطر نانوسیم‌های تشکیل شده حدود $30-50\text{ nm}$ است.

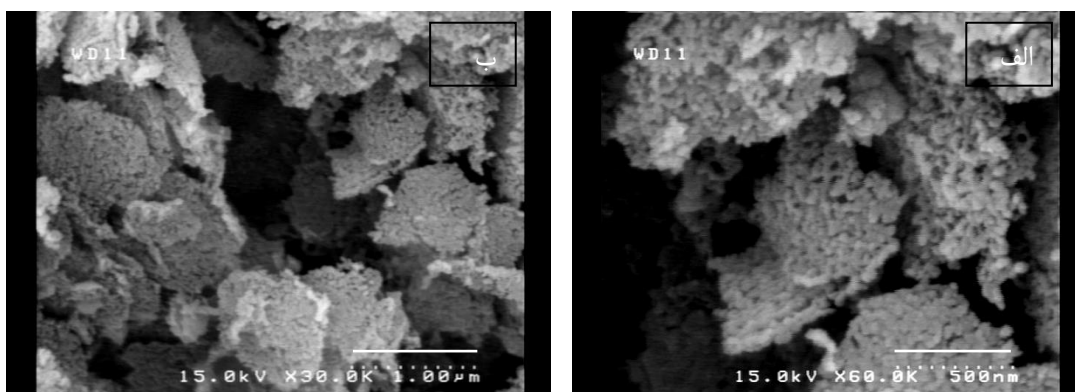
در سنتز نمونه‌های B2 ابتدا دما با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا 1050°C بالا برده و به مدت ۳۰ دقیقه سیستم در این دما نگه داشته می‌شود. پس از آن با سرعت $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ دما را تا 850°C

پایین آورده شده و سیستم به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگه داشته می‌شود. پس از آن سیستم با سرعت $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای اتاق سرد می‌شود. برنامه‌ی دمایی کوره به صورت شماتیک در شکل (۴-۶) نشان داده شده است.



شکل ۴-۶: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های B2

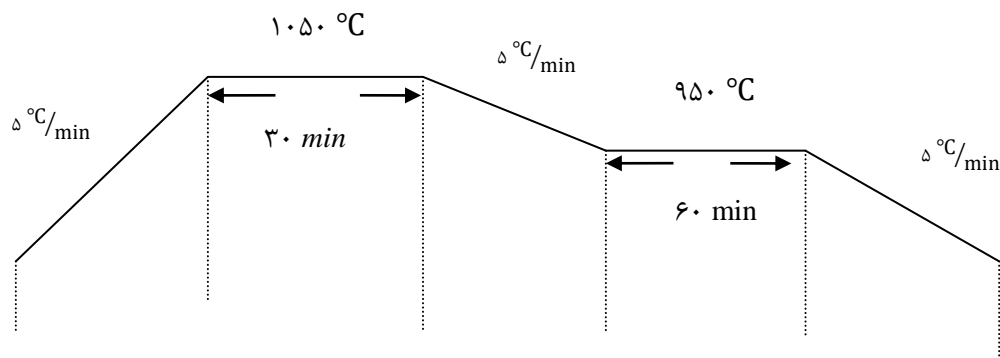
نتایج بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی همانطور که در شکل (۴-۷) نشان داده شده است، تشکیل نانوذراتی با اندازه‌ی متوسط 50 nm را نشان می‌دهند.



شکل ۴-۷: تصویر SEM نانوذرات نیتريدآلومینیوم سری B2

در سنتز نمونه‌های B3 همانطور که در شکل (۴-۸) نشان داده شده است، ابتدا دما با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا 1050°C بالا رفته و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگه داشته می‌شود. پس از آن با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ دما را تا 950°C پایین آورده و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگه داشته می‌شود. پس از آن سیستم با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای اتاق سرد می‌شود.

تصاویر FE-SEM نمونه‌های B3 در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوسیم‌هایی با طول چند میکرومتر و قطر متوسط 10 nm سنتز شده است.

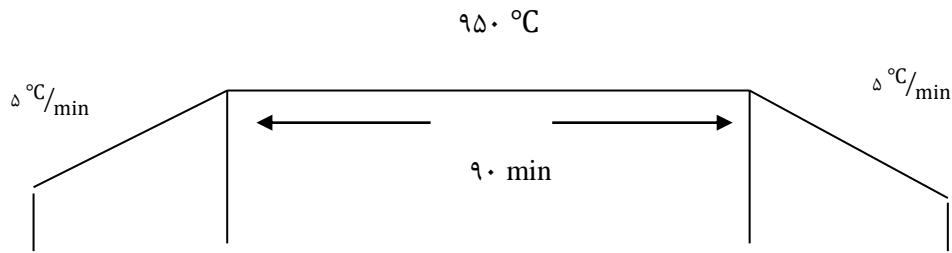


شکل ۴-۸: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های B^۳



شکل ۴-۹: تصویر SEM نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم سری B^۳ که تشکیل نانوسیم‌هایی با قطر متوسط ۱۰ nm را نشان می‌دهد.

سنتز نمونه‌های C (نمونه‌های آلیش یافته با ۱ درصد منگنز) در لوله آلومینا و درون بوته‌ی آلومینا صورت گرفته است. ابتدا به مدت ۴۵ دقیقه سیستم با جریان Ar اکسیژن‌زدایی می‌شود. پس از آن در دمای ۶۰۰ °C جریان N₂ با شار ۲۰۰ sccm را وارد می‌کنیم. برنامه دمایی کوره مطابق شکل (۴-۱۰) به این صورت است که، ابتدا با سرعت ۵ °C/min دما تا ۹۵۰ °C بالا برده می‌شود و به مدت ۹۰ دقیقه سیستم در این دما نگه داشته می‌شود. پس از آن سیستم با سرعت ۵ °C/min تا دمای اتاق سرد می‌شود. در سنتز این سری از نمونه‌ها ۰/۰۱ گرم از پودر Mn (merck 99/9) به عنوان آلیش به کاررفته است. درصد ترکیب مواد اولیه به صورت ۰/۰۱ گرم پودر منگنز و ۱ گرم مخلوط پودرهای Al فلزی (Merck ۹۵٪) و NH₄Cl (Alfa Aesar/۹۹٪) با درصد ترکیب متفاوتی مطابق جدول (۴-۲) می‌باشد.



شکل ۴-۱۰: طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سنتز نمونه‌های سری C

جدول ۴-۲: درصد ترکیب مواد اولیه در سنتز نانوساختارهای AlN در سری C

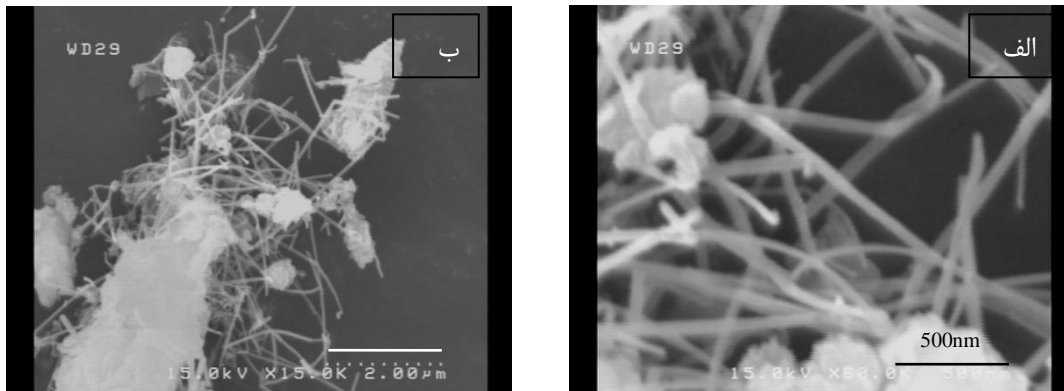
شماره نمونه	Al (gr)	NH ₄ Cl (gr)
C1	۰/۳۵	۰/۶۵
C2	۰/۴	۰/۶
C3	۰/۵	۰/۵
C4	۰/۵۵	۰/۴۵
C5	۰/۶	۰/۴

شکل (۴-۱۱) تصویر FE-SEM مربوط به نمونه‌هایی C1 را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود، نانوسیم‌هایی با قطر متوسط ۱۰۰ nm سنتز شده است. در فصل بعد در خصوص گسیل اپتیکی نمونه‌های مختلف سنتز شده بحث خواهد شد و نشان داده می‌شود که گسیل اپتیکی نمونه‌های مختلف تابع شرایط رشد و نوع آلایش آنها می‌باشد.



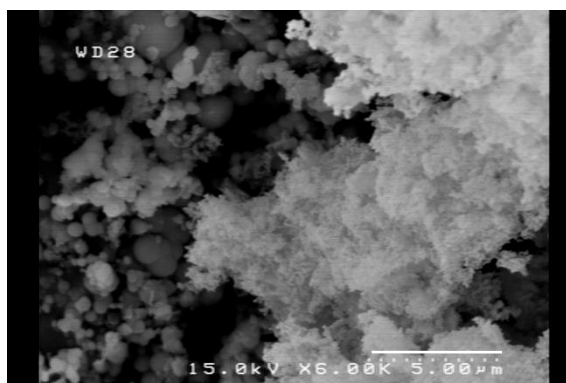
شکل ۴-۱۱: تصویر SEM نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم سری C1 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۳۵ گرم پودر Al)

شکل (۴-۱۲) تصویر FE-SEM مربوط به نمونه‌هایی C2 نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوسیم‌هایی با طول چندمیکرومتر و قطر ۲۵-۵۰ nm سنتز شده است.



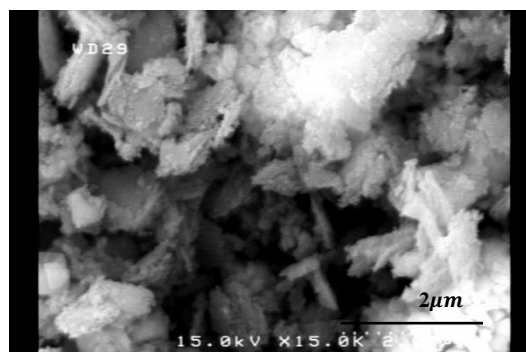
شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نانوسیم‌های نیتريدآلومينيوم سری C2 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۴ گرم پودر Al)

شکل (۴-۱۳) تصویر FE-SEM مربوط به C3 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، مجموعه‌ای از نانوسیم‌ها با طول چندین میکرومتر و قطر متوسط ۵۰ nm سنتز شده است.

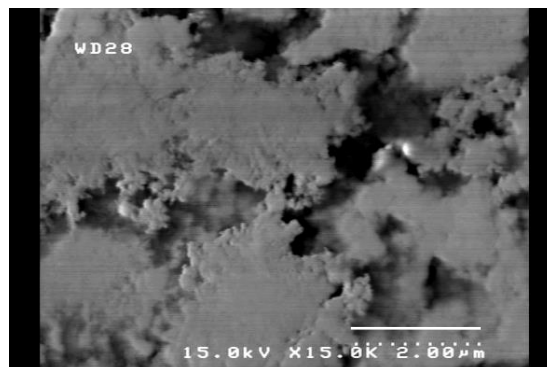


شکل ۴-۱۳: تصویر SEM نانوسیم‌های نیتريدآلومينيوم سری C3 (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۵ گرم پودر Al)

شکل (۴-۱۴) تصویر FESEM نمونه‌های C4 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوذراتی با اندازه‌ی متوسط ۱۰۰ nm سنتز شده‌اند.



شکل ۴-۱۴: تصویر SEM نانوذرات نیتريدآلومينيوم سری C۴ (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۵۵ گرم پودر Al) همانطور که از تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های C5 مشاهده می‌شود (شکل ۴-۱۵)، نانوذراتی با اندازه‌ی متوسط ۲۰۰ nm تولید شده‌اند.

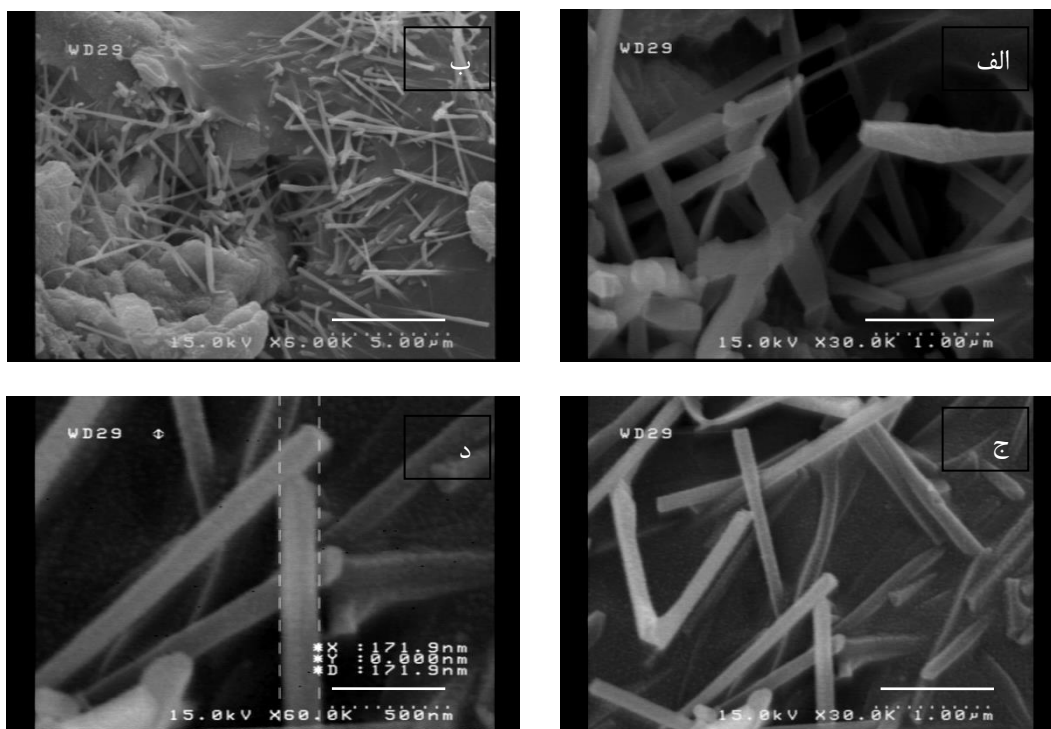


شکل ۴-۱۵: تصویر SEM نانوذرات نیتريدآلومينيوم سری C۵ (نمونه‌های سنتز شده با ۱ درصد منگنز و ۰/۶ گرم پودر Al) همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد Al و کاهش NH_4Cl طول نانوسیم‌ها کوتاه‌تر شده و تبدیل به نانوذرات می‌شوند. این امر را می‌توان به این موضوع نسبت داد که NH_4Cl مانع از به هم چسبیدن ذرات Al شده در نتیجه جوانه‌زنی از ذرات AlN آغاز شده و نانوسیم‌ها تولید می‌شوند. اما با کاهش درصد NH_4Cl ذرات Al به هم چسبیده و جوانه‌زنی از این ذرات آغاز شده در نتیجه نانوذرات AlN تولید می‌شوند.

سنتز نمونه‌های D و E (آلایش یافته با منگنز و مس) در دمای 1000°C در لوله‌ی کوارتز صورت گرفته است. برنامه‌ی دمایی مطابق با شکل (۴-۱) می‌باشد. ابتدا دما را با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1000°C بالا برده و به مدت ۹۰ دقیقه سیستم در این دما نگه داشته می‌شود. سپس با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ سیستم تا دمای اتاق سرد می‌شود. جریان گاز در این واکنش به این صورت است که تا دمای 700°C جریان 250 sccm از گاز Ar برقرار است، پس از آن جریان Ar را قطع کرده و جریان 200 sccm از گاز N_2 را وصل می‌شود. پس از انجام واکنش در هنگام سرد شدن سیستم، زمانی که دما به 700°C رسید، جریان N_2 را قطع شده و سیستم تحت جریان Ar تا دمای اتاق سرد می‌شود. درصد ترکیبات مواد اولیه به صورت مخلوطی از ۰/۴ گرم Al فلزی و ۰/۶ گرم NH_4Cl می‌باشد و در نمونه‌های سری D، نمونه‌ها با ۰/۵ (D1) و ۲٪ (D2) از پودر منگنز آلایش شده‌اند. در نمونه‌های سری E نمونه‌ها با ۰/۵ (E1)، ۰/۷۵ (E2)، ۱٪ (E3) و ۲٪ (E4) از پودر مس آلایش شده‌اند. مخلوط مواد اولیه در بوتله‌ی آلومینا ریخته شده و در مرکز کوره قرار می‌گیرد. پس از پایان واکنش پودرهایی به رنگ سبز روشن (در نمونه‌های

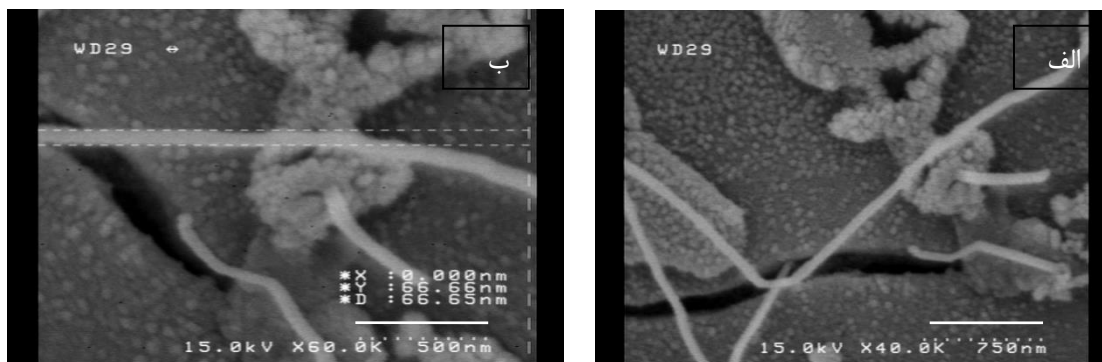
آلایش یافته با مس) و سیاه (در نمونه‌های آلایش یافته با منگنز) درون بوت‌های آلومینا باقی مانده است.

تصاویر FE-SEM نمونه‌های D1 (آلایش یافته با ۰/۵ درصد منگنز) در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوسیم‌هایی با طول چند میکرومتر و قطر ۱۷۰ nm - ۱۰۰ سنتز شده‌اند.



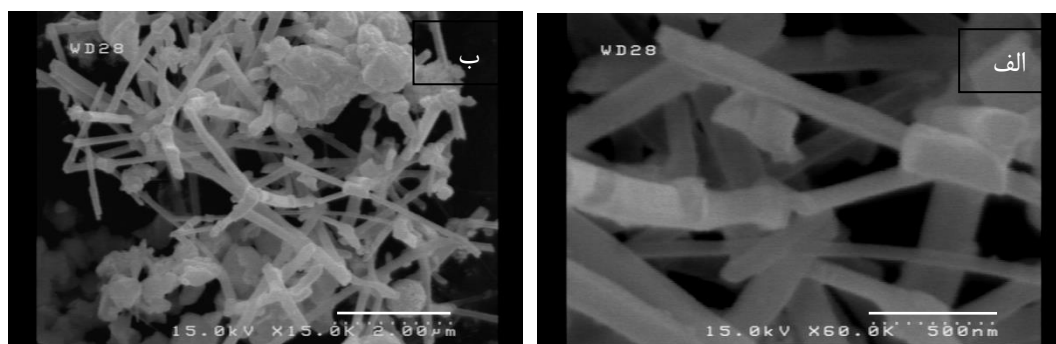
شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم سری D1 (نمونه‌های آلایش یافته با ۰/۵ درصد منگنز)

شکل (۴-۱۷) تصاویر مربوط به نمونه‌هایی D2 را نشان می‌دهد. تصاویر تشکیل نانوسیم‌هایی با قطر متوسط ۶۶ nm را نشان می‌دهند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، این نانوسیم‌ها دارای تراکم کمتری نسبت به حالت قبل می‌باشند.



شکل ۴-۱۷: تصاویر SEM نانوسیم‌های نیتريدآلومينيوم سری D۲ که با ۲ درصد منگنز آلايش یافته‌اند.

تصاویر FE-SEM نمونه‌های E2 که با ۰/۷۵ درصد مس آلايش یافته‌اند در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است. ساختارهای سنتز شده شامل نانوسیم‌هایی با طول چند میکرومتر و قطر ۵۰-۲۰۰ nm می‌باشد.



شکل ۴-۱۸: تصاویر SEM نانوسیم‌های نیتريدآلومينيوم سری E2 که با ۰/۷۵ درصد مس آلايش یافته‌اند.

۳-۴ نتیجه‌گیری

در این پایان‌نامه نانوساختارهای متفاوت AIN به کمک کوره الکتریکی تیوپی و با نیتروژن‌دهی مستقیم سنتز شده‌اند. سنتز این نانوساختارها با استفاده از شرایط دمایی متفاوت، جریانهای متفاوتی از گازهای Ar و N₂ و وارد ساختن آلايش‌های مختلف صورت گرفته است. برحسب شرایط متفاوت، نانوساختارهای متفاوتی از جمله نانوسیم‌ها، نانوذرات و نانوقفس‌ها[□] سنتز شده‌اند. ساختارهای سنتز شده برحسب نوع ساختار و آلايش وارد شده در آنها خواص اپتیکی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند، که این خواص اپتیکی و اثر بازپخت بر این خواص اپتیکی در فصل پنجم

[□] Nanocage

مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله نتایج مهم این تحقیق امکان تولید صنعتی نانوساختارهای AIN می‌باشد که این امر به دلیل استفاده از سیستم‌های سنتز ساده و ارزان قیمت میسر می‌گردد.

فصل پنجم:

نتایج حاصل از بررسی گسیل اپتیکی در نانوساختارهای بدون

آلایش و آلایش یافته AIN

تولید سه‌رنگ اصلی برای کاربردهای اپتوالکترونیکی

۵-۱ مقدمه

نور گسیل شده از یک نیم رسانا اطلاعات ارزشمندی را در مورد ساختار الکترونی و دیگر خواص اپتیکی و الکترونیکی ماده فراهم می‌کند. اصولاً به هر باز ترکیب تابشی که از یک تراز الکترونی برانگیخته صورت بگیرد، در صورتی که بازتاب، تابش جسم سیاه و لیزر نباشد، لومینسانس گفته می‌شود. پدیده‌ی لومینسانس را می‌توان بر حسب چگونگی برانگیزش حامل‌ها، به چند دسته تقسیم کرد: اگر حامل‌ها توسط یک منبع نور تحریک شوند، تابش ناشی از باز ترکیب حامل‌های برانگیخته شده، فوتولومینسانس (PL) نامیده می‌شود. اگر حامل‌های برانگیخته بر اثر بمباران ماده با الکترون‌های پرانرژی به وجود آیند، فرآیند تابش حاصل از باز ترکیب حامل‌ها کاتدولومینسانس (CL) نامیده می‌شود. اگر برانگیختگی بر اثر اعمال ولتاژ الکتریکی از نمونه رخ دهد، لومینسانس حاصل الکترومولومینسانس (EL) و اگر بر اثر گرما باشد، ترمولومینسانس (TL) نامیده می‌شود [۵۳]. در فرآیند برانگیختگی پایدار، آهنگ باز ترکیب و تولید زوج الکترون-حفره یکسان بوده و در مقابل جذب هر فوتون یک فوتون منتشر می‌شود. باز ترکیب مستقیم یک فرآیند سریع بوده و طول عمر میانگین زوج الکترون-حفره بر حسب نوع ماده می‌تواند از چند پیکوثانیه تا حدود میکروثانیه باشد. چنین فرآیندهای لومینسانس سریع را فلورسانس[□] یا لومینسانس آنی می‌نامند. در عین حال در برخی از مواد گسیل نور برای چندین ثانیه یا دقیقه بعد از پایان برانگیزش ادامه می‌یابد. این فرآیندهای کند را لومینسانس تاخیری و به چنین موادی شب‌تاب^{□□} می‌گویند [۵۴]. روش طیف‌سنجی PL روشی برای مشخصه‌یابی ساختار الکترونیکی، خواص اپتیکی و ساختار نیم رسانا می‌باشد. اساس این روش مطالعه‌ی طیف گسیلی حاصل از نمونه‌ای است که با نوری با طول موج خاصی برانگیخته شده است. منبع نور معمولاً لیزر بوده و این نور گسیلی منجر به برانگیختگی حامل‌ها در نمونه می‌شود و پس از مدت کوتاهی الکترون برانگیخته شده با حفره باز ترکیب شده و یک فوتون را گسیل می‌کند. انرژی فوتون گسیل شده معرف حالت‌های انرژی حامل‌ها در نمونه می‌باشد. بنابراین با استفاده از روش PL می‌توان اطلاعاتی در مورد گاف انرژی، حالت‌های اکسیتونی، ناخالصی‌ها و انرژی محدودیت به دست آورد. این روش بسیار پرکاربرد است زیرا روشی غیرمخرب برای نمونه‌ها بوده و احتیاج به آماده‌سازی خاصی برای نمونه‌ها ندارد. روش‌های متفاوتی از PL وجود دارد که عبارتند از PL معمولی، لومینسانس نوری گزینشی (SPL)^{□□□} و لومینسانس نوری تحریکی (PLE)^{□□}. در روش معمولی انرژی

□ Fluorescence

□□ Phosphors

□□□ Selective photoluminescence

□□ Photoluminescence excitation

برانگیختگی باید از گاف انرژی بیشتر باشد، بنابراین معمولاً از لیزرهایی با طول موج ثابت استفاده می‌شود. در این روش محتمل‌ترین فرآیند طیف را تحت تسلط خود قرار داده و امکان بررسی فرآیندهایی با احتمال کمتر ضعیف و یا غیر ممکن است. در روش PLE و SPL انرژی برانگیختگی برمبنای فرآیندی که می‌خواهیم آن را مطالعه کنیم انتخاب می‌شود، بنابراین لیزری با طول موج قابل تغییر مورد نیاز است. از آنجایی که تنها فرآیندی در این روش‌ها قابل تعیین است که با طول موج لیزر هم‌خوانی داشته باشد، بنابراین در این روش امکان بررسی فرآیندهای ضعیف‌تر نیز وجود دارد. در این پایان‌نامه طیف اپتیکی نمونه‌های سنتز شده به روش فوتولومینسانس مورد مطالعه قرار گرفته است. بررسی‌های فوتولومینسانس در دمای اتاق و با استفاده از لامپ UV با طول موج ۳۶۰ nm و در بعضی از موارد با استفاده از لیزر He-Cd با طول موج ۳۲۵ nm انجام شده است. اطلاعات به دست آمده توسط نرم‌افزارهای Origin و PeakFit مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در این فصل مکانیسم گسیل اپتیکی در ساختارهای اشاره شده در جدول (۴-۱) را بررسی خواهیم کرد. علاوه بر این نمونه‌ها در شرایط متفاوتی مطابق با جدول (۵-۱) مورد بازپخت قرار گرفتند که نتایج حاصل از گسیل اپتیکی این نمونه‌ها در این فصل ذکر می‌شود.

جدول ۵-۱: شرایط بازپخت نمونه‌های مختلف

علامت سری نمونه‌ها	شرایط بازپخت
F	نمونه‌های بدون آلاینش بازپخت شده تحت Ar به مدت ۶۰ دقیقه
G	نمونه‌های بدون آلاینش بازپخت شده تحت N ₂ به مدت ۳۰ دقیقه
H	نمونه‌های بدون آلاینش بازپخت شده تحت N ₂ به مدت ۶۰ دقیقه
I	نمونه‌های آلاینش یافته با ۰/۷۵ درصد مس بازپخت شده تحت Ar به مدت ۳۰ دقیقه
G	نمونه‌های آلاینش یافته با ۰/۷۵ درصد مس بازپخت شده تحت Ar به مدت ۳۰ دقیقه
K	نمونه‌های آلاینش یافته با ۰/۷۵ درصد مس بازپخت شده تحت N ₂ به مدت ۳۰ دقیقه
L	نمونه‌های آلاینش یافته با ۰/۷۵ درصد مس بازپخت شده تحت N ₂ به مدت ۶۰ دقیقه

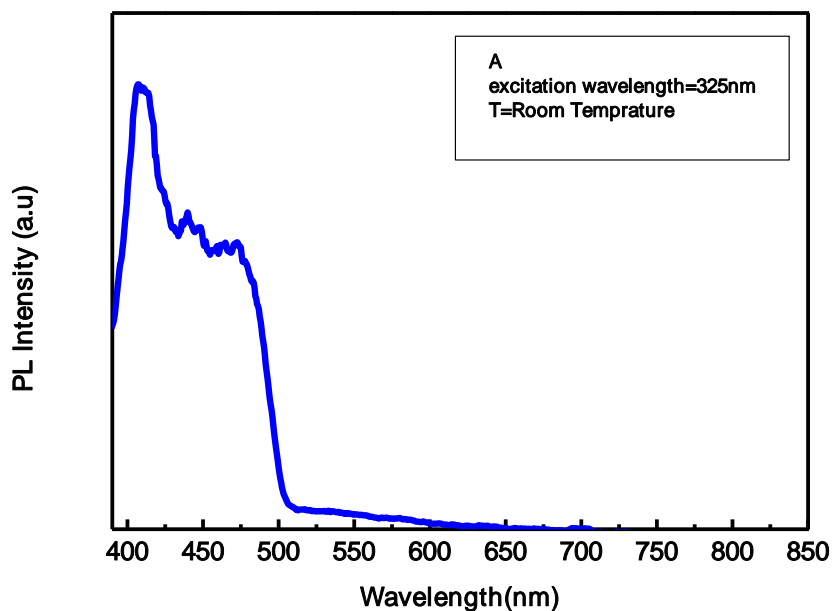
۵-۲ بررسی مکانیسم گسیل اپتیکی در نانوساختارهای سنتز شده

بدون آلاینش

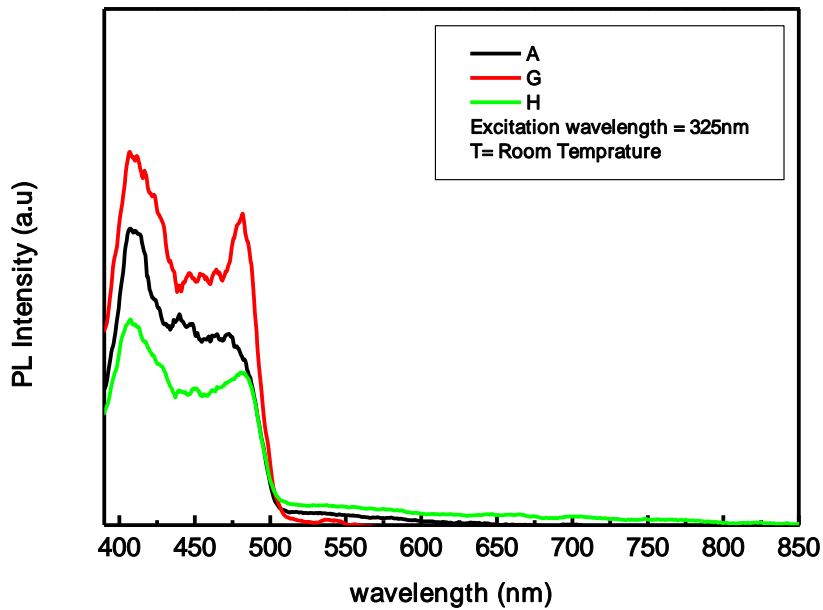
طیف فوتولومینسانس نمونه‌های سری A (نمونه‌های بدون آلاینش که در لوله کوارتز سنتز شده‌اند) با استفاده از لیزر He-Cd با طول موج ۳۲۵nm به عنوان منبع تحریک کننده و در دمای اتاق مطالعه شده است. نتایج وجود سه پیک در ۴۱۰ nm و ۴۴۰ nm و ۴۷۲nm را نشان می‌دهند (شکل ۵-۱). این سه پیک به ترتیب در ناحیه‌های بنفش و آبی قرار می‌گیرند. پیک ۴۱۰ nm مطابق با ناحیه بنفش را می‌توان به ترازهایی که توسط ناخالصی‌های اکسیژن تولید می‌شوند نسبت داد. علت وجود دو پیک در ۴۴۰ nm و ۴۷۲nm را می‌توان گسیل از ترازهای ایجاد شده توسط V_N (تهی‌جای نیتروژن) به حالت‌های پایه و برانگیخته‌ی تراز مختلط $(V_{Al}^{3-} - 3 \times ON^+)$ بیان داشت [۳۸-۳۶ و ۴۰].

طیف فوتولومینسانس نمونه‌های سری F-H با استفاده از لیزر He-Cd با طول موج ۳۲۵nm به عنوان منبع تحریک کننده و در دمای اتاق مطالعه شده است. این نمونه‌ها ابتدا در محلول آب مقطر و الکل شسته شده و پس از جداسازی و خشک شدن مورد بازپخت قرار گرفته‌اند. شستن نمونه‌ها به این علت صورت می‌گیرد که مقداری از ماده‌ی اولیه NH_4Cl که ممکن است باقی مانده باشد، در آب حل شده و از AlN که در آب نامحلول است جدا می‌شود. پس از خشک شدن نمونه‌ها تحت جریان ۱۰۰ sccm از گاز نیتروژن خالص (۹۹/۹۹۹۹٪) به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای $1150^\circ C$ بازپخت شده‌اند. همانطور که در شکل (۵-۲) مشاهده می‌شود، بازپخت به مدت ۳۰ دقیقه شدت نور گسیلی را افزایش می‌دهد. در حالیکه پس از ۶۰ دقیقه بازپخت تحت نیتروژن خالص شدت نور گسیلی کاهش شدیدی می‌یابد. علت این تغییرات در شدت نور گسیلی را می‌توان اینگونه بیان داشت که در بازپخت به مدت ۳۰ دقیقه به دلیل حرارت بالا تعداد ناکاملی‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه شدت نور گسیلی افزایش می‌یابد. در بازپخت به مدت ۶۰ دقیقه چون زمان نیتروژن‌دهی بیشتر می‌شود پس کاهش چشم‌گیری در تراکم V_N ها صورت گرفته و شدت نور گسیلی کاهش می‌یابد. نمونه‌های سنتز شده به مدت ۶۰ دقیقه تحت گاز بی‌اثر Ar در دمای $1150^\circ C$ ازپخت شده‌اند. نتایج افزایش کمی در شدت

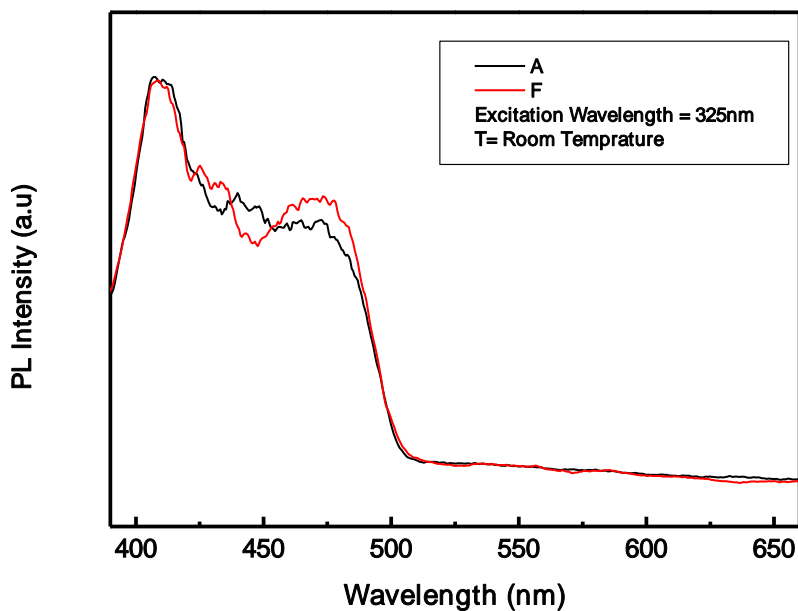
نور گسیلی را نشان می دهد، که این امر را می توان به افزایش در ناکاملی ها بر اثر حرارت دهی نسبت داد [۴۵ و ۴۲].



شکل ۵-۱ : طیف فوتولومینسانس نانوسیم های AIN سری A در دمای اتاق. گسیل در سه طول موج ۴۱۰، ۴۴۰ و ۴۷۲ نانومتر مشاهده می شود. در نانوسیم های فاقد آلاینش گسیل در ناحیه آبی و بنفش غالب است.



شکل ۵-۲: مقایسه تغییر در شدت نورگسیلی نانوسیم‌های AIN سری A بر اثر بازپخت تحت N_2 . افزایش گسیل اپتیکی در بازپخت کوتاه مدت (سری G) ناشی از افزایش ناکاملی‌ها و کاهش گسیل اپتیکی در اثر بازپخت طولانی مدت (سری H) در حضور نیتروژن به دلیل کاهش V_N ‌ها.



شکل ۵-۳: مقایسه تغییر در شدت نورگسیلی نانوسیم‌های AIN سری A بر اثر بازپخت تحت Ar. افزایش گسیل اپتیکی در بازپخت طولانی مدت (سری F) ناشی از افزایش ناکاملی‌ها.

۳-۵ بررسی ساز و کار گسیل اپتیکی در نانوساختارهای آلایش یافته با

فلزات واسطه

با وجود تحقیقات زیاد در رشد ساختارهای نیم رسانای نیتروژندار، هنوز اطلاعات کمی در مورد ترازهای عمیق ایجاد شده توسط ناخالصی‌ها در این ساختارها وجود دارد. فلزات واسطه[□] از آلایش‌های معمول نیم رساناهای نیتروژندار شناخته شده‌اند و ترازهای عمیقی را درون گاف نواری آنها ایجاد می‌کنند. در GaN فلزات واسطه‌ای که به عنوان آلایش وارد می‌شوند به جای اتم‌های Ga نشسته و اطراف هر اتم از این فلز با ۴ اتم نیتروژن پر می‌شود. می‌دانیم که الکترونگاتیوی N بسیار بزرگتر از P و As می‌باشد، بنابراین نیتروژن با اتم‌های این فلزات پیوند قوی را تشکیل می‌دهد. به دلیل جایگزیدگی تابع موج ناخالصی‌های عمیق و ثابت شبکه‌های مشابه AIN و GaN، و گاف انرژی پهن هردوی این مواد، به نظر می‌رسد که گذارهای داخلی این دو نیم رساناها، در شرایطی که با فلزات واسطه یکسانی آلایش یافته‌اند، در انرژی‌های مشابهی صورت پذیرد. در مقایسه با GaN، اطلاعات بسیار کمی در مورد آلایش AIN و InN، توسط فلزات واسطه وجود دارد. باور^{□□} و همکاران وی گزارشی را مبنا بر مشاهده‌ی گسیل‌هایی در $1/201 \text{ eV}$ و $1/297 \text{ eV}$ از نمونه‌های AIN آلایش یافته با Cr^{4+} و Fe^{3+} ارائه دادند. در مقایسه با ساختارهای GaN آلایش یافته با Cr^{4+} و Fe^{3+} که گسیل‌هایی در انرژی‌های $1/19 \text{ eV}$ و $1/3 \text{ eV}$ را نشان داده‌اند، می‌توان نتیجه گرفت که، AIN و GaN، آلایش یافته با فلزات واسطه مشابه گسیل‌های مشابهی را از خود نشان می‌دهند. همچنین ساختار GaN که با منگنز (Mn) آلایش یافته‌اند در مقالاتی مورد بررسی قرار گرفته است و مشاهده شده است که Mn یک تراز عمیق در فاصله 2 eV از نوار ظرفیت به وجود می‌آورد [۵۶]. در این قسمت به بررسی نتایج حاصل از فوتولومینسانس نانوسیم‌های AIN که با منگنز و مس آلایش شده‌اند می‌پردازیم.

مطالعات فوتولومینسانس نمونه‌های سری C (نانوسیم‌های آلایش یافته با فلز منگنز) با استفاده از لامپ UV با طول موج تحریکی 360 nm و در دمای اتاق انجام شده است. همانطور که در شکل (۴-۵) مشاهده می‌شود، در طیف مربوط به نمونه‌های C2 طیف گسترده‌ای در فاصله‌ی $700-850 \text{ nm}$ مشاهده شده است که دارای یک پیک پهن با شدت زیاد در 745 nm و پهنای 50 nm می‌باشد. که مربوط به گسیل در ناحیه قرمز است. براساس تحقیقات استیلفگارد^{□□□} و همکارانش منگنز در گاف نواری GaN یک تراز عمیق در فاصله تقریباً 2 eV از نوار ظرفیت را به وجود

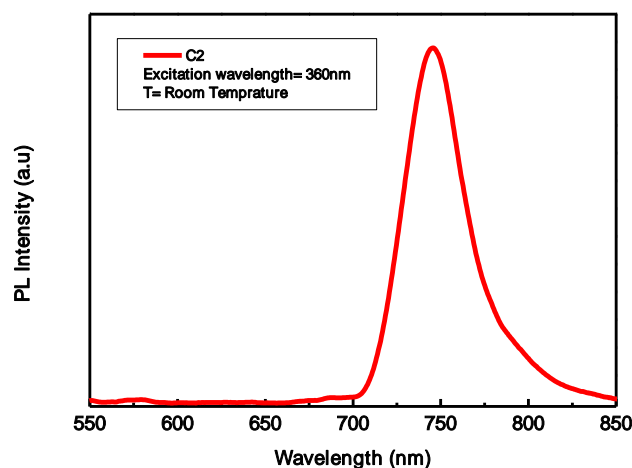
□ Transition Metals

□□ Baur

□□□ Schilfgarde

می‌آورند. بنابراین می‌توان برای AlN نیز با وجود منگنز ترازوی در حدود 2 eV را در نظر گرفت [۵۷]. ساختارهای مورد مطالعه ما نانوسیم‌های AlN می‌باشند و به دلیل انرژی اکسیتونی بالا در ساختارهای نانومتری انرژی مربوط به گسیل از ترازهای منگنز نسبت به حالت‌های حجمی کمی انتقال به انرژی‌های پائین انتقال قرمز[□] نشان می‌دهد. بنابراین گسیل قرمز بدست آمده در حدود $1/66\text{ eV}$ را می‌توان به گذار از ترازهایی حاصل از جای‌خالی‌های نیتروژن به ترازهای عمیق که بوسیله‌ی اتم‌های منگنز ایجاد می‌شوند، نسبت داد. علت شدت زیاد در نور گسیلی را می‌توان به ساختار مناسب نانوسیم‌ها (تراکم بالا و قطر کم آنها) نسبت داد.

به علت افت و خیزهای روی سطوح پتانسیل نمونه‌ی مورد بررسی، در اثر عوامل مختلفی مانند شرایط رشد، حضور برخی از عناصر و ناخالصی‌ها تله برای اکسیتونها ایجاد می‌شود، که در نتیجه آن اکسیتونها در آن‌ها به تله افتاده و جایگزیده می‌شوند و سپس باز ترکیب می‌شوند. اما روش‌های مختلفی مانند افزایش دما، افزایش شدت نور لیزر، مساعد بودن روش‌های رشد، باعث هموار شدن این سطح‌ها و از بین رفتن افت و خیزها شده و در نتیجه‌ی آن اکسیتونها نیز آزاد می‌گردند [۵۸].



شکل ۴-۵: نمودار فوتولومینسانس نانوسیم‌های نیتريد آلومينيوم سری C2. عدم تقارن در طيف گسيلى و دنباله آن در طول موج‌های بلند به دليل جایگزیدگی اکسیتونی است.

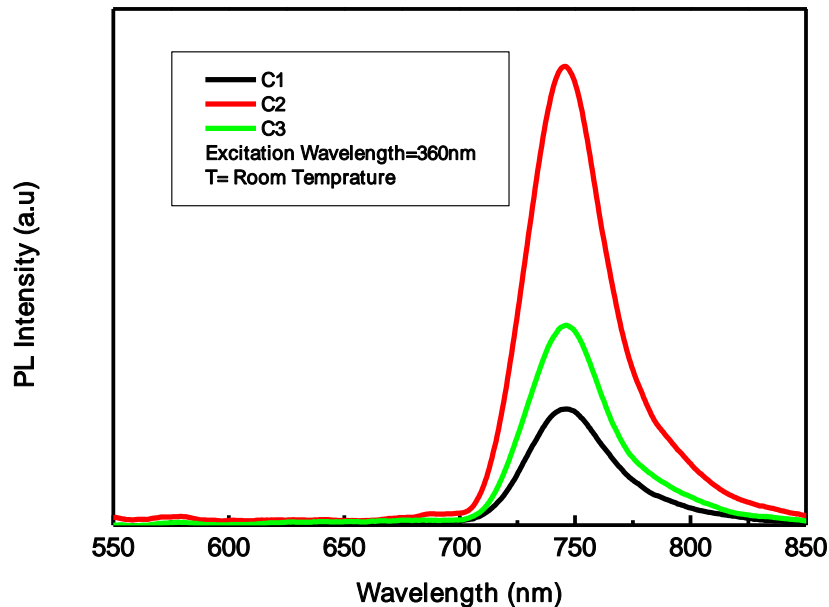
[□] Redshift

همانطور که می‌دانیم شعاع بوهر اکسیتون در III- نیتrideها نسبت به سایر نیم رساناها خیلی کمتر است (شعاع بوهر اکسیتون در GaN، 28 \AA است در حالیکه به طور مثال در GaAs، 130 \AA است) و همین موضوع باعث می‌شود که این اکسیتونهای کوچک بوده و در داخل افت و خیزهای پتانسیل به تله بیفتند و جایگزیده شوند [46]. جایگزیدگی اکسیتونها از روی نمودار فوتولومینسانس در نانوسیم-های آلایش یافته با منگنز به خوبی قابل مشاهده است. همانطور که در شکل (5-4) مشاهده می‌شود، عدم تقارن در طیف گسیلی و دنباله آن در طول موج‌های بلند به دلیل جایگزیدگی اکسیتونی است. علت این امر را می‌توان اینگونه توضیح داد که در انرژی‌های پائین تعداد حالت‌های در دسترس برای انرژی بیشتر است، با افزایش انرژی تعداد این حالت‌ها کمتر شده و در نتیجه در انرژی‌های بالا شدت نور به سرعت افت می‌کند. طیف فوتولومینسانس نمونه‌های سری C در شکل (5-5) نشان داده شده است. نمونه‌هایی مورد نظر با درصدهای متفاوتی از مواد اولیه سنتز شده‌اند، که این درصد ترکیبات در جدول 5-2 نشان داده شده است

جدول 5-2: درصد ترکیب مواد اولیه در سنتز نانوسیم‌های AlN آلایش یافته در نمونه‌های سری C

شماره نمونه	Al (gr)	NH ₄ Cl (gr)
C1	0.35	0.65
C2	0.4	0.6
C3	0.5	0.5

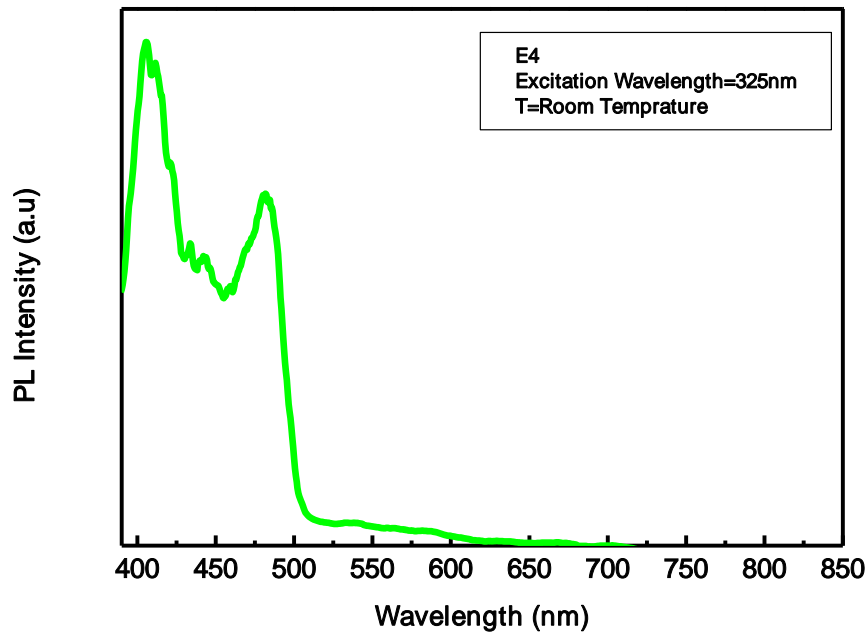
همانطور که مشاهده می‌شود، بهترین گسیل در ناحیه قرمز از نمونه‌هایی C2 مشاهده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که بهترین درصد ترکیب برای سنتز نمونه‌هایی با آلایش منگنز و در نتیجه به دست آوردن گسیل در ناحیه قرمز، به صورت 0.4 گرم پودر Al و 0.6 گرم پودر NH₄Cl می‌باشد. زیرا همانطور که در شکل (4-12) نشان داده شد نانوسیم‌هایی که با این درصد ترکیبات سنتز شده‌اند، تراکم و ساختار بهتری نسبت به سایر نانو ساختارهای سنتز شده دارند. نکته جالب در شکل 5-5 آن است که نشان می‌دهد در نمونه C2 علاوه بر آنکه شدت گسیل اپتیکی بیشتر است، عدم تقارن طیف و دنباله ناشی از جایگزیدگی اکسیتونها نیز بیشتر است. به عبارت دیگر جایگزیدگی اکسیتونها احتمال باز ترکیب آن‌ها را افزایش داده و عامل افزایش شدت گسیل اپتیکی از نمونه‌ها می‌شود.



شکل ۵-۵: مقایسه طیف فوتولومینسانس نانوسیم‌های AlN سری C.

طیف فوتولومینسانس نمونه‌ی E4 (نمونه‌های آرایش یافته با مس) با استفاده از لیزر He-Cd با طول موج ۳۲۵nm به عنوان منبع تحریک کننده مطالعه شده است. طیف PL نمونه‌های E4 در شکل (۶-۵) نشان داده شده است. طیفی در فاصله‌ی ۳۵۰-۶۵۰ nm با سه پیک مرکزی ۴۱۰ nm و ۴۴۰ nm و ۴۸۲ nm مشاهده می‌شود. این سه پیک مطابق با ناحیه‌های UV، آبی و سبز-آبی[□] می‌باشد. علت گسیل در ۴۱۰ nm وجود ناخالصی‌های اکسیژن می‌باشد. گسیل ۴۴۰ nm را می‌توان به گسیل از ترازهای ایجاد شده به وسیله‌ی V_N به ترازهای مختلط $(V_{Al}^{3-} - 3 \times ON^+)$ نسبت داد. پیک ۴۸۲ nm در نمونه‌های آرایش یافته را می‌توان به گذار از ترازهای ایجاد شده توسط V_N به ترازهای ایجاد شده توسط یونهای مس نسبت داد. همانطور که مشاهده می‌شود آرایش با مس باعث گسیل در ناحیه سبز-آبی شده است، که این گسیل در کاربردهای اپتوالکترونیکی بسیار حائز اهمیت است [۳۸-۳۶ و ۴۰ و ۵۶ و ۵۹].

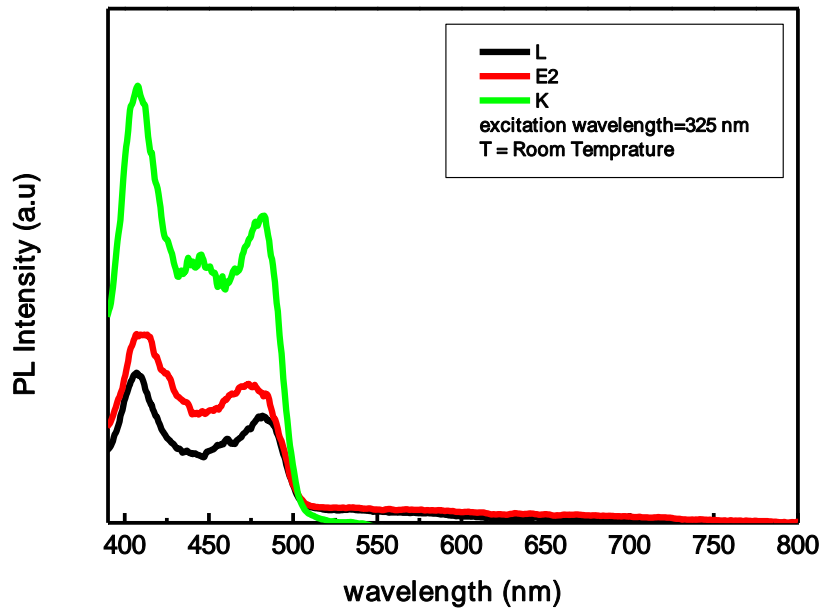
[□] Cyan



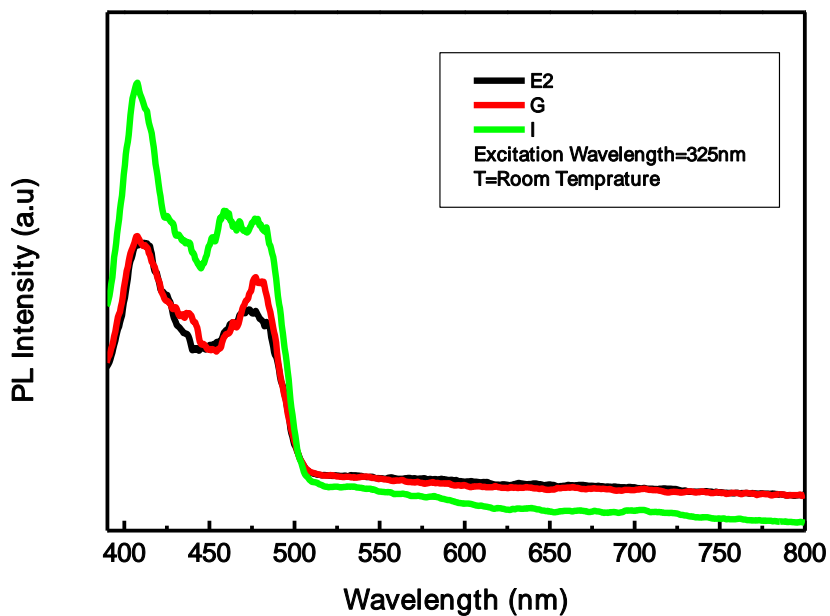
شکل ۵-۶: نمودار فوتولومینسانس نانوسیم‌های نیتريد آلومینیوم سری E4 (نمونه آرایش یافته با مس). سه پیک در نواحی بنفش، آبی و سبز-آبی مشاهده می‌شود.

طیف فوتولومینسانس نمونه‌های I-L در دمای اتاق و با استفاده از لیزر He-Cd با طول موج ۳۲۵nm به عنوان منبع تحریک کننده مطالعه شده است. نمونه‌های E2 در دمای °C ۱۱۵۰ تحت جریان گاز نیتروژن (% ۹۹/۹۹۹۹) خالص به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه بازپخت شده‌اند. همانطور که در شکل ۵-۷ مشاهده می‌شود، بازپخت به مدت ۳۰ دقیقه شدت نور گسیلی را افزایش می‌دهد، در حالیکه پس از ۶۰ دقیقه بازپخت کاهش شدیدی در شدت نور گسیلی دیده می‌شود. این تغییر در شدت نورگسیلی را می‌توان به دو عامل نسبت داد. حرارت باعث افزایش ناکاملی‌ها می‌شود و چون مدت زمان نیتروژن‌دهی کوتاه است، کاهش چشمگیری در تعداد V_N ها صورت نمی‌گیرد. علاوه بر این با حرارت دهی تعدادی از اتم‌های مس که در فرآیند رشد به صورت کامل یونیده نشده‌اند، یونیده شده و تعداد حامل‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین شدت نورگسیلی افزایش می‌یابد. با افزایش مدت زمان بازپخت تحت نیتروژن شدت نورگسیلی کاهش شدیدی می‌یابد که علت این امر کاهش جای خالی‌های نیتروژن در سطح نمونه می‌باشد. نانوسیم‌های AlN به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای °C ۱۱۵۰ تحت جریان گاز بی‌اثر Ar بازپخت شده‌اند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش زمان بازپخت شدت نورگسیلی افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به افزایش در ناکاملی‌ها و یونیده شدن کامل اتم‌های مس نسبت داد. [۴۵ و ۴۲]

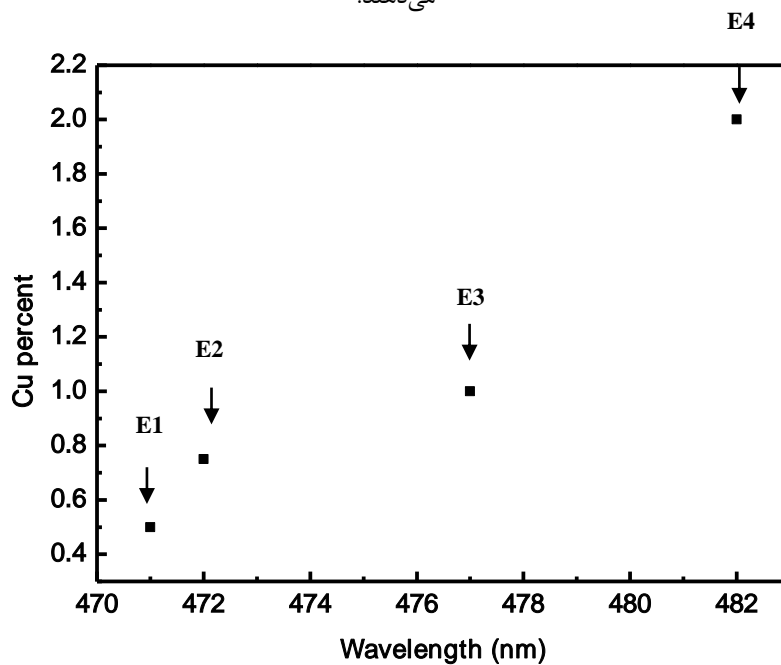
شکل (۵-۹) طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌های آلایش یافته با درصدهای متفاوتی از مس را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد مس نورگسیلی سبز-آبی از نمونه‌ها به سمت ناحیه سبز جابجا می‌شود و نمونه‌هایی با ۲ درصد مس گسیلی با شدت مناسب در دمای اتاق را در ناحیه سبز را نشان می‌دهند.



شکل ۵-۷: مقایسه تغییر در شدت نورگسیلی نانوسیم‌های AlN سری E2 بر اثر بازپخت تحت N_2 . افزایش گسیل اپتیکی در بازپخت کوتاه مدت (سری k) ناشی از افزایش ناکاملی‌ها و یونش کامل اتم‌های مس و کاهش گسیل اپتیکی در اثر بازپخت طولانی مدت (سری L) در حضور نیتروژن به دلیل کاهش V_N ها.



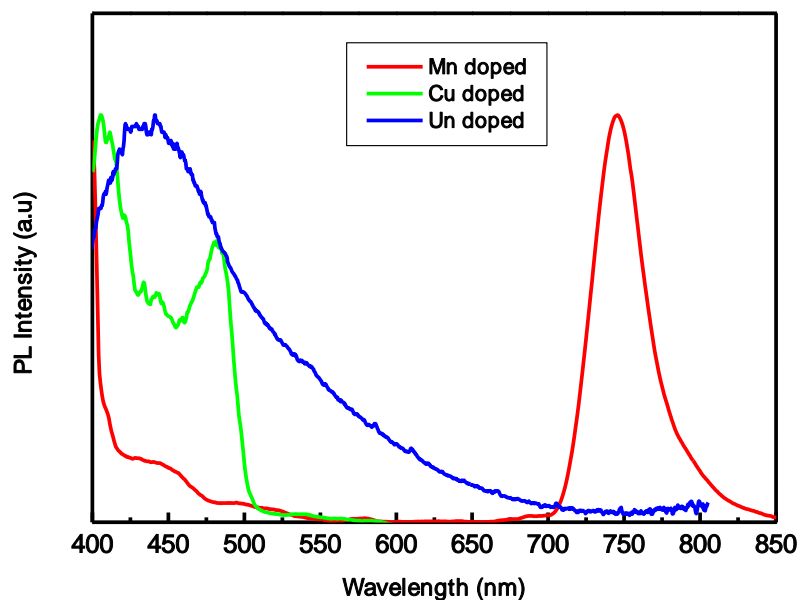
شکل ۵-۸: مقایسه تغییر در شدت نورگسیلی نانوسیم‌های AIN سری E₂ (آلایش یافته با ۰/۷۵ درصد مس) بر اثر بازپخت تحت Ar. نمونه‌های تحت بازپخت کوتاه مدت (G) و طولانی مدت (I) افزایش در شدت نورگسیلی را به دلیل از افزایش ناکاملی‌ها و یونش کامل اتم‌های مس را نشان می‌دهند.



شکل ۵-۹: مقایسه طول موج سبز- آبی گسیلی از نمونه‌های سری E با افزایش درصد مس طول موج نورگسیلی به سمت ناحیه سبز جا به جا می‌شود.

۴-۵ نتیجه گیری

گسیل پرشدت در سه رنگ اصلی آبی، سبز و قرمز بصورت موفقیت آمیز از نانوساختارهای سنتز شده AIN در دمای اتاق بدست آمد (شکل ۵-۱۰). برای بهینه سازی این گسیل، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در شرایط مختلف قرار داده شده‌اند. جهت گسیل آبی نانوساختارهای یک‌بعدی AIN بدون آلاینش سنتز شدند که شدت گسیل آنها در دمای اتاق بسیار رضایت بخش است. ولی برای تهیه طول موج‌های ناحیه سبز و قرمز AIN با فلزات واسطه آلاینش داده شد به گونه‌ای که با آلاینش نانوساختارهای AIN توسط مس و منگنز موفق به تولید نور سبز و قرمز شدیم. نانوساختارهای بدون آلاینش و آلاینش یافته با مس در شرایط متفاوتی تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهند که بازپخت در دمای 1150°C به مدت ۶۰ دقیقه تحت گاز Ar و یا ۳۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن شدت گسیل از نانوساختارها در دمای اتاق را به شدت افزایش می‌دهد. نتایج به دست آمده از این تحقیق که مهمترین آنها بدست آوردن سه رنگ اصلی با شدت مناسب در دمای اتاق از نانوساختارهای AIN می‌باشد، از نظر کاربردهای اپتوالکترونیکی و اپتیکی به ویژه در صنایع روشنایی، صفحات نمایشگر و کاربردهای LED حائز اهمیت است.



شکل ۵-۱۰: تولید سه رنگ اصلی (آبی، سبز و قرمز) با شدت مناسب با استفاده از آلاینش نانوسیم‌های AIN

مراجع

- [۱] مقدمه‌ای بر نورشناخت نیم رساناها، ناصر پیغمبریان، استفان کوچ، آندره میزروویچ، ترجمه دکتر حمیدرضا مهاجری مقدم، دکتر حبیب تجلی، چاپ اول، انتشارات آستان قدس رضوی، (۱۳۸۰)
- [۲] Yazdi.G.R, (2008), "Growth and Characterization of AlN from Nano Structures to Bulk Material", Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University.
- [۳] N.W Ashcroft, and N.D. Mermin, Solid State Physics, Philadelphia, W.B. Saunders,(1976)
- [۴] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 6th editions, New York: Wiley, (1986)
- [۵] اچ. ام. روزنبرگ، ۱۳۷۶، فیزیک حالت جامد، دکتر حسین عشقی و دکتر حسن عزیزی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ص. ۱۵۵.
- [۶] لودمیلا اکرتوا، ۱۳۸۵، فیزیک لایه‌های نازک، ویراست دوم، دکتر هادی سوالونی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ص. ۴۰.
- [۷] Andrew R. Barron, "Chemical Vapor Deposition", 2010, Rice University course CHEM-496: *Chemistry of Electronic Mater.*
- [۸] طبسی، ف. (۱۳۸۴)، پایان‌نامه ارشد: "اثر افت و خیز پهنای چاه پتانسیل بر روی فوتولومینسانس چاههای کوانتومی GaN/AlGaIn، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۹] H. Grimmeiss and Z. H. Koelmans, Nature (London) **14a** (1659) 264
- [۱۰] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, RCA Rev, **32** (1971) 383.
- [۱۱] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, App. Phys. Lett. **42** (1983) 427.
- [۱۲] I. Akasaki and H. Amano (1997). "Crystal Growth and Conductivity Control of Group III Nitride Semiconductors and Their Application to Short Wavelength Light Emitters". Jpn. J. Appl. Phys. **36**: 5393–5408.
- [۱۳] Morkoç. H, Strite. S, Gao. G. B, Lin. M. E, Sverdlov. Burns. M, (1994). "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies". Journal of Applied Physics **76**: 1363.
- [۱۴] Glen A. Slack, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **512** (1998) 35.
- [۱۵] F. Fichter and G. Oesterheld, Z. Electrochem. **21** (1915) 50.
- [۱۶] T. Wethkamp, *et al.* Phys. Rev. **B 59** (1999) 1845.
- [۱۷] W. M. Yim, *et al.* J. Appl. Phys. **44** (1973) 292.
- [۱۸] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94** (2003) 3675.

- [١٩] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Sol.* **48** (1987) 641.
- [٢٠] S. Mahajan, *Acta Mater.* **48** (2000) 137.
- [٢١] Singh. J, " Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures", 2003, Cambridge University Press, pp 118.
- [٢٢] Dalfors. J, "Photoluminescence studies of the electronic structure in some III-V quantum structures", 1999, Department of Physics and Measurement Technology Linkopings University, Linkopings, Sweden, pp 19.
- [٢٣] Harrison.P, "Quantum Wells, Wires and dots", Second Edition, 2005, John Wiley and Sons, LTD, pp 268.
- [٢٤] Hong Jin Fan, Peter Werner, and Margit Zacharias, "Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth", 2006, WILEY Inter Science, No. 6, 700 – 717.
- [٢٥] Matt Law, Joshua Goldberger, and Peidong Yang," Semiconductor Nanowire and Nanotubes", Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720, 2004, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. 34:83–122.
- [٢٦] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu, *J.Phys. Chem.* 1996, 100, 14037.
- [٢٧] D. Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 127.
- [٢٨] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Adv.Mater.* . 2000,12, 520.
- [٢٩] M. S. Dresselhaus; b, Y.M. Lin; b, O. Rabinc, M.R. Blackb, G. Dresselhausd, "Nanowires", 2003.
- [٣٠] Y. Taniyasu *et al.* "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres", 2006, *Nature* **441**: 325.
- [٣١] T. Mattila, R. M. Nieminen," Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN", Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology, 02150 Espoo, Finland 94720, 1996, *Physical Review B*, Volume 55, number 15.
- [٣٢] Glen A. Slack, Leo J. Schowalter, Donald Morelli, Jaime A. Freitas Jr," Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN", 2002, *Journal of Crystal Growth*, 246 (2002) 287–298.
- [٣٣] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang," Deep ultraviolet picosecond time-resolved photoluminescence studie of AlN epilayers", 2003, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 11, 17 March 2003.
- [٣٤] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang," Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 25, 22 December 2003.

[۳۵] Jaime A. Freitas Jr, " Optical studies of bulk and homoepitaxial films of III–V nitride semiconductors", *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 168–182.

[۳۶] Y.G. Cao, X.L. Chen, Y.C. Lan, J.Y. Li, Y.P. Xu, T. Xu, Y. Zhang, J.K. Liang, " Synthesis and photoluminescence characteristics of AlN nanocrystalline solids", *Appl. Phys. A* 71, 351–352 (2000).

[۳۷] Congkang Xu, Lei Xue, Chunrong Yin, and Guanghou Wang, " Formation and photoluminescence properties of AlN nanowires", *phys. stat. sol. (a)* 198, No. 2, 329– 335 (2003).

[۳۸] T .Xie, X. Y.Yuan, G .S.Wu, Y. Lin, X .X. Xu, G.W.Meng and L. D. Zhang, " Synthesis, characterization and photoluminescence of aluminium nitride nanopowders through an AlCl₃ aided CVD route", *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 1639–1644.

[۳۹] Qing. Zhao, Hongzhou. Zhang, Xiangyu. Xu, Zhe. Wang, Jun. Xu, and Dapeng. Yu, Guohua. Li and Fuhai. Su, " Optical properties of highly ordered AlN nanowire arrays grown on sapphire substrate", *APPLIED PHYSICS LETTERS* 86, 193101 (2005).

[۴۰] M. Strassburg, J. Senawiratne, N. Dietz, U. Haboek, A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler and Z. Sitar, *J. Appl. Phys.*, 2004, 96, 5870.

[۴۱] Shih-Chen. Shi and Chia. Fu. Chen, " Luminescence properties of wurtzite AlN nanotips", *APPLIED PHYSICS LETTERS* 89, 163127 (2006).

[۴۲] Weiwei Lei, Dan Liu, Jian Zhang, Bingbing Liu, Pinwen Zhu, Tian Cui, Qiliang Cui and Guangtian Zou, " AlN nanostructures: tunable architectures and optical properties", *Chem. Commun.*, 2009, 1365–1367 | 1365.

[۴۳] Weiwei Lei, Dan Liu, Pinwen Zhu, Qiushi Wang, Gang Liang, Jian Hao, Xiaohui Chen, Qiliang Cui, Guangtian Zou, " One-Step Synthesis of the Pine-Shaped Nanostructure of Aluminum Nitride and Its Photoluminescence Properties", *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 13353–13358.

[۴۴] Weiwei Lei, Dan Liu, Jian Zhang, Pinwen Zhu, Qiliang Cui, and Guangtian Zou, " Direct Synthesis, Growth Mechanism, and Optical Properties of 3D AlN Nanostructures with Urchin Shapes", *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 3, 2009.

[۴۵] Longhai Shen, Taimin Cheng, Lijun Wu , Xuefei Li , Qiliang Cui, " Synthesis and optical properties of aluminum nitride nanowires prepared by arc discharge method", *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 562–566.

[۴۶] اسمعیلی، م، (۱۳۸۴)، پایان‌نامه ارشد: نقش میدان‌های پلاریزاسیون در فوتولومینسانس حاصل از چاههای کوانتومی نیم رسانای نیتروژندار"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۴۷] Gang Li, Spiros V. Branis, and K. K. Bajaj, " Exciton binding energy in a quantum wire in the presence of a magnetic field", 1995 , Department of Ph.yysics;E. mory University, Atlanta, Georgia 30322, *J. Appl. Phys.* 77 (3).

- [٢٨] Longhai Shen , Taimin Cheng, Lijun Wu , Xuefei Li , Qiliang Cui," Synthesis and optical properties of aluminum nitride nanowires prepared by arc discharge method", *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 562–566.
- [٢٩] H.T.Chen, X. L. Wu, X Xiong, W. C. Zhang, L. L. Xu, J. Zhu, Paul. K. Chu2," Formation mechanism and photoluminescence of AlN nanowhiskers", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 025101 (5pp).
- [٣٠] M. Lei , B. Song, X. Guo, Y.F. Guo, P.G. Li , W.H. Tang," Large-scale AlN nanowires synthesized by direct sublimation method", *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 195–200.
- [٣١] Q. Wu, Z. Hu, X. Wang, Y. Hu, Y. Tian, Y. Chen," A simple route to aligned AlN nanowires", *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 38–41.
- [٣٢] Rajat Kanti Paul, Kap-Ho Lee, Byong-Taek Lee, Ho-Yeon Song," Formation of AlN nanowires using Al powder, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 562–565.
- [٣٣] G.D. Gilliland, *Material science and Engineering*, **R18**, 99-400, (1997).
- [٣٤] B.G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, Third Edition, Prentice- Hall (1990).
- [٣٥] S.B. Aldabergenova , G. Frank , H.P. Strunk , M. Maqbool , H.H. Richardson , M.E. Kordesch," Structure changes of AlN:Ho films with annealing and enhancement of the Ho³⁺ emission", *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1290–1293.
- [٣٦] B. Gil, "Group III- Nitride Semiconductor compounds, *Physic and applications*", Oxford, (1998), ISBN 0 19 850159 5, pp 260.
- [٣٧]A.T. Sowers, J.A. Christman, M.D. Bremser, B.L. Ward, R.F. Davis, R.J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2289 (1997).
- [٣٨] G.W.T Hoof, W. A. J. A Van der poel, L. W Molencamp and C.T Foxen, *Phys. Rev. B* 35 8281 (1987).
- [٣٩] Muhammad Maqbool , Tariq Ali," Intense Red Catho- and Photoluminescence from 200 nm Thick Samarium Doped Amorphous AlN Thin Films", *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:748–752.

پیوست (الف)

کوره الکتریکی

کوره الکتریکی وسیله‌ای برای تهیه انواع ساختارهای سرامیکی، نانولوله‌ها، لایه‌های فوق نازک، نقاط کوانتومی و سیم‌های کوانتومی به صورت آزمایشگاهی و نیمه صنعتی است. این وسیله با ایجاد حرارت موضعی در درون لوله‌ی آلومینا (Al_2O_3) یا کوارتز (SiO_2) طبق برنامه‌ای تعریف شده به کنترل، تغییرات دمایی مناسب برای رشد انواع نانوساختارها و دیگر ساختارهای بلوری را فراهم می‌کند. برای تشکیل شدن این ساختارها، ترکیب نهایی به صورت بخار به محل زیر لایه منتقل و ته نشین می‌شود که در اصطلاح به این فرآیند VTCP[□] می‌گویند. برای این منظور گازهای مختلف با هم برهم‌کنش شیمیایی انجام داده و در داخل یک Boat یک نمونه جامد باقی می‌گذارد، به همین دلیل دستگاه مورد بحث به کوره CVD^{□□} معروف است. کوره مورد استفاده ما ساخت شرکت Carbolite انگلستان و از نوع سه منطقه‌ای^{□□□} می‌باشد تا این امکان را برای کاربر فراهم سازد که نمونه‌های خود را در سه دمای متفاوت به صورت همزمان رشد دهد. حداکثر دمای قابل دسترس برای این کوره $1800^{\circ}C$ می‌باشد.

الف-۱ قسمت‌های مختلف کوره الکتریکی

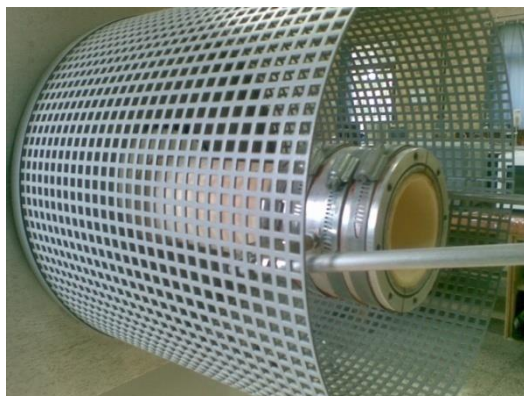
در بخش ورودی کوره و متصل به درپوش هوابندی شده‌ی فلزی یک مجموعه لوله و شیر استیل و فلومتر قرار دارد که به کپسول‌های گاز متصل است. این کپسولها شامل کپسول آرگون (Ar) با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد، کپسول N_2 با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹۹ و کپسول NH_3 با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹۹ می‌باشد. به دلیل خوردگی گاز آمونیاک تمام قطعات به کاررفته برای عبور این گاز که شامل رگلاتور، لوله‌ها، فلومتر و شیر می‌باشد باید از جنس استیل انتخاب شوند. برای هر کپسول یک فلومتر و شیر استیل در نظر گرفته شده است که فلومترها تعیین شار گاز ورودی برحسب (Standard Cubic Centimeter per Minutes) به درون کوره را برعهده دارند. لوله‌ی به کاررفته در این کوره لوله‌ی آلومینا می‌باشد که به صورت افقی قرار گرفته است. در ورودی لوله‌ی آلومینا بین لوله و درپوش فلزی واشرهایی برای هوابندی سیستم تعبیه شده است. ابتدا سنتز نمونه‌ها را بدون استفاده از واشرها

□ Vapor- Transport and condensation Process

□□ Chemical Vapor Deposition

□□□ Triple Zone

انجام دادیم. تصاویر SEM بدست آمده از نمونه‌های رشد یافته تشکیل نانوذرات AIN را نشان می‌داد. عدم تشکیل نانو ساختارهای تک‌بعدی را می‌توان به افزایش میزان اکسیژن در محیط واکنش نسبت داد. برای حل این مشکل واشرهایی را بین لوله‌ی آلومینا و درپوش فلزی قرار دادیم. با انجام تست دمایی کوره مشخص شد که در دماهای بالاتر از 900°C این واشرها شروع به سوختن می‌کنند که این مسئله در فرایند رشد دو مشکل اساسی را بوجود می‌آورد. اولین مشکل برهم خوردن هوا بندگی لوله و ورود اکسیژن به محفظه‌ی رشد بود. دومین مشکل ورود کربن حاصل از سوختن واشرها به درون محفظه‌ی رشد و آلوده شدن نمونه‌های بدست آمده می‌باشد. برای رفع این مشکل سیستم خنک‌کننده‌ای در ورودی و خروجی لوله‌ی آلومینا قرار داده شد. این سیستم از یک محفظه برای جریان آب در اطراف لوله‌ی آلومینا (شکل الف-۱)، یک یخچال آب‌سردکن برای خنک کردن آبی که در اطراف لوله در گردش است و یک پمپ‌کولر برای جریان آب از یخچال به اطراف لوله تشکیل شده است. (شکل الف-۲) آب از درون یخچال توسط پمپ به درون لوله‌های رابط یخچال و محفظه فرستاده می‌شود و با گردش در اطراف لوله باعث خنک شدن این ناحیه از لوله‌ی آلومینا می‌شود. خنک شدن این قسمت از لوله در فرآیند رشد از دو نظر حائز اهمیت است. اول اینکه باعث خنک شدن واشرها شده و در نتیجه از سوختن آن‌ها و ورود اکسیژن به درون لوله جلوگیری می‌شود. دوم اینکه با خنک کردن دریچه‌ها محلی برای چگالش بخار حاصل از واکنش درون لوله‌ی آلومینا ایجاد می‌شود که با استفاده از تصاویر SEM به این نتیجه رسیدیم که پودرهایی که در این منطقه جمع می‌شوند دارای ساختار تک‌بعدی خوبی می‌باشند. در مورد سیستم خنک‌کننده ذکر این نکته حائز اهمیت است که لوله‌ی آلومینا به دلیل رسانائی گرمایی پایین در مقابل شوک‌های گرمایی بسیار حساس است بنابراین آبی که در سیستم خنک‌کننده جریان پیدا می‌کند نباید زیاد سرد باشد. به همین دلیل دمای آب درون یخچال را هرچند ساعت یک‌بار باید کنترل کرد و فقط زمانی یخچال را روشن می‌کنیم که دمای آب بالا رفته و قادر به خنک کردن دریچه‌ها نباشد. در چنین زمانی یخچال را برای مدتی روشن کرده تا آب خنک شود و پس از آن دوباره یخچال را خاموش می‌کنیم.



شکل (الف-۱) : محفظه برای جریان آب در اطراف لوله‌ی آلومینا



شکل (الف-۲) : سیستم خنک کننده‌ی کوره الکتریکی

محفظه‌ی داخلی کوره دارای سه منطقه‌ی گرمایی است که این مناطق می‌توانند به صورت وابسته و یا مستقل عمل کنند. سیستم دمایی این سه منطقه با استفاده از کنترلرهایی که بر روی کوره نصب

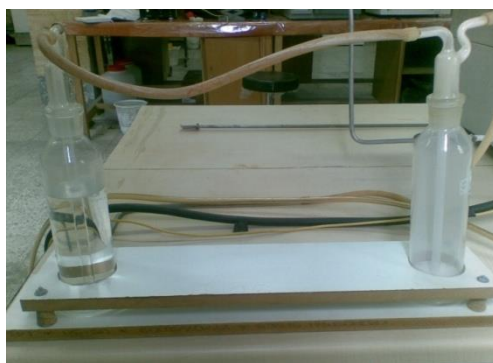
محفظه‌ی داخلی کوره دارای سه منطقه‌ی گرمایی است که این مناطق می‌توانند به صورت وابسته و یا مستقل عمل کنند. سیستم دمایی این سه منطقه با استفاده از کنترلرهایی که بر روی کوره نصب شده است کنترل می‌شوند (شکل الف-۳). کنترلر ۲۴۱۶ (کنترلر میانی) تنها کنترلر قابل برنامه‌ریزی بوده و دارای تعدادی دکمه است که با این دکمه‌ها می‌توان گزینه‌های مختلف را مشاهده و انتخاب کرد. این کنترلر وظیفه‌ی فرمان دادن به بخش میانی کوره را دارد و در حالت عادی می‌توان همه‌ی

بخش‌های کوره را بصورت همزمان با همین کنترلر اداره کرد. در این حالت رفتار هر سه ناحیه یکسان است.



شکل (الف-۳) : کنترلرهایی با تنظیم برنامه دمایی کوره

در دریچه‌ی خروجی کوره‌ی الکتریکی یک سیستم گازشو تعبیه شده است. (شکل الف-۴) همانطور که مشاهده می‌کنید این سیستم از دوظرف گازشو که توسط لوله‌ی پلاستیکی به هم وصل شده‌اند تشکیل شده است که با یک لوله‌ی استیل به دریچه‌ی خروجی لوله آلومینا وصل می‌شوند. گازشوی اول خالی و گازشوی دوم را از آب یا روغن پر می‌کنیم. علت اینکه گازشوی اول را قرار می‌دهیم این است که در زمانی که فشار درون لوله‌ی آلومینا کم شد این گازشو مانع از بازگشت آب از گازشوی دوم به درون لوله‌ی آلومینا می‌شود. علت وجود سیستم گازشو در خروجی کوره ممانعت از ورود گازهای سمی حاصل از واکنش به درون کوره می‌باشد. در طول فرآیند رشد گازهای آلاینده با عبور از گازشوی اول وارد گازشوی دوم شده و با آب واکنش می‌دهند و این امر موجب می‌شود که گازهایی که از طریق خروجی گازشوی دوم وارد محیط می‌شوند غیرسمی باشند.



شکل (الف-۴) : سیستم گازشوی متصل به دریچه‌های کوره الکتریکی

Abstract

This thesis is based on synthesis and study of optical properties of AlN 1D nanostructures. The AlN nanostructures were grown in a triple zone 1800 °C electric furnace at N₂ and Ar atmospheres. The raw materials were mixture of Al and NH₄Cl powders as based materials and Mn and Cu powders as dopant. The samples were grown at different conditions. Structural studies have been done by FE-SEM. results confirmed the formation of different nanostructures includes: nanowires, nanoparticles and nanocages. Photoluminescence properties of as-prepared samples were investigated with UV lamp and He-Cd laser as excitation source with excitation wavelength of 360nm and 325nm respectively. The results show three peaks in blue, green and red region with good intensity at room temperature. The intensity of PL spectrums increased after annealing in N₂ for 30min or Ar atmosphere for 60 min respectively. This intensive emission in three primary colors from AlN nanowires at room temperature is important in optoelectrical applications like displayers and LED applications.



Department of physics
Master of Science Thesis
Nano Physics

**Synthesize and Study of Optical Properties of
AlN Nanowires**

By:

Azin Aghdaie

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

Winter 2011

