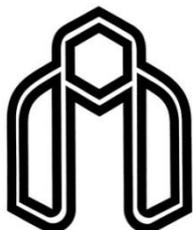


اللَّهُ أَحْمَدُ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش جامد

عنوان :

مطالعه تجربی خواص فیزیکی لایه های نازک و نانو ساختارهای اکسید نیکل و ترکیبات آلایشی آنها.

نگارش :

معصومه نجفی

استاد راهنما :

دکتر حسین عشقی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم با بوسه بر استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم و سبزترین نگاه زندگیم نگاه مهربان مادرم که شوق

زیبای نفس کشیدن است. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

پروردگارا توفیقم ده که هر لحظه سگم گذارشان باشم و ثانیه‌های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

مشکر و قدردانی

پاس یکران پروردگار را که، هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش را، نمونه‌مان شد و به هم نشینی رحروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

بر خود لازم می‌دانم که از استاد کرامت‌مندی جناب آقای دکتر حسین عشقی بابت تمام کمک‌ها و راهنمایی‌های ایشان که در طی این مسیر نسبت به من داشته‌اند کمال تشکر را داشته باشم، و از خداوند متعال توفیق روزافزون این بزرگوار را خواستارم.

و از تمام دوستان و هم‌کلاسی‌های عزیزم به خاطر کمک‌ها و حمایت‌هایشان سپاسگزارم و موفقیت‌های بیشتر در زندگی را برایشان آرزو مندم.

تعهدنامه

اینجانب معصومه نجفی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: مطالعه تجربی خواص فیزیکی لایه های نازک و نانو ساختارهای اکسید نیکل و ترکیبات آلایشی آنها تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی؛ متعهد می شوم:

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.

- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

ما در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌های متشکل از نانو ذرات اکسید نیکل خالص و آرایش یافته با مس و لیتیم رشد داده شده به روش اسپری پایرولیزیز پرداخته‌ایم. برای بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی بترتیب از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی، طیف نگاری نوری (UV-Vis.-NIR)، مشخصه‌یابی I-V و اثر سیبک استفاده کردیم.

در نمونه‌های رشد یافته از پودر کلرید نیکل شش آبه به منظور تهیه محلول اسپری استفاده شده است. پارامترهای مورد بررسی ما در این تحقیق عبارتند از: حجم محلول، آهنگ لایه نشانی به همراه بازپخت آنها در حضور هوا، و سرانجام آرایش نمونه‌ها با اتم‌های مس (NiO:Cu) و لیتیم (NiO:Li).

کلید واژه‌ها: اکسید نیکل، اسپری پایرولیزیز، نانو دانه‌ها، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص ترموالکتریک.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. نجفی، معصومه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۲) « بررسی تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختار های اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران - دانشگاه بیرجند، ص ۸۴۶-۸۴۳.

2. Najafi, Masoomeh; Hosein, Eshghi, (2013), "The Effect of deposition rate on morphological, structural and optical properties of nanostructured NiO thin films prepared by spray pyrolysis technique", 16th Iranian Physical Chemistry Conference University Of Mazandaran Babolsar, p 490-492.

3. Najafi, Masoomeh; Hosein, Eshghi, (2014), "Effect of Cu doping on physical properties of nanostructured NiO thin films prepared by spray pyrolysis technique", 5th International Conference on Nanostructures (ICNS5), Kish Island, Iran.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱ فصل اول: مروری بر مقالات و مقدمه ای بروی ترکیب های ساختاری، الکترونیک و پدیده های نازک اکسید نیکل

مقدمه.....	۲
۱-۱ اکسید نیکل.....	۲
۱-۱-۱ ساختار اکسید نیکل.....	۲
۱-۱-۲ خواص فیزیکی.....	۴
۱-۱-۳ خواص الکترونیک.....	۴
۲-۱ بلورهای نیم رسانا.....	۴
۳-۱ لایه های نازک اکسید نیکل.....	۶
۴-۱ خصوصیات فیزیکی لایه نازک تهیه شده به روش اسپری پایرولیز.....	۷
۱-۴-۱ بررسی اثر حجم محلول.....	۷
۲-۴-۱ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی.....	۱۲
۳-۴-۱ بررسی اثر آرایش با مس.....	۱۵
۴-۴-۱ بررسی اثر آرایش با لیتیم.....	۱۸

۲ فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک

مقدمه.....	۲۶
۱-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی.....	۲۶

۲-۲	پراش پرتو ایکس.....	۲۷
۳-۲	ضخامت سنجی نمونه‌ها.....	۲۹
۴-۲	طیف نگاری عبور و بازتاب اپتیکی.....	۳۰
۱-۴-۲	ضریب جذب.....	۳۱
۲-۴-۲	گاف نواری.....	۳۱
۵-۲	خواص الکتریکی.....	۳۱
۶-۲	خواص ترموالکترونیک (اثر سبک).....	۳۲

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

مقدمه.....	۳۶
۱-۳ روش‌های رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل.....	۳۶
۲-۳ دستگاه اسپری پایرولیز.....	۳۶
۳-۲-۱ آماده سازی زیر لایه.....	۳۸
۳-۲-۲ آماده سازی محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه‌ها.....	۳۸
۳-۲-۳ پارامترهای لایه نشانی.....	۴۰

۴ فصل چهارم: نتایج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص ساختاری، پستی و الکتریکی لایه نازک نانو ساختار اکسید نیکل

مقدمه.....	۴۲
۱-۴ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NIO.....	۴۲
الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....	۴۲
ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....	۴۳
ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....	۴۵

۴۷.....	د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌ها.
۴۹.....	۲-۴ بررسی آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NIO.....
۴۹.....	الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....
۵۰.....	ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....
۵۲.....	ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
۵۴.....	د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌ها.....
۵۶.....	۴-۲-۱ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO.....
۵۶.....	الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....
۵۷.....	ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....
۵۸.....	ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
۶۰.....	۴-۳ بررسی اثر آلاینش مس بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NIO.....
۶۰.....	الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....
۶۰.....	ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....
۶۴.....	ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
۶۶.....	د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌ها.....
۶۷.....	۴-۴ بررسی اثر آلاینش با لیتیم بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NIO.....
۶۷.....	الف) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....
۶۹.....	ب) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
۷۳.....	نتیجه‌گیری.....
۷۷.....	مراجع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار مکعبی اکسید نیکل [۴]..... ۳
- شکل ۲-۱: ساختار ششگوشی اکسید نیکل [۸]..... ۳
- شکل ۳-۱: طرح رسانندگی ذاتی در نیمرسانا [۱۶]..... ۵
- شکل ۴-۱: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های متفاوت [۲۹]..... ۸
- شکل ۵-۱: تغییرات جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای همه نمونه‌ها [۲۹]..... ۹
- شکل ۶-۱: تغییرات گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های متفاوت [۲۹]..... ۱۰
- شکل ۷-۱: تغییرات $\ln p$ بر حسب عکس دما [۲۹]..... ۱۱
- شکل ۸-۱: تغییرات emf بر حسب اختلاف دمایی (ضریب سیبک) [۲۹]..... ۱۱
- شکل ۹-۱: تغییرات مقاومت ویژه لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت [۳۰]..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱: نمودار تغییرات طیف عبور (★)، ضخامت (+)، ضریب شکست (○) و گاف نواری (*) لایه‌های اکسید نیکل با آهنگ‌های متفاوت لایه نشانی [۳۰]..... ۱۳
- شکل ۱۱-۱: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت [۳۱]..... ۱۴
- شکل ۱۲-۱: طیف عبور و بازتاب لایه‌های نازک اکسید نیکل با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت [۳۱]..... ۱۵
- شکل ۱۳-۱: الگوی XRD نمونه‌های آرایش شده با مس [۳۲]..... ۱۶
- شکل ۱۴-۱: نمودار تغییرات مقاومت در واحد طول بر حسب دما برای نمونه خالص اکسید نیکل و آرایش یافته با مس [۳۲]..... ۱۶
- شکل ۱۵-۱: نمودارهای (a) طیف جذب و (b) طیف عبور نمونه‌های خالص اکسید نیکل و آرایش یافته با مس [۳۲]..... ۱۷
- شکل ۱۶-۱: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های با درصدهای وزنی متفاوت مس [۳۲]..... ۱۸
- شکل ۱۷-۱: طیف‌های XRD لایه‌های NiO آرایش یافته با Li (۵-۰ wt%) نشان دهنده رشد در

- جهت ترجیحی (۱۱۱) [۱۵]..... ۱۹
- شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نمونه‌های خالص (A) و آرایش یافته با لیتیم (۱-۵ wt.%) (B-F) [۱۵]..... ۲۰
- شکل ۱-۱۹: طیف عبوری NiO آرایش یافته با Li (۰-۵ wt%) [۱۵]..... ۲۰
- شکل ۱-۲۰: گاف نواری مستقیم نمونه‌های NiO خالص و آرایش یافته با Li (۱-۵ wt%) [۱۵]..... ۲۱
- شکل ۱-۲۱: تغییرات مقاومت ورقه‌ای و ویژه NiO آرایش یافته با Li (۰-۵wt%) در دمای اتاق [۱۵]..... ۲۱
- شکل ۱-۲۲: طیف‌های XRD لایه‌های: (a) خالص، (b) NiO:Li (۱۰ at%)، (c) NiO:Li (۲۰ at%)، (d) NiO:Li (۳۰ at%)، (e) NiO:Li (۴۰ at%)، (f) NiO:Li (۵۰ at%)، (g) NiO:Li (۶۰ at%)..... ۲۲
- شکل ۱-۲۳: تصاویر SEM نمونه خالص (a) و (b) NiO:Li (۱۰ at%)، (c) NiO:Li (۲۰ at%)، (d) NiO:Li (۳۰ at%)، (e) NiO:Li (۴۰ at%)، (f) NiO:Li (۵۰ at%) [۳۳]..... ۲۳
- شکل ۱-۲۴: طیف عبور اپتیکی نمونه خالص و آرایش یافته با لیتیم (۰-۱۰۰ at%) [۳۳]..... ۲۴
- شکل ۱-۲۵: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های خالص و آرایش یافته با لیتیم [۳۳]..... ۲۴
- شکل ۲-۱: دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) دانشگاه تهران..... ۲۷
- شکل ۲-۲: بازتاب اشعه ایکس برای تعیین فاصله بین صفحات [۳۶]..... ۲۸
- شکل ۲-۳: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان..... ۲۸
- شکل ۲-۴: دستگاه اندازه‌گیری ضخامت سطحی لایه‌ها دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۰
- شکل ۲-۵: دستگاه اسپکترومتر (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۰
- شکل ۲-۶: طرح شماتیک گرفتن ولتاژ با استفاده از روش اثر سبیک..... ۳۳
- شکل ۳-۱: روش‌های رشد فیزیکی و شیمیایی..... ۳۷
- شکل ۲-۳: دستگاه اسپری (Spray Coating System.S.C.S.806) استفاده شده برای تهیه لایه‌ها..... ۳۸
- اکسید نیکل در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۸

شکل ۳-۳: محلول کلرید نیکل شفاف برای لایه نشانی.....۳۹

شکل ۱-۴: مورفولوژی سطح نمونه‌های اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت ۲۰، ۳۰ و ۴۳.۵۰ ml

شکل ۲-۴: طیف XRD نمونه‌های NiO خالص در حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.....۴۴

شکل ۳-۴: طیف عبور و بازتاب لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص برای نمونه‌های با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.....۴۶

شکل ۴-۴: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های رشد یافته اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.....۴۶

شکل ۵-۴: الف) منحنی $(h\nu\alpha)^2$ بر حسب $h\nu$ ، ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب حجم محلول‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.....۴۷

شکل ۶-۴: نمودار I-V نمونه‌های اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.....۴۸

شکل ۷-۴: نمودار ولتاژ-دما (اثر سیبک) برای نمونه‌های اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.....۴۹

شکل ۸-۴: تصاویر SEM نمونه‌های اکسید نیکل خالص با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) ml/min R3.....۵۰

شکل ۹-۴: الگوهای XRD نمونه‌های NiO خالص تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) ml/min R3.....۵۱

شکل ۱۰-۴: طیف عبور اپتیکی لایه‌ها اکسید نیکل خالص برای نمونه‌های با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) ml/min R3.....۵۳

شکل ۱۱-۴: طیف بازتابی از نمونه‌های اکسید نیکل خالص تهیه شده با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) ml/min R3.....۵۳

- شکل ۴-۱۲: نمودار تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های با آهنگ‌های متفاوت R1 (۵)، R2 (۱۰) و R3 (۱۵) ml/min ۵۳
- شکل ۴-۱۳: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب آهنگ لایه نشانی متفاوت ۵، ۱۰ و ۱۵ ml/min ۵۴
- شکل ۴-۱۴: نمودار اثر سیبک نمونه‌های اکسید نیکل خالص با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1 (۱۰)، R2 (۱۰) و R3 (۱۵) ml/min ۵۵
- شکل ۴-۱۵: نمودار I-V لایه‌های اکسید نیکل خالص با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1 (۱۰)، R2 و R3 (۱۵) ml/min ۵۵
- شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h ۵۶
- شکل ۴-۱۷: الگوهای XRD نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h ۵۷
- شکل ۴-۱۸: طیف‌های عبور و بازتاب نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h ۵۸
- شکل ۴-۱۹: طیف ضریب جذب نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h ۵۹
- شکل ۴-۲۰: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای 500°C در دمای ۲h ۵۹
- شکل ۴-۲۱: تصاویر مورفولوژی سطح نمونه‌های آلایش یافته با کلرید مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ ۶۱
- شکل ۴-۲۲: نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلایش یافته با کلرید مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ ۶۲
- شکل ۴-۲۳: طیف‌های عبور و بازتاب نمونه‌های آلایش یافته با درصدهای وزنی متفاوت مس ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ ۶۴
- شکل ۴-۲۴: نمودار ضریب جذب نمونه‌های آلایش شده با مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ ۶۵

شکل ۴-۲۵: الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب میزان آرایش مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۶۵

شکل ۴-۲۶: نمودار ضریب سیبک برای نمونه‌های آرایش شده با درصدهای وزنی متفاوت مس ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۶۶

شکل ۴-۲۷: نمودار I-V نمونه‌های آرایش یافته با مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۶۷

شکل ۴-۲۸: الگوهای XRD گرفته شده از نمونه‌های آرایش یافته با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪ کلرید لیتیم..... ۶۸

شکل ۴-۲۹: طیف‌های عبور نمونه‌های آرایش شده با درصدهای وزنی متفاوت لیتیم ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۶۹

شکل ۴-۳۰: طیف‌های بازتاب نمونه‌های آرایش شده با درصدهای وزنی متفاوت لیتیم ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۷۰

شکل ۴-۳۱: نمودار ضریب جذب نمونه‌های آرایش شده با لیتیم با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۷۰

شکل ۴-۳۲: الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب میزان آرایش لیتیم با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۷۱

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: اثر حجم محلول بر ضخامت و خواص لایه‌های نازک اکسید نیکل [۲۹]..... ۸
- جدول ۲-۱: ثابت شبکه‌ها و اندازه متوسط بلورک‌ها در جهت ترجیحی (۱۱۱) [۳۱]..... ۱۴
- جدول ۳-۱: نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نمونه‌های آلایش یافته [۳۲]..... ۱۶
- جدول ۴-۱: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) [۳۳]..... ۲۲
- جدول ۱-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌ها وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های اکسید نیکل با حجم‌های متفاوت V1 (۲۰)، V2 (۳۰) و V3 (۵۰) ml..... ۴۵
- جدول ۲-۴: نتایج حاصل از طیف XRD نمونه‌های خالص تهیه شده با آهنک‌های لایه نشانی متفاوت R1 (۵)، R2 (۱۰) و R3 (۱۵) ml/min وابسته به قله ترجیحی (۱۱۱)..... ۵۲
- جدول ۳-۴: نتایج حاصل از طیف XRD نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای °C ۵۰۰ به مدت ۲h وابسته به قله ترجیحی (۱۱۱)..... ۵۸
- جدول ۴-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌ها وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های آلایش یافته با مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۶۳
- جدول ۵-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌های اکسید نیکل وابسته به فاز بلوری اضافی Ni₂O₃ با جهت‌گیری (۰۰۲) برای نمونه‌های C3 و C4 آلایش یافته..... ۶۳
- جدول ۶-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌ها وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های آلایش یافته با لیتیم با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪..... ۶۹

۱ فصل اول

مروری بر مقالات و مقدمه ای بروشکی های

ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک اکسید نیکل

مقدمه

هنگامی که پژوهشگران برای اولین بار با نیمرساناها مواجه شدند، اگر چه تقسیم‌بندی کاملاً مشخصی از فلزات و عایق‌ها وجود داشت لکن مواد نیمرسانای جدید را نمی‌توانستند در هیچ کدام از این دو گروه جای دهند تا اینکه معلوم شد نیمرساناها از لحاظ نحوه هدایت با فلزات متفاوت هستند. بعد از مدتی معلوم شد که قطعات وابسته به این مواد از مصرف انرژی فوق‌العاده کم و ابعاد کوچک و تکرارپذیری بالایی برخوردارند [۱]. یکی از این نیمرساناها که در سال‌های اخیر به عنوان یکی از نیمرساناهای دوستدار طبیعت شناخته شده است اکسید نیکل می‌باشد [۲]. ما در این پایان‌نامه ابتدا به معرفی این ماده، کاربردهای آن در فیزیک لایه‌های نازک و سپس به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی این ماده به روش اسپری پیرولیز می‌پردازیم.

۱-۱ اکسید نیکل

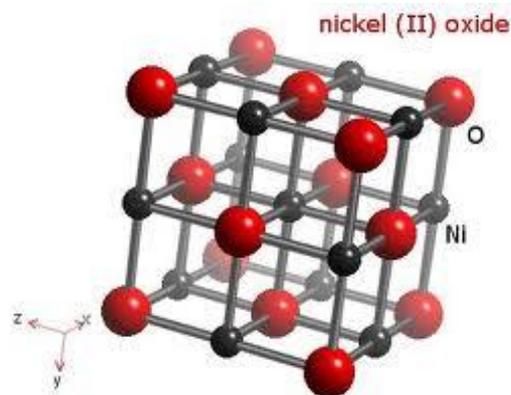
کوشش‌های مداوم برای جدا کردن مس از کانی مخصوصی که به ظاهر شبیه مس بود و برای معدن‌داران آلمانی بسیار معروف بود، ناموفق ماند. تا اینکه در سال ۱۷۵۱ کرونشتد از سوپد این کانی را آزمایش کرد و موفق شد یک اکسید فلزی سبز رنگ از این کانی تهیه کند که نام آن را اکسید نیکل (NiO) نامید. این ماده را با نام‌های دیگری مثل مونو اکسید نیکل^۱ و اکسو نیکل^۲ نیز می‌شناسند [۳].

۱-۱-۱ ساختار اکسید نیکل

اکسید نیکل دارای ساختار مکعبی شبیه نمک طعام (NaCl) است (شکل ۱-۱) که دارای ثابت شبکه $4/1811 \text{ \AA}$ می‌باشد. مانند بسیاری از اکسیدهای فلزی دوتایی دیگر NiO اغلب دارای تناسب عنصری^۳ نیست یعنی نسبت Ni:O بصورت ۱:۱ نیست که با فرمول $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ نشان داده می‌شود بطوری که δ در محدوده ۰ تا 5×10^{-3} است. همان طور که δ کاهش می‌یابد اکسید نیکل از رنگ سیاه به رنگ

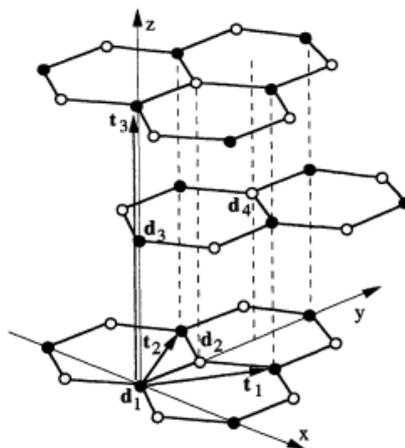
¹Nickel monoxide²Oxonickel³Stoichiometry

سبب آنست که نشان دهنده‌ی وجود تناسب عنصری در ماده می‌باشد تغییر می‌کند [۴, ۵]. این نکته قابل ذکر است که رنگ تیره اکسید نیکل را می‌توان به حضور یون‌های Ni^{3+} در شبکه نسبت داد که در نتیجه برهمکنش NiO با اکسیژن در لایه‌های اکسید نیکل ظاهر می‌شوند [۶].



شکل ۱-۱: ساختار مکعبی اکسید نیکل [۴].

اکسید نیکل با توجه به نوع روش لایه نشانی گاهی در فاز Ni_2O_3 که دارای ساختار ششگوشی^۱ است هم دیده شده که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۷].



شکل ۱-۲: ساختار ششگوشی اکسید نیکل [۸].

^۱ Hexagonal

۲-۱-۱ خواص فیزیکی

اکسید نیکل یک اکسید نیمرسانای شفاف با گاف نواری پهن و مستقیم $3/6$ تا 4 eV می‌باشد [۹-۱۲]. از جمله خواص فیزیکی این ماده می‌توان به چگالی اکسید نیکل در دمای اتاق $7/45$ g/cm³، ضریب شکست $2/18$ تا $2/8$ و نقطه ذوب آن به طور تقریبی 1955 °C اشاره کرد. در معرض قرار دادن طولانی مدت در دمای بالا اغلب ممکن است منجر به ورود ناخالصی به ماده شود در نتیجه موجب کاهش تناسب عنصری و افزایش تنش^۱ داخلی شود که بازپخت نمونه‌ها می‌تواند باعث بهبود ساختار بلوری ماده و کاهش تنش شود [۵]. همچنین این ماده به خاطر طیف عبوری بالا (پایین) در حالت بی‌رنگی (رنگی) و بازدهی رنگی بالا برای استفاده در وسایل الکتروکرمیکی مناسب است [۱۳].

۳-۱-۱ خواص الکتریکی

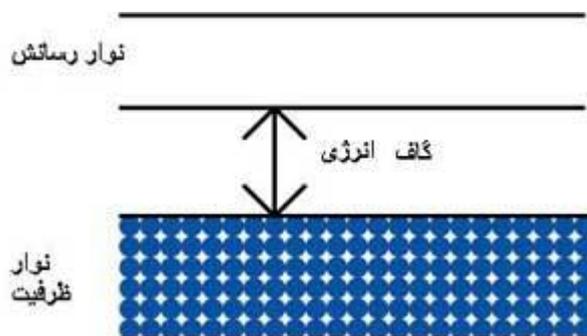
اکسید نیکل از جمله نیمرساناها با رسانندگی نوع p است که ساز و کار رسانندگی لایه‌ها به حضور تهی‌جاها یا اکسیژن درون شبکه‌ای لایه‌ها مرتبط می‌شوند. باید توجه داشت که خواص الکتریکی ماده به نسبت اتمی Ni/O وابسته است. اکسید نیکل خالص دارای مقاومت ویژه $\Omega \cdot \text{cm}$ 10^{13} - 10^3 در دمای اتاق است [۱۴, ۱۵]، هر چه نمونه به تناسب عنصری نزدیکتر شود ماده عایق‌تر می‌شود. این افزایش مقاومت به خاطر کاهش چگالی حفره‌هاست که در یک بلور خالص و کامل با گاف نواری پهن انتظار می‌رود [۵].

۲-۱ بلورهای نیمرسانا

نیمرساناها معمولاً بر اساس مقاومت ویژه الکتریکی که در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند طبقه‌بندی می‌شوند که مقاومت آنها بشدت به دما بستگی دارد. البته قابل ذکر است که بلورهای کامل و خالص اکثر نیمرساناها در صفر مطلق عایق هستند. یک نیمرسانای بسیار خالص رسانندگی ذاتی از

¹ Stress

خود نشان می دهد که متفاوت با نمونه هایی هستند که خلوص کمتری دارند. در این گونه نیم رساناها خواص الکتریکی در گستره دمای ذاتی توسط ناخالصی های بلور اساساً تغییر نمی کند. یک طرح نوار الکترونی که به رسانندگی ذاتی منجر می شود در شکل ۱-۳ نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۱-۳: طرح رسانندگی ذاتی در نیم رسانا [۱۶].

در صفر مطلق نوار رسانش خالی از نوار ظرفیت پر توسط گاف انرژی (E_g) جدا شده است. به منظور افزایش رسانندگی الکتریکی نیم رساناها در حالت کلی می توان ناخالصی و ناکاملی به بلور نیم رسانا اضافه کرد در این صورت خواص الکتریکی بلور نیم رسانا تغییر می کند. افزودن ناخالصی به یک نیم رسانا را "آلایش" می نامند. آلایش حالت های انرژی جدیدی در بین گاف نوار می تواند ایجاد کند، به طور کلی اتم های آلایش پذیرنده و یا بخشنده هستند.

از آنجایی که اکسید نیکل ماده ای با رسانندگی نوع p است لذا بهتر است از مواد یا ناخالصی هایی استفاده کرد که حفره ها (عامل رسانندگی) را افزایش دهند. نیکل عنصری دو ظرفیتی است که با از دست دادن دو الکترون به حالت پایدار می رسد در نتیجه با ایجاد حفره در NiO باعث رسانندگی می شود. از جمله عناصری که باعث افزایش حفره در اکسید نیکل می شوند می توان ناخالصی های تک ظرفیتی Cu و Li را نام برد که به عنوان پذیرنده شناخته می شوند زیرا این ناخالصی ها الکترون را از نوار ظرفیت اتم میزبان (Ni) پذیرفته و حفره ای به جای می گذارند تا پیوندهای کووالانسی خود را کامل کنند. وقتی اتم های پذیرنده یونیده می شوند حفره آزاد می کنند که

در اکسید نیکل باعث افزایش رسانندگی می‌شوند [۱۶].

۳-۱ لایه‌های نازک اکسید نیکل

همان طور که در بخش‌های قبل گفته شد اکسید نیکل جزو مهمترین نیمرساناهای شفاف با رسانندگی نوع p است، هر چقدر این ماده کمتر تناسب عنصری داشته باشد دارای رسانندگی بهتری خواهد بود که این امر به نوع روش لایه نشانی لایه‌های نازک اکسید نیکل و شرایط رشد مربوط می‌شود.

به منظور تهیه لایه‌های نازک اکسید نیکل می‌توان از روش‌های شیمیایی و فیزیکی مانند کندوپاش، لایه نشانی تبخیر حرارتی (CVD)، سل-ژل و اسپری پایرولیز استفاده کرد [۱۷-۱۹].

کاربردهای لایه نازک اکسید نیکل

اهمیت لایه نازک با توجه به کاربردهای وابسته در قطعات الکترونیک و اپتوالکترونیک در چند سال اخیر بی‌وقفه توسعه یافته است. از عوامل مؤثر در این مورد می‌توان به پیشرفت در کوچک شدن ابعاد تا حد نانومتری و در عین حال سرعت عمل بالا و هزینه تولید کم اشاره کرد [۲۰]. از جمله لایه‌های نازکی که امروزه مورد توجه قرار دارد می‌توان اکسید نیکل را نام برد.

امروزه لایه‌های نازک اکسید نیکل به خاطر پایداری اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی بالا و ارزان قیمت بودن این ماده بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۸، ۲۱، ۲۲]. از جمله کاربردهای این ماده می‌توان به اتصالات پیوندگاهی همگن^۱ p-n، حسگرهای گازی، پنجره‌های هوشمند و سلول خورشیدی حساس به رنگ اشاره کرد [۹، ۱۳، ۱۵، ۲۳].

یک شاخه جدید در تکنولوژی وسایل اپتوالکترونیک، الکترونیک شفاف^۲ نامیده می‌شود که یک ترکیب از دو نوع اکسید به کار رفته در پیوندگاه p-n رسانای شفاف است [۹]. اکسیدهای رسانای

¹Homojunction

²Transparent electronics

شفاف بطور همزمان دارای رسانندگی الکتریکی و عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی هستند. از جمله گزارش‌ها در این مورد می‌توان به $p\text{-NiO}_2/n\text{-ZnO}$ و $p\text{-CuAlO}_2/n\text{-ZnO:Al}$ اشاره کرد [۲۴]. نیمرساناهای نوع p از جمله موادی هستند که در این تکنولوژی کاربرد وسیعی دارند و از آنجایی که اکسید نیکل دارای گاف نواری پهن ($3.6\text{--}4\text{ eV}$) است گزینه مناسبی در این زمینه می‌باشد [۹]. این ماده همچنین به خاطر دمای ذوب بالا (1955°C) و پایداری شیمیایی بالا می‌تواند به عنوان حسگرهای گازی دما بالا به کار گرفته شود. از جمله گازهایی که توسط اکسید نیکل قابل آشکارسازی هستند می‌توان به H_2 ، NH_3 ، NO_2 ، CO و HCHO (CH_2O) اشاره کرد [۲۵-۲۸]. در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ (DSSC¹) از اکسید نیکل به عنوان الکتروود شفاف به خاطر شفافیت بالا استفاده می‌شود [۱۱].

۴-۱ خصوصیات فیزیکی لایه نازک تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۴-۱ بررسی اثر حجم محلول

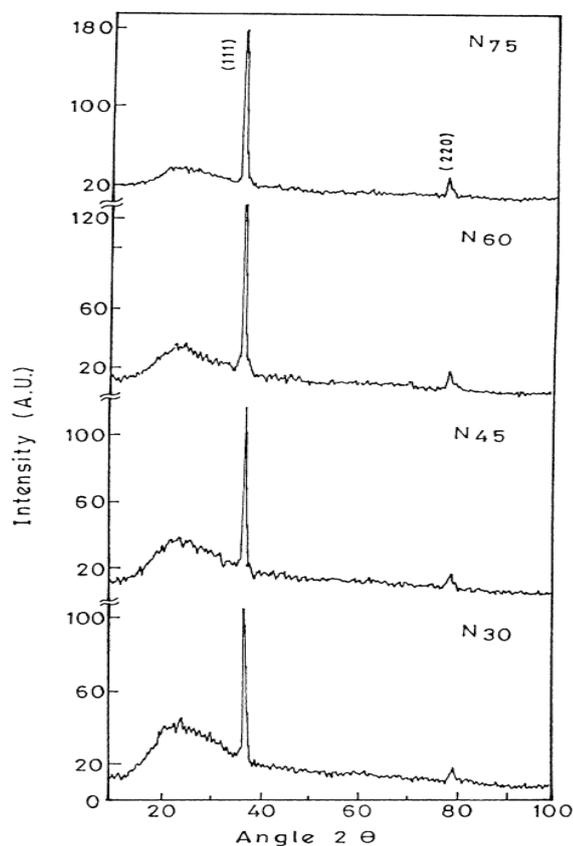
لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پایرولیز توسط گروه‌های مختلف و تحت شرایط متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر XRD (شکل ۱-۴) مربوط به لایه‌های نازک اکسید نیکل که توسط پی.اس پاتیل و همکاران [۲۹] از محلول آبی کلرید نیکل با غلظت 0.05 M ، آهنگ لایه نشانی 8 ml/min در دمای 350°C در حجم‌های 30 ، 45 ، 60 ، 75 ml (متناظر با نمونه‌های N_{30} ، N_{45} ، N_{60} ، N_{75}) بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده است، نشان دهنده‌ی بس‌بلوری بودن تمام نمونه‌ها با فاز مکعبی NiO است. قله اصلی XRD متناسب با صفحه (۱۱۱) است و یک قله ضعیف در جهت (۲۲۰) دیده می‌شود که بتدریج با افزایش در حجم لایه نشانی بهبود یافته است. همچنین هیچ فاز دیگری از اکسید نیکل مشاهده نمی‌شود که این خود نشان دهنده پایداری فاز NiO است که مستقل از حجم و ضخامت لایه‌هاست. در جدول ۱-۱ مشاهده می‌شود با افزایش حجم محلول ضخامت لایه‌ها از $0.28\text{ }\mu\text{m}$

¹Dye-sensitized solar cell

به $0.23 \mu\text{m}$ افزایش یافته است و با استفاده از رابطه شرر اندازه بلورک‌ها در محدوده ۱۴ تا ۱۷ nm بدست آمده است.

جدول ۱-۱: اثر حجم محلول بر ضخامت و خواص لایه‌های نازک اکسید نیکل [۲۹].

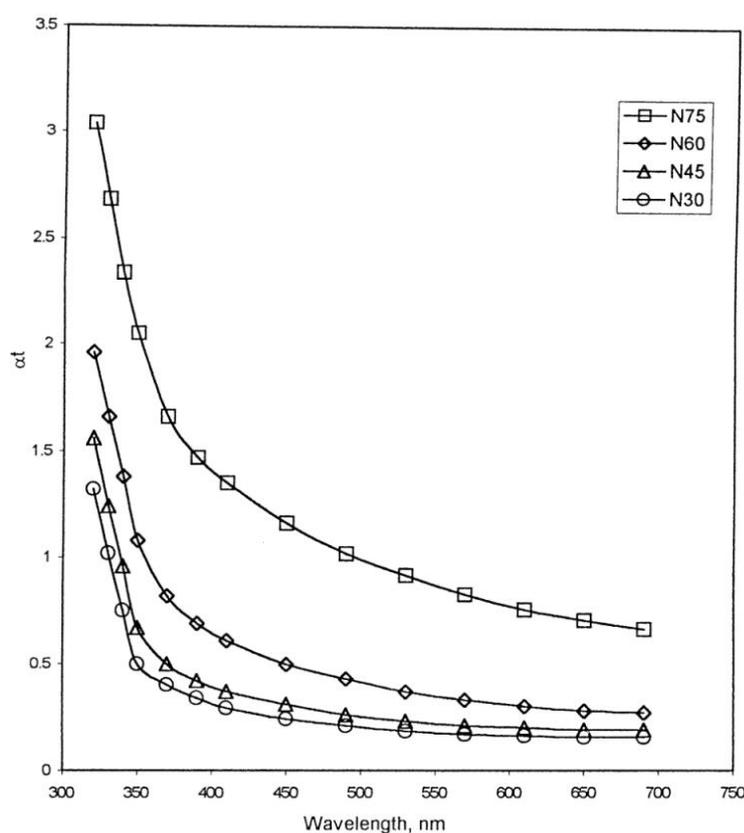
Serial no.	Volume of sprayed solution (ml)	Thickness (μm)	Grain size (nm)	Band-gap energy E_g (eV)	Electrical resistivity at 300 K ($\times 10^4 \Omega \text{ cm}$)	Thermoelectric power ($\mu\text{V/K}$)
1	30	0.028	14	3.58	1.0	101
2	45	0.048	14.5	3.55	1.9	89
3	60	0.10	15	3.49	3.0	85
4	75	0.23	17	3.40	9.0	76



شکل ۱-۴: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های متفاوت [۲۹].

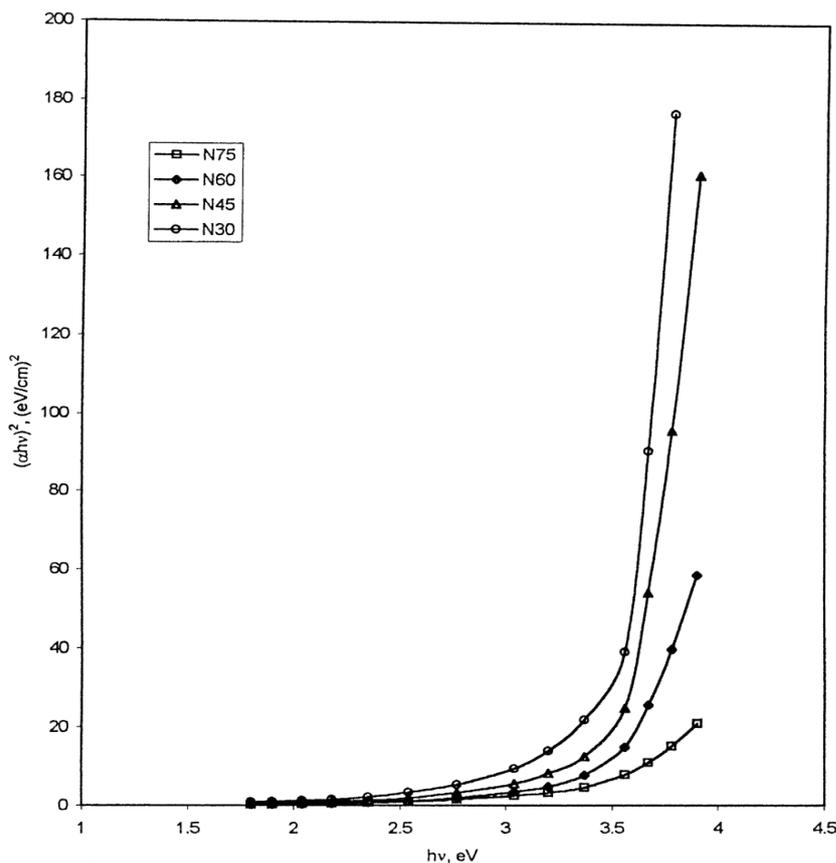
شکل ۱-۵ تغییرات جذب اپتیکی (αt) بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای لایه‌های با ضخامت‌های

متفاوت را نشان داده شده است. ضریب جذب برای تمام لایه ها از مرتبه 10^{-4} cm^{-1} است همچنین مشاهده می شود که ضریب جذب با کاهش انرژی فوتون کاهش می یابد. اکسید نیکل یک نیم رسانای با گاف نواری پهن است که هیچ جذبی را در ناحیه مرئی ندارد، اما لایه های NiO لایه نشانی شده توسط این گروه جذب در ناحیه مرئی را نشان می دهد که می توان با دو دلیل زیر آن را توجیه کرد: اولاً تناسب عنصری اصلی لایه ها NiO است و Ni_2O_3 به عنوان فاز اقلیت که توسط XRD آشکار نشده است. احتمال دوم تبدیل یون های Ni^{+2} به Ni^{+3} است که می تواند ناشی از انتقال بار باشد.



شکل ۱-۵: تغییرات جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای همه نمونه ها [۲۹].

شکل ۱-۶ منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ را برای لایه های NiO با حجم های متفاوت نشان می دهد. گاف نواری اپتیکی که از برون یابی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی به ازای $h\nu=0$ بدست می آید نشان دهنده کاهش گاف نواری از $3/58$ به $3/4$ eV با افزایش ضخامت لایه ها است همان گونه که در جدول ۱-۱ مشاهده می شود.

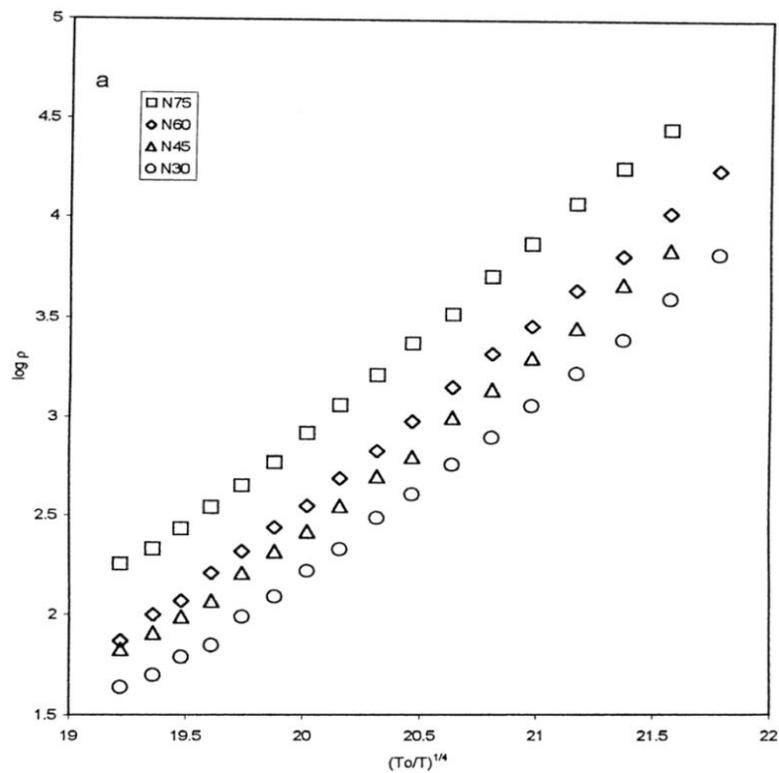


شکل ۱-۶: تغییرات گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های متفاوت [۲۹].

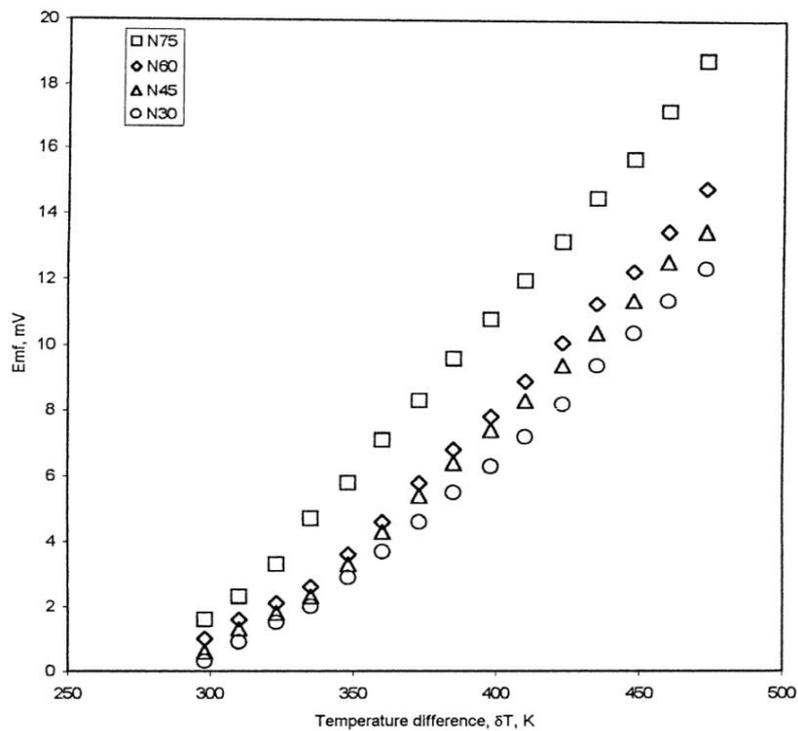
در این نمونه‌ها مقاومت ویژه الکتریکی اندازه‌گیری شده در دمای اتاق از $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ برای N_{30} تا $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ برای N_{75} متغیر بوده است (جدول ۱-۱). افزایش در مقاومت با افزایش در ضخامت به عدم تناسب عنصری لایه‌های NiO نسبت داده شده است. تغییرات مقاومت الکتریکی با دما برای لایه‌های اکسید نیکل در شکل ۱-۷ نشان داده شده است.

به منظور تحقیق در تشخیص نوع رسانندگی لایه‌ها از آزمایش اثر سبک استفاده شده است. این آزمایش نشانگر رسانندگی نوع p در تمامی نمونه‌ها بوده است. شکل ۱-۸ منحنی تغییرات توان ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما را نشان می‌دهد. توان ترموالکتریک با افزایش اختلاف دما افزایش می‌یابد که آن را به افزایش تحرک حامل‌ها و یا تراکم آنها نسبت داده‌اند. با افزایش ضخامت لایه‌ها توان ترموالکتریک همان‌طور که در جدول ۱-۱ مشاهده می‌شود تغییرات اندکی دارد که آن را به

تغییر ناچیز در اندازه دانه ها با افزایش ضخامت لایه ها نسبت داده اند.



شکل ۷-۱: تغییرات $\ln p$ بر حسب عکس دما [۲۹].

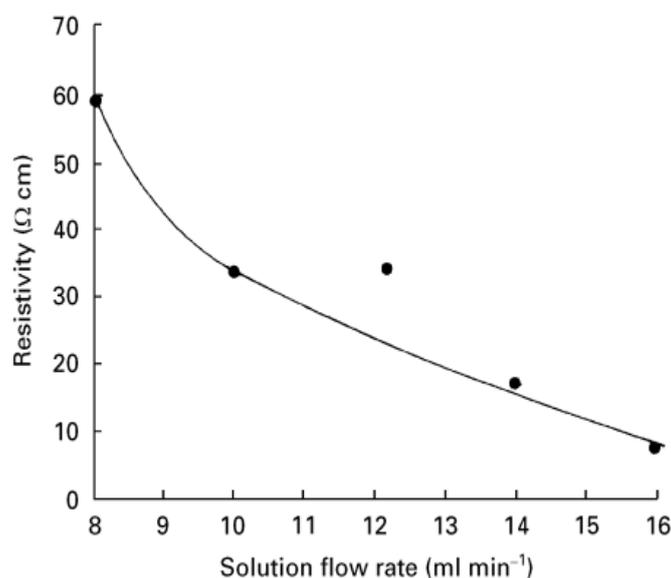


شکل ۸-۱: تغییرات emf بر حسب اختلاف دمایی (ضریب سیبک) [۲۹].

۱-۴-۲ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی

گروه‌های متعددی در زمینه بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسید نیکل کار کرده‌اند. از آن جمله می‌توان به نتایج پی. پسفراج و همکاران [۳۰]، همچنین رمرو و همکاران [۳۱] اشاره کرد که در ادامه به بررسی نتایج گزارش شده آنها می‌پردازیم.

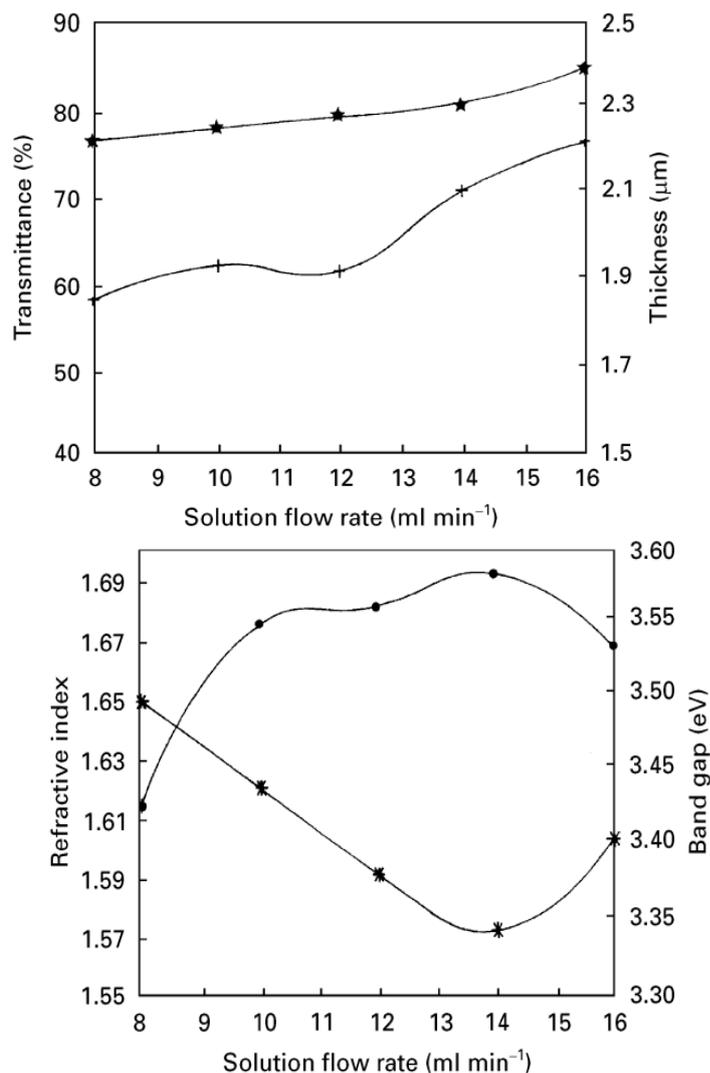
پی. پسفراج و همکاران [۳۰] به منظور بررسی اثر آهنگ لایه نشانی از محلول کلرید نیکل با آهنگ‌های لایه نشانی ۸ و ۱۶ ml/min با روش اسپری پیرولیزیز بر روی زیرلایه شیشه استفاده کرده‌اند. شکل ۱-۹ مقاومت ویژه لایه‌های اکسید نیکل رشد یافته با آهنگ‌های اسپری متفاوت را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست با افزایش آهنگ رشد مقاومت ویژه نمونه‌ها کاهش یافته که این کاهش را می‌توان به افزایش ضخامت نمونه‌ها نسبت داد.



شکل ۱-۹: تغییرات مقاومت ویژه لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت [۳۰].

شکل ۱-۱۰ طیف عبور، ضخامت لایه‌ها، ضریب شکست و گاف نواری را با آهنگ‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود طیف عبور تغییر زیادی با افزایش آهنگ لایه نشانی نداشته است همچنین دیده شده است که ضخامت در حدود ۲۰٪ با دو برابر شدن آهنگ لایه نشانی افزایش

یافته است. افزایش آهنگ لایه نشانی منجر به افزایش ضخامت شده است اما طیف عبور کمتر از ۱۰٪ تغییر کرده است. این تغییرات ناچیز در طیف عبور را به تغییرات کم ضریب شکست نسبت داده اند.



شکل ۱-۱۰: نمودار تغییرات طیف عبور (*), ضخامت (+), ضریب شکست (•) و گاف نواری (*) لایه های اکسید نیکل با آهنگ های متفاوت لایه نشانی [۳۰].

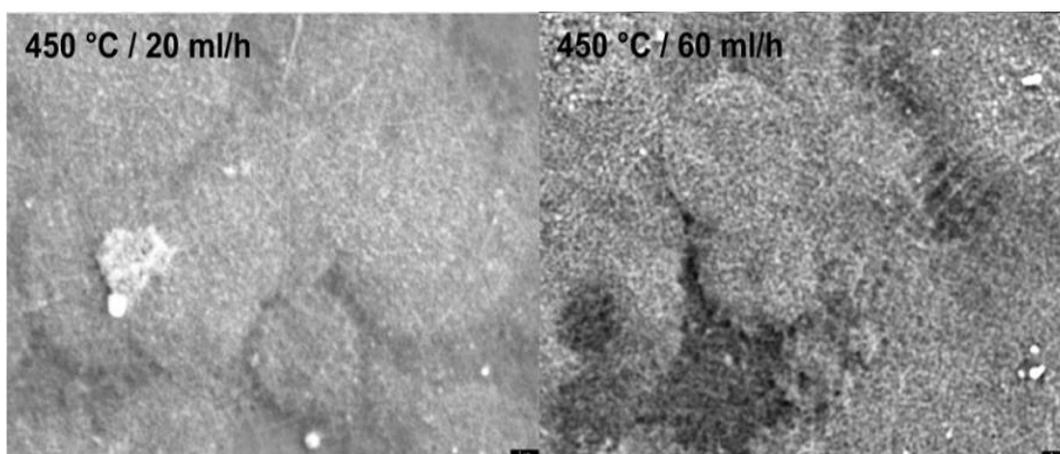
مررو و همکاران [۳۱] نیز به بررسی اثر آهنگ لایه نشانی پرداخته اند. آنها در کار خود از محلول آبی استات نیکل چهار آبه $(\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ با غلظت 0.02 M بر روی زیرلایه شیشه استفاده کرده اند. آهنگ لایه نشانی 20 ml/h و دمای زیرلایه 450°C و زمان لایه نشانی $7/5$ و 180 min در نظر گرفته شده است. از آنالیز XRD نمونه ها ملاحظه شده است که لایه ها دارای ساختار بلوری با

فاز مکعبی NiO بوده و در دو جهت ترجیحی (۱۱۱) و (۲۰۰) رشد یافته‌اند. نتایج مربوط به اندازه متوسط بلورک‌ها که با استفاده از رابطه شرر بدست آمده در جدول ۱-۲ نشان دهنده این است که اندازه بلورک‌ها با افزایش آهنگ لایه نشانی کوچکتر شده‌اند.

جدول ۱-۲: ثابت شبکه‌ها و اندازه متوسط بلورک‌ها در جهت ترجیحی (۱۱۱) [۳۱].

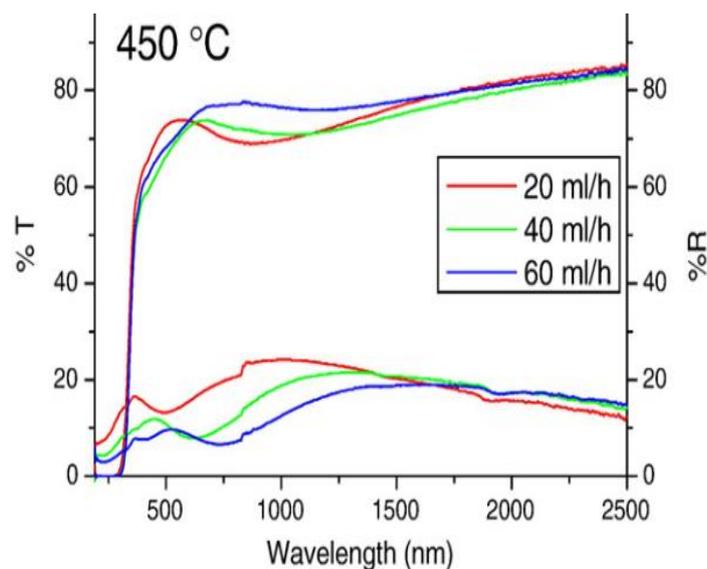
$T_{\text{substrate}}$ (°C)	Precursor solution flux (ml/h)	Lattice constant $a = b = c$ (Å)	Crystallite size (Å)
450	20	4.180	131
	60	4.182	92

تصاویر SEM (شکل ۱-۱۱) نمونه‌ها در مقیاس $1 \mu\text{m}$ نشان دهنده‌ی این است که با افزایش آهنگ لایه نشانی دانه‌ها به هم متصل شده و کره‌هایی با قطر 100 nm را بوجود آورده‌اند.



شکل ۱-۱۱: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت [۳۱].

طیف‌های عبور و بازتاب لایه‌های اکسید نیکل در شکل ۱-۱۲ نشان دهنده این است که با افزایش آهنگ لایه نشانی طیف عبوری لایه‌ها کاهش و بازتاب افزایش یافته است. که این امر را می‌توان به افزایش در ضخامت لایه‌ها ($80-170 \text{ nm}$) نسبت داد. بدنبال کاهش طیف عبور با افزایش آهنگ رشد گاف نواری از $4/2$ به $3/8 \text{ eV}$ کاهش می‌یابد.



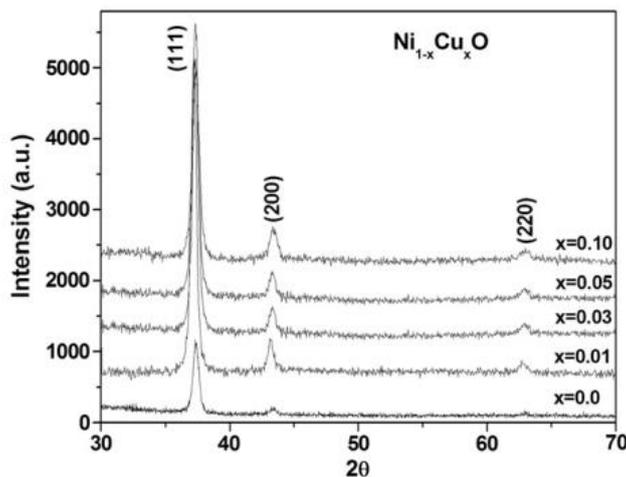
شکل ۱-۱۲: طیف عبور و بازتاب لایه های نازک اکسید نیکل با آهنگ های لایه نشانی متفاوت [۳۱].

۳-۴-۱ بررسی اثر آلاینش با مس

موقه و همکاران [۳۲] به بررسی اثر آلاینش لایه های اکسید نیکل با اتم های مس پرداخته اند. آنها برای ساخت لایه ها از کلرید مس دو آب $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ قابل حل در محلول NiCl_2 با درصدهای وزنی ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ استفاده کرده اند، بطوریکه آهنگ لایه نشانی 4 ml/min و فاصله افشانه تا زیرلایه 28 cm در نظر گرفته شده است.

شکل ۱-۱۳ الگوهای XRD لایه های تهیه شده را نشان می دهد. این نتایج بیانگر آن است که تمام نمونه ها دارای جهت گیری ترجیحی رشد (۱۱۱) در زاویه $37/2^\circ$ درجه بوده و دارای ساختاری با فاز مکعبی هستند. تحلیل داده های وابسته به XRD که در جدول ۱-۳ ارائه شده اند نشانگر کاهش اندازه بلورکها از $18/132 \text{ nm}$ تا $15/24 \text{ nm}$ با افزایش درصد آلاینش مس است.

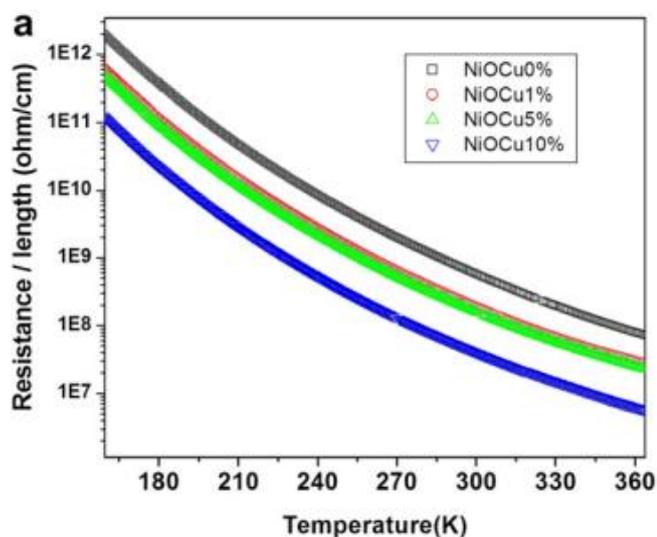
شکل ۱-۱۴ تغییرات مقاومت نمونه ها را در واحد طول در محدوده دمایی 100 K تا 400 K نشان می دهد. این نتایج بیانگر آن است که با افزایش دما برای همه نمونه ها مقاومت ویژه با افزایش آلاینش کاهش یافته است و کمترین مقاومت مربوط به نمونه ۱۰٪ مس آلاینش شده است.



شکل ۱-۱۳: الگوی XRD نمونه های آلیش شده با مس [۳۲].

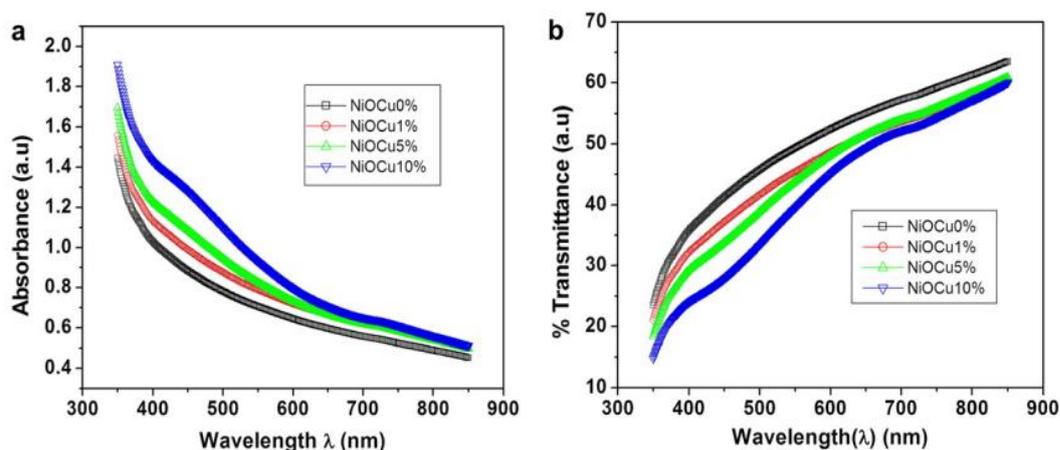
جدول ۱-۳: نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نمونه های آلیش یافته [۳۲].

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



شکل ۱-۱۴: نمودار تغییرات مقاومت در واحد طول بر حسب دما برای نمونه خالص اکسید نیکل و آلیش یافته با مس [۳۲].

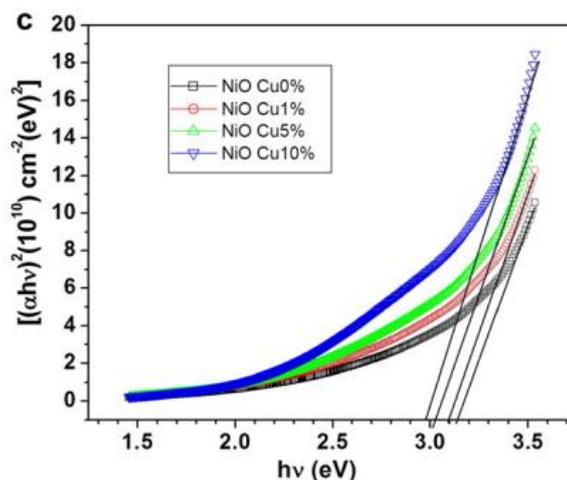
اندازه‌گیری خواص اپتیکی برای این نمونه‌ها با استفاده از طیف نگاری نوری^۱ انجام شده است (شکل ۱-۱۵). این نتایج نشان‌دهنده این است که با آرایش نمونه‌ها جذب افزایش و عبور کاهش می‌یابد. این تغییرات به بزرگ شدن اندازه دانه (۱۹۸-۱۱۶ nm) با افزایش آرایش نسبت داده شده است.



شکل ۱-۱۵: نمودارهای (a) طیف جذب و (b) طیف عبور نمونه‌های خالص اکسید نیکل و آرایش یافته با مس [۳۲].

با تحلیل داده‌های اپتیکی در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی از داده‌ها در انرژی‌های بالا گاف نواری لایه‌ها تعیین شده‌اند (شکل ۱-۱۶). با توجه به مقادیر بدست آمده مشاهده می‌شود که گاف نواری نمونه‌ها از $3/2$ به $2/96$ eV کاهش یافته است که با نتایج بدست آمده از مقاومت نمونه‌ها سازگار است.

^۱UV-Visible



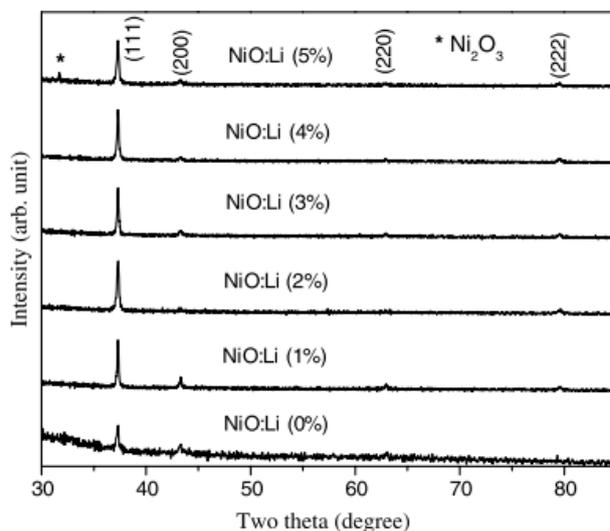
شکل ۱-۱۶: نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های با درصد های وزنی متفاوت مس [۳۲].

۴-۴-۱ بررسی اثر آلاینش با لیتیم

از گزارش های نسبت داده شده وابسته به خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک اکسید نیکل آلاینش یافته با لیتیم به روش اسپری پیرولیز می توان به گروه هایی از جمله گروه جوزف و همکاران [۱۵] و حسن عظیمی و همکاران [۳۳] اشاره کرد.

گروه جوزف و همکاران [۱۵] برای اسپری از محلول نیترات نیکل شش آب و کلرید لیتیم (wt% ۵-۰) که در ۱۰۰ ml آب دوبار یونیزه شده و ۳ ml اسید کلرید (HCl) تهیه شده بود استفاده کرده اند. آنها دمای زیر لایه را 500°C و زمان لایه نشانی را ۶/۲۵ min که به صورت پالسی بوده است در نظر گرفته اند. شکل ۱-۱۷ طیف های XRD لایه های NiO خالص و آلاینش یافته با Li را نشان می دهد. نتایج XRD نمونه ها نشانگر فاز بلوری NiO برای تمامی نمونه ها بوده که در جهت ترجیحی (۱۱۱) رشد پیدا کرده و با افزایش آلاینش شدت آن بیشتر شده است. همچنین با افزایش آلاینش فاز ثانوی Ni_2O_3 با ساختار ششگوشی نمایان شده است. برای تمام نمونه ها ثابت شبکه $4/177 \text{ \AA}$ بدست آمده است. این موضوع می تواند ناشی از این حقیقت باشد که شعاع یونی Li^+ ($0/68 \text{ \AA}$) در مقایسه با شعاع یونی Ni^{2+} ($0/69 \text{ \AA}$) چندان تفاوت نداشته و ملاحظه می شود که با افزایش میزان آلاینش تغییری در

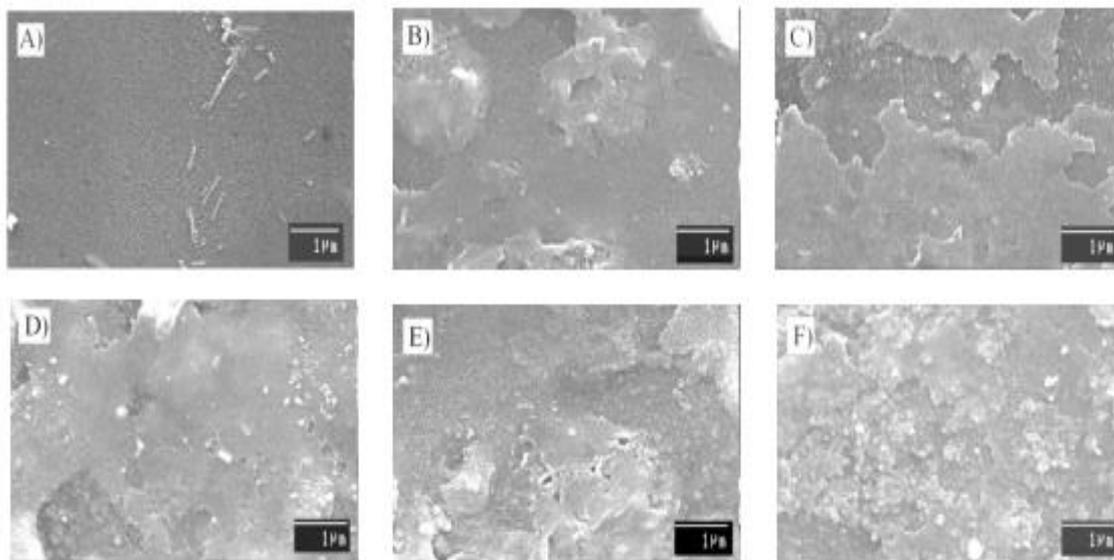
ثابت شبکه ماده ایجاد نشده است. این گروه کوچکترین اندازه بلورک را با استفاده از رابطه شرر برای نمونه ۲ wt% آلیش یافته پیدا کرده‌اند که برابر ۳۱ nm می‌باشد.



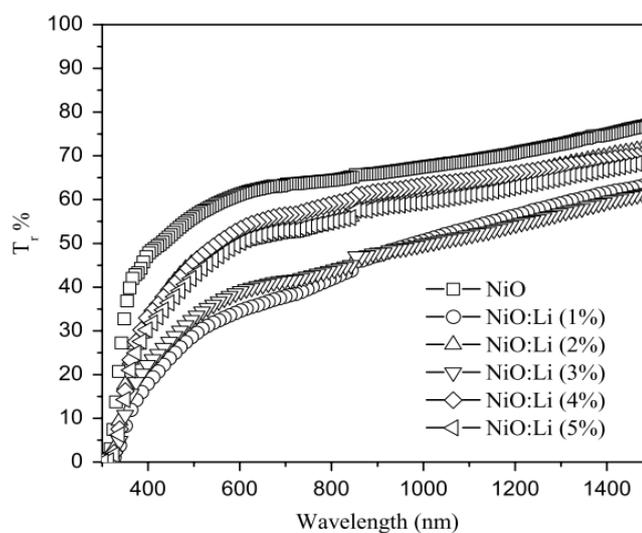
شکل ۱-۱۷: طیف‌های XRD لایه‌های NiO آلیش یافته با Li (۵-۰ wt%) نشان دهنده رشد در جهت ترجیحی (۱۱۱) [۱۵].

تصاویر SEM گرفته شده از نمونه‌ها (شکل (A-F) ۱-۱۸) نشان دهنده آن است که نمونه خالص دارای سطحی صاف و یکنواخت می‌باشد (شکل A ۱-۱۸). با آلیش نمونه‌ها سطح لایه زیر و منفذدار شده و نمونه‌ها به شکل لایه‌هایی بر روی هم و شبه جزیره‌هایی رشد پیدا کرده‌اند. این نتایج نشانگر آن است که آلیش نمونه‌ها با Li سبب ایجاد سوراخ‌ها و شبه جزیره‌هایی در ساختار NiO می‌شود که منجر به ساختارهای با تخلخل‌های میانی می‌گردد (شکل‌های (B-F) ۱-۱۸).

طیف عبوری لایه‌ها حاکی از آن است که نمونه‌ها دارای عبور ۶۰٪ در ناحیه مرئی و ۷۰٪ و ۷۵٪ برای نواحی فرورسرخ (IR) و بالاتر از آن هستند که در شکل ۱-۱۹ ملاحظه می‌شود. همانطور که از تصاویر SEM (شکل A ۱-۱۸) دیده شد نمونه خالص دارای سطحی صاف بود در نتیجه زبری سطح کاهش یافته و طیف عبوری در بالاترین حد خود است. از آنجایی که آلیش با Li باعث ورود تخلخل می‌گردد در نتیجه شاهد کاهش طیف عبور هستیم.



شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نمونه های خالص (A) و آلیش یافته با لیتیم (B-F) (۱-۵ wt.%) [۱۵].

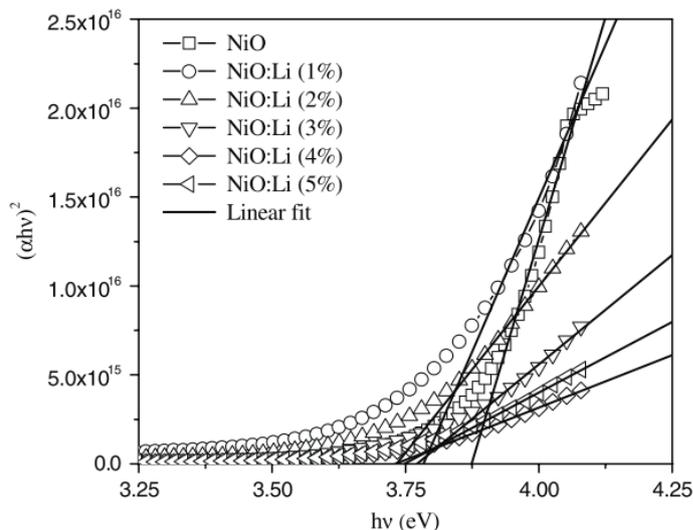


شکل ۱-۱۹: طیف عبوری NiO آلیش یافته با Li (۰-۵ wt.%) [۱۵].

این محققین گاف نواری مستقیم نمونه ها را از برون یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و قطع

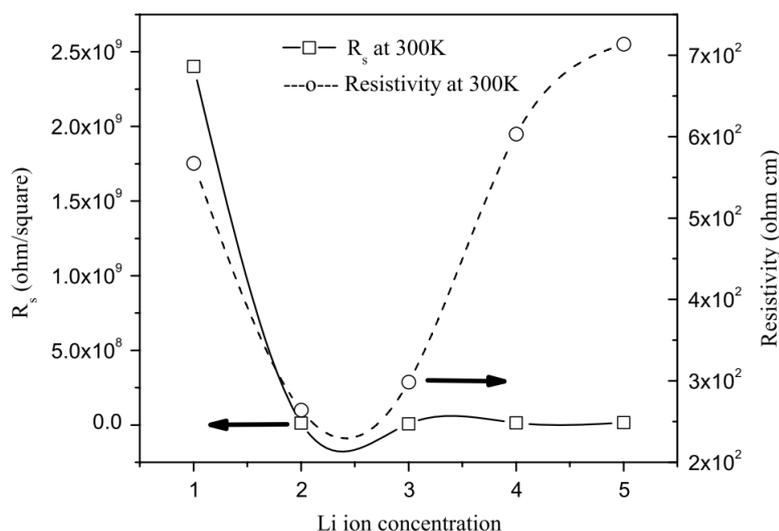
محور افقی در $h\nu=0$ بدست آورده اند (شکل ۱-۲۰) که کوچکترین گاف نواری را برای نمونه ۲ wt%

آلیش یافته که برابر با ۳/۶۹ eV بدست آورده اند.



شکل ۲۰-۱: گاف نواری مستقیم نمونه های NiO خالص و آلیش یافته با Li (۵-۱ wt%) [۱۵].

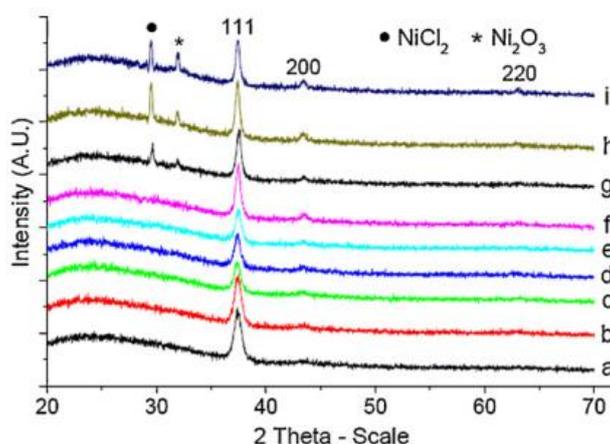
مقاومت ورقه ای^۱ (R_s) نمونه ها به روش چهار پایانه ای تعیین شده است. شکل ۲۲-۱ تغییرات مقاومت ویژه و مقاومت ورقه ای را بر حسب غلظت های متفاوت Li در دمای اتاق نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با آلیش نمونه ها از مقاومت آنها کاسته می شود بطوریکه در ۲ درصد بیشترین کاهش دیده می شود و از آن پس کاهش به آرامی پیش می رود که آن را به پراکندگی حامل های بار توسط یون های Li بر روی مرزدانه ها یا حضور Ni_2O_3 نسبت داده اند.



شکل ۲۱-۱: تغییرات مقاومت ورقه ای و ویژه NiO آلیش یافته با Li (۵-۰ wt%) در دمای اتاق [۱۵].

^۱Sheet resistance

همچنین عظیمی و همکاران [۳۳] از محلول نیترات نیکل با غلظت ۰/۱ M و کلرید لیتیم با نسبت اتمی ۰-۱۰۰ at% برای آرایش لایه‌های اکسید نیکل استفاده کرده‌اند. آنها نمونه‌ها را به روش اسپری پایرولیزیز در دمای ۴۵۰ °C بر روی زیر لایه شیشه تهیه کرده‌اند. با توجه به الگوهای XRD نمونه‌ها (شکل ۱-۲۲) دیده شده است که تمام نمونه‌ها به صورت بس‌بلوری در جهت ترجیحی (۱۱۱) با فاز مکعبی NiO رشد یافته‌اند. بیشترین شدت متعلق به نمونه ۵۰٪ آرایش یافته با لیتیم است. همچنین دیده شده است که با افزایش میزان آرایش فازهای NiCl₂ و Ni₂O₃ نیز ظاهر شده‌اند.



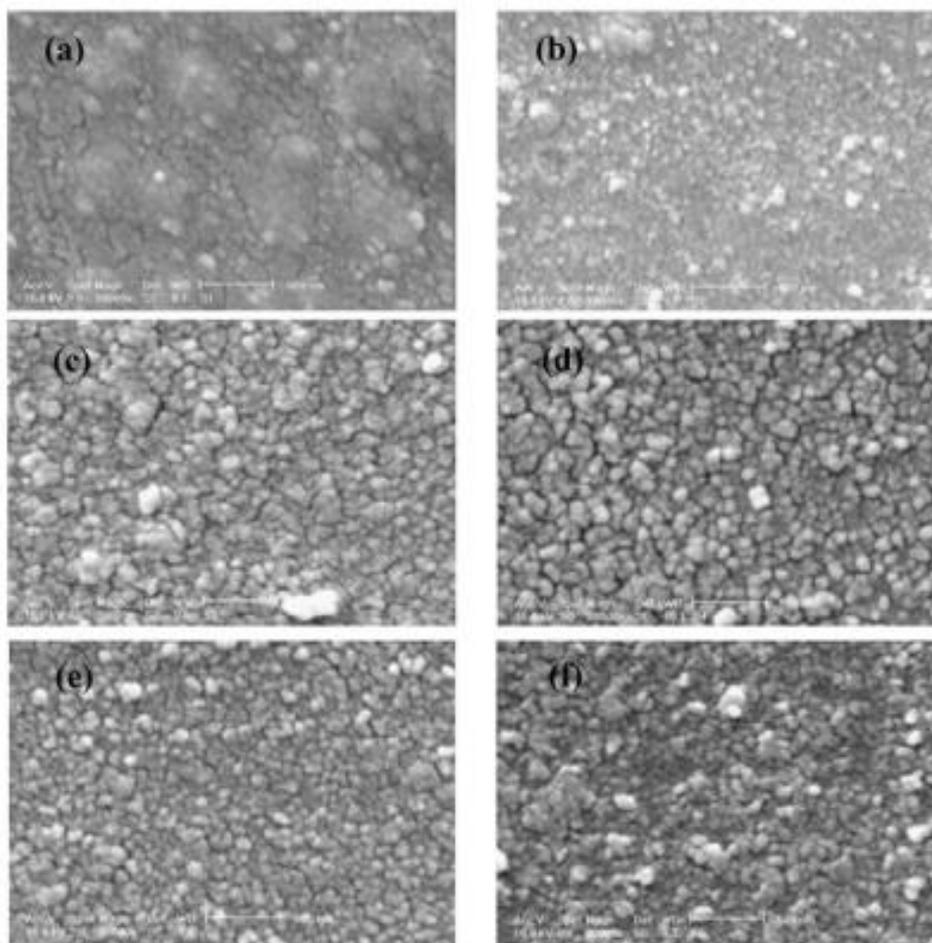
شکل ۱-۲۲: طیف‌های XRD لایه‌های: (a) خالص، (b) NiO:Li (۱۰ at%)، (c) NiO:Li (۲۰ at%)، (d) NiO:Li (۳۰ at%)، (e) NiO:Li (۴۰ at%)، (f) NiO:Li (۵۰ at%)، (g) NiO:Li (۶۰ at%)، (h) NiO:Li (۸۰ at%)، (i) [۳۳]NiO:Li (۱۰۰ at%).

پارامترهای XRD و متوسط اندازه دانه‌ها در جدول ۱-۴ نشان می‌دهد که متوسط اندازه دانه‌ها با افزایش میزان آرایش بزرگ شده‌اند.

جدول ۱-۴: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) [۳۳].

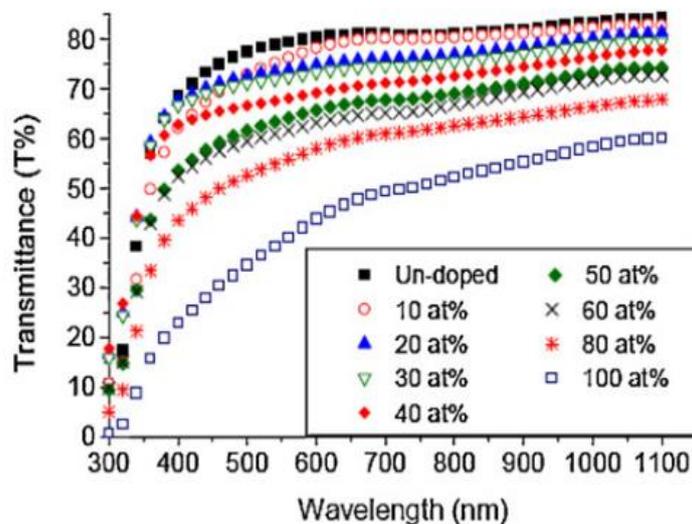
Sample	2θ (°)	Lattice distance (Å)	FWHM (°)	Mean grain size (nm)
Un-doped NiO	37.40	2.403	0.787	11.35
NiO:Li (10 at%)	37.50	2.396	0.674	13.17
NiO:Li (20 at%)	37.36	2.405	0.655	13.68
NiO:Li (30 at%)	37.46	2.399	0.621	14.32
NiO:Li (40 at%)	37.44	2.400	0.575	15.49
NiO:Li (50 at%)	37.52	2.395	0.496	17.88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

شکل ۱-۲۳ تصاویر SEM نمونه های خالص و آرایش یافته را نشان می دهد، همان طور که دیده می شود نمونه خالص دارای سطحی نسبتاً صاف است و با آرایش سطح نمونه ها متخلخل شده است.

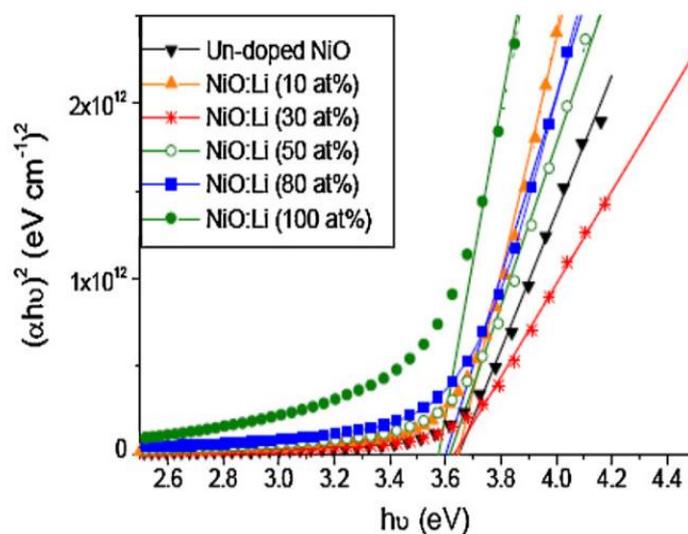


شکل ۱-۲۳: تصاویر SEM نمونه خالص (a) و (b) NiO:Li (۱۰ at%)، (c) NiO:Li (۲۰ at%)، (d) NiO:Li (۳۰ at%)، (e) NiO:Li (۴۰ at%)، (f) NiO:Li (۵۰ at%) [۳۳].

همان طور که در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است طیف عبور نمونه های آرایش یافته با لیتیم از ۸۰٪ به ۵۰٪ کاهش یافته است که به افزایش ضخامت نمونه ها (۱۸۷-۲۱۹ nm) نسبت داده شده است. همچنین گاف نواری لایه ها از ۳/۶۴ به ۳/۵۸ eV کاهش یافته است که می تواند ناشی از بزرگ شدن اندازه دانه باشد که در جدول ۱-۴ دیده می شود (شکل ۱-۲۵).



شکل ۲۴-۱: طیف عبور اپتیکی نمونه خالص و آلیش یافته با لیتیم (۰-۱۰۰ at%) [۳۳].



شکل ۲۵-۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های خالص و آلیش یافته با لیتیم [۳۳].

۲ فصل دوم

معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

مقدمه

یکی از قسمت‌های مهم در هر کار تجربی بدست آوردن داده‌هایی از نمونه‌های ساخته شده و آنالیز آنها است که با استفاده از آنها بتوان ارتباطی بین پارامترهای تجربی و خواص بدست آمده از لایه‌های نازک برقرار کرد. در این مسیر از وسایلی به منظور مشخصه‌یابی لایه‌های نازک استفاده می‌شود که شناخت نحوه کار آنها در بدست آوردن داده‌ها و تحلیل آنها می‌تواند مفید باشد. به همین منظور بنا داریم در این فصل به معرفی روش‌هایی که در مطالعه نمونه‌های خود به کار گرفته‌ایم از جمله میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی^۱، پراش پرتو ایکس^۲، طیف نگاری نوری و ضریب سبک بپردازیم.

۱-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی

اساس کار این میکروسکوپ ایجاد تصویری با بزرگنمایی بالا با استفاده از باریکه الکترون به جای نور است که این باریکه الکترون توسط یک تفنگ الکترونی تولید می‌شود که در بالای میکروسکوپ قرار دارد. باریکه الکترون در میان میدان الکترومغناطیسی قوی و لنزها مسیر عمودی را طی می‌کند و در نهایت کانونی شده و به نمونه برخورد می‌کند. با برخورد باریکه الکترون، الکترون‌های ثانوی و الکترون‌های بازگشتی تولید می‌شوند که با آشکارسازی آنها بترتیب اطلاعاتی در مورد توپوگرافی سطح و ترکیب شیمیایی ماده بدست می‌آوریم [۳۴، ۳۵]. در شکل ۱-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که در این تحقیق استفاده شده است دیده می‌شود. نمونه‌هایی که در دستگاه گذاشته می‌شود باید از رسانندگی قابل قبولی برخوردار باشند به همین منظور سطح نمونه‌هایی که رسانندگی پایینی دارند، اکسید نیکل هم از جمله این مواد است، با لایه نازکی از طلا و کربن پوشانده می‌شود.

¹ Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM)

² X-ray diffraction (XRD)



شکل ۱-۲: دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) دانشگاه تهران.

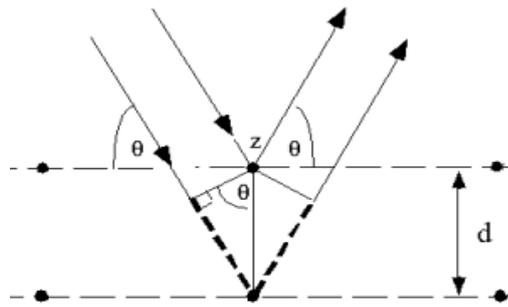
۲-۲ پراش پرتو ایکس

فیزیکدان انگلیسی سر ویلیام براگ و پسرش سر ویلیام لورنس در سال ۱۹۱۳ از پراش پرتو X برای مطالعه ساختاری بلورها استفاده کردند. زمانی که صفحات اتمی بلور تحت تابش باریکه اشعه X قرار می گیرند با یکدیگر برهمکنش می کنند در نتیجه تداخل سازنده یا ویرانگر دارند. در صورتی که تداخل سازنده باشد با استفاده از فرمول براگ می توان فاصله بین صفحات را بدست آورد [۳۶, ۳۷]:

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

که d فاصله بین صفحات، θ زاویه برخورد پرتو تابشی به صفحات اتمی، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو X است (شکل ۲-۲).

از طیف پراش پرتو ایکس همچنین می توان اندازه بلورکها (D) را با استفاده از رابطه شرر، ثابت شبکه (a)، کرنش (ε)، چگالی دررفتگی در واحد حجم بلور (δ) و جهت گیری رشد بلور را بدست آورد. در شکل ۲-۳ نمونه دستگاهی که برای آنالیز نمونه ها استفاده شد دیده می شود.



شکل ۲-۲: بازتاب اشعه ایکس برای تعیین فاصله بین صفحات [۳۶].



شکل ۲-۳: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان.

در این دستگاه پرتوی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 0.154 nm به نمونه‌هایی که قابلیت چرخش در محدوده $2\theta = 10-70$ را دارند برخورد می‌کند در نتیجه با داشتن اطلاعاتی مثل β که پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف شدت ماکزیمم، θ زاویه پراش براگ و λ طول موج پرتو ایکس، می‌توان موارد ذکر شده را بترتیب با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه کرد:

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

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (3-2)$$

به طوری که d فاصله بین صفحات و (h, k, l) اندیس‌های میلر، جهت‌گیری بلور را نشان می‌دهند، هستند [۳۷].

کمیت کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف XRD نمونه‌ها بدست می‌آید با رابطه (۴-۲) و چگالی در رفتگی (δ) که به عنوان طول خطوط در رفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۵-۲) بدست می‌آید که در آن D اندازه بلورک‌هاست.

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (4-2)$$

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

۳-۲ ضخامت سنجی نمونه‌ها

یکی از مهم‌ترین پارامترهای لایه نازک ضخامت است، برای اندازه‌گیری ضخامت روش‌های مختلفی وجود دارد. به طور مثال اگر جرم در واحد سطح اندازه‌گیری شود چنین ضخامتی را ضخامت جرمی می‌گویند [۲۰]. در این پروژه تحقیقاتی برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک (شکل ۴-۲) استفاده شده است. برای تعیین ضخامت، قبل از اسپری بر روی نمونه‌ها شیشه را طوری قرار می‌دهیم که حدود یک چهارم سطح زیرلایه را بپوشاند، بعد از اسپری که شیشه را برداریم نمونه دارای یک قسمت لایه‌نشانی شده و یک قسمت زیرلایه است که با یک پله این دو قسمت از هم جدا شده‌اند. در نتیجه با قرار دادن نوک پروب بر روی نمونه می‌توان با حرکت دادن آن به اندازه حدود ۴ mm که شامل حرکت بر روی سطح لایه‌نشانی و زیرلایه است اختلاف ارتفاع را اندازه‌گیری کرده، این داده‌ها با استفاده از نرم افزار دستگاه آنالیز شده و در نهایت ضخامت نمونه‌ها با

دقت ۲۰ nm داده می شود.



شکل ۲-۴: دستگاه اندازه گیری ضخامت سطحی لایه ها دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۴ طیف نگاری عبور و بازتاب اپتیکی

از جمله مشخصات اپتیکی لایه های نازک مطالعه طیف های عبوری و بازتابی نمونه ها است که با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است، بدست می آیند. این دستگاه شامل دو جایگاه نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و زیر لایه (شاهد) می باشد که دستگاه بعد از پردازش داده ها ضریب عبور اپتیکی نمونه را از طیف عبوری نمونه شاهد کم کرده و در نهایت بر حسب طول موج طیف عبوری را محاسبه می کند. گستره طول موج طیف نگاری دستگاه ۳۰۰-۱۱۰۰ می باشد. با استفاده از این داده ها می توان اطلاعاتی در رابطه با ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها بدست آورد.



شکل ۲-۵: دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۴-۱ ضریب جذب

با برخورد پرتو الکترومغناطیسی به جسم، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب پیدا می کند و بخشی از آن هم توسط جسم جذب می شود که مقدار جذب به بزرگی ضریب جذب جسم بستگی دارد. ضریب جذب نمونه ها معمولاً با استفاده از قانون لامبرت محاسبه می شود [۱۵]:

$$\alpha = (-1/t) \ln(T) \quad (۲-۶)$$

بطوریکه T ضریب عبوری و t ضخامت نمونه هاست.

۲-۴-۲ گاف نواری

هنگامی که فوتونی با انرژی $h\nu$ به ماده ای فرود می آید و چنانچه این انرژی برابر یا بیشتر از گاف نواری ماده باشد فوتون فرودی جذب شده و انرژی آن صرف برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می شود. گاف نواری نمونه با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ و تقاطع آن با محور انرژی با استفاده از فرمول زیر بدست می آید [۱۴, ۳۱, ۳۸]:

$$(\alpha h\nu)^m = A (h\nu - E_g) \quad (۲-۷)$$

که در آن $m=2$ بیانگر نیمرسانای با گاف نواری مستقیم و $m=0.5$ مربوط به نیمرسانای با گاف نواری غیرمستقیم، E_g انرژی گاف نواری، α ضریب جذب و $h\nu$ انرژی فوتون می باشد.

۲-۵ خواص الکتریکی

برای بدست آوردن مقاومت سطحی نمونه ها می توان از دستگاه الکتروانباش با مشخصه یابی $I-V$ استفاده کرد. نمونه های الکتروگذار شده را می توان در مداری به دستگاه متصل نمود و با دادن ولتاژ مشخصی که توسط دستگاه قابل تنظیم است جریان عبوری از نمونه ها را بدست آورد. با رسم نمودار I بر حسب V و اندازه گیری عکس شیب نمودار می توان مقاومت سطحی (R_s) نمونه ها را محاسبه کرد. برای مقاومت ویژه (ρ) نمونه ها می توان از رابطه زیر استفاده کرد [۳۸]:

$$\rho = R_s \times t$$

(۸-۲)

که در آن t ضخامت نمونه است.

۶-۲ خواص ترموالکتریک (اثر سبیک^۱)

در سال ۱۸۲۱ توماس جان سبیک فیزیکدان اثر ترموالکتریک را کشف کرد. او پی برد چنانچه یک قطعه فلز تحت گرادیان دمایی قرار داشته باشد یک اختلاف پتانسیل الکتریکی تولید می‌شود، که امروزه به نام توان ترموالکتریک^۲ نامیده می‌شود [۳۹, ۴۰]. ضریب سبیک که با نماد S نشان داده می‌شود که به اختلاف دمای دو سر ماده و خواص فیزیکی ماده وابسته است. در حقیقت توان ترموالکتریک یک ولتاژ القایی در پاسخ به اختلاف دمایی ایجاد شده در ماده است. در اثر اختلاف دمایی در ماده حامل‌های بار متحرک از قسمت گرم به قسمت سرد حرکت می‌کنند، این جدایی بار میدان الکتریکی تولید می‌کند. هر چه تفاوت دما بیشتر باشد حامل‌های بار بیشتری در قسمت سرد جمع می‌شوند که منجر به افزایش ولتاژ ترموالکتریک می‌گردد. این فرایند توسط رابطه زیر بیان می‌شود:

$$= S \nabla T \vec{E} \quad (۲-۱)$$

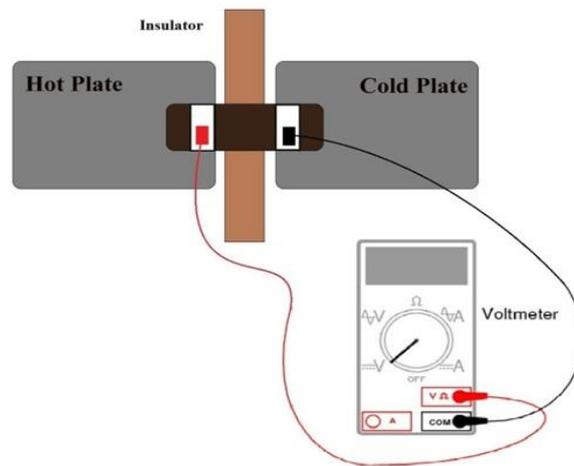
نیمرساناها به خاطر ساختار نواریشان و ایجاد حامل بار اضافی (الکترون یا حفره) بر اثر آرایش، ضریب سبیک بزرگی دارند. علامت سبیک مشخص کننده نوع حامل‌های بار در ماده است. در مواد با رسانندگی نوع p که حامل اکثریت آنها حفره‌ها هستند گرادیان دمایی و میدان الکتریکی تولید شده هم جهت بوده و در نتیجه S مثبت است این در حالی است که برای مواد با رسانندگی نوع n (حامل اکثریت الکترون‌ها) S منفی است زیرا میدان الکتریکی و گرادیان دمایی در جهت‌های متفاوت با یکدیگر هستند [۴۱]

¹ Seebeck effect

² Thermoelectric power

طرح شماتیک قرار گرفتن نمونه ها و گرفتن ولتاژ با استفاده از روش سبیک در شکل ۶-۲

مشاهده می شود.



شکل ۶-۲: طرح شماتیک گرفتن ولتاژ با استفاده از روش اثر سبیک.

۳ فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک اکسید مسکلی به

روش اسپری پیلو لیز

مقدمه

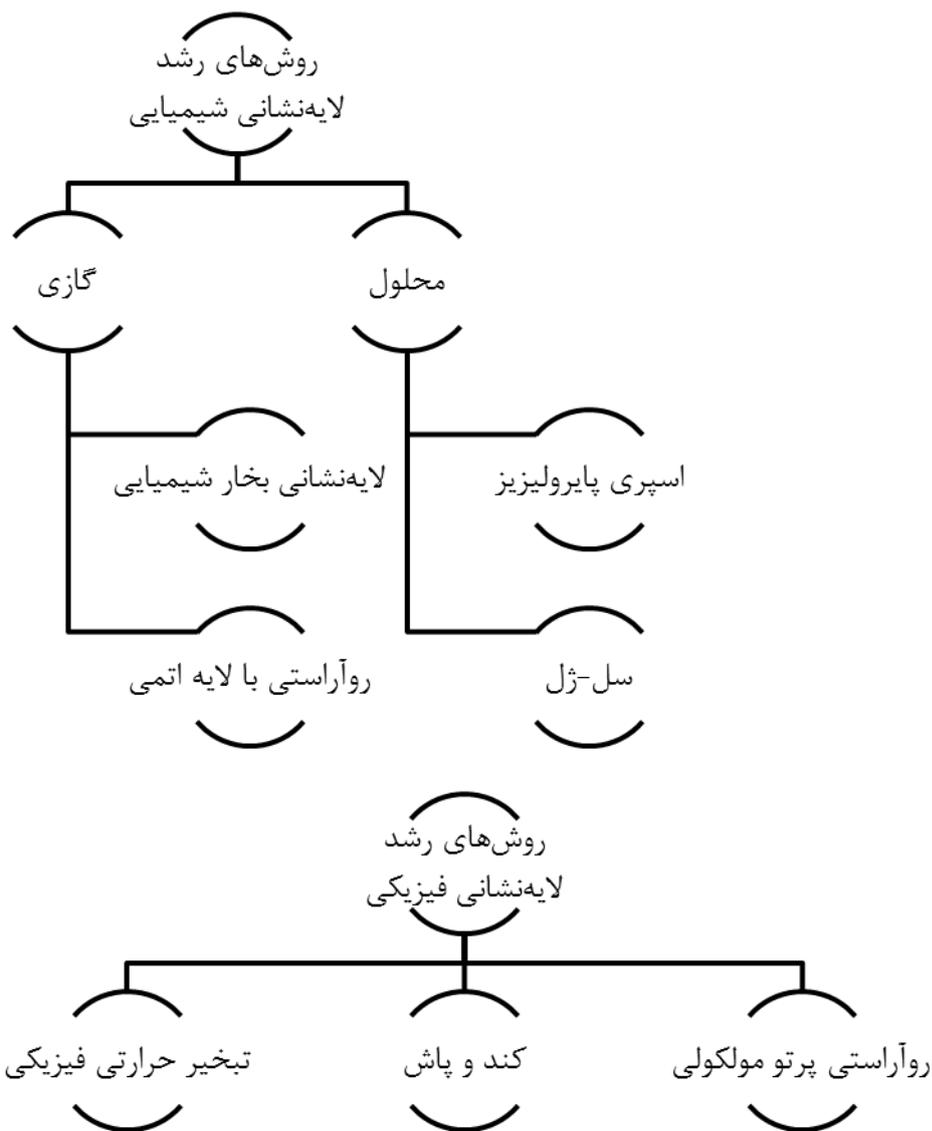
نوع روش رشد و تغییر پارامترهای مختلف در هر یک از روش‌های رشد لایه‌ها بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی سطح نمونه‌ها مؤثر است. در این فصل ابتدا به معرفی انواع روش‌های رشد و سپس بطور خاص روش اسپری پایرولیز می‌پردازیم.

۳-۱ روش‌های رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل

روش‌های تهیه لایه‌های نازک به طور کلی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند به طوری که روش شیمیایی خود به دو دسته فاز گازی و محلول طبقه‌بندی می‌شود (شکل ۳-۱)، که هر کدام از آنها دارای معایب و مزایایی هستند [۲۸]. از جمله روش‌های فیزیکی و شیمیایی می‌توان به تبخیر حرارتی، کندو پاش و اسپری پایرولیز اشاره کرد که از مزایای آن می‌توان به ساده بودن، ارزان قیمت بودن و امکان لایه نشانی در سطح وسیع اشاره کرد. اما عدم کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی از معایب این روش‌ها محسوب می‌شود. از آنجا که لایه‌های بررسی شده در این پایان نامه به روش اسپری پایرولیز بوده است در ادامه به معرفی این دستگاه و عوامل مؤثر بر لایه نشانی در این روش می‌پردازیم.

۳-۲ دستگاه اسپری پایرولیز

در روش اسپری برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می‌شود که تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطوح مختلف رسانا و نارسانا اسپری می‌شود. شکل ۳-۲ قسمت‌های مختلف دستگاه لایه نشانی اسپری استفاده شده برای ساخت لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. این دستگاه شامل اجزا گوناگون که قابلیت تنظیم دارند، می‌باشد که عبارتند از: دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش نازل، سرعت چرخش گرمکن زیرلایه، فشار گاز حامل و فاصله زیرلایه از نازل. محلول مورد استفاده برای اسپری توسط کمپرسور هوای خشک به ازای فشار معین از استوانه بالایی نازل خارج شده و بر روی زیرلایه اسپری می‌شود. به علت دمای بالای زیرلایه محلول



شکل ۳-۱: روش های رشد فیزیکی و شیمیایی.

اسپری، به علت تجزیه حرارتی بر روی زیرلایه رسوب می کند. لازم به توجه است که قبل از اسپری باید دهانه نازل دستگاه را توسط الکل تمیز کرد، همچنین برای جلوگیری از رسوب محلولی در داخل نازل بهتر است بعد از هر بار اسپری نازل را با مقداری آب مقطر و الکل شستشو داد.



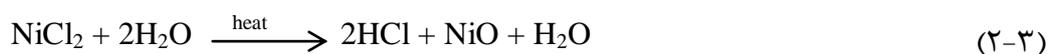
شکل ۳-۲: دستگاه اسپری (Spray Coating System.S.C.S.806) استفاده شده برای تهیه لایه ها اکسید نیکل در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۲-۱ آماده سازی زیر لایه

به منظور لایه نشانی لایه های نازک باید ابتدا زیر لایه ها را به خوبی تمیز کرد. برای تمیز کردن زیر لایه (در اینجا شیشه) ابتدا آنها را با آب و مایع ظرفشویی شسته و سپس در آب مقطر قرار می دهیم. بعد از آن زیر لایه ها را با مخلوط استون و الکل در دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۶ دقیقه گذاشته و در نهایت با آب مقطر شستشو می دهیم.

۳-۲-۲ آماده سازی محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها

برای تهیه لایه های نازک اکسید نیکل از محلول کلرید نیکل شش آبه که در آب دو بار یونیزه شده حل شده و یک محلول شفاف که مناسب برای اسپری است را بدست می دهد، استفاده شده است. انتظار می رود با انجام اسپری محلول کلرید نیکل و تجزیه حرارتی آن اکسید نیکل طبق روابط زیر بر روی زیر لایه تولید شود [۴۲، ۴۳]:

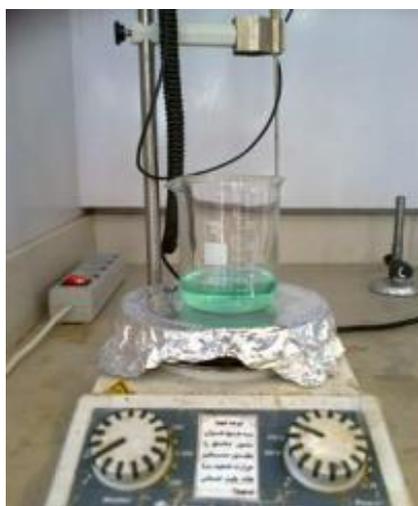


قابل ذکر است که در رابطه (۱-۳) هیدروکسید نیکل ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) در دمای بالاتر از 250°C به NiO و بخار آب تجزیه می شود.

در شکل ۳-۳ محلول کلرید نیکل شفاف قابل استفاده برای اسپری مشاهده می شود. برای آماده سازی محلول با مولاریته معین ابتدا باید جرم ماده اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار از ۱/۱۸۸۵ گرم پودر کلرید نیکل استفاده شد که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$50 \text{ ml} \times (0.1 \text{ mol} / 1000 \text{ ml}) \times (237.70 \text{ gr/mol}) = 1.1885 \text{ gr}$$

در این پایان نامه از حجم های متفاوت استفاده شده است که برای تعیین جرم مورد نیاز مطابق فرمول فوق استفاده شده است.



شکل ۳-۳: محلول کلرید نیکل شفاف برای لایه نشانی.

۳-۲-۳ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی عوامل مختلفی بر خواص فیزیکی و الکتریکی لایه های اکسید نیکل پرداخته ایم که عبارتند از:

- الف) اثر حجم محلول: ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی لیتر، موضوع مورد مطالعه در بخش ۴-۱.
- ب) اثر آهنگ لایه نشانی: ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه، موضوع مورد مطالعه در بخش ۴-۲.
- ج) دمای بازپخت: ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت، موضوع مورد مطالعه بخش ۴-۲-۱.
- د) اثر آلایش با کلرید مس و کلرید لیتیم با درصدهای وزنی: ۰، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪، موضوع مورد مطالعه در بخش های ۴-۳ و ۴-۴.

لازم به ذکر است که پارامترهای زیر همواره ثابت در نظر گرفته شده اند:

- ۱- فاصله بین افشانه و زیرلایه: ۳۵ cm
- ۲- دمای زیرلایه: ۴۵۰ °C
- ۳- مولاریته: ۰/۱ M
- ۴- فشار گاز حامل (هوا): ۱/۵ bar
- ۵- سرعت دوران صفحه داغ: ۱۵ دور بر دقیقه

۴ فصل چهارم

نتایج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص

ساختاری، اپتیک و الکتریکی لایه نازک نانوساختار اکسید

سکین

مقدمه

از آنجایی که مطالعه مشخصات ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های نازک اهمیت زیادی دارند، این تحقیق به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز پرداخته‌ایم. پارامترهای مورد بررسی ما در این تحقیق شامل مطالعه اثر حجم (بخش ۱-۴)، آهنگ لایه نشانی (بخش ۲-۴)، بازپخت لایه‌های نازک (بخش ۱-۲-۴) و تأثیر آلایش لایه‌ها با اتم‌های مس (بخش ۳-۴) و لیتیم (بخش ۴-۴) بر خواص فیزیکی اکسید نیکل می‌باشد که بترتیب در ادامه به آنها می‌پردازیم.

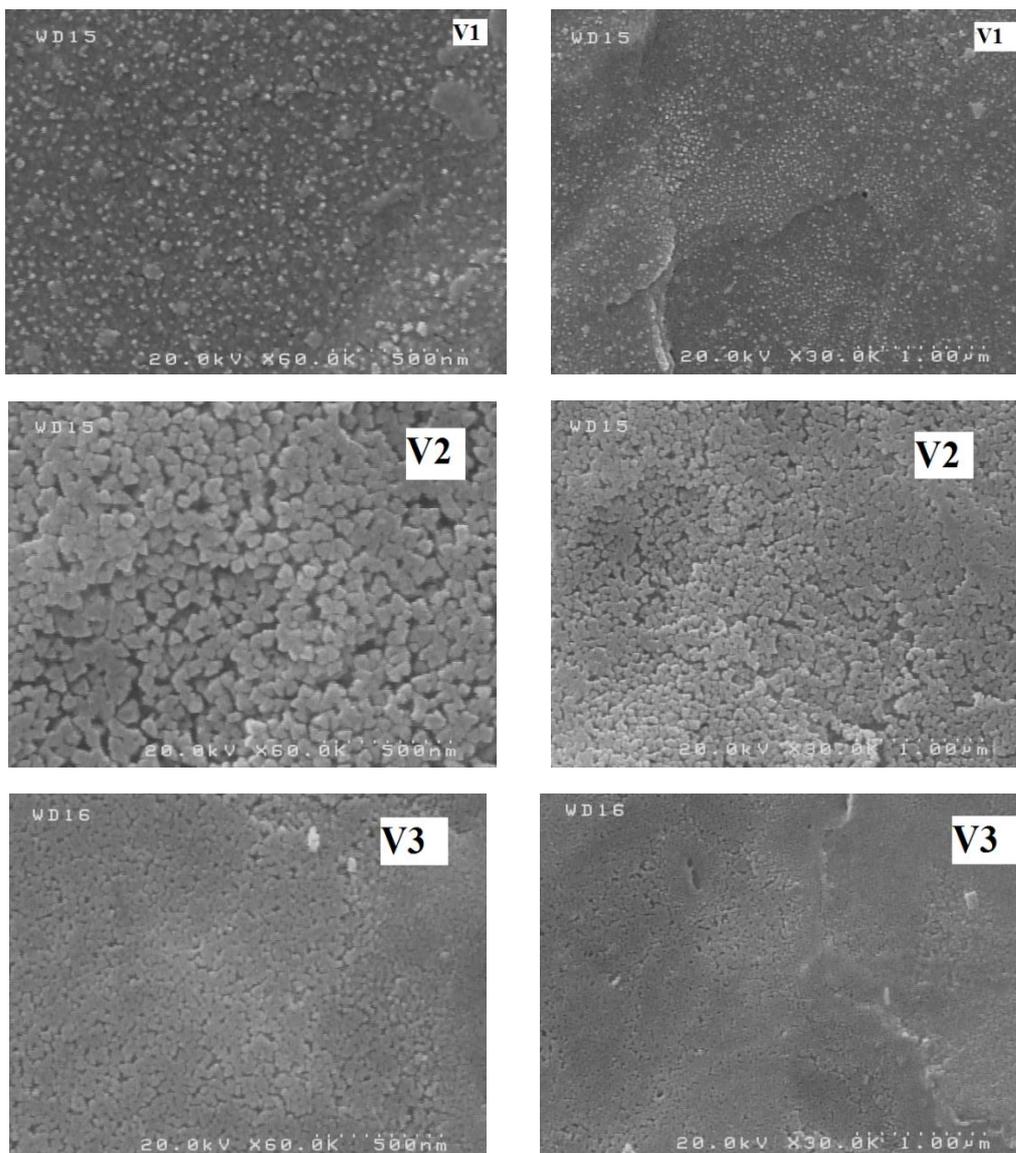
۱-۴ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

با توجه به جزئیات آزمایشگاهی که در بخش ۳-۲-۳ آمده است به مطالعه خواص فیزیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسید نیکل که در حجم‌های ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ml (به ترتیب نمونه‌های V1، V2 و V3) و با آهنگ لایه نشانی ۱۵ ml/min تهیه شده‌اند می‌پردازیم. این بررسی خواص شامل مطالعه مورفولوژی سطح لایه با استفاده از تصاویر SEM، ساختار نمونه‌ها توسط طیف XRD، مشخصات نوری آنها از طریق طیف‌های عبور، بازتاب، جذب و گاف نواری و مشخصات الکتریکی می‌باشد.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها از تصاویر SEM آنها استفاده شد. شکل ۱-۴ تصاویر بدست آمده از نمونه‌های V1، V2 و V3 در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست نمونه‌های V1 و V2 دارای ریزساختارهایی بترتیب با ابعاد حدود ۲۰ و ۵۰ nm بوده و با افزایش بیشتر حجم محلول اسپری شده نمونه V3 تا حد زیادی به صورت سطحی تخت و صاف رشد یافته است. همچنین ضخامت نمونه‌ها از ۱۹۰ به ۲۰۰ و ۲۱۰ nm با افزایش حجم محلول افزایش یافت. این تغییرات در شکل‌گیری لایه اکسید نیکل می‌تواند منشأ تغییرات خواص فیزیکی لایه‌ها باشد

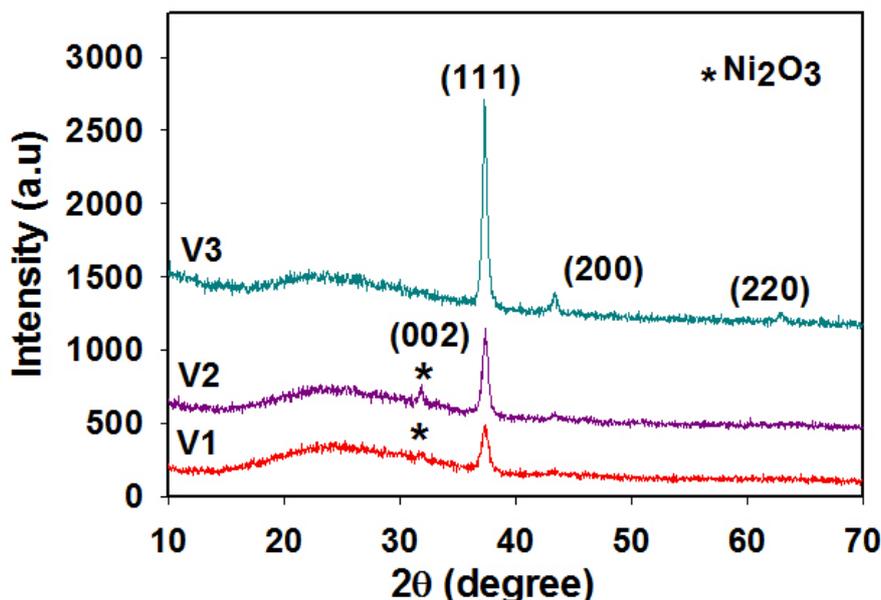
که در بخش های بعدی به آنها می پردازیم.



شکل ۴-۱: مورفولوژی سطح نمونه های اکسید نیکل خالص با حجم های متفاوت ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ml.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۴-۲ طیف های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. طیف های XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه به صورت بس بلوری در ساختار مکعبی با ثابت شبکه $4/176 \text{ \AA}$ در جهت ترجیحی (۱۱۱) با زاویه براگ (۲θ) برابر با $37/32$ درجه رشد یافته اند.



شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های NiO خالص در حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.

همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش حجم محلول به ۵۰ ml، شدت نسبی قله ترجیحی (۱۱۱) افزایش یافته و همچنین فاز ثانوی Ni_2O_3 با ساختار ششگوشی با جهت‌گیری (۰۰۲) در موقعیت زاویه‌ای $31/84^\circ$ درجه ناپدید شده است، که می‌تواند نشانه بهبود کیفیت بلوری لایه‌ها باشد [۳۸]. با تحلیل این داده‌ها و استفاده از رابطه شرر (معادله ۲-۲) می‌توان ابعاد بلورک‌ها وابسته به جهت ترجیحی (۱۱۱) را محاسبه کرد. نتایج این محاسبات در جدول ۴-۱ آورده شده است. ملاحظه می‌شود که در نمونه‌های مورد بررسی ابعاد بلورک‌ها با افزایش حجم محلول از $12/8$ nm به $18/5$ nm افزایش یافته است. که این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه‌ها و بهبود کیفیت بلوری لایه باشد. همچنین مقادیر فاصله بین صفحات بلوری (d) با استفاده از فرمول (۲-۱) نشانگر آن است که مقادیر آن تا حد زیادی مستقل از حجم محلول است. این موضوع با توجه به کوچک بودن تأثیر فاز اضافی تشکیل شده امری قابل انتظار است.

جدول ۴-۱: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌ها وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های اکسید نیکل با حجم‌های متفاوت V1 (۲۰)، V2 (۳۰) و V3 (۵۰) ml.

نمونه	D (nm)	d (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	t (nm)
V1	۱۲/۸	۰/۲۴۰۶	۲/۷۲	۶/۰۷۵	۱۹۰
V2	۱۴/۶	۰/۲۴۰۵	۲/۳۸	۴/۶۹۷	۲۰۰
V3	۱۸/۵	۰/۲۴۰۷	۱/۸۷	۲/۹۲	۲۱۰

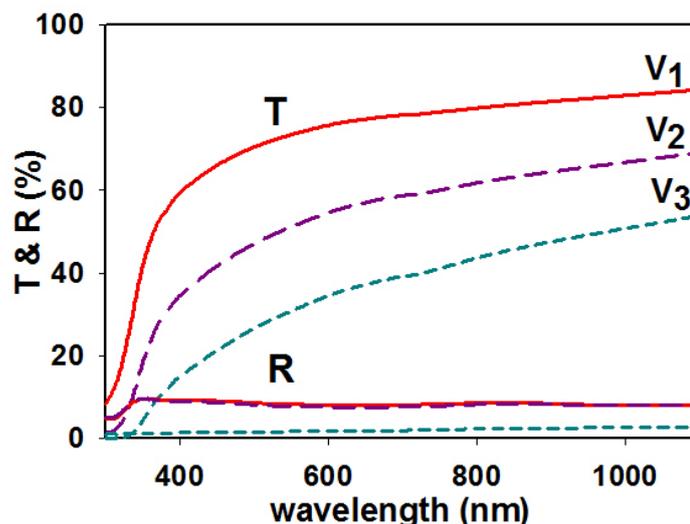
از بررسی داده‌های XRD همچنین ملاحظه می‌شود که مقادیر مربوط به میزان کرنش (رابطه ۲-۴) و چگالی دررفتگی‌ها (رابطه ۲-۵) (ستون‌های چهارم و پنجم جدول ۴-۱) با افزایش حجم محلول اسپری میزان ناآراستی‌های بلوری در نمونه‌ها رو به کاهش گذارده‌اند که می‌تواند همراه با بزرگتر شدن ابعاد بلورک‌ها نشانگر بهبود کیفیت بلوری لایه‌ها باشد.

ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

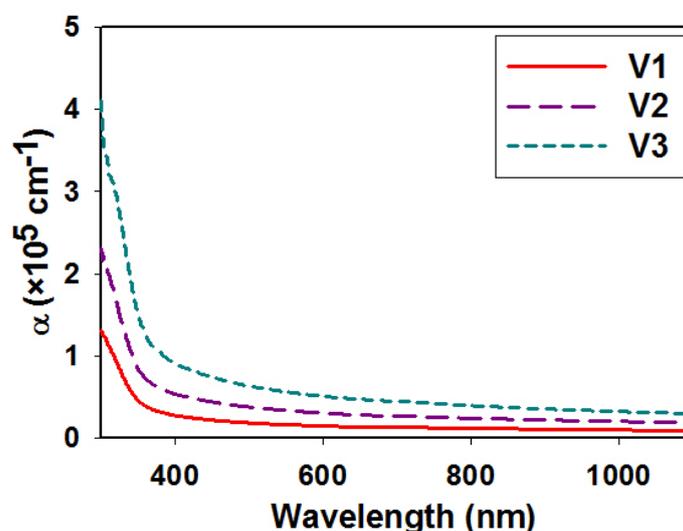
طیف‌های عبوری و بازتاب نمونه‌ها که با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری بدست آمده است در شکل ۴-۳ نشان داده شده‌اند. مطابق داده‌های تجربی ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول طیف عبوری لایه‌ها در ناحیه مرئی (بازه ۴۰۰ تا ۷۰۰ nm) از حدود ۷۰٪ به ۳۰٪ کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند متأثر از افزایش ضخامت در لایه‌های مورد مطالعه و همچنین خواص فلز-گونی لایه‌ها که در بخش بعد (خواص الکتریکی لایه‌ها) به آن پرداخته‌ایم، باشد.

با استفاده از طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها و ضخامت لایه‌ها و همچنین استفاده از قانون لامبرت

(فرمول ۲-۶) ضرایب جذب (α) لایه‌ها بدست می‌آید (شکل ۴-۴).



شکل ۳-۴: طیف عبور و بازتاب لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص برای نمونه‌های با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) V3.

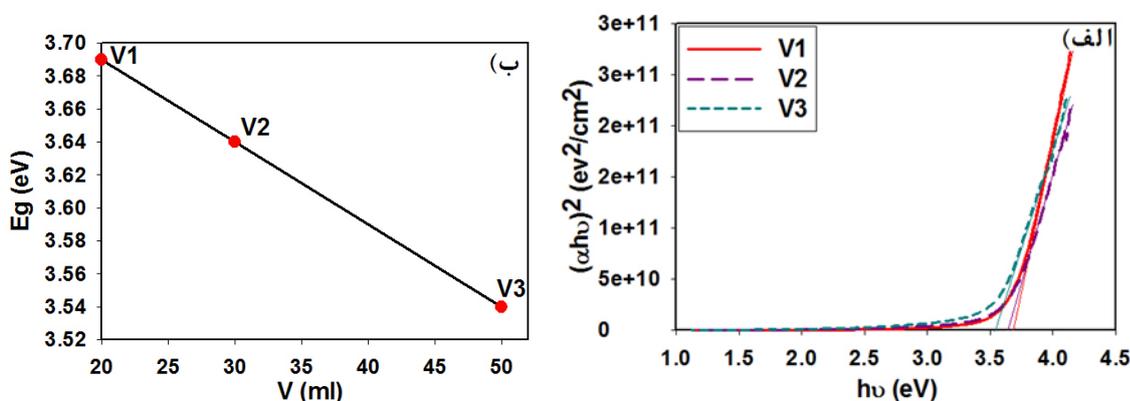


شکل ۴-۴: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های رشد یافته اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) V3.

همانطور که دیده می‌شود در طول موج‌های کوتاه وابسته به ناحیه فرابنفش، نمونه‌ها به ویژه نمونه V3، از جذب بالایی برخوردار هستند. این بدان معنی است که انرژی فوتون‌های فرودی در این ناحیه برابر یا بیشتر از گاف نواری ماده می‌باشد، چنانچه پیداست با افزایش طول موج، انرژی فوتون‌های فرودی کاهش یافته ($E_{ph} < E_g$) و در نتیجه ضریب جذب لایه‌ها نیز کاهش یافته است.

نحوه این تغییرات با نتایج گزارش شده توسط پی.اس پاتیل و همکاران [۲۹] که در شکل ۱-۵ نشان داده شده بود، سازگار است.

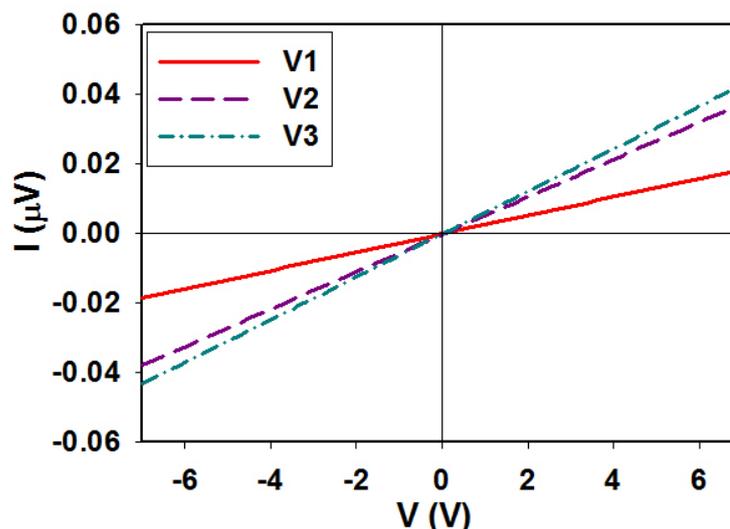
برای تعیین گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از معادله (۲-۷) و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین موقعیت محل تقاطع خط برون‌یابی شده در ناحیه انرژی بالا با محور افقی استفاده کرده‌ایم. نتایج این بررسی در شکل ۴-۵ (الف) و مقادیر وابسته به گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها در شکل ۴-۵ (ب) نشان داده شده‌اند. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری لایه‌ها از $3/69$ eV به $3/54$ eV کاهش یافته‌اند. این کاهش می‌تواند با توجه به تغییرات افزایشی ابعاد بلورک‌ها و کاهش اثر محدودیت کوانتومی در نانوساختارهای این نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۵: الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب حجم محلول‌های متفاوت V1 (۲۰)، V2 (۳۰) و V3 (۵۰) ml.

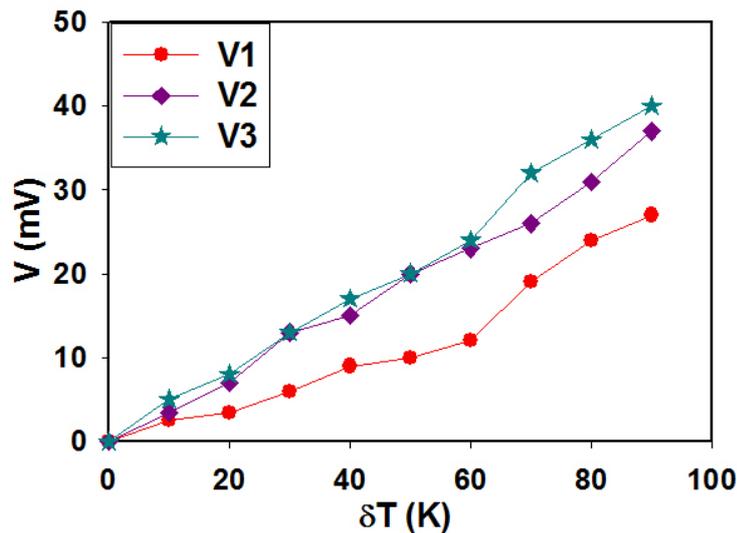
د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌ها

شکل ۴-۶ نمودار I-V نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول مقاومت نمونه‌ها از مقدار 353 به 190 و سپس $160 \text{ M}\Omega/\square$ کاهش یافته است. به کمک معادله (۲-۸) می‌توان مقاومت ویژه لایه‌ها را بدست آورد، که بترتیب عبارت خواهند بود از:



شکل ۴-۶: نمودار I-V نمونه‌های اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت V1 (۲۰)، V2 (۳۰) و V3 (۵۰) ml.

شکل ۴-۶: نمودار I-V نمونه‌های اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت V1 (۲۰)، V2 (۳۰) و V3 (۵۰) ml. چنانچه گزارش شده است [۴۵, ۴۴] رسانندگی الکتریکی لایه‌های نازک اکسید نیکل می‌تواند به تهی‌جا‌های اکسیژن یا Ni^{2+} (حفره‌ها) و نیز تحرک حامل‌ها بستگی داشته باشد. در این مورد با توجه به نتایج وابسته به الگوی XRD نمونه‌ها و بزرگی اندازه بلورک‌ها که با افزایش حجم محلول روندی افزایش داشته‌اند می‌تواند متأثر از کاهش میزان پراکندگی حامل‌ها و به دنبال آن کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌های باشد. به منظور تحقیق در مشخصه‌یابی نوع حامل‌های اکثریت در نمونه‌ها آزمایش ترموالکتریک (شکل ۴-۷) انجام شد. با توجه به نوع قطبش ایجاد شده دریافتیم هر سه نمونه دارای رسانندگی نوع p هستند که با نتایج وانگ و همکاران [۴۶] سازگار می‌باشد. همچنین دیده شد که ضریب سیبک با افزایش رسانندگی الکتریکی افزایش می‌یابد، در حالی که در حالت کلی این دو نسبت عکس با هم دارند [۴۷]، برای نمونه V1، که بیشترین مقاومت الکتریکی را دارد، دارای کمترین ضریب سیبک است. این اتفاق را می‌توان با توجه به گزارش گروه هاکینگ وانگ و همکارانش [۴۸] به اندازه دانه و میزان تخلخل لایه‌ها نسبت داد، که با بزرگ شدن اندازه دانه میزان تخلخل کاهش می‌یابد.



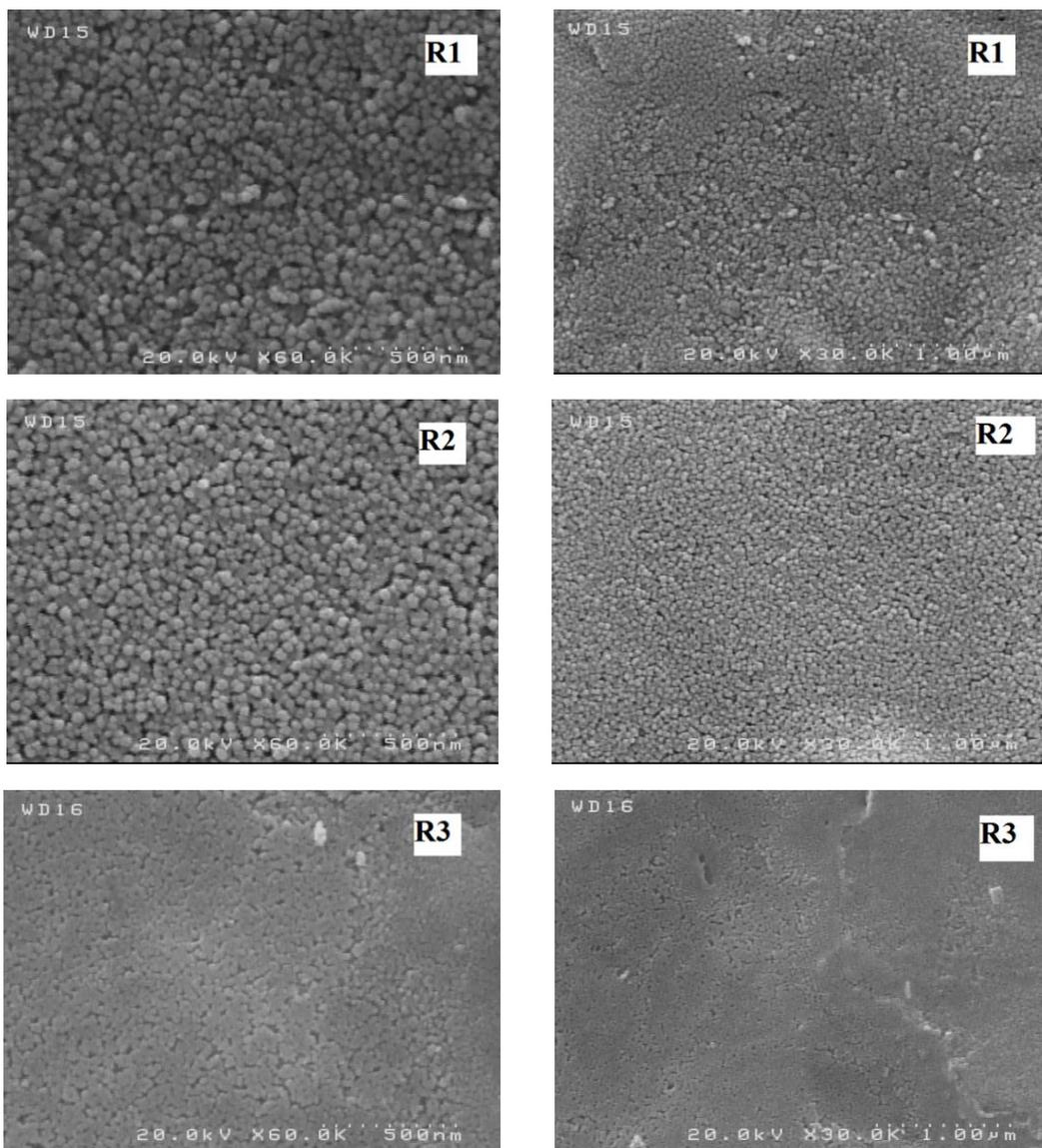
شکل ۴-۷: نمودار ولتاژ-دما (اثر سبیک) برای نمونه‌های اکسید نیکل خالص با حجم‌های متفاوت (۲۰) V1، (۳۰) V2 و (۵۰) ml V3.

۲-۴ بررسی آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

در این بخش به بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل می‌پردازیم. نمونه‌های آماده شده با آهنگ‌های اسپری متفاوت شامل: ۵، ۱۰ و ۱۵ ml/min که با اسامی R1، R2 و R3 نامگذاری شده‌اند و حجم محلول ثابت ۵۰ ml، با استفاده از طیف XRD، تصاویر SEM و نمودارهای I-V و همچنین طیف‌های عبوری و بازتابی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

از تصاویر SEM تهیه شده در مقیاس‌های ۱ μm و ۵۰۰ nm که در شکل ۴-۷ نشان داده شده‌اند ملاحظه می‌شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی نمونه‌ها از حالت متخلخل با اندازه دانه‌های nm ۷۰ در نمونه R1 به سطح صاف و یکنواختی در R3 تبدیل می‌شوند. ضخامت نمونه‌ها نیز از ۱۹۰ به ۲۱۰ nm افزایش یافت. این تغییر سطح مورفولوژی نمونه‌ها و ضخامت بر روی خواص اپتیکی و الکتریکی تأثیرگذار است که در ادامه به آن پرداخته‌ایم.

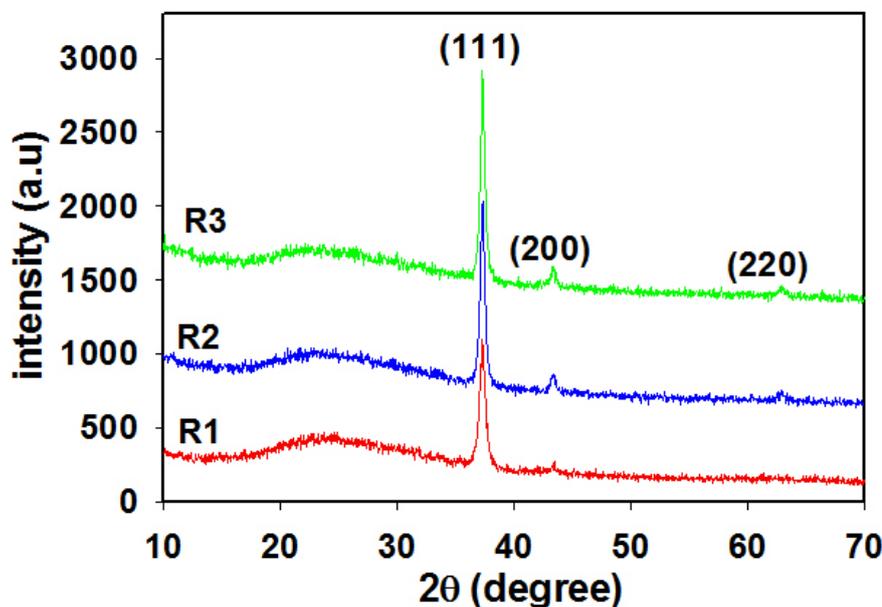


شکل ۴-۸: تصاویر SEM نمونه‌های اکسید نیکل خالص با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) ml/min R3.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

با توجه به طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها (شکل ۴-۹) همه نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی ب.س.بلوری با جهت‌گیری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) بوده و همگی از جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) برخوردارند. این نتایج همچنین نشانگر آن است که با افزایش آهنگ لایه نشانی شدت این قله به طور نسبی بیشتر شده است. این موضوع می‌تواند نشانگر بهبود کیفیت نسبی بلوری نمونه‌ها باشد. نکته

قابل ذکر دیگر آنکه ثابت شبکه مرتبط با این قله در هر سه نمونه با هم یکسان و برابر $4/176 \text{ \AA}$ می باشد.



شکل ۴-۹: الگوهای XRD نمونه‌های NiO خالص تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) R3. ml/min

با استفاده از نتایج XRD می توان اطلاعات بیشتری در خصوص خواص ساختاری ماده از جمله اندازه بلورک‌ها (معادله ۲-۲)، فاصله بین صفحات بلوری (معادله ۱-۲)، کرنش و چگالی دررفتگی‌ها (معادلات ۲-۲ و ۴-۲) بدست آورد. نتیجه این تحلیل‌ها در جدول ۲-۴ ارائه شده‌اند. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی اندازه بلورک‌ها از حدود ۱۳ به ۱۹ nm افزایش یافته است که همراه با کاهش کرنش و چگالی دررفتگی‌ها می تواند خود شاهد دیگری بر بهبود کیفیت بلوری لایه‌های تشکیل شده باشد.

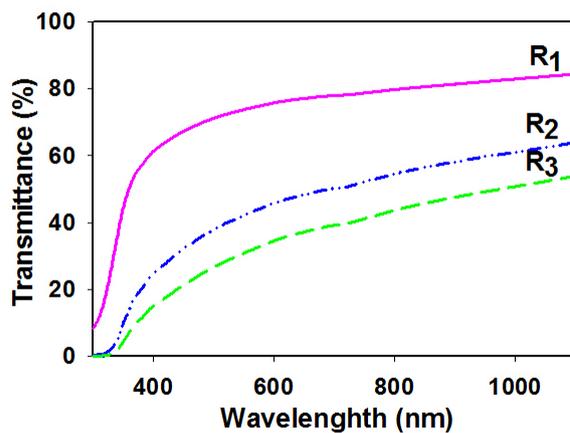
جدول ۲-۴: نتایج حاصل از طیف XRD نمونه‌های خالص تهیه شده با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) R3. وابسته به قله ترجیحی (۱۱۱).

نمونه	D (nm)	d (nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	t (nm)
R1	۱۳	۰/۲۴۰۸	۲/۶۷	۵/۹۶	۱۹۰
R2	۱۷/۶۳	۰/۲۴۰۸	۱/۹۶	۳/۲۱	۲۰۰
R3	۱۸/۵	۰/۲۴۰۸	۱/۸۷	۲/۹۲	۲۱۰

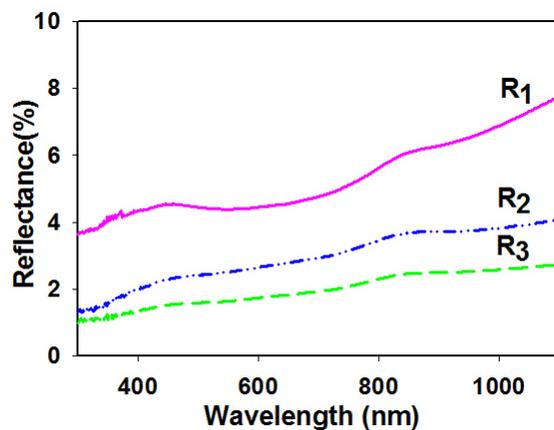
ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل‌های ۴-۱۰ و ۴-۱۱ طیف‌های عبور و بازتاب در این نمونه‌ها را در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش آهنگ لایه نشانی طیف عبور اپتیکی لایه‌ها در ناحیه مرئی از حدود ۷۵٪ به ۲۵٪ و طیف بازتابی آنها از حدود ۴/۵٪ به ۱/۵٪ کاهش یافته است. این تغییرات را می‌توان به افزایش ضخامت لایه‌ها و همچنین خواص الکتریکی لایه‌ها که در بخش بعد بحث شده است، نسبت داد.

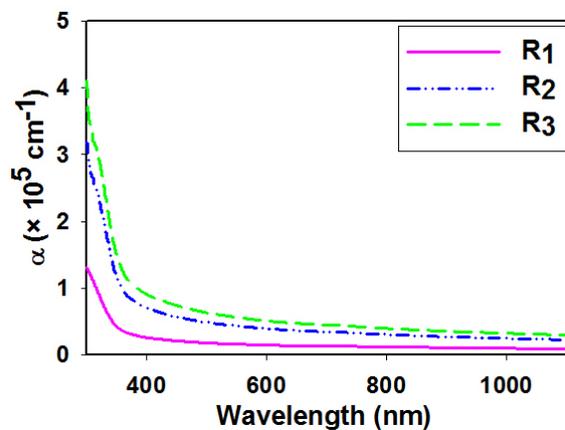
با استفاده از داده‌های طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه‌ها و به کمک قانون لامبرت (معادله ۲-۶) می‌توان ضریب جذب نمونه‌ها را محاسبه کرد. نتایج وابسته در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده‌اند. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها از جذب بالایی به ویژه در ناحیه فرابنفش در حدود 10^5 cm^{-1} برخوردار بوده و در ناحیه مرئی و فروسرخ این کمیت بسیار کوچک است. این تغییرات می‌تواند ناشی از بزرگی گاف نواری ماده در مقایسه با بزرگی انرژی فوتون‌های نور تابیده باشد.



شکل ۴-۱۰: طیف عبور اپتیکی لایه‌ها اکسید نیکل خالص برای نمونه‌های با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، R2 (۱۰) و R3 (۱۵) ml/min.

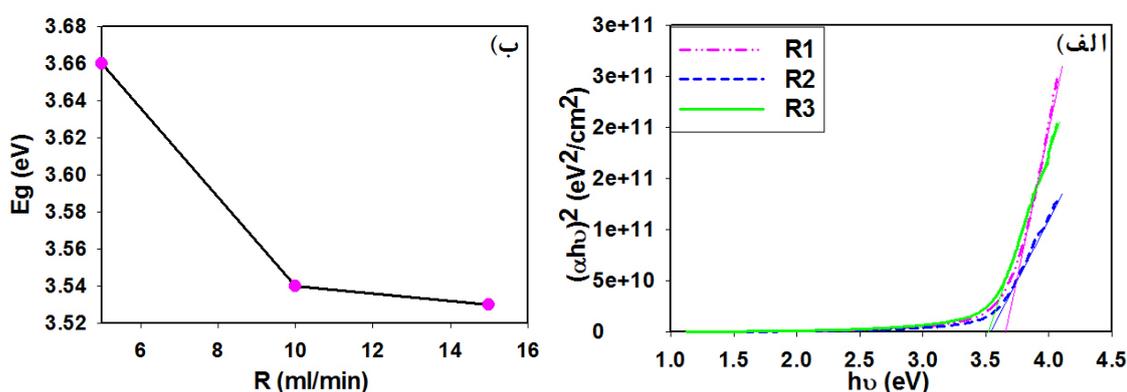


شکل ۴-۱۱: طیف بازتابی از نمونه‌های اکسید نیکل خالص تهیه شده با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، R2 (۱۰) و R3 (۱۵) ml/min.



شکل ۴-۱۲: نمودار تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های با آهنگ‌های متفاوت (۵) R1، R2 (۱۰) و R3 (۱۵) ml/min.

با معلوم شدن ضریب جذب لایه‌ها می‌توان گاف نواری نمونه‌های مورد بررسی را با کمک برون‌یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی با محور افقی به ازای $h\nu=0$ (شکل ۴-۱۳ الف)) بدست آورد. نتایج این تحلیل در شکل ۴-۱۳ (ب) تغییرات گاف نواری در این سه نمونه را که از ۳/۶۶ به $3/53 \text{ eV}$ با افزایش آهنگ لایه نشانی کاهش یافته است، نشان می‌دهد. این نحوه تغییرات با گزارش دیگر محققین [۳۰، ۳۱] سازگار می‌باشد. این کاهش در گاف نواری می‌تواند ناشی از بزرگ شدن اندازه بلورک‌ها در این لایه‌ها باشد که به خوبی با رخداد کاهش اثر محدودیت کوانتومی سازگار می‌باشد.



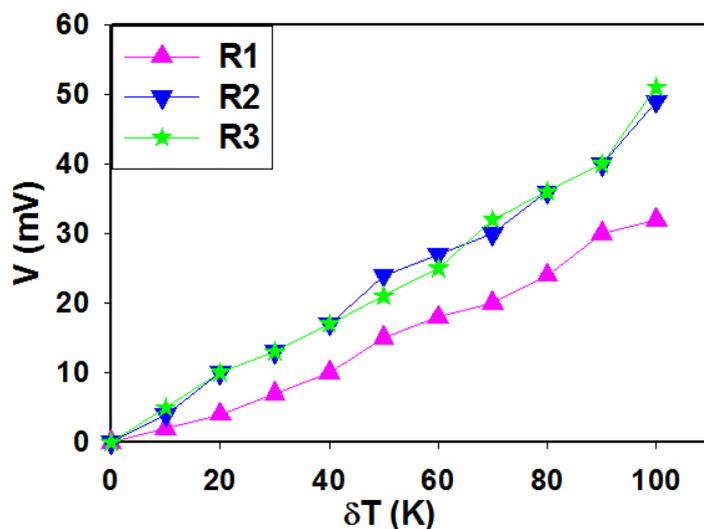
شکل ۴-۱۳: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، (ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب آهنگ لایه نشانی متفاوت ۵، ۱۰ و ۱۵ ml/min.

(د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌ها

نتایج آزمایش ترموالکتریک (اثر سیبک) برای نمونه‌ها با توجه به نتایج بدست آمده که در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است مؤید آن است که نمونه‌ها همگی دارای رسانندگی نوع p هستند.

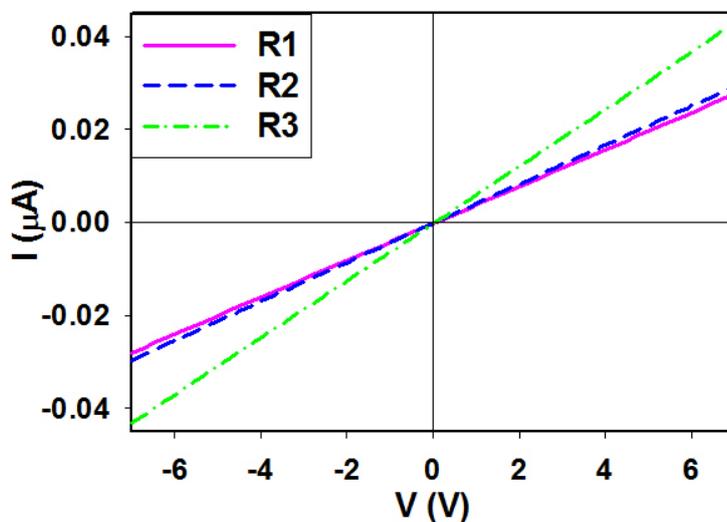
با توجه به نمودار I-V گرفته شده از نمونه‌ها (شکل ۴-۱۵) ملاحظه می‌شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها از 250 به $160 \text{ M}\Omega/\square$ و به طور متناظر مقاومت ویژه آنها از 4×10^3 به $3/3 \times 10^3 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ کاهش یافته است. این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییرات ابعاد بلورک‌ها در لایه‌ها و در نتیجه تغییر در تحرک حامل‌ها باشد که با نتایج گروه پی.پسفراف و

همکاران [۳۰] سازگار است.



شکل ۴-۱۴: نمودار اثر سبک نمونه‌های اکسید نیکل خالص با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) R3 ml/min.

نکته جالب توجه در این مورد آن که نمونه R3 از بیشترین خاصیت فلز-گونی و نمونه R1 از کمترین خاصیت فلز-گونی برخوردار است. این تفاوت می‌تواند سبب تفاوت میزان بازتاب نمونه‌ها با یکدیگر باشد که نتایج آن در شکل ۴-۱۱ ارائه گردیده است.



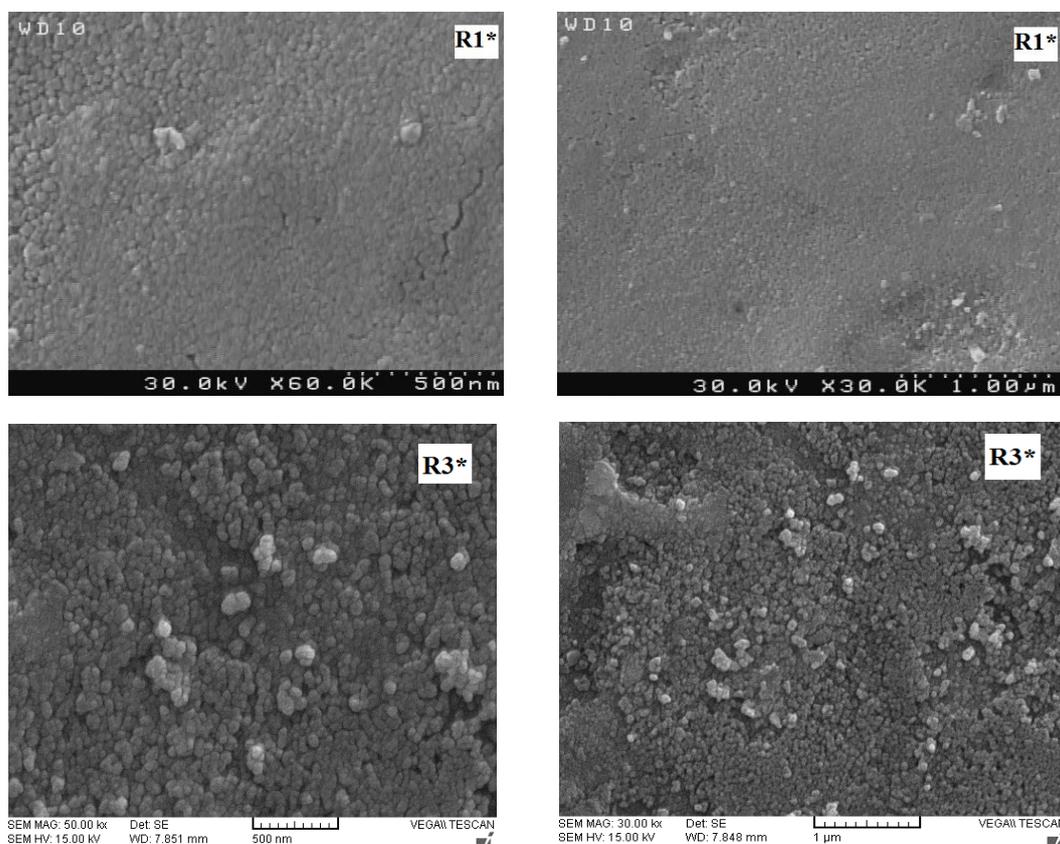
شکل ۴-۱۵: نمودار I-V لایه‌های اکسید نیکل خالص با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت (۵) R1، (۱۰) R2 و (۱۵) R3 ml/min.

۴-۲-۱ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

نمونه‌های تهیه شده با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت را در داخل کوره‌ای با دمای 500°C به مدت ۲h در حضور هوا قرار دادیم، نتایج زیر تأثیر بازپخت را بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی این نمونه‌ها که بترتیب با اسامی $R1^*$ ، $R2^*$ و $R3^*$ نامگذاری شده‌اند، ارائه می‌دهد.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

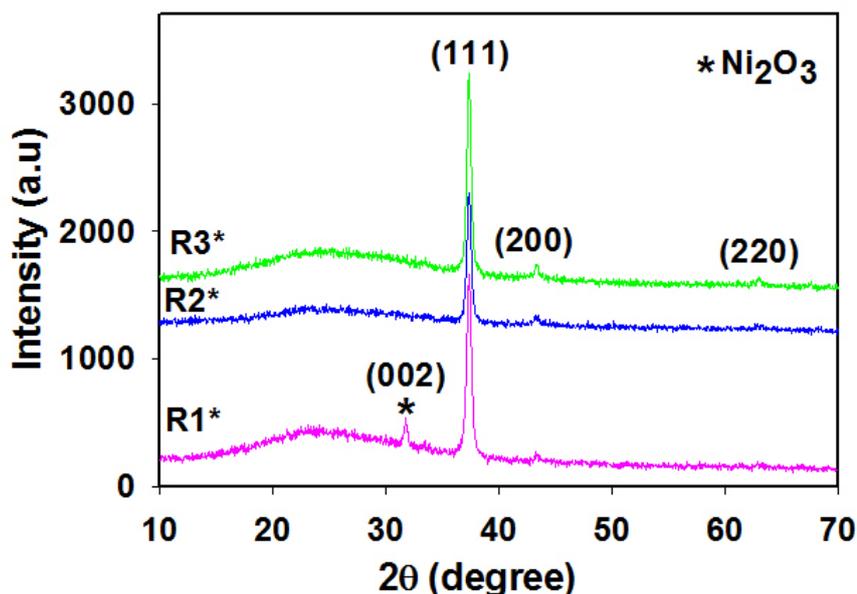
با توجه به تصاویر SEM گرفته شده از نمونه‌ها که در شکل ۴-۱۶ دیده می‌شود سطح نمونه $R1^*$ از یکنواختی بیشتری در مقایسه با نمونه قبل از بازپخت ($R1$) برخوردار شده است و نمونه $R3$ بعد از بازپخت از سطحی صاف به سطح متخلخل با ابعاد دانه‌ای 40 nm تبدیل شده است. این تغییر در مورفولوژی بر خواص نمونه‌ها تأثیر می‌گذارد که در ادامه به آن می‌پردازیم.



شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۱۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود نمونه R1* علاوه بر فاز NiO، با ساختار مکعبی که در جهت‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) رشد کرده است فاز ثانوی اضافی Ni_2O_3 با ساختار ششگوشی در جهت (۰۰۲) در نمونه R1* نیز ظاهر شده است.



شکل ۴-۱۷: الگوهای XRD نمونه‌های بازیخت شده در هوا با دمای $^{\circ}\text{C}$ به مدت ۲h.

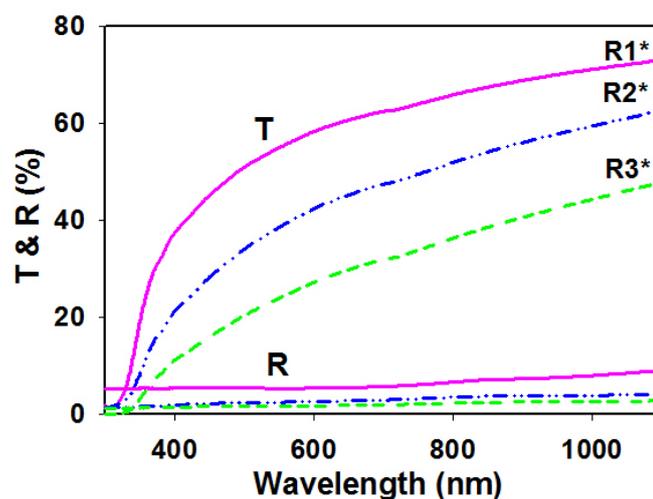
نکته قابل ذکر این است که برای تمام نمونه‌ها جهت ترجیحی رشد در راستای (۱۱۱) می‌باشد. با استفاده از آن و معادله‌های ((۱-۲) تا ((۵-۲)) سایر کمیات وابسته به ساختار بلوری ماده را بدست آورده‌ایم. این نتایج در جدول ۴-۳ ارائه گردیده است. با توجه به نتایج بدست آمده دیده می‌شود که با بازیخت نمونه‌ها اندازه بلورک‌ها نسبت به نمونه‌های قبل از بازیخت بزرگتر شده‌اند و علاوه بر این میزان کرنش و چگالی دررفتگی‌ها کاهش یافته‌اند که منجر به بهبود بلورینگی لایه‌ها شده‌اند. [۴۹].

جدول ۴-۳: نتایج حاصل از طیف XRD نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h وابسته به قله ترجیحی (۱۱۱).

نمونه	D (nm)	d (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$
R1*	۱۶/۶۳	۰/۲۴۰۴	۲/۰۸	۳/۶۱
R2*	۱۸/۰۷	۰/۲۴۰۴	۱/۹۱	۳/۰۶
R3*	۱۸/۷۸	۰/۲۴۰۴	۱/۸۴	۲/۸۳

ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

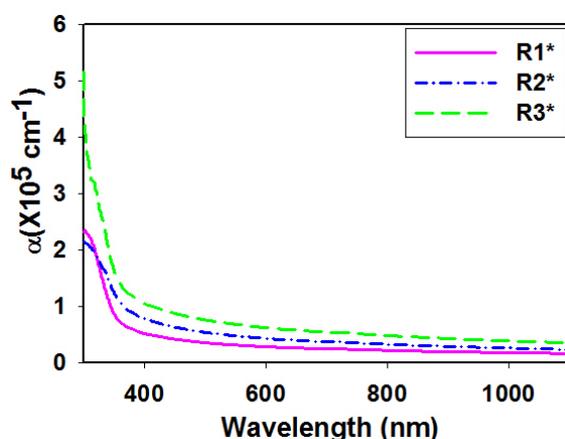
با توجه به طیف‌های عبوری و بازتاب گرفته شده از نمونه‌ها (شکل ۴-۱۸) دیده می‌شود که با بازپخت نمونه‌ها از طیف عبوری نمونه‌ها کاسته شده است، این کاهش را می‌توان به افزایش خواص فلز-گونی نمونه‌ها بعد از بازپخت نسبت داد.



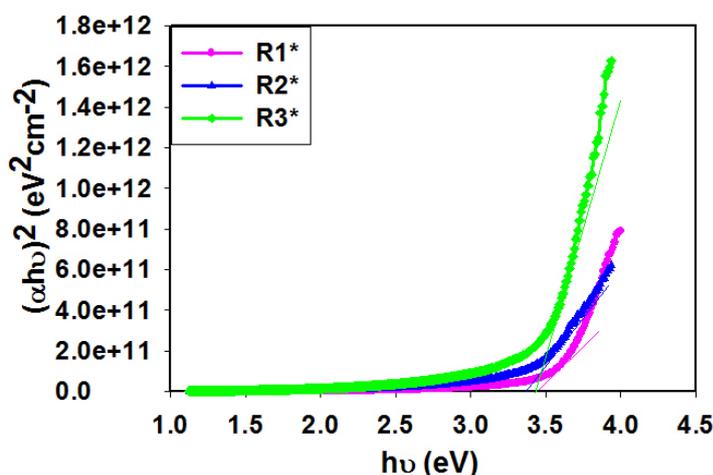
شکل ۴-۱۸: طیف‌های عبور و بازتاب نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h.

با استفاده از داده‌های طیف عبور و قانون لامبرت ضریب جذب نمونه‌ها بدست آمد (شکل ۴-۱۹). این

نتایج حاکی از آن است که ضریب جذب نمونه‌ها با انجام بازپخت افزایش یافته است. برای بدست آوردن گاف نواری ماده از ضریب جذب و نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ استفاده کرده‌ایم. گاف نواری نمونه‌ها بترتیب از ۳/۵۳ به ۳/۳۶ و ۳/۴۷ eV کاهش یافته است (شکل ۴-۲۰) که در مقایسه با نمونه‌های قبل از بازپخت کاهش یافته است. این تغییرات با توجه به مقادیر ابعاد بلورک که روندی افزایشی داشته‌اند و با کاهش اثر محدودیت کوانتومی سازگار می‌باشد. همان طور که دیده می‌شود تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها با بازپخت نمونه‌ها در هوا چندان محسوس نیست شاید بتوان آن را به فرایند اسپری که در هوا انجام می‌شود نسبت داد همان طور که بازپخت در هوا صورت گرفته است [۳۷].



شکل ۴-۱۹: طیف ضریب جذب نمونه‌های بازپخت شده در هوا با دمای 500°C به مدت ۲h.



شکل ۴-۲۰: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای 500°C در دمای ۲h.

۳-۴ بررسی اثر آرایش مس بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

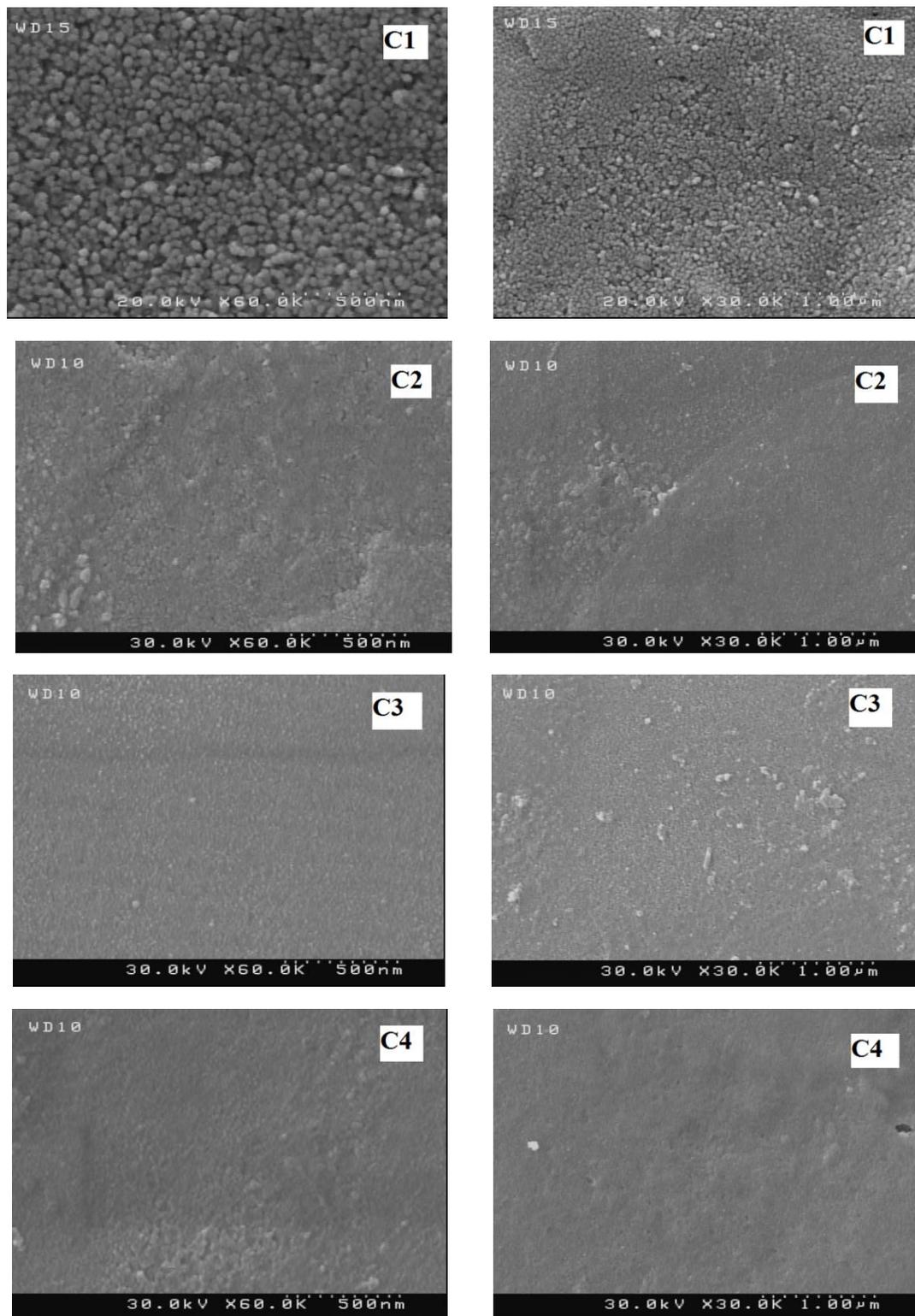
در این بخش به بررسی اثر آرایش مس بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های اکسید نیکل می‌پردازیم. برای تهیه نمونه‌ها از غلظت 0.1 M کلرید نیکل شش آب که با درصدهای وزنی متفاوت کلرید مس $0, 1, 5$ و 10 که به طور معادل برحسب درصد اتمی بترتیب برابر با $0, 5/6, 28$ و 56 at\% می‌باشد، و با اسامی $C1, C2, C3$ و $C4$ نامگذاری شده‌اند، در حجم 50 ml با آهنگ لایه نشانی 5 ml/min استفاده شد. قابل ذکر است همان طور که در فصل اول (بخش ۱-۲) گفته شد اتم‌های مس در نقش یک پذیرنده یک الکترون از نوار اتم میزبان دریافت می‌کند [۱۶] و یونیزه می‌شود در نتیجه در نزدیکی نوار ظرفیت ترازهای پذیرنده تشکیل داده و بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO تأثیر می‌گذارد که در ادامه به آن پرداخته‌ایم.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۲۱ تصاویر SEM مورفولوژی سطح را برای نمونه‌های $C1, C2, C3$ و $C4$ در دو مقیاس $1 \mu\text{m}$ و 500 nm نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر مشاهده می‌شود نمونه‌ی $C1$ دارای نانو ذراتی به اندازه 70 nm می‌باشد که به مرور بر اثر آرایش نمونه‌ها دارای سطحی یکنواخت و صاف می‌شوند و با افزایش آرایش نمونه‌ها از همگنی بهتری برخوردار می‌گردند. همچنین ضخامت نیز از 190 به 220 nm افزایش یافت.

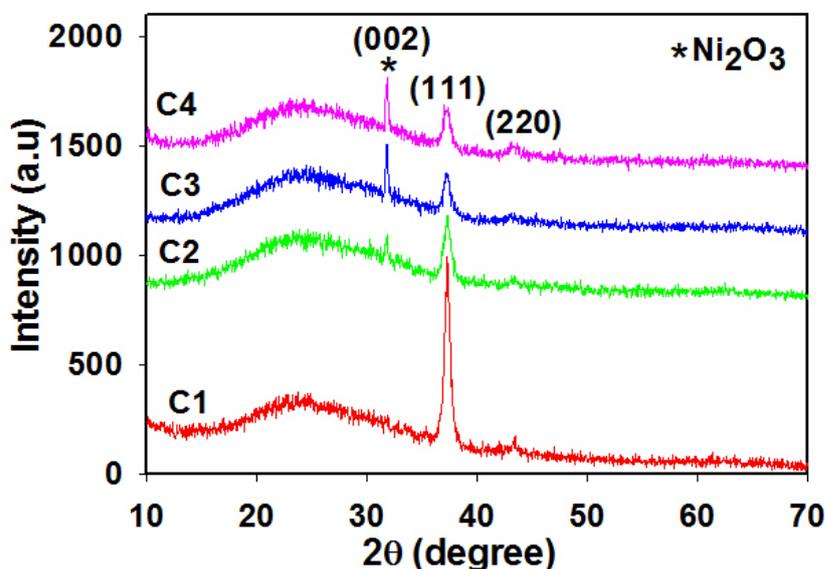
ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۲۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به طیف‌های بدست آمده مشاهده می‌شود در هیچ کدام از نمونه‌های آرایش یافته فازی وابسته به مس تشکیل نشده است. این بدان معناست که در این نمونه‌ها اتم‌های آلاینده به خوبی در جایگاه‌های شبکه‌ای جای گرفته‌اند در نتیجه خاصیت بلوری ماده بهبود یافته است.



شکل ۴-۲۱: تصاویر مورفولوژی سطح نمونه‌های آلیاژ یافته با کلرید مس با درصدهای وزنی متفاوت ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

این طیف‌ها همچنین بیانگر آن است که نمونه‌های C1 و C2 در جهت ترجیحی (۱۱۱) عمدتاً با فاز غالب اکسید نیکل (NiO) با ساختار مکعبی و ثابت شبکه $4/17 \text{ \AA}$ رشد یافته‌اند. با افزایش آرایش (نمونه‌های C3 و C4) فاز Ni_2O_3 با ساختار ششگوشی با ثابت‌های شبکه‌ای $a=b=4/61 \text{ \AA}$ و $c=5/61 \text{ \AA}$ در جهت (۰۰۲) ظاهر می‌شود و شدت آن با افزایش آرایش افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۲۲: نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های آرایش یافته با کلرید مس با درصد‌های وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

با استفاده از داده‌های بدست آمده از XRD و فرمول‌های (۲-۱) تا (۲-۵) می‌توان اطلاعاتی در مورد اندازه بلورک‌ها، کرنش و چگالی دررفتگی‌ها در هر لایه بدست آورد که در جدول‌های ۴-۴ و ۴-۵ بترتیب مربوط به جهت‌های ترجیحی (۱۱۱) و (۰۰۲) ارائه گردیده است.

با توجه به نتایج بدست آمده از جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود اندازه بلورک‌ها با افزایش میزان آرایش مس از ۱۳ به $10/5 \text{ \AA}$ کاهش می‌یابد که مشابه با کار موقه و همکاران [۳۲] می‌باشد. کرنش و چگالی دررفتگی‌ها با افزایش آرایش افزایش یافته است این بدان معنی است که نواقص بلوری افزایش یافته است این مسئله را می‌توان به تفاوت اندازه یون‌های جانشین شده مس با اندازه یونی $0/96 \text{ \AA}$ به جای یون‌های نیکل با اندازه یونی $0/78 \text{ \AA}$ نسبت داد [۵۰].

جدول ۴-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌ها وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های آرایش یافته با مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

نمونه	D (nm)	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	t (nm)
C1	۱۳	۲/۶۷	۵/۹۲	۱۹۰
C2	۱۲/۹۵	۲/۶۷	۵/۹۶	۲۰۰
C3	۱۲/۸۳	۲/۷۲	۶/۰۸	۲۱۰
C4	۱۰/۵	۳/۳۱	۹/۰۷	۲۲۰

با افزایش آرایش (در نمونه‌های C3 و C4) فاز Ni_2O_3 با قله ترجیحی (۰۰۲) در زاویه‌ای در حدود $31/82^\circ$ درجه ظاهر شده است. تحلیل داده‌های وابسته به این فاز در جدول ۴-۵ ارائه گردیده است. اندازه بلورک‌ها با این تغییر فازی که اتفاق افتاده است به طور چشمگیری افزایش یافته است و در مقابل میزان کرنش و چگالی دررفتگی‌ها بشدت کاهش یافته است. نتایج بدست آمده همگی حاکی از آن است که خاصیت بلوری ماده بهبود یافته است که بیشترین تأثیر آن را می‌توان در مورد رسانندگی الکتریکی مشاهده کرد که در ادامه به آن پرداخته‌ایم.

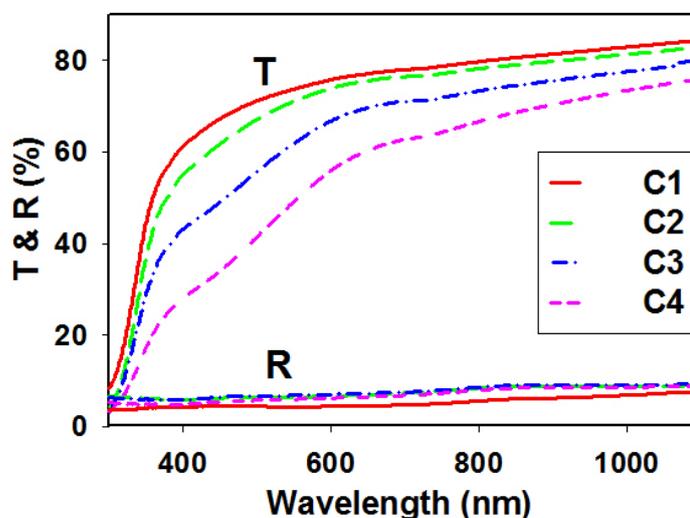
جدول ۴-۵: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌های اکسید نیکل وابسته به فاز بلوری اضافی Ni_2O_3 با جهت‌گیری (۰۰۲) برای نمونه‌های C3 و C4 آرایش یافته.

نمونه	D (nm)	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$
C3	۳۶/۰۴	۰/۹۶	۷/۶۹
C4	۳۲/۰۴	۲/۶۷	۹/۷۴

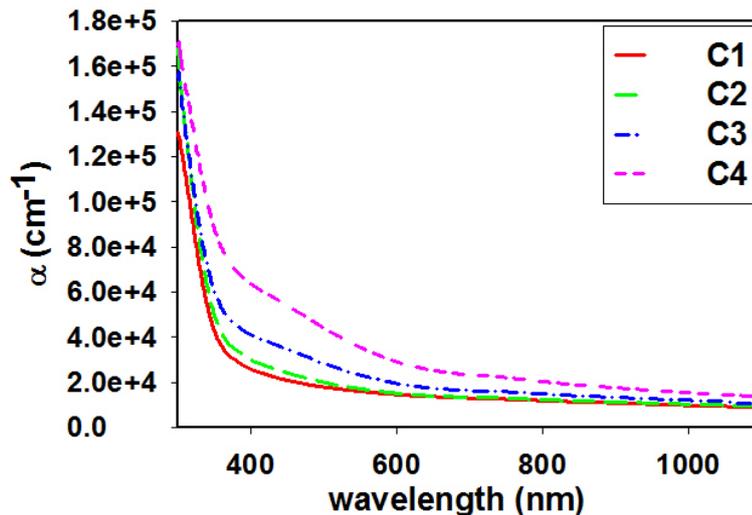
ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

با توجه به طیف‌های عبور و بازتاب گرفته شده از نمونه‌ها (شکل ۴-۲۳) ملاحظه شد که با افزایش درصد آلاینش مس مقدار عبور نور نمونه‌ها در ناحیه مرئی از حدود ۷۰٪ به ۴۰٪ کاهش یافته است. این نکته قابل ذکر است که تغییرات طیف عبور سازگار با اندازه بلورک‌های بدست آمده از الگوهای XRD است که با افزایش آلاینش به طور کلی اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است در نتیجه تراکم مرزدانه‌ها بیشتر شده و بدنبال آن پراکندگی فوتون‌ها از مرزدانه‌ها بیشتر گردیده و منجر به کاهش عبور نور شده است. این رخداد با نتایج چن و همکاران توافق دارد [۵۰]. این سیر نزولی در طیف عبور و نیز سیر صعودی در طیف بازتاب را می‌توان به افزایش رسانندگی لایه‌ها و خاصیت فلز-گونی آنها نسبت داد که نتایج آن در ادامه و در بخش خواص الکتریکی ارائه گردیده است.

با استفاده از طیف عبور و ضخامت نمونه‌ها ضریب جذب نمونه‌ها قابل محاسبه است (شکل ۴-۲۴). چنانچه پیداست با افزایش میزان آلاینش مقدار ضریب جذب در تمامی گستره طول موجی افزایش یافته است. این بدان معنی است که این افزایش را می‌توان به افزایش ضخامت لایه‌ها و تیره شدن نمونه‌ها به دلیل حضور Ni_2O_3 نسبت داد.

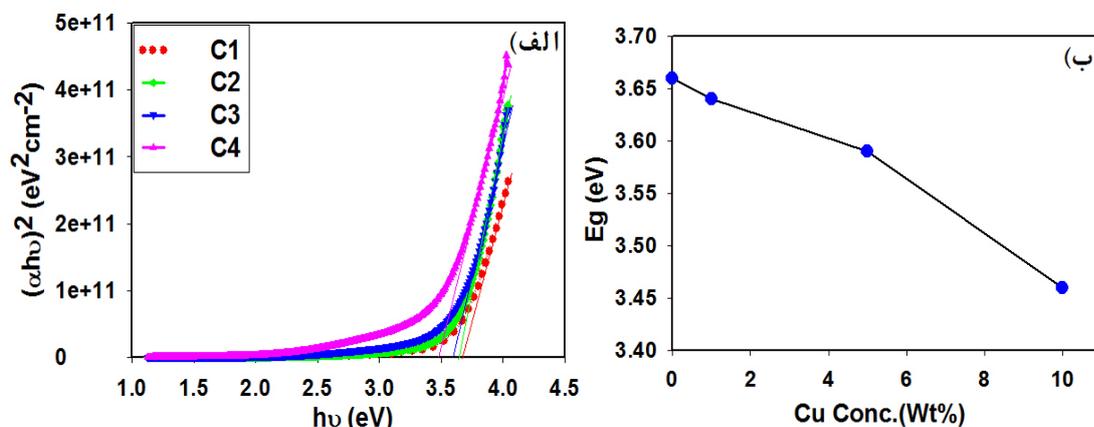


شکل ۴-۲۳: طیف‌های عبور و بازتاب نمونه‌های آلاینش یافته با درصد‌های وزنی متفاوت مس ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.



شکل ۴-۲۴: نمودار ضریب جذب نمونه‌های آلیاژ شده با مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

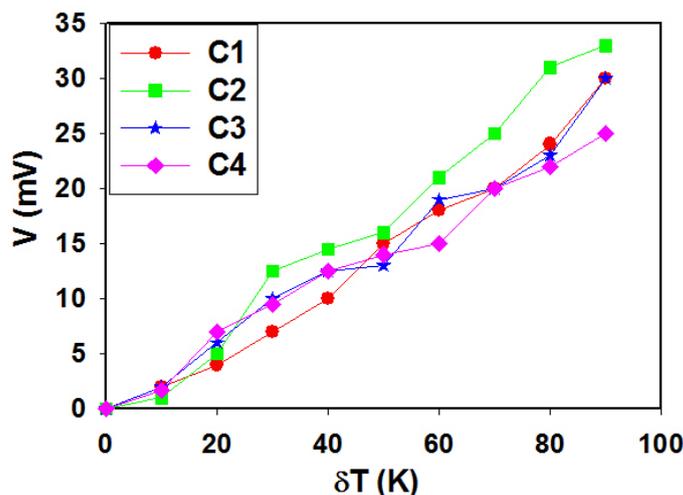
با استفاده از این داده‌ها و استفاده از معادله (۲-۷) می‌توان گاف نواری نمونه‌ها را بدست آورد. از برون‌یابی داده‌ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $h\nu = 0$ گاف نواری مستقیم نمونه‌ها قابل محاسبه است (شکل ۴-۲۵ الف)). نتایج این محاسبات در شکل ۴-۲۰ (ب) مشاهده می‌شود، مقدار گاف نواری نمونه‌ها سیری نزولی داشته و از $3/66 \text{ eV}$ در نمونه C1 به $3/46 \text{ eV}$ در نمونه C4 کاهش یافته است. این کاهش در بزرگی گاف نواری نمونه‌ها می‌تواند ناشی از حضور ترازهای دنباله نواری وابسته به اتم‌های ناخالصی و همچنین ناآراستگی‌های بلوری در محدوده گاف ممنوع انرژی در نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۲۵: الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب میزان آلیاژ مس با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌ها

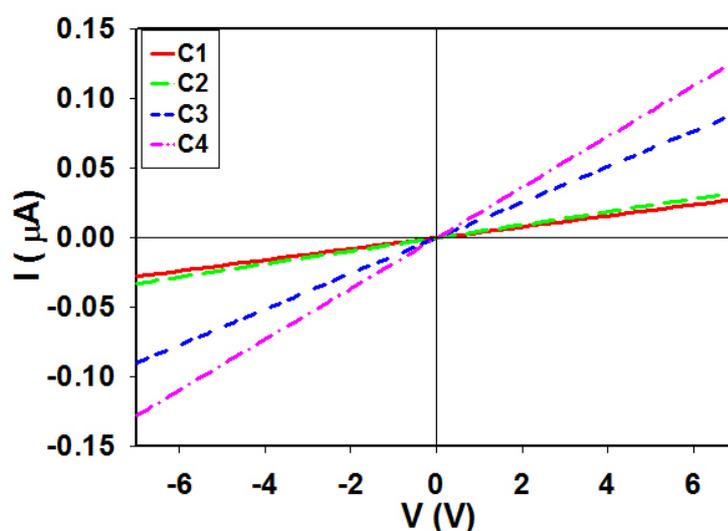
با انجام آزمایش ترموالکتریک برای نمونه‌ها شکل (۴-۲۶) دیده شد که ولتاژ تمام نمونه‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد. از آنجا که علامت شیب نمودار ولتاژ-دما نشان دهنده‌ی نوع حامل‌های بار است لذا مثبت بودن مقادیر ولتاژ مشخص‌کننده حامل‌های حفره‌ای در نمونه‌هاست.



شکل ۴-۲۶: نمودار ضریب سیبک برای نمونه‌های آلیش شده با درصد‌های وزنی متفاوت مس ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

با توجه به نمودار I-V گرفته شده از نمونه‌های خالص و آلیش شده با درصد‌های وزنی متفاوت دیده شد (شکل ۴-۲۷) که مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها با افزایش مس از ۲۵۰ به $52 \text{ M}\Omega/\square$ کاهش می‌یابد و متناظر با آن‌ها مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها از $4/5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ به $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ تغییر می‌کند. این تغییرات کاهش می‌تواند حاصل جایگزینی یون‌های Cu^+ در لایه‌های اکسید نیکل به جای یون‌های Ni^{2+} باشد [۵۰] که منجر به شکل‌گیری ترازهای پذیرنده در نزدیکی لبه نوار ظرفیت می‌شود، و در نتیجه حفره‌ها که حامل اکثریت رسانندگی هستند افزایش یافته و بدنبال آن مقاومت نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین این کاهش را می‌توان به علت شکل‌گیری فاز بلوری ثانوی Ni_2O_3 در لایه‌ها نسبت داد که با شکل‌گیری آن از میزان ناآراستی‌های بلوری درآمده کاسته شده و این خود می‌تواند به

افزایش تحرک حامل‌ها بیانجامد.



شکل ۴-۲۷: نمودار I-V نمونه‌های آلیش یافته با مس با درصد‌های وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

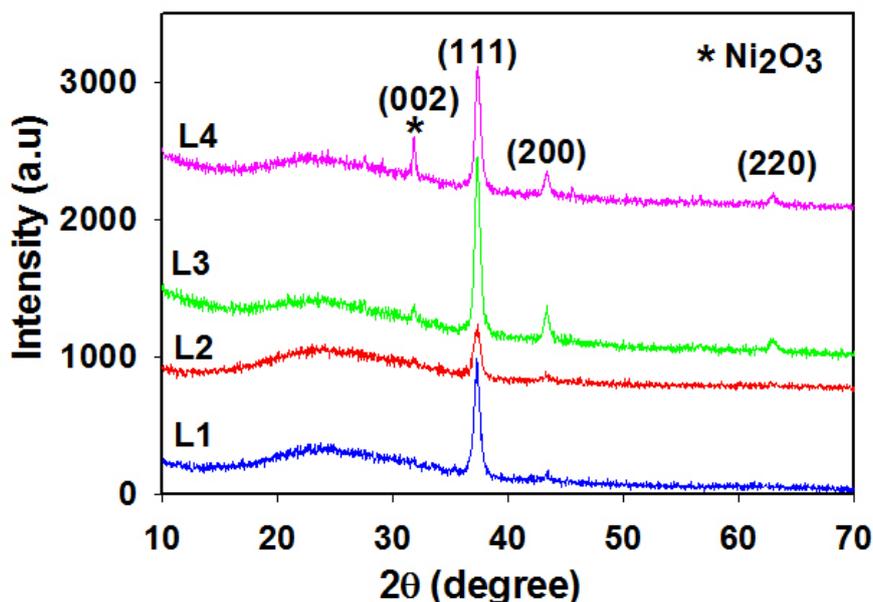
۴-۴ بررسی اثر آلیش با لیتیم بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

در این بخش به بررسی اثر آلیش لیتیم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسید نیکل می‌پردازیم. برای تهیه محلول قابل اسپری از پودر کلرید لیتیم با درصد‌های وزنی ۰، ۱، ۵ و ۱۰ (به طور معادل با درصد اتمی ۰، ۵/۶، ۲۷ و ۵۶) که در ۵۰ ml آب دوبار تقطیر شده با ۰/۱ M پودر کلرید نیکل حل شده است، استفاده کرده‌ایم. نمونه‌های آماده شده با آهنگ لایه نشانی ۵ ml/min را با نام‌های L1، L2، L3 و L4 نامگذاری کرده‌ایم. نمونه‌های آماده شده را از نظر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی مورد بررسی قرار داده‌ایم که در ادامه به آن می‌پردازیم.

الف) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس تهیه شده از نمونه‌ها که در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تمام نمونه‌ها دارای فاز NiO با ساختار مکعبی است که در جهت‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) رشد کرده‌اند اما جهت ترجیحی رشد در راستای (۱۱۱) با زاویه ۳۷ درجه می‌باشد. با آلیش نمونه‌ها علاوه بر فاز NiO ساختار ششگوشی Ni₂O₃ در جهت (۰۰۲) نیز دیده

می شود که با افزایش میزان آرایش شدت این قله افزایش یافته است.



شکل ۴-۲۸: الگوهای XRD گرفته شده از نمونه‌های آرایش یافته با درصد‌های وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪ کلرید لیتیم.

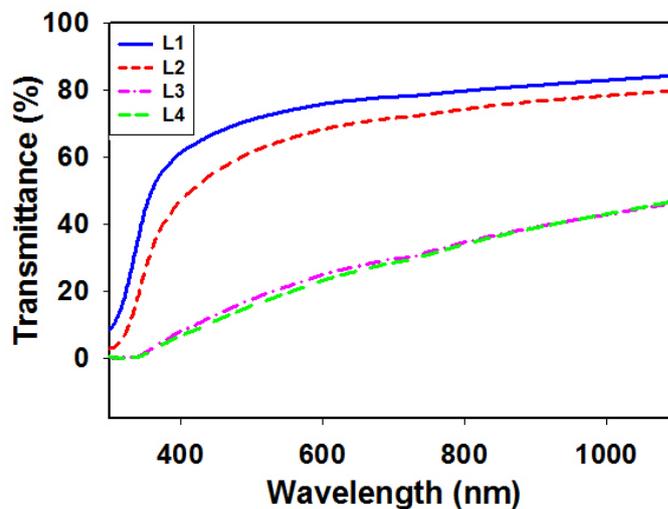
با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس و استفاده از روابط ((۲-۱) الی ((۲-۵)) که در فصل دوم آورده شده است می توان اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی‌های بین لایه‌ها را بدست آورد که نتایج آن در جدول ۴-۶ ارائه شده است. اگر چه بین نمونه‌های L1 و L2 تغییر محسوسی در اندازه بلورک‌ها دیده نمی‌شود، لکن در نمونه‌های L3 و L4 با افزایش ناخالصی بیشتر تغییر در اندازه بلورک‌ها قابل ملاحظه و رو به افزایش گذارده است. به طور متناظر ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آرایش میزان کرنش و تراکم دررفتگی‌ها کاهش یافته‌اند که همراه با بزرگتر شدن اندازه بلورک‌ها و نیز تشکیل فاز ثانوی اضافی Ni_2O_3 می‌تواند نشانه‌ی بهبود خاصیت بلوری ماده باشد. این تغییرات جزئی در مقادیر بدست آمده را می‌توان ناشی از تفاوت کم شعاع یونی Li^+ (0.68 \AA) در مقایسه با شعاع یونی Ni^{2+} (0.69 \AA) دانست [۱۵].

جدول ۴-۶: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD در نمونه‌ها وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های آلایش یافته با لیتیم با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

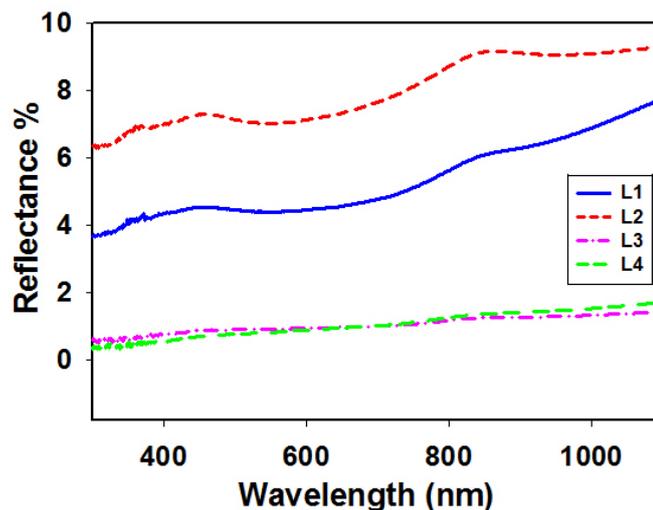
نمونه	D (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$
L1	۱۳	۲/۶۷	۵/۹۶
L2	۱۲/۹۵	۲/۶۷	۵/۹۶۸
L3	۱۴/۸۲	۲/۳۳	۴/۵
L4	۱۵	۲/۳۰	۴/۴

ب) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

با استفاده از طیف عبور و بازتاب گرفته شده از نمونه‌ها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm (شکل‌های (۴-۲۹) و (۴-۳۰))، ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها با افزایش میزان آلایش تیره‌تر شده و طیف عبوری ماده از حدود ۷۵٪ به ۲۰٪ کاهش یافته است. این تغییرات با توجه به افزایش ضخامت (۱۹۰-۲۷۰ nm) نمونه‌ها امری قابل انتظار است.



شکل ۴-۲۹: طیف‌های عبور نمونه‌های آلایش شده با درصدهای وزنی متفاوت لیتیم ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

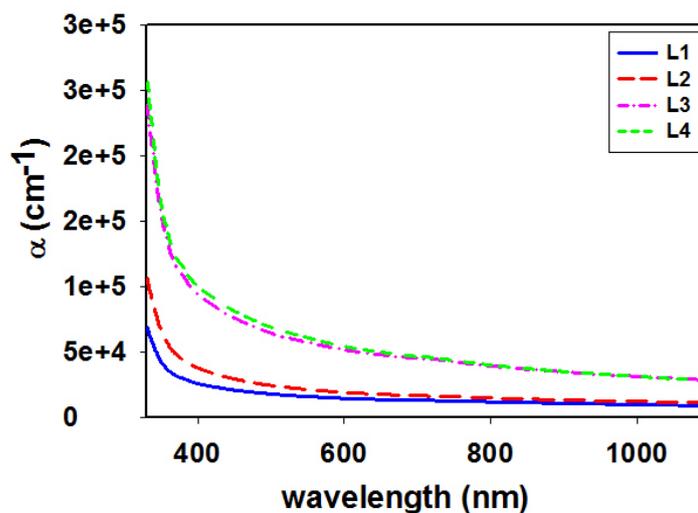


شکل ۴-۳۰: طیف‌های بازتاب نمونه‌های آلیش شده با درصدهای وزنی متفاوت لیتیم ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

با استفاده از داده‌های طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه‌ها و به کمک قانون لامبرت (معادله ۲-

۶) می‌توان ضریب جذب نمونه‌ها را محاسبه کرد. نتایج وابسته در شکل ۴-۳۱ نشان داده شده‌اند.

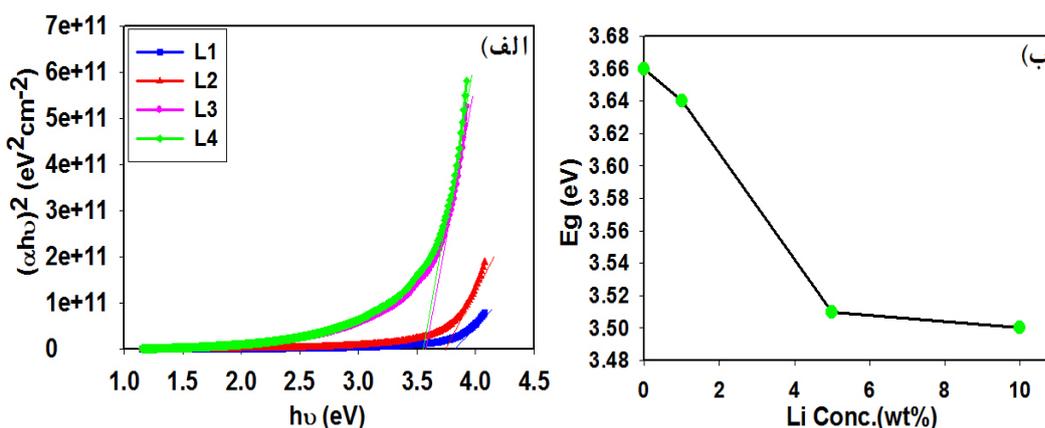
ملاحظه می‌شود با افزایش میزان آلیش میزان جذب نمونه‌ها نیز افزایش یافته است.



شکل ۴-۳۱: نمودار ضریب جذب نمونه‌های آلیش شده با لیتیم با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و

۱۰٪.

گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک را می‌توان به کمک ضریب جذب و قانون لامبرت و با برون‌یابی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $h\nu = 0$ می‌توان تعیین کرد (شکل ۴-۳۲ الف)). نتایج (شکل ۴-۳۲ ب)) حاکی از آن است که گاف اپتیکی نمونه‌ها از $3/66$ به $3/54$ eV کاهش یافته است. این کاهش را می‌توان به بزرگ شدن اندازه بلورک‌ها و کاهش اثر محدودیت کوانتومی، همچنین شکل‌گیری دنباله نواری ناشی از تراز ناخالصی‌ها وابسته به ناآراستی‌های بلوری در داخل گاف نواری نمونه نسبت داد.



شکل ۴-۳۲: الف) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، ب) تغییرات گاف نواری اپتیکی بر حسب میزان آلیش لیتیم با درصدهای وزنی متفاوت ۰٪، ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪.

نتیجه‌گیری:

ما در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های اکسید نیکل خالص (بررسی اثر حجم محلول و آهنگ لایه نشانی و بازپخت) و نیز آرایش شده با مس و لیتیم به روش اسپری پایرولیز بر روی زیر لایه شیشه پرداختیم.

۱- بررسی اثر حجم محلول

ابتدا لایه‌های اکسید نیکل در حجم‌های متفاوت ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ml لایه نشانی شدند. تصاویر SEM نشان داد که با افزایش حجم سطح نمونه‌ها از یکنواختی بهتری برخوردار می‌شوند. از طیف XRD نمونه‌ها دیده شد که همگی در راستای ترجیحی (۱۱۱) با ساختار مکعبی (NiO) رشد یافته‌اند و فاز ثانوی Ni_2O_3 نیز با افزایش حجم محلول حذف شده است. از آنجا که با افزایش حجم محلول ضخامت نمونه‌ها (۱۹۰-۲۱۰ nm) افزایش یافت در نتیجه گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۶۹ به ۳/۵۴ eV کاهش یافت. همچنین مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه ($۳/۳-۶/۵ \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$) نیز کاهش یافتند. آزمایش ترموالکتریک نشان داد که تمام نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع p بودند.

۲- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی و بازپخت

تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با آهنگ‌های متفاوت ۵، ۱۰ و ۱۵ ml/min نشان دهنده‌ی این بود که با افزایش آهنگ لایه نشانی سطح نمونه‌ها از همگنی بهتری برخوردار شدند. با توجه به الگوهای XRD تمام نمونه‌ها در جهت ترجیحی (۱۱۱) با ساختار مکعبی رشد کردند. با افزایش آهنگ لایه نشانی ضخامت نمونه‌ها از ۱۹۰ به ۲۱۰ nm افزایش یافت در نتیجه طیف عبور لایه‌ها کاهش یافت. به دنبال کاهش اثر محدودیت کوانتومی گاف نواری (۳/۵۳-۳/۶۶ eV) و مقاومت ویژه نمونه‌ها ($۳/۳-۴/۵ \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$) کاهش یافتند. علاوه بر این تمام نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع p بودند. از طیف XRD نمونه‌های بازپخت شده در حضور هوا مشخص شد که اندازه بلورک‌ها نسبت به قبل از بازپخت

بزرگتر شدند که می‌تواند نشان دهنده‌ی بهبود کیفیت بلوری لایه‌ها باشد. همچنین گاف نواری نمونه‌ها نیز روند کاهشی در مقایسه با نمونه‌های قبل از بازپخت داشت که از حدود $3/6 \text{ eV}$ قبل از بازپخت به $3/45 \text{ eV}$ بعد از بازپخت کاهش یافت.

۳- بررسی اثر آلاینش با مس

تصاویر SEM نمونه‌های آلاینش شده با مس ($0-10 \text{ wt.}\%$) بیانگر این بود که سطح نمونه‌ها با افزایش آلاینش از یکنواختی بهتری برخوردار شدند. با توجه به طیف XRD مشخص شد که برای نمونه‌های خالص و 1 درصد وزنی جهت ترجیحی رشد (111) با ساختار مکعبی بوده و البته از نظر ساختاری نمونه چندان تغییری نکرده است. با افزایش میزان آلاینش (5 و $10 \text{ wt.}\%$) جهت ترجیحی رشد به (002) با ساختار ششگوشی تغییر کرد که باعث تغییرات زیادی در ساختار لایه‌ها شد و بزرگی اندازه بلورک‌ها از 13 به حدود 36 nm تغییر یافت. همین امر موجب کاهش شدید در مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها از 250 به $52 \text{ M}\Omega/\square$ شد همچنین این کاهش را می‌توان به شکل‌گیری فاز Ni_2O_3 در لایه‌ها نسبت داد که باعث حضور یون Ni^{3+} در لایه‌ها می‌شود در نتیجه رسانندگی افزایش می‌یابد. همچنین گاف نواری نمونه‌ها با افزایش میزان آلاینش از $3/66 \text{ eV}$ در نمونه C1 به $3/46 \text{ eV}$ در نمونه C4 کاهش یافت. از نظر رسانندگی تمام نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع p بودند.

۴- بررسی اثر آلاینش با لیتیم

از الگوهای XRD نمونه‌ها مشخص شد که با افزایش میزان آلاینش ($0-10 \text{ wt.}\%$) نمونه‌ها همگی در راستای ترجیحی (111) رشد یافتند که البته با آلاینش فاز ثانوی Ni_2O_3 نیز مشاهده شد. با افزایش آلاینش اندازه بلورک‌ها از 13 به 15 nm و ضخامت نمونه‌ها از 190 به 270 nm افزایش یافت در نتیجه میزان جذب با افزایش میزان آلاینش افزایش یافت. همچنین طیف عبور و گاف نواری از $3/66$ به $3/54 \text{ eV}$ کاهش یافتند.

پیشنهادات و کارهای آینده

کارهایی که در آینده می‌توان انجام داد و اثر آنها را بر روی خواص این ماده بررسی کرد می‌توان به صورت زیر پیشنهاد داد:

۱- بررسی اثر دمای زیرلایه

۲- بررسی اثر نوع زیرلایه مانند: آلومینا، FTO، ITO

۳- بررسی اثر مولاریته

۴- بررسی خواص الکتروکرمیکی این ماده که می‌تواند تحت بازپخت، ضخامت‌های متفاوت و یا دماهای متفاوت باشد.

۵- بررسی و ساخت اتصالات p-n اکسید نیکل به عنوان ماده با رسانندگی نوع p و موادی مانند ZnO، TiO₂، SnO₂ و ITO به عنوان مواد با رسانندگی نوع n و همچنین بررسی کاربردهای دیگر این ماده مانند حسگر گازی و یا سلول خورشیدی.

منابع

[۱] پالیاکوف، ۱۳۷۰، **نیمرساها**، ترجمه حسن عزیزی، چاپ اول، انجمن فیزیک ایران، ص ۵ و

۲۲۲-۲۲۱.

[2] Maksudul Hasan, Mamun Jamal, Kafil M.Razeeb, (2012) “Coaxial NiO/Ni nanowire arrays for high performance pseudocapacitor applications” **Electrochimica Acta**, 60, 193-200.

[3] <http://fa.wikipedia.org/wiki/نیکل/>.

[4] [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_\(II\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_(II)).

[5] j. E .keen and j. M. Honig, (1978) “**Selected Electrical and Thermal Properties of Undoped Nickel Oxide**” pp2-3,16.

[6] G. A. El-Shobaky and N. Sh. Petro, (1979) “Effects of doping on the electrical proprties and surface characteristics of NiO catalyst” **Surface Technology**, 9, 415-426.

[7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_\(III\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_(III)).

[۸] ندا شکوری، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد ، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[9] B.V. Mistry, P. Bhatt, K.H. Bhavsar, S.J. Trivedi, U.N. Trivedi, U.S. Joshi Alireza Aslani, Vahid Oroojpour, Mehrab Fallahi, (2011), “Growth and properties of transparent p-NiO /n-ITO (In₂O₃ :Sn) p-n junction thin film diode” **Thin Solid Films**, 519, 3840–3843.

[10] J.L. Gunjekar, A.M. More, C.D. Lokhande, (2008), “Chemical deposition of nanocrystalline nickel oxide from urea containing bath and its use in liquefied petroleum gas sensor” **Sensors and Actuators B**, 131, 356-361.

[11] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J.C. Berne`de, (2006), “Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis” **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 90, 1381-1392.

[12] L. Berkati, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bern`ede, (2005), “Comparison of the physico-chemical properties of NiO thin films deposited by chemical bath deposition and by spray pyrolysis”, **Materials Chemistry and Physics**, 89, 11-20.

[13] Ranjit A. Patil, Rupesh S. Devan, Jin-Han Lin, Yuan-Ron Ma, Pramod S. Patil, Yung Liou, (2013), “Efficient electrochromic properties of high-density and large-area

arrays of one-dimensional NiO nanorods”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 112, 91-96.

[14] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, (2006), “Spray pyrolytic synthesis of large area NiO_x thin films from aqueous nickel acetate solutions”, **Applied Surface Science**, 253, 1781–1786.

[15] D Paul Joseph, M Saravanan, B Muthuraaman, P Renugambal, S Sambasivam, S Philip Raja, P Maruthamuthu and C Venkateswaran, (2008), “Spray deposition and characterization of nanostructured Li doped NiO thin films for application in dye-sensitized solar cells”, **Nanotechnology**, 19, 10pp.

[16] C. Kittel, (2008), “Introduction to solid state physics”, 7th, John Wiley & Sons, pp 221-225.

[17] Amir M.Soleimanpour, Ahalapitiya H. Jayatissa, Gamini Sumanasekera, (2013), “Surface and gas sensing properties of nanocrystalline nickel oxide thin films”, **Applied Surface Science**, 276, 291–297.

[18] E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F.Z. Tepehan, N. Ozer, (2008), “Sol–gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 92, 164–169.

[19] Wei Feng Chen, Shu Yii Wu, (2006), “The effect of temperature on the preparation of electrochromic nickel oxide by an electroless method”, **Applied Surface Science**, 253, 1907–1911.

[۲۰] لودمیلا اکراتوا، ۱۳۸۵، **فیزیک لایه‌های نازک**، ویراست دوم، ترجمه دکتر هادی سوالونی،

چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ص ۳۱۸، ۷۴.

[21] Ying Zhou, Yongyou Geng, Donghong Gu, (2007), “Influence of thermal annealing on optical properties and surface morphology of NiO_x thin films”, **Materials Letters**, 61, 2482 – 2485.

[22] I. Hotovy, V. Rehacek , P. Siciliano , S. Capone , L. Spiess, (2002), “Sensing characteristics of NiO thin films as NO gas sensor”, **Thin Solid Films**, 418, 9-15.

[23] Alireza Aslani, V.O., Mehrab Fallahi, *Sonochemical synthesis, size controlling and gas sensing properties of NiO nanoparticles*. Applied Surface Science, 2011. **257**: p. 4056–4061.

[24] Hasan Azimi Juybari, Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi, Seyyed Ahmad

- Ketabi, Mehrdad Shokooh-Saremi, (2010), "Fabrication and characterization of transparent p-n and p-i-n heterojunctions prepared by spray pyrolysis technique: Effect of post-annealing process and intrinsic middle layer", **Physica E**, 43, 93-96.
- [25] H. Steinebach, S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher, (2010), "H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures", **Sensors and Actuators B**, 151, 152-168.
- [26] Pin Lv, Zhen A. Tang, Jun Yu, Feng T. Zhang, Guang F. Wei, Zheng X. Huang, Yann Hu, (2008), "Study on a micro-gas sensor with SnO₂-NiO sensitive film for indoor formaldehyde detection", **Sensors and Actuators B**, 132, 74-80.
- [27] Enrico Della Gaspera, Massimo Guglielmi, Alessandro Martucci, Luca Giancaterini, Carlo Cantalini, (2012), "Enhanced optical and electrical gas sensing response of sol-gel based NiO-Au and ZnO-Au nanostructured thin films", **Sensors and Actuators B**, 164, 54-63.
- [28] C. Luyo, R. Ionescu, L.F. Reyes, Z. Topalian, W. Estrada, E. Llobet, C.G. Granqvist, P. Heszler, (2009), "Gas sensing response of NiO nanoparticle films made by reactive gas deposition", **Sensors and Actuators B**, 138, 14-20.
- [29] P.S. Patil, L.D. Kadam, (2002), "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films", **Applied Surface Science**, 199, 211-221.
- [30] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A. K. Arof, (1997), "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique", **MATERIALS SCIENCE**, 32, 3001—3006.
- [31] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, (2010), "Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis", **Thin Solid Films**, 518, 4499-4502.
- [32] Shweta Moghe, A.D. Acharya, Richa Panda, S.B. Shrivastava, Mohan Gangrade, T. Shripathi, V. anesan, (2012), "Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films", **Renewable Energy**, 46, 43-48.
- [33] Hasan Azimi Juybari, Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi, Mehrdad Shokooh-Saremi, (2011), "Nickel-lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique", **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 2770-2775.
- [34] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope

- [35] [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning Electron](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_Electron)
- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_scattering_techniques
- [37] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Berne`de, (2008), “Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions”, **Applied Surface Science**, 254, 5814–5821.
- [38] S.A. Mahmoud, A.A. Akl, H. Kamal, K. Abdel-Hady, (2002), “Opto-structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis”, **Physica B**, 311, 366-375.
- [39] [http://Thomas Johann Seebeck - Wikipedia, the free encyclopedia](http://Thomas_Johann_Seebeck_-_Wikipedia,_the_free_encyclopedia).
- [40] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, (1976), “Solid State Physics”, 7th, Holt-Saunders, pp 23-24.
- [41] [http://Thermopower/Wikipedia/the free encyclopedia](http://Thermopower/Wikipedia/the_free_encyclopedia).
- [42] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, (2004), “Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis”, **Crystal Growth**, 262, 424-434.
- [43] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, (2005), “The electrochromic behavior of nickel oxide films sprayed at different preparative conditions”, **Thin Solid Films**, 483, 330-339.
- [44] Hao-Long Chen, Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, (2006), “Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered Nickel oxide films”, **Thin Solid Films**, 514, 361-365.
- [45] Hao-Long Chen, Yang-Ming Lu and Weng-Sing Hwang, (2005), “Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films”, **Materials Transactions**, 46, pp. 872 to 879.
- [46] Wang Shu-Fang, Yan Guo-Ying, Chen Shan-Shan, Bai Zi-Long, Wang Jiang-Long, Yu Wei, and Fu Guang-Sheng, (2013), “Effect of microstructure on the thermoelectric properties of CSD-grown Bi₂ Sr₂ Co₂ O_y thin films”, **Chin. Phys. B**, 22, 037302.
- [47] Tae-Jung Ha, Hyung-Ho Park, Sin-Young Jung, Seok-Jin Yoon, Jin-Sang Kim, Ho Won Jang, (2010), “Effect of porosity on the Seebeck coefficient of mesoporous TiO₂ thin films”, **Thin Solid Films**, 518, 7196–7198.

-
- [48] Haiqing Wang, Xiang Dong, Shujie Peng, Liang Dong, Yu Wang, (2012), "Improvement of thermoelectric properties of WO₃ ceramics by ZnO addition", **Alloys and Compounds**, 527, 204-209.
- [49] K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, (2009), "The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructured NiO films", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 93, 1195-1201.
- [50] S.C. Chen, T.Y. Kuo, Y.C. Lin, H.C. Lin, (2011), "Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films", **Thin Solid Films**, 519, 4944–4947.

Abstarct

In this experimental research work we have studied morphological, structural, optical and electrical properties of nickel oxide nano-grains thin layers of pure and doped grown by spray pyrolysis method. For physical characterization of samples we have used field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis.-NIR spectroscopy, current-voltage measurement and Seebeck effect experiment.

In fabrication of NiO layers produced by $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ powder various parameters were investigated. These parameters are including: the precursor volume, spray rate plus annealing in the air atmosphere, and finally the doping effect with Cu and Li atoms, i.e. NiO:Cu and NiO:Li.

Key Words: Nickle oxide, Spray Pyrolysis, Nano-grains, morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, thermo-electrical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**Experimental study on physical properties of nickel thin
layers and nanostructures and their doped compounds**

Masoomeh Najafi

Supervision:

Dr. Hossein Eshghi

February 2014