

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش جامد

عنوان:

سنتز و مشخصه‌یابی فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید نیکل

نگارش:

زهرا شعبان پور

استاد راهنما:

پروفسور حسین عشقی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۳

تقدیم می‌کنم به

آنکه بی‌پروا، همه چیز دنیايش را تقدیم من کرده است

بی‌آنکه ذره‌ای بیندیشد.

به امید روزی که دستاوردم، لایقش باشد.

تشکر و قدردانی

شکرگذار او که آفرید و اندیشیدن را بر من حکم فرمود.

و سپاس از تمام کسانی که به بهای آموختن مرا بنده‌ی خویش ساخته‌اند.

و قدردانی عمیق من از استاد بزرگوار، آقای دکتر عشقی که حضور همیشگی و مستمر ایشان در تمامی

مراحل، دلگرمی و قوت قلب برای من بوده است. از دانش، صبوری و مهربانی ایشان سپاس گزارم.

... و در پایان تشکر از همه‌ی کسانی که دوستم دارند و دوستشان دارم.

تعهد نامه

اینجانب **زهرا شعبان پور** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه

صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه‌یابی فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید نیکل

تحت راهنمایی **دکتر حسین عشقی** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه 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 می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا «Shshrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ: ۱۳۹۳/۱۱/۲۵

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد

چکیده

ما در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی و فوتورسانایی نمونه‌های متشکل از نانو ذرات اکسید نیکل خالص و آرایش یافته با لیتیم، مس و کبالت رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای پرداخته‌ایم. برای بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی به ترتیب از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی، 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 لایه نشانی استفاده شده است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق عبارتند از: حجم محلول، آرایش نمونه‌ها با اتم‌های لیتیم (NiO:Li)، مس (NiO:Cu) و کبالت (NiO:Co).

تصاویر FESEM نمونه‌ها حاکی از شکل‌گیری نانو ذرات نسبتاً یکنواخت بر روی سطح زیر لایه‌هاست. طیف‌های XRD نمونه‌ها نشان‌گر ساختار مکعبی بس‌بلوری با راستای ترجیحی (۱۱۱) است. طیف عبوری نمونه‌ها نشان‌گر شفاف بودن لایه‌ها در گستره نور مرئی است که با تغییر شرایط رشد تغییر می‌یابد. تحلیل این داده‌ها نشانگر گاف نواری این ماده در بازه $3/2 - 3/9 \text{ eV}$ می‌باشد. مقاومت ورقه‌ای حاصل از اندازه‌گیری جریان-ولتاژ تمام نمونه‌ها در دمای اتاق نسبتاً بالا (از مرتبه $10^6 \Omega$) است. آزمایش اثر سیبک نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع-p هستند. با توجه به گاف نواری پهن در این ماده، نمونه‌ها مورد مطالعه فوتورسانایی قرار گرفت. دریافتیم از این ماده می‌توان برای آشکارسازی نور فرابنفش استفاده نمود.

کلید واژه‌ها: اکسید نیکل، تجزیه گرمایی افشانه‌ای، نانو ساختارها، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص الکتریکی، خواص ترموالکتریکی، خواص اپتیکی، فوتورسانایی، فرابنفش.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- شعبان پور، زهرا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۳) « بررسی تأثیر حجم محلول بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نانو ساختار اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران- دانشگاه شهید بهشتی.

۲- شعبان پور، زهرا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۳) « اثر آرایش مس بر خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و فوتورسانایی لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران- دانشگاه شهید بهشتی.

۳- شعبان پور، زهرا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۳) « بررسی تأثیر آرایش لیتیم بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران- دانشگاه سیستان و بلوچستان، ص ۱۴۴۸-۱۴۴۵.

فهرست

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ لایه‌های نازک
۳	۳-۱ نیکل
۴	۴-۱ اکسید نیکل
۵	۱-۴-۱ ساختار اکسید نیکل
۷	۲-۴-۱ خواص فیزیکی
۷	۳-۴-۱ سازوکار رسانش در اکسید نیکل
۸	۴-۴-۱ کاربردها
	۵-۱ خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای (اسپری پیرولیز).
۹
۹	۱-۵-۱ بررسی اثر آلاینش لایه‌های NiO با ناخالصی لیتیم
۱۹	۲-۵-۱ بررسی اثر آلاینش لایه‌های NiO با ناخالصی مس
۲۴	۳-۵-۱ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های NiO
	فصل دوم: معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید نیکل
۳۰	۱-۲ مقدمه
۳۰	۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۳۱	۳-۲ پراش پرتو ایکس
۳۳	۴-۲ مشخصه‌یابی اپتیکی
۳۳	۱-۴-۲ طیف نگاری عبور و بازتاب اپتیکی
۳۴	۲-۴-۲ ضریب جذب

۳۵ ۳-۴-۲ گاف نواری
۳۵ ۵-۲ خواص الکتریکی
۳۶ ۶-۲ خواص ترموالکتریک (اثر سیبک)
۳۷ ۷-۲ خواص فوتورسانایی

فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش تجزیه گرمایی

افشانه‌ای

۴۰ ۱-۳ مقدمه
۴۰ ۲-۳ روش‌های رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل
۴۰ ۳-۳ دستگاه تجزیه گرمایی افشانه‌ای
۴۱ ۱-۳-۳ آماده سازی زیرلایه
۴۲ ۲-۳-۳ آماده سازی محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه
۴۳ ۳-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی

فصل چهارم: نتایج و بحث در خواص فیزیکی لایه نازک نانو ساختار اکسید نیکل و کاربرد آن در

پدیده فوتورسانایی

۴۶ مقدمه
۴۶ ۱-۴ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO
۴۶ ۱-۱-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها
۴۷ ۲-۱-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها
۴۹ ۳-۱-۴ مطالعه خواص ترموالکتریک و الکتریکی لایه‌ها
۵۱ ۴-۱-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها
۵۴ ۵-۱-۴ خواص فوتورسانایی لایه‌ها
۵۵ ۲-۴ بررسی اثر میزان آرایش لیتیم بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO
۵۵ ۱-۲-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

۵۶ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها ۲-۲-۴
۵۸ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها ۳-۲-۴
۶۰ ویژگی‌های الکتریکی ۴-۲-۴
۶۱ خواص فوتورسانایی لایه‌ها ۵-۲-۴
۶۳ اثر آلاینش مس بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO ۳-۴
۶۳ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها ۱-۳-۴
۶۵ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها ۲-۳-۴
۶۶ خواص ترموالکتریکی و الکتریکی لایه‌ها ۳-۳-۴
۶۹ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها ۴-۳-۴
۷۱ خواص فوتورسانایی لایه‌ها ۵-۳-۴
۷۲ اثر آلاینش کبالت (Co) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO ۴-۴
۷۲ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها ۱-۴-۴
۷۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه‌ها ۲-۴-۴
۷۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها ۳-۴-۴
۷۷ نتیجه‌گیری
۸۳ مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نحوه آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن در: (a) سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل، (b) در جهت صفحه (۱۱۱) و (c) در جهت صفحه (۲۰۰) [۳] ۶
- شکل ۲-۱: ساختار ششگوشی اکسید نیکل [۸] ۶
- شکل ۳-۱: طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳] ۱۰
- شکل ۴-۱: تصاویر SEM لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳] ۱۱
- شکل ۵-۱: تصاویر AFM لایه نازک NiO: (A) توپوگرافی گونه، (B) دو بعدی و (C) توزیع اندازه ذرات [۲۳] ۱۲
- شکل ۶-۱: تصاویر AFM لایه نازک NiO:Li (4%) (A) توپوگرافی، (B) دو بعدی و (C) توزیع اندازه ذرات [۲۳] ۱۳
- شکل ۷-۱: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳] ۱۴
- شکل ۸-۱: گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳] ۱۴
- شکل ۹-۱: تغییرات مقاومت ورقه‌ای و ویژه لایه‌های NiO بر حسب میزان آلیش آنها با اتم‌های Li (1-5 wt%) در دمای اتاق [۲۳] ۱۵
- شکل ۱۰-۱: تغییرات مقاومت ویژه NiO بر حسب دما در نمونه‌های مورد بررسی [۲۳] ۱۵
- شکل ۱۱-۱: طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های: (a) خالص، (b) NiO:Li (10 at%)، (c) NiO:Li (20 at%)، (d) NiO:Li (30 at%)، (e) NiO:Li (40 at%)، (f) NiO:Li (50 at%)، (g) NiO:Li (60 at%)، (h) NiO:Li (80 at%)، (i) NiO:Li (100 at%) [۲۴] ۱۶
- شکل ۱۲-۱: تصاویر SEM نمونه خالص (a)، (b) NiO:Li (10 at%)، (c) NiO:Li (20 at%)، (d) NiO:Li (30 at%)، (e) NiO:Li (40 at%)، (f) NiO:Li (50 at%) [۲۴] ۱۷
- شکل ۱۳-۱: عبور اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Li (0-100 at%) [۲۴] ۱۸
- شکل ۱۴-۱: تحلیل داده‌ها به منظور تعیین گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک NiO:Li (0-100 at%) [۲۴] ۱۸
- شکل ۱۵-۱: نمودار ضریب سیبک بر حسب دما برای لایه‌های نازک NiO:Li (0-100 at%) [۲۴] ۱۹
- شکل ۱۶-۱: طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵] ۲۰
- شکل ۱۷-۱: تصاویر AFM لایه‌های خالص (a)، (b) NiO:Cu (1 wt%)، (c) NiO:Cu (5 wt%)، (d) NiO:Cu (10 wt%) ۱۷

- ۲۱ [۲۵] wt%)
- ۲۲ شکل ۱-۱۸: نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی بر واحد طول برحسب دما برای لایه‌های (NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵].
- ۲۲ شکل ۱-۱۹: (a) طیف عبور و (b) طیف جذب اپتیکی لایه‌های (NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵]
- شکل ۱-۲۰: (a) نمودار گاف نواری مستقیم لایه‌های آلایش (NiO:Cu (0-10 wt%) و (b) مقدار گاف نواری برحسب
- ۲۳ [۲۵] میزان آلایش مس
- ۲۴ شکل ۱-۲۱: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های مختلف [۲۶]
- ۲۵ شکل ۱-۲۲: تغییرات جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای تمام نمونه‌ها [۲۶]
- ۲۶ شکل ۱-۲۳: تغییرات گاف نواری نمونه‌ها [۲۶]
- ۲۷ شکل ۱-۲۴: تغییرات $\ln p$ بر حسب $(T_0/T)^{1/4}$ [۲۶]
- ۲۸ شکل ۱-۲۵: تغییرات emf بر حسب اختلاف دمایی (ضریب سیبک) [۲۶]
- ۳۱ شکل ۱-۲: دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) دانشگاه تهران
- ۳۲ شکل ۲-۲: بازتاب اشعه X برای تعیین فاصله بین صفحات [۲۸]
- ۳۲ شکل ۲-۳: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان
- ۳۴ شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) در دانشگاه شاهرود
- ۳۷ شکل ۲-۵: (الف) سامانه اندازه‌گیری در آزمایشگاه و (ب) طرح شماتیک گرفتن ولتاژ با استفاده از روش اثر سیبک
- ۳۸ شکل ۲-۶: سامانه اندازه‌گیری اثر فوتورسانایی
- شکل ۳-۱: دستگاه تجزیه گرمایی افشانه‌ای (Spray Coating System .S.C.S.806) استفاده شده برای تهیه لایه‌های
- ۴۱ نازک اکسید نیکل در دانشگاه شاهرود
- ۴۲ شکل ۳-۲: محلول کلرید نیکل شفاف برای لایه نشانی
- ۴۷ شکل ۳-۱: مورفولوژی سطح لایه‌های نازک NiO با حجم‌های مختلف و تصاویر سطح مقطعی نمونه‌ها
- ۴۸ شکل ۳-۲: طیف‌های XRD لایه‌های نازک NiO سنتز شده با حجم‌های مختلف محلول لایه نشانی
- ۴۹ شکل ۳-۳: (الف) نمودار ولتاژ-دما (اثر سیبک) و (ب) تغییرات بزرگی ضریب سیبک نمونه‌ها
- ۵۰ شکل ۳-۴: نمودار I-V لایه‌های نازک NiO با حجم‌های متفاوت در تاریکی

- شکل ۴-۵: (الف) طیف عبور و (ب) طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک NiO با حجم‌های مختلف ۵۱
- شکل ۴-۶: تحلیل داده‌ها به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم مربوط به نمونه‌های مورد بررسی. شکل
ضمیمه تغییرات گاف نواری مربوط به این نمونه‌ها را بر حسب حجم محلول لایه نشانی نشان می‌دهد..... ۵۲
- شکل ۴-۷: (الف) ضریب جذب و (ب) عمق نفوذ بر حسب طول موج لایه‌های نازک NiO ۵۳
- شکل ۴-۸: نمودار تغییرات جریان الکتریکی لایه‌های نازک NiO تهیه شده از محلول‌هایی با حجم مختلف بر حسب
مدت زمان نوردهی ۵۴
- شکل ۴-۹: نسبت تغییرات جریان الکتریکی در شرایط تاریکی و نورتابی در مدت زمان ۱ min ۵۴
- شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM لایه‌های نازک NiO:Li با نسبت‌های اتمی مختلف صفر، ۵ و ۱۰ درصد ۵۶
- شکل ۴-۱۱: طیف‌های XRD لایه‌های نازک NiO:Li با نسبت‌های اتمی [Li]/[Ni] مختلف صفر، ۵ و ۱۰ ۵۷
- شکل ۴-۱۲: طیف‌های عبور لایه‌های نازک NiO:Li با درصد‌های اتمی مختلف ۵۹
- شکل ۴-۱۳: طیف جذب اپتیکی لایه‌های NiO:Li با درصد‌های اتمی مختلف ۵۹
- شکل ۴-۱۴: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها. تصویر ضمیمه نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم
نمونه‌ها را نشان می‌دهد ۶۰
- شکل ۴-۱۵: تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در لایه‌های نازک NiO:Li در شرایط تاریکی ۶۱
- شکل ۴-۱۶: تغییرات I-V لایه‌های نازک NiO:Li در دو حالت تاریکی و در معرض تابش به مدت ۶۰ s ۶۲
- شکل ۴-۱۷: (الف) تغییرات جریان در بایاس ۴ V لایه‌های نازک NiO:Li در معرض تابش نور به مدت ۶۰ s و (ب)
نسبت تغییرات جریان الکتریکی در حالت تابش به حالت تاریکی ۶۲
- شکل ۴-۱۸: مورفولوژی سطح و ضخامت لایه‌های نازک NiO:Cu با نسبت‌های اتمی [Cu]/[Ni] مختلف با مقادیر
صفر، ۲، ۵ و ۱۰ (به ترتیب نمونه‌های S₁-S₂) ۶۴
- شکل ۴-۱۹: طیف XRD لایه‌های نازک NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف (۰، ۲، ۵ و ۱۰) [Cu]/[Ni] ۶۵
- شکل ۴-۲۰: تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک آرایش شده NiO:Cu با نسبت‌های
اتمی مختلف ۶۷
- شکل ۴-۲۱: تغییرات بزرگی ضریب سیبک (S) بر حسب تراکم آرایش در نمونه‌های NiO ۶۷

- شکل ۴-۲۲: تغییرات جریان-ولتاژ لایه‌های NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف (۰، ۲، ۵ و ۱۰) [Cu]/[Ni] ۶۸
- شکل ۴-۲۳: عبور اپتیکی لایه‌های NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف [Cu]/[Ni] ۶۹
- شکل ۴-۲۴: طیف جذب اپتیکی لایه‌های NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف [Cu]/[Ni] ۷۰
- شکل ۴-۲۵: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها. تصویر ضمیمه نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد ۷۰
- شکل ۴-۲۶: نسبت تغییرات جریان الکتریکی در شرایط تاریکی و نورتابی بر حسب تراکم آلاینش در نمونه‌های NiO . ۷۱
- شکل ۴-۲۷: (الف) طیف‌های XRD لایه‌های نازک آلاینش شده NiO:Co با نسبت‌های اتمی مختلف ۰، ۲ و ۵ درصد و (ب) نمودار تغییرات FWHM بر حسب تراکم آلاینش کبالت در نمونه‌های مورد بررسی ۷۳
- شکل ۴-۲۸: (الف) تغییرات جریان-ولتاژ و (ب) تغییرات مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شرایط تاریکی ۷۴
- شکل ۴-۲۹: طیف‌های عبور لایه‌های نازک NiO:Co با درصدهای اتمی متفاوت ۰، ۲ و ۵ ۷۵
- شکل ۴-۳۰: طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Co با درصدهای اتمی متفاوت ۰، ۲ و ۵ ۷۶
- شکل ۴-۳۱: (الف) نمودار $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها و (ب) نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم بر حسب تراکم آلاینش در نمونه‌های NiO ۷۶

فهرست جدول‌ها

۱۱	جدول ۱-۱: نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی، اپتیکی و ساختاری لایه‌های نازک NiO:Li [۲۳]
۱۷	جدول ۲-۱: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) [۲۴]
۲۰	جدول ۳-۱: نتایج آنالیز لایه‌های نازک NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵]
۲۵	جدول ۴-۱: اثر حجم محلول بر ضخامت و خواص لایه‌های نازک اکسید نیکل [۲۶]
	جدول ۴-۱: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های مربوط به طیف XRD لایه‌های نازک NiO سنتز شده با حجم‌های مختلف محلول لایه نشانی در جهت ترجیحی (۱۱۱)
۴۸	جدول ۲-۴: مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه لایه‌های نازک NiO تهیه شده در حجم‌های مختلف محلول اسپری
۵۰	جدول ۳-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD لایه‌های نازک NiO:Li برای جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱)
۵۷	جدول ۴-۴: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های مربوط به طیف XRD لایه‌های نازک NiO:Cu به ازای جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱)
۶۶	جدول ۵-۴: مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه لایه‌های نازک NiO:Cu با درصد‌های اتمی مختلف
۶۸	جدول ۶-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های NiO:Co با نسبت‌های اتمی مختلف [Co]/[Ni]، ۰، ۲ و ۵ درصد
۷۳	

فصل اول

مقدمه‌ای بر ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی

و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل

۱-۱ مقدمه

تکنولوژی لایه‌های نازک یکی از قدیمی‌ترین هنرها و بطور همزمان یکی از جدیدترین علوم به‌شمار می‌رود. تاریخچه‌ی استفاده از لایه‌های نازک (بخصوص فلزی) به عهد باستان برمی‌گردد.

لایه‌های نازک مواد مختلف، به‌دلیل ساختار و خواص فوق‌العاده‌شان قادرند در سیستم‌های پیچیده الکترونیکی، اپتیکی، مغناطیسی، پوشش‌های مختلف صنعتی و تجاری و ... مورد استفاده قرار گیرند.

۲-۱ لایه‌های نازک

بنا به تعریف، یک ماده جامد هنگامی در شکل لایه نازک است، که به صورت لایه‌ای با ضخامت کمتر از میکرومتر، بر روی یک نگه دارنده جامد یا بستر، از طریق چگالش ذرات انفرادی (اتمی، مولکولی یا یونی) تشکیل شده باشد. این عمل ممکن است مستقیماً به‌وسیله یک فرایند فیزیکی (تبخیر- چگالش) در محیط خلأ و یا از طریق یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بر روی یک سطح داغ صورت پذیرد. لایه‌های نازک دارای خواص ویژه‌ای هستند که با خواص آنها در حالت کپه‌ای (حجمی) به میزان قابل ملاحظه‌ای متفاوت است. بطور کلی دلایل بکارگیری لایه‌های نازک به‌عنوان پوشش‌های اپتیکی، پوشش‌های گزیننده طول موج در سیستم‌های تبدیل گرمایی انرژی خورشیدی، در سلول‌های خورشیدی برای تبدیل فوتوولتایی، لایه‌های سخت و محافظ و در کاربردهای متعدد دیگری در صنعت و تکنولوژی علاوه بر مزیت هندسی دو بعدی و تمایل به داشتن نسبت سطح به حجم (A/V) بطور خلاصه شامل موارد زیر است:

داشتن حداقل وزن و حجم و تهیه آنها در ابعاد کوچک و بزرگ،

ارزش اقتصادی به‌خاطر ارزان قیمت تمام شدن قطعات،

تکرارپذیری مراحل تهیه و ساخت که قابل کنترل می‌باشد،

سازگاری لایه‌های تهیه شده با دیگر سیستم‌ها به جهت ساختار فیزیکی و شیمیایی لایه‌ها.

لایه‌های نازک نانومتری یا نانوپوشش‌ها از جمله مواردی هستند که در مقایسه با دیگر صنایع، فناوری نانو با سرعت بیشتری در آنها رشد پیدا کرده است. در اصل می‌توان گفت نانو پوشش‌ها گونه‌ای از لایه‌های نازک هستند که یا ابعاد آنها در حد نانو است و یا زمینه‌ای دارند که در آن، ذرات ریز در حد نانو پراکنده شده‌اند و خواص ویژه‌ای به آنها می‌بخشند. یک لایه نازک مناسب دارای پایداری شیمیایی بالا، چسبندگی سطحی نسبتاً خوب به زیرلایه، ضخامت یکنواخت و چگالی نقایص بلوری پایین می‌باشد. با در نظر گرفتن مزایای متعدد لایه‌های نازک، می‌توان به راحتی پیش‌بینی کرد که در آینده‌ای نه چندان دور، در اکثر موارد، عصر قطعات ساخته شده از مواد کپه‌ای به سر رسیده و بیشتر قطعات منحصرأ با استفاده از لایه‌های نازک ساخته شوند.

۳-۱ نیکل

کانی مخصوص که به‌ظاهر شبیه مس بود و در قدیم برای معدن‌داران آلمانی بسیار معروف بود، برای سبز کردن شیشه به‌کار می‌رفت. اما کوشش‌های مداوم برای جدا کردن مس از آن ناموفق ماند و گمان می‌رفت که شیطان این کانی را رنگ کرده است. در سال ۱۷۵۱ میلادی کانی شناس سوئدی کرونشتد^۱ این کانی را آزمایش کرد و موفق شد یک اکسید فلزی سبز از این کانی تهیه کند و از احیای این اکسید، فلزی سفید رنگ به‌دست آورد که این فلز را نیکل نامید.

^۱ Baron Axel Frederik Cronstedt

نیکل عنصری فلزی با ساختار fcc، عدد اتمی ۲۸، جرم اتمی ۵۸/۷۱ می‌باشد. معمول‌ترین حالت اکسیداسیون نیکل با ظرفیت +۲ است و این در حالی است که نیکل با ظرفیت +۳ و +۱ به ندرت مشاهده می‌شود. نیکل فلزی سفید-نقره‌ای، سخت، چکش‌خوار، نرم و قابل انعطاف است. جزء گروه آهن بوده و تقریباً رسانای خوبی برای گرما و الکتریسیته می‌باشد. نیکل به شدت جذب میدان مغناطیسی می‌شود و می‌تواند تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی به ماده مغناطیسی دائمی تبدیل شود. در واقع نیکل زیر دمای ۳۴۵ درجه سانتیگراد از خود خواص مغناطیسی نشان می‌دهد.

ترکیبات نیکل بیشتر به رنگ‌های آبی و سبز هستند. نیکل می‌تواند با عناصر دیگری از قبیل کلر، سولفور و اکسیژن ترکیب شود. ترکیباتی از نیکل شامل: نیکل آمونیوم سولفات، نیکل سولفات، نیکل کلراید، نیکل نترات و ... که به آسانی در آب حل شده و به رنگ سبز یا آبی در می‌آیند. ترکیبات نیکل در قطعات الکتروکرومیک، باتری‌ها و کاتالیزورهای واکنش شیمیایی استفاده می‌شود [۱].

از مهم‌ترین کاربردهای نیکل، تهیه آلیاژهاست. آلیاژهای نیکل با عوامل استحکام، مقاومت در برابر خوردگی و گرما شاخص‌دهی می‌شوند.

۴-۱ اکسید نیکل

لایه‌های اکسید نیکل بعنوان ماده‌ای آنتی فرامغناطیس و یک نیم‌رسانا با رسانایی نوع P (NiO) با اکسیژن اضافی که منجر به کمبود فراوانی اتم‌های Ni در شبکه می‌گردد و یا تهی‌جاها Ni سبب رسانندگی حامل‌های حفره‌ای (نیم‌رسانای نوع P) می‌شود. همواره مورد توجه بوده است. از لایه‌های اکسید نیکل می‌توان به عنوان پوششی روی فولادهای ضدزنگ برای افزایش مقاومت فولاد در برابر خوردگی و بهینه کردن سختی سطح آن استفاده کرد. اکسید نیکل می‌تواند به صورت پودرهای بلوری سبز و مشکی بدست آید. اولین و مهم‌ترین ترکیب نیکل با اکسیژن NiO می‌باشد که با نام‌های نیکل

مونوکساید^۱، نیکل اکساید^۲ و نیکل پروتوکساید^۳ نیز معروف است [۲].

۱-۴-۱ ساختار اکسید نیکل

اکسید نیکل (NiO) دارای ساختار مکعبی سنگ نمکی^۴ (کلرید سدیم) با پارامتر شبکه (a) Å ۴/۱۷۷ است. نحوه آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن در سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل و در جهت صفحات بلوری (۱۱۱) و (۲۰۰)، در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۳]. شبکه براوه اکسید نیکل، مکعبی مرکز سطحی (FCC^۵) است. پایه شامل یک اتم Ni و یک اتم O است که به اندازه نصف قطر اصلی مکعب یکدیگر فاصله دارند. شعاع یونی اکسیژن (O²⁻) و نیکل (Ni²⁺) به ترتیب عبارتند از ۱/۴۰ Å و ۰/۶۴ Å. در بلور اکسید نیکل هر یون توسط ۶ یون همسایه اول با بار مخالف احاطه شده است و در هر مکعب چهار واحد NiO وجود دارد.

مانند بسیاری از اکسیدهای فلزی دوتایی دیگر، NiO اغلب دارای تناسب عنصری نمی‌باشد به این معنی که نسبت اتمی Ni به O به صورت ۱:۱ نیست و در این شرایط ترکیب سنتز شده با فرمول Ni_{1-δ}O نشان داده می‌شود بطوریکه δ در محدوده ۰ تا ۵×۱۰^{-۳} است [۴]. همچنان که δ کاهش می‌یابد اکسید نیکل از رنگ سیاه به رنگ سبز مات که نشان‌دهنده 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 Ni³⁺ در شبکه نسبت داد که در نتیجه برهمکنش NiO با اکسیژن در لایه‌های اکسید نیکل ظاهر می‌شوند [۶].

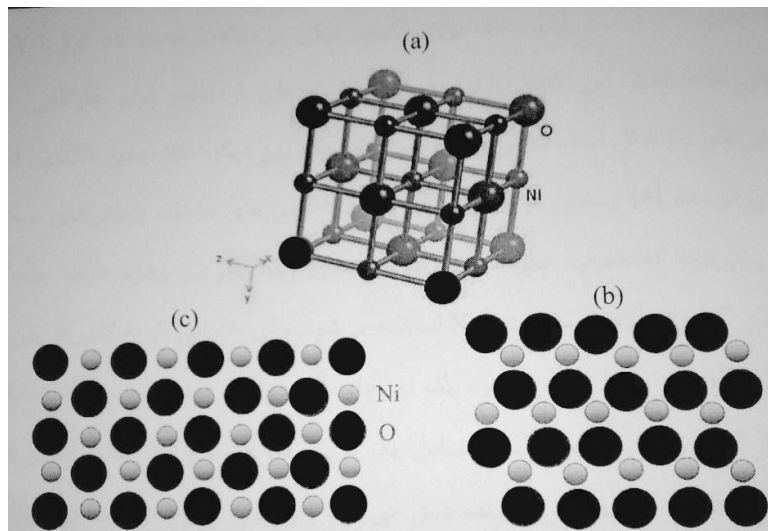
¹ Nickel monoxide

² Nickelous oxide

³ Nickel protoxide

⁴ Rock-Salt

⁵ Face Center Cubic

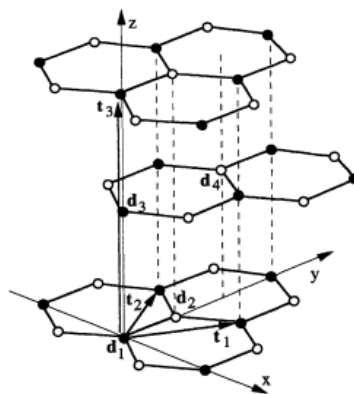


شکل ۱-۱: نحوه آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن در: (a) سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل، (b) در جهت صفحه (۱۱۱) و (c) در جهت صفحه (۲۰۰) [۳].

اکسید نیکل با توجه به روش لایه نشانی گاهی در فاز Ni_2O_3 که دارای ساختار ششگوشی^۱ است

هم دیده شده که در شکل ۲-۱ نشان داده شده است [۸]. این فاز از اکسید نیکل با نام دیگر نیکل تری

اکسید^۲ نیز معروف است [۹].



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

¹ Hexagonal

² Nickel trioxide

۲-۴-۱ خواص فیزیکی

اکسید نیکل یک اکسید نیمرسانای شفاف با گاف نواری پهن و مستقیم $3/6$ تا 4 eV می‌باشد [۱۳]-
[۱۰]. از جمله خواص فیزیکی این ماده می‌توان به چگالی اکسید نیکل در دمای اتاق $7/45 \text{ g/cm}^3$ ، ضریب شکست $2/18$ تا $2/8$ و نقطه ذوب آن به‌طور 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 داخلی^۱ شود که بازپخت نمونه‌ها می‌تواند باعث بهبود ساختار بلوری ماده و کاهش تنش شود [۵]. همچنین این ماده به‌خاطر طیف عبوری بالا (پایین) در حالت بی‌رنگی (رنگی) و بازدهی رنگی بالا برای استفاده در وسایل الکتروکرومیک مناسب است [۱۴].

۳-۴-۱ ساز و کار رسانش در اکسید نیکل

اکسید نیکل جزء اکسیدهای فلزی واسطه^۲ است. در یک تصویر یونی محض، یون‌های نیکل دارای آرایش الکترونی $3d^8$ با بار یونی $+2$ و اتم‌های اکسیژن دارای آرایش الکترونی $2p^6$ و بار یونی -2 می‌باشند. از آنجایی که نوار d نیکل کاملاً پر نیست، اکسید نیکل باید یک رسانا باشد. این در حالی است که نمونه حجمی اکسید نیکل دارای مقاومت بسیار بالایی بوده و مانند یک عایق رفتار می‌کند. رسانندگی اکسید نیکل در دمای اتاق بسیار پایین و از مرتبه 10^{13} - $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ است [۱۵].

اکسید نیکل از جمله نیمرساناها با رسانندگی نوع P است. رسانش در اکسید نیکل توسط ناخالصی‌های مختلف و نقص‌های شبکه‌ای کنترل می‌شود که همواره حتی در بهترین حالت‌های رشد بلور نیز وجود دارند. در اکسید نیکل با تناسب عنصری کامل، تهی‌جاها Ni وجود ندارد و عایق است. اما در لایه‌های نازک اکسید نیکل فاقد تناسب عنصری، رسانندگی به‌دلیل حفره‌های ایجاد شده از طریق

¹ Stress

² Transition Metal Oxides

تهی‌جای Ni در شبکه به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. مقاومت لایه‌های اکسید نیکل با افزایش یون‌های Ni^{3+} کاهش می‌یابد [۱۶]. از آنجایی که اکسید نیکل ماده‌ای با رسانندگی نوع P است لذا بهتر است از ناخالصی‌هایی استفاده کرد که تراکم حفره‌ها (عامل رسانندگی) را افزایش دهند. از جمله عناصری که باعث افزایش حفره در اکسید نیکل می‌شوند می‌توان ناخالصی‌های تک ظرفیتی Li و Cu را نام برد که بعنوان پذیرنده شناخته می‌شوند. وقتی اتم‌های پذیرنده یونیده می‌شوند سبب ایجاد حفره‌های آزاد می‌شوند که به نوبه خود به افزایش رسانندگی الکتریکی لایه منجر می‌شود [۱۷].

۴-۴-۱ کاربردها

لایه‌های نازک را بیشتر بر اساس خواصی که دارند دسته‌بندی می‌کنند. این لایه‌ها خواص مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی و نوری قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان می‌دهند. لایه‌های اکسید نیکل به‌علت استحکام شیمیایی عالی و خواص ویژه اپتیکی، الکتریکی [۱۸] و مغناطیسی کاربردهای زیادی دارند. این لایه‌ها به‌عنوان یک ماده آنتی فرومغناطیس در دستگاه‌های نمایشگر الکتروکرومی^۱، لایه‌های رسانای شفاف، لایه‌هایی برای حسگرهای شیمیایی، لایه نوع P برای آشکارسازی نور UV بکار می‌روند [۱۹، ۲۰، ۲۱]. علاوه بر این، لایه‌های اکسید نیکل در دیودهای نور گسیل آلی، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ نیز بکار گرفته شده‌اند.

یک شاخه جدید در تکنولوژی وسایل اپتوالکترونیک، الکترونیک شفاف^۲ نامیده می‌شود که یک ترکیب از دو نوع اکسید بکار رفته در پیوندگاه p-n رسانای شفاف است [۹]. اکسیدهای رسانای شفاف بطور همزمان دارای رسانندگی الکتریکی و عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی هستند. نیمرساناهای نوع P از جمله موادی هستند که در این تکنولوژی کاربرد وسیعی دارند و از آنجایی که اکسید نیکل دارای گاف

¹ Electrochromic display devices

² Transparent electronics

نواری پهن (۳/۶-۴ eV) است گزینه مناسبی در این زمینه می باشد [۹].

لایه‌های نازک اکسید نیکل اغلب به روش‌های لایه نشانی مختلفی از قبیل تبخیر فیزیکی (PVD)^۱ و (CVD)^۲، تبخیر شیمیایی بهینه شده به وسیله پلاسما (PECVD)^۳، کندوپاش واکنشی (RS)^۴، سل-ژل^۵ و تجزیه گرمایی افشانه‌ای (SP)^۶، تهیه می‌شوند [۲۲].

در ادامه با توجه به گزارش‌های منتشر شده در مقالات معتبر، مروری بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل خواهیم داشت.

۵-۱ خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش تجزیه

گرمایی افشانه‌ای (اسپری پایرولیز)

۱-۵-۱ بررسی اثر آرایش لایه‌های NiO با ناخالصی لیتیم

لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید نیکل با افزودن ناخالصی لیتیم (Li) توسط گروه‌های پاول جوزف و همکاران [۲۳] و همچنین حسن عظیمی و همکاران [۲۴]، به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای تهیه شده‌اند که در ادامه به شرح آنها پرداخته‌ایم:

گروه جوزف و همکاران [۲۳] لایه‌های نازک رسانای شفاف (NiO:Li (0-5 wt% را با استفاده از یک محلول آبی شامل نیترات نیکل (Ni(NO₃)₂.6H₂O) و کلرید لیتیم (LiCl) بر روی بسترهای شیشه‌ای که در دمای ۵۰۰ °C قرار داشتند، تهیه کردند. شکل ۱-۳ الگوهای پراش پرتو-x لایه‌های نازک NiO و

¹ Physical vapor deposition

² Chemical vapor deposition

³ Plasma- enhanced chemical vapor deposition

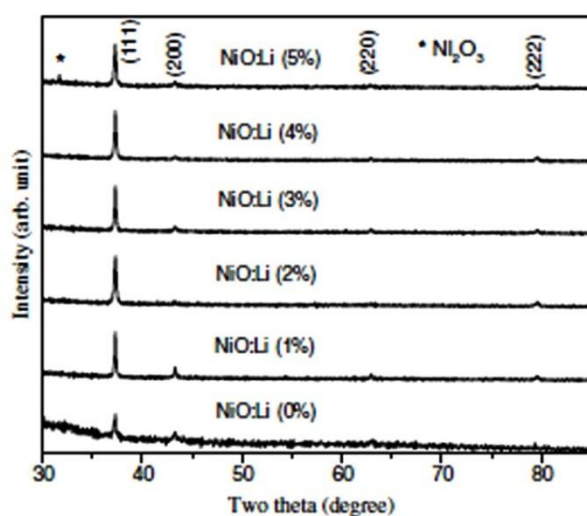
⁴ Reactive Sputtering

⁵ Sol- Gel

⁶ Spray pyrolysis

(1-5 wt%) NiO:Li آرایش شده را نشان می‌دهد. همه قله‌ها متعلق به فاز مکعبی اکسید نیکل با پارامتر شبکه $a = 4/177 \text{ \AA}$ است. اگرچه در شرایط کپه‌ای اکسید نیکل معمولاً قله (۲۰۰) از بیشترین شدت برخوردار است در شرایط لایه‌های نازک، در راستای (۱۱۱) رشد یافته و از بیشترین شدت بهره‌مند می‌باشد. این موضوع در نمونه‌های آرایش شده با ناخالصی Li همچنان حاکم بوده به طوری که با توجه به نتایج گزارش شده نمونه‌های آراییده از نظم بلوری بیشتری در مقایسه با نمونه خالص برخوردار می‌باشد.

این نتایج نشانگر آن است که با افزایش غلظت یونی لیتیم، تغییر قابل ملاحظه‌ای در پارامتر شبکه مشاهده نمی‌شود. این موضوع به نزدیکی شعاع یونی Li^+ ($0/68 \text{ \AA}$) در مقایسه با شعاع یونی Ni^{2+} ($0/69 \text{ \AA}$) است. همچنین در الگوی لایه نازک اکسید نیکل با ۵٪ وزنی ناخالصی لیتیم، یک قله با شدت کم متعلق به فاز هگزاگونال Ni_2O_3 نیز مشاهده شده است. لازم به ذکر است که نحوه جهت‌گیری ارجح لایه‌های نازک NiO:Li به پارامترهایی از قبیل محلول اولیه، آهنگ لایه‌نشانی و دمای بستر بستگی دارد. اندازه میانگین بلورک‌ها (d) برای تمام لایه‌ها در جدول ۱-۱ نشان داده شده است. در این میان کوچکترین اندازه بلورک‌ها برابر ۳۱ nm، مربوط به لایه نازک NiO:Li (2%) می‌باشد.

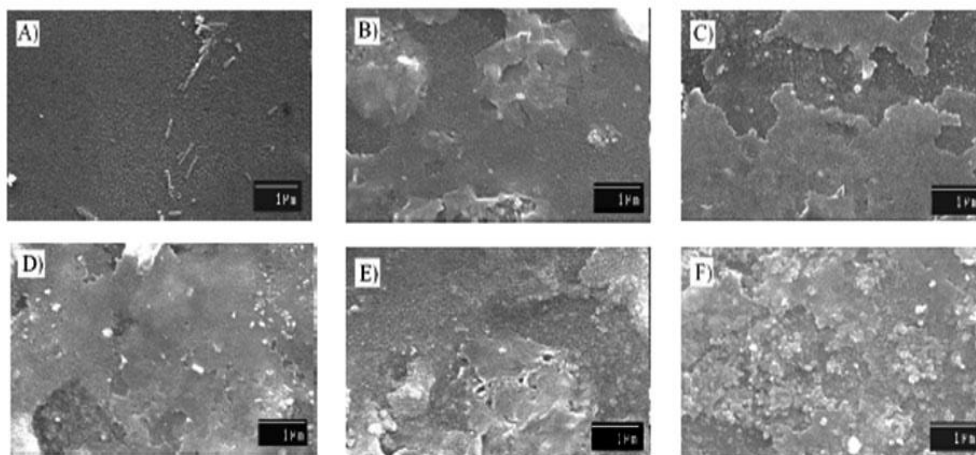


شکل ۱-۳: طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳].

شکل ۱-۴ تصاویر SEM^۱ لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) را نشان می‌دهد. لایه اکسید نیکل بدون ناخالصی، دارای سطحی یکنواخت و همگن است. با افزودن ناخالصی لیتیم، سطح لایه‌ها ناهموار و متخلخل می‌شود. بنابراین ناخالصی لیتیم باعث ایجاد نقص‌هایی مانند تهی‌جاها^۲، خلل و فرج^۳، و ساختارهای شبه جزیره‌ای^۴ در لایه NiO می‌شود. این نقص‌های ریزساختاری باعث بوجود آمدن تنش در ساختار لایه‌ها می‌شود.

جدول ۱-۱: نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی، اپتیکی و ساختاری لایه‌های نازک NiO:Li [۲۳].

Li ion (%)	d (nm)	$TC_{(111)}$	t (nm)	R_s at 300 K (Ω/\square)	ρ at 300 K (Ω cm)	σ at 300 K (Ω cm) ⁻¹	E_a (eV)	E_{gd} (eV)
0	41	0.846	197	—	—	—	—	3.865
1	59	1.714	236	2.403×10^9	567.175	0.00176	$E_{a1} = 3.96$ $E_{a2} = 1.99$	3.744
2	31	1.875	221	1.195×10^7	264.201	0.00378	$E_{a1} = 2.24$	3.697
3	45	1.876	374	7.984×10^6	298.629	0.00335	$E_{a1} = 1.50$ $E_{a2} = 1.76$	3.738
4	44	1.944	435	1.386×10^7	603.109	0.00166	$E_{a1} = 2.61$	3.714
5	36	1.764	421	1.694×10^7	713.486	0.0014	$E_{a1} = 2.35$	3.716



شکل ۱-۴: تصاویر SEM لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳].

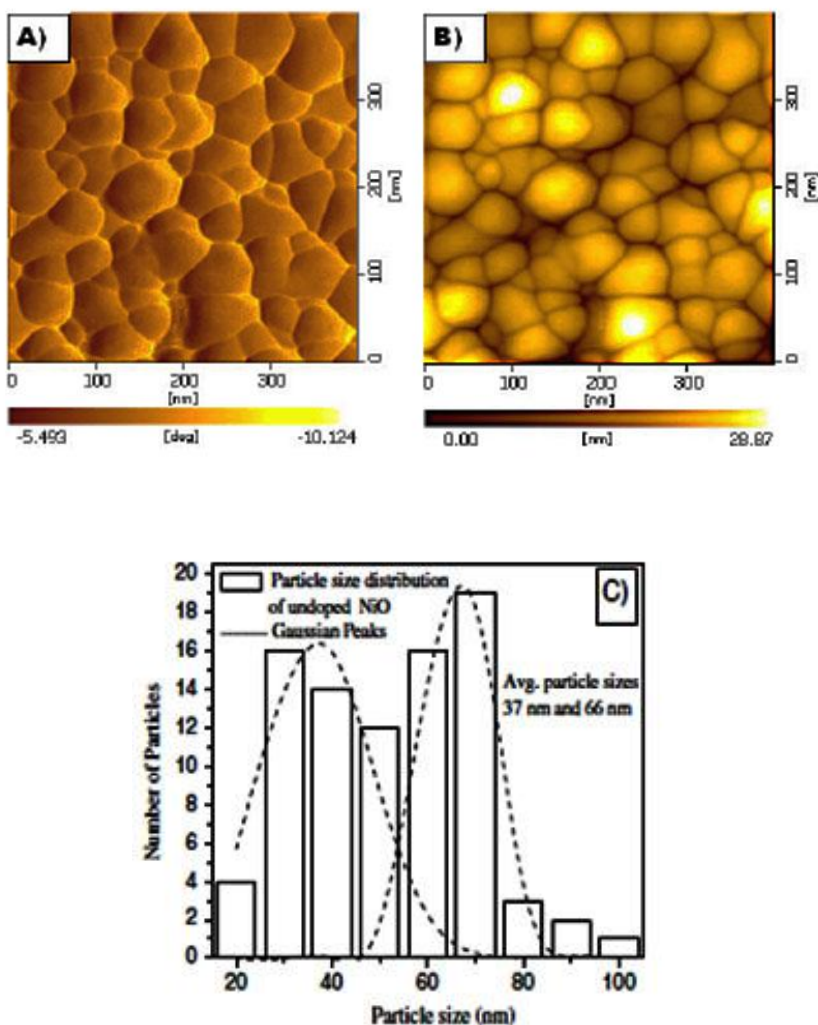
¹ Scanning electron microscopy

² Voids

³ Pores

⁴ Island-like structures

شکل ۱-۵ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ (AFM) دو بعدی و توپوگرافی^۲ برای لایه نازک NiO و همچنین توزیع اندازه ذرات این لایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود لایه از ذرات تقریباً کروی با اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ nm تشکیل شده است. میانگین اندازه ذرات بین ۳۷ تا ۶۶ nm می‌باشد. آلودگی نمونه‌ها با لیتیم باعث بزرگ شدن اندازه ذرات شده و ذرات شکل کشیده‌تری به خود گرفته‌اند.

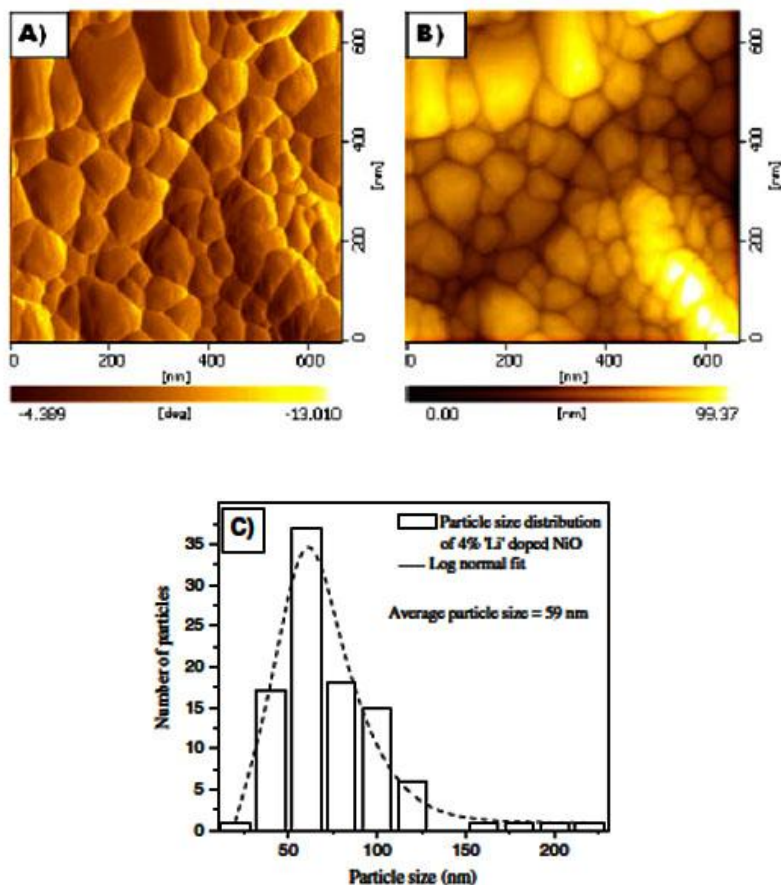


شکل ۱-۵: تصاویر AFM لایه نازک NiO: (A) توپوگرافی گونه، (B) دو بعدی و (C) توزیع اندازه ذرات [۲۳].

¹ Atomic force microscopy

² Topographical

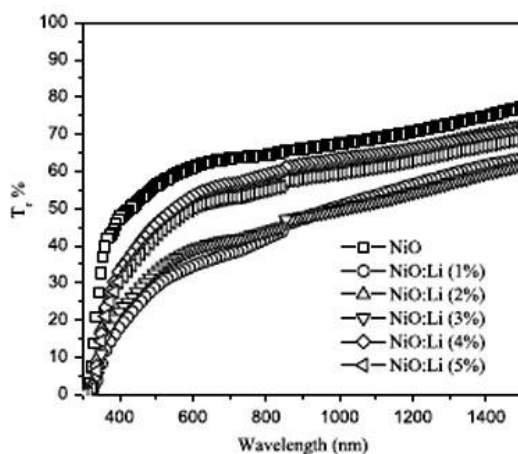
شکل ۱-۶ تصاویر دو بعدی و توپوگرافی نمونه NiO:Li (4%) و همچنین توزیع اندازه ذرات را برای این لایه را نشان می‌دهد. این نمونه از ذراتی با اندازه تقریبی بزرگتر از ۲۰۰ nm تشکیل شده است.



شکل ۱-۶: تصاویر AFM لایه نازک NiO:Li (4%): (A) توپوگرافی، (B) دو بعدی و (C) توزیع اندازه ذرات [۲۳].

طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که طیف عبور اپتیکی لایه‌ها در ناحیه مرئی در حدود ۳۰٪ تا ۶۰٪ است. همان‌طور که از تصاویر SEM (شکل ۱-۴) دیده شد نمونه خالص دارای سطحی صاف بوده و در نتیجه زبری سطح کاهش یافته و طیف عبوری در بالاترین حد خود است. از آنجایی که آلیاژ با Li باعث ایجاد تخلخل‌های سطحی

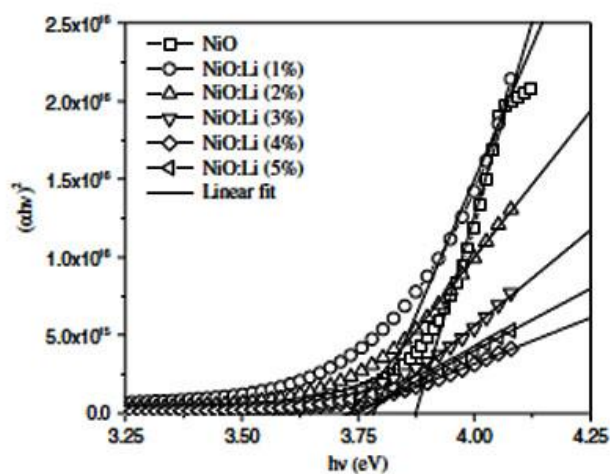
می‌گردد در نتیجه شاهد کاهش طیف عبور هستیم.



شکل ۷-۱: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳].

گاف نواری مستقیم^۱ لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) با برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$

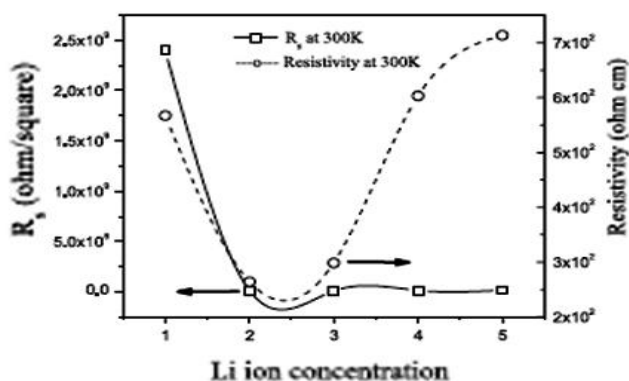
بر حسب $h\nu$ و قطع محور افقی در $h\nu=0$ (شکل ۸-۱) محاسبه شد که کوچکترین گاف نواری برای نمونه آلایش یافته ۲ wt% برابر با ۳/۶۹ eV بدست آمد.



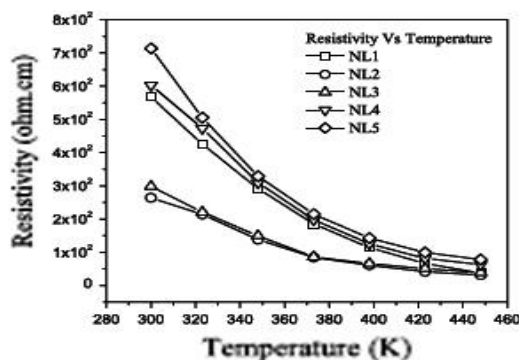
شکل ۸-۱: گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک NiO:Li (0-5 wt%) [۲۳].

¹ Direct band gap

مقاومت ورقه‌ای^۱ (R_s) نمونه‌ها به روش چهار پایانه‌ای تعیین شده است. شکل ۹-۱ تغییرات مقاومت ویژه و مقاومت ورقه‌ای را بر حسب غلظت‌های متفاوت Li در دمای اتاق نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با آرایش نمونه‌ها از مقاومت آنها کاسته می‌شود به طوری‌که در نمونه با ۲ درصد ناخالصی، بیشترین کاهش دیده می‌شود و از آن پس کاهش به آرامی پیش می‌رود که آن را به پراکندگی حامل‌های بار توسط یون‌های Li بر روی مرزخانه‌ها یا حضور فاز اضافی Ni_2O_3 نسبت داده‌اند. شکل ۱۰-۱ تغییرات مقاومت ویژه بر حسب دما را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.



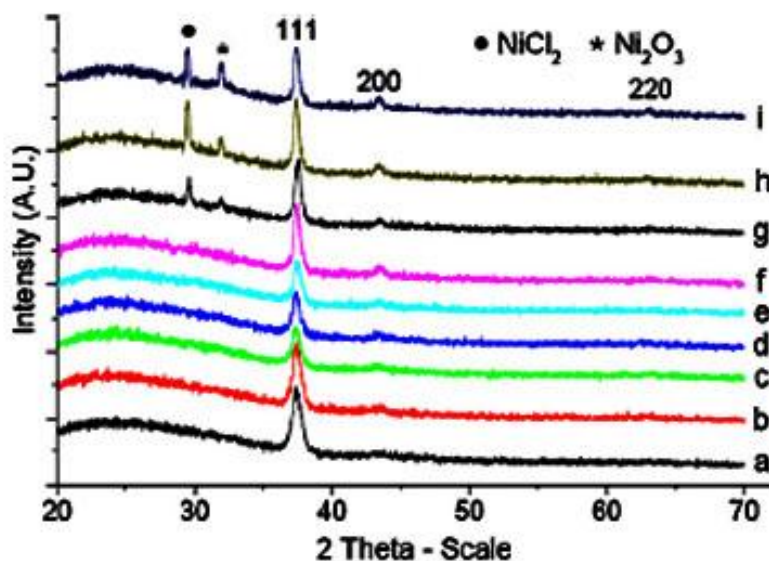
شکل ۹-۱: تغییرات مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه لایه‌های NiO بر حسب میزان آرایش آنها با اتم‌های Li (۱-۵ wt%) در دمای اتاق [۲۳].



شکل ۱۰-۱: تغییرات مقاومت ویژه NiO بر حسب دما در نمونه‌های مورد بررسی [۲۳].

^۱Sheet resistance

همچنین عظیمی و همکاران [۲۴] 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 تجزیه گرمایی افشانه‌ای در دمای 450°C بر روی بستر شیشه تهیه کرده‌اند. با توجه به الگوهای XRD نمونه‌ها (شکل ۱-۱) 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 NiCl_2 و Ni_2O_3 نیز ظاهر شده‌اند.



شکل ۱-۱: طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های (a) خالص، (b) NiO:Li (10 at%) (c) NiO:Li (20 at%) (d) NiO:Li (30 at%) (e) NiO:Li (40 at%) (f) NiO:Li (50 at%) (g) NiO:Li (60 at%) (h) NiO:Li (80 at%) (i) NiO:Li (100 at%) [۲۴].

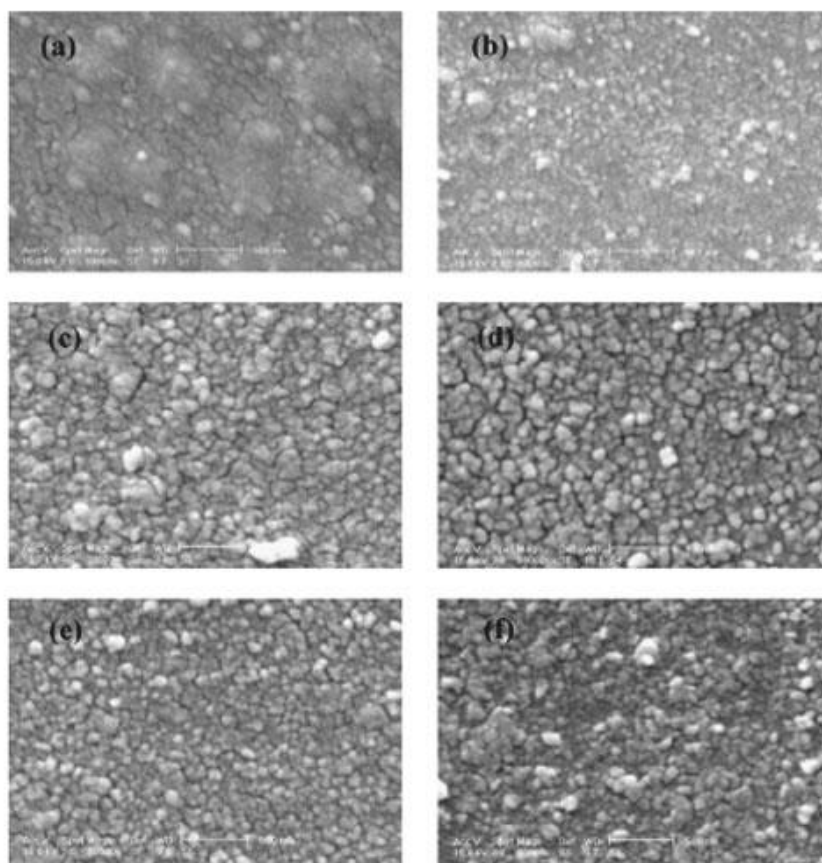
پارامترهای مهم در طیف‌های پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها و متوسط اندازه دانه‌ها در جدول ۱-۲ نشان می‌دهد که متوسط اندازه دانه‌ها با افزایش میزان آرایش بزرگ شده‌اند.

جدول ۱-۲: پارامترهای XRD نمونه‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۱)[۲۴].

Sample	2θ ($^{\circ}$)	Lattice distance (\AA)	FWHM ($^{\circ}$)	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 ۱-۱۲ تصاویر SEM نمونه‌های خالص و آلیش یافته را نشان می‌دهد، همان‌طور که دیده

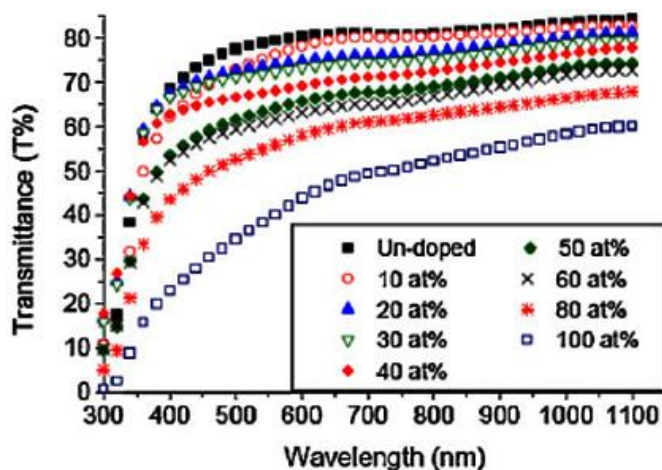
می‌شود نمونه خالص دارای سطحی نسبتاً صاف بوده و با آلیش نمونه‌ها متخلخل شده است.



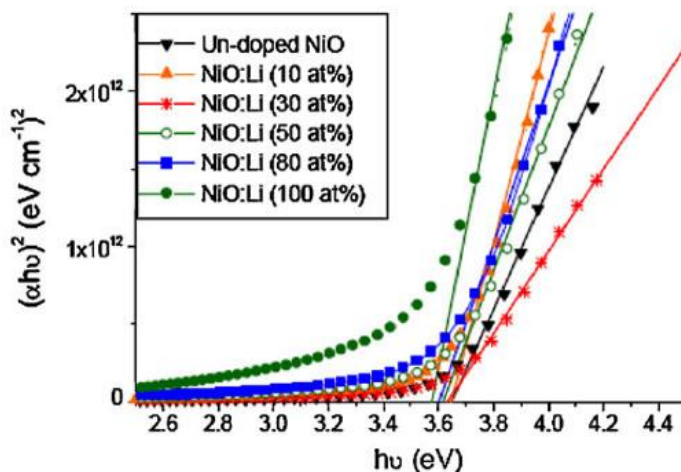
شکل ۱-۱۲: تصاویر SEM نمونه خالص (a)، NiO:Li (10 at%) (b)، NiO:Li (20 at%) (c)، NiO:Li (30 at%) (d)،

NiO:Li (40 at%) (e)، NiO:Li (50 at%) (f) [۲۴].

همان‌طور که در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است طیف عبور اپتیکی نمونه‌های آلایش یافته با لیتیم از ۸۰٪ به ۵۰٪ کاهش یافته است که به افزایش ضخامت نمونه‌ها (۲۱۹-۱۷۸ nm) نسبت داده شده است. همچنین گاف نواری لایه‌ها از ۳/۶۴ به ۳/۵۸ eV کاهش یافته است که می‌تواند ناشی از بزرگ شدن اندازه دانه باشد که در جدول ۱-۲ دیده می‌شود (شکل ۱-۱۴).

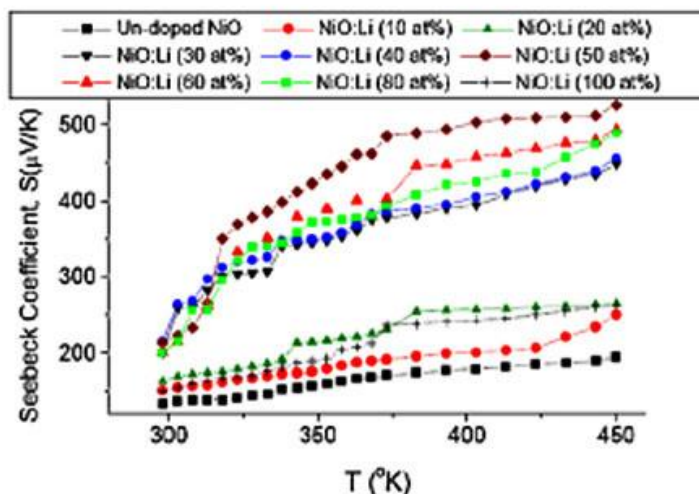


شکل ۱-۱۳: عبور اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Li (0-100 at%) [۲۴].



شکل ۱-۱۴: تحلیل داده‌ها به منظور تعیین گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک NiO:Li (0-100 at%) [۲۴].

شکل ۱-۱۵ بستگی ضریب سبیک^۱ به دما برای نمونه‌های NiO:Li را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه با ۵۰ at% آلیش لیتیم نسبت به نمونه‌های دیگر، مقدار ضریب سبیک بیشتر است.



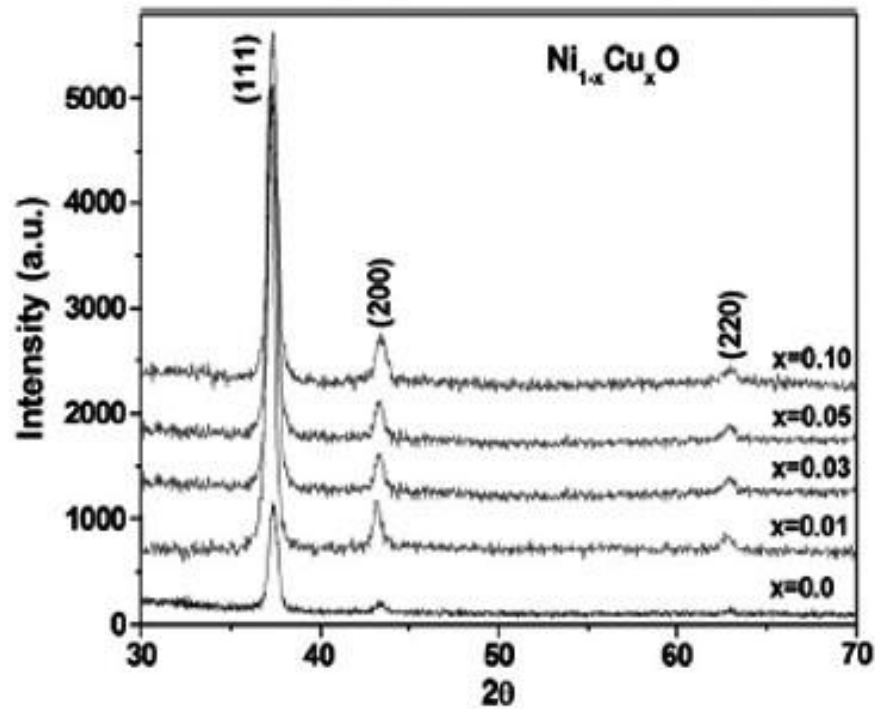
شکل ۱-۱۵: نمودار ضریب سبیک بر حسب دما برای لایه‌های نازک NiO:Li (0-100 at%) [۲۴].

۲-۵-۱ بررسی اثر آلیش لایه‌های NiO با ناخالصی مس

موقه و همکاران [۲۵] به بررسی اثر آلیش لایه‌های اکسید نیکل با اتم‌های مس پرداخته‌اند. آنها محلولی شامل پودر نیکل کلرید، شش آبه (NiCl₂.6H₂O) و کلرید مس دو آبه (CuCl₂.2H₂O)، با درصد‌های وزنی ۰، ۱، ۵ و ۱۰ را در دمای ۳۵۰⁰C بر روی بستر شیشه لایه نشانی کرده‌اند.

شکل ۱-۱۶ طیف XRD لایه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی در موقعیت زاویه‌ای ۳۷/۲ درجه با جهت ترجیحی در امتداد صفحه (۱۱۱) هستند. همچنین شدت قله در نمونه با آلیش ۱ درصد بیشترین مقدار نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد.

¹ Seebeck Coefficient



شکل ۱-۱۶: طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵].

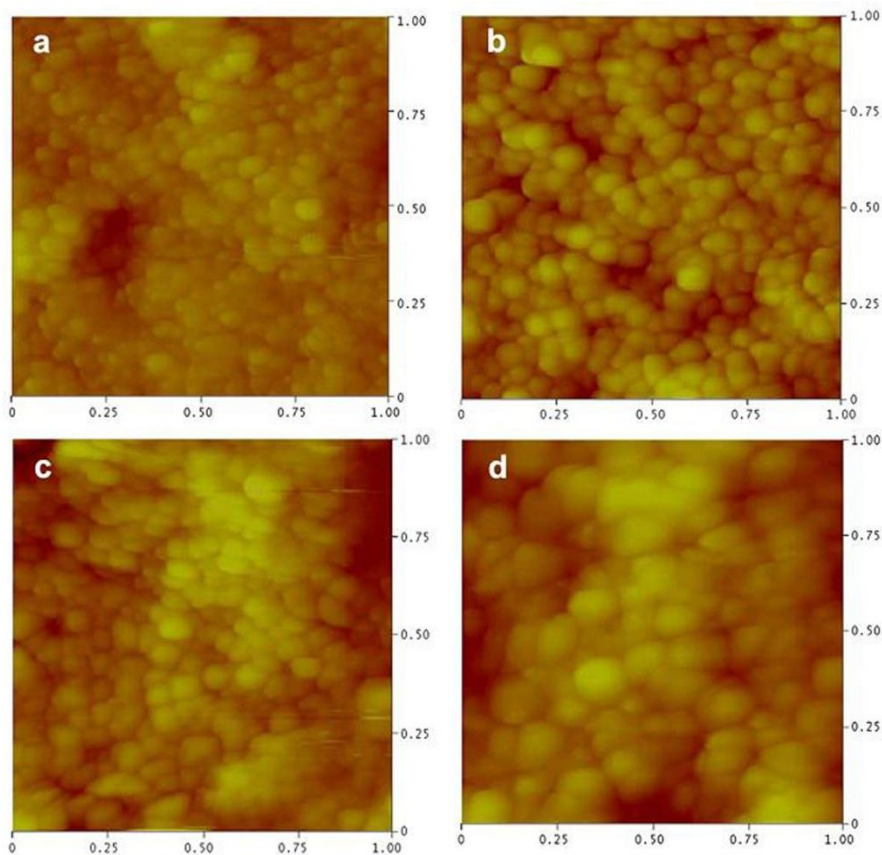
تحلیل داده‌های وابسته به XRD که در جدول ۱-۳ ارائه شده‌اند نشانگر کاهش اندازه بلورک‌ها از

۱۸/۱۳۲ تا ۱۵/۲۴ nm با افزایش آلاینش مس است.

جدول ۱-۳: نتایج آنالیز لایه‌های نازک NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵].

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

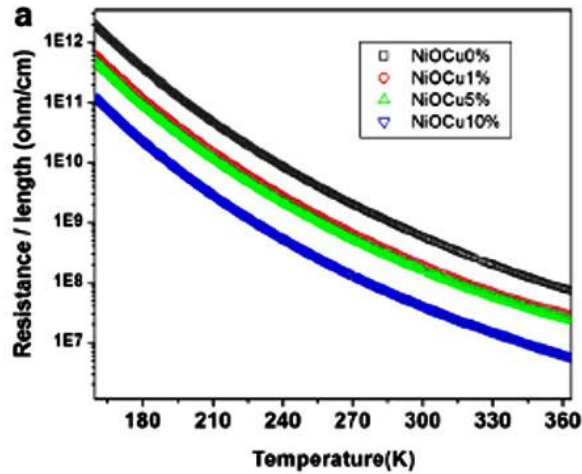
تصاویر AFM نمونه‌ها که به ترتیب (a, b, c و d) نام گرفته‌اند در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۷: تصاویر AFM لایه‌های خالص (a)، NiO:Cu (1 wt%) (b)، NiO:Cu (5 wt%) (c)، NiO:Cu (10 wt%) (d).

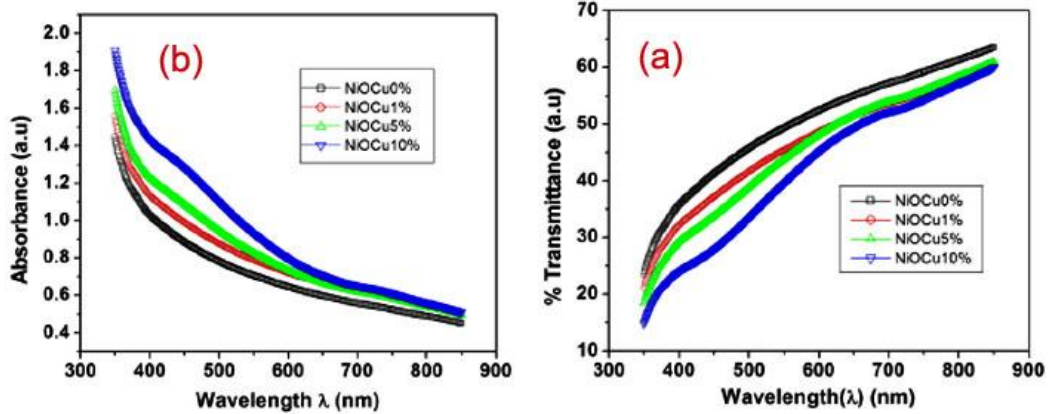
اندازه دانه‌ها و زبری سطح در ستون‌های چهارم و پنجم جدول ۱-۳ ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه دانه‌ها با افزایش میزان مس، افزایش یافته و زبری سطح نمونه‌ها از ۶/۵ تا ۱۵ nm به ازای میزان متفاوت آلیش مس تغییر یافته است.

شکل ۱-۱۸ تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها را در واحد طول در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۴۰۰ K نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر آن است که با افزایش دما برای تمام نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی کاهش یافته است، که توجیهی برای رفتار نیم‌رسانایی لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلیش یافته با مس را نشان می‌دهد. بنابراین گزارش‌ها با افزایش مقدار مس، مقاومت لایه‌ها کاهش یافته و کمترین مقدار برای نمونه با ۱۰٪ وزنی آلیش مس است.



شکل ۱۸-۱: نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی بر واحد طول بر حسب دما برای لایه‌های NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵].

شکل ۱۹-۱ (a) و (b) به ترتیب عبور و جذب اپتیکی لایه‌های NiO:Cu را نشان می‌دهد.

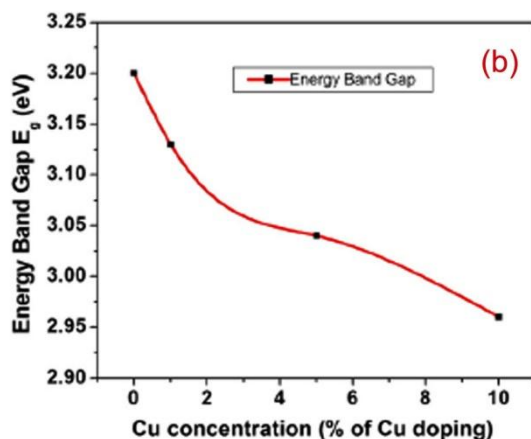
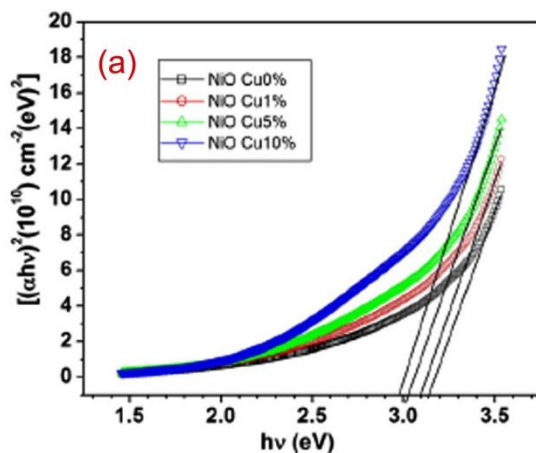


شکل ۱۹-۱: (a) طیف عبور و (b) طیف جذب اپتیکی لایه‌های NiO:Cu (0-10 wt%) [۲۵].

این نتایج گویای آن است که عبور اپتیکی لایه‌ها با افزایش میزان مس کاهش یافته است، علت این امر به کاهش ابعاد بلورک‌ها در نمونه‌های آلایش یافته نسبت داده شده است (جدول ۱-۳). همچنین

طیف جذب با افزایش میزان مس افزایش یافته و مقدار بیشینه آن برای نمونه با ۱۰٪ آلیاژ مس است. این رفتار به افزایش در ابعاد دانه‌ها با افزایش میزان مس در لایه‌ها نسبت داده شده است.

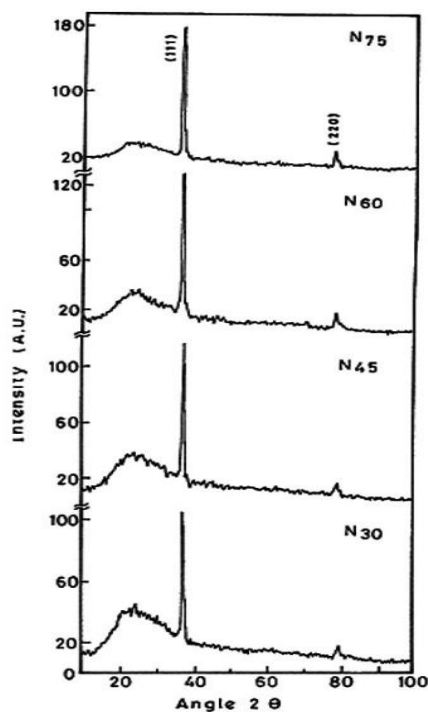
شکل ۱-۲۰ (a) گاف نواری مستقیم لایه‌ها بر حسب انرژی فوتون فرودی و (b) مقدار گاف نواری بر حسب میزان مس در لایه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۱-۳ مشاهده می‌شود با افزایش میزان مس، مقدار گاف نواری لایه‌ها از ۳/۲۰ به ۲/۹۶ eV کاهش یافته که کمترین مقدار آن برای نمونه با ۱۰٪ آلیاژ مس گزارش شده است.



شکل ۱-۲۰: (a) نمودار گاف نواری مستقیم لایه‌های NiO:Cu (0-10 wt%) و (b) مقدار گاف نواری بر حسب میزان آلیاژ مس [۲۵].

۳-۵-۱ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های NiO

شکل ۱-۲۱ نشان‌گر تصاویر XRD مربوط به لایه‌های نازک اکسید نیکل سنتز شده توسط پی. اس پاتیل و همکاران [۲۶] حاصل از محلول آبی کلرید نیکل با غلظت ۰/۰۵ M، در دمای 350°C در حجم‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ ml (متناظر با نمونه‌های N_{30} ، N_{45} ، N_{60} و N_{75}) بر روی بستر شیشه است. ای نتایج نشان دهنده‌ی بس‌بلوری بودن تمام نمونه‌ها با فاز مکعبی NiO است. قله اصلی متناظر با راستای بلوری (۱۱۱) بوده و یک قله ضعیف در جهت (۲۲۰) دیده می‌شود که به تدریج با افزایش حجم لایه نشانی بهبود یافته است. همچنین هیچ فاز دیگری از اکسید نیکل دیده نمی‌شود که این خود نشان‌دهنده پایداری فاز NiO است که مستقل از حجم و ضخامت لایه‌ها است. نتایج ارائه شده در جدول ۱-۴ نشان‌گر آن است که با افزایش حجم محلول ضخامت لایه‌ها از ۰/۲۸ به ۰/۲۳ μm افزایش یافته و اندازه بلورک‌ها در محدوده ۱۴ تا ۱۷ nm رو به افزایش گذارده است.

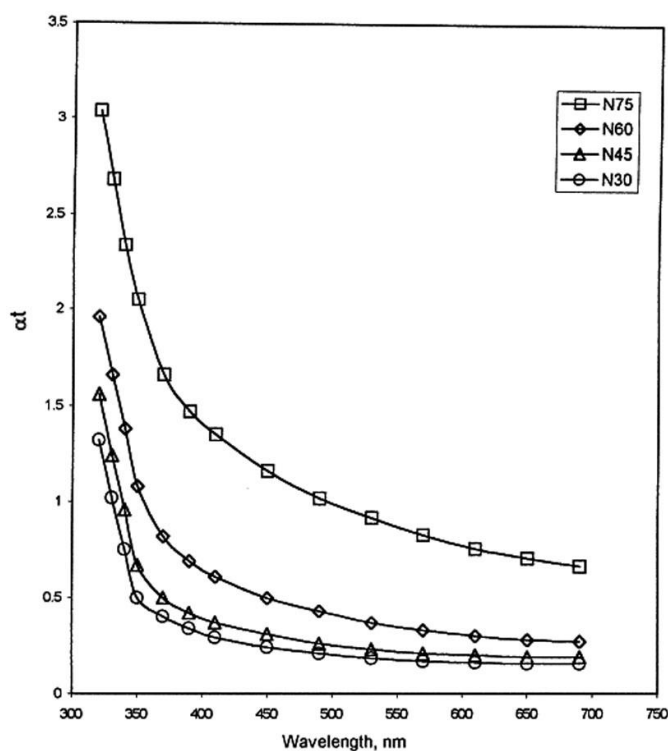


شکل ۱-۲۱: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های مختلف [۲۶].

جدول ۱-۴: اثر حجم محلول بر ضخامت و خواص لایه‌های نازک اکسید نیکل [۲۶].

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 ۱-۲۲ تغییرات جذب اپتیکی (αt) بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای لایه‌های با ضخامت مختلف را نشان می‌دهد. ضریب جذب برای تمام لایه‌ها از مرتبه 10^{-4} cm^{-1} است.



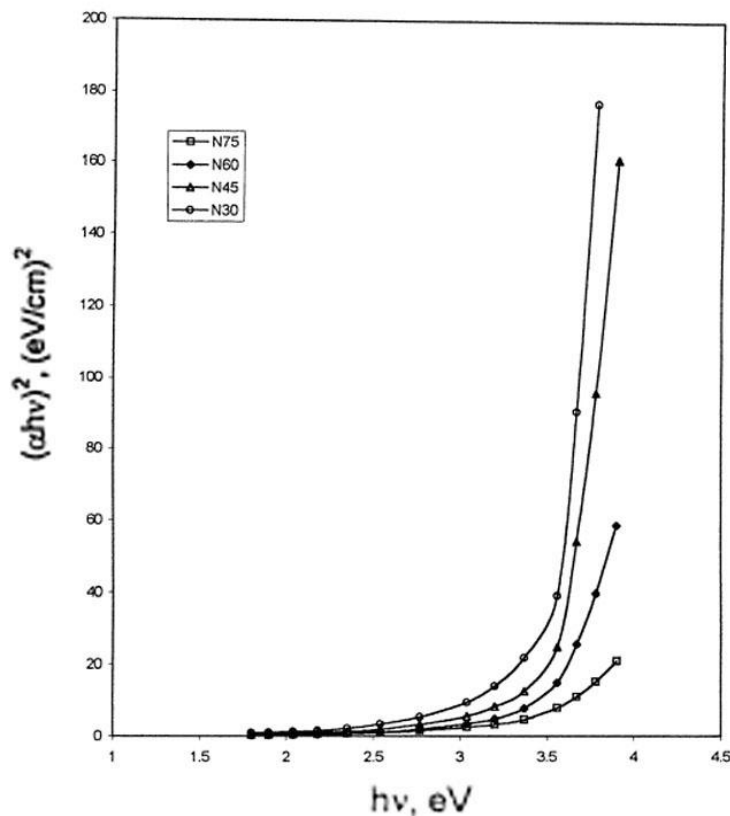
شکل ۱-۲۲: تغییرات جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای تمام نمونه‌ها [۲۶].

همچنین مشاهده می‌شود که ضریب جذب با کاهش انرژی فوتون کاهش می‌یابد. اکسید نیکل یک نیمرسانای با گاف نواری پهن است که انتظار می‌رود هیچ جذبی در ناحیه مرئی نداشته باشند، اما لایه‌های

NiO لایه نشانی شده توسط این گروه مقدراری جذب در ناحیه مرئی را نشان می‌دهد که می‌توان با دو دلیل زیر آن را توجیه کرد:

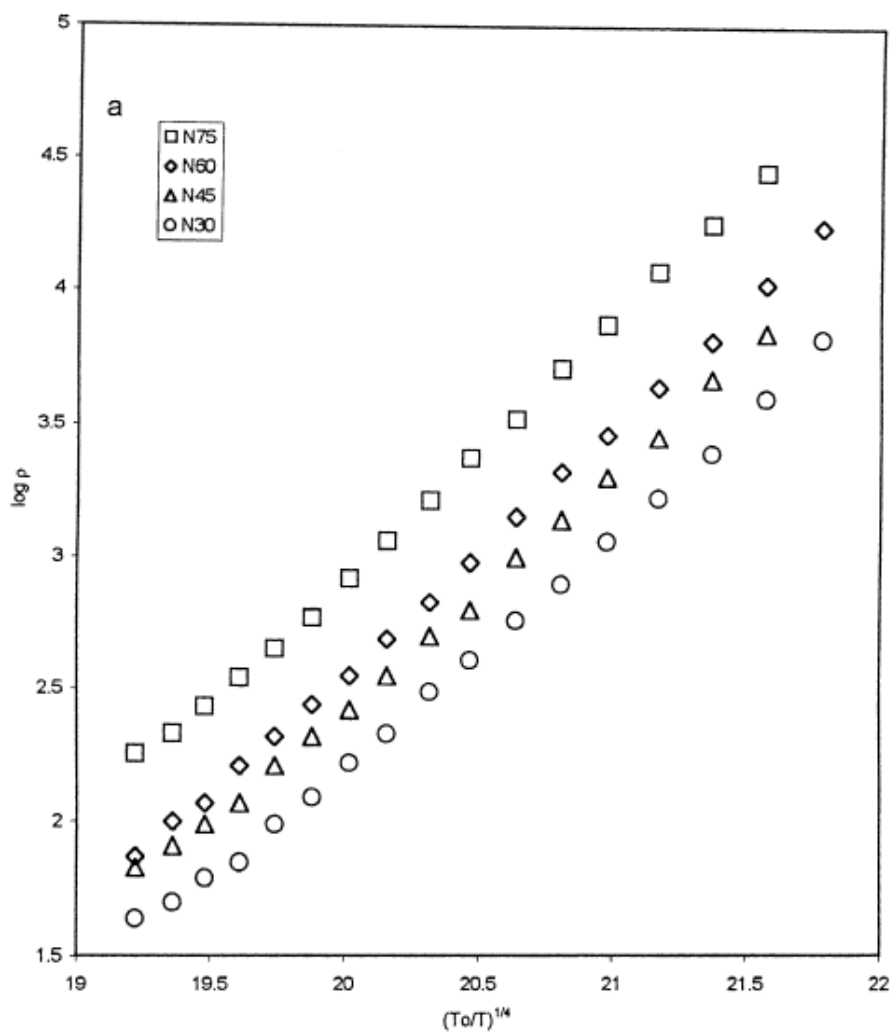
اولاً تناسب عنصری اصلی لایه‌ها NiO است و Ni_2O_3 به‌عنوان فاز اقلیت، که توسط XRD آشکار نشده است. احتمال دوم می‌تواند ناشی از جذب نور و به دنبال آن انتقال بار و تبدیل یون‌های Ni^{+2} به Ni^{+3} ناشی از جایگاههای خالی نیکل در شبکه است.

شکل ۱-۲۳ منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ را برای لایه‌های NiO با حجم‌های مختلف نشان می‌دهد. گاف نواری اپتیکی که از برون‌یابی داده‌ها در ناحیه انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $\alpha=0$ بدست می‌آید (جدول ۱-۴) نشان‌دهنده کاهش گاف نواری از ۳/۵۸ به ۳/۴ eV با افزایش ضخامت لایه‌هاست.



شکل ۱-۲۳: تغییرات گاف نواری نمونه‌ها [۲۶].

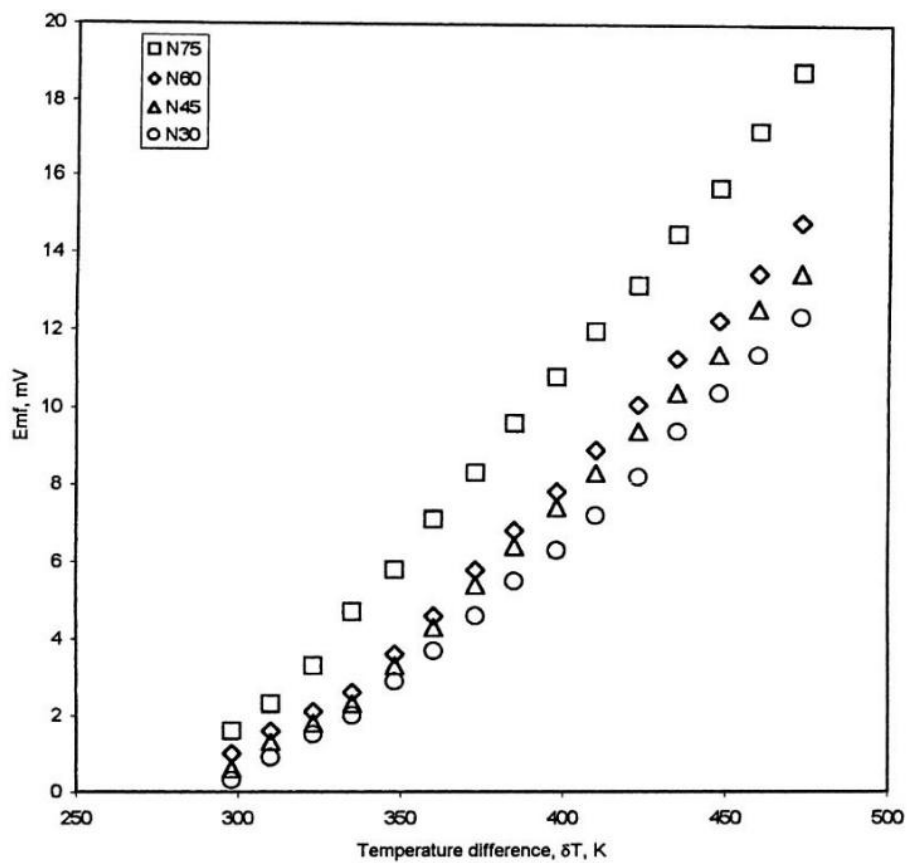
تغییرات مقاومت الکتریکی با دما برای لایه‌های اکسید نیکل در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است. در این نمونه‌ها مقاومت ویژه الکتریکی اندازه‌گیری شده در دمای اتاق از $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ برای N_{30} تا $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ برای N_{75} متغیر بوده است (جدول ۱-۴). افزایش در مقاومت با افزایش در ضخامت به عدم تناسب عنصری لایه‌های NiO نسبت داده شده است.



شکل ۱-۲۴: تغییرات $\ln p$ بر حسب $(T_0/T)^{1/4}$ [۲۶].

به منظور تشخیص در نوع رسانندگی لایه‌ها از آزمایش اثر سیبک استفاده شده است. این آزمایش رسانندگی نوع p را در تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد. شکل ۱-۲۵ 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 ۴-۱ مشاهده می‌شود تغییرات اندکی دارد که آن را به تغییر ناچیز در اندازه دانه‌ها با افزایش ضخامت لایه‌ها نسبت داده‌اند.



شکل ۱-۲۵: تغییرات emf بر حسب اختلاف دمایی (ضریب سیبک) [۲۶].

فصل دوم

معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

اکسید نیکل

۱-۲ مقدمه

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

در این پایان نامه به مطالعه خواص ساختاری به‌وسیله پراش پرتو ایکس^۱، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی^۲، طیف نگاری نوری، فوتورسانایی و ضریب سیبک پرداخته شده است.

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

اساس کار این میکروسکوپ ایجاد تصویری با بزرگنمایی بالا با استفاده از باریکه الکترون به‌جای نور است. این باریکه الکترونی توسط یک تفنگ الکترونی تولید می‌شود که در قسمت فوقانی 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 به ترتیب اطلاعاتی در مورد مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی ماده به‌دست می‌آوریم [۲۷]. شکل ۱-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که در این تحقیق استفاده شده است را نشان می‌دهد. نمونه‌هایی که در دستگاه گذاشته می‌شوند باید از رسانندگی قابل قبولی برخوردار باشند به همین منظور سطح نمونه‌هایی که رسانندگی پایینی دارند، اکسید نیکل هم از جمله این مواد بوده و با لایه نازکی از طلا و کربن پوشانده می‌شود.

¹ X-ray diffraction (XRD)

²Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM)



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

۳-۲ پراش پرتو ایکس

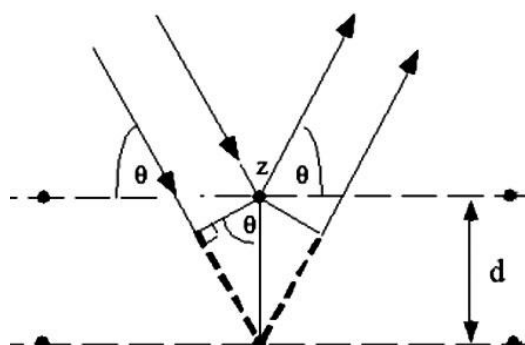
امروزه پراش پرتو X، از زمان کشف آن در سال ۱۸۹۵ میلادی به وسیله رونتگن، کاربرد بسیار گسترده‌ای پیدا کرده و نه تنها در تعیین ساختارهای پیچیده بلوری، بلکه در زمینه تعیین اندازه بلورکها (D) با استفاده از رابطه شرر، ثابت شبکه (a)، کرنش (ε)، چگال دررفتگی در واحد حجم بلور (δ)، و جهت‌گیری رشد بلور به کار گرفته می‌شود.

زمانی که صفحات اتمی بلور تحت تابش باریکه اشعه X قرار می‌گیرند با یکدیگر برهمکنش می‌کنند در نتیجه تداخل سازنده یا ویرانگر دارند. در صورتی که تداخل سازنده باشد با استفاده از قانون براگ می‌توان فاصله بین صفحات را به دست آورد [۲۸]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (۱-۲)$$

که d فاصله بین صفحات، θ زاویه برخورد تابشی به صفحات اتمی، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو X است (شکل ۲-۲). شکل ۳-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس که برای آنالیز نمونه‌ها استفاده شده است

را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: بازتاب اشعه X برای تعیین فاصله بین صفحات [۲۸].



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 مانند β که

پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف شدت ماکزیمم (FWHM)^۱، θ زاویه پراش براگ و λ طول موج پرتو ایکس، می‌توان موارد ذکر شده را به ترتیب با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه کرد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲-۲)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (۳-۲)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (۴-۲)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۵-۲)$$

به طوری که d فاصله بین صفحات و (h,k,l) شاخص‌های میلر، را نشان می‌دهند، هستند [۲۹].

کمیت کرنش (ε) با رابطه (۴-۲) و چگالی دررفتگی (δ) به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور از رابطه (۵-۲) به دست می‌آید.

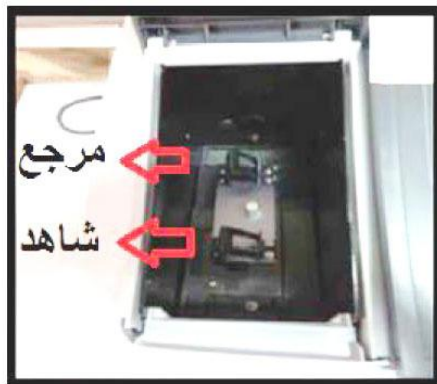
۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی

۱-۴-۲ طیف نگاری عبور و بازتاب اپتیکی

از جمله مشخصات اپتیکی لایه‌های نازک مطالعه طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها است که با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر که در شکل ۴-۲ نشان داده شده است، به دست می‌آیند. این دستگاه شامل دو جایگاه نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و زیرلایه (شاهد) می‌باشد که دستگاه بعد از پردازش داده‌ها ضریب عبور اپتیکی نمونه را از طیف عبوری نمونه شاهد کم کرده و در نهایت برحسب طول موج

^۱ Full width at half maximum (FWHM)

طیف عبوری را محاسبه می‌کند. گستره طول موج طیف نگاری دستگاه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm می‌باشد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان اطلاعاتی در رابطه با ضریب جذب و گاف نواری نمونه‌ها به دست آورد.



شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) در دانشگاه شاهرود.

۲-۴-۲ ضریب جذب

به هنگام برهمکنش پرتو الکترومغناطیسی با نمونه، بخشی از پرتو از جسم عبور می‌کند، بخشی بازتاب پیدا می‌کند و بخشی از آن هم توسط جسم جذب می‌شود. ضریب جذب لایه‌ها با استفاده از رابطه ۲-۶ محاسبه می‌شود [۳۰]:

$$\alpha = 2.303 \frac{a}{t} \quad (۲-۶)$$

که در این رابطه a جذب‌کنندگی^۱ و t ضخامت لایه نازک است.

یکی دیگر از پارامترها در تعیین خواص نوری مواد، عمق نفوذ می‌باشد که به صورت معکوس ضریب جذب با رابطه (۲-۷) تعریف می‌شود:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (۲-۷)$$

^۱ Absorbance

۲-۴-۳ گاف نواری

برای تعیین گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه ها می توان با استفاده از رابطه لامبرت:

$$(ahv)^2 = A (hv - E_g) \quad (۸-۲)$$

و رسم منحنی $(ahv)^2$ بر حسب hv و تعیین عرض از مبداء بر روی محور افقی به ازای جذب نوری صفر ($a =$ در ناحیه انرژی بالا، مقدار گاف نواری را بدست آورد [۲۶].

۲-۵ خواص الکتریکی

برای به دست آوردن مقاومت ورقه‌ای^۱ (R_{sh}) نمونه‌ها می‌توان از دستگاه الکتروانباشت با مشخصه‌یابی I-V استفاده کرد. برای انجام اندازه‌گیری‌های الکتریکی، نمونه‌ها مربعی با دو اتصال الکتروگذار گردید. نمونه الکتروگذار شده را می‌توان در مدار به دستگاه متصل نمود و با دادن ولتاژ مشخصی که توسط دستگاه قابل تنظیم است جریان عبوری از نمونه را به دست آورد. با رسم نمودار I بر حسب V و تعیین معکوس شیب نمودار می‌توان مقدار R_{sh} نمونه را محاسبه کرد. برای مقاومت ویژه (ρ) نمونه می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد [۳۱]:

$$\rho = R_s \times t \quad (۹-۲)$$

که در آن t ضخامت نمونه است.

¹ Sheet resistance (R_{sh})

۲-۶ خواص ترموالکتریک (اثر سیبک)

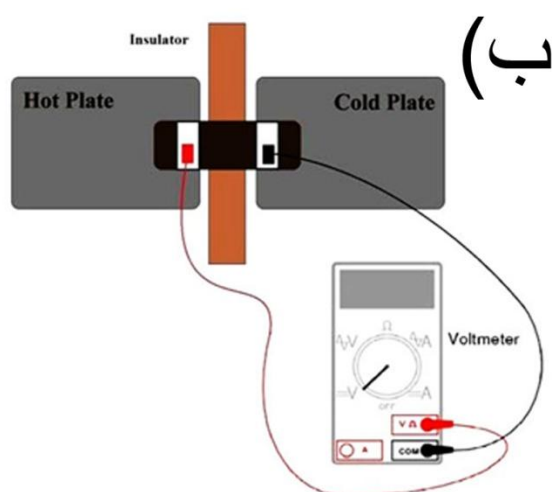
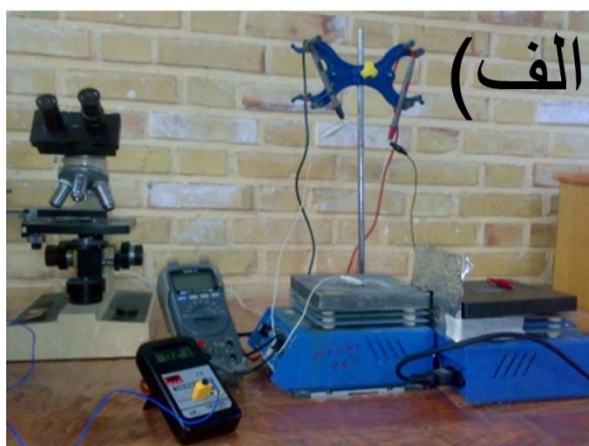
توماس جان سیبک در سال ۱۸۲۱ اثر ترموالکتریک را کشف کرد. او پی برد چنانچه یک قطعه فلز تحت گرادیان دمایی قرار گیرد در دو سوی نمونه یک اختلاف پتانسیل الکتریکی، موسوم به توان ترموالکتریک^۱، تولید می شود [۳۲] به طوری که $\Delta V = S\Delta T$ که در آن ضریب سیبک (S) به خواص فیزیکی ماده همچون رسانندگی الکتریکی 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 حامل های بار متحرک از قسمت گرم به قسمت سرد حرکت کرده، این جدایی بار یک میدان الکتریکی تولید می کند. هر چه تفاوت دما بیشتر باشد حامل های بار بیشتری در قسمت سرد جمع شده و منجر به ولتاژ ترموالکتریکی بزرگتری می گردد.

$$\vec{E} = S\vec{\nabla}T \quad (۱۰-۲)$$

علامت سیبک مشخص کننده نوع حامل های بار در ماده است. در مواد با رسانندگی نوع P که حامل اکثریت آنها حفره ها هستند گرادیان دمایی و میدان الکتریکی تولید شده هم جهت بوده و در نتیجه S کمیتی مثبت است در حالی که در مواد با رسانندگی نوع n، میدان الکتریکی در جهت مخالف گرادیان دمایی بوده و S کمیتی منفی است [۳۳].

سامانه به کار گرفته شده در آزمایشگاه شکل ۲-۵-الف و طرح شماتیک قرار گرفتن یک نمونه بر روی دو چشمه سرد و گرم به همراه نحوه اندازه گیری ولتاژ با استفاده از روش سیبک در شکل ۲-۵-ب نشان داده شده است.

¹ Thermoelectric power



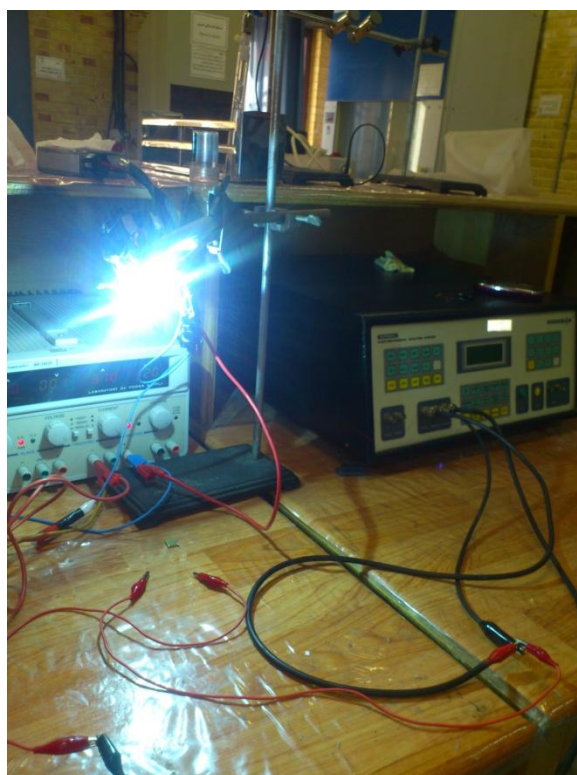
شکل ۲-۵: (الف) سامانه اندازه‌گیری در آزمایشگاه و (ب) طرح شماتیک مدار به‌کار گرفته شده در انجام آزمایش اثر سیبک.

۷-۲ خواص فوتورسانایی

سامانه مورد نیاز در تحقیق پدیده فوتورسانایی شامل یک تیغه نیم‌رسانا با اتصال‌های اهمی فلزی در دو انتهای تیغه می‌باشد. وقتی روی سطح آشکارساز فوتونی با انرژی مناسب می‌تابد، در شرایط $h\nu \geq E_g$ زوج الکترون-حفره‌هایی یا با گذارهای نوار-به-نوار (ذاتی) یا در صورتی که $h\nu < E_g$ با گذارهای ترازهای انرژی در درون نوار ممنوع (غیرذاتی) تولید می‌شوند. وقوع این فرایندها می‌توانند منجر به افزایش در

رسانندگی الکتریکی لایه شوند. افزایش رسانندگی تحت تابش عمدتاً به خاطر افزایش در تعداد حامل‌ها است [۳۴].

برای بررسی اثر تابش نور بر روی مقاومت لایه‌های نازک هر یک از نمونه‌ها در معرض تابش نور لامپ زنون با توان مصرفی ۳۵ وات و در فاصله ۳۰ cm از نمونه قرار داده شدند. سامانه اندازه‌گیری اثر فوتورسانایی، در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.



شکل ۲-۶: سامانه اندازه‌گیری اثر فوتورسانایی.

فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک

اکسید نیکل به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای

۳-۱ مقدمه

روش رشد و نیز 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 به‌طور خاص روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای می‌پردازیم.

۳-۲ روش‌های رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل

روش‌های گوناگون تهیه لایه‌های نازک به‌طور کلی به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم می‌شوند. روش شیمیایی خود به دو دسته فاز گازی و محلول طبقه‌بندی می‌شود، که هر کدام از آنها دارای معایب و مزایایی هستند [۳۵]. از جمله روش‌های فیزیکی می‌توان به تبخیر حرارتی، کندوپاش اشاره کرد. در این بین روش شیمیایی تجزیه گرمایی افشانه‌ای به‌علت ساده بودن، ارزان قیمت بودن و امکان لایه نشانی در سطح وسیع از اهمیت زیادی برخوردار شده است. از آنجا که لایه‌های بررسی شده در این پایان نامه به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای بوده است در ادامه به معرفی این دستگاه و عوامل مؤثر بر لایه نشانی در این روش می‌پردازیم.

۳-۳ دستگاه تجزیه گرمایی افشانه‌ای

در روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای برای تهیه لایه نازک از محلولی شیمیایی استفاده می‌شود که تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطوح مختلف (رسانا و نارسانا) لایه نشانی می‌شود. شکل ۳-۱ قسمت‌های مختلف دستگاه لایه نشانی تجزیه گرمایی افشانه‌ای استفاده شده برای ساخت لایه‌های نازک در این تحقیق را نشان می‌دهد. این دستگاه شامل اجزای گوناگونی است که قابلیت تنظیم شدن دارند: دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی محلول بر روی زیرلایه، سرعت دوران صفحه داغ، فشار گاز حامل و فاصله زیرلایه از نازل. در این تحقیق محلول مورد استفاده برای لایه نشانی توسط کمپرسور هوای خشک به ازای

فشار معین از استوانه بالایی نازل خارج شده و بر روی زیرلایه افشانه می‌شود. به علت دمای بالای زیرلایه محلول لایه نشانی، به دلیل تجزیه حرارتی بر روی زیرلایه رسوب می‌کند. لازم به توجه است که قبل از لایه نشانی باید دهانه نازل دستگاه را توسط الکل تمیز کرد، همچنین برای جلوگیری از رسوب محلولی در داخل نازل بهتر است بعد از هر بار لایه نشانی، نازل را با مقداری آب مقطر و الکل شستشو داد.



شکل ۳-۱: دستگاه تجزیه گرمایی افشانه‌ای (Spray Coating System .S.C.S.806) استفاده شده برای تهیه لایه‌های نازک اکسید نیکل در دانشگاه شاهرود.

۳-۳-۱ آماده‌سازی زیرلایه

به منظور لایه‌نشانی لایه‌های نازک در ابتدا باید زیرلایه‌ها را به خوبی تمیز کرد. برای تمیز کردن زیرلایه (در اینجا شیشه) ابتدا آنها را با آب و مایع ظرفشویی شسته و سپس در آب مقطر قرار می‌دهیم. بعد از آن زیرلایه‌ها را با مخلوط اتانول و استون در دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۶ دقیقه گذاشته و در نهایت با آب مقطر شستشو می‌دهیم.

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

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید نیکل از پودر نیکل کلرید شش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) که در آب دو بار یون‌زدایی شده حل شده است، استفاده کرده‌ایم. انتظار می‌رود با انجام لایه نشانی محلول شفاف کلرید نیکل و تجزیه حرارتی آن اکسید نیکل طبق روابط زیر بر روی زیرلایه تولید شود [۳۶، ۳۷]:



در شکل ۳-۲ محلول کلرید نیکل شفاف تهیه شده برای عملیات لایه نشانی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲: محلول کلرید نیکل شفاف برای لایه نشانی.

برای آماده‌سازی محلولی با یک غلظت (مولاریته) معین ابتدا باید جرم ماده اولیه مورد نیاز را به دست آورد. برای مثال برای تهیه ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار بایستی از ۱/۱۸۸۵ گرم پودر کلرید نیکل

استفاده کرد که به صورت زیر محاسبه شده است:

$$50 \text{ ml} \times (0/1 \text{ mol} / 1000 \text{ ml}) \times (237/70 \text{ gr/mol}) = 1/1885 \text{ gr}$$

در این پایان نامه از حجم‌های مختلف استفاده شده است که برای تعیین جرم مورد نیاز از فرمول فوق استفاده شده است.

۳-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید نیکل پرداخته‌ایم که عبارتند از:

الف) اثر حجم محلول: ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml، موضوع بخش ۴-۱.

ب) اثر آرایش با کلرید لیتیم، کلرید مس و کلرید کبالت با درصدهای اتمی: ۰، ۲، ۵ و ۱۰، به ترتیب موضوعات بخش‌های ۴-۲، ۴-۳ و ۴-۴.

لازم به ذکر است که در طی مطالعات انجام شده پارامترهای زیر همواره ثابت در نظر گرفته شده‌اند:

۱- فاصله بین افشانه و زیرلایه: ۳۵ cm

۲- دمای زیرلایه: 410°C

۳- غلظت: ۰/۱ M

۴- آهنگ لایه نشانی: ۱۰ ml/min

۵- فشار گاز حامل (هوا): ۱/۵ bar

۶- سرعت دوران صفحه داغ: ۱۵ دور بر دقیقه

فصل چهارم

نتایج و بحث در خواص فیزیکی لایه نازک
نانو ساختار اکسید نیکل و کاربرد آن در پدیده
فوتورسانایی

مقدمه

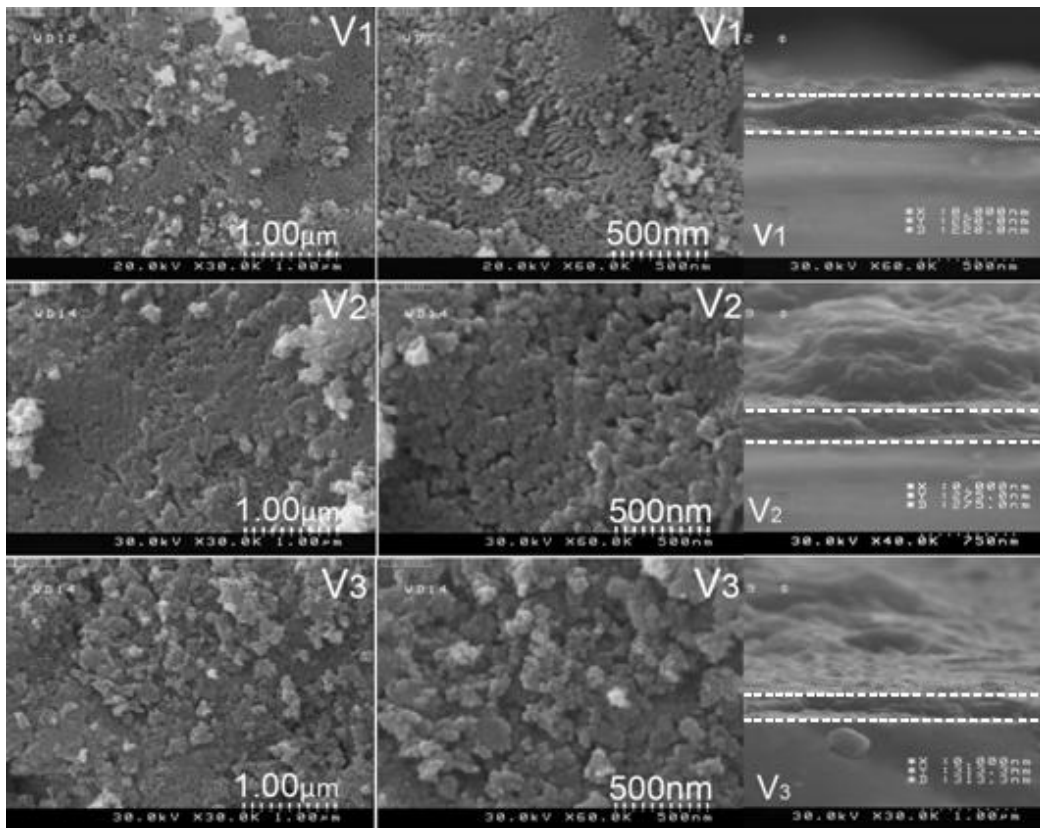
در این تحقیق به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید نیکل شامل مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای پرداخته‌ایم. پارامترهای مورد بررسی ما در این تحقیق شامل مطالعه اثر حجم محلول (بخش ۴-۱) و مطالعه تأثیر میزان آلاینش لایه‌ها با اتم‌های لیتیم (بخش ۴-۲)، آلاینش لایه‌ها با اتم‌های مس (بخش ۴-۳)، آلاینش لایه‌ها با اتم‌های کبالت (بخش ۴-۴) بر خواص فیزیکی اکسید نیکل می‌باشد که به ترتیب در ادامه به آنها می‌پردازیم.

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

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی لایه‌ها شامل خواص ساختاری، ترموالکتریکی و الکتریکی، اپتیکی و کاربرد آن در بروز آثار فوتورسانایی می‌پردازیم. این لایه‌ها به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای با محلول ۰/۱ M کلرید نیکل شش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با حجم‌های مختلف ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml (به ترتیب نمونه‌های V_1 ، V_2 و V_3)، دمای زیر لایه 410°C و آهنگ لایه‌نشانی ۱۰ ml/min می‌پردازیم.

۴-۱-۱ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۱ تصاویر بدست آمده از نمونه‌های V_1 ، V_2 و V_3 را در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm و نیز تصاویر سطح مقطع را، به منظور تعیین ضخامت نمونه‌ها، نشان می‌دهد. چنانچه پیداست با افزایش حجم محلول لایه نشانی نمونه‌ها از تخلخل سطحی کمتر با دانه بندی‌های بزرگتر و همچنین ضخامت بیشتر (به ترتیب ۲۲۰، ۲۷۵ و ۳۱۳ nm) برخوردار شده‌اند.

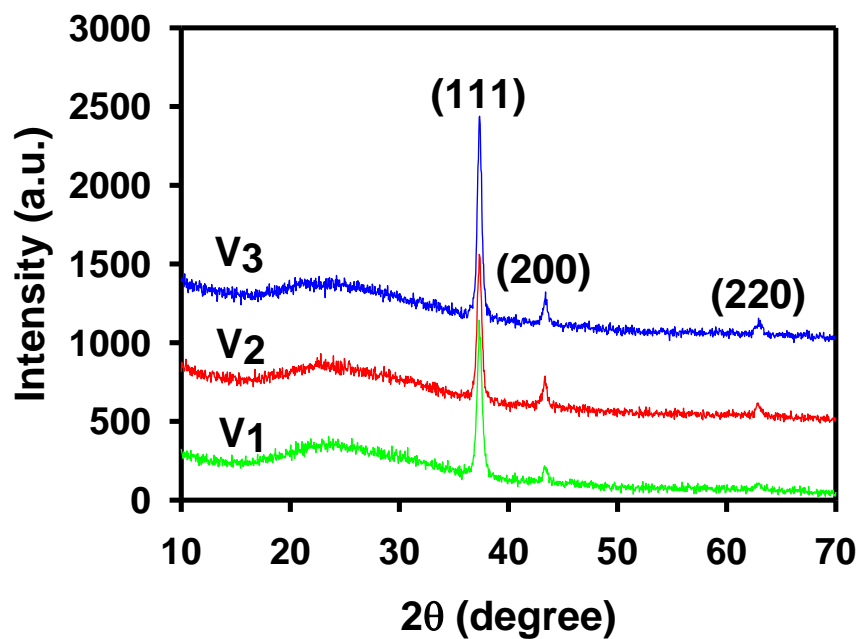


شکل ۴-۱: مورفولوژی سطح لایه‌های نازک NiO با حجم‌های مختلف و تصاویر سطح مقطعی نمونه‌ها.

۴-۱-۲ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۲ طیف XRD نمونه‌های رشد یافته با حجم‌های متفاوت را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده آن است که هر سه نمونه تنها دارای فاز بسلوری NiO در ساختار مکعبی با ثابت شبکه $4/1769 \text{ \AA}$ بوده و در جهت ترجیحی (۱۱۱) رشد پیدا کرده‌اند. جدول ۴-۱ بیشینه (FWHM)، ابعاد بلورک‌ها، میزان کرنش (ε) و تراکم دررفتگی‌ها (δ) و همچنین ثابت شبکه (a) حاصل از معادلات (۲-۱) تا (۲-۵) ارائه می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش حجم، پهنای طیفی قله (۱۱۱) کاهش یافته است، که می‌تواند ناشی از تغییرات در میزان ناراستی‌های بلوری در نتیجه تغییر ضخامت لایه‌ها در حین رشد باشد [۲۶]. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم، ابعاد بلورک‌ها

افزایش و در مقابل میزان ناراستی‌های بلوری رو به کاهش گذارده است. این نتایج با داده‌های گزارش شده توسط پاتیل و همکاران [۲۶] هماهنگ است. این تغییرات چنانچه در ادامه آمده است بر خواص اپتیکی لایه‌ها تأثیر می‌گذارد.



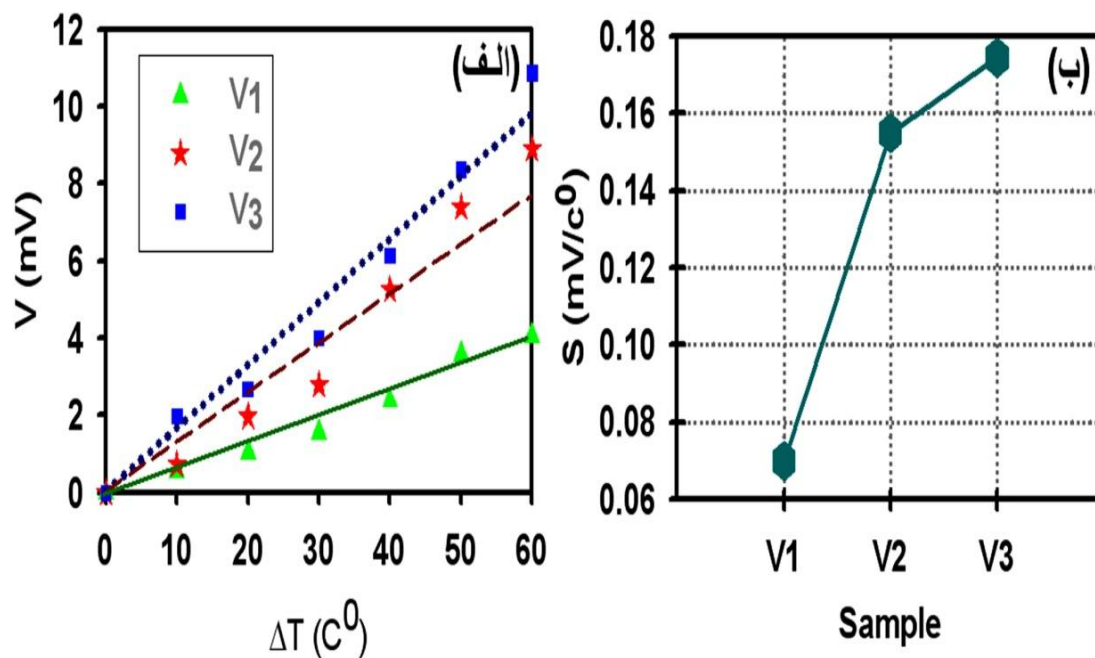
شکل ۴-۲: طیف XRD لایه‌های نازک NiO سنتز شده با حجم‌های مختلف محلول لایه نشانی.

جدول ۴-۱: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های مربوط به طیف XRD لایه‌های نازک NiO سنتز شده با حجم‌های مختلف محلول لایه نشانی در جهت ترجیحی (۱۱۱).

نمونه	FWHM (درجه)	2θ (درجه)	D (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	a (Å)
V ₁	۰/۵۳	۳۸/۲۸	۱۵/۸۶	۲/۱۹	۳/۹۸	۴/۱۷۶۹
V ₂	۰/۴۹	۳۸/۲۴	۱۷/۲۶	۲/۰۱	۳/۳۶	۴/۱۷۶۹
V ₃	۰/۴۷	۳۸/۴۴	۱۸/۰۵	۱/۹۲	۳/۰۷	۴/۱۷۶۹

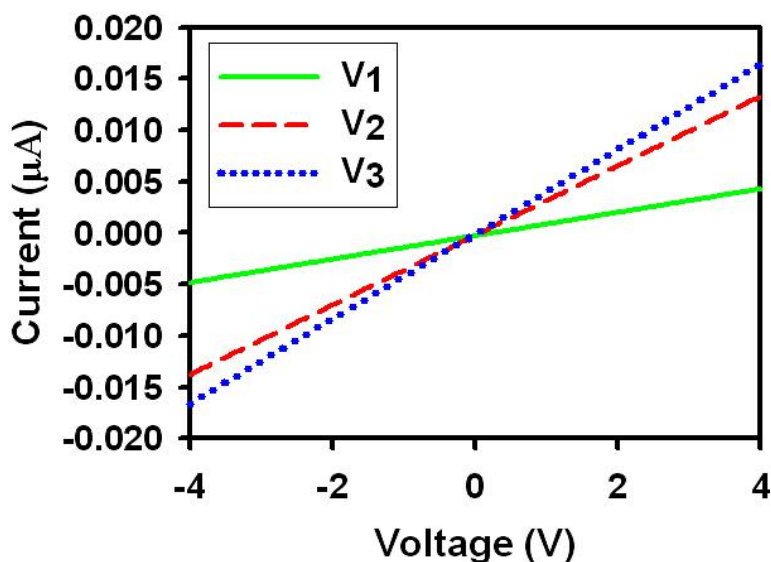
۳-۱-۴ مطالعه خواص ترموالکتریکی و الکتریکی لایه‌ها

به منظور تحقیق در مشخصه‌یابی نوع حامل‌های اکثریت در نمونه‌ها آزمایش ترموالکتریک انجام شد که نتایج آن در شکل ۳-۴-الف ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که ولتاژ تمام نمونه‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد و با توجه به مثبت بودن علامت شیب نمودار حامل‌های بار در نمونه‌ها حفره‌ای است. 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 [۳۸]. در شکل ۳-۴-ب تغییرات بزرگی ضریب سیبک نمونه‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه V_1 ، که بیشترین مقاومت الکتریکی را دارد، دارای کمترین ضریب سیبک است.



شکل ۳-۴: (الف) نمودار ولتاژ-دما (اثر سیبک) و (ب) تغییرات بزرگی ضریب سیبک نمونه‌ها.

شکل ۴-۴ نمودار I-V نمونه‌ها را در شرایط تاریکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش حجم محلول، مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین با استفاده از رابطه (۲-۹) می‌توان مقاومت ویژه لایه‌ها را بدست آورد. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۲ نشان داده شده است. مقدار رسانندگی الکتریکی این لایه‌ها می‌تواند وابسته به میزان تهی جاهای یون‌های Ni^{2+} و نیز تحرک حامل‌ها باشد. در این مورد با توجه به نتایج الگوی XRD نمونه‌ها و بزرگی اندازه بلورک‌ها که با افزایش حجم محلول روندی افزایشی داشته‌اند، هر قدر ابعاد بلورک‌ها بزرگتر باشد انتظار می‌رود میزان پراکندگی حامل‌ها از مرز دانه‌ها کاهش یافته و به دنبال آن مقاومت الکتریکی لایه کمتر شود.



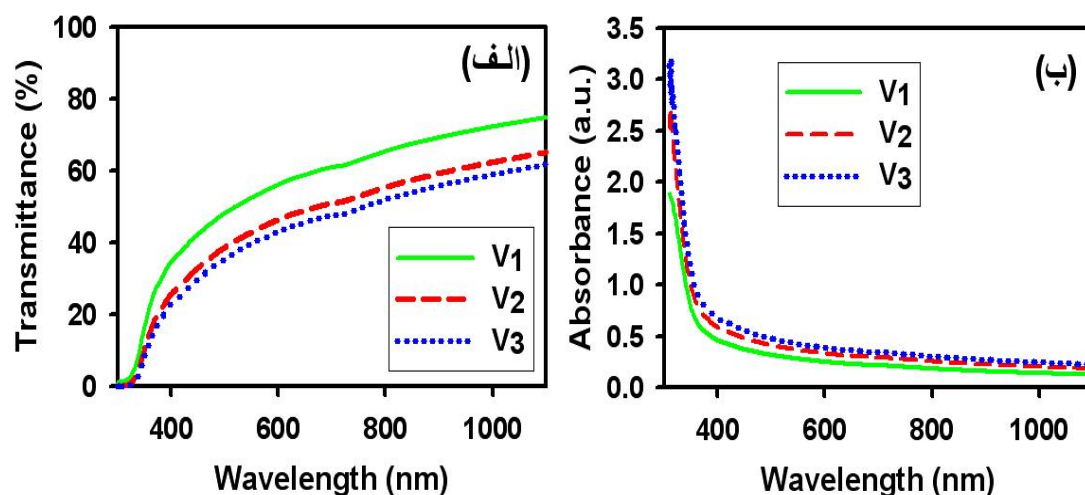
شکل ۴-۴: نمودار I-V لایه‌های نازک NiO با حجم‌های متفاوت در تاریکی.

جدول ۴-۲: مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه لایه‌های نازک NiO تهیه شده در حجم مختلف محلول.

حجم محلول (ml)	۵۰	۷۵	۱۰۰
مقاومت ورقه‌ای ($M\Omega/\square$)	۸۰۰	۳۰۰	۲۵۰
مقاومت ویژه ($\Omega.cm$)	$۱۷/۶ \times ۱۰^۳$	$۸/۳ \times ۱۰^۳$	$۷/۸ \times ۱۰^۳$

۴-۱-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل ۴-۵- الف طیف عبور اپتیکی لایه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج تابشی نشان می‌دهد. مطابق داده‌های تجربی ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول طیف عبور لایه‌ها در ناحیه مرئی از حدود ۵۵٪ به حدود ۳۰٪ کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند متأثر از افزایش ضخامت و رسانندگی الکتریکی در لایه‌های مورد مطالعه باشد.



شکل ۴-۵: الف) طیف عبور و ب) طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک NiO با حجم‌های مختلف.

به منظور تعیین گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه‌ها می‌توان با استفاده از رابطه (۲-۸) و رسم منحنی

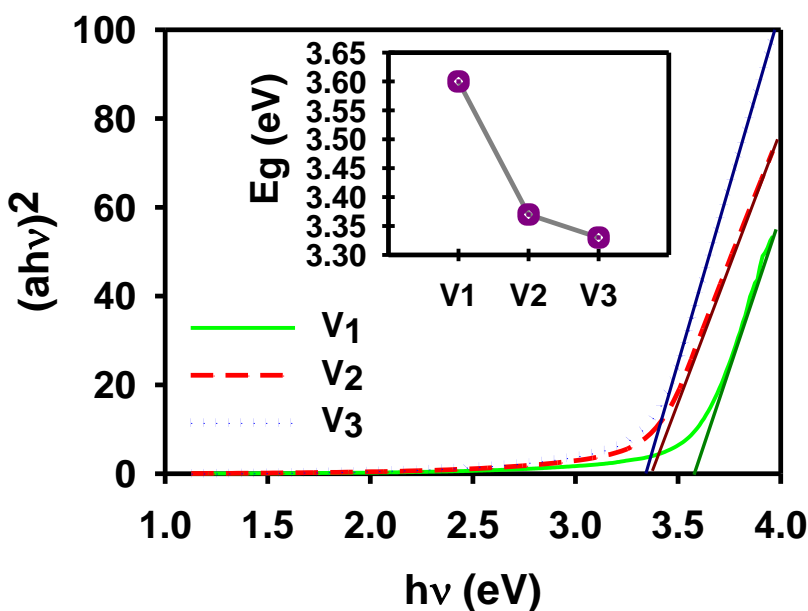
$(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین عرض از مبدأ بر روی محور افقی به ازای جذب اپتیکی صفر ($a=0$) در

ناحیه انرژی بالا، مقدار گاف نواری را بدست آورد. شکل ۴-۵- ب داده‌های مربوط به طیف جذبی لایه‌ها و

شکل ۴-۶ نتایج وابسته به این تحلیل (معادله ۲-۸) و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها را نشان

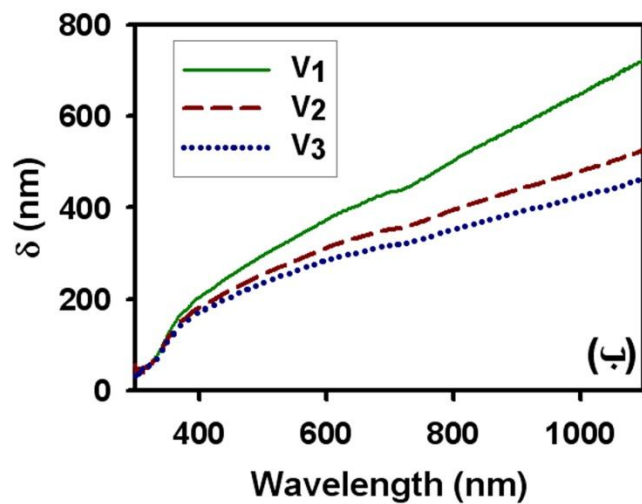
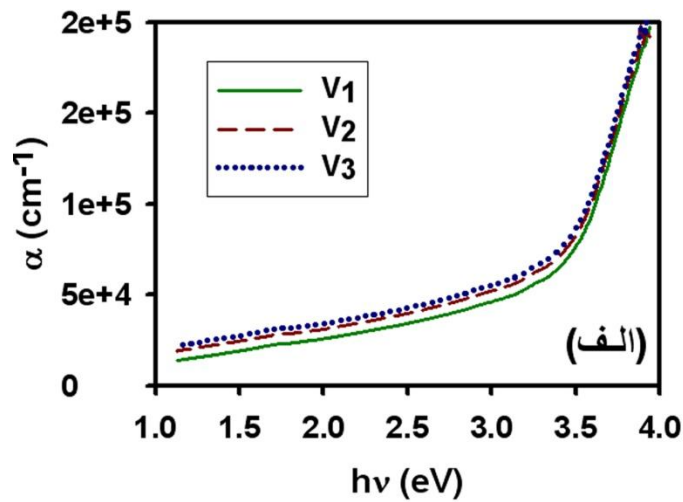
می‌دهد. تصویر ضمیمه در شکل ۴-۶ نشانگر تغییرات گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها با افزایش حجم محلول

است. چنانچه پیداست با افزایش حجم محلول گاف نواری از حدود $3/6$ به $3/3$ eV کاهش یافته است. این کاهش می تواند با توجه به تغییر افزایشی ابعاد بلورکها (که با تصاویر FESEM نمونه‌ها نیز به خوبی سازگار است) که به تأثیر گذاری اثر محدودیت کوانتومی در نانو ساختارهای این لایه‌ها منجر می شود، نسبت داده شود.



شکل ۴-۶: تحلیل داده‌ها به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم مربوط به نمونه‌های مورد بررسی. شکل ضمیمه تغییرات گاف نواری مربوط به این نمونه‌ها را بر حسب حجم محلول لایه نشانی نشان می دهد.

شکل ۴-۷- الف منحنی‌های نظری مربوط به ضریب جذب این لایه‌ها حاصل از معادله (۲-۶) را نشان می دهد. نتایج نشانگر آن است که هر سه نمونه در انرژی‌های بزرگتر از $3/5$ eV در گستره نور فرابنفش از ضریب جذب بالایی ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) برخوردارند. این لبه جذب با توجه به مقادیر گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها به خوبی در توافق می باشد.

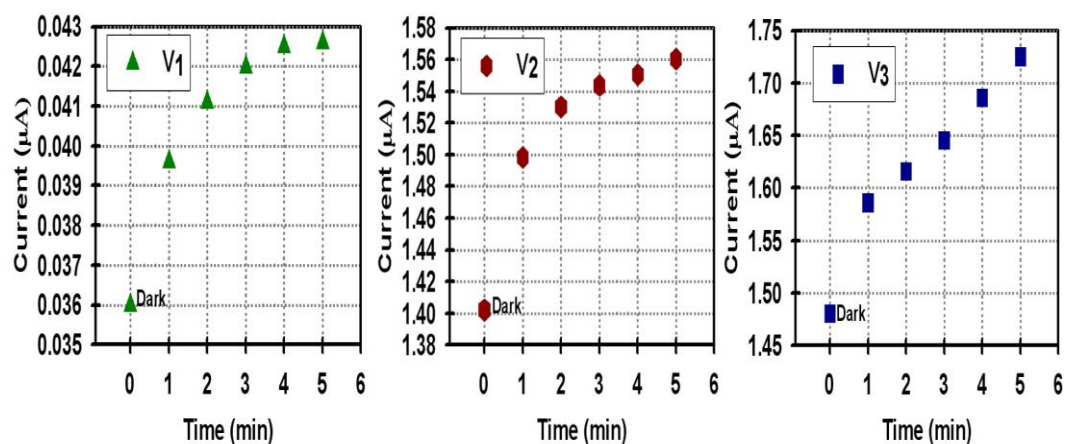


شکل ۴-۷: (الف) ضریب جذب و (ب) عمق نفوذ بر حسب طول موج لایه‌های نازک NiO.

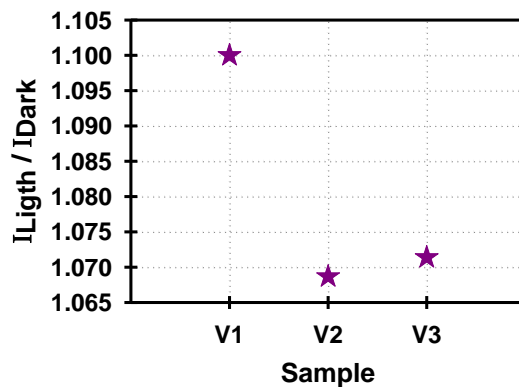
شکل ۴-۷- ب نمودار تغییرات عمق نفوذ نمونه‌ها حاصل از رابطه (۲-۷) را در دمای اتاق بر حسب تابعی از انرژی فوتون‌های فرودی نشان می‌دهد. چنانچه پیداست در گستره نور فرابنفش (طول موج‌های کوچکتر از ۴۰۰ nm) عمق نفوذ لایه‌ها کوچکتر از ۲۰۰ nm بوده که با توجه به ضخامت لایه‌ها انتظار می‌رود بخش عمده فوتون‌های مزبور قبل از خروج، در لایه جذب شوند. این امر در ساخت حسگرهای نوری در طول موج مورد نظر از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که در گستره نور فرابنفش تغییر محسوس در مقدار عمق نفوذ نمونه‌ها دیده نمی‌شود.

۴-۱-۵ خواص فوتورسانایی لایه‌ها

در این بخش اثر حجم محلول بر روی خواص فوتورسانایی لایه‌های نازک NiO بررسی شده است. برای بررسی تأثیر نور بر روی جریان لایه‌های NiO هر یک از نمونه‌ها در معرض تابش نور لامپ زنون در فاصله ثابت ۳۰ cm قرار داده شدند. شکل ۴-۸ تغییرات جریان در بایاس ۴ V نمونه‌ها را بر حسب مدت زمان نوردهی نشان می‌دهد. همچنین شکل ۴-۹ نمودار نسبت تغییر جریان در معرض تابش به جریان در حالت تاریکی (I_{Ligh}/I_{Dark})، نمونه‌ها را در مدت زمان ۱ min نشان می‌دهد.



شکل ۴-۸: نمودار تغییرات جریان الکتریکی لایه‌های نازک NiO تهیه شده از محلول‌هایی با حجم مختلف بر حسب مدت زمان نوردهی.



شکل ۴-۹: نسبت تغییرات جریان الکتریکی در شرایط تاریکی و نورتابی در مدت زمان ۱ min.

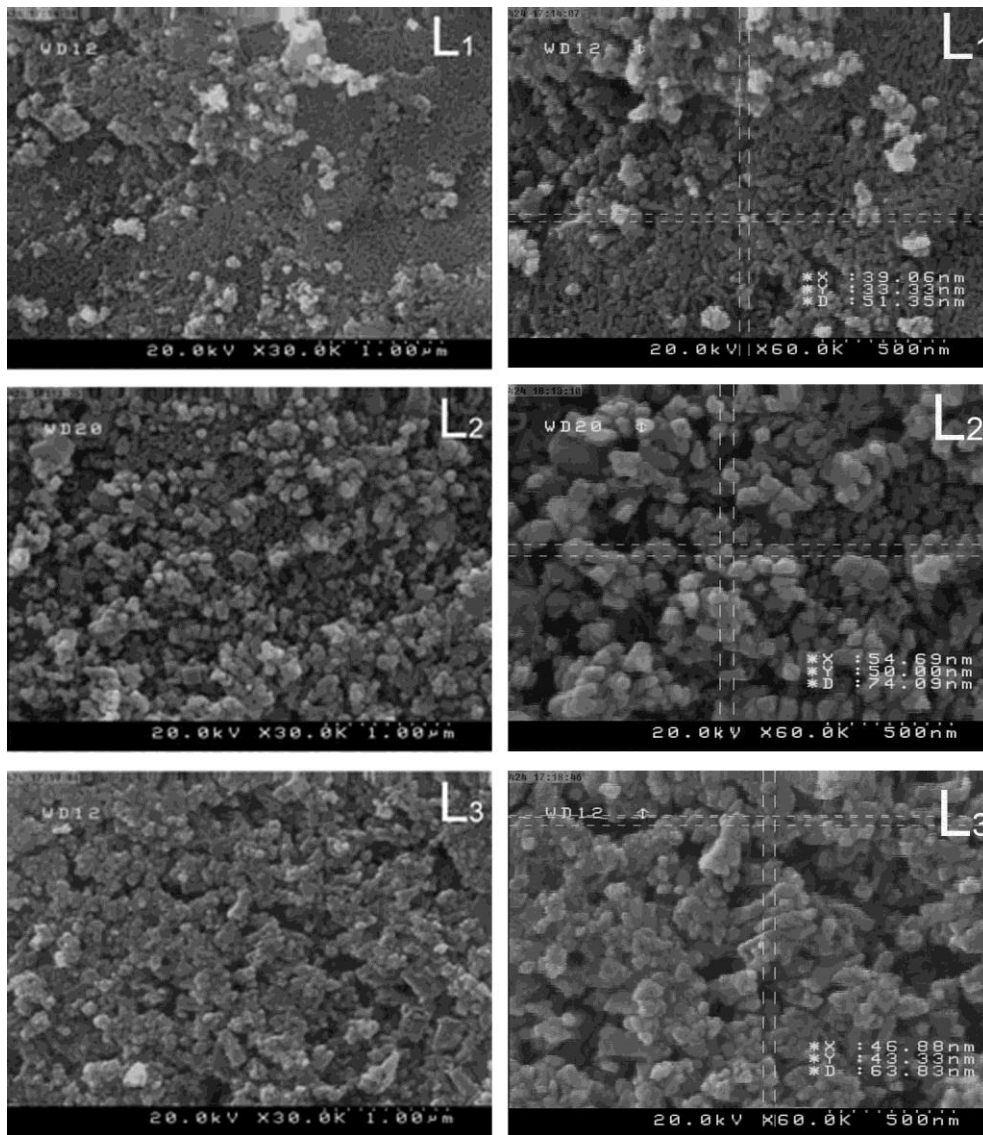
این داده‌ها حاکی از آن است که نمونه V_1 پس از قرارگیری در معرض تابش به مدت ۱ min بیشترین حساسیت را در مقایسه با دو نمونه دیگر نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از افزایش میزان تخلخل سطحی (که به افزایش سطح برهمکنشی بیشتر با فوتون‌های فرودی منجر می‌گردد) باشد.

۲-۴ بررسی اثر میزان آلیش لیتیم بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO

در این بخش به بررسی اثر آلیش لیتیم بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و فوتورسانایی نمونه‌های اکسید نیکل می‌پردازیم. برای تهیه محلول لایه نشانی از پودر کلرید لیتیم (LiCl) با درصدهای اتمی (at.%) ۰، ۵ و ۱۰ که در ۵۰ ml آب دو بار تقطیر شده با غلظت ۰/۱ M پودر کلرید نیکل حل شده است، استفاده کرده‌ایم. نمونه‌های تهیه شده با آهنگ ۱۰ ml/min بر روی زیرلایه شیشه رسوب‌گذاری و به ترتیب نمونه‌های L_1 ، L_2 ، L_3 نام‌گذاری شدند.

۱-۲-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

برای کسب اطلاعات در مورد ریز ساختار و دانه‌بندی لایه‌ها و اثر ناخالصی بر مورفولوژی سطحی لایه‌ها، تصاویر میکروسکوپی از سطح لایه‌های NiO:Li در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. نمونه L_1 (نمونه خالص) دارای ریزدانه‌هایی به ابعاد کوچک‌تر از ۵۰ nm بوده و سطحی نسبتاً هموار را تشکیل داده‌اند. تصویر سطح نمونه L_2 حاکی از شکل‌گیری سطحی متخلخل با اندازه دانه‌هایی در حدود ۷۰ nm می‌باشد. با ازدیاد میزان آلیش در نمونه L_3 ملاحظه می‌شود که اندازه دانه‌ها کوچک‌تر شده و به حدود ۶۰ nm رسیده است. این تغییرات در شکل‌گیری مورفولوژی سطح لایه‌های اکسید نیکل می‌تواند منشا تغییرات خواص فیزیکی در دیگر خواص فیزیکی لایه باشد که در بخش‌های بعدی بدان پرداخته‌ایم.

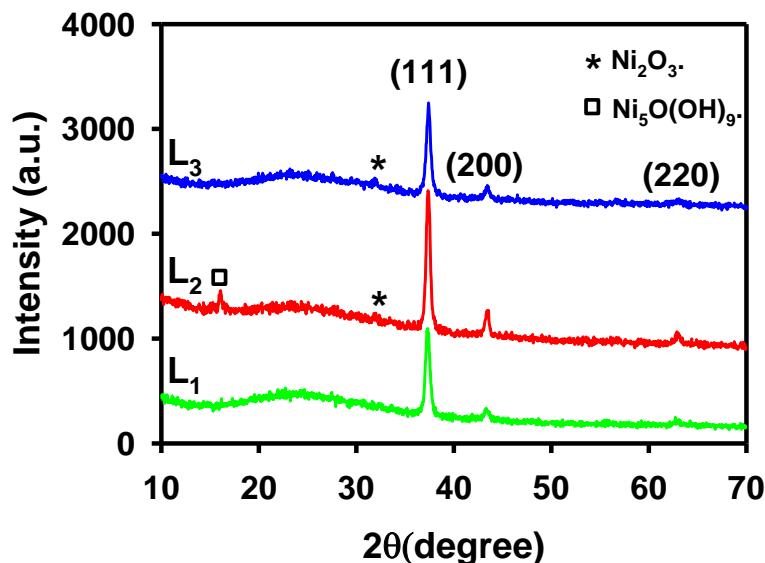


شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM لایه‌های نازک NiO:Li با نسبت‌های اتمی مختلف صفر، ۵ و ۱۰ درصد.

۴-۲-۲ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تمام نمونه‌ها دارای فاز NiO با ساختار مکعبی در جهت‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) رشد پیدا کرده‌اند به طوری که جهت گیری ترجیحی رشد در راستای (۱۱۱) با زاویه پراش $38/17$ درجه می‌باشد. چنانچه

پیدااست با آرایش نمونه‌ها علاوه بر فاز NiO ساختار ششگوشی Ni₂O₃ در موقعیت زاویه‌ای ۳۱/۸۴ درجه و ساختار ششگوشی Ni₅O(OH)₉ در موقعیت زاویه‌ای ۱۶/۳۴ درجه در نمونه L₂ نیز آشکار شده است.



شکل ۴-۱: طیف‌های XRD لایه‌های نازک NiO:Li با نسبت‌های اتمی [Li]/[Ni] مختلف صفر، ۵ و ۱۰.

با استفاده از الگوهای پراش پرتو X و استفاده از روابط (۱-۲) - (۲-۵) می‌توان ثابت شبکه (a)، اندازه بلورک‌ها، میزان کرنش و چگالی دررفتگی‌های ایجاد شده در لایه‌ها را تخمین زد. نتایج این محاسبات در جدول ۳-۴ ارائه شده است.

جدول ۳-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD لایه‌های نازک NiO:Li برای جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱).

نمونه	a (Å)	D (nm)	d (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)
L ₁	۴/۱۷۶۹	۱۵/۸۶	۰/۲۳۴۹	۲/۱۹	۳/۹۸
L ₂	۴/۱۷۶۹	۱۷/۳۰	۰/۲۳۴۹	۲/۰۰	۳/۳۴
L ₃	۴/۱۷۶۹	۱۶/۹۸	۰/۲۳۴۷	۲/۰۴	۳/۴۶

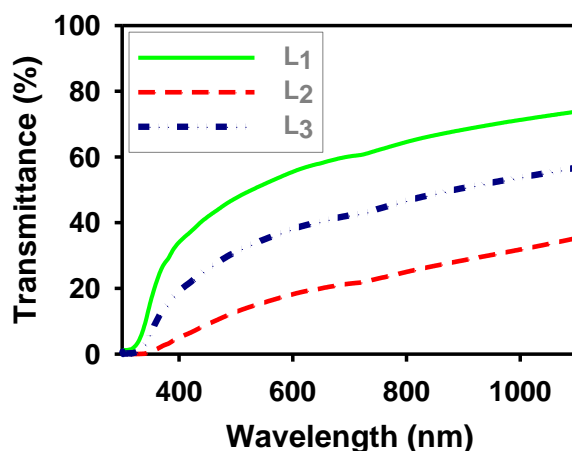
از بررسی نتایج فوق ملاحظه می‌شود که به طور کلی با افزودن آلایش لیتیوم ابعاد بلورک‌ها افزایش یافته (متناظر با یافته های عظیمی جویباری و همکاران [۲۴]) لکن در مقدار فاصله بین صفحات بلوری وابسته به جهت‌گیری ترجیحی نمونه‌ها تغییر چندانی حاصل نشده است. از طرفی با توجه به مقادیر مربوط به میزان کرنش و چگالی دررفتگی‌ها (ستون‌های پنجم و ششم جدول ۳-۴) ملاحظه می‌شود که به‌طورکلی با افزایش آلایش لیتیوم میزان ناراستی‌های بلوری در نمونه‌ها رو به کاهش گذارده‌اند که با توجه به شکل‌گیری فاز ثانوی Ni_2O_3 و همچنین بزرگتر شدن ابعاد بلورک‌ها به معنی بهبود خاصیت بلورینگی لایه‌هاست. 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 [۲۳].

۳-۲-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

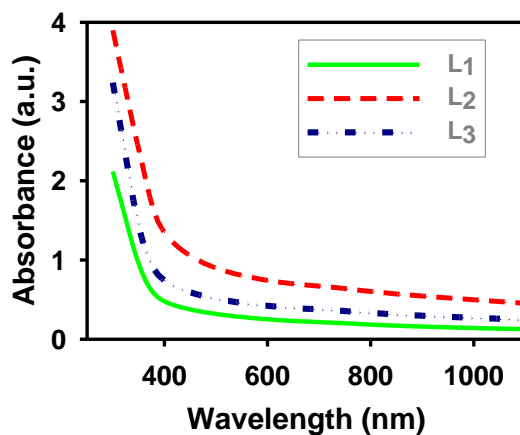
شکل ۴-۱۲ طیف عبور اپتیکی لایه‌های NiO:Li را بر حسب تابعی از طول موج در بازه ۳۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. رفتار کلی در این داده‌ها حاکی از وابستگی ضریب عبور لایه‌ها به میزان ناخالصی اضافه شده است به طوری که $T_{L1} > T_{L3} > T_{L2}$. این تغییرات به ظاهر نامنظم به‌خوبی با خواص الکتریکی ماده (بخش ۴-۲-۴) و میزان فلز-گونی نسبی نمونه‌ها که با جذب حامل‌های آزاد در نمونه وابسته می‌باشد سازگار است. بدیهی است با افزایش رسانندگی لایه جذب انرژی نوری توسط حامل‌های آزاد به ویژه در گستره طول موج‌های بلند در نمونه افزایش و در نتیجه از میزان عبور نور کاسته می‌شود. این موضوع با توجه به تغییر ابعاد بلورک‌ها و تأثیر آن بر تحرک حامل‌ها به سادگی قابل تحقیق می‌باشد.

برای تعیین گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه‌ها می‌توان با استفاده از رابطه (۲-۸) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین عرض از مبداء بر روی محور افقی در ناحیه انرژی بالا، به ازای جذب نوری صفر ($a = 0$) مقدار گاف نواری ماده را بدست آورد. شکل ۴-۱۳ داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی

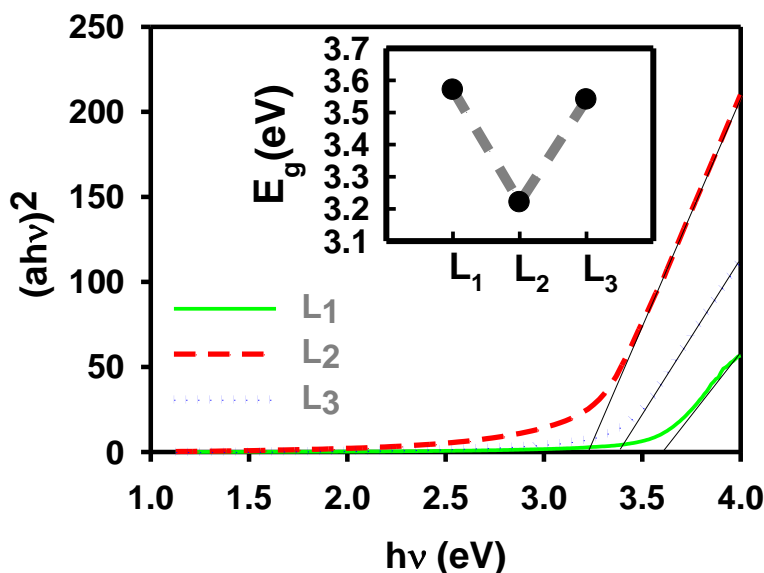
لایه ها را نشان می دهد. نتایج وابسته به این تحلیل در شکل ۴-۱۴ و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه ها در تصویر ضمیمه آن ارائه شده است. چنانچه ملاحظه می شود این تغییرات با روند تغییر ابعاد بلورک های تشکیل شده در لایه ها به طور معکوس مرتبط است به طوری که نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (L_1) از بزرگترین مقدار گاف نواری (~ 3.6 eV) و نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (L_2) از کوچکترین مقدار گاف نواری (~ 3.2 eV) برخوردار می باشد. این می تواند به معنی بروز خواص نانومتری به دلیل اثر محدودیت کوانتومی در این لایه ها باشد.



شکل ۴-۱۲: طیف های عبور لایه های نازک NiO:Li با درصد های اتمی مختلف.



شکل ۴-۱۳: طیف جذب اپتیکی لایه های NiO:Li با درصد های اتمی مختلف.

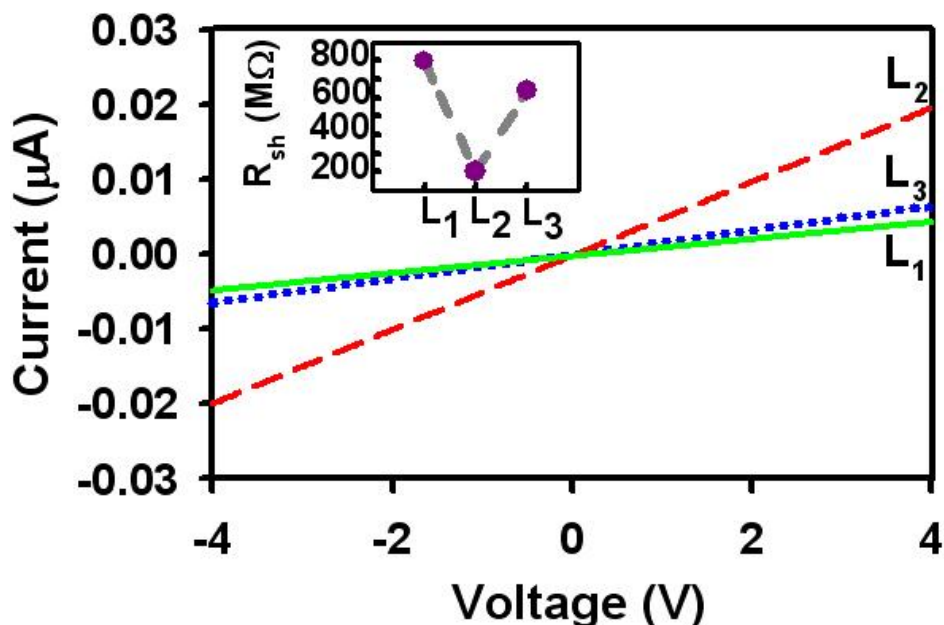


شکل ۴-۱۴: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها. تصویر ضمیمه نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

۴-۲-۴ ویژگی‌های الکتریکی

شکل ۴-۱۵ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها (در شرایط تاریکی) و شکل ضمیمه تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) آنها را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که بر خلاف انتظار نمونه L_2 (با آلیش ۵ at.%) از رسانندگی الکتریکی بالاتری نسبت به نمونه L_3 (با آلیش ۱۰ at.%) برخوردار است. این نحوه تغییرات بخوبی با توصیف ارائه شده در بالا با توجه به تحرک حاملها ناشی از تغییر ابعاد بلورک‌ها و در نتیجه پراکندگی حامل‌ها از مرز دانه‌ها سازگار است. علاوه بر این، این امکان نیز وجود دارد که تغییر رسانندگی لایه‌ها متأثر از نحوه‌ی قرارگیری اتم‌های Li^{1+} در شبکه باشد. چنانچه این اتم‌ها در جایگاه‌های شبکه‌ای ماده در مواضع یونی Ni^{2+} جایگزین شده باشند می‌توانند در نقش اتم ناخالصی پذیرنده عمل کرده و رسانندگی ماده افزایش می‌یابد، اما چنانچه بخشی از اتم‌ها به صورت بین

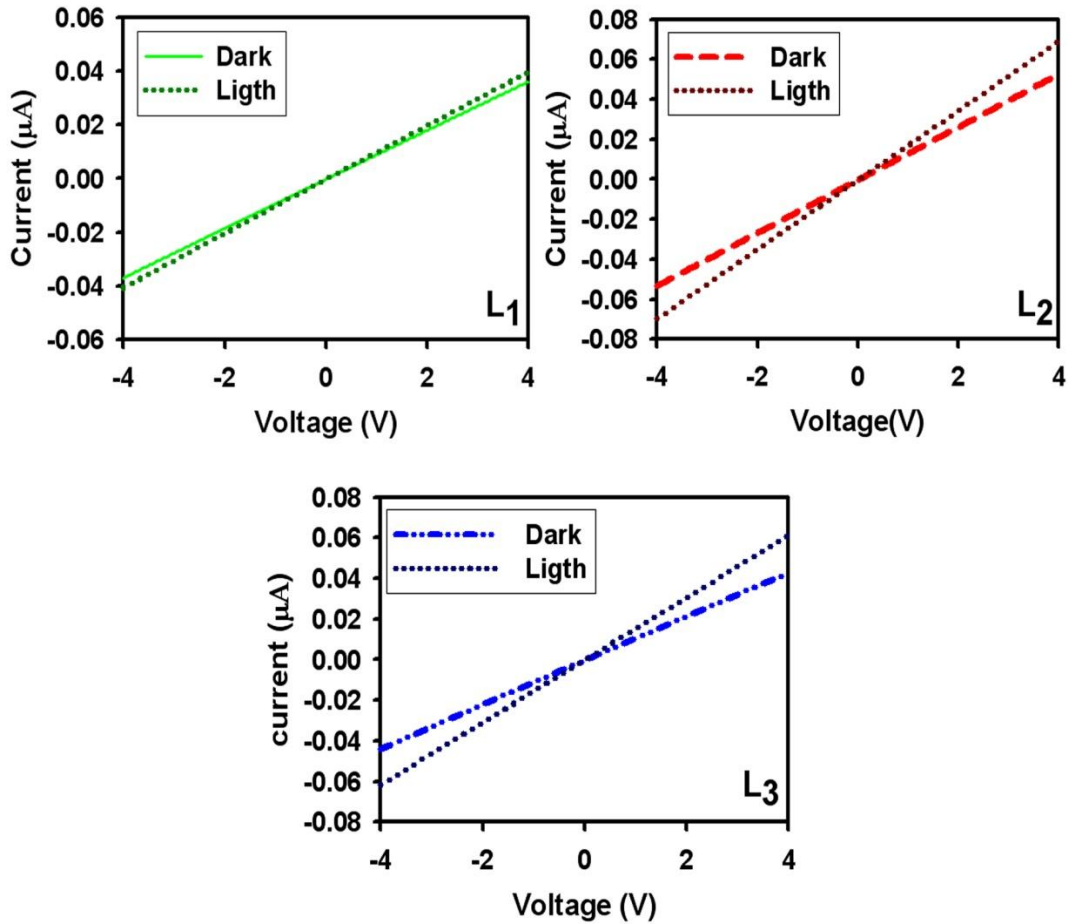
جایگاهی قرار گرفته باشند نقش پذیرندگی آنها تضعیف شده و به افزایش ناراستی در بلور رشد داده شده می‌انجامد.



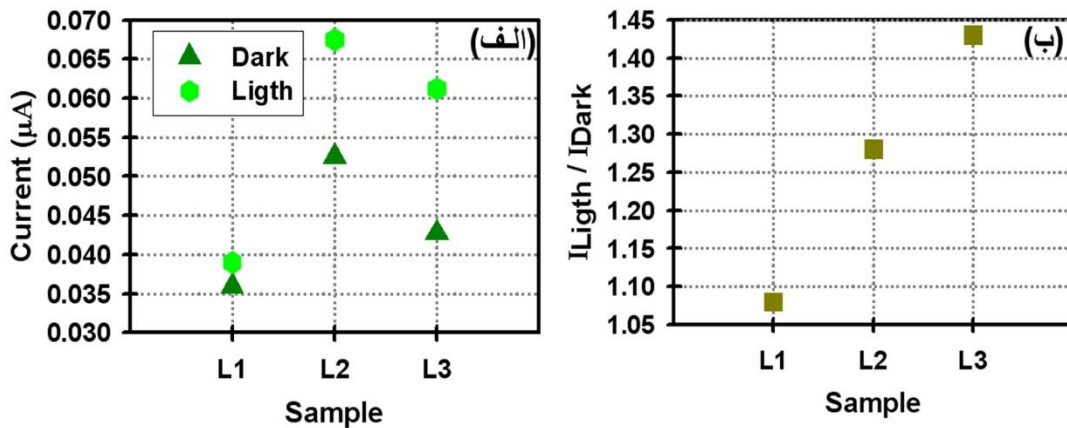
شکل ۴-۱۵: تغییرات جریان برحسب ولتاژ در لایه‌های نازک NiO:Li در شرایط تاریکی.

۴-۲-۵ خواص فوتورسانایی لایه‌ها

برای بررسی تأثیر برهم‌کنش نور با لایه‌ی سنتز شده تغییرات جریان نمونه‌ها را در معرض تابش نور لامپ زنون در فاصله ۳۰ cm مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۴-۱۶ نمودار I-V نمونه‌ها را در حالت تاریکی و در حالت تابش نور به مدت ۶۰ sec نشان می‌دهد. نمودار تغییرات جریان در بایاس ۴ V در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به طور کلی با افزایش ناخالصی لیتیم فوتورسانایی بهبود یافته و نمونه L₃ بیشترین افزایش جریان نوری برخوردار می‌باشد که می‌تواند متأثر از بزرگی ابعاد بلورک‌ها، کوچکی مقدار کرنش‌ها و دررفتگی‌های بلوری، و سرانجام افزایش میزان تخلخل سطحی (که به افزایش سطح برهم‌کنشی بیشتر با فوتون‌های فرودی منجر می‌گردد) باشد.



شکل ۴-۱۶: تغییرات I-V لایه‌های نازک NiO:Li در دو حالت تاریکی و در معرض تابش به مدت ۶۰ s.



شکل ۴-۱۷: (الف) تغییرات جریان در بایاس ۴ V لایه‌های نازک NiO:Li در معرض تابش نور به مدت ۶۰ s و (ب)

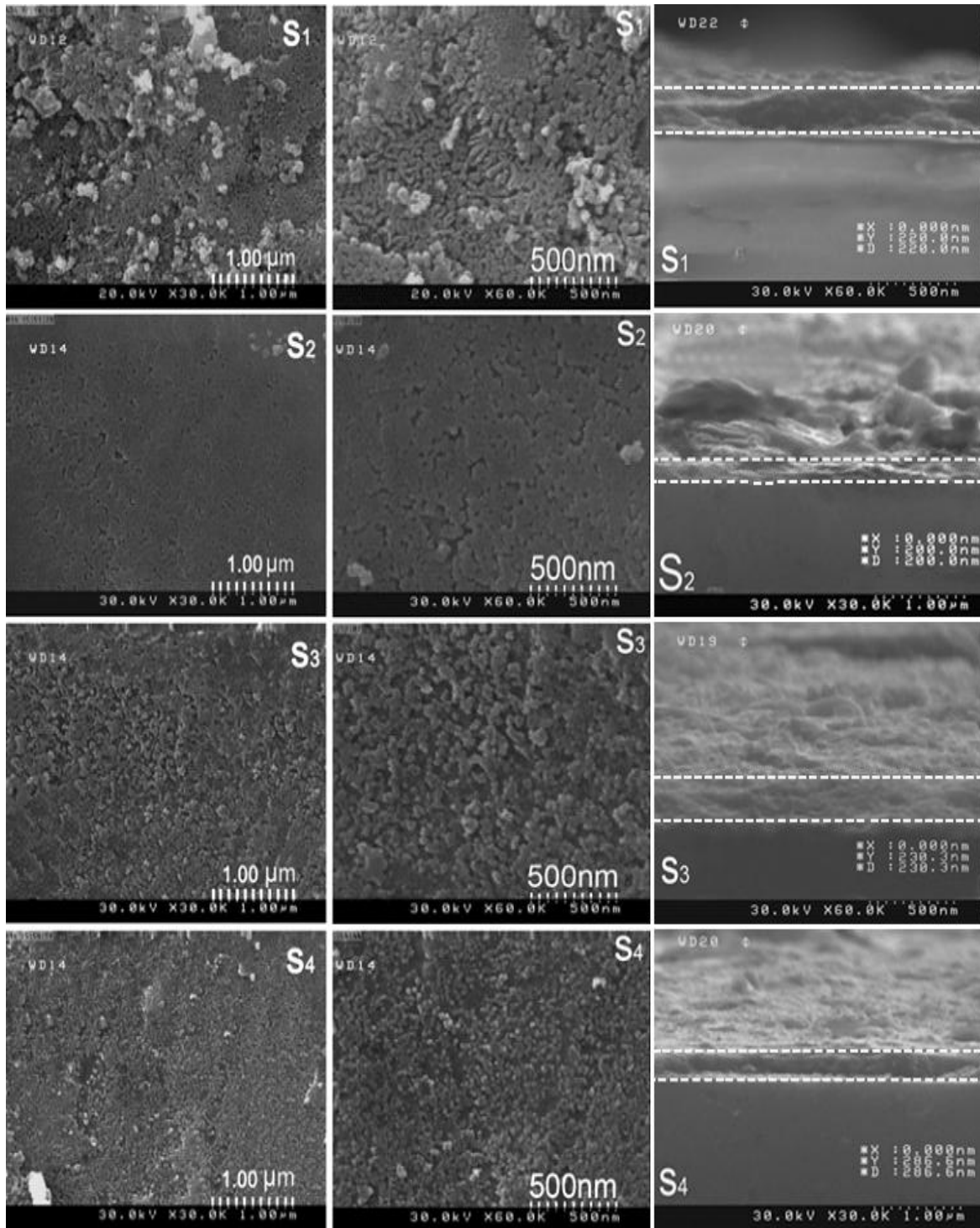
نسبت تغییرات جریان الکتریکی در حالت تابش به حالت تاریکی.

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، الکتریکی و فوتورسانایی لایه‌های اکسید نیکل می‌پردازیم. برای تهیه نمونه‌ها از محلولی با غلظت ۰/۱ M کلرید نیکل شش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) که با درصدهای اتمی متفاوت کلرید مس (CuCl_2)، ۰، ۲، ۵ و ۱۰ مخلوط شده است استفاده کرده‌ایم. حجم محلول برابر ۵۰ ml، آهنگ لایه‌نشانی ۱۰ ml/min است. نمونه‌های سنتز شده به ترتیب S_1 ، S_2 ، S_3 و S_4 نام‌گذاری شدند.

۱-۳-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

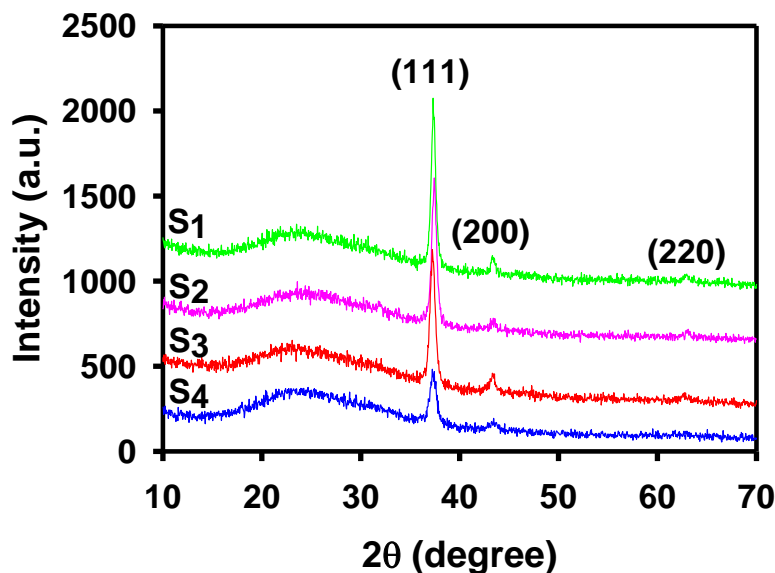
شکل ۴-۱۸ تصاویر FESEM نمونه‌ها را در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. نمونه S_1 دارای سطحی متخلخل پوشیده از نانو-ذراتی به اندازه ۵۰ nm می‌باشد. چنانچه آشکار است به طور کلی در مقایسه با نمونه خالص، سطح نمونه‌های آلاینده تخت‌تر و متشکل از نانو ذراتی ریزتر بوده و سطح یکنواخت‌تری را شکل داده‌اند. همچنین تصاویر سطح مقطعی FESEM نمونه‌ها که در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده‌اند نشانگر ضخامت لایه‌ها به ترتیب ۲۲۰، ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۸۶ nm می‌باشد. این تغییرات در شکل‌گیری مورفولوژی سطح لایه‌ها می‌تواند منشا تغییرات در دیگر خواص فیزیکی لایه باشد که در بخش‌های بعدی بدان پرداخته‌ایم.



شکل ۴-۱۸: مورفولوژی سطح و ضخامت لایه‌های نازک NiO:Cu با نسبت‌های اتمی [Cu]/[Ni] مختلف با مقادیر صفر، ۲، ۵ و ۱۰ (به ترتیب نمونه‌های S₁-S₄).

۲-۳-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از طیف‌های پراش پرتو X استفاده شد (شکل ۴-۱۹). این نتایج حاکی از آن است که کلیه لایه‌ها دارای ساختار بسبلوری با فاز مکعبی می‌باشد. همچنین از مقایسه این طیف‌ها ملاحظه می‌شود که جهتگیری ترجیحی برای اکسید نیکل خالص و آرایش یافته با مس همواره در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) بوده و با افزایش میزان مس شدت آن کاهش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود در هیچ کدام از نمونه‌های آرایش یافته فازی وابسته به مس تشکیل نشده است.



شکل ۴-۱۹: طیف‌های XRD لایه‌های نازک NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف (۰، ۰.۲، ۰.۵ و ۱.۰) [Cu]/[Ni].

با استفاده از داده‌های XRD و روابط (۲-۱) تا (۲-۵) می‌توان اطلاعاتی در مورد اندازه بلورک‌ها، میزان کرنش، چگالی دررفتگی‌ها و همچنین ثابت شبکه (a) در هر لایه را به دست آورد. نتایج این محاسبات در جدول ۴-۴ با در نظر گرفتن جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) ارائه شده است. با توجه به این

نتایج مشاهده می‌شود که با افزودن شدن ناخالصی مس به نمونه‌ها، اندازه بلورک‌ها رو به کاهش گذارده که روندی متناظر با گزارش موقه و همکاران [۲۵] می‌باشد. این نتایج همچنین با کوچک تر شدن ابعاد دانه ها در تصاویر FESEM مطابقت دارد. علاوه بر این ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلیش، میزان کرنش و چگالی دررفتگی ها در لایه ها رو به افزایش گذارده اند که می‌تواند به معنی افزایش نواقص بلوری در ماده سنتز شده باشد. علت این امر می‌تواند ناشی از جانشینی یون‌های بزرگتر Cu^+ (با شعاع یونی 0.96 \AA) به جای یون‌های Ni^{+2} (با شعاع یونی 0.69 \AA) در ساختار شبکه اکسید نیکل باشد [۳۹،۲۳]. این تغییر کمیات ساختاری چنانچه در بخش (۴-۳-۴) آمده است بر خواص اپتیکی لایه‌ها تاثیر می‌گذارد.

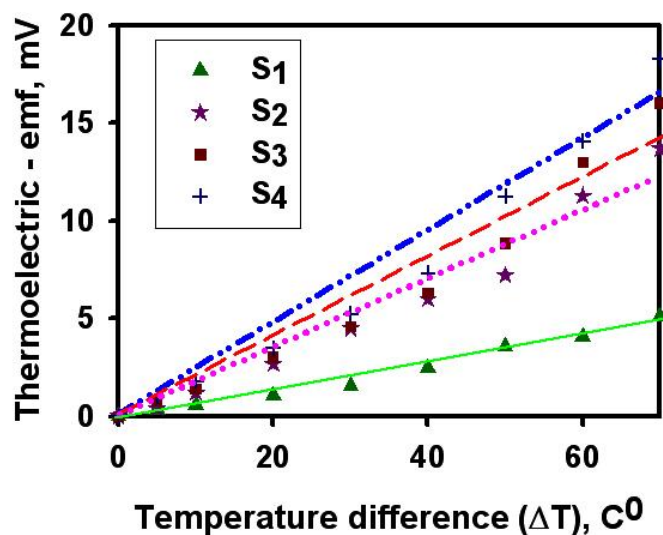
جدول ۴-۴: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های مربوط به طیف XRD لایه‌های نازک NiO:Cu به ازای جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱).

نمونه	D (nm)	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	a (Å)
S ₁	۱۵/۸۶	۲/۱۹	۳/۹۸	۴/۱۷۶۹
S ₂	۱۴/۸۹	۲/۳۳	۴/۵۱	۴/۱۷۶۹
S ₃	۱۳/۵۹	۲/۵۶	۵/۴۱	۴/۱۷۶۹
S ₄	۱۱/۷۵	۲/۹۴	۷/۲۴	۴/۱۷۶۹

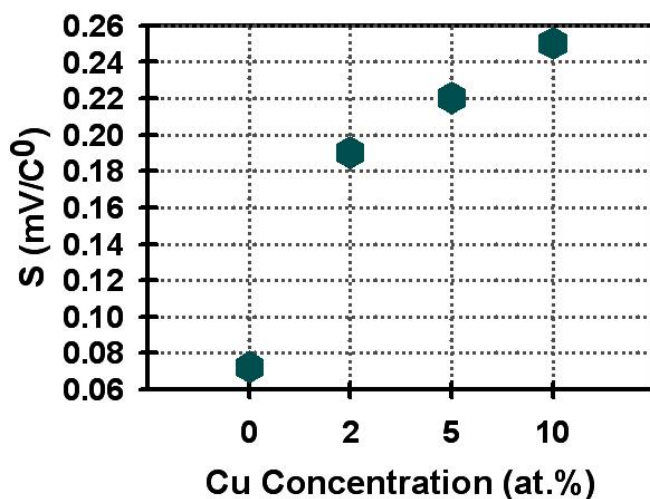
۳-۳-۴ خواص ترموالکتریکی و الکتریکی لایه‌ها

به منظور تحقیق در نوع رسانندگی این لایه‌های نیمرسانا از اثر سیبک استفاده کرده‌ایم. شکل ۴-۲۰ تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک مورد بررسی را نشان می‌دهد. رفتار خطی ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما و شیب مثبت نمودارها نشان‌دهنده رسانندگی نوع-p در لایه‌های NiO:Cu است. شکل ۴-۲۱ تغییرات بزرگی ضریب سیبک (S) بر حسب تراکم آلیش در

نمونه‌های NiO را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۰: تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک آلیش شده NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف.

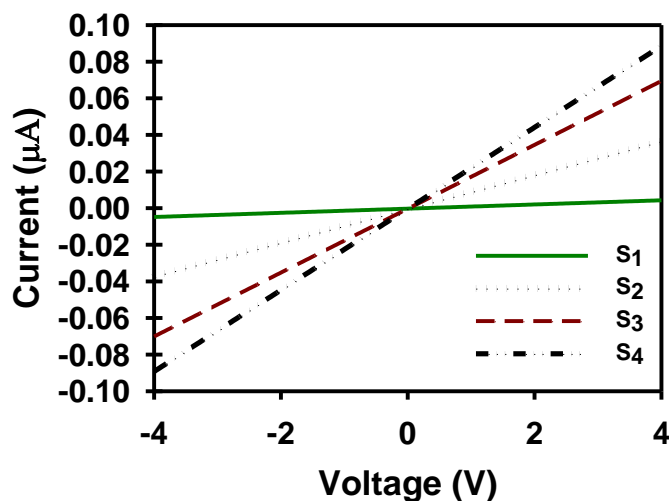


شکل ۴-۲۱: تغییرات بزرگی ضریب سبیک (S) بر حسب تراکم آلیش در نمونه‌های NiO.

شکل ۴-۲۲ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها در تاریکی و جدول

۴-۵ تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) و تغییرات مقاومت ویژه لایه‌ها را با استفاده از رابطه (۲-۹) نشان

می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش آلایش مس مقاومت ورقه‌های لایه‌ها به‌طور چشمگیری کاهش یافته است که وقوع این روند با توجه به جایگزینی هر چه بیشتر اتم‌های مس در شبکه بلوری اکسید نیکل به‌عنوان اتم‌های پذیرنده امری قابل انتظار است [۳۹]. این رفتار متناظر با افزایش رسانندگی الکتریکی لایه‌ها بوده و به افزایش میزان نسبی فلز-گونی نمونه‌ها انجامیده است. این تغییرات چنانچه در بخش خواص اپتیکی آمده است می‌تواند بر پارامترهای اپتیکی لایه‌ها نظیر طیف عبور و جذب لایه‌ها تأثیر بگذارد.



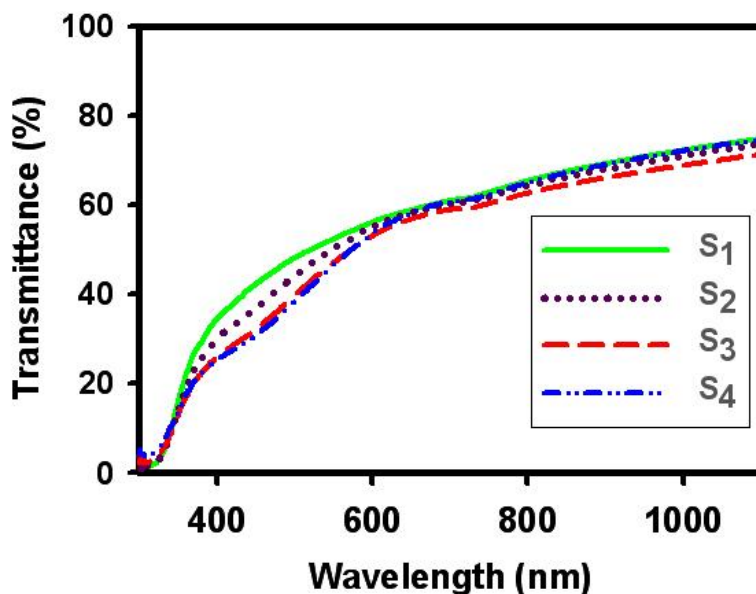
شکل ۴-۲۲: تغییرات جریان-ولتاژ لایه‌های NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف (۰، ۲، ۵، ۱۰) [Cu]/[Ni].

جدول ۴-۵: مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه لایه‌های نازک NiO:Cu با درصد‌های اتمی مختلف.

[Cu]/[Ni]	۰	۲	۵	۱۰
مقاومت ورقه‌ای (MΩ/□)	۸۰۰	۱۱۰	۵۸	۴۵
مقاومت ویژه (Ω.cm)	$۱۷/۶۰ \times ۱۰^۳$	$۲/۰۲ \times ۱۰^۳$	$۱/۳۳ \times ۱۰^۳$	$۱/۹۲ \times ۱۰^۳$

۴-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

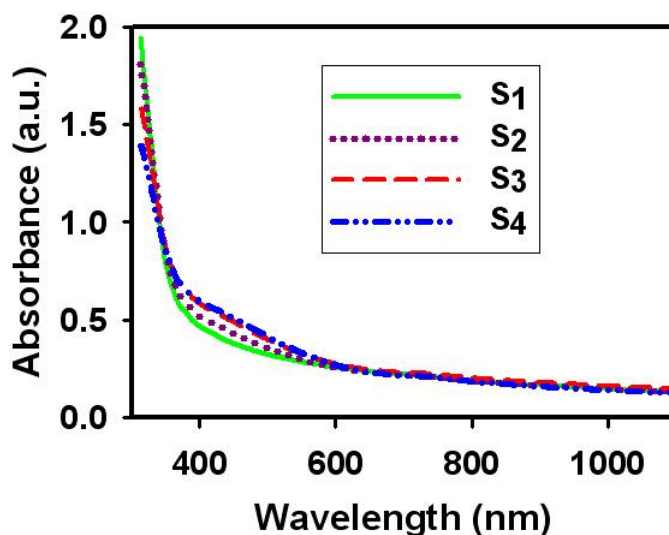
شکل ۴-۲۳ طیف عبور اپتیکی لایه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. رفتار کلی این داده‌ها حاکی از وابستگی ضریب عبور لایه‌ها به میزان ناخالصی اضافه شده است به طوری که با افزایش خاصیت فلزگونی نمونه‌ها از عبور نوری کاسته شده است. این تغییرات همچنین بخوبی با تغییر ابعاد بلورک‌ها (جدول ۴-۴) سازگار بوده به طوری که با کاهش اندازه بلورک‌ها، تراکم مرز دانه‌ها بیشتر شده و این خود منجر به کاهش عبور نور بر اثر پراکندگی فوتون‌ها گردیده است [۳۹].



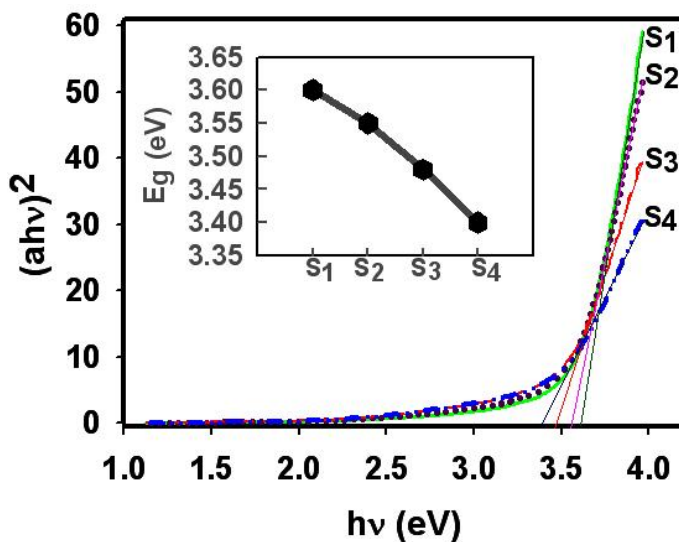
شکل ۴-۲۳: عبور اپتیکی لایه‌های NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف [Cu]/[Li].

برای تعیین گاف نواری مستقیم اپتیکی (Eg) نمونه‌ها می‌توان با استفاده از رابطه (۲-۸) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین عرض از مبدا بر روی محور افقی به ازای جذب نوری صفر ($a=0$) مقدار گاف نواری را بدست آورد. شکل ۴-۲۴ داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی لایه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج وابسته به این تحلیل در شکل ۴-۲۵ و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها در تصویر

ضمیمه آن ارائه شده است. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش میزان مس، گاف اپتیکی نمونه‌ها از حدود $3/6$ به $3/4$ eV کاهش یافته است. علت این تغییرات می‌تواند متاثر از پهنای توزیع ترازهای ناخالصی وابسته به اتم‌های مس و همچنین حضور ترازهای ناراستی‌های بلوری در گاف نواری ماده مورد نظر باشد [۳۹].



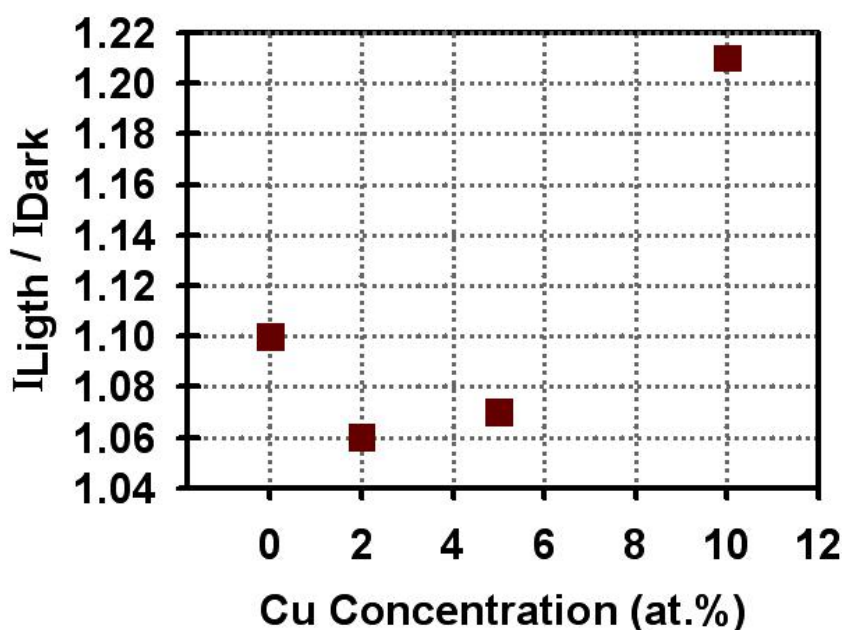
شکل ۴-۲۴: طیف جذب اپتیکی لایه‌های NiO:Cu با نسبت‌های اتمی مختلف [Cu]/[Li].



شکل ۴-۲۵: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها. تصویر ضمیمه نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

۴-۳-۵ خواص فوتورسانایی لایه‌ها

برای بررسی تأثیر نور بر روی جریان لایه‌های NiO:Cu هر یک از نمونه‌ها در معرض تابش لامپ زنون در فاصله ثابت ۳۰ cm قرار گرفتند. شکل ۴-۲۶ نسبت تغییرات جریان الکتریکی نمونه‌ها را در شرایط تاریکی و نورتابی به مدت ۶۰ sec نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که خاصیت فوتورسانایی تنها در نمونه با میزان آلاینش ۱۰ درصد اتمی، نسبت به نمونه خالص افزایش می‌یابد. این نتیجه می‌تواند علاوه بر میزان تخلخل سطحی نسبت به نمونه خالص ناشی از کوچکتر شدن گاف نواری در این نمونه و به نوبه خود دسترسی گسترده فوتون‌های بیشتر (با شرایط $h\nu \geq E_g$) در طیف لامپ تحریک کننده برای تولید فوتو الکترون - حفره‌ها در ماده باشد.



شکل ۴-۲۶: نسبت تغییرات جریان الکتریکی در شرایط تاریکی و نورتابی بر حسب تراکم آلاینش در نمونه‌های NiO.

۴-۴ بررسی اثر آرایش کبالت (Co) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار

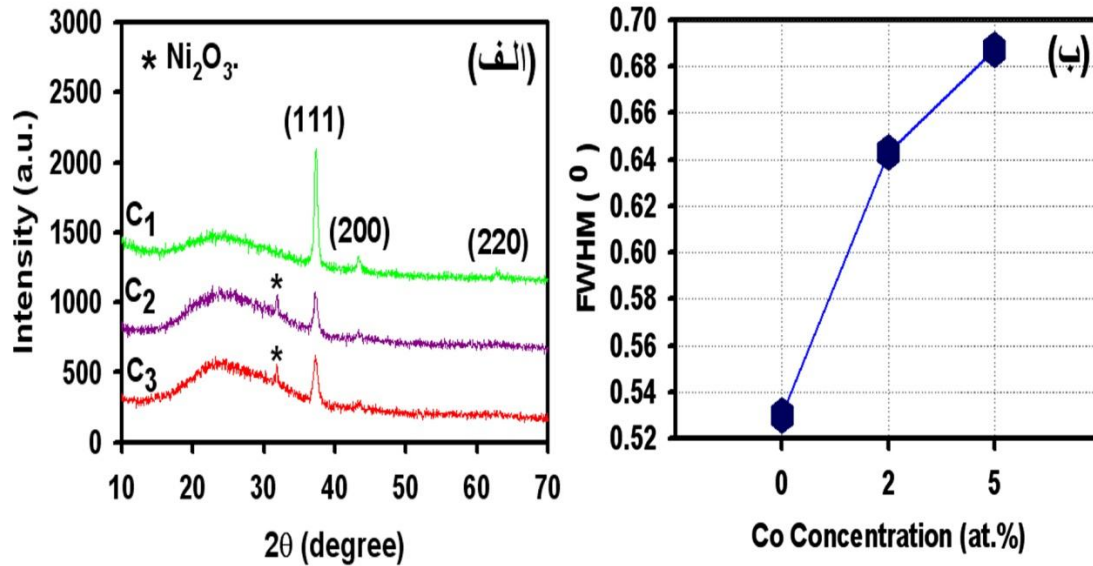
NiO

در این بخش به بررسی اثر آرایش کبالت بر خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و فوتورسانایی لایه‌های اکسید نیکل می‌پردازیم. برای تهیه نمونه‌ها از محلولی با غلظت ۰/۱ M کلرید نیکل شش آب (NiCl₂·6H₂O) که با درصدهای اتمی متفاوت (۲۰ و ۵) کلرید کبالت شش آب (CoCl₂·6H₂O) مخلوط شده است، استفاده کرده‌ایم. حجم محلول برابر ۵۰ ml، آهنگ لایه نشانی ۱۰ ml/min است. نمونه‌های سنتز شده به ترتیب C₁، C₂ و C₃ نام‌گذاری شدند.

۴-۴-۱ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تهیه شده از نمونه‌ها که در شکل ۴-۲۷-الف نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که تمام نمونه‌ها دارای فاز NiO با ساختار مکعبی است و در جهت‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) رشد پیدا کرده‌اند و در تمامی لایه‌ها جهت ترجیحی رشد در راستای (۱۱۱) با زاویه ۳۸ درجه می‌باشد. با افزایش آرایش نمونه‌های C₂ و C₃ علاوه بر فاز NiO ساختار ششگوشی Ni₂O₃ در جهت (۰۰۲) نیز دیده می‌شود. با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس و روابط (۲-۱) می‌توان اندازه بلورک، کرنش، چگالی دررفتگی‌های بین لایه‌ها و همچنین ثابت شبکه (a) را بدست آورد. نتایج این تحلیل در جدول ۴-۶ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش ناخالصی اندازه بلورک‌ها در جهت ترجیحی (۱۱۱) کاهش یافته است. همان‌طور که گفته شد نواقص ذاتی باعث عدم تناسب عنصری در NiO و در نتیجه رسانندگی نوع p از طریق تهی‌جاها نیکل و یا وجود اکسیژن درون شبکه‌ای در ساختار اکسید نیکل می‌گردد. یون‌های Co²⁺ و Co³⁺ ممکن است جانشین اتم‌های نیکل در شبکه بلوری ماده باشد [۴۱،۴۰]، و به نوبه خود باعث جابجایی کوچکی به سمت زاویه بیشتر در الگوی پراش پرتو ایکس گردد (شعاع یونی Ni²⁺، Co²⁺ و Co³⁺ به ترتیب ۰/۶۹، ۰/۶۵ و Å).

۰/۵۴۵ می باشد [۴۲]. شکل ۴-۲۷- ب تغییرات تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به رابطه شرر (معادله ۲-۲) انتظار می‌رود هر چه FWHM بیشتر باشد، مقدار ابعاد بلورک‌ها (D) در نمونه کوچکتر شود.



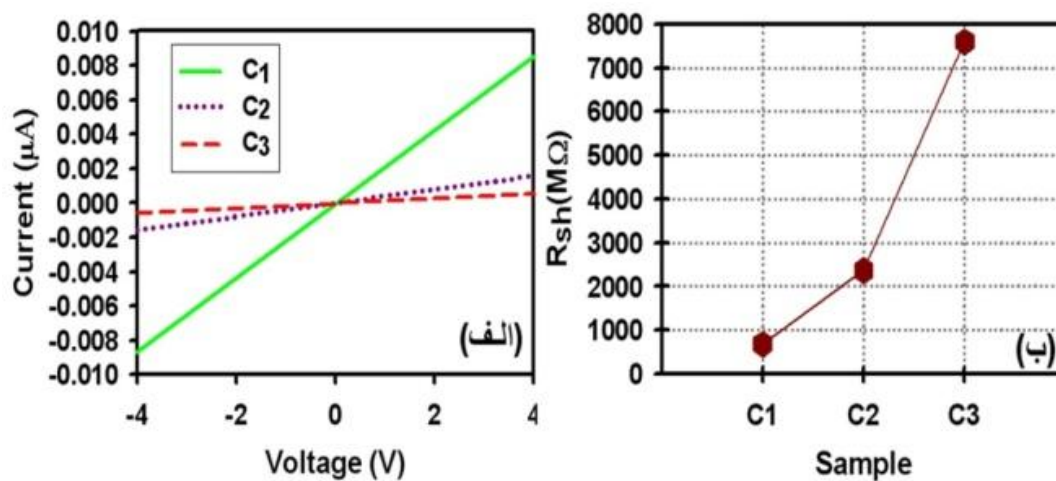
شکل ۴-۲۷: (الف) طیف‌های XRD لایه‌های نازک آلیش شده NiO:Co با نسبت‌های اتمی مختلف ۰، ۲ و ۵ درصد و (ب) نمودار تغییرات FWHM بر حسب تراکم آلیش کبالت در نمونه‌های مورد بررسی.

جدول ۴-۶: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های XRD وابسته به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های NiO:Co با نسبت‌های اتمی مختلف [Co]/[Ni] ۰، ۲ و ۵ درصد.

نمونه	D (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	a (Å)
C ₁	۱۵/۸۶	۲/۱۹	۳/۹۸	۴/۱۷۶۹
C ₂	۱۲/۷۹	۲/۶۵	۶/۱۱	۴/۱۷۶۹
C ₃	۱۲/۲۳	۲/۸۳	۶/۶۹	۴/۱۷۶۹

۲-۴-۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه‌ها

شکل ۲۸-۴ الف نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ نمونه‌ها در تاریکی و شکل ۴-۲۸ ب تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) آنها را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش آرایش کبالت مقاومت ورقه‌ای لایه‌ها افزایش یافته است، این نتیجه می‌تواند ناشی از آن باشد که اتم‌های Co^{2+} جایگزین تهی‌جا‌های خالی Ni^{2+} شده و در نتیجه از تراکم حفره‌های آزاد در نوار ظرفیت که می‌توانست در صورت تهی بودن جایگاه نیکل در شبکه بلوری ماده ایجاد شود ممانعت به عمل آورد. این تغییرات چنانچه در بخش ۴-۴-۳ آمده است می‌تواند بر پارامترهای اپتیکی لایه‌ها نظیر طیف عبور و جذب لایه‌ها تأثیر بگذارد.



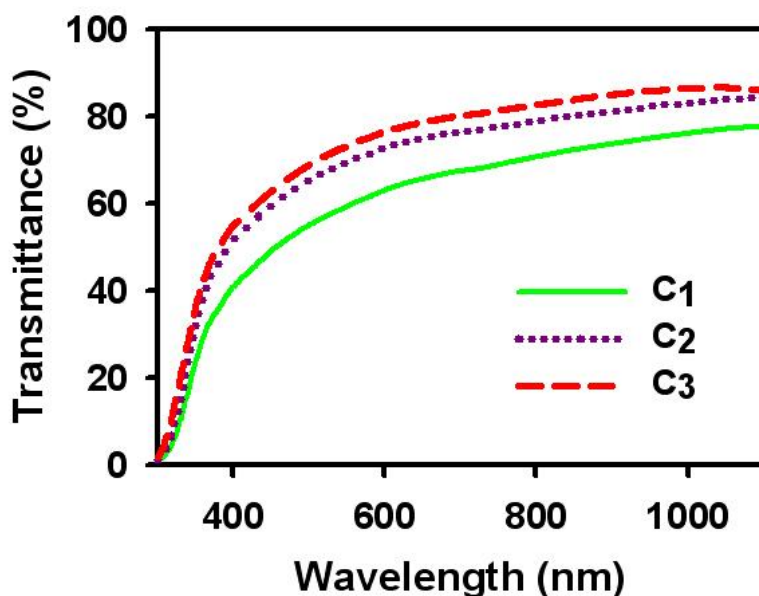
شکل ۲۸-۴: (الف) تغییرات جریان-ولتاژ و (ب) تغییرات مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شرایط تاریکی.

۳-۴-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

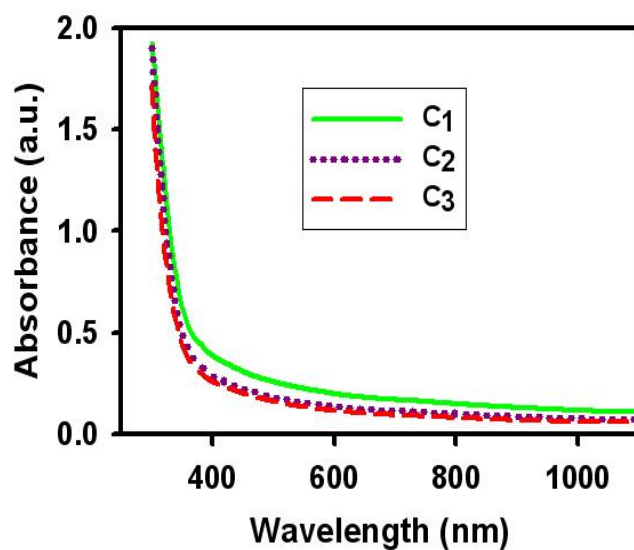
با استفاده از طیف عبور گرفته شده از نمونه‌ها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm (شکل ۴-۲۹) ملاحظه می‌شود که با افزایش ناخالصی کبالت طیف عبوری ماده در ناحیه مرئی از حدود ۶۵٪ به

۷۸٪ افزایش یافته است. این تغییرات به خوبی با تغییرات رسانندگی الکتریکی ماده سازگار است.

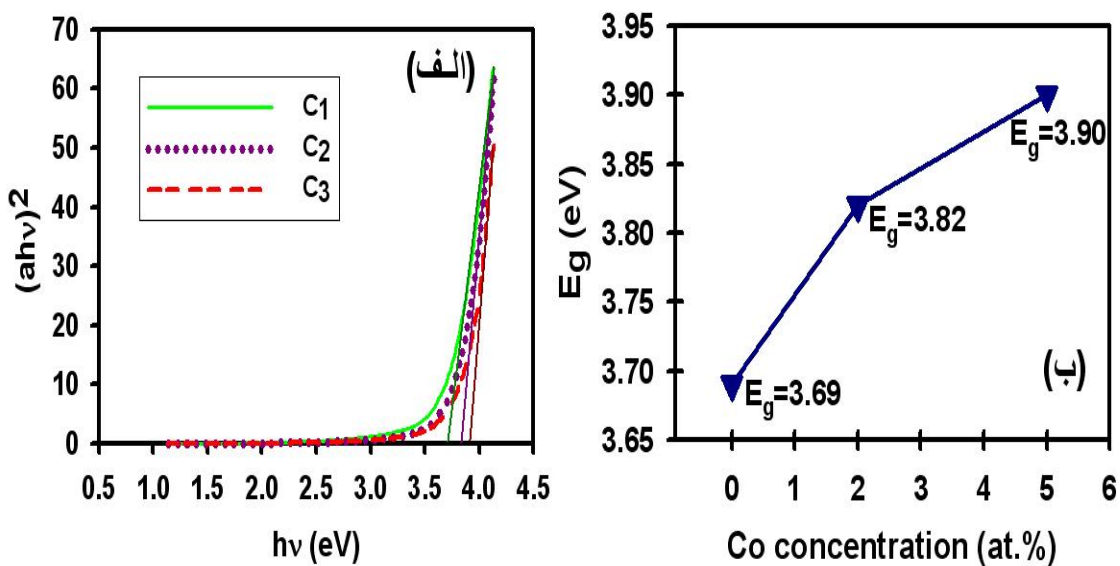
برای تعیین گاف نواری مستقیم (Eg) نمونه‌ها می‌توان با استفاده از رابطه (۲-۸) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین عرض از مبداء بر روی محور افقی در ناحیه انرژی بالا، به ازای جذب نوری صفر ($a = 0$) مقدار گاف نواری ماده را بدست آورد. شکل ۴-۳۰ داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی لایه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج وابسته به این تحلیل در شکل ۴-۳۱ الف و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها در شکل ۴-۳۱ ب ارائه شده‌است. چنانچه ملاحظه می‌شود این تغییرات با روند تغییر ابعاد بلورک‌های تشکیل شده در لایه‌ها به‌طور معکوس مرتبط است به‌طوری‌که نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (C_3) از بزرگترین مقدار گاف نواری (~ 3.90 eV) و نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (C_1) از کوچکترین مقدار گاف نواری (~ 3.68 eV) برخوردار می‌باشد. این می‌تواند به معنی بروز خواص نانومتری تحت عنوان اثر محدودیت کوانتومی در این لایه‌ها باشد.



شکل ۴-۲۹: طیف‌های عبور لایه‌های نازک NiO:Co با درصدهای اتمی متفاوت ۰، ۲ و ۵.



شکل ۴-۳۰: طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک NiO:Co با درصدهای اتمی متفاوت ۰، ۲ و ۵.



شکل ۴-۳۱: (الف) نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها و (ب) نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم بر حسب تراکم آرایش در نمونه‌های NiO.

نتیجه گیری

در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتربکی، اپتیکی و خواص فوتورسانایی لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص (بررسی اثر حجم محلول) و نیز آرایش شده با لیتیم، مس و کبالت به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای بر روی زیر لایه شیشه پرداخته‌ایم. نتایج حاصل از هر یک از این موارد به شرح زیر می‌باشد.

الف) بررسی اثر حجم محلول

لایه‌های اکسید نیکل بر روی زیر لایه شیشه با حجم‌های متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml لایه‌نشانی شدند. تصاویر FESEM نشانگر آن است که با افزایش حجم محلول، سطح نمونه‌ها از یکنواختی بیشتری با دانه‌بندی‌های بزرگتر و همچنین ضخامت بیشتر برخوردار شده‌اند. طیف XRD حاکی از رشد بسببوری لایه‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) با ساختار مکعبی NiO می‌باشد. با افزایش حجم محلول لایه‌نشانی مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شرایط تاریکی و نیز مقاومت ویژه کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از آزمایش ترموالکترونیک حاکی از رسانندگی نوع p در تمام نمونه‌ها است. از آنجا که با افزایش حجم محلول ضخامت نمونه‌ها (۲۲۰-۳۱۳ nm) افزایش یافته، در نتیجه گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۶ به ۳/۳ eV کاهش یافته است. مطالعه خواص فوتورسانشی نشان می‌دهد که لایه‌های نازک NiO به نور حساس هستند، به طوری که وقتی در معرض نور قرار می‌گیرند جریان الکتریکی آنها افزایش می‌یابد. لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کاربرد این لایه‌ها به‌عنوان حسگرهای نوری قابل توجه باشد. ضریب جذب در گستره نور فرابنفش برای تمام لایه‌ها از مرتبه 10^5 cm^{-1} بوده و در شرایط تابش با لامپ زنون، نمونه با حجم ۵۰ ml از بیشترین حساسیت نوری برخوردار است. مقادیر نسبی I_{Lgth}/I_{Dark} در این نمونه‌ها به ترتیب ۱/۱۰۰، ۱/۰۶۹ و ۱/۰۷۱ می‌باشد.

ب) بررسی اثر میزان آلاینش لیتیم

لایه‌های نازک NiO:Li با تراکم‌های مختلف اتمی [Li]/[Ni] (۰، ۵ و ۱۰) بر روی زیر لایه شیشه به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای لایه نشانی شده است. تصاویر FESEM نشان دهنده شکل‌گیری دانه‌های نانومتری بوده به طوری که با انجام آلاینش این دانه‌ها بزرگتر و تخلخل سطحی بیشتر شده است. طیف‌های XRD لایه‌ها حاکی از آن است که همگی به صورت بسبلوری، با ساختار مکعبی، و با جهت‌گیری ترجیحی در امتداد (۱۱۱) رشد یافته و با آلاینش آنها فاز اضافی Ni₂O₃ ظاهر می‌شود. همچنین دریافتیم افزایش آلاینش به کاهش عبور اپتیکی و کاهش گاف نواری و نیز افزایش رسانندگی لایه‌ها منجر می‌گردد. خواص فوتورسانایی لایه‌ها حاکی از آن است که نمونه NiO:Li (10 at.%) تحت تابش از بیشترین افزایش جریان نوری برخوردار می‌باشد که می‌تواند متأثر از بزرگی ابعاد بلورک‌ها، کوچکی مقدار کرنش‌ها و دررفتگی‌های بلوری، و سرانجام افزایش میزان تخلخل سطحی باشد. نسبت تغییرات جریان الکتریکی در حالت تابش به حالت تاریکی در این نمونه برابر ۱/۴۳ می‌باشد.

ج) بررسی اثر میزان آلاینش مس

تصاویر FESEM نمونه‌های NiO:Cu با تراکم‌های مختلف اتمی [Cu]/[Ni] (۰، ۲، ۵ و ۱۰) نشان‌گر آن است که به‌طور کلی نمونه‌ها بر اثر آلاینش در مقایسه با نمونه خالص از نانوذراتی ریزتر تشکیل شده و سطحی یکنواخت‌تر را شکل داده‌اند. نتایج مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌ها حاکی از آن است که تمامی لایه‌ها بسبلوری، با ساختار مکعبی و جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) هستند. تحلیل این داده‌ها حاکی از کاهش نسبی اندازه بلورک‌ها و افزایش دررفتگی‌های بلوری با افزایش میزان آلاینش می‌باشد. با افزایش میزان مس، مقاومت ویژه لایه‌ها کاهش یافته به این معنا که رسانندگی لایه و میزان فلزگونی نمونه‌ها بیشتر شده است. از نظر رسانندگی تمام نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع p هستند. خاصیت فوتورسانایی تنها

در نمونه با ۱۰ درصد اتمی آلایش نسبت به نمونه خالص افزایش یافته است.

د) بررسی اثر میزان آلایش کبالت

الگوهای XRD نمونه‌های NiO:Co با تراکم‌های مختلف اتمی [Co]/[Ni] (۰، ۲ و ۵) حاکی از بسببوری بودن تمام لایه‌ها با ساختار مکعبی و جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) هستند. با آلایش نمونه‌ها با نسبت اتمی ۲ و ۵ درصد علاوه بر فاز NiO ساختار ششگوشی Ni₂O₃ در جهت (۰۰۲) نیز دیده می‌شود که می‌تواند منجر به بهبود خاصیت بلورینگی گردد. همچنین دریافتیم افزایش آلایش به افزایش عبور و افزایش گاف نواری و کاهش رسانندگی نمونه‌ها منجر می‌گردد. تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با روند تغییر ابعاد بلورک‌های تشکیل شده در لایه‌ها به‌طور معکوس مرتبط است که منجر به بروز پدیده اثر محدودیت کوانتومی در این لایه‌ها می‌شود.

پیشنهادهات

برای ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی موارد زیر به عنوان پیشنهاد ارائه می شود:

- ۱- برای تفسیر بهتر نتایج و نیز مشخصه یابی کامل تر لایه ها، آنالیزهایی از قبیل طیفسنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) به منظور تعیین ترکیب شیمیایی و حالت پیوند در لایه های نزدیک سطح نمونه، طیفسنجی فوتونورتابی (PL) به منظور بررسی ساختار نواری و ترازهای انرژی در ماده، و آنالیز کمی عنصری (EDX) انجام شود.
- ۲- از آنجایی که لایه های اکسید نیکل به عنوان یک نیم رسانای نوع-p شناخته شده است، امکان تبدیل نوع رسانش از p به n برای ساخت پیوندگاه p-n موضوعی است که هنوز به خوبی درباره آن مطالعه نشده است. در این زمینه بررسی خواص لایه های نازک اکسید نیکل در حضور ناخالصی کبالت پیشنهاد می شود.
- ۳- از آنجایی که ساختار سطح در رفتار حسگرهای گازی از اهمیت زیادی برخوردار است، بررسی کاربردی لایه های نازک اکسید نیکل در حضور ناخالصی لیتیم به عنوان حسگر گازی پیشنهاد می شود.

[1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel>.

[۲] معصومه نجفی، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[3] chen, H. L., Yung, Y.S. (2008). " Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films" **Thin Solid Films.**, Vol. 516, pp. 5590-5596.

[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 (In_2O_3 :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. Bernède, (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. Berkat, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bernède, (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] Wei-Luen Jang a, Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang a, Wei-Chien Chena (2010) "Electrical properties of Li-doped NiO films" **Journal of the European Ceramic Society** 30, 503–508.

[14] 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.

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

[16] Chang, H.L., Lu, T.C., Kuo, H.C., Wang, S.C., (2006), "Effect of oxygen on characteristics of nickel oxide/indium tin oxide heterojunction diodes", **J.Appl.Phys Lett.**, Vol. 100, pp. 124503.

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

[18] F. J. Morin, (1954), "Electrical Properties of NiO", **Physical Review**.

[19] H. Sato, T.Minami, S. Takata, T. Yamada, (1993), "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", **Thin Solid Films**, 236, 27-31.

[20] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada, (1994), "Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered NiOX Films Prepared in Ar/O₂/H₂ Atmosphere", **Japanese Journal of Applied Physics**, 33, 6656-6662.

[21] H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, M. Obara, (1996), "Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with sequential surface chemical reactions", **J. Mater. Sci. Lett**, 15, 1081-1083.

[22] Y. M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang, H. C. Chuang, (2002), **Thin Solid Films**, 54-61.

- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] P.S. Patil, L.D. Kadam, (2002), "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films", **Applied Surface Science**, 199, 211-221.
- [27] Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li, (2004), *Mater. Sci. Eng. A*, 371, 236.
- [28] Brent Fultz and James Howe, (2007), "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", **Springer**.
- [29] A. Sawaby, M.S.Selim, S.Y.Marzouk, A.Hosny, (2010), "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", **Physica B**, 405, 3412–3420.
- [30] Hartnagel, H. L., Dawar, A. L., Jain, A. K., Jagadish, C.J., (1995), "Semiconducting Transparent Thin Films", **Bristol: IOP**.
- [31] 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.
- [32] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, (1976), "Solid State Physics", 7th, Holt Saunders, pp 23-24.
- [33] Ptil, P. S., Kadam, L. D., (2002), "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films", **Applied Surface Science**, Vol. 199, pp. 211-221.

[۳۴] اس. ام. زی، ۱۳۸۸، فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا، ترجمه غلامحسین سدید عابدی، چاپ چهارم، دانشگاه امام رضا (ع)، مشهد، ص ۳۳۳، ۳۳۴.

[35] 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.

[36] 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.

[37] 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.

[38] 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.

[39] 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.

[40] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He and Y. Wu, (2012), "Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles via Cobalt Doping for Application in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells", **ACS applied materials & interfaces**, vol. 4, no. 11, pp. 5922-5929.

[41] Y. Gou, X. Liang and B. Chen, (2013), "Porous Ni-Co bimetal oxides nanosheets and catalytic properties for Co oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 574, pp. 181-187.

[42] J. A. Dean, (1999), "Lange's chemistry handbook", McGraw-Hill, Inc, vol. 4.

Abstract

In this experimental research work we have studied morphological, structural, electrical, optical and photoconductivity 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, the doping effect with Li, Cu and Co atoms, i.e. NiO:Li, NiO:Cu and NiO:Co.

The FESEM images of the samples show a fairly regular formation of nano particles on the surface of the layers. The XRD patterns show all films have a polycrystalline cubic structure mainly oriented along (111) direction. The transmission spectra of the samples indicate that all samples are transparent in the visible range that varies with various growth conditions. The data analysis show the band gap of this material changes between 3.2-3.9 eV. The I-V characteristics of the samples at room temperature revealed that the sheet resistances of the grown layers are relatively high (about $10^6 \Omega$). Finally the Seebeck effect proves that all samples have p-type conductivity. Due to the wide band gap in this material, all the samples were studied for the photoconductivity effect. We found this material is a good candidate for UV light detection.

Key Words: Nickel Oxide, spray pyrolysis, nano structures, morphology, structural properties, electrical properties, thermo-electrical properties, optical properties, photoconductivity, ultraviolet.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**Synthesis and physical characterization of nanostructure
nickel oxide thin films**

Zahra Shabanpour

Supervision:

Prof. Hossein Eshghi

February 2015