

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گروه علوم و فناوری نانو

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مطالعه خواص اپتوالکترونیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس

نگارنده: صفیه نقدی جیرکل

استاد راهنما

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۵

پس ایند منان را که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از بیچ محبتی  
دیخ نکرد و در تمام مراحل زندکیم مراقوت قلب بود.

تقدیم به

دستان پر مهر و زحمت کش پدرم،

و قلب مهربان و دلسوز مادرم.

پاسکزار زحمت بی دریغ یکی از ماندگارترین چهره‌های زندگی‌م، استاد بزرگوارم دکتر حسین عشقی هشتم،  
که صمیمانه و دلسوزانه در تمام مراحل این تحقیق بارها همپایهای موثر خود در پیشبرد هرچه بیشتر و بهتر آن در  
کنار من بودند.

بمخین از تمام کسانی که در این پایان نامه مرایاری نمودند؛ مهندس عسکری و مهندس شهیدی و تمامی دوستان  
عزیزم که مرا از محبت‌های خود بی نصیب نگذاشتند، ممنون و پاسکزارم.

در این تحقیق به مطالعه مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و اپتوالکترونیکی (اثر فوتورسانایی) لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO پرداخته‌ایم. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی UV-Vis، مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ (I-V) استفاده شد.

به منظور تهیه لایه‌های نازک CuO، از محلولی مخلوط از پودر کلرید مس دو آب (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)، محلول آمونیاک به همراه آب یون زدایی شده استفاده شد. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: زمان لایه‌نشانی و بازپخت، مدت زمان و دمای بازپخت (بخش ۴-۲)، غلظت محلول (بخش ۴-۳) و سرانجام نوع زیرلایه (شیشه و FTO) (بخش ۴-۴).

بسته به شرایط رشد، تصاویر FESEM نمونه‌ها نشانگر شکل‌گیری نانو ساختارهای مختلف شامل نانو رشته‌ها و نانو دانه‌ها بر روی سطح لایه‌ها می‌باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار بس‌بلوری در فاز مونوکلینیک در راستای (۱۱۱-) برای همه نمونه‌ها و تشکیل فاز اضافی Cu<sub>2</sub>O در نمونه‌های بازپخت شده و فاز اضافی آتاکامیت (Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>) در نمونه‌ی با غلظت محلول بیشتر است. ما همچنین دریافتیم که فرایند بازپخت می‌تواند به بهبود خواص الکتریکی و اپتوالکترونیکی (اثر فوتورسانش) نمونه‌ها در مقایسه با لایه‌های تازه‌رشد یافته منجر شود.

**کلیدواژه‌ها:** اکسید مس، رسوب‌گذاری حمام شیمیایی (CBD)، لایه نازک، نانوساختارها، مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص فوتورسانایی.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه :

۱- صفیه نقدی جیرکل و حسین عشقی، « بررسی تاثیر زمان لایه‌نشانی بر روی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی»، ۱ تا ۴ شهریور ماه ۹۵، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه شیراز.

۲- صفیه نقدی جیرکل و حسین عشقی، « بررسی اثر غلظت محلول بر روی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی»، ۱ تا ۴ شهریور ماه ۹۵، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه شیراز.

۳- صفیه نقدی جیرکل و حسین عشقی، « بررسی اثر بازپخت بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی»، ۱۲ تا ۱۴ بهمن ماه ۹۵، بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه تربیت مدرس.

۴- صفیه نقدی جیرکل و حسین عشقی، « بررسی اثر زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی»، ۱۳ و ۱۴ بهمن ماه ۹۵، سیزدهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی.

# فهرست مطالب

## فصل اول: مقدمه ای برویژگی های فیزیکی لایه های نازک اکسید مس (CuO)، مروری بر مقالات

- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۱-۱-۱- فناوری نانو ..... ۲
- ۱-۱-۲- اکسید مس ..... ۴
- ۳-۱- مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه های نازک اکسید مس تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی ..... ۶
- ۳-۱-۱- بررسی اثر زمان لایه نشانی و زیر لایه ..... ۶
- ۳-۱-۲- بررسی اثر غلظت ..... ۹
- ۳-۱-۳- بررسی اثر غلظت و بازپخت نمونه های لایه نشانی شده بر روی زیر لایه شیشه ..... ۱۳

## فصل دوم: مروری بر روش های مشخصه یابی لایه های نازک

- ۱-۲- مقدمه ..... ۲۰
- ۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان ..... ۲۰
- ۳-۲- پراش پرتو ایکس ..... ۲۵
- ۴-۲- طیف سنجی مرئی فرابنفش ..... ۳۰
- ۴-۲-۱- گاف نواری ..... ۳۱
- ۵-۲- مشخصه یابی الکتریکی ..... ۳۳

۲-۶ مشخصه یابی فوتورسانایی..... ۳۴

## فصل سوم: معرفی انواع روش های لایه نشانی و شرح جزئیات مراحل رشد لایه های نازک نانوساختا اکسید مس به روش

### رسوب گذاری حمام شیمیایی

۳-۱ مقدمه ای بر روش های سنتز لایه های نازک..... ۳۸

۳-۱-۱ روش های فیزیکی..... ۳۸

۳-۱-۱-۱ الف: روش تبخیری..... ۳۸

۳-۱-۱-۲ ب: کندوپاش..... ۳۹

۳-۱-۲ روش های شیمیایی..... ۳۹

۳-۱-۲-۱ الف: رسوب دهی بخار شیمیایی..... ۴۰

۳-۱-۲-۲ ب: رسوب گذاری حمام شیمیایی..... ۴۰

۳-۲ آماده سازی زیر لایه..... ۴۱

۳-۳ تهیه محلول..... ۴۲

۳-۴ شرایط بازپخت..... ۴۴

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۴-۱ مقدمه..... ۴۶

۴-۲ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مس..... ۴۶

۴-۲-۱ مطالعه نمونه تازه رشد یافته..... ۴۶

۴-۲-۲ بازپخت..... ۵۲



۵۲	.....۲-۲-۴ الف: بررسی اثر بازپخت.
۶۱	.....۲-۲-۴ ب: بررسی تاثیر مدت زمان بازپخت.
۶۸	.....۳-۴ بررسی اثر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس.
۷۳	.....۴-۴ بررسی اثر زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه‌های رشد یافته اکسید مس در مدت زمان ده دقیقه.
۷۹	.....نتیجه گیری.
۸۳	.....پیشنهادات.
۸۵	.....مراجع.

# فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ ساختار بلوری مونوکلینیک اکسید مس (II)..... ۵
- شکل ۲-۱ طیف XRD نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه فولاد ضد زنگ..... ۷
- شکل ۳-۱ نمودار ضخامت بر حسب زمان رسوب‌گذاری نمونه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای..... ۷
- شکل ۴-۱ (a) و (b) تصاویر FESEM لایه رشد یافته در دو مقیاس از بزرگنمایی بر روی زیرلایه شیشه..... ۸
- شکل ۵-۱ نمودار گاف نواری نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه به انضمام نمودار طیف جذب آن..... ۹
- شکل ۶-۱ تصاویر FESEM لایه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت..... ۱۱
- شکل ۷-۱ نمودار طیف XRD نمونه‌هایی غلظت‌های متفاوت..... ۱۲
- شکل ۸-۱: (a) نمودار گاف نواری نمونه‌ها، (b) نمودار تغییرات گاف نواری بر اساس تغییرات غلظت محلول..... ۱۳
- شکل ۹-۱ تصاویر SEM لایه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت قبل و بعد از بازپخت..... ۱۵
- شکل ۱۰-۱ منحنی گوسی اندازه ذرات بر حسب غلظت لایه‌ها (a) قبل از بازپخت و (b) پس از بازپخت..... ۱۶
- شکل ۱۱-۱ نمودار طیف پراش پرتو X نمونه‌های تازه رشد یافته (a) و بعد از بازپخت (b)..... ۱۷

- شکل ۱-۲ (a) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) مورد استفاده در دانشگاه تهران، (b) تصویری شماتیک از قطعات داخلی دستگاه..... ۲۵
- شکل ۲-۲ نمودار فرضی از طیف XRD..... ۲۶
- شکل ۳-۲ تصویری از حالت‌های متفاوت صفحات بلوری..... ۲۶
- شکل ۴-۲ تاثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده در طیف سنجی XRD..... ۲۷
- شکل ۵-۲: (a) تصویر دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (b) محل قرار گیری نمونه ..... ۲۹
- شکل ۶-۲ تصویری شماتیک از اجزای داخلی دستگاه پراش پرتو X..... ۳۰
- شکل ۷-۲ (a) دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis , 1800) دانشگاه شاهرود. (b). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبور..... ۳۱
- شکل ۸-۲ تصویری شماتیک از نمونه ماسک گذاری شده با الکترودهای طلا..... ۳۳
- شکل ۹-۲ تصویر دستگاه پتانسیواستات-گالوانوستات استفاده شده متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۳
- شکل ۱۰-۲ طیف نور گسیلی از لامپ LED آبی مورد استفاده..... ۳۴
- شکل ۱-۳ تصویر محلول پس از اضافه کردن آمونیاک..... ۴۲
- شکل ۲-۳ (الف) تصویر سیستم حمام شیمیایی مورد استفاده، (ب) تصویر شماتیک سیستم لایه‌نشانی رسوب گذاری حمام شیمیایی..... ۴۳
- شکل ۳-۳ تصویری از کوره تیوپی TF5/40-1500 متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۴
- شکل ۱-۴ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده در بازه‌های زمانی متفاوت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min (به ترتیب نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$ )..... ۴۷
- شکل ۲-۴ طیف XRD لایه‌های تهیه شده در زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت..... ۴۸
- شکل ۳-۴ (الف) و (ب) طیف عبوری و جذبی لایه‌های تهیه شده در زمان‌های لایه‌نشانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰

- دقیقه..... ۵۰
- شکل ۴-۴: (الف) نمودار بر حسب در نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$ ، (ب) تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک نمونه‌ها بر حسب زمان لایه‌نشانی..... ۵۱
- شکل ۴-۵ تصاویر FESEM نمونه‌ها بعد از بازپخت..... ۵۳
- شکل ۴-۶ (الف) نمودار طیف XRD لایه‌ها پس از بازپخت، (ب)، (ج) و (د) به ترتیب نمودار مقایسه طیف XRD نمونه‌ها قبل و پس از بازپخت..... ۵۴
- شکل ۴-۷ (الف) نمودار طیف عبور نمونه‌های بازپخت داده شده، (ب)، (ج) و (د) نمودار طیف جذب نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپخت داده شده..... ۵۶
- شکل ۴-۸ (الف) نمودار طیف جذبی نمونه‌ها پس از بازپخت، (ب)، (ج) و (د) مقایسه نمودار طیف جذبی نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت..... ۵۷
- شکل ۴-۹ (الف)، (ب) و (ج) نمودار تغییرات بر حسب نمونه‌های بازپخت شده، (د) بررسی تغییرات گاف نواری نمونه‌ها و مقایسه آن با ابعاد بلورکی آنها..... ۵۸
- شکل ۴-۱۰ نمودار جریان-ولتاژ (I-V) در شرایط تاریکی نمونه‌های بازپخت شده..... ۵۹
- شکل ۴-۱۱ نمودار جریان نوری-زمان ( $I_{ph-t}$ ) نمونه‌های بازپخت داده شده تحت نور LED آبی..... ۶۰
- شکل ۴-۱۲ تصاویر FESEM نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپخت داده در دو زمان ۱ و ۲h..... ۶۲
- شکل ۴-۱۳ نمودار طیف XRD نمونه‌های تازه رشد یافته  $G_1$  و بازپخت شده در بازه‌های زمانی ۱ و ۲h..... ۶۳
- شکل ۴-۱۴ طیف عبور نمونه‌های تازه رشد یافته در قیاس با نمونه‌های بازپختی در بازه‌های زمانی ۱ و ۲h..... ۶۴
- شکل ۴-۱۵ (الف) و (ب) نمودار گاف نواری و تغییرات آن با زمان بازپخت و ابعاد بلورکی مربوط به نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپخت شده در زمان‌های متفاوت..... ۶۵
- شکل ۴-۱۶ (الف) نمودار I-V در شرایط تاریکی دو نمونه  $G_{1t_1}$  و  $G_{1t_2}$  و (ب) تغییرات مقاومت

- الکتریکی آنها..... ۶۶
- شکل ۴-۱۷ نمودار جریان نوری- زمان ( $I_{ph-t}$ ) نمونه‌های بارپخت شده در مدت زمان ۱ و ۲h تحت تابش نور LED آبی..... ۶۷
- شکل ۴-۱۸ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با محلول‌هایی در غلظت‌های متفاوت ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ M..... ۶۹
- شکل ۴-۱۹ الگوی پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت..... ۷۰
- شکل ۴-۲۰ (الف) و (ب)، نمودار طیف عبوری و جذبی نمونه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت..... ۷۲
- شکل ۴-۲۱ (الف)، (ب) و (ج) نمودار گاف نواری نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت، (د) نحوه تغییرات گاف نواری بر حسب غلظت و ابعاد بلورکی..... ۷۲
- شکل ۴-۲۲ تصاویر FESEM از لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) تهیه شده با زیرلایه‌های شیشه و FTO..... ۷۳
- شکل ۴-۲۳ طیف XRD لایه‌های اکسید مس (CuO) تهیه شده با زیرلایه‌های شیشه و FTO..... ۷۴
- شکل ۴-۲۴ (الف) و (ب) طیف عبور و جذب اپتیکی لایه‌های اکسید مس (CuO) مورد بررسی..... ۷۶
- شکل ۴-۲۵ (الف) و (ب) نمودار گاف نواری نمونه‌های G و F..... ۷۷

# فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۴ مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱)  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$  ..... ۴۹
- جدول ۲-۴، مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱) برای نمونه‌های  $G_1T$ ،  $G_2T$  و  $G_3T$  ..... ۵۵
- جدول ۳-۴ نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری بر حسب زمان نمونه‌های بازپخت داده شده.. ۶۱
- جدول ۴-۴ تحلیل داده‌های الگوی پراش در نمونه‌های مورد بررسی مربوط به جهت‌گیری (۱۱۱) برای نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_1t_1$  و  $G_1t_2$  ..... ۶۳
- جدول ۵-۴ نتایج حاصل از نمودار جریان نوری-زمان نمونه‌های بازپخت شده در مدت زمان ۱ و ۲h ..... ۶۸
- جدول ۶-۴، نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD برای نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ M ..... ۷۱
- جدول ۷-۴ مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱) برای نمونه‌های  $G$  و  $F$  ..... ۷۵

# فصل اول

مقدمه ای برویتزگی های فیزیکی لایه های نازک اکسید مس (CuO)،

مروری بر مقالات

## ۱-۱- مقدمه:

امروزه از نانومواد به دلیل خواص منحصر به فردشان در طیف گسترده‌ای از قطعات کاربردی استفاده می‌شود. نانوقطعاتی در زمینه‌های مختلف مانند الکترونیک، حسگرهای شیمیایی، حسگرهای زیستی و بهداشت سلامت ساخته شده‌اند. انتظار می‌رود در آینده‌ای نزدیک نانومواد برای برنامه‌های کاربردی شامل داروسازی، بیوتکنولوژی و صنایع غذایی مفید باشند. دستگاه‌های مبتنی بر فناوری نانو بسیاری از ویژگی‌های سودمند را دارا هستند، اما نگرانی‌هایی در مورد اثر آنها بر روی سلامت انسان و محیط زیست وجود دارد [۱]. طبقه‌بندی و درک درستی از تأثیر مواد برای توسعه آینده بر اساس برنامه‌های کاربردی صنعتی امری بسیار مهم است.

### ۱-۱-۱- فناوری نانو

نانوتکنولوژی بصورت تغییر ماده در سطح اتمی، مولکولی و ابرمولکولی (از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) جهت دستیابی به ساخت دستگاه‌های جدید با خواص برتر، تعریف می‌شود [۲]. نظریه فناوری نانو در سال ۱۹۵۹ توسط فیزیکدان آمریکایی ریچارد فاینمن در سخنرانی‌ای تحت عنوان «فضای بسیاری در پائین وجود دارد» و در نشست انجمن فیزیک آمریکا در کالتک ارائه شد. او مدعی شده بود که می‌توان با موفقیت مواد را در اندازه‌های اتمی و مولکولی جهت ساخت سیستم‌های الکترونیکی و مکانیکی با اجزای نانو مقیاس؛ تغییر داده و کنترل نمود. ایجاد ارتقای فناوری‌ها به سیستم‌های کوچک می‌توانست با زمینه‌های ترکیبی مانند شیمی، زیست‌شناسی و فیزیک امکان پذیر گردد [۳].

برای اولین بار فناوری نانو در سال ۱۹۷۴ توسط دانشمند ژاپنی نوریوتانیگوچی و در کنفرانس بین المللی مهندسی صنایع در توکیو بیان شد. او روند استفاده از نیمه‌هادی‌ها مانند رسوب‌گذاری لایه نازک را در سطحی به طول ۱ نانومتر ارائه کرد. وی در ادامه فناوری نانو را به عنوان فرایند جدایی، ادغام و تغییر شکل مواد بوسیله یک اتم یا یک مولکول معرفی نمود. در سال ۱۹۸۰ نظریه نانوفناوری



در اختراع ابزاری مانند میکروسکوپ تونلی روبشی<sup>۱</sup> (STM)، که بوسیله بینینگ و روهرر توسعه یافت؛ به کار گرفته شد. همچنین در ساخت میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)<sup>۲</sup> توسط کالوین کویت و کریستوف گبر، نیز از این فناوری استفاده شده است. در سال ۱۹۸۵ فولرین<sup>۳</sup> (C60) توسط هری کروتو، ریچارد اسمالی و رابرت کرل مورد بررسی قرار گرفت [۴ و ۵]. نانولوله‌های کربنی به وسیله ال.وی.رادوشکویچ و وی.ام.لوکیانوویچ در سال ۱۹۵۲ کشف شدند. آنها یک تصویر واضح از نانولوله‌های کربنی با قطر ۵۰ nm در مجله شیمی فیزیک شوروی منتشر کردند. اما این کشف به دلیل آن که آن را به زبان روسی و در زمان جنگ سرد منتشر نمودند؛ مورد توجه قرار نگرفت.

تحقیق و توسعه در زمینه نانومواد و فناوری نانو تا حد زیادی بوسیله ساخت نانوقطعات و خواص منحصر به فرد نانومواد بهبود یافته است؛ از جمله این خواص می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ۱- نسبت حجم به مساحت سطح بزرگ، واکنش‌پذیری سطح پیرامون نانومواد را افزایش می‌دهد.
- ۲- گسیل نور و جذب با توجه به انتقال الکترونی از یک سطح به سطح دیگر افزایش می‌یابد. این پدیده برای نانوقطعات اپتوالکترونیکی مفید می‌باشد.

نانوساختارهای اکسید فلزی دارای نسبت مساحت سطح به حجم بالایی هستند، میزان پائین سمی بودن، دوستدار محیط زیست، پایداری شیمیایی و زیست سازگاری دارند.

نانوساختار اکسیدهای فلزات واسطه، طبقه خاصی از نانومواد، پیش نیاز مسلمی برای توسعه برنامه‌های مختلف کاربردی جدید و مواد فعال می‌باشند. نانوبلورهای اکسید فلزات واسطه موجب جلب توجه زیادی نه تنها برای تحقیقات بنیادی علمی، بلکه برای کاربردهای مختلف عملی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود شده‌اند [۶-۸]. این خواص فیزیکی و شیمیایی به شدت وابسته به اندازه، شکل، ترکیب و ساختار نانوبلورها هستند. هنگامی که اکسید فلزات واسطه به بعد نانومقیاس کاهش پیدا می‌کنند، پدیده‌های جالب مانند افزایش قابل توجه در نسبت سطح به حجم،

<sup>۱</sup> Scanning Tunneling Microscope.

<sup>۲</sup> Atomic Force Microscope

<sup>۳</sup> Fullerenes.

تغییر قابل توجهی در انرژی سطح و اثرات حبس کوانتومی رخ می‌دهد [۹-۱۱]. این پدیده انواع مختلفی از خواص فیزیکی و شیمیایی جدید را نتیجه می‌دهد که برای مواد با ابعاد حجیم امکان پذیر نیست. بنابراین، دخالت در سنتزهای به خوبی کنترل شده و ساخت نانو ساختارهای اکسید فلزات واسطه با اندازه‌ها، اشکال، ترکیب شیمیایی و ساختارهای مختلف برای پیشرفت در علوم و فناوری نانو بسیار تعیین کننده است. در نتیجه، نانو ساختارهای مختلف اکسید فلزات واسطه توسط استراتژی‌های گوناگون شیمیایی، فیزیکی-شیمیایی، و فیزیکی تهیه شده‌اند [۸]. در مقایسه با اندازه میکرو و یا حالت حجیم خود، نانو ساختارهای اکسید فلزات واسطه مشخصه‌های ساختاری منحصر به فرد و اثرات محدودیت اندازه و نیز خواص جدیدی را نشان می‌دهند. این خواص به پتانسیل آنها به عنوان کاندیدی برای هر دو مطالعات نظری و کاربردهای عملی در میکرو/نانوقطعات کمک می‌کنند.

در میان ترکیبات نیمه‌هادی، اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) از منافع بزرگ در فیزیک نیمه‌هادی‌ها به شمار می‌رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر ویژگی‌های اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) و خصوصیات اپتیکی لایه‌های نازک نانو ساختارهای این ماده و کاربردهای آن خواهیم داشت و سپس به توصیف برخی تحقیقات صورت گرفته در این مورد به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی می‌پردازیم.

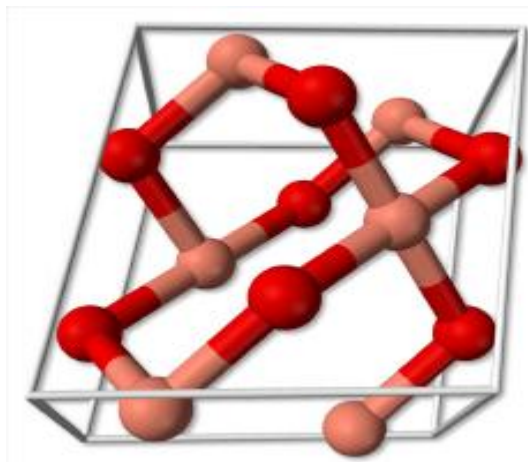
## ۱-۱-۲ اکسید مس

اکسیژن با مس می‌تواند به شکل مس (I) اکسید ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، مس (II) اکسید ( $\text{CuO}$ ) و دی اکسید مس ( $\text{CuO}_2$ ) ترکیب شود. در این اکسیدهای مس، مولکول‌های مس می‌توانند با یک یا دو الکترون پیوند برقرار کنند. اکسیژن ممکن است با فلزات از طریق به دست آوردن دو الکترون ترکیب شود، که ممکن است یک الکترون از هر یک از دو اتم مس باشد که اکسید مس (I) تشکیل داده؛ یا آنکه دو الکترون از یک اتم باشند که اکسید مس (II) تشکیل می‌دهد [۱۲].

از میان ترکیبات اکسیدهای فلزات گروه واسطه، اکسید مس (II) ویژگی‌های عجیب و غریبی از خود نشان می‌دهد. در تضاد با دیگر اکسیدهای فلزات واسطه، که در یک ساختار مکعبی سنگ نمک بلوری

(با اعوجاج ممکن لوزی پهلویی) مشاهده می‌شوند، این ماده بصورت سلول مونوکلینیک با تقارن کمتر یافت می‌گردد [۱۳-۱۵]. مشابه دیگر اکسیدهای فلزات واسطه،  $\text{CuO}$  حالت پایه پادفرومغناطیس دارد [۱۳]. علاوه بر این، اکسید مس (II) مکعبی نیز به تازگی به عنوان یک ساختار نماینده برای کوپراتهای ابررسانا با  $T_c$  بالا [۱۶]، برای بررسی ارتباط الکترون بین اوربیتال "d" و "p" در نظر گرفته شده است. اگر چه اکسید مس (II) مکعبی هرگز به صورت تجربی مشاهده نشده، اما فاز تتراگونال مس (به عبارت دیگر یک سلول سنگ نمک در امتداد یک محور کریستالی خود کشیده شود) به تازگی بر روی زیرلایه لایه‌های نازک  $\text{SrTiO}_3$  نهشته شده‌اند [۱۷].

با این حال فاز مونوکلینیک متداول‌ترین ساختار دیده شده از اکسید مس (II) می‌باشد که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است هر اتم مس توسط چهار اتم اکسیژن در یک پیکربندی به شکل مربع قرار گرفته‌اند.



شکل ۱-۱ ساختار بلوری مونوکلینیک اکسید مس (II).

گاف نواری برای ساختار مونوکلینیک اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) در حالت کپه‌ای، در بازه  $1.5\text{ eV} - 2.0\text{ eV}$  و برای فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  در بازه  $0.59\text{ eV} - 1.21\text{ eV}$  گزارش شده است [۱۸ و ۱۲]. این مواد از نظر الکتریکی دارای رفتار نیمرسانایی نوع p می‌باشند [۱۹ و ۱۲]. اکسید مس و لایه‌های نازک نانوساختار این ماده به دلیل کم هزینه بودن روش آماده سازی آن، توجه زیادی را به عنوان لایه‌ای مناسب برای ساخت

سلول‌های خورشیدی به دلیل جذب بالا، نشر حرارتی پایین، خواص الکتریکی نسبتاً خوب و غلظت حامل بالا به خود جلب کرده است [۲۰ و ۲۱]. علاوه بر این، نانوساختارهای اکسید مس به طور گسترده در سایر موارد از جمله حسگرهای گاز [۲۲]، حسگرهای زیستی [۲۳]، آشکارسازهای نوری [۲۴-۲۶]، ابرخازنها [۲۷]، و فوتوکاتالیزور [۲۸ و ۲۹] مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که در مقیاس نانو، اکسید مس (II) می‌تواند برای آماده سازی نانوکامپوزیت‌های مختلف آلی و غیر آلی با هدایت حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بالا، استحکام مکانیکی بالا، دوام، درجه حرارت بالا و غیره استفاده شود.

## ۱-۳ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک

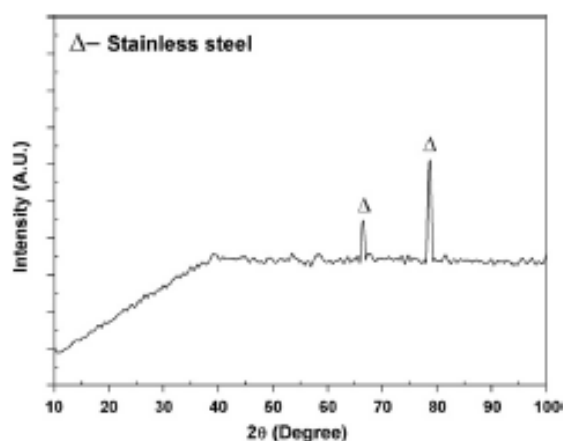
### اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی

#### ۱-۳-۱ بررسی زمان لایه‌نشانی و زیر لایه

دوبال و همکاران [۳۰] لایه‌های اکسید مس (CuO) را در زمان‌های متفاوت به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی تهیه و مطالعه نمودند. منبع مس مورد استفاده در محلول‌سازی  $\text{CuSO}_4$  ۰/۱ مولار بوده که با اضافه کردن مقدار کافی از محلول آبی آمونیاک و رساندن pH نهایی آن به مقدار ۱۲، محلول را به یک محلول قلیایی تبدیل کردند. زیر لایه‌های مورد استفاده در این پژوهش شیشه و فولاد ضد زنگ بودند. هنگامی که دمای حمام به  $70^\circ\text{C}$  رسید، رسوب‌گذاری در حمام آغاز گردیده است. طیف  $\text{XRD}^1$  لایه‌ها نمایانگر ساختار آمورف لایه‌ها می‌باشد. قله‌های مشخص شده مربوط به زیر لایه فولاد ضد زنگ است.

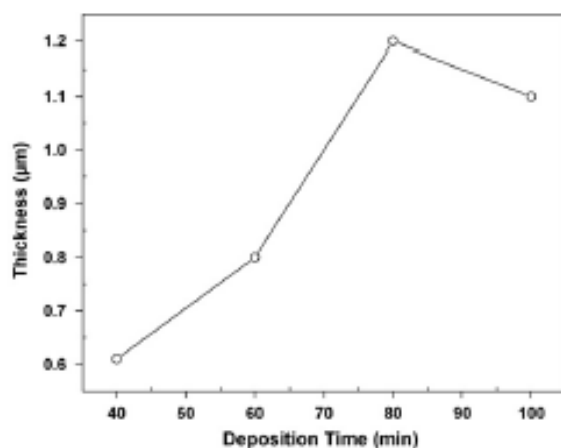
---

<sup>1</sup> X-ray Diffraction



شکل ۱-۲ طیف XRD نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه فولاد ضد زنگ [۳۰].

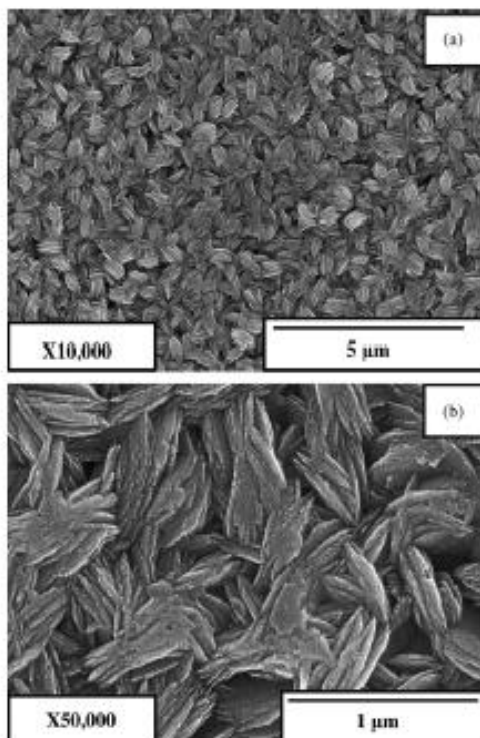
جهت بررسی اثر زمان لایه‌نشانی زیرلایه‌ها را پس از مدت زمان ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ min از درون حمام بیرون آوردند. نتایج حاصل از بررسی رابطه بین زمان لایه‌نشانی و ضخامت لایه‌ها در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج مشاهده می‌گردد که با افزایش زمان رسوب‌گذاری ضخامت لایه‌ها نیز افزایش یافته و بیشترین ضخامت یعنی  $1/2 \mu\text{m}$  در نمونه به ازای زمان لایه‌نشانی ۸۰ min اتفاق افتاده است.



شکل ۱-۳ نمودار ضخامت بر حسب زمان رسوب‌گذاری نمونه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای [۳۰].

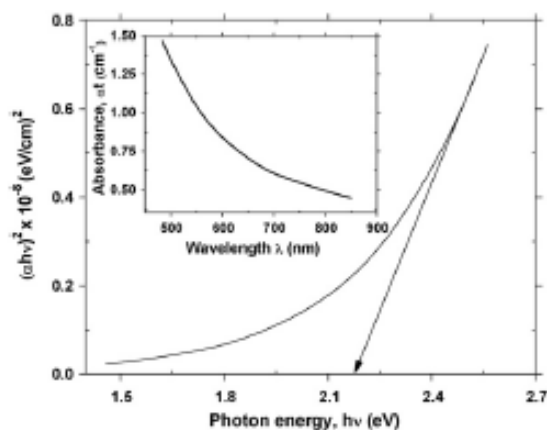
با توجه به شکل ۱-۴ (a) و (b)، که تصاویر FESEM نمونه‌های رشد یافته بر روی شیشه را در دو مقیاس بزرگنمایی نشان می‌دهد؛ معلوم می‌شود خوشه‌هایی از نانو ورقه‌های اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) بر

روی زیرلایه‌ها تشکیل گشته است. در بزرگنمایی ۵۰,۰۰۰ به وضوح خوشه‌های شامل نانورقه‌ها را مشاهده خواهیم کرد. عرض این ورقه‌ها در حدود ۲۰-۳۰ نانومتر می‌باشند.



شکل ۱-۴ (a) و (b) تصاویر FESEM لایه رشد یافته در دو مقیاس از بزرگنمایی بر روی زیرلایه شیشه [۳۰].

در شکل ۱-۵ نمودار حاصل از محاسبات مربوط به گاف نواری لایه به همراه نمودار طیف جذبی لایه بر روی زیرلایه شیشه و در گستره طیفی ۴۵۰-۸۵۰ nm مشاهده می‌شود. با توجه به نمودار و داده‌های اپتیکی مشخص شد لایه جذب بالایی در ناحیه مرئی دارند و لبه جذب در طول موج ۶۰۰ nm اتفاق افتاده است. اندازه گاف نواری برای این نمونه مقدار ۲/۱۸ eV گزارش شده است.



شکل ۱-۵ نمودار گاف نواری نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه به انضمام نمودار طیف جذب آن [۳۰].

### ۱-۳-۴ بررسی اثر غلظت

نانومیله‌های هم راستای عمودی اکسید مس (CuO) توسط اوه و همکاران [۳۱] با استفاده از روش اصلاح شده رسوب‌گذاری حمام شیمیایی و با غلظت‌های متفاوتی از میزان مس اولیه بر روی زیرلایه FTO رشد یافتند. جهت تهیه محلول استات مس ۱ M، از استات مس تک آبه (Cu(OAc)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O)، ۲-متوکسی اتانول و مونواتانول آمین به ترتیب به عنوان ماده اولیه، حلال و تثبیت کننده استفاده شد. محلول بر روی زیرلایه‌های FTO به روش لایه‌نشانی چرخشی با ۴۰۰۰ دور در دقیقه در ۳۰s لایه‌نشانی شده و سپس در کوره الکتریکی و در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۰min خشک شدند. این فرایند لایه‌نشانی و خشک کردن ۳ مرتبه تکرار می‌گردد و در نهایت لایه‌های تهیه شده در دمای ۳۰۰°C به مدت زمان ۱۰ min تحت بازیخت قرار گرفته‌اند. به این ترتیب زیرلایه‌ها دانه‌گذاری شده‌اند. به منظور به کارگیری از روش اصلاح شده رسوب‌گذاری حمام شیمیایی محلول‌های آبی استات مس با غلظت‌های ۰/۱، ۱، ۱۰، ۱۰۰ mM و ۱ M مورد استفاده قرار گرفتند. محلول‌ها شامل استات مس تک آبه، آب مقطر و محلول آبی آمونیاک ۲۵% می‌باشند. نسبت حجمی بین محلول آبی استات مس و محلول آمونیاک مقدار ثابت ۱۰:۱ است. به این ترتیب میزان pH محلول‌ها برای غلظت‌های مختلف به ترتیب ۱۱/۶، ۱۱/۵، ۱۰/۹ و ۶/۵ می‌باشد. به منظور رسانش گرمایی و برای رسوب‌گذاری

بهبتر زیرلایه‌ها را بر روی یک صفحه داغ تحت دمای  $175^{\circ}\text{C}$  و به مدت  $15\text{ min}$  قرار داده شده است. محلول قبل از تزریق به حمام در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  نگه داشته شده بود. ترکیب  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  به شکل رسوب در محلول ایجاد می‌گردد. به دلیل وجود حرارت مداوم هیدروکسیدها از طریق واکنش هیدراسیون به اکسید تبدیل شده و به این ترتیب لایه‌ای از اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) ایجاد می‌گردد. واکنش‌های شیمیایی انجام گرفته به صورت زیر انتظار می‌رود:

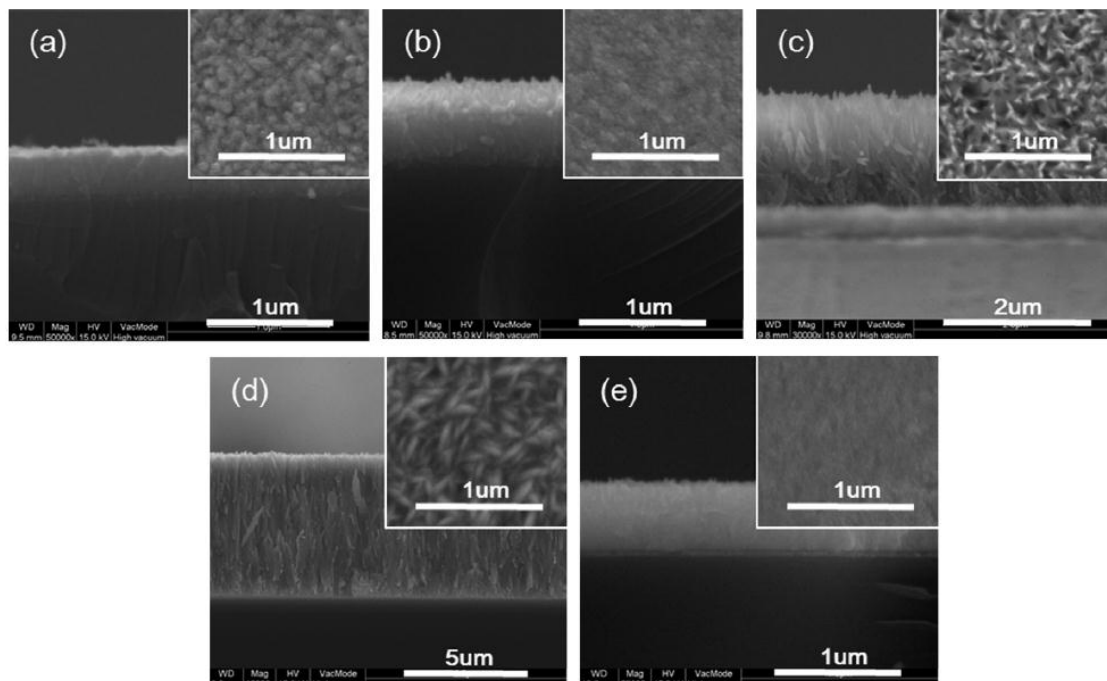


شکل ۱-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)<sup>۱</sup> نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های  $0/1$ ،  $1$ ،  $10$ ،  $100\text{ mM}$  و  $1\text{ M}$  را به ترتیب در شکل a، b، c، d و e نشان می‌دهد. برای نمونه‌های  $0/1$  و  $1\text{ mM}$  به ترتیب نانوذرات و نانومیله‌های نامنظم شکل گرفته‌اند. به دلیل غلظت کم ماده اولیه، به اندازه کافی یون  $\text{Cu}^{+2}$  برای رشد نانومیله‌ها وجود نداشته و در نتیجه نانوذرات و نانومیله‌های کوتاه و نامنظم شکل گرفته‌اند. با این حال همانطور که از تصاویر c و d مشاهده می‌گردد نانومیله‌های اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) وقتی از غلظت اولیه  $10$  و  $100\text{ mM}$  استفاده می‌شود به صورت عمودی و هم راستا رشد یافته‌اند. این غلظت مناسب‌ترین غلظت برای رشد نانومیله‌ها در این پژوهش می‌باشد. در بالاترین غلظت ( $1\text{ M}$ )، که یون‌های  $\text{Cu}^{+2}$  بیش از حد وجود دارد و لایه‌ای تقریباً صاف ایجاد شده است. در این حالت رشد نانومیله‌های اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) ممکن است با توجه به مقدار بیش از حد یون‌های  $\text{Cu}^{+2}$  توسط واکنش‌های همگن بین ذرات اولیه متوقف شود. علاوه بر این چون مقدار pH در محلول  $1\text{ M}$ ، به مقدار  $6/5$  که خیلی پایین‌تر از دیگر محلول‌هاست، این محلول می‌تواند Cu را به راحتی در سطح نمونه حل کرده و مانع از رشد اکسید

<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

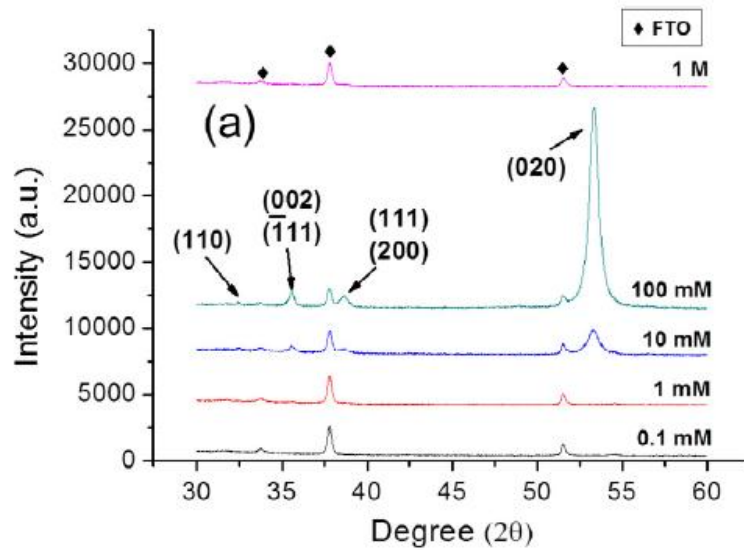


مس (CuO) گردد. ضخامت نمونه‌ها به ترتیب از تصاویر a تا e مقدار ۶۵، ۲۸۰، ۱۷۰۰، ۷۵۰۰ و ۲۵۰ nm اندازه‌گیری شدند.



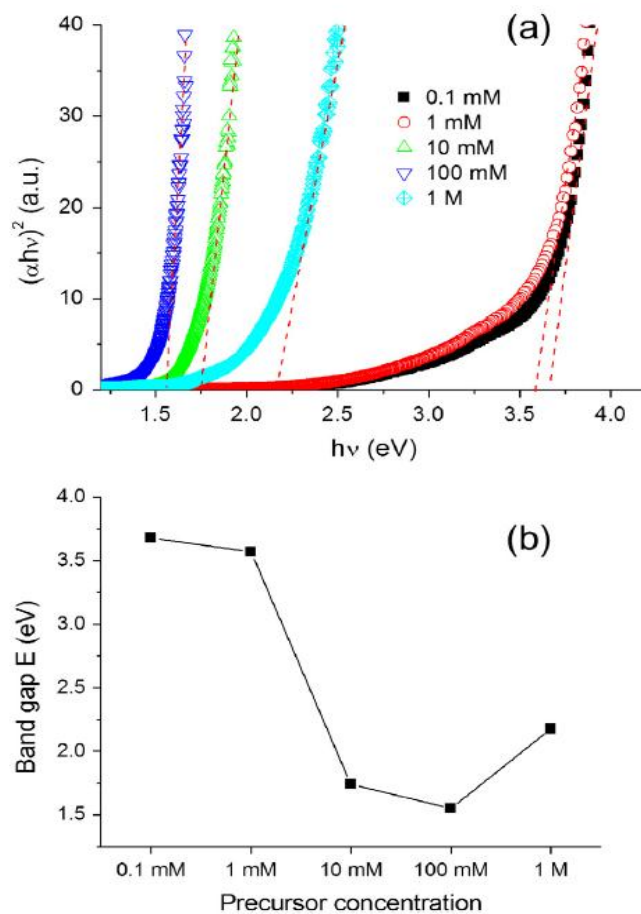
شکل ۱-۶ تصاویر FESEM لایه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت [۳۱].

شکل ۱-۷ نمودار طیف پراش پرتو X لایه‌ها را نشان می‌دهد. قله‌هایی در زوایای  $35/61$ ،  $32/48$ ،  $38/71$  و  $53/52$  درجه به ترتیب وابسته به صفحات  $(110)$ ،  $(-111)$ ،  $(002)$ ،  $(111)$ ،  $(200)$  و  $(020)$  در فاز مونوکلینیک اکسید مس (CuO) هستند. قله‌های واقع در زوایای  $33/88$ ،  $37/96$  و  $51/78$  مربوط به زیرلایه FTO می‌باشد. در نمونه‌های مربوط به غلظت ۱۰ و ۱۰۰ mM قله بلوری CuO به وضوح مشاهده می‌گردد. در حالیکه در نمونه‌های ۰/۱، ۱ mM و ۱ M قله‌ای از اکسید مس (CuO) به چشم نمی‌خورد؛ در واقع در این نمونه‌ها رشد ساختارها به اندازه‌ای نبوده که باعث ظهور قله در طیف آنها گردد. نتایج به دست آمده نشان دهنده غلظت مناسب محلول اولیه برای داشتن نمونه‌های بهتر بوده که در توافق با بررسی‌های مربوط به FESEM لایه‌هاست.



شکل ۱-۷ نمودار طیف XRD نمونه‌هایی با غلظت‌های متفاوت [۳۱].

شکل ۱-۸ (a) نمودار گاف نواری مستقیم لایه‌ها و شکل (b) نحوه تغییرات آن با غلظت محلول اولیه را نشان می‌دهد. در نمونه‌های ۰/۱ و ۱ mM گاف نواری بیشتر از ۳ eV اندازه‌گیری شده که به نظر می‌رسد با گاف نواری زیرلایه FTO یکی باشد. این نتیجه احتمالاً به این دلیل رخ داده است که در این غلظت‌ها نانو میله‌های اکسید مس (CuO) به خوبی رشد نیافته‌اند. گاف نواری برای نمونه‌های ۱۰ و ۱۰۰ mM به ترتیب ۱/۷۴ و ۱/۵۵ eV است که مطابق با گاف نواری CuO می‌باشد. برای نمونه ۱M مقدار گاف نواری برابر با ۲/۲ eV است که وابسته به گاف نواری Cu<sub>2</sub>O می‌باشد. همچنین این نمونه دارای رنگ زرد مایل به قهوه‌ای بوده که رنگ متداول برای Cu<sub>2</sub>O می‌باشد. به نظر می‌آید به جای نانو میله‌های CuO، نانومیله‌های Cu<sub>2</sub>O رشد یافته‌اند؛ که به احتمال زیاد به دلیل واکنش اکسایش-کاهش Cu<sup>+2</sup> به یون Cu<sup>+</sup> رخ داده است.



شکل ۱-۸: (a) نمودار گاف نواری نمونه‌ها، (b) نمودار تغییرات گاف نواری بر اساس تغییرات غلظت محلول [۳۱].

### ۱-۳-۵: بررسی اثر غلظت و بازپخت نمونه‌های لایه نشانی شده بر روی شیشه

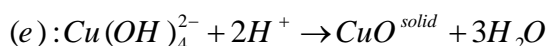
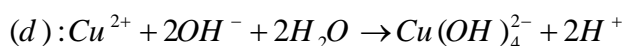
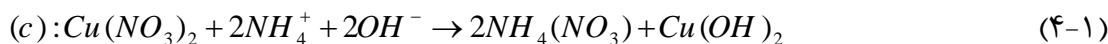
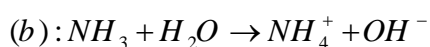
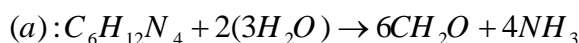
در کار پژوهشی که توسط دالاپاتی و همکارانش انجام گرفت [۳۲]، لایه‌های نازک نانوذرات اکسید مس (CuO) بر روی شیشه با روشی ترکیبی از روش کندوپاش بسامد رادیویی (RF) و روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی سنتز شدند. دانه‌های اکسید مس (CuO) با استفاده از روش کندوپاش بسامد رادیویی (RF) در دمای اتاق انباشت شدند. نانوذرات اکسید مس (CuO) توسط رسوب‌گذاری حمام شیمیایی آماده گشتند. اثر غلظت حل شونده (۰/۰۲ به ۰/۰۴ M) و دمای پخت (در  $400^\circ\text{C}$ ) در اندازه و توزیع نانوذرات مورد مطالعه قرار گرفت.

جهت انجام عمل کندوپاش و به منظور از بین بردن لایه اکسید احتمالی بر روی ماده هدف، ابتدا به مدت ۵ دقیقه کندوپاش انجام می‌گیرد. سپس اکسید مس (CuO) در فشار ۳/۳ mTorr با جریان

گاز آرگون با آهنگ  $24/9 \text{ sccm}^1$  انباشت می‌گردد. انباشت به مدت  $5 \text{ min}$  در بسامدی با توان  $50 \text{ W}$  و به گونه‌ای که زیرلایه‌ها در دمای اتاق نگه داری شده‌اند، انجام پذیرفت.

برای رشد نانوساختارهای اکسید مس (CuO) به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی از ترکیب محلول‌های آبی نیترات مس  $3$  آبه  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  و هگزامتیلن تتراآمین  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, \text{HTMA})$  در آب دوبار تقطیر با غلظت‌های  $0.02$ ،  $0.03$  و  $0.04 \text{ M}$  استفاده شد. نمونه‌های پوشیده شده از دانه، به صورت عمود درون محلول تحت هم زدن مداوم غوطه‌ور شدند. حمام محلول در فشار  $1$  اتمسفر، دمای  $90^\circ \text{C}$  نگه‌داری شده و عمل رسوب‌گذاری به مدت  $50$  دقیقه انجام پذیرفت. پس از آن نمونه‌ها را بیرون آورده، با آب دوبار تقطیر شسته و بوسیله جریان گاز نیتروژن خشک شدند. سپس نمونه‌های رشد یافته در دمای  $400^\circ \text{C}$  و به مدت  $1 \text{ h}$  تحت بازپخت قرار گرفتند.

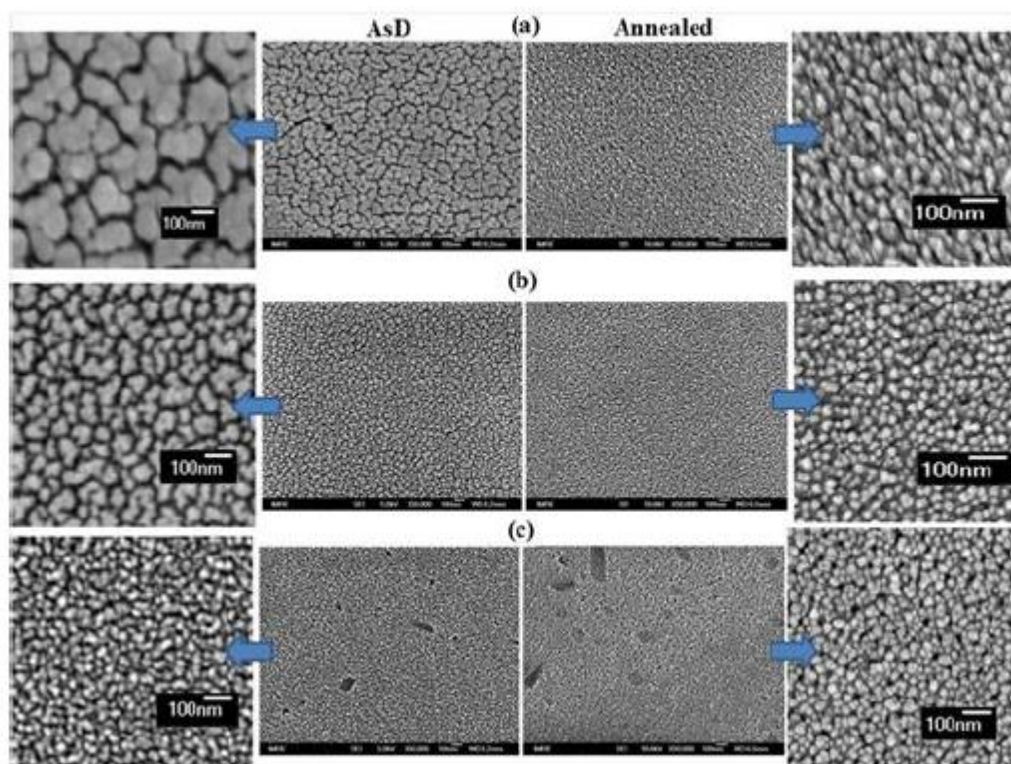
واکنش‌های شیمیایی انجام گرفته در حین رسوب‌گذاری به شرح زیر می‌باشند:



در شکل ۱-۹ a، b و c تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های  $0.04$ ،  $0.03$  و  $0.02 \text{ M}$ ، قبل و بعد از بازپخت مشاهده می‌شود. با کاهش غلظت مولی هر دو محلول، به نظر می‌رسد اندازه ذرات رسوب‌گذاری شده کاهش یافته و این امر برای نمونه بعد از بازپخت در  $400^\circ \text{C}$  به مدت  $1 \text{ h}$  نیز مشاهده شده است. ضخامت متوسط تمام لایه‌های رشد یافته تقریباً  $100 \text{ nm}$  اندازه‌گیری شده است. مورفولوژی نانوذرات رشد کرده برای نمونه‌های رسوب‌گذاری شده نشان می‌دهد که با کاهش غلظت مولی محلول از شکل تصادفی خود به شکل معین، تغییر کرده‌اند. اندازه نانوذرات اکسید مس (CuO) بعد از بازپخت، همانطور که در شکل نشان داده شده، کاهش یافته است. علاوه بر این، مورفولوژی لایه متشکل از نانوذرات به طور فزاینده کروی

<sup>1</sup> Standard cc/min

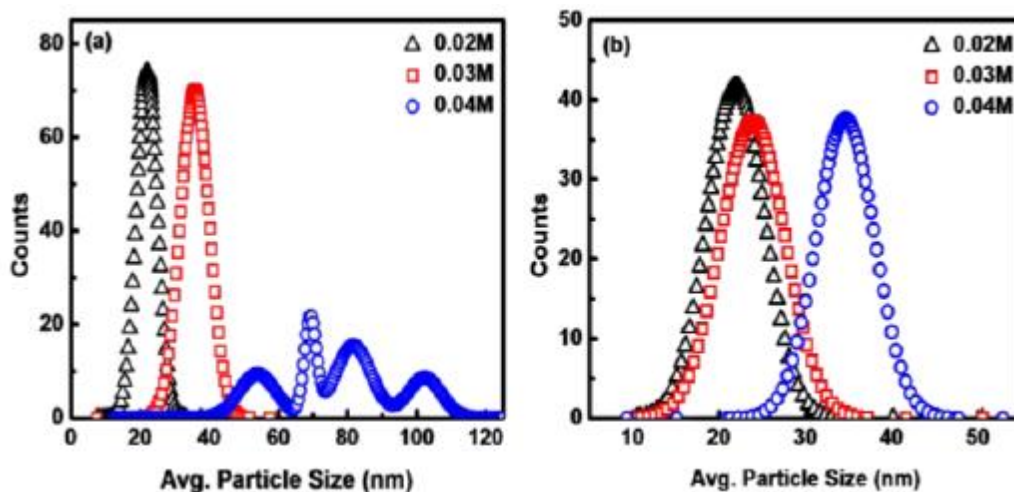
می‌شود. مرز دانه‌ها شروع به محو شدن کرده و نانوذرات طی فرایند تشکیل لایه نازک همگن، با هم ترکیب می‌شوند. جزایر تشکیل شده از اکسید مس (CuO) در طول عمل رسوب‌گذاری، به هم نزدیک و در نتیجه مرز دانه‌ها با هم ادغام شده و در نهایت مورفولوژی همگن تری ایجاد می‌کنند.



شکل ۱-۹ تصاویر SEM لایه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت قبل و بعد از بازپخت [۳۲].

به منظور مطالعه اثر غلظت مولار بر مورفولوژی، قطر متوسط ذرات اندازه‌گیری و بر اساس تجزیه و تحلیل هیستوگرام، منحنی گاوسی توزیع در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است. متوسط اندازه ذرات برای رسوب ناشی از نمونه  $0.04\text{ M}$  در سراسر یکنواخت نیست و دارای قله‌های متعدد در داخل توزیع  $50\text{ nm} - 100\text{ nm}$  است. در حالی که، توزیع برای نمونه  $0.03\text{ M}$  و  $0.02\text{ M}$ ، در محدوده  $36\text{ nm}$  و  $22\text{ nm}$  بسیار تیز است. متوسط اندازه ذرات برای نمونه بازپخت توزیع گاوسی تیزی را در حدود  $35$ ،  $24$  و  $22\text{ nm}$  برای نمونه‌های  $0.04$ ،  $0.03$ ، و  $0.02\text{ M}$  نشان می‌دهد. جالب است توجه داشته باشید که بازپخت نیز نقش عمده‌ای در تعریف هندسه ذرات ایفا می‌کند. مشاهده شده است که اندازه ذرات در اثر بازپخت کاهش یافته و مورفولوژی آن در حال تبدیل شدن بیشتر به حالت کروی است. احتمال

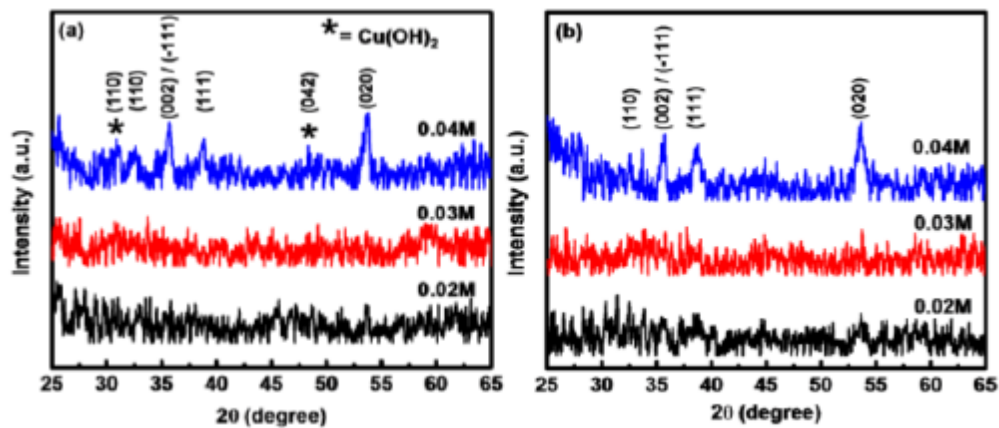
می‌رود که این امر به دلیل جدا شدن دو و یا تعداد بیشتری از نانو ذرات به هم آمیخته اکسید مس (CuO) اتفاق افتاده باشد. تغییرات در اندازه نانو ذرات نمونه با غلظت 0.04 M را می‌توان به تلفیق تصادفی دو یا چند نانو ذره اکسید مس (CuO) با یکدیگر، نسبت داد. تفکیک نانوذرات در هم آمیخته بعد از بازپخت نیز ممکن است ناشی از حذف  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  از بلورهای اکسید مس (CuO) باشد.



شکل ۱۰-۱ منحنی گوسی اندازه ذرات بر حسب غلظت لایه‌ها (a) قبل از بازپخت و (b) پس از بازپخت [۳۲].

شکل ۱۱-۱ نمودار طیف پراش پرتو X لایه‌ها را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. همان طور که پیداست، برای نمونه‌های تازه رشد یافته  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  بطور کامل در دمای نسبتاً پایین  $90^\circ\text{C}$  آب‌زدایی نشده است. در حالی که در طی بازپخت  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  در اثر آزاد کردن آب موجود در ساختار خود از طریق فرایند تبخیر به CuO تبدیل می‌گردد. از بین نمونه‌های مختلف، نمونه با غلظت 0.04 مولار دارای قله‌های مشخصی مربوط به صفحات (110)، (002)، (-111)، (111) و (020) مبنی بر حضور فاز اکسید مس (CuO) می‌باشد. این ممکن است به دلیل اندازه بزرگ دانه نانو ذرات اکسید مس (CuO) باشد که در تصاویر SEM نمونه‌ها مشخص است. تجزیه و تحلیل شدت پراکندگی نمایانگر لایه نازک نانوذرات اکسید مس (CuO) با ضخامت کم بوده، که قله XRD نمونه‌ها تایید کننده رشد اکسید مس (CuO) با ساختار مونوکلینیک می‌باشد. قله‌های نسبتاً گسترده‌تر، از ذرات با اندازه دانه کوچکتر ظاهر می‌شوند که با عکس‌های SEM و توزیع گوسی آنها نیز تطابق دارد. علاوه بر قله‌های

CuO قله‌هایی با شدت کم مبنی بر وجود  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  با فاز اورترومبیک نیز وجود دارد. مطابق با طیف نمونه‌های بازپخت داده شده در طی بازپخت هیدروکسیدها به اکسید تبدیل می‌شوند. با این حال مقدار کمی از آن هنوز باقی و مقدار زیادی از آن به اکسید تبدیل شده است.



شکل ۱-۱۱ نمودار طیف پراش پرتو X نمونه‌های تازه رشد یافته (a) و بعد از بازپخت (b) [۳۲].





# فصل دوم

مروری بر روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

## ۲-۱ مقدمه:

پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو مربوط به توانایی‌های جدید در زمینه اندازه‌گیری و کنترل ساختارهای منفرد در مقیاس نانو است. گسترش فزاینده ابزارهای جدید تعیین مشخصات مواد و ساخت و فناوری آنها برای پیشرفت بیشتر در علم و فناوری نانو مهم و اساسی است. در علوم مختلف مهندسی و پزشکی، موضوع اندازه‌گیری و تعیین مشخصات از اهمیت کلیدی برخوردار است به طوری که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد، به مواد اولیه مورد استفاده و همچنین ریزساختار یا ساختار میکروسکوپی به دست آمده از فرایند ساخت، بستگی دارد. به عنوان مثال برای شناسایی مواد اولیه، بدیهی است که نوع و مقدار ناخالصی‌ها، شکل و توزیع اندازه ذرات، ساختار بلورین و مانند آن در ماهیت و مرغوبیت محصول اثر داشته باشد. بنابراین هر چه دستگاه‌های اندازه‌گیری و تعیین مشخصات قوی‌تری در اختیار باشد، کنترل مواد اولیه با دقت بیشتری صورت می‌گیرد. در ضمن برای مطالعه ریزساختارها، نیاز بیشتری به ابزارهای شناسایی و آنالیز وجود دارد. در ریزساختار یا ساختار میکروسکوپی مواد، باید نوع فازها، شکل، اندازه، مقدار و توزیع آنها را بررسی کرد. در ادامه با توجه به اهمیت دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری و تعیین مشخصات، به مطالعه برخی از روش‌های اندازه‌گیری مورد استفاده در این پژوهش از قبیل میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان، پراش پرتو ایکس، طیف نگاری نوری، مشخصه‌یابی الکتریکی (I-V) و مشخصه‌یابی فوتورسانایی (I-t) می‌پردازیم.

## ۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)

با استفاده از روش‌های میکروسکوپی، تصاویر با بزرگنمایی بالا از ماده به دست می‌آید تا بتوان جزئیات آن را با دقت مطالعه نمود. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی با توجه به نوع پرتوی مورد استفاده مشخص می‌شود. میکروسکوپ‌های الکترونی به خاطر محدودیت‌های موجود در میکروسکوپ‌های نوری، توسعه پیدا کرده‌اند. در میکروسکوپ نوری شاید بتوان با تغییر انحنای سطح عدسی‌ها (میزان تقعر و تحدب) و تعداد آنها بزرگنمایی تصاویر را به هر مقدار زیاد کرد، اما به علت

بلند بودن طول موج نور، عملاً تصاویر در بزرگنمایی‌های بالای ۲۰۰۰ وضوح خود را از دست می‌دهند. منظور از وضوح یا حد تفکیک (resolution)، کمترین فاصله بین دو نقطه‌ای است که بتوان آنها را از هم تفکیک کرد. میکروسکوپ‌های نوری معمولی، بزرگنمایی بیشینه ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر و قدرت تفکیک  $0.2 \mu$  دارند؛ که این باعث محدودیت استفاده از این دستگاه‌ها می‌گردد. در میکروسکوپ‌های الکترونی به جای نور از پرتوی الکترونی استفاده می‌شود. از آنجایی که طول موج الکترون می‌تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان به بزرگنمایی بسیار بالا دست یافت (تا حد یک میلیون برابر در بعضی از میکروسکوپ‌های الکترونی). در واقع میکروسکوپ‌های الکترونی براساس قوانین امواج الکترومغناطیس کار می‌کنند و مانند تمام میکروسکوپ‌ها از لنزهای شیئی و چشمی تشکیل شده‌اند، با این تفاوت که در میکروسکوپ‌های الکترونی، به جای نور از شار الکترون (پرتوهای الکترونی) پرارژی استفاده می‌گردد. علاوه بر این، لنزها نیز در این نوع میکروسکوپ‌ها از نوع لنزهای الکترومغناطیس می‌باشند که با لنزهای نوری تفاوت دارند. SEM یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است.

ساخت SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه‌ها را به سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌گردد تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه‌ای از سیگنال‌ها را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ می‌تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر صفحه نمایش، نشان دهد.

اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار با هم در ارتباط هستند:

۱. برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه؛

۲. امکان تولید و کنترل مشخصه‌های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی؛

۳. امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی.

پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولاً حاوی الکترون‌هایی با انرژی ۱ تا ۵۰ eV هستند که هنگام برخورد با ماده، رفتارهای بسیار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. در برهمکنش نمونه و الکترون، الکترون می‌تواند:

۱. بی تأثیر بوده و از نمونه عبور نماید؛
۲. به طور الاستیکی پراکنده شود تغییری در انرژی آن به وجود نیامده، اما جهت آن تغییر نماید.
۳. پراش یافته و در یک جهت ترجیحی که توسط ساختار بلوری نمونه تعیین می‌شود، پخش گردد.
۴. به طور غیرالاستیکی پراکنده شود و در انرژی و جهت آن تغییر ایجاد گردد.
۵. جذب شود.

برای کار با میکروسکوپ الکترونی ابتدا به یک محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود به خلأ مناسب می‌رسد. وقتی که خلأ مورد نیاز حاصل شد پرتوی الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می‌شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می‌شود تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه ی برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید شده که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر و یا دیگر اطلاعات مورد نظر تبدیل می‌شوند. با توجه به این خلاصه‌ی عملکرد، درمی‌یابیم که یک میکروسکوپ از اجزای زیر تشکیل یافته است:

۱. تفنگ الکترونی. ۲. لنزهای الکترومغناطیسی. ۳. سیستم روبش. ۴. آشکارسازها (سیستم جمع‌آوری و تقویت سیگنال) ۴. سیستم نمایش تصویر. ۵. سیستم خلأ.

اولین قسمتی که مشخصات پرتوی الکترونی رقم می‌خورد، محل تولید آن، یعنی تفنگ الکترونی است. به بیان دیگر، تفنگ الکترونی منبع نسبتاً پایدار از الکترون است که پرتو الکترونی را ساطع می‌کند. تفنگ‌های الکترونی از نظر سازوکار به دو دسته تقسیم می‌شوند [۳۳ و ۳۴]:

۱. تفنگ‌های گرمایونی<sup>۱</sup> که بر مبنای پدیده‌ی گرمایونی عمل می‌کنند. در این نوع، با گرم شدن تفنگ تا دمایی بسیار بالا، درصد معینی از الکترون‌های آن به سطح مشخصی از انرژی رسیده و می‌توانند سطح آن را ترک کنند.

۲. تفنگ‌های الکترونی اثر میدانی<sup>۲</sup> که از پدیده‌ی تونلی جهت تولید الکترون استفاده می‌کنند. در این نوع تفنگ الکترونی، سطح تحت یک ولتاژ بسیار بالا قرار می‌گیرد و الکترون‌ها می‌توانند سطح آن را ترک کنند، بدون آنکه نیاز به اعمال انرژی تابع کاری گرمایونی باشد. قدرت تولید این فیلامان‌ها بسیار بیشتر از فیلامان‌های گرمایونی است.

میکروسکوپ‌هایی که در آنها از تفنگ الکترونی اثر میدانی استفاده می‌شود را میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی یا FESEM گویند. قدرت تفکیک در میکروسکوپ‌ها با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$r = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \alpha} \quad (1-2)$$

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتوی تصویرساز،  $\mu$  ضریب شکست محیط تصویر و  $\alpha$  زاویه‌ی تصویرسازی می‌باشد. به کمک این رابطه به خوبی می‌توان قدرت تفکیک میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی را مقایسه نمود. زاویه‌ی تصویرگیری در میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار کمتر از میکروسکوپ‌های نوری است و از همه مهم‌تر طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتوهای نور مرئی می‌باشد (طول

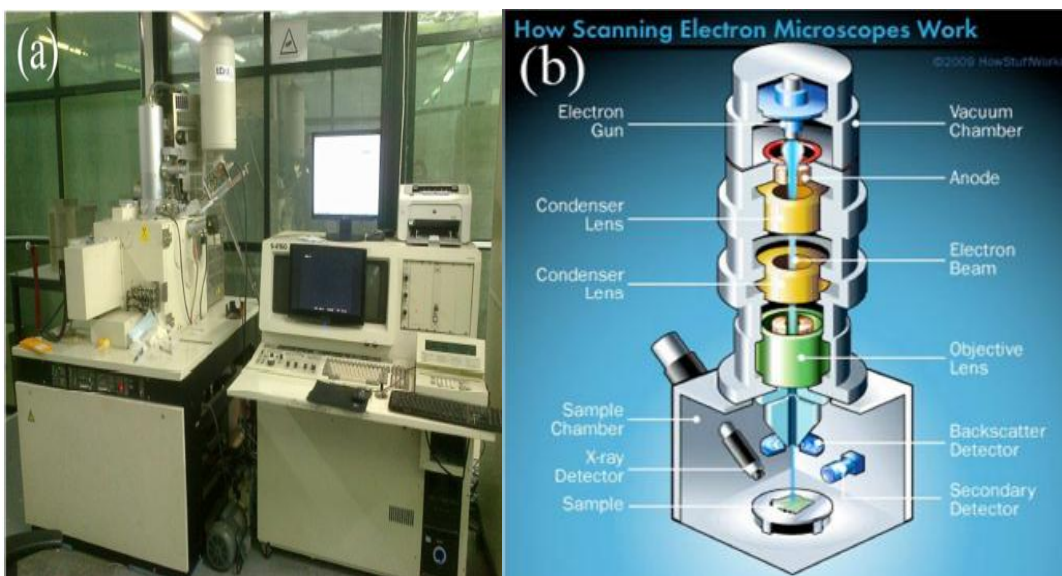
---

<sup>1</sup> Thermoionic Guns

<sup>2</sup> Field Emission Guns

موج فوتون‌های نور مرئی ۳۹۰ تا ۷۵۰nm و طول موج متداول در میکروسکوپ‌های الکترونی رایج کمتر از ۰/۰۶nm است). این مقدار با افزایش ولتاژ شتاب دهنده در سطح نمونه‌ها با نمونه‌گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل می‌دهند. پس اولاً سطح نمونه‌ها باید رسانا باشد و دوماً اتصال الکتریکی آن با نمونه گیر باید برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون‌ها تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون‌ها می‌گردد. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت‌هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه‌ی سفید شده وجود نخواهد داشت. برای رسانا کردن سطح نمونه‌های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوشش‌های کربنی استفاده می‌شود که به روش رسوب فیزیکی بخار یا کندوپاش، بر سطح اعمال می‌شود. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر مورفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از ۵ Å برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ Å برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ Å برای سطوح زبر و خشن متغیر است. این روش در مطالعات بسیاری از مواد نظیر فلزات، آلیاژها، مواد مغناطیسی، ابررساناها، نیمه رساناها، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها، پودرها، بلورهای یونی، پلیمرها، عایق‌ها، لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها به کار برده می‌شود. این تحقیقات در شاخه‌های گوناگونی چون رشد بلور و دانه، انجماد، شکست، بازیابی، تبلور مجدد، خوردگی، اکسیداسیون، سایش، فرسایش، تغییر شکل مکانیکی، اتصالات الکتریکی، مغناطیس‌ها، اجزای نیمه‌رسانا، مدارهای الکترونی و پوشش دهی صورت می‌گیرد. با بررسی تصاویر FESEM می‌توان اطلاعاتی در حوزه‌های مورفولوژی، توپوگرافی و ترکیب به دست آورد.

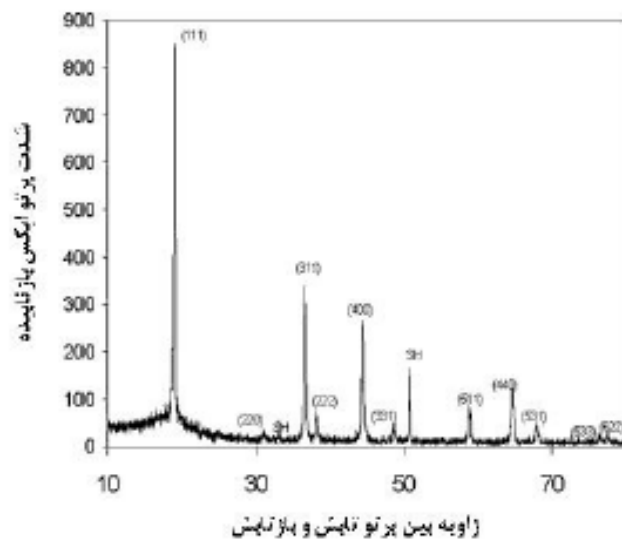
در شکل ۱-۲ تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی اثر میدانی (FESEM) متعلق به دانشگاه تهران را که در آنالیز لایه‌های تهیه شده در این پایان نامه از آن استفاده شده، نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ (a) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) مورد استفاده در دانشگاه تهران، (b) تصویری شماتیک از قطعات داخلی دستگاه .

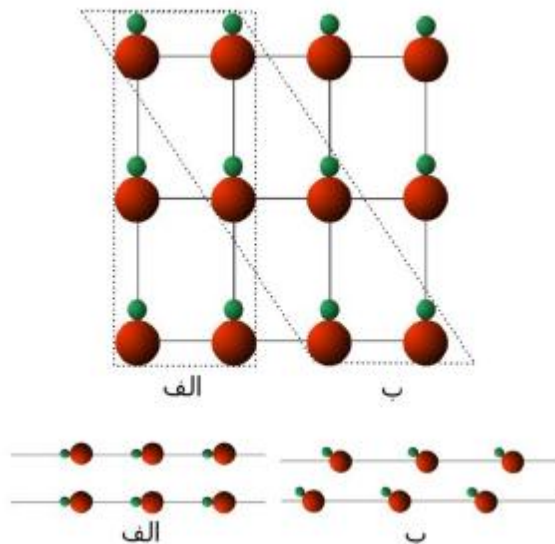
### ۳-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

در پراش پرتو ایکس توسط بلور مشاهده می‌شود که شدت پرتو ایکس باز تابیده از بلور، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی بیشینه خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت پرتو پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه‌ای ندارد. شکل ۲-۲ نمودار شدت پرتو ایکس باز تابیده از یک نمونه را بصورت تابعی از زاویه نشان می‌دهد. توضیح این امر مربوط به خاصیت موجی پرتو ایکس و آرایش تناوبی بلور می‌باشد. در شکل دیده می‌شود که برای یک نمونه‌ی بلوری قله‌های متعددی در زوایای متفاوت و با شدت‌های متفاوت وجود دارد. هر کدام از این قله‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه می‌باشند. همان‌طور که در ادامه توضیح داده خواهد شد، شدت قله مربوط به آرایش اتم‌ها در صفحات است.



شکل ۲-۲ نمودار فرضی از طیف XRD.

شکل دو بعدی زیر (شکل ۳-۲) تفاوت دو صفحه‌ی خاص از یک بلور را در فاصله بین صفحه‌ای و آرایش اتم‌ها در هر صفحه را نشان می‌دهد. دو صفحه‌ی الف و ب از نمونه بریده شده و به صورت افقی نمایش داده شده‌اند.



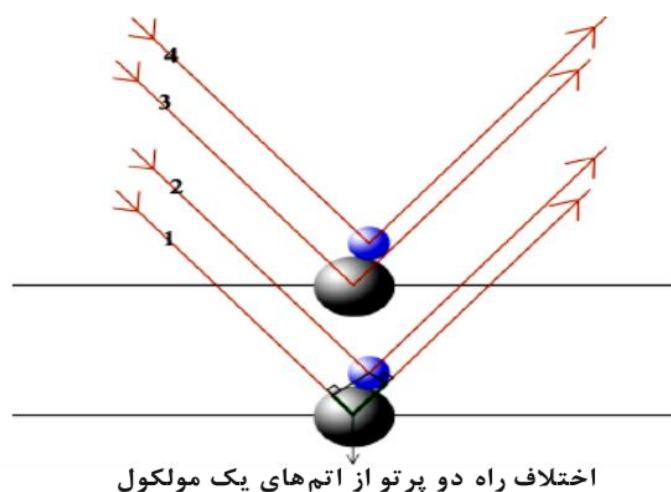
شکل ۳-۲ تصویری از حالت‌های متفاوت صفحات بلوری.



برخورد پرتو ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون‌های اتم یا مولکول می‌شود. همانطور که می‌دانیم ذرات باردار شتابدار، از خود موج الکترومغناطیسی گسیل می‌کنند. بنا براین، این نوسان‌ها خود سبب تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی رایلی می‌نامند. از دیدگاه کوانتومی امواج الکترومغناطیسی از فوتون تشکیل شده‌اند. انرژی فوتون مرتبط موج الکترومغناطیسی طبق رابطه

$$E = h\nu \quad (2-2)$$

به فرکانس وابسته است.  $\nu$  فرکانس موج و  $h$  ثابت پلانک هستند. با توجه به اینکه فرکانس نور در پراکندگی رایلی تغییر نمی‌کند، طبق رابطه فوق انرژی تک فوتون‌ها نیز تغییر نمی‌کنند. اساس کار XRD، پراکندگی رایلی از صفحات بلور بوده و اطلاعات بدست آمده از پراش یک بلور شامل زاویه‌ی قله‌ی بیشینه، شدت نسبی بیشینه‌ها و همچنین پهنای قله در نصف شدت بیشینه (FWHM)<sup>1</sup> می‌باشد. صفحات در شدت نسبی پرتو بازتابیده نیز با هم متفاوت هستند. شدت پرتو پراشیده وابسته به جنس، تعداد و نحوه توزیع اتم‌ها در صفحات نمونه می‌باشد. برای روشن شدن نحوه تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت پرتو بازتابیده به شکل زیر (2-4) توجه کنید.



شکل 2-4 تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده در طیف سنجی XRD

<sup>1</sup> Full Width Half Maximum

فرض کنید در شکل ۲-۴، پرتوهای ۱ و ۳ و همچنین ۲ و ۴ نسبت به هم، در شرایط براگ صدق می‌کنند. اختلاف راه برای آن‌ها مضرب صحیحی از طول موج بوده و آن‌ها بطور سازنده با هم جمع می‌شوند. شرایط برای پرتوهای ۳ و ۴ و همچنین ۱ و ۲ اینطور نیست. پرتوهای ۱ و ۲ و پرتوهای ۳ و ۴ دارای اختلاف راه (قسمت مشخص شده در شکل) می‌باشند که الزاماً مضرب صحیحی از طول موج نبوده و این جفت پرتوها در حال کلی بطور سازنده با هم جمع نمی‌شوند. این امر باعث کاهش شدت پرتو بازتابیده می‌گردد. با توجه به تفاوت آرایش اتم‌ها در صفحه‌ها این تأثیر در هر صفحه متفاوت بوده و باعث تفاوت در شدت بیشینه صفحه‌ها نسبت به هم می‌شود. از زاویه براگ و شدت نسبی بیشینه‌ها اطلاعات ساختاری زیادی استخراج می‌شود. با استفاده از این اطلاعات می‌توان ساختار اتمی پراش کننده را تعیین کرد و از این طریق به جنس و ساختار نمونه پی برد [۳۵].

در تمام مواد خصوصیات ساختاری بلوری، یا همان نظم بلوری، به طور کامل در ماده وجود ندارد و مواد بصورت ترکیبی از حالت آمورف (بی نظم) و بلوری می‌باشند. حوزه‌های بلوری قله‌های تیز در نمودار تشکیل می‌دهند و از نسبت شدت این قله‌ها می‌توان برای تعیین بلورینگی استفاده کرد.

پهنای قله‌ها در نصف شدت بیشینه ( $\beta$ ) خود حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد. اندازه حوزه بلوری و میکرو کرنش (کرنش کوتاه برد که در اثر عیوب شبکه ایجاد می‌شود) عوامل مؤثر در پهنای قله‌ها هستند. بدیهی است که هرچه حوزه بلوری بزرگتر و نقایص شبکه کمتر باشد، پهنای قله‌ها کمتر خواهد بود. با استفاده از روابط موجود و تجزیه و تحلیل نمونه می‌توان به اندازه حوزه بلوری پی برد. تأثیر اندازه ذرات بر روی پهنای قله‌ها با رابطه‌ی شرر تعیین می‌شود [۳۶]:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲-۳)$$

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس ،  $D$  اندازه ذره (بلورک)،  $\theta$  زاویه بین پرتو تابش و صفحه ذره و  $(K)$  ثابت می‌باشد. علاوه بر آن با استفاده از رابطه زیر که داده‌های آن از طریق آنالیز XRD به دست آمده و اندازه بلورک محاسبه شده، کرنش منتسب به لایه‌ها را می‌توان محاسبه کرد [۳۶]:

$$\varepsilon = \lambda / D \sin \theta - \beta / \tan \theta \quad (۴-۲)$$

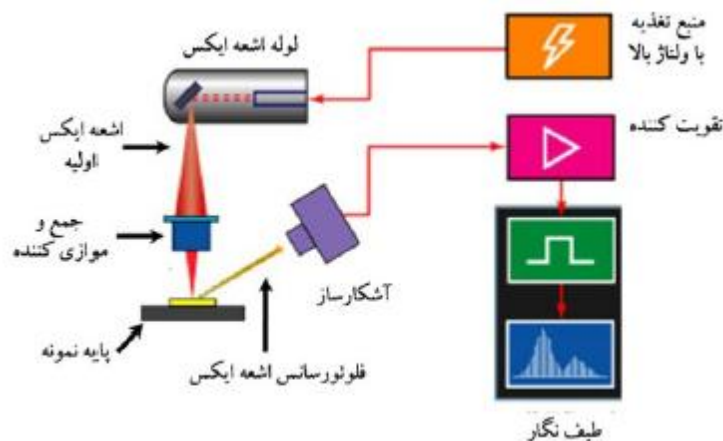
دیگر پارامتری که با استفاده از اندازه بلورک می‌توان به دست آورد؛ میزان چگالی در رفتگی لایه است که به عنوان طول خطوط در رفتگی بر واحد حجم تعریف شده و از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۳۶]:

$$\delta = 1 / D^2 \quad (۵-۲)$$

در شکل ۵-۲ تصویر دستگاه پراش پرتو X را که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته را به همراه محل قرارگیری نمونه‌ها در آن را نشان می‌دهد. در شکل ۶-۲ تصویری شماتیک از تجهیزات درون دستگاه پراش پرتو X مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۲: (a) تصویر دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (b) محل قرار گیری نمونه.



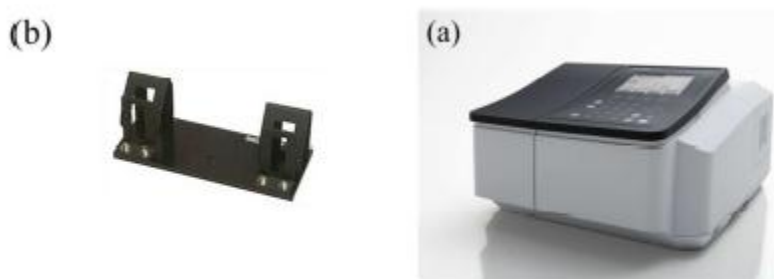
شکل ۲-۶ تصویری شماتیک از اجزای داخلی دستگاه پراش پرتو X.

## ۲-۴ طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)

طیف سنجی مرئی-فرابنفش یکی از تکنیک‌های مورد استفاده در علوم تجربی برای دریافت اطلاعات علمی و عملی، با استفاده از برهمکنش نور و ماده طیف سنجی و طیف بینی می‌باشد. در طیف سنجی باریکه‌ای از نور (پرتو) به ماده مورد نظر تابانده می‌شود و با بررسی نور عبوری، بازتابی یا جذبی به دریافت اطلاعات می‌پردازیم. دستگاه از قسمت‌های مختلف نوری و الکترونیکی تشکیل شده است و معمولاً یک یا چند تکفام‌ساز و منشور و آشکارساز دارد. همچنین دستگاه دارای دو جایگاه جهت قرار دادن نمونه مورد مطالعه و زیرلایه مرجع (زیرلایه خالص مورد استفاده در فرایند لایه‌نشانی) می‌باشد.

معمولاً از لامپ‌های تنگستنی که تولید نور، با طول موج ۹۹۰ - ۳۰۰nm می‌نمایند، در دستگاه‌های طیف‌سنجی استفاده می‌شود. برای تولید پرتوهای فرابنفش غالباً از لامپ‌های هیدروژنی یا دوتریومی، با طول موج ۴۵۰ - ۲۰۰nm استفاده می‌گردد؛ لامپ‌های دوتریومی معمولاً پایدارترند و طول عمر بیشتری دارند و منبعی پیوسته از تابش را فراهم می‌کنند. دستگاه مورد استفاده در این پژوهش که متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود بوده با توجه به دارا بودن هر دو لامپ تنگستنی و دوتریومی قادر است امواجی با طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰nm و پهنای نواری ۱nm را با فناوری باریکه

دوگانه گسیل نماید. لازم به ذکر است که بررسی تمام طیف‌های فوق الذکر به صورت سخت افزاری و دقیق ( و نه صرفاً محاسباتی ) اندازه‌گیری می‌گردند. منبع تابش توسط تکفام ساز تفکیک می‌شود و پهنه‌ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به نمونه می‌رسد. سپس نور گذری توسط آینه متمرکز شده و سرانجام در آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. شکل ۲-۷ دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه را به همراه تصویر مربوط به جایگاه قرار گیری نمونه‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷ (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis , 1800) دانشگاه شاهرود. (b). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبور.

## ۲-۴-۱ گاف نواری

هر گاه انرژی فوتون فرودی با مقدار گاف نواری ماده برابر یا از آن بیشتر باشد، الکترون‌ها از حالت‌های پر در نوار ظرفیت به جایگاه‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و انرژی فرودی جذب ماده می‌گردد. حال اگر انرژی فوتون‌ها از انرژی گاف نواری کمتر باشد، از ماده عبور کرده و ماده در برابر فوتون‌ها به مانند جسم شفاف عمل می‌کند. جهت دستیابی به گاف نواری نمونه، می‌توان از ارتباط بین جذب اپتیکی با گاف نواری نمونه‌ها بصورت معادله (۲-۶) است: [۳۷]

$$(ahv)^n = A(hv - E_g) \quad (۲-۶)$$

که در آن  $a$  ضریب جذب ماده،  $E_g$  گاف نواری،  $A$  ثابت تناسب، و  $\nu$  فرکانس فوتون فرودی می‌باشد. در مواد با گذار مستقیم مانند اکسید مس (CuO)  $n$  برابر با ۲ است. با ترسیم نمودار  $(ah\nu)^n$  بر حسب  $h\nu$  و برونیابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای  $(ah\nu = 0)$  می‌توان بزرگی گاف نواری را برای هر نمونه محاسبه کرد.

در اندازه گاف نواری عوامل متعددی می‌توانند تاثیر گذار باشند که از بین آنها می‌توان به پدیده‌های محدودیت کوانتومی<sup>۱</sup> اشاره کرد.

### محدودیت کوانتومی

با در نظر گرفتن مدل اکسیتونی بوهر، تعدادی اتم شبکه در بین الکترون و حفره وجود دارد که انرژی پیوند در این مدل به صورت زیر خواهد بود:

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2} \quad (7-2)$$

که در آن  $\mu$  جرم کاهش یافته،  $\epsilon_r$  ضریب دی‌الکتریک الکترون و حفره،  $R_X$  ثابت اکسیتونی رید برگ،  $R_H$  ثابت ریدبرگ و  $n$  تعداد ترازها می‌باشد، که برای حالت پایه  $n=1$  در نظر گرفته می‌شود. حال می‌توان شعاع مداری اکسیتون را با توجه به فرمول زیر به دست آورد:

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (8-2)$$

که در آن  $a_H$  شعاع بوهر اتم هیدروژن،  $a_X$  شعاع اکسیتونی بوده و  $\mu$  و  $\epsilon_r$  همان پارامترهای مربوط به معادله ۷-۲ هستند. از مقایسه معادلات ۷-۲ و ۸-۲ ملاحظه می‌شود که با افزایش گاف نواری ( $E_g$ ) شعاع اکسیتونی بوهر ( $a_X$ ) کاهش می‌یابد [۳۸]. اثر محدودیت کوانتومی در اکسید مس (CuO) با توجه به گزارش مقالات دیگران، حاکی از آن است که شعاع اکسیتونی بوهر در این ماده (با در نظرگیری مقادیر متفاوت جرم موثر حامل‌ها در دیگر گزارش‌ها) در بازه ۶/۶ تا ۲۸/۷ nm می‌باشد [۹ و ۱۰].

<sup>1</sup> Quantum Confinement

## ۵-۲ مشخصه‌یابی الکتریکی

به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از روش کندوپاش و به کارگیری ماسک‌های شانه‌ای که فاصله دندان‌های آن از هم  $0.6 \text{ mm}$  است، سطح لایه‌ها را با فلز طلا ماسک‌گذاری کردیم. سپس با استفاده از چسب نقره سیم‌های مسی را به نمونه‌ها وصل کرده تا یک اتصال فلز-نیمه‌رسانا تشکیل دهند. در شکل ۸-۲ تصویری شماتیک از نمونه ماسک‌گذاری شده با الکترودهای طلا مشاهده می‌شود.



شکل ۸-۲ تصویری شماتیک از نمونه ماسک‌گذاری شده با الکترودهای طلا.

به منظور اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ ( $I-V$ ) تاریکی نمونه‌ها لازم است نمونه حداقل به مدت ۱ شبانه‌روز در تاریکی نگهداری شود. تعیین مشخصه  $I-V$  نمونه‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات-گالوانوستات (شکل ۹-۲) انجام شده است.



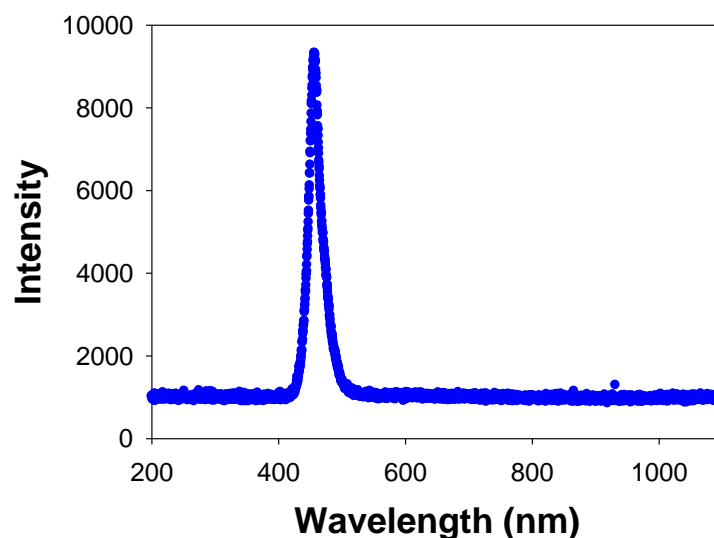
شکل ۹-۲ تصویر دستگاه پتانسیواستات-گالوانوستات استفاده شده متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود.

دستگاه مربوطه توانایی اجرای مدهای مختلفی را دارد، که در این تحقیق از مد CV برای نمونه‌ها استفاده کردیم. ابتدا محدوده پتانسیلی مناسب را تعیین کرده، سپس تعداد گام‌ها و دفعات تکرار چرخه پتانسیلی را مشخص می‌کنیم. پس از انجام تنظیمات لازم، با استفاده از کابل‌های اتصال، سیم‌های متصل به نمونه‌ها را به دستگاه وصل می‌کنیم. با اعمال ولتاژ مشخص می‌توان میزان جریان الکتریکی عبوری از لایه‌ها را اندازه‌گیری و ثبت کرد. با استفاده از تغییرات جریان بر حسب ولتاژ، چگونگی رفتار آن (اهمی یا یکسو شونده‌گی) و مقدار مقاومت نمونه‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. جهت تعیین مقاومت از رابطه (۹-۲) استفاده می‌کنیم.

$$R = \frac{V}{I} \quad (9-2)$$

## ۲-۶ مشخصه یابی فوتورسانایی

جهت بررسی خواص فوتورسانایی نمونه‌ها از لامپ LED نور آبی با توان ۱۰W به عنوان منبع نور استفاده کردیم. شکل ۲-۱۰ طیف نور تولیدی این لامپ را نشان می‌دهد که بیشترین مقدار شدت آن در طول موج ۴۵۶ nm بوده و دارای پهنای طیفی ۳۰ nm می‌باشد.



شکل ۲-۱۰ طیف نور گسیلی از لامپ LED آبی مورد استفاده.



به منظور حذف اثرات عوامل خارجی بر جریان فوتورسانایی نمونه‌ها را در تاریکی نگه‌داری می‌کنیم. همچنین برای ثبت تغییرات جریان الکتریکی ناشی از تابش نور از ولت‌متر دیجیتال استفاده کردیم. هنگامی که نور با ماده‌ای مانند نیمه‌رسانا جذب می‌شود، شمار الکترون‌ها و حفره‌های آزاد آن تغییر کرده و منجر به ایجاد یک جریان نوری ( $I_{ph}$ ) در نمونه می‌گردد که با توجه به رابطه ۲-۸ تعیین می‌شود [۲۳]:

$$I_{ph} = I_l - I_d \quad (۱۰-۲)$$

در این رابطه  $I_d$  جریان در شرایط تاریکی و  $I_l$  جریان در شرایط تابش نور است. به این ترتیب انتظار می‌رود که با تابش نور به نمونه افزایش جریان الکتریکی و با قطع آن و بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده کاهش جریان را شاهد باشیم. علاوه بر این می‌توان میزان حساسیت نمونه را با استفاده از رابطه زیر تعیین کرد [۳۹].

$$S(\%) = \frac{I_{ph} - I_d}{I_d} \times 100 \quad (۱۱-۲)$$



# فصل سوم

معرفی انواع روش‌های لایه‌نشانی و شرح جزئیات مراحل رشد لایه‌های نازک

نانوساختار اکسید مس به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی

### ۳-۱-۱ مقدمه‌ای بر روش‌های سنتز لایه‌های نازک :

اساس روش‌های ساخت لایه‌های نازک به دو شیوه فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود. در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت است. بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فصل روش تهیه و دستگاه‌های مورد استفاده جهت بررسی خواص لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

### ۳-۱-۱-۱ روش‌های فیزیکی:

قدیمی‌ترین روش پوشش‌دهی لایه‌های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی انجام گرفت. روش‌های فیزیکی شامل دو روش تبخیری و پراکنش یا کندوپاش می‌باشد [۴۰].

### ۳-۱-۱-۳ الف. روش تبخیری

در این روش ماده مورد نظر درون محفظه‌ای با فشار معین (معمولاً فشار کمتر از ۱ اتمسفر) قرار می‌گیرد. سپس با اعمال حرارت تبخیر شده و بخار حاصل بر روی زیر لایه متراکم می‌شود. در این روش، نوع و شکل فیلامان گرم کننده روی سرعت پوشش‌دهی و خصوصیات لایه تشکیل شده تاثیر می‌گذارد. در انتخاب فیلامان بایستی دقت نمود که فشار بخار فیلامان نباید از فشار بخار هدف مورد نظر بیشتر باشد تا به هنگام تبخیر تارگت، فیلامان همراه با آن تبخیر نشود. این روش خود به چندین شکل مختلف و با نام‌های متفاوت انجام می‌گیرد از قبیل: اندودگری یونی، قله کنی لیزری، برآرایی باریکه مولکولی، باریکه‌های الکترونی، حرارتی، و روش‌های ترکیبی دیگر [۴۰].

از جمله موادی که با این روش لایه نشانی می‌شوند آلومینیوم، کروم، مس، طلا، نیکل، کادمیم، پالادیم، تیتانیوم، مولیبدن، تنگستن و تانتالیم می‌باشد. معمولاً فیلامان‌ها از یک ماده دیر گداز نظیر تنگستن، مولیبدن یا گرافیت انتخاب می‌شوند.

### ۳-۱-اب کندوپاش

در روش پراکنش، برخورد یون های سنگین و بی اثر مثل آرگون، که در یک میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده اند، باعث کندن اتمهای تارگت از سطح و تبخیر آن درون محفظه خلا می شود. سپس این اتمهای پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، متراکم می شوند. در این روش فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع و شکل هندسی تارگت، شکل هندسی و شرایط سطحی زیرلایه و فاصله میان تارگت و زیر لایه از جمله عوامل مهم و تاثیرگذار لایه نشانی می باشد. روش کندوپاش خود به طرق مختلف انجام می پذیرد که از آن جمله می توان به امواج رادیویی، مگنترون و ولتاژمستقیم اشاره نمود [۴۰].

### ۳-۱-۲ روش های شیمیایی

روش های شیمیایی مبتنی بر فعل و انفعالات شیمیایی بوده و لایه ها در طی یک سری واکنش های شیمیایی انباشته می شوند. روش شیمیایی رسوبدهی بخار شیمیایی و رسوب گذاری حمام شیمیایی (روش مورد استفاده در این پایان نامه) روش هایی هستند که به دلیل راحتی و ارزان بودنشان مورد توجه قرار گرفته و در ادامه به آنها می پردازیم.

### ۳-۱-۲ الف. رسوبدهی بخار شیمیایی (CVD)<sup>۱</sup>

در این روش، ماده اولیه درون کوره قرار می گیرد. سپس، جریان گاز حاوی ماده اولیه، که تجزیه شیمیایی شده است، روی زیر لایه متراکم شده و لایه نازک را تولید می کند و در آخر گازها و مواد زائد از درون محفظه خارج می شوند. این روش برای انواع مواد شامل عناصر، آلیاژها، نیتrideها، اکسیدها، نانوکامپوزیت ها، نیمرساناها و ترکیبات بین فلزی مناسب می باشد.

پوشش تولیدی در این روش چگالی و خلوص بالایی داشته و جهت کاربردهایی نظیر قطعات الکترونیکی، لایه های نازک نیمرسانا، لایه های نازک برای ابزار برشی و صنایع هوافضا استفاده می شود.

<sup>۱</sup> Chemical Vapor Deposition

انواع مختلفی از این روش وجود دارد از قبیل: تبخیر بخار شیمیایی پلاسمایی توسعه یافته، حرارتی، لیزری توسعه یافته و فشار پایین [۴۰].

### ۳-۱-۲. رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)<sup>۱</sup>

روش‌ها مختلفی به صورت سنتی وجود دارند که برای تهیه اکسیدهای فلزات واسطه با کیفیت بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هر روش محدودیت خاص خودش را داراست. به عنوان مثال واکنش‌های حالت جامد نیازمند استفاده از دمای بالاست تا اطمینان حاصل شود که واکنش دهنده‌ها تبدیل به حالت مذاب شده‌اند. واکنش‌های اسپری پیرولیز، رسوب گذاری بخار شیمیایی و تبخیر خلا نیز به دمای بالا (بالتر از  $200^{\circ}\text{C}$ ) نیازمندند تا ترکیبات مورد نیاز بتوانند با موفقیت تشکیل شوند. گرما یا بطور مستقیم توسط گرم کردن واکنشگرها و یا به صورت غیر مستقیم بوسیله گرم کردن زیرلایه انجام می‌پذیرد. روش‌های محلول شیمیایی مانند هیدروترمال، محلول حرارتی و رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) معمولاً نیازمند دماهای پایین‌تری در مقایسه با روش اسپری پیرولیز برای تولید موفقیت آمیز لایه‌های نازک هستند [۴۱]. یکی از اولین گزارش‌های استفاده از CBD در تهیه لایه‌های نازک سولفید سرب و سلنید سرب برای استفاده به عنوان آشکارسازهای حساس به نور در طول جنگ جهانی دوم بود. از آن به بعد، CBD با توجه به مناسب بودن آن برای رسوب در مقیاس بزرگ و توانایی انباشت بر روی زیرلایه‌های پلیمری، تبدیل به یک روش مورد علاقه شد. این روش به وسیله فرمول بندی ساده، سهولت در راه‌اندازی و دمای مورد نیاز پایین، مشخص می‌گردد. در CBD لایه‌ها زمانی که زیرلایه در درون محلول رقیق، معمولاً قلیایی، محلولی حاوی یون‌های فلزی و یک منبع مناسب برای یون‌های کالکوزن غوطه‌ور شوند؛ شکل می‌گیرند. یونهای فلزی فعال قادرند آهنگ واکنش را کنترل کنند. با وجود پیشرفت‌هایی که در استفاده از CBD به وجود آمده، توسعه کامل تکنولوژی به دلیل درک ضعیف از ارتباط میان فرآیند شیمیایی و ساختار لایه، مختل شده است، عواملی که وابسته به خواص حمام و رسوب پیش سازها (مواد اولیه) هستند. این فرایند به غلظت اولیه

<sup>1</sup> Chemical Bath Deposition

و زیرلایه مورد استفاده، حساس است. پارامترهای انباشت بهینه برای هر ترکیب رسوب گذاری شده، معمولاً متفاوت است.

## ۳-۲ آماده سازی زیرلایه

زیرلایه به عنوان بستر رشد لایه های نازک، یکی از اصلی ترین عوامل لایه نشانی بوده به همین دلیل مقاومت و استحکام آن از اهمیت خاصی برخوردار است. جهت به حداقل رساندن اثرات خارجی لازم است زیرلایه ها عاری از هرگونه آلودگی باشند؛ برای رسیدن به این منظور نیاز به پاکسازی آنها امری الزامی می باشد.

زیرلایه های مورد استفاده در این پژوهش شیشه و <sup>1</sup>FTO تجاری هستند که برای تمیز سازی هر کدام، به روش متفاوتی عمل کردیم. زیرلایه شیشه ای مورد استفاده دارای ابعاد  $7\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$  بوده و زیر لایه FTO، شامل لایه FTO به ضخامت  $380\text{ nm}$  بر روی شیشه ای به ضخامت  $3.3\text{ mm}$  می باشد که دارای مقاومتی حدود  $15\Omega/\text{sq}$  است.

### زیرلایه شیشه ای

با توجه به گزارش مرجع [۴۲] زیرلایه ها را ابتدا با آب و ماده شوینده خوب می شویم تا اثرات چربی از روی آن پاک شود. سپس به ترتیب با آب مقطر، استون، آب مقطر، اتانول تحت شستشو قرار دادیم. در نهایت در حمام التراسونیک و به مدت ۶ دقیقه زیرلایه ها را تحت تاثیر امواج فراصوت، تمیز می نماییم. پس از آن زیرلایه ها را به وسیله پمپ هوا در معرض جریان هوا با فشار بالا قرار می دهیم تا قطرات آب از روی سطح آن جدا شود. جهت خشک شدن کامل، آنها را به مدت چند دقیقه در مقابل جریان هوای گرم (سشوار) می گذاریم.

---

<sup>1</sup> FTO:SnO<sub>2</sub>:F

## زیرلایه FTO

با توجه به گزارش اووه و همکاران [۳۱] برای تمیز سازی زیرلایه‌های FTO، ابتدا آنها را درون استون و به مدت ده دقیقه درون حمام التراسونیک و در دمای محیط قرار می‌دهیم. همین روند را برای آنها با متانول نیز انجام داده، سپس آنها را به وسیله هوای با فشار بالای پمپ هوا و سپس هوای گرم (سشوار) خشک می‌کنیم.

## ۳-۳ تهیه محلول

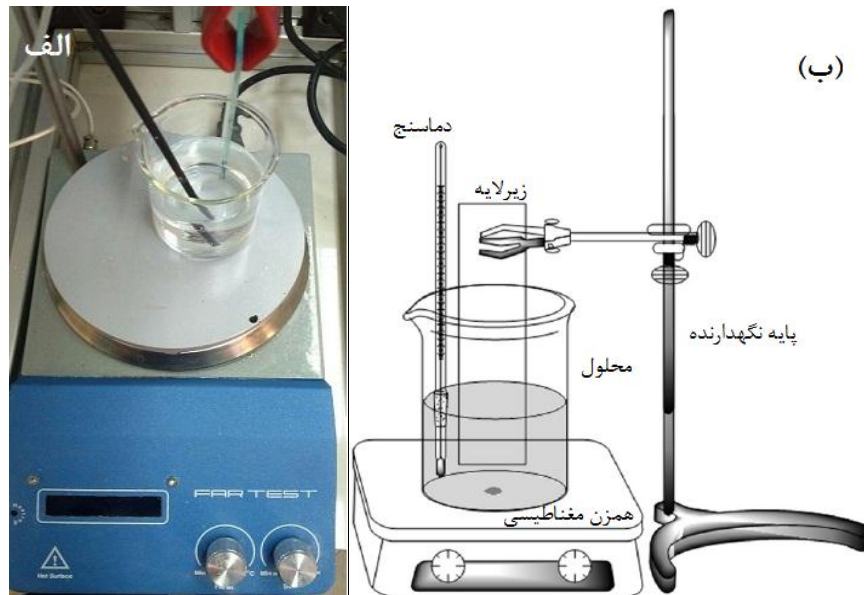
جهت تهیه لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO)، از محلول کلرید مس استفاده شد. به این ترتیب از پودر کلرید مس دو آبه ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )- شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹ درصد- و همچنین محلول آمونیاک ۲۵٪ استفاده کردیم. جهت تهیه محلول ۰/۱ M از این ماده، ۱/۷۰۵ g از پودر کلرید مس را با ۱۰۰ ml آب دوبار تقطیر مخلوط کرده و به مدت ۱ h بر روی همزن مغناطیسی هم می‌زنیم تا از انحلال نمک درون آب اطمینان کامل حاصل شود و در نهایت محلول یکنواخت و شفاف بدست آید. سپس با اضافه کردن حدود ۶/۷ ml (۱۰۹ قطره) از محلول آمونیاک که به صورت قطره قطره اضافه شد، pH محلول را به حدود ۱۰ می‌رسانیم [۴۳-۴۵]. شکل ۳-۲ تصویر محلول را پس از اضافه کردن آمونیاک نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱ تصویر محلول پس از اضافه کردن آمونیاک.



پس از آن صفحه داغ (هیتر) را روشن کرده و دمای آن را برای  $95^{\circ}\text{C}$  (دمای جوش محلول) تنظیم می‌کنیم. شکل ۲-۳ (الف) و (ب) تصویر سیستم حمام شیمیایی مورد استفاده و تصویری شماتیک از آن را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳ (الف) تصویر سیستم حمام شیمیایی مورد استفاده، (ب) تصویر شماتیک سیستم لایه‌نشانی رسوب‌گذاری حمام شیمیایی.

واکنش‌های انجام گرفته در حین محلول سازی و رسوب‌گذاری به شرح زیر می‌باشند:



به منظور دستیابی به محلول‌هایی با غلظت‌ها متفاوت (برای بررسی اثر غلظت) با استفاده از محاسباتی مانند زیر مقدار پودر اولیه مورد نیاز را به دست می‌آوریم. در محاسبات زیر مقدار پودر لازم جهت تهیه محلولی با غلظت ۰/۲۵ مولار را به دست آورده‌ایم:

$$(0.25 \text{ mol/l}(\text{CuCl}_2)) \times 100 \text{ ml}(\text{H}_2\text{O}) \times (170.48 \text{ g/mol}(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})) = 262.4 \text{ g}$$

### ۳-۴ شرایط بازپخت

جهت بازپخت لایه‌ها از کوره تیوپی مدل Tf5/40-1500 که تصویر آن در شکل ۳-۳ آورده شده است استفاده شد. این فرایند در دمای ۳۰۰°C با آهنگ دمایی حدود ۵°C/min در محیطی شامل گاز بی اثر آرگون، به عنوان گاز حامل و با آهنگ جریان ۵ sccm انجام گرفت. بازپخت و زمان آن از پارامترهای مورد بررسی در این پایان‌نامه می‌باشند.



شکل ۳-۳ تصویری از کوره تیوپی TF5/40-1500 متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود.

# فصل چہارم

بحث و نتیجہ گیری

## ۴-۱ مقدمه:

در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف را بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی، مورد بررسی قرار داده‌ایم. پارامترهای متغیر در این تحقیق شامل مطالعه اثر زمان لایه‌نشانی و تاثیر بازپخت، غلظت محلول اولیه و سرانجام اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) می‌باشد. مشخصه‌یابی و تحلیل داده‌های مربوط در این کار وابسته به بررسی‌های مورفولوژی سطح (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فرابنفش-نور مرئی (UV-Vis) و مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ به منظور مطالعه خواص فوتورسانش نمونه‌ها انجام پذیرفته است.

## ۴-۲ بررسی اثر زمان لایه‌نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک

### اکسید مس (CuO)

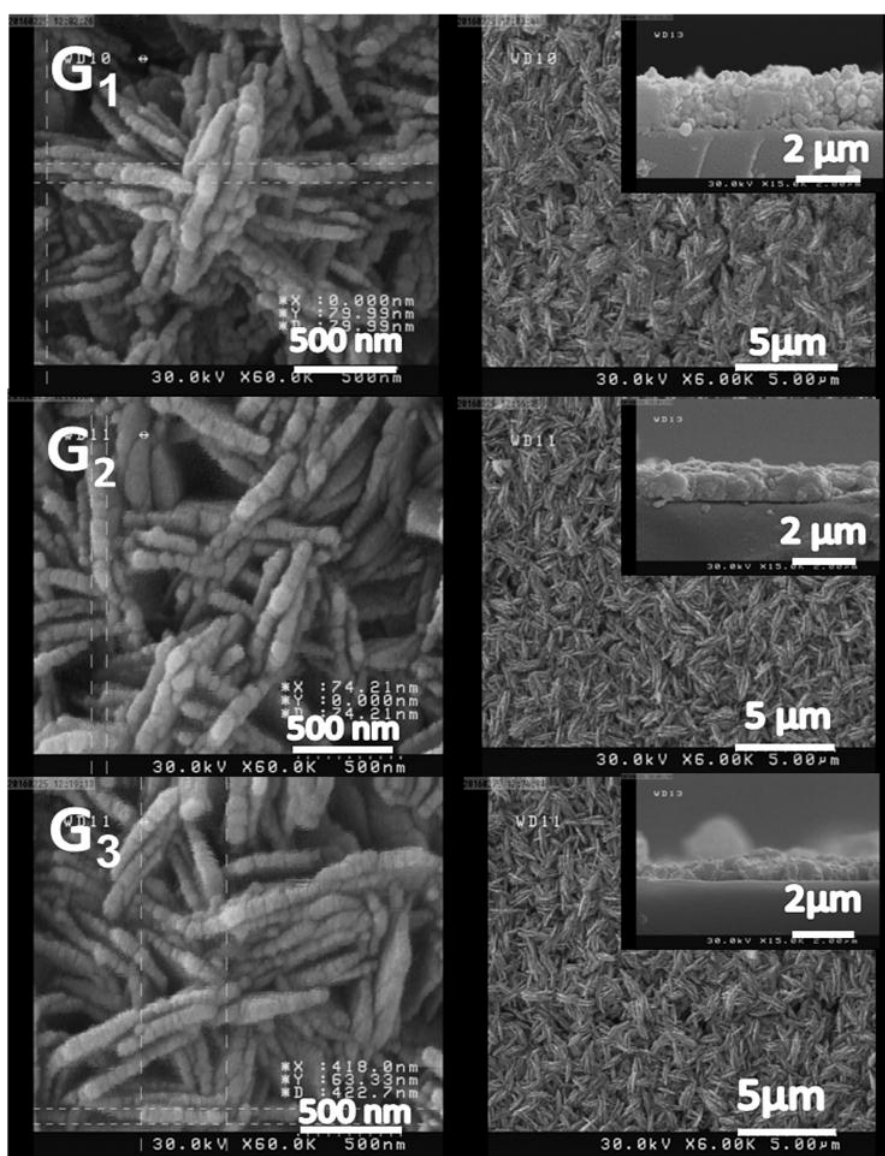
در این بخش ابتدا به بررسی ویژگی‌های لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) که در زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت تهیه شدند پرداخته و سپس در قسمت دوم (بخش ۴-۲-۲) اثرات بازپخت و زمان آن را بر روی نمونه‌ها مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### ۴-۲-۱ مطالعه نمونه‌های تازه رشد یافته

به منظور بررسی اثر زمان لایه‌نشانی از محلول ۰/۱ M کلرید مس و از پودر  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  استفاده کرده‌ایم که دیگر جزییات آن شامل مقدار و نوع مواد اولیه، pH محلول، دمای لایه‌نشانی و غیره در بخش ۳-۴ فصل سوم آمده است. زیرلایه‌های شیشه‌ای از قبل تمیز شده را درون محلول مزبور قرار داده و بعد از آنکه محلول به نقطه جوش ( $95^\circ\text{C}$ ) خود رسید؛ زیر لایه‌ها را پس از گذشت مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min از درون محلول خارج کردیم. این نمونه‌ها به ترتیب  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$  نام‌گذاری شده‌اند.

## مطالعه مورفولوژی سطح

جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها تصاویر FESEM آنها را مورد مطالعه قرار دادیم. شکل ۴-۱ تصاویر مربوطه را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۵ μm، به انضمام تصاویر عرضی آنها را در مقیاس ۲ μm نشان می‌دهند. همانگونه که از تصاویر مشاهده می‌شود لایه‌ای از نانوساختارهای رشته‌ای مانند و در هم تنیده با قطری حدود ۸۰ nm در نمونه G<sub>1</sub>، ۷۴ nm در نمونه G<sub>2</sub> و ۶۳ nm در نمونه G<sub>3</sub> تشکیل شده است.

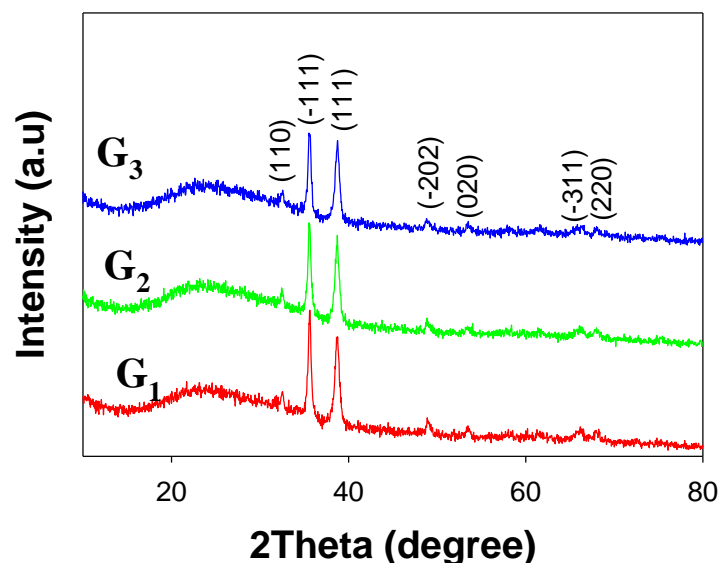


شکل ۴-۱ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده در بازه‌های زمانی متفاوت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min (به ترتیب نمونه‌های G<sub>1</sub>، G<sub>2</sub> و G<sub>3</sub>).

از تصاویر مشاهده می‌گردد که با افزایش زمان لایه‌نشانی در هم تنیدگی این ساختارها نیز افزایش یافته، بطوریکه نمونه  $G_1$  کمترین و نمونه  $G_3$  بیشترین فشردگی را دارا می‌باشند. علاوه بر این از تصاویر ضمیمه می‌توان دریافت که ضخامت لایه‌ها با افزایش زمان لایه‌نشانی، از حدود  $1/8 \mu\text{m}$  در نمونه  $G_1$ ، به حدود  $1 \mu\text{m}$  و  $800 \text{ nm}$  به ترتیب در نمونه‌های  $G_2$  و  $G_3$ ، کاهش یافته است. این امر را می‌توان با در نظر گرفتن برخورد ذرات معلق در محلول با لایه رسوب‌گذاری شده در حین فرایند لایه‌نشانی، توجیه نمود. در اثر برخورد این ذرات با لایه مربوطه، قسمت‌هایی از آن جدا شده و از ضخامت نهایی نمونه کاسته می‌شود. با افزایش زمان لایه‌نشانی تعداد این برخوردها افزایش یافته و به تبع آن لایه‌های با زمان لایه‌نشانی بیشتر دارای ضخامت‌های کمتری می‌باشند.

### مطالعه خواص ساختاری

شکل ۲-۴ الگوهای پراش پرتو X را به منظور مطالعه ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد. طیف‌ها نمایانگر ساختارهای بس‌بلوری اکسید مس ( $\text{CuO}$ ) با ساختار مونوکلینیک و با پارامترهای شبکه‌ای  $a=4/684$ ،  $b=3/425$ ،  $c=5/129 \text{ \AA}$  و  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ،  $\beta=99/47^\circ$  می‌باشند.



شکل ۲-۴ طیف XRD لایه‌های تهیه شده در زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت.

با توجه به نتایج شکل ۲-۴ مشاهده می‌گردد که جهت‌گیری‌های ارجح در نمونه‌ها در امتداد صفحات (۱۱۱) و (۱۱۱) واقع در زوایای ۳۵/۶ و ۳۸/۷ درجه هستند. همچنین همه نمونه‌ها در زوایای ۳۲/۵ و ۴۸/۸ درجه که مربوط به راستاهای (۱۱۰) و (۲۰۲) هستند؛ دارای قله‌های ضعیف‌تری می‌باشند که در همه این راستاها نمونه  $G_1$  در مقایسه با دیگر نمونه‌ها از بیشترین شدت برخوردار است. با استفاده از نظریه‌های وابسته به ساختار بلوری لایه‌ها می‌توان به اطلاعات مهمی از جمله ابعاد بلورک‌ها (رابطه ۲-۳)، میزان کرنش (رابطه ۲-۴) و چگالی دررفتگی‌ها (۲-۵) دست یافت. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در جدول ۱-۴ ارائه شده است.

جدول ۱-۴ مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱) برای نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$ .

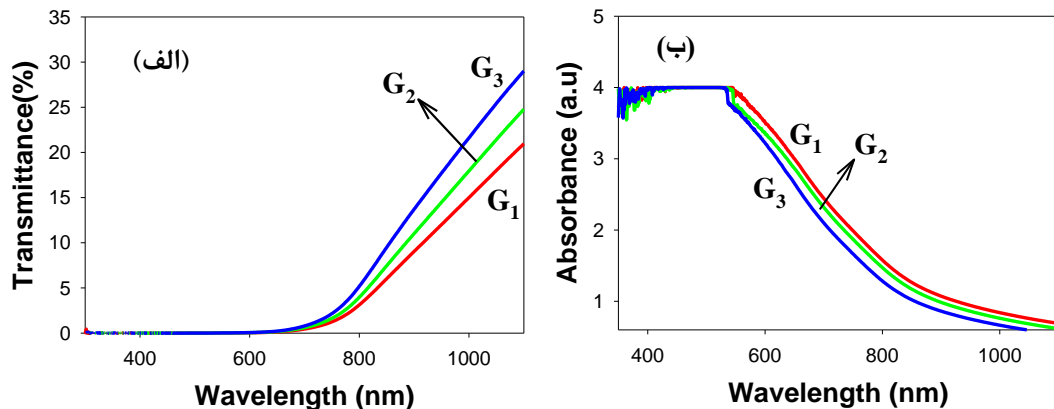
نمونه	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} nm^2)$
$G_1$	۲۰/۷۹	۲/۶۹	۲/۳۱
$G_2$	۲۰/۶۹	۲/۷۰	۲/۳۳
$G_3$	۲۰/۲۴	۲/۷۶	۲/۴۴

همانطور که از جدول ۱-۴ و برای قله ترجیحی (۱۱۱) مشخص است با افزایش زمان لایه‌نشانی میانگین ابعاد بلورکی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین نتایج حاکی از آن است، نمونه  $G_1$  که دارای بزرگترین ابعاد بلورکی است؛ از کمترین مقدار دررفتگی بلوری و کمترین میزان کرنش برخوردار است؛ این امر می‌تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری لایه‌ها باشد که با روند افزایش شدت و کاهش پهنای قله‌ها در آنها هماهنگی دارد.

### بررسی خواص اپتیکی

شکل ۳-۴ (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبور و جذب نمونه‌ها با زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت را در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهند. لایه‌ها در نواحی با طول موج‌های کمتر از ۷۰۰ nm

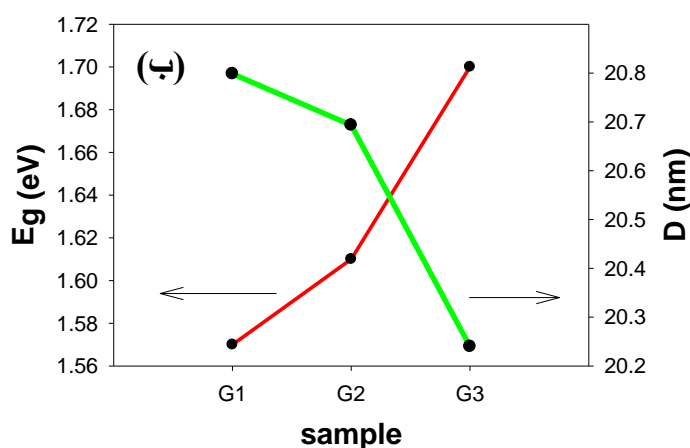
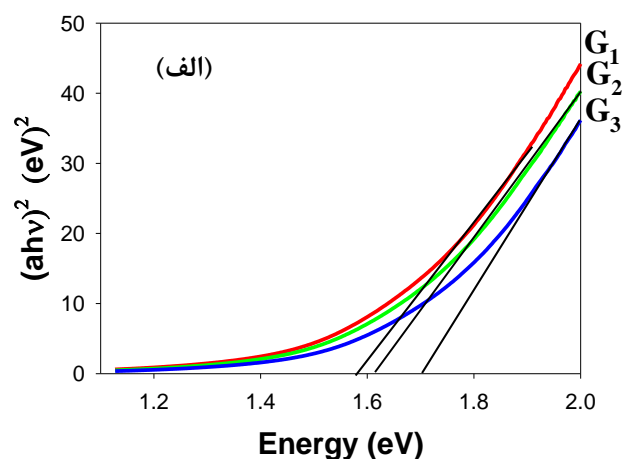
هیچ عبوری نداشته و بالعکس بیشترین جذب را دارند؛ به همین خاطر در نور مرئی به رنگ سیاه دیده شدند. از طرفی همانطور که مشاهده شد با افزایش زمان لایه‌نشانی بر میزان طیف عبوری افزوده شده است که دلیل این امر را می‌توان با در نظر گرفتن کاهش ضخامت لایه‌ها که متناسب است با افزایش زمان لایه‌نشانی، توضیح داد.



شکل ۴-۳ (الف) و (ب) طیف عبوری و جذبی لایه‌های تهیه شده در زمان‌های لایه‌نشانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه.

داده‌های طیف‌های عبور و جذب نشانگر آن است که با کاهش ضخامت لایه‌ها عبور اپتیکی افزایش و جذب اپتیکی کاهش یافته است. با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم را با استفاده از رابطه‌ی (۲-۶) و با ترسیم نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  و برونیایی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای  $a=0$  را به دست آورد. شکل ۴-۴ (الف) نمودار حاصل از این محاسبات را به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی و شکل ۴-۴ (ب) نتایج به دست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم و ابعاد بلورکی نمونه‌ها را به ازای زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت نشان می‌دهند.





شکل ۴-۴: (الف) نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$ ، (ب) تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک نمونه‌ها بر حسب زمان لایه‌نشانی.

با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که گاف نواری نمونه‌ها با افزایش زمان لایه‌نشانی از  $1.57 \text{ eV}$  در نمونه  $G_1$  به مقدار  $1.70 \text{ eV}$  در نمونه  $G_3$  افزایش یافته که با کاهش ابعاد بلورکی متناسب است. همانطور که در بخش ۲-۴-۱ هم گفته شد، با توجه به گزارش‌های منتشر شده، از آنجا که شعاع اکسیتونی بوهر در  $\text{CuO}$  (با در نظرگیری مقادیر متفاوت جرم موثر حامل‌ها) در بازه  $6.6$  تا  $28.7 \text{ nm}$  ذکر شده است [۹ و ۱۰]؛ این روند تغییرات در گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند حاکی از وقوع پدیده محدودیت کوانتومی باشد.

## ۴-۲-۲ بازپخت

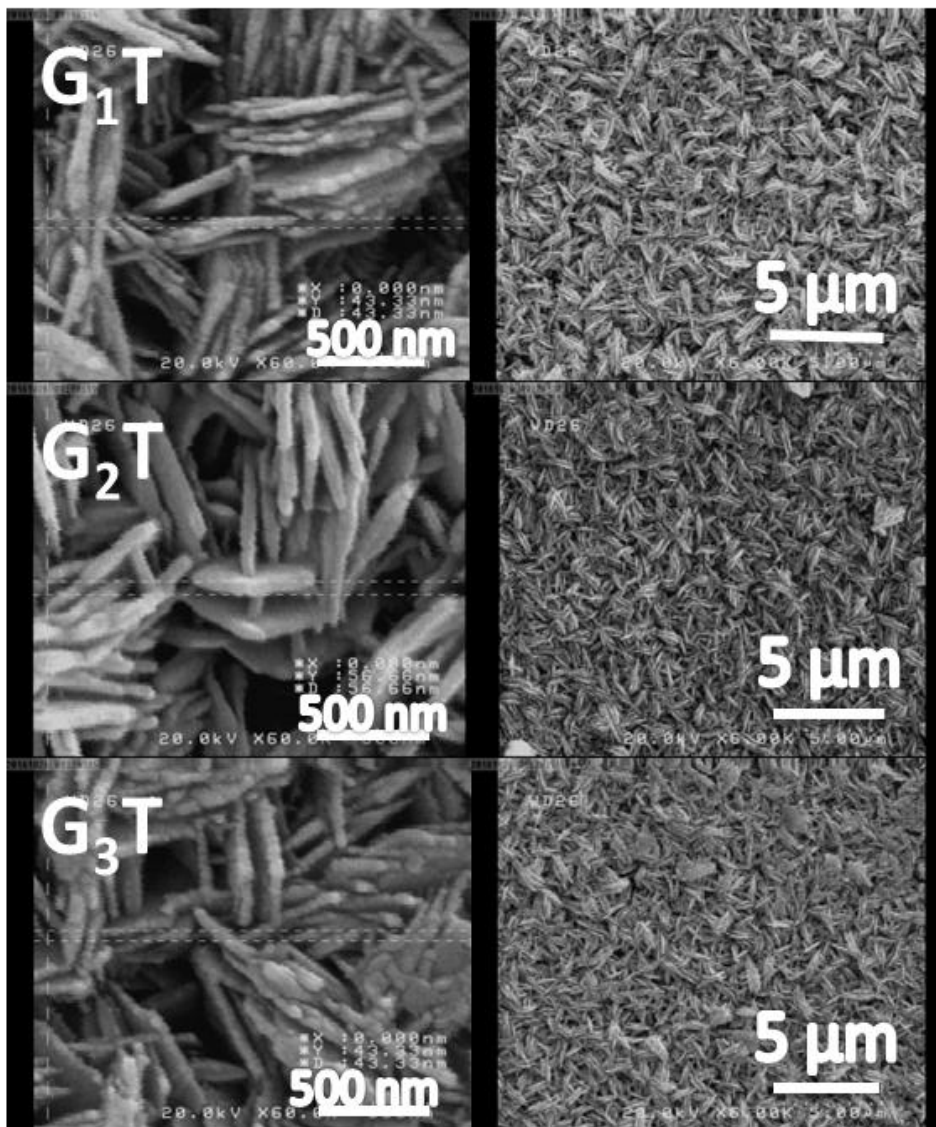
پس از آنکه نمونه‌های تازه رشد یافته را به منظور مطالعه خواص الکتریکی و فوتورسانایی مورد بررسی قرار دادیم، مشاهده شد در شرایط تاریکی و همچنین تحت تابش نور لامپ LED آبی (بخش ۲-۶) جریانی از خود عبور نداده و دارای مقاومت الکتریکی بالایی هستند. به منظور دستیابی به پاسخ نمونه‌ها، همه آنها را تحت بازپخت قرار داده و همچنین به بررسی اثر زمان بازپخت بر چگونگی رفتار نمونه انتخاب شده پرداختیم.

### ۴-۲-۲ الف : بررسی اثر بازپخت

نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت (۱۰، ۱۵ و ۲۰ min) را در کوره تیوپی تحت بازپخت قرار دادیم. بازپخت در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  با آهنگ دمایی حدود  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت زمان ۱ h و در اتمسفر گاز بی اثر آرگون با آهنگ جریان ۵ sccm انجام پذیرفت. نمونه‌های بازپختی را با اضافه کردن حرف T به نام حالت تازه رشد یافته‌شان به ترتیب به صورت  $G_1T$ ،  $G_2T$  و  $G_3T$  نامگذاری کرده‌ایم.

### مورفولوژی سطح

در شکل ۴-۵ تصاویر FESEM از لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) بعد از بازپخت در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  و  $5\ \mu\text{m}$  را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌گردد، همانند نمونه‌های تازه رشد یافته (شکل ۴-۱) هم چنان شاهد ساختارهای رشته‌مانندی در ابعاد نانومتری هستیم. از مقایسه با قبل از بازپخت در می‌یابیم که پس از بازپخت قطر رشته‌ها در هر سه نمونه تغییر پیدا کرده بطوریکه از مقدار ۸۰، ۷۴ و  $63\text{ nm}$  در نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_2$  و  $G_3$  به مقدار میانگین ۳۸، ۴۷ و  $43\text{ nm}$  در نمونه‌های  $G_1T$ ،  $G_2T$  و  $G_3T$  کاهش یافته است.

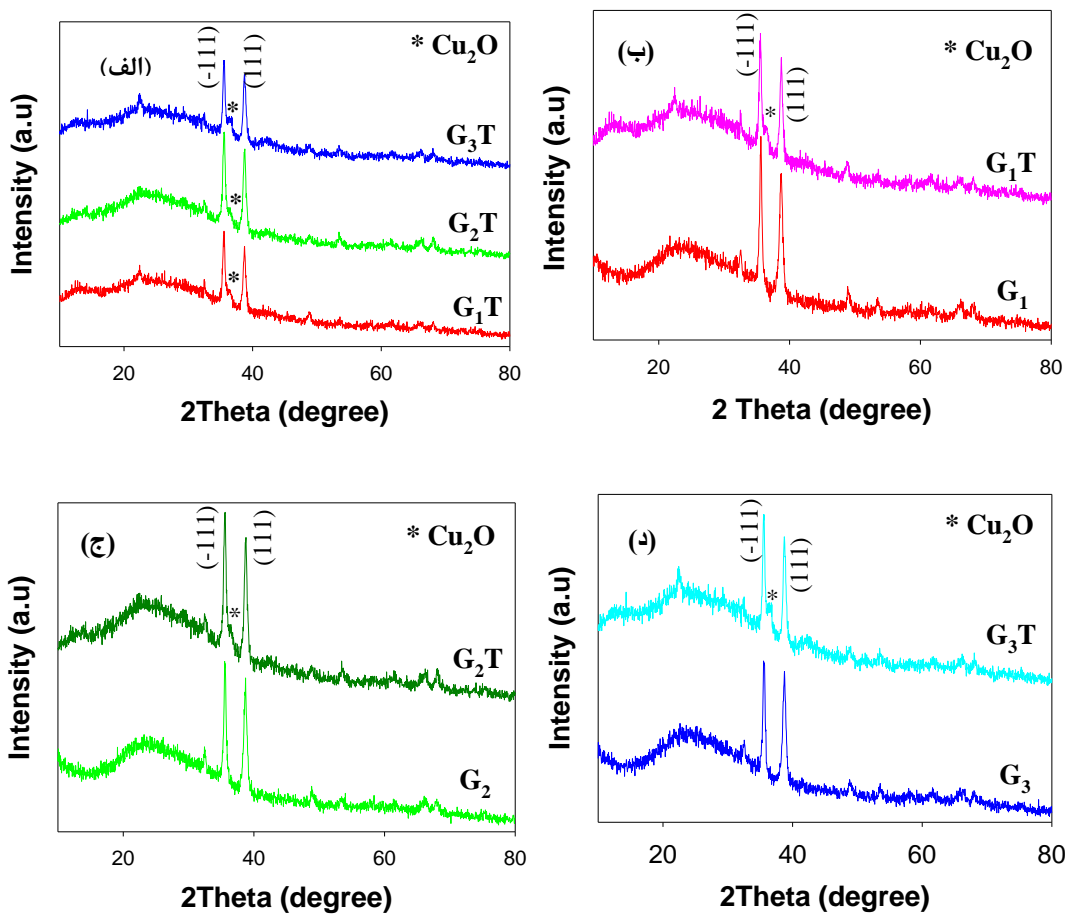


شکل ۴-۵ تصاویر FESEM نمونه‌ها بعد از بازپخت.

### مطالعه خواص ساختاری

به منظور مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های بازپخت داده شده، به بررسی الگوی پراش پرتو X آنها و مقایسه با نمونه‌های تازه رشد یافته پرداخته‌ایم که شکل ۴-۶ نشان داده شده است. از آنالیز داده‌های مربوط به قله‌ها مشخص شد علاوه بر ساختارهای اکسید مس با فرمول شیمیایی CuO که دارای ساختار مونوکلینیک و ثابت‌های شبکه  $a=4/684$ ،  $b=3/425$ ،  $c=5/129 \text{ \AA}$  و  $\alpha=\gamma=90^\circ$  و  $\beta=99/47^\circ$  می‌باشند، فاز اضافی با فرمول شیمیایی Cu<sub>2</sub>O نیز در لایه‌های بازپخت داده شده ایجاد شده است

که با علامت \* در نمودار مشخص شده‌اند. این فاز دارای ساختار مکعبی و ثابت‌های شبکه  $a=b=c=4/2696\text{\AA}$  و  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  می‌باشد. علت وجود این فاز اضافی را می‌توان با توجه به واکنش اکسایش-کاهش توجیه کرد که طی آن فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  به فاز  $\text{CuO}$  تبدیل شده است.



شکل ۴-۶ (الف) نمودار طیف XRD لایه‌ها پس از بازیخت، (ب)، (ج) و (د) به ترتیب نمودار مقایسه طیف XRD نمونه‌ها قبل و پس از بازیخت.

نتایج حاصل از بررسی‌های الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ها و استفاده از روابط  $2-3$ ،  $2-4$  و  $2-5$  جهت تعیین ابعاد بلورک‌ها، میزان کرنش و نیز دررفتگی‌های بلوری نمونه‌ها در جدول ۴-۲ ارائه شده است.

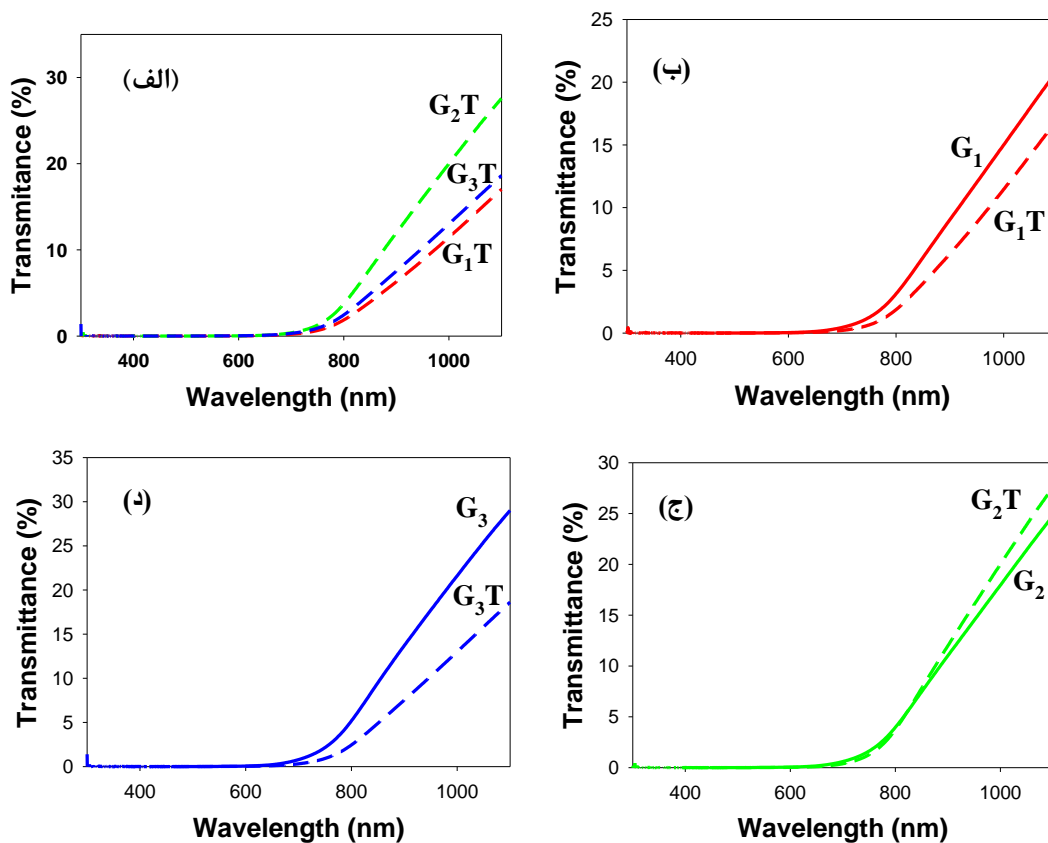
جدول ۴-۲، مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱-) برای نمونه‌های  $G_1T$ ،  $G_2T$  و  $G_3T$ .

نمونه	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} nm^2)$
$G_1T$	۱۹/۷۵	۲/۸۴	۲/۵۶
$G_2T$	۱۹/۲۹	۲/۹۰	۲/۶۸
$G_3T$	۲۱/۶۶	۲/۶۰	۲/۱۳

چنانچه از جدول فوق ملاحظه می‌گردد برخلاف نمونه‌های تازه رشد یافته (جدول ۴-۱) که دارای رفتار منظمی در اندازه مشخصات ساختاری هستند؛ پس از بازپخت لایه‌ها دارای رفتار قابل پیش‌بینی‌ای نبوده و روند تغییرات آنها از الگوی منظمی پیروی نمی‌کنند. این امر می‌تواند متأثر از حضور فاز اضافی  $Cu_2O$  در نمونه‌ها و نحوه تغییرات شدت بلورینگی این فاز در نمونه باشد.

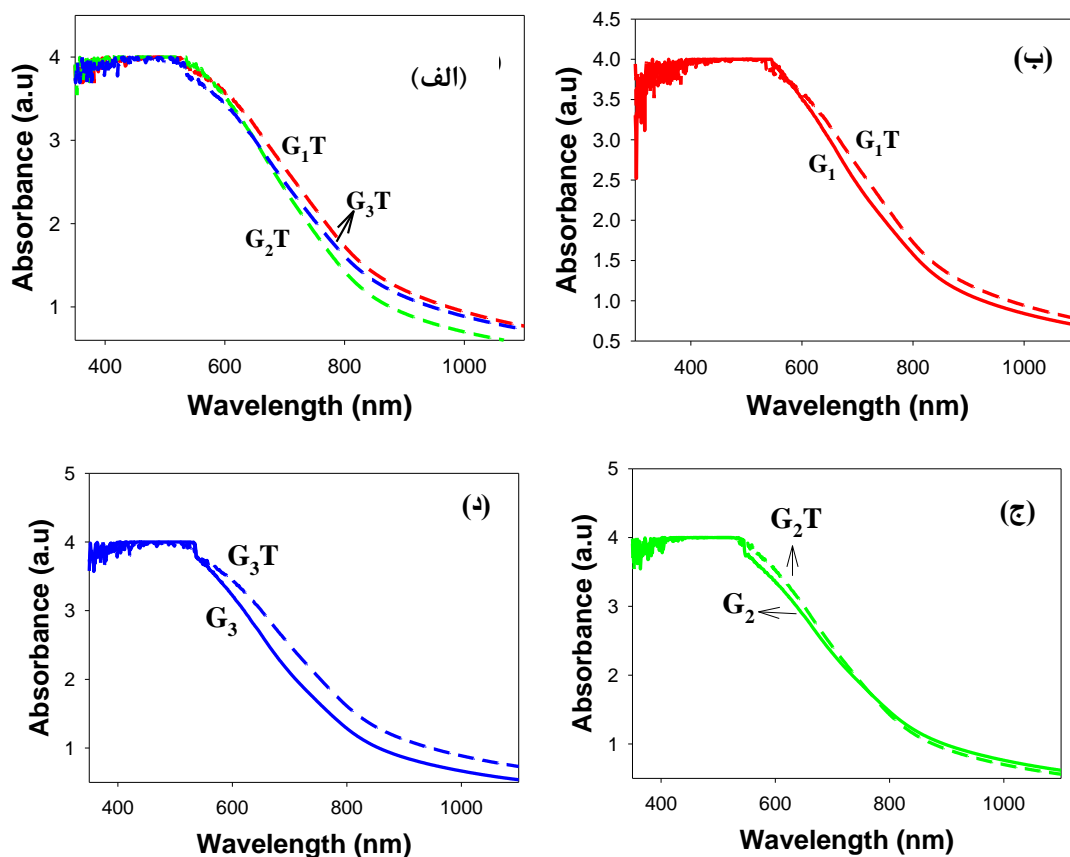
### مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۷ طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها را بعد از عملیات بازپخت، همچنین طیف عبور نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت را جهت مقایسه داده‌ها ارائه می‌دهد. همانطور که از این نتایج پیداست نمونه‌های بازپختی همانند نمونه‌های بدون بازپخت در نواحی طول موجی کمتر از ۷۰۰ nm هیچ عبوری ندارند. به علاوه در می‌یابیم، نمونه‌های  $G_1$  و  $G_3$  پس از انجام عملیات حرارتی از میزان عبور کمتری نسبت به حالت قبل از بازپخت برخوردارند؛ که این روند برای نمونه  $G_2$  به طور معکوس اتفاق افتاده و پس از بازپخت بر میزان عبور آن افزوده شده است. از جمله عواملی که می‌تواند بر میزان عبور لایه‌ها تاثیر بگذارد، میزان تراکم حامل‌های بار که می‌تواند منجر به اثر نوسانات پلاسمایی آنها شود، ابعاد بلورکی و وجود فاز جدید می‌باشد.



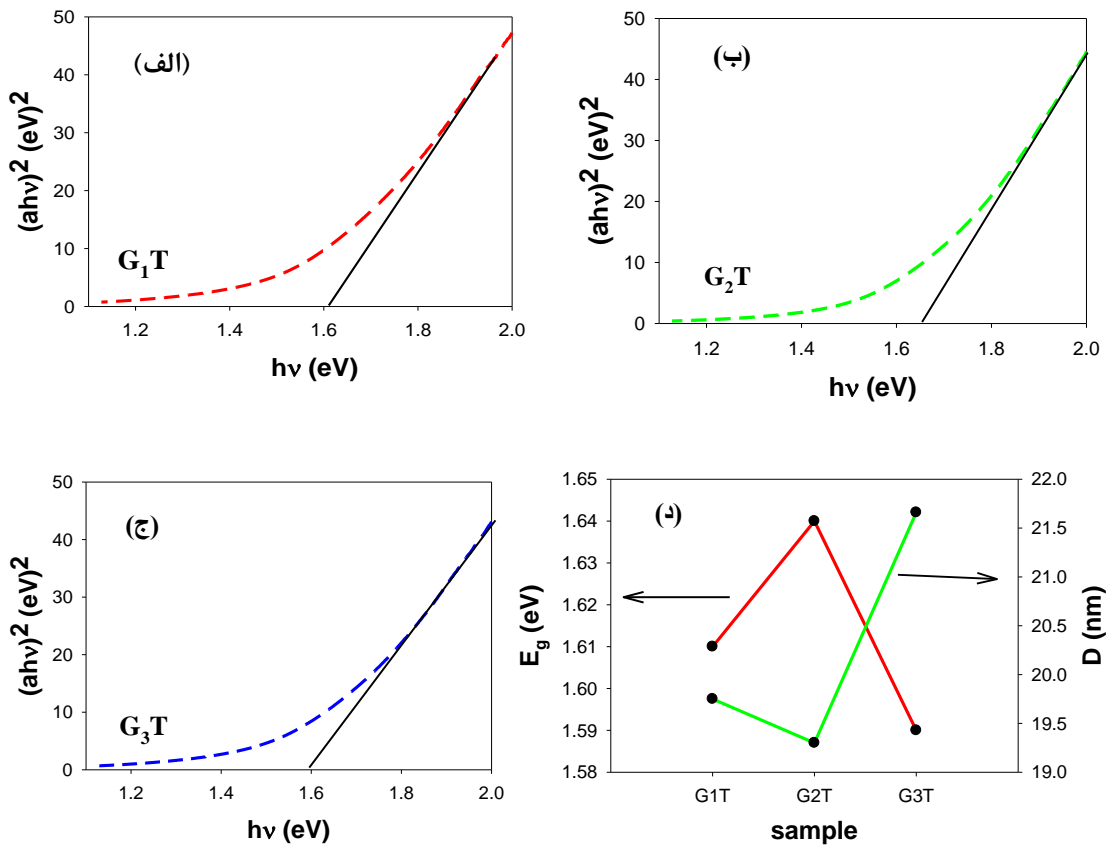
شکل ۴-۷ (الف) نمودار طیف عبور نمونه‌های بازپخت داده شده، (ب)، (ج) و (د) نمودار طیف جذب نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپخت داده شده.

شکل ۴-۸ طیف جذب اپتیکی نمونه‌های بازپختی و همینطور طیف جذبی نمونه‌ها قبل و پس از بازپخت را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها مشخص می‌شود که بیشترین جذب مربوط به نواحی با طول موج کمتر از ۶۰۰ nm می‌باشد. در نواحی طول موجی فرورسرخ میزان جذب نمونه‌های  $G_1T$  و  $G_3T$  نسبت به حالت قبل از بازپخت افزایش یافته، این امر در حالی مشاهده می‌گردد که برای نمونه  $G_2T$  میزان جذب کاهش پیدا کرده است.



شکل ۴-۸ (الف) نمودار طیف جذبی نمونه‌ها پس از بازپخت، (ب)، (ج) و (د) مقایسه نمودار طیف جذبی نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۹ (الف)، (ب) و (ج) به ترتیب نمودار گاف نمودار گاف مستقیم نمونه‌های  $G_1T$ ،  $G_2T$  و  $G_3T$  را با استفاده از رابطه ۲-۶ و با رسم نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و برونیابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای  $a=0$  نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مقادیر  $1/61$ ،  $1/64$  و  $1/59$  eV به ترتیب برای نمونه‌های  $G_1T$ ،  $G_2T$  و  $G_3T$  به دست آمد. همچنین در شکل ۴-۹ (د)، نمودار حاصل از نتایج مربوط به تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه‌های بازپختی به ازای زمان لایه‌نشانی و ابعاد بلورکی مشاهده می‌شود. تغییرات گاف نواری نمونه‌ها با عکس تغییرات ابعاد بلورکی متناسب بوده که نشان دهنده وقوع پدیده محدودیت کوانتومی می‌باشد.

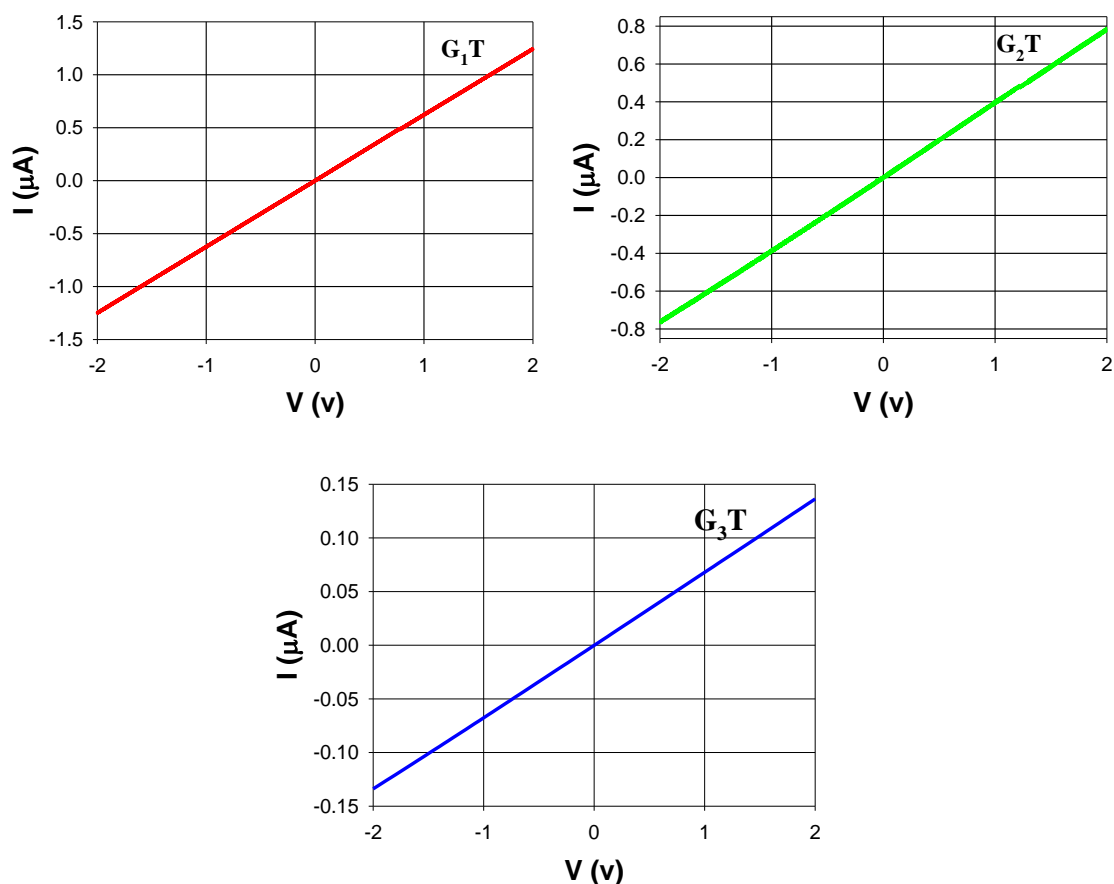


شکل ۴-۹ (الف)، (ب) و (ج) نمودار تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های بازپخت شده، (د) بررسی تغییرات گاف نواری نمونه‌ها و مقایسه آن با ابعاد بلورکی آنها.

### مطالعه خواص الکتریکی و اپتوالکتریکی

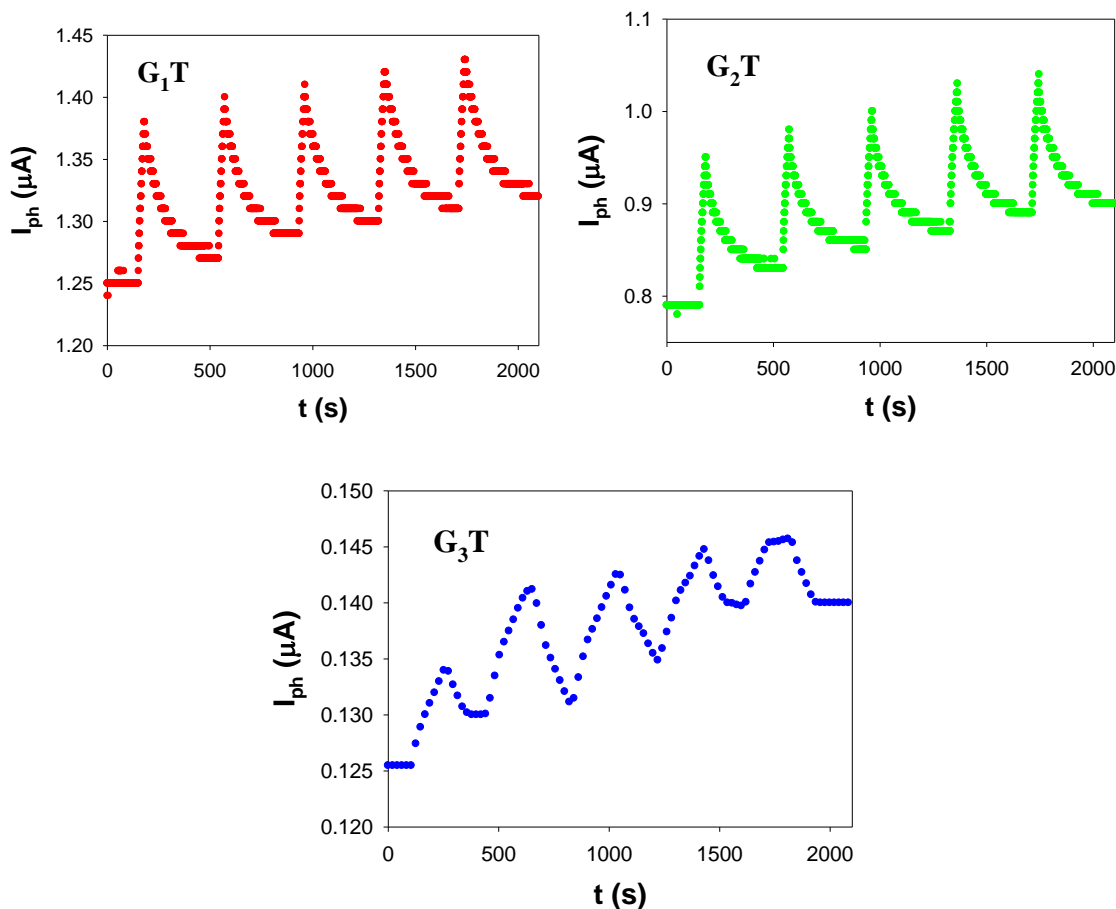
نمونه‌های بازپخت داده شده را به منظور بررسی خواص الکتریکی و برای رسیدن به یک حالت پایدار، حداقل به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی نگهداری کردیم. پس از آن هر کدام از نمونه‌ها را تحت ولتاژ  $\pm 2 \text{ V}$  قرار داده و مقادیر اندازه‌گیری شده جریان را تحت نمودار جریان-ولتاژ (I-V) در شکل ۴-۱۰ ارائه کرده‌ایم. چنانچه از نمودارها مشخص است در اثر بازپخت، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها نسبت به حالت تازه رشد یافته (که به علت کوچکی قابل اندازه‌گیری نبود)، بهبود پیدا کرده و در نتیجه شاهد ظهور جریان الکتریکی در نمونه‌ها هستیم؛ بطوریکه جریانی به اندازه  $0.125 \mu\text{A}$  و  $0.078 \mu\text{A}$  به ازای ولتاژ  $2 \text{ V}$  به ترتیب از نمونه‌های G<sub>1</sub>T، G<sub>2</sub>T و G<sub>3</sub>T عبور می‌کند. در این شرایط مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به ترتیب به مقادیر  $0.16$ ،  $2.5$  و  $16 \text{ M}\Omega$  می‌باشد.





شکل ۴-۱۰ نمودار جریان-ولتاژ (I-V) در شرایط تاریکی نمونه‌های بازپخت شده .

جهت مطالعه خواص اپتوالکتریکی با استفاده از لامپ LED آبی (بخش ۲-۶) نمونه‌ها را تحت تابش قرار دادیم، به گونه‌ای که در ولتاژ ثابت ۲ V پس از هر ۳۰ s که نمونه تحت تابش نور قرار می‌گرفت؛ به مدت ۶ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه‌ها در تاریکی قرار گرفته و به یک حالت پایدار برسند. نتایج حاصل از این بررسی را می‌توان در نمودار شکل ۴-۱۱ مشاهده نمود. همان طور که از نمودارها نیز مشخص است؛ در اثر تابش نور و جذب، حامل‌های بار در لایه‌ها ایجاد شده و با جمع‌آوری آنها توسط الکترودهای طلا شاهد عبور جریان نوری ( $I_{ph}$ ) از نمونه‌ها می‌باشیم.



شکل ۴-۱۱ نمودار جریان نوری-زمان ( $I_{ph}$ - $t$ ) نمونه‌های بازپخت داده شده تحت نور LED آبی.

چنانچه ملاحظه می‌شود برخلاف نمونه‌های تازه رشد یافته (که به علت کوچکی قابل اندازه‌گیری نبود)، همه نمونه‌ها در مقابل تابش نور عکس‌العمل قابل مشاهده‌ای را از خود نشان می‌دهند. با گذشت زمان نمودار تحت یک شیب ملایم هم در جریان تاریکی و هم در جریان فوتورسانایی به طور صعودی عمل کرده و هر دو جریان نسبت به حالت اولیه خود افزایش می‌یابند که احتمالاً دلیل آن عدم بازترکیب کامل زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده است. جدول ۳-۴ نتایج وابسته به اندازه‌گیری‌های مربوط به جریان نوری ( $I_{ph}$ )، معادله ۲-۱۰ و همچنین میزان حساسیت نوری نمونه‌ها (S) را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست نمونه  $G_2T$  از بیشترین جریان نوری و نیز حساسیت برخوردار می‌باشد. علت این امر می‌تواند به مورفولوژی سطح این نمونه نسبت داده شود که با توجه به مورفولوژی نمونه از سطح موثر بزرگتری در بر همکنش نور- ماده برخوردار می‌باشد.

جدول ۳-۴ نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری بر حسب زمان نمونه‌های بازپخت داده شده.

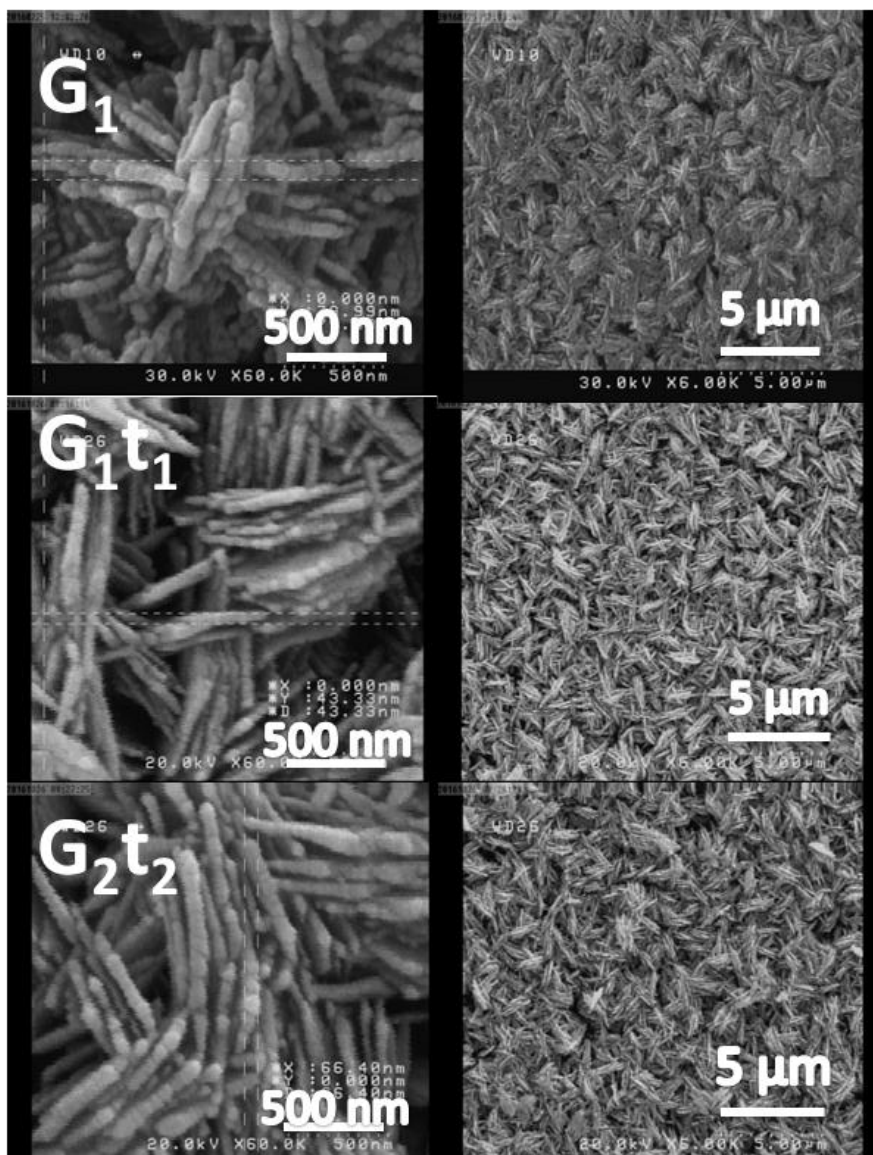
نمونه	$I_{ph}$ ( $\mu A$ )	S (%)
$G_1T$	۰/۱۴	۱۱/۲
$G_2T$	۰/۱۶	۲۰/۵
$G_3T$	۰/۰۰۹	۷/۲

#### ۲-۲-۴ ب: بررسی تاثیر مدت زمان بازپخت

در این بخش به بررسی اثر مدت زمان بازپخت پرداخته‌ایم. برای این منظور نمونه  $G_1$  در بخش ۴-۱-۲ که از شرایط بلورینگی بهتری برخوردار می‌باشد، به مدت ۱ و ۲ h در دمای  $300^\circ C$  با آهنگ دمایی حدود  $5^\circ C/min$  و در اتمسفر گاز آرگون با آهنگ جریان ۵ sccm بازپخت کرده‌ایم. این نمونه‌ها به ترتیب  $G_1$ ،  $G_1t_1$  ( $G_1T$ ) و  $G_1t_1$  نامگذاری شده‌اند.

#### مطالعه مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۲ تصاویر FESEM نمونه‌ها را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۵  $\mu m$  نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در هر سه نمونه نانوساختارهای رشته‌مانند و درهم‌تنیده شکل گرفته‌اند. همچنین مشاهده می‌شود قطر رشته‌ها در اثر بازپخت از ۸۰ به ۳۸ nm کاهش و با افزایش زمان بازپخت به مقدار ۶۷ nm افزایش یافته است. تغییر در قطر رشته‌ها می‌تواند به دلیل تبلور مجدد و تشکیل فاز اضافی باشد که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرد.

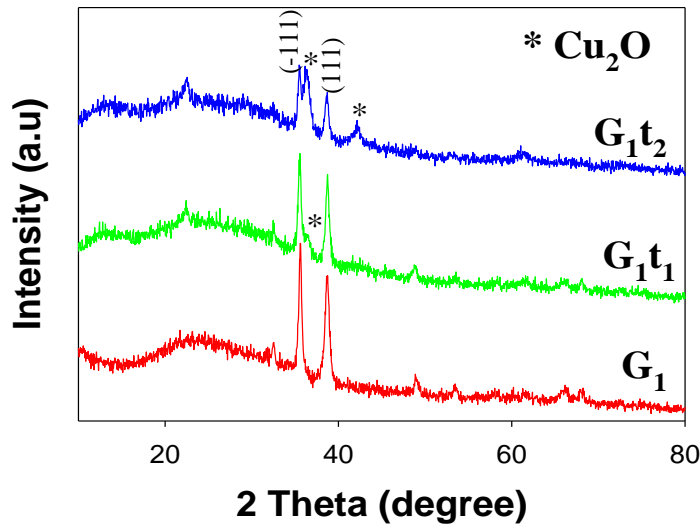


شکل ۴-۱۲ تصاویر FESEM نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپخت داده در دو زمان ۱) و ۲ h.

### مطالعه خواص ساختاری

نمودار شکل ۴-۱۳ الگوی XRD نمونه‌های  $G_1$ ،  $G_{1t_1}$  و  $G_{1t_2}$  را نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش زمان بازپخت، از شدت قله‌هایی که در نمونه تازه رشد یافته وجود داشتند کاسته شده؛ بطوری که در نمونه  $G_{1t_2}$  قله‌های با زاویه بزرگتر از  $40^\circ$  درجه تقریباً ناپدید شده‌اند در حالی که قله‌های جدیدی مبنی بر حضور فاز  $Cu_2O$  در طیف لایه‌های بازپختی نمایان می‌شوند. این رخداد احتمالاً به دلیل واکنش اکسایش-کاهش اتفاق افتاده که در طی آن  $Cu_2O$  به  $CuO$  تبدیل شده است.

علاوه بر آن، همان گونه که از مقایسه نمودارها به دست می‌آید؛ با افزایش زمان بازیخت شدت قله‌های مربوط به CuO کاهش بیشتری یافته و بر شدت قله‌های Cu<sub>2</sub>O افزوده شده است.



شکل ۴-۱۳ نمودار طیف XRD نمونه‌های تازه رشد یافته G<sub>1</sub> و بازیخت شده در بازه‌های زمانی ۱ و ۲h.

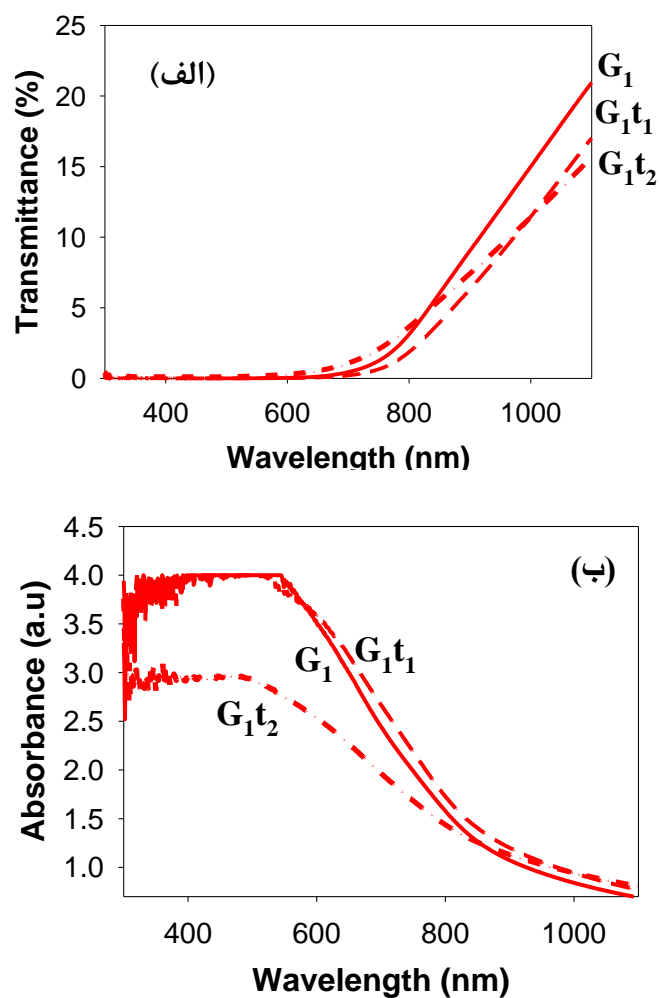
جدول ۴-۴ داده‌های منتج شده از الگوی پراش پرتو ایکس و استفاده از روابط ۲-۳، ۲-۴ و ۲-۵ جهت تعیین ابعاد بلورکها، میزان کرنش و نیز چگالی دررفتگی‌های بلوری نمونه‌ها مربوط به جهتگیری ارجح را نمایش می‌دهد. با توجه به این نتایج مشخص می‌گردد که عمل بازیخت و افزایش زمان آن سبب کاهش اندازه بلورکها و افزایش چگالی دررفتگی نمونه‌ها شده است. این موضوع با کاهش شدت و همچنین افزایش پهن شدگی قله (-۱۱۱) مطابقت دارد.

جدول ۴-۴ تحلیل داده‌های الگوی پراش در نمونه‌های مورد بررسی مربوط به جهت‌گیری (-۱۱۱) نمونه‌های G<sub>1</sub>، G<sub>1</sub>t<sub>1</sub> و G<sub>1</sub>t<sub>2</sub>.

نمونه	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} nm^2)$
G <sub>1</sub>	۲۰/۷۹	۲/۶۹	۲/۳۱
G <sub>1</sub> T	۱۹/۷۵	۲/۸۴	۲/۵۶
G <sub>1</sub> t <sub>2</sub>	۱۹/۵۶	۲/۸۶	۲/۶۱

## مطالعه خواص اپتیکی

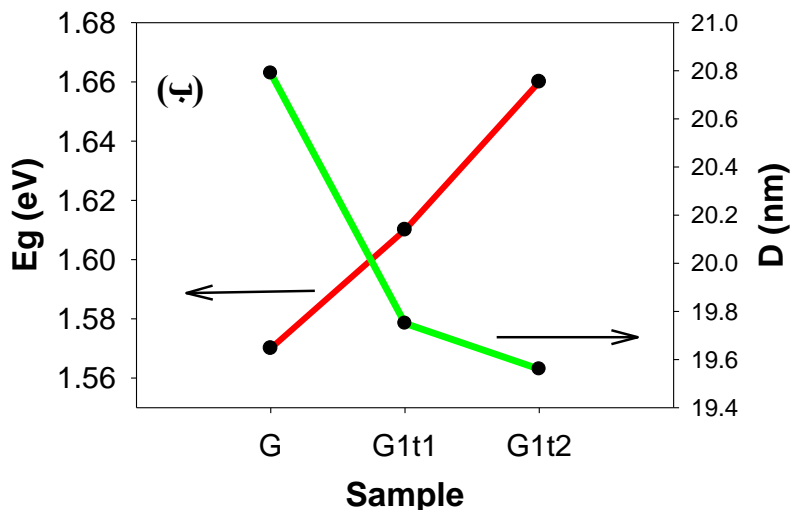
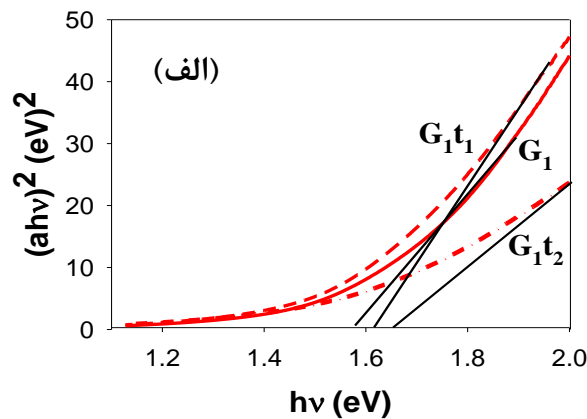
شکل ۴-۱۴ طیف عبور و جذب اپتیکی نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپختی در دو بازه زمانی ۱ و ۲ h را نمایش می‌دهد. همانطور که از این نتایج پیداست در اثر بازپخت کاهش میزان عبور را به ازای بلندترین طول موج مورد بررسی (۱۱۰۰ nm) شاهد هستیم. تغییرات طیف عبور در نمونه‌ها می‌تواند ناشی از حضور فاز اضافی در نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۱۴ طیف عبور نمونه‌های تازه رشد یافته در قیاس با نمونه‌های بازپختی در بازه‌های زمانی ۱ و ۲ h.

همچنین نتایج حاکی از آن است که نمونه  $G_1t_2$  دارای کمترین جذب در ناحیه مرئی است که می‌تواند ناشی از کاهش تراکم نانو رشته‌ها و افزایش خاصیت رسانندگی الکتریکی در این نمونه در

مقایسه با دیگر نمونه‌ها باشد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین چنانچه مشاهده می‌شود در هر سه نمونه میزان جذب در گستره‌ی طول موج‌های ناحیه مرئی کوچکتر از ۷۰۰ nm رو به افزایش گذارده‌اند. این روند افزایشی می‌تواند به جذب فوتون‌های نوری و گذارهای الکترونی در عرض گاف نواری در حد فاصل نوارهای ظرفیت و رسانش در این مواد مربوط باشد. با توجه به طیف جذبی نمونه‌ها و به کارگیری رابطه ۲-۶، نمودار  $(ahv)^2$  را بر حسب  $h\nu$  رسم کرده و برونمایی داده‌های مربوطه در گستره خطی با محور افقی به ازای  $a=0$  انجام گرفت. به این ترتیب توانستیم گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را به دست آوریم.

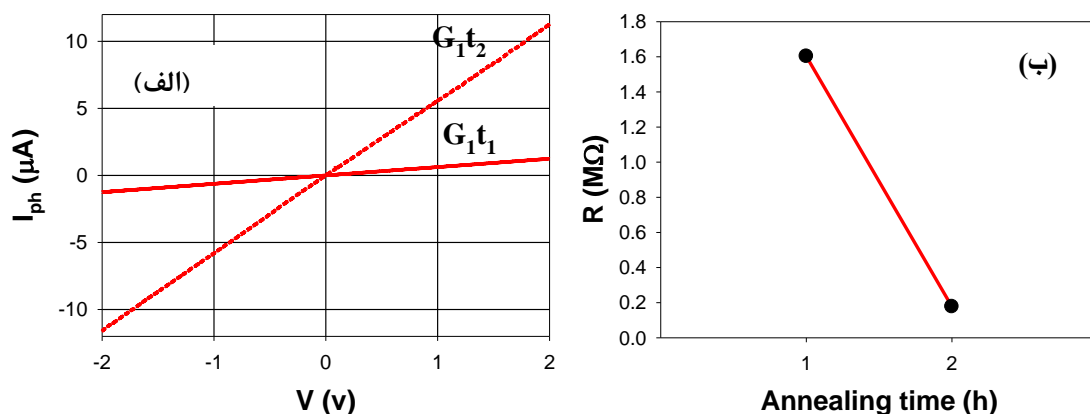


شکل ۴-۱۵ (الف) و (ب) نمودار گاف نواری و تغییرات آن با زمان بازپخت و ابعاد بلورکی مربوط به نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپخت شده در زمان‌های متفاوت.

چنانچه در شکل ۴-۱۵، نمودار گاف نواری مستقیم لایه‌ها مشاهده می‌گردد؛ نمونه  $G_{1t_1}$  دارای کوچکترین گاف نواری ( $1/57 \text{ eV}$ ) بوده و بر اثر بازپخت، گاف نواری نمونه‌ها افزایش یافته و در نمونه‌های  $G_{1t_2}$  و  $G_{1t_1}$  به ترتیب به  $1/61 \text{ eV}$  و  $1/66 \text{ eV}$  رسیده است. این روند تغییرات و بستگی آن به ابعاد بلورکی را می‌توان در شکل ۴-۱۵ (ب) نیز مشاهده کرد. همچنان که دیده می‌شود تغییرات گاف نواری تقریباً متناسب با عکس تغییرات ابعاد بلورکی است که نشان دهنده وقوع پدیده محدودیت کوانتومی می‌باشد.

### مطالعه خواص الکتریکی و اپتوالکتریکی

جهت بررسی خواص الکتریکی لایه‌ها و به منظور داشتن نمونه‌هایی با حالت پایدار، آنها را حداقل به مدت یک شبانه روز در تاریکی قرار دادیم. پس از آن با استفاده از سیم‌های مسی که به عنوان سیم رابط به وسیله چسب نقره به لایه‌ها متصل‌اند ولتاژی در محدوده  $\pm 2 \text{ V}$  را به دو سر نمونه اعمال کرده و جریان عبوری از آن مورد بررسی قرار گرفت. نمودار نتایج حاصل از بررسی‌های انجام گرفته در شکل ۴-۱۶ نمایش داده شده است.



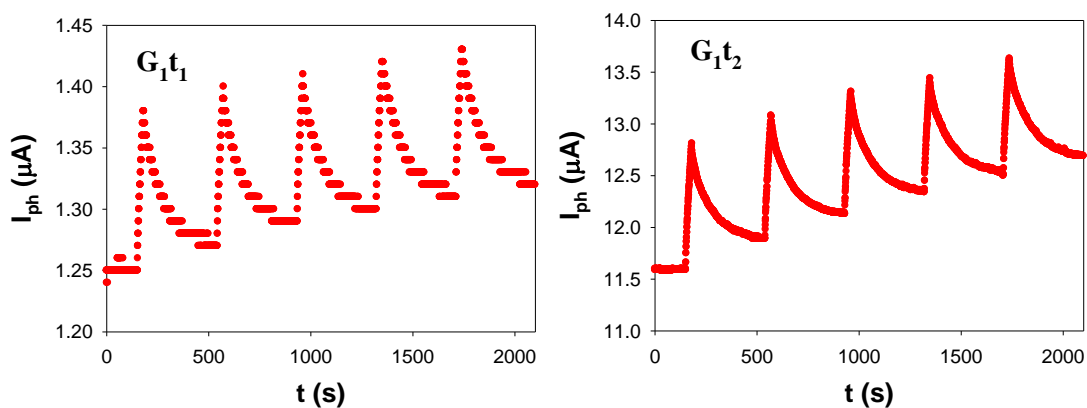
شکل ۴-۱۶ (الف) نمودار I-V در شرایط تاریکی دو نمونه  $G_{1t_1}$  و  $G_{1t_2}$  و (ب) تغییرات مقاومت الکتریکی آنها.

همانگونه که از این نتایج پیداست؛ افزایش زمان بازپخت منجر به بهبود خاصیت رسانندگی الکتریکی نمونه شده و میزان جریان عبوری را به طور قابل توجهی افزایش داده است. بدین ترتیب با



افزایش زمان بازپخت کاهش مقاومت الکتریکی را از  $1/6$  به  $0/17 \text{ M}\Omega$  در نمونه‌های بازپخت شده شاهد هستیم که می‌تواند ناشی از افزایش بلورینگی (افزایش تحرک‌پذیری حامل‌ها) در این لایه‌ها و حضور فاز اضافی  $\text{Cu}_2\text{O}$  علاوه بر فاز  $\text{CuO}$  در این نمونه‌های بازپخت شده باشد.

جهت مطالعه خواص اپتوالکتریکی با استفاده از لامپ LED آبی (بخش ۲-۶)، نمونه‌ها را تحت تابش قرار دادیم به گونه‌ای که در ولتاژ ثابت  $2 \text{ V}$  بعد از هر  $30 \text{ s}$  تابش نور، نمونه‌ها به مدت  $6 \text{ min}$  در تاریکی قرار گرفته تا به حالت پایدار برسند (شکل ۴-۱۷). چنانچه ملاحظه می‌گردد در اثر تابش و جذب نور، حامل‌های بار به اندازه کافی برای برقراری جریان فوتونی ایجاد شده و شاهد جریان قابل توجهی توسط نمونه‌ها می‌باشیم.



شکل ۴-۱۷ نمودار جریان نوری- زمان ( $I_{ph}-t$ ) نمونه‌های بازپخت شده در مدت زمان ۱ و ۲ h تحت تابش نور LED آبی.

نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول ۴-۵ ارائه شده است. این نتایج حاکی از آن است که نمونه  $G1t1$  از حساسیت نوری بیشتری در مقایسه با نمونه  $G1t2$  برخوردار می‌باشد. علت کاهش میزان حساسیت نوری می‌تواند به کوچکتر شدن ابعاد بلورک‌های تشکیل شده در این نمونه و در نتیجه افزایش پراکندگی حامل‌های نوری تولید شده بر اثر جذب نور در ماده باشد.

جدول ۴-۵ نتایج حاصل از نمودار جریان نوری-زمان نمونه‌های بارپخت شده در مدت زمان ۱ و ۲ h.

نمونه	$I_{ph}$ ( $\mu A$ )	S (%)
$G_1t_1$	۰/۱۴	۱۱/۲
$G_2t_2$	۱/۲۴	۱۰/۶

### ۴-۳ بررسی اثر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید

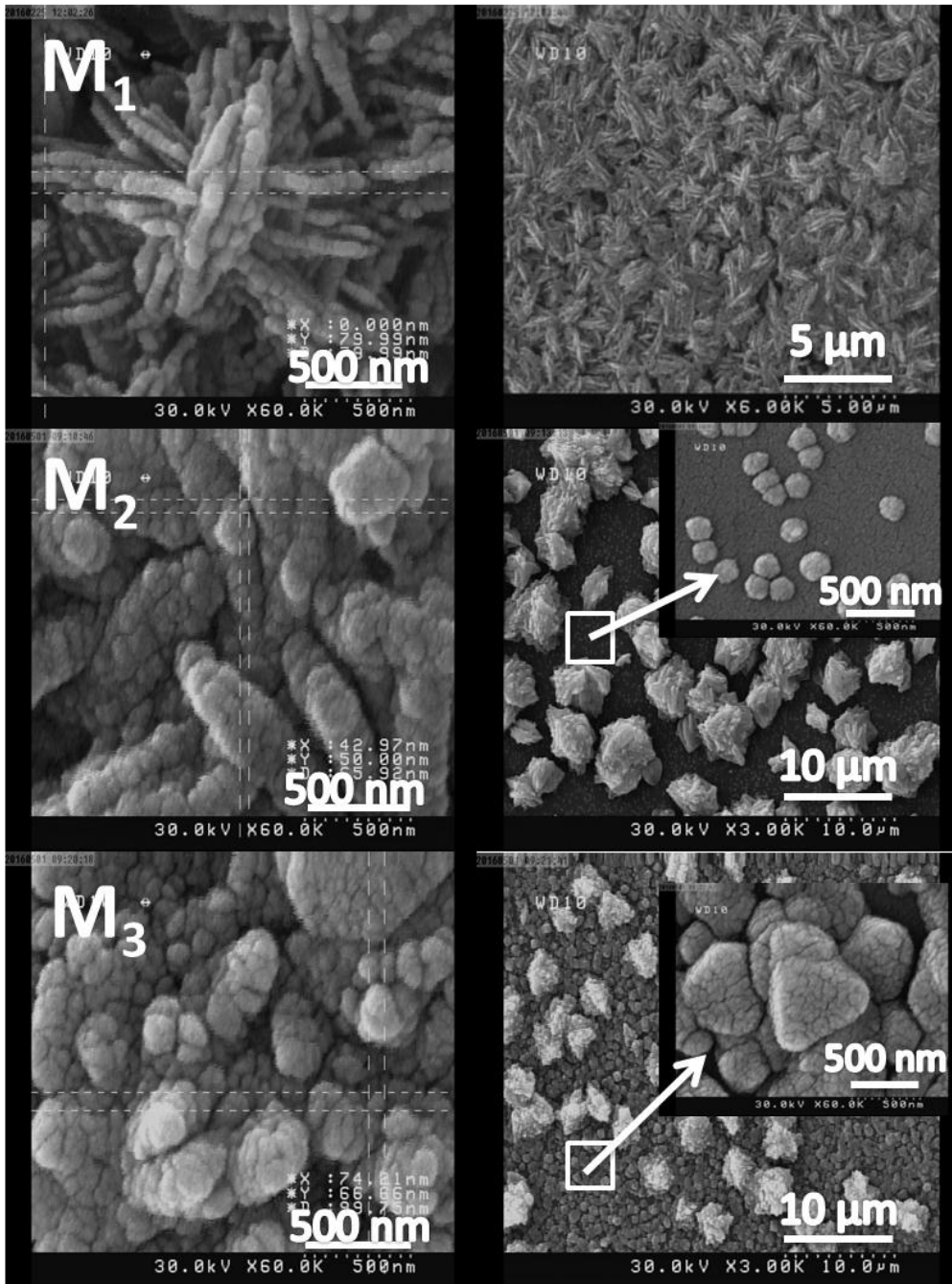
#### مس (CuO)

از آنجایی که غلظت محلول نقش به سزایی در کنترل رشد نانوساختارها دارد یکی از مهمترین پارامترهای قابل بررسی محسوب می‌شود. جهت مطالعه اثر غلظت محلول نمونه‌ها را با محلول‌هایی در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ M و با نام‌های  $M_1$  (همان نمونه  $G_1$ ) و  $M_2$  و  $M_3$  تهیه کردیم. لازم به ذکر است که سایر پارامترهای رشد شامل نوع و مقدار ماده اولیه، مدت زمان و دمای لایه‌نشانی و ... که در بخش ۳-۴ ذکر شده است، ثابت نگه داشته شده‌اند.

#### مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۸ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت در دو مقیاس  $10 \mu m$  و  $500 nm$  و تصویری از سطح زمینه آنها در مقیاس  $500 nm$  نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت محلول اولیه از مقدار  $0.1 M$ ، مورفولوژی لایه‌های تشکیل شده به طور کلی تغییر کرده و از نانوساختارهای رشته مانند با قطر میانگین  $80 nm$  به دانه‌های اکسید مس (CuO) بر روی بستری از دانه‌های نانومتری با اندازه‌هایی حدود  $100 nm$  و یا کمتر از این ماده، تبدیل شده‌اند. تصاویر مربوط به نمونه‌های  $M_1$  و  $M_2$  در مقیاس  $500 nm$ ، قسمتی از سطح نانوگل‌های به دست آمده متشکل از نانوذرات به هم چسبیده را می‌توان مشاهده کرد. علاوه بر آن از تصاویر مشخص می‌شود که با افزایش غلظت محلول از  $0.25$  به  $0.5 M$ ، از تراکم دانه‌ها کاسته شده

است. همچنین از تصاویر ضمیمه مربوط به سطح زمینه لایه‌ها پیداست که تراکم و اندازه نانودانه‌های تشکیل شده با افزایش غلظت افزایش یافته است.

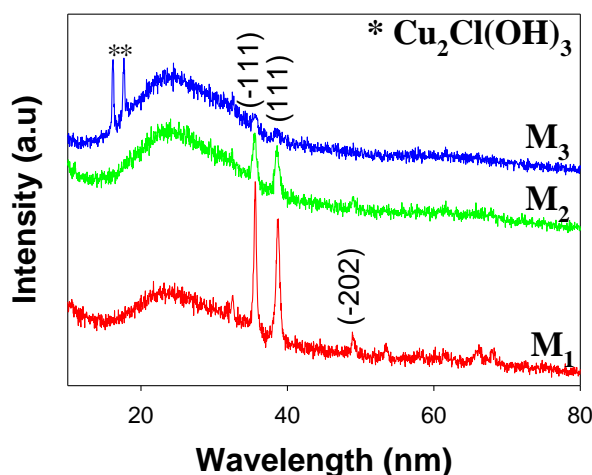


شکل ۴-۱۸ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با محلول‌هایی در غلظت‌های متفاوت ۰/۱، ۰/۲۵، و ۰/۵ M.

## مطالعه خواص ساختاری

در شکل ۴-۱۹ الگوی پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده از محلول‌های با غلظت‌های متفاوت را

نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۹ الگوی پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت.

این الگوها حاکی از آن است که ساختارهای بس‌بلوری اکسید مس (CuO) در این نمونه‌ها دارای ساختار مونوکلینیک با جهت‌گیری ترجیحی  $(-111)$  و  $(111)$  واقع در زوایای  $35/6^\circ$  و  $38/7^\circ$  درجه تشکیل شده‌اند. پارامترهای شبکه مربوط به این ساختار به صورت  $a=4/684$ ،  $b=3/425$ ،  $c=5/129 \text{ \AA}$  و  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ،  $\beta=99/47^\circ$  است. همچنین داده‌ها حاکی از آن است با افزایش غلظت از شدت قله‌های وابسته به فاز اکسید مس (CuO) کاسته شده، به گونه‌ای که نمونه  $M_3$  از بلورینگی بسیار ضعیفی در رابطه با این فاز برخوردار می‌باشد؛ لکن در زوایای  $15/68^\circ$  و  $17/2^\circ$  درجه قله‌هایی وابسته به فاز اضافی آتاکامیت  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  که با علامت \* نشان داده شده‌اند، با ساختار اورترومبیک و پارامترهای شبکه  $a=6/03$ ،  $b=9/122$ ،  $c=6/868$  و  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  در طیف این نمونه مشاهده می‌گردد.

با به کارگیری روابط  $2-3$ ،  $2-4$  و  $2-5$  ابعاد بلورک‌ها، مقدار کرنش‌ها و چگالی دررفتگی‌های وابسته به جهت ترجیحی  $(-111)$  را اندازه‌گیری نمودیم. نتایج مربوط به این محاسبات در جدول ۴-۶ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول اولیه اندازه بلورک‌ها از مقدار  $20/79 \text{ nm}$

در نمونه  $M_1$  با غلظت اولیه  $0.1 M$  به مقدار  $10/47 \text{ nm}$  در نمونه  $M_3$  با غلظت اولیه  $0.5 M$  کاهش یافته است. این امر بیانگر کاهش میزان بلورینگی نمونه‌ها می‌باشد که با افزایش غلظت محلول اولیه اتفاق افتاده است. همچنین از نتایج این جدول ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت محلول، مقدار دررفتگی و کرنش‌های بلوری رو به افزایش گذارده‌اند.

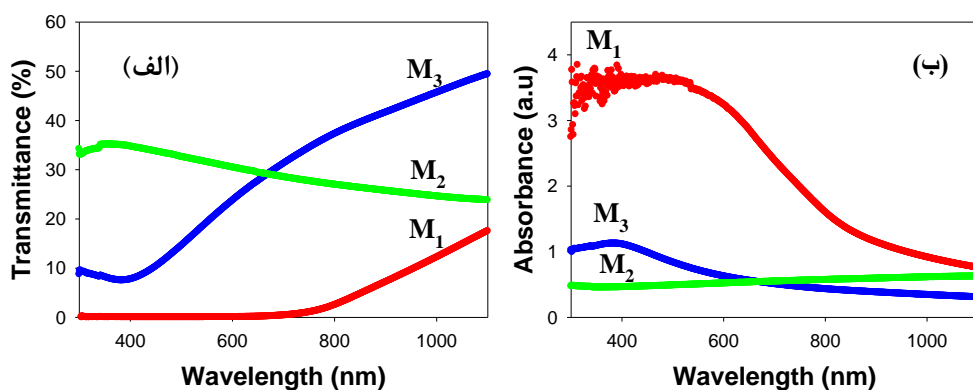
جدول ۴-۶، نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD برای نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های

متفاوت  $0.1$ ،  $0.25$  و  $0.5 M$ .

نمونه	$D \text{ (nm)}$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^2)$
$M_1$	۲۰/۷۹	۲/۶۹	۲/۳۱
$M_2$	۱۳/۸۵	۴/۰۵	۵/۲۱
$M_3$	۱۱/۹۵	۴/۳۵	۶/۹۹

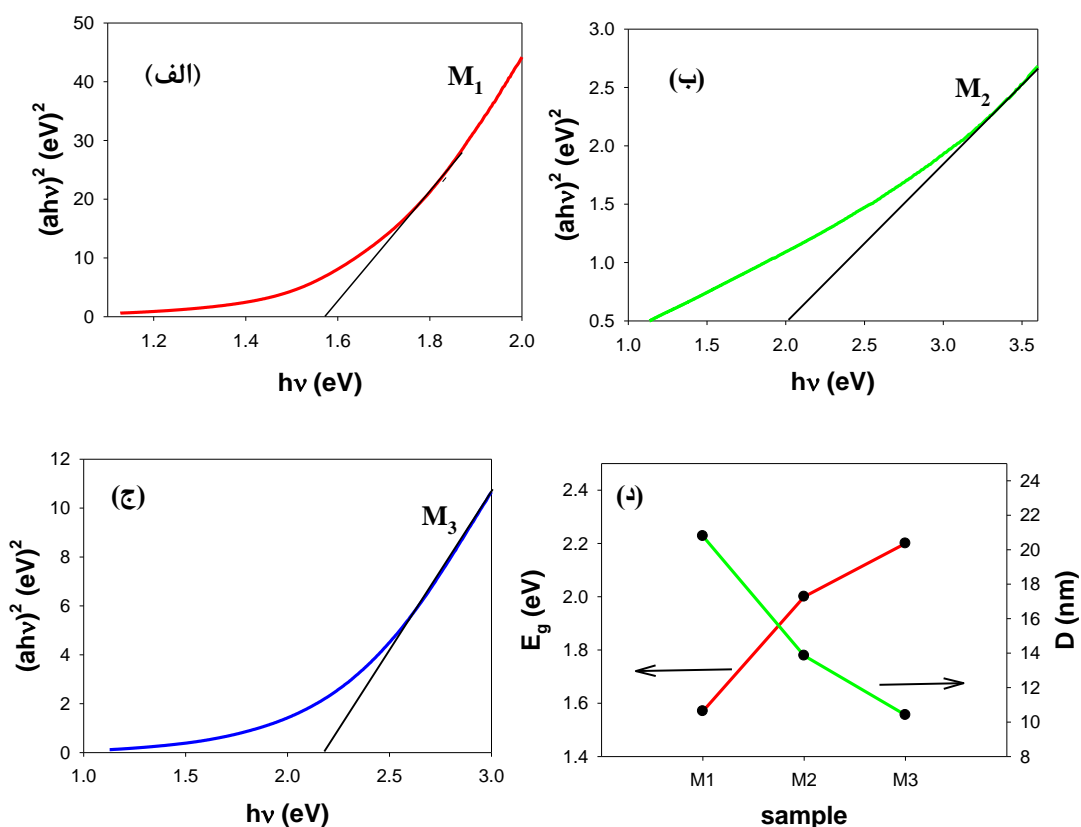
### مطالعه خواص اپتیکی

در شکل ۴-۲۰ (الف) و (ب) نمودار طیف عبوری و جذبی نمونه‌های به دست آمده از محلول‌های اولیه با غلظت‌های متفاوت را می‌توان مشاهده نمود. با ملاحظه این طیف‌ها معلوم می‌گردد که نمونه  $M_1$  با کمترین میزان غلظت محلول اولیه، در نواحی طول موج کمتر از  $700 \text{ nm}$  هیچ عبوری نداشته و به همین دلیل به رنگ سیاه دیده می‌شود. در مقایسه با آن نمونه‌های  $M_2$  و  $M_3$  دارای میزان عبور بیشتری بوده و از این جهت به رنگ خاکستری و شفاف مشاهده می‌گردند. چنانچه از نمودار جذب ملاحظه می‌شود؛ نمونه  $M_1$  از بیشترین میزان جذب اپتیکی در ناحیه طول موجی نور مرئی برخوردار بوده و دو نمونه دیگر جذب کمتری در این ناحیه دارند. علت این تغییرات می‌تواند ناشی از کاهش ابعاد بلورک‌های تشکیل شده در این نمونه‌ها (جدول ۴-۶) با افزایش غلظت محلول اولیه به هنگام سنتز این لایه‌ها باشد. چنانچه انتظار می‌رود با کاهش ابعاد بلورک‌ها پراکندگی فوتون‌های نوری تحت تاثیر مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد.



شکل ۲۰-۴ (الف) و (ب)، نمودار طیف عبوری و جذب نمونه‌های به دست آمده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت.

با استفاده از نمودار جذب نمونه‌ها و رابطه ۲-۶ به ترسیم منحنی  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  پرداخته و محل برونیابی داده‌ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای  $a=0$  تعیین شد و به صورت نمودار شکل ۲۱-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲۱-۴ (الف)، (ب) و (ج) نمودار گاف نواری نمونه‌های تهیه شده از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت، (د) نحوه

تغییرات گاف نواری بر حسب غلظت و ابعاد بلورکی.

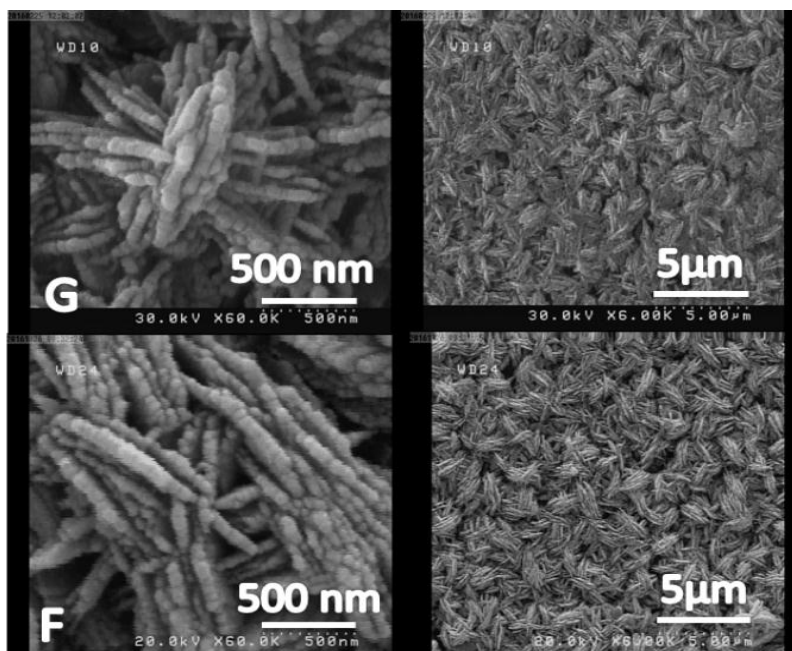
همانگونه که از شکل ۴-۲۱ (د) مشخص است نمونه  $M_1$  با بیشترین ابعاد بلورکی دارای کوچکترین گاف نواری و نمونه  $M_3$  با کوچکترین ابعاد بلورکی از بیشترین گاف نواری برخوردار بوده که متناظر با وقوع پدیده محدودیت کوانتومی می‌باشد.

## ۴-۴ بررسی اثر زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه‌های رشد یافته

### اکسید مس (CuO) در مدت زمان ده دقیقه

با توجه به نمونه‌های سنتز شده در بخش‌های قبلی ملاحظه شد که نمونه  $G_1$  (بخش ۴-۲) از شرایط فیزیکی مناسبتری در مقایسه با دیگر نمونه‌ها برخوردار می‌باشد. لذا بر آن شدیم که شرایط لایه‌نشانی را بر روی زیرلایه FTO نیز به کار گرفته و لایه رسوب‌گذاری شده را مورد بررسی قرار دهیم. این نمونه‌ها در این بخش به ترتیب G و F نام گذاری شده‌اند.

#### مطالعه مورفولوژی سطح

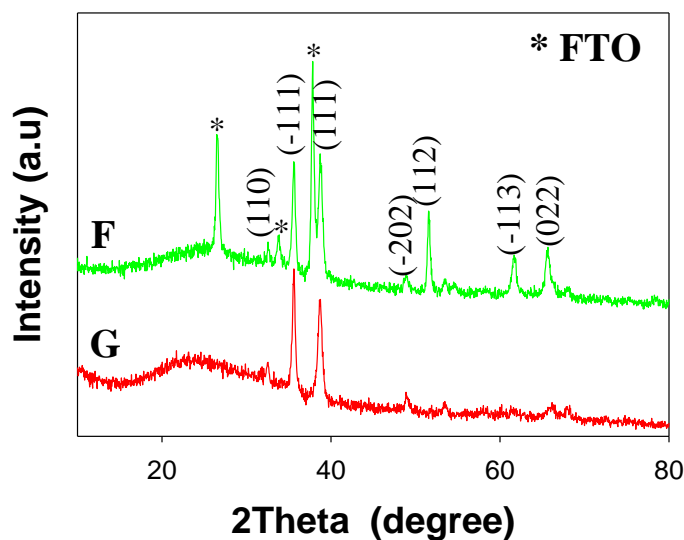


شکل ۴-۲۲ تصاویر FESEM از لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) تهیه شده با زیرلایه‌های شیشه و FTO.

شکل ۴-۲۲ تصاویر FESEM نمونه‌های G و F را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۵ μm نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه نانو ساختارهای رشته مانند و در هم تنیده با قطرهایی در حدود ۱۰۰ nm و یا کمتر ایجاد شده است به طوری که در نمونه G این تنیدگی با تراکم بیشتری دیده می‌شود.

### مطالعه خواص ساختاری

در شکل ۴-۲۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داده شده است. این نتایج نمایانگر ساختارهای بس‌بلوری اکسید مس (CuO) با ساختار یگانه مونوکلینیک و با جهتگیری‌های اصلی (۱۱۱) و (-۱۱۱) واقع در زوایای ۳۵/۶ و ۳۸/۷ درجه می‌باشد. همچنین هر دو نمونه دارای قله‌هایی در زوایای ۵۱/۵، ۶۱/۷ و ۶۵/۶ درجه هستند که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۲)، (-۱۱۳) و (۰۲۲) بوده و از شدت بیشتری در نمونه F برخوردار می‌باشند. در نمونه F قله‌های ظاهر شده اضافی که با علامت \* مشخص شده‌اند مربوط به جهتگیری‌های زیرلایه FTO می‌باشد.



شکل ۴-۲۳ طیف XRD لایه‌های اکسید مس (CuO) تهیه شده با زیرلایه‌های شیشه و FTO.



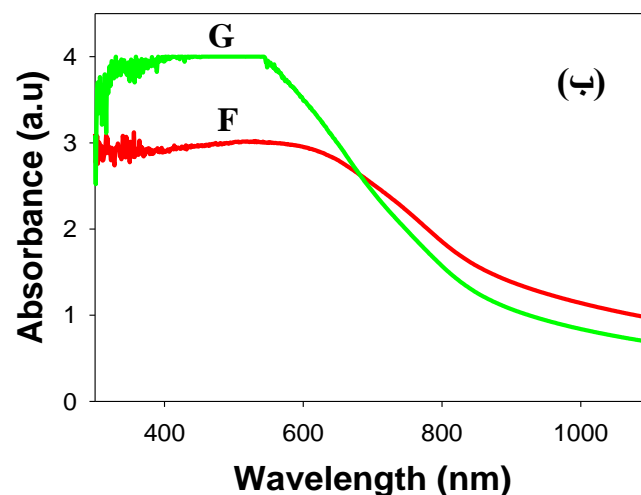
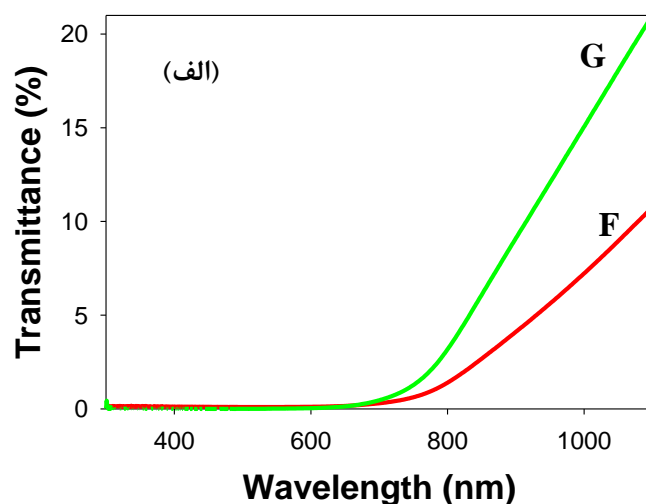
نتایج وابسته به تحلیل این داده‌ها مستخرج از روابط ۲-۳، ۲-۴ و ۲-۵ در جدول ۴-۷ ارائه شده است. همانطور که مشخص است نمونه تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه دارای بیشترین مقدار دررفتگی بلوری و کوچکترین اندازه ابعاد بلورکی می‌باشد.

جدول ۴-۷ مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱-) برای نمونه‌ها نمونه‌های G و F.

نمونه	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} nm^2)$
G	۲۰/۷۹	۲/۶۹	۲/۳۱
F	۲۱/۷۸	۲/۵۷	۲/۱۱

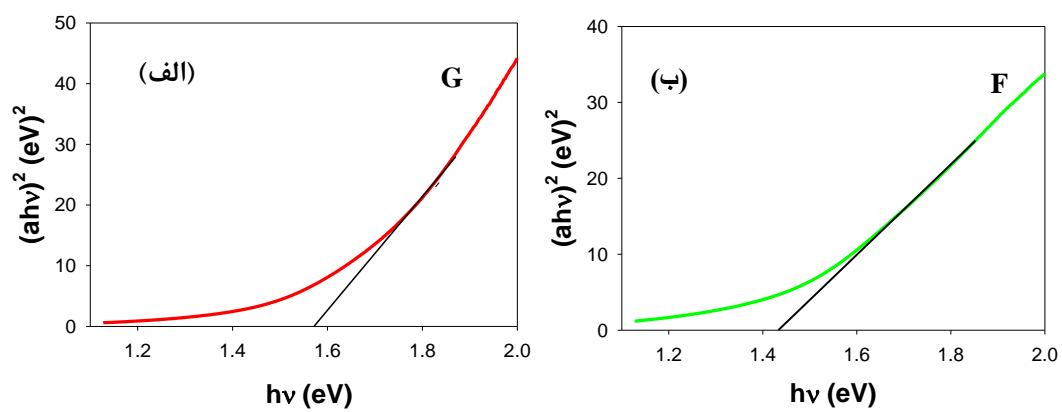
### مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۴ (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبور و جذب نوری لایه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به این طیف‌ها واضح است که هر دو نمونه در نواحی با طول موج کمتر از ۷۰۰ nm عبور بسیار ناچیزی داشته و به همین خاطر لایه‌ها در نور مرئی به رنگ سیاه دیده می‌شوند. همچنین مشاهده می‌شود در ناحیه طول موجی فرورسرخ نمونه G دارای میزان عبور بیشتری نسبت به نمونه F می‌باشد. تفاوت میزان جذب در ناحیه مرئی در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از افزایش میزان پراکندگی فوتون‌ها در نمونه G ناشی از کوچکتر بودن ابعاد بلورک‌ها و در نتیجه ازدیاد فراوانی مرز دانه‌ها در مسیر پرتو نور باشد. اما افزایش میزان جذب و یا کاهش میزان عبور در ناحیه فرورسرخ در نمونه F می‌تواند ناشی از تفاوت تراکم حامل‌های آزاد در این نمونه در مقایسه با نمونه G باشد. چنانچه انتظار می‌رود هر چه تراکم حامل‌ها در یک نمونه بیشتر باشد وقوع جذب بر اثر نوسانات پلاسمایی بیشتر خواهد بود.



شکل ۴-۲۴ (الف) و (ب) طیف عبور و جذب اپتیکی لایه‌های اکسید مس (CuO) مورد بررسی.

با استفاده از داده‌های طیف جذبی نمونه‌ها و به کارگیری رابطه ۲-۶ نمودار  $(ah\nu)^2$  را بر حسب  $h\nu$  رسم کرده و برون‌یابی داده‌های مربوطه در گستره خطی با محور افقی به ازای  $a=0$  انجام گرفت (شکل ۴-۲۵). بررسی‌ها حاکی از آن است که نمونه با G که دارای ابعاد بلورکی کوچکتری است، گاف نواری بزرگتری نسبت به نمونه F دارد، به گونه‌ای که گاف نواری برای نمونه G مقدار  $1.57 \text{ eV}$  و برای نمونه F در حدود  $1.43 \text{ eV}$  می‌باشد. این تغییرات می‌تواند متأثر از وقوع پدیده محدودیت کوانتومی در این نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۲۵ (الف) و (ب) نمودار گاف نواری نمونه‌های G و F.



پیشگیری

در این پایان‌نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و اپتوالکتریکی نمونه‌های اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی پرداخته شده است. در این پژوهش کمیت‌های متفاوتی از جمله اثر زمان لایه‌نشانی، بازپخت، تغییر غلظت محلول اولیه و زیرلایه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج به دست آمده از هر کدام از کمیات ذکر شده به شرح زیر می‌باشد.

## بخش ۲-۴: مطالعه اثر زمان لایه‌نشانی

### بخش ۱-۲-۴: مطالعه نمونه‌های تازه رشد یافته

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی در بازه‌های زمانی متفاوت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min لایه‌نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان‌دهنده تشکیل رشته‌های در هم تنیده و وابستگی مورفولوژی سطح نمونه‌ها به تغییرات زمان لایه‌نشانی بوده به گونه‌ای که با افزایش زمان لایه‌نشانی درهم تنیدگی نمونه‌ها افزایش یافته است. همچنین دریافتیم با افزایش زمان لایه‌نشانی ضخامت لایه‌ها و قطر نانو رشته‌ها رو به کاهش گذارده‌اند. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس‌بلوری در راستای ترجیحی (۱۱۱) و (۱۱۱-) می‌باشد، همچنین هیچ عبوری از لایه‌ها در ناحیه نور مرئی مشاهده نشده و بیشترین عبور به ازای بزرگترین طول موج مورد مطالعه مربوط به نمونه با بیشترین زمان لایه‌نشانی ( $G_3$ ) است که دارای کمترین ضخامت می‌باشد. تحلیل داده‌های جذب اپتیکی نمونه‌ها نشانگر آن است که گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها در بازه ۱/۵۷-۱/۷۰ eV بوده و نمونه با کمترین زمان لایه‌نشانی، کوچکترین گاف نواری را دارا می‌باشد. همچنین نتایج بدست آمده حاکی

از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها متأثر از وقوع پدیده محدودیت کوانتومی است که به طور معکوس با ابعاد بلورک‌ها بستگی دارد.

#### بخش ۴-۲ بازپخت

#### بخش ۴-۲-۲ الف: بررسی اثر بازپخت

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) که در بازه‌های زمانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min لایه‌نشانی شده بودند را در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  در محیطی حاوی گاز آرگون و در مدت زمان ۱ h بازپخت داده شدند. تصاویر FESEM نمایانگر نانوساختارهای رشته‌مانند و در هم تنیده می‌باشد که در اثر عمل بازپخت از قطر آنها کاسته شده است. طیف XRD نمونه‌ها حاکی از وجود فاز جدید  $\text{Cu}_2\text{O}$  در نمونه‌های بازپختی بوده و ابعاد بلورکی نمونه‌ها برای دو نمونه  $G_1T$  و  $G_2T$  کاهش یافته؛ در حالی که برای نمونه  $G_3T$  این مقدار افزایش پیدا کرده است. روند تغییرات گاف نواری نمونه‌ها با توجه به تغییرات ابعاد بلورکی نمونه‌ها با وقوع پدیده محدودیت کوانتومی مطابقت دارد. علاوه بر آن از بررسی‌های الکتریکی و فوتورسانایی لایه‌ها مشخص شد که پس از بازپخت نمونه‌ها، شاهد ظاهر شدن عبور جریان الکتریکی در شرایط تاریکی و همچنین اثر فوتورسانش در شرایط تابش لامپ LED آبی هستیم.

#### بخش ۴-۲-۲ ب: بررسی اثر زمان بازپخت

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده در زمان لایه‌نشانی ۱۰ min را درون کوره و در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و در زمان‌های ۱ و ۲ h در محیطی حاوی گاز بی اثر آرگون تحت بازپخت قرار گرفتند. تصاویر FESEM لایه‌ها، نشان‌دهنده شکل‌گیری نانو رشته‌های درهم‌تنیده برای هر سه نمونه می‌باشد. طیف پراش نمونه‌ها بیانگر ایجاد فاز جدید  $\text{Cu}_2\text{O}$  در نمونه‌های بازپخت داده شده می‌باشد که با افزایش زمان بازپخت، شدت مربوط به این فاز افزایش یافته است. بررسی‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که بازپخت و افزایش زمان آن سبب افزایش گاف نواری نمونه‌ها شده است، این امر می‌تواند متأثر از وقوع پدیده محدودیت کوانتومی که وابسته به اندازه ابعاد بلورکی است باشد.

همچنین از مطالعات الکتريکی و فوتورسانایی انجام گرفته مشاهده شد پس از بازپخت شاهد ظهور جريان الکتريکی در شرايط تاریکی هستيم و همچنين اثر فوتورسانش بوديم به گونه‌ای که با افزایش زمان بازپخت، جريان الکتريکی افزایش و حساسیت نمونه‌ها کاهش پیدا کرد.

#### بخش ۳-۴: بررسی اثر غلظت محلول

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی با محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ M تهیه شدند. تصاویر FESEM نشان‌دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه‌ها به تغییرات غلظت محلول اولیه بوده به گونه‌ای که با افزایش غلظت محلول سطح لایه‌ها به مرور به سوی شکل‌گیری نانو گل‌ها و نانودانه‌ها با تراکم و ابعاد ریزتر روی آورده‌اند. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بسببوری اکسید مس (CuO) در راستای ترجیحی (۱۱۱-) و تشکیل فاز  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  در نمونه با بیشترین غلظت می‌باشد. از بررسی‌های ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها دریافتیم که تغییرات گاف نواری نمونه‌ها با تغییرات ابعاد بلورک‌ها سازگار بوده و نشانگر وقوع اثر محدودین کوانتومی می‌باشد.

#### بخش ۴-۴: بررسی اثر زیرلایه

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO لایه‌نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان‌دهنده ساختارهای رشته‌ای در هم تنیده برای هر دو نمونه، علیرغم زیرلایه‌های متفاوت می‌باشد. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بسببوری اکسید مس (CuO) در راستای ترجیحی (۱۱۱-) با ساختار مونوکلینیک می‌باشد. با توجه به بررسی‌های اپتیکی مشاهده می‌شود وجود لایه فصل مشترک FTO باعث افزایش اندازه بلورک‌ها و کاهش گاف نواری از مقدار ۱/۵۷ به ۱/۴۳ eV در این نمونه‌ها شده است. این تغییرات با امکان وقوع پدیده محدودیت کوانتومی در تطابق است.



# پیشهادات

## پیشنهادات:

نتایج حاصل از آزمایشات انجام گرفته سبب شد تا به فکر راهکارها و ایده‌های جدیدی پیرامون موضوع این تحقیق برآییم، که تعدادی از این نظرات به صورت پیشنهاد، برای کارهای آینده در زیر مطرح شده‌اند:

- ۱- تهیه نمونه در سایر بازه‌های زمانی.
- ۲- مطالعه نمونه‌ها در شرایط بازپخت متفاوت با تغییر دما، محیط گازی، و شار گاز حامل.
- ۳- تهیه نمونه از محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت.
- ۴- تهیه نمونه بر روی زیرلایه‌های متفاوت نظیر سیلیکون، کوارتز و غیره.
- ۵- مطالعه خواص فیزیکی نمونه‌ها به منظور کاربرد در زمینه‌هایی مانند حسگر گازی، و سلول‌های خورشیدی.

مراجع

## مراجع:

1. C. Buzea, I.I. Pacheco, and K. Robbie, (2007) "Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity". *Biointerphases*, **2**(4)p: **MR17-MR71**.
2. K.E. Drexler, (1992) *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computatin*. New York: John Wiley & Sons.
3. J. Gribbin, and M. Gribbin, (1997) *Richard Feynman: A life in science*. New York: Dutton, p: **170**.
4. H.W. Kroto, (1985) "C 60: buckminsterfullerene", *Nature*, **318** p:**162-163**.
5. W.W. Adams, and R.H. Baughman, (2005) "Richard E. Smalley (1943-2005)". *Science*, **310**(5756) p: **1916-1916**.
6. M. Willander, K. Khun, and Z.H. Ibupoto, (2014) "Metal oxide nanosensors using polymeric membranes, enzymes and antibody receptors as ion and molecular recognition elements", *Sensors*, **14**(5) p: **8605-8632**.
7. J. Huang, and Q. Wan, (2009) "Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures", *Sensors*, **9**(12) p: **9903-9924**.
8. T. Guo, M. S. Yao, Y. H. Lin and C. W. Nan, (2015) "A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures", *CrystEngComm*, **17**(19) p: **3551-3585**.
9. S. Rehman, , A. Mumtaz, and S. Hasanain, (2011) "Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, **13**(6) p: **2497-2507**.
10. K. Borgohain, and S. Mahamuni, (2002) "Formation of single-phase CuO quantum particles", *Journal of materials research*, **17**(05) p: **1220-1223**.
11. A. Bello, D. D. Arhin, K. Makgopa, M. Fabiane and N. Manyala, (2014) "Surfactant assisted synthesis of copper oxide (CuO) leaf-like nanostructures for electrochemical applications", *American Journal of Materials Science*, **4**(2) p: **64-73**.
12. C. Ramanathan, S. Subramanian, and R. Valantina, (2015) "Structural and Electronic Properties of CuO, CuO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O Nanoclusters—a DFT Approach". *Materials Science*, **21**(2) p: **173-178**.
13. T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist and A. P. Ramirez, (2008) "Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC", *Nature materials*, **7**(4) p: **291-294**.

14. B. Yang, T. R. Thurston, J. M. Tranquada and G. Shirane, (1989) “Magnetic neutron scattering study of single-crystal cupric oxide”. *Physical Review B*, **39**(7) p: **4343-4349**.
15. S. Asbrink, and L. J. Norrby, (1970) “A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional E.s.d.s”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **26**(1) p: **8-15**.
16. P.M.Grant, (2008) “Electronic properties of rocksalt copper monoxide: a proxy structure for high temperature superconductivity”, *Journal of Physics: Conference Series*, **129**.
17. W. Siemons, G. Koster, Dave, H. A. Blank and R. H. Hammond, (2009) “Tetragonal CuO: End member of the 3 d transition metal monoxides”, *Physical Review B*, **79**(19).
18. X. Zhao, P. Wang, Z. Yan, N. Ren, (2015) “Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays”. *Optical Materials*, **42** p: **544–547**.
19. A. P. Moura, L.S. Cavalcante b, J.C. Szancoski , D.G. Stroppa, E.C. Paris, A.J. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo, (2010) “Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants”, *Advanced Powder Technology*, **21** p: **197–202**
20. S. Anandan, X. Wen, and S. Yang, (2005) “Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells”. *Materials Chemistry and Physics*, **93**(1) p: **35-40**.
21. V. Ramya, K. Neyvasagam, R. Chandramohan, S. Valanarasu, A. M. Benial, (2015) “Studies on chemical bath deposited CuO thin films for solar cells application”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**(11) p: **8489-8496**.
22. N. Saadaldin, M. Alsloum, and N. Hussain, (2015) “Preparing of Copper Oxides Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) for Using in Environmental Application”. *Energy Procedia*, **74** p: **1459-1465**.
23. S. H. Kazemia and K. Khajeh, (2011) “Electrochemical Studies of a Novel Biosensor Based on the CuO Nanoparticles Coated with Horseradish Peroxidase to Determine the Concentration of Phenolic Compounds”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **8** p:**S152-S160**.
24. A. Ate, H. Zhu, X. Quan, H. Cai, X. Wang and Zh, Tang, (2014) “Ultrahigh responsivity UV/IR photodetectors based on pure CuO nanowires”, *AIP Conference Proceedings*, **1586** p:**92-96**.

25. S. Wang, C. H. Hsiao, S. J. Changa, K. T. Lam, K. H. Wen, S. C. Hung, S. J. Young and B. R. Huang, (2011) "A CuO nanowire infrared photodetector", *Sensors and Actuators A: Physical*, **171**(2) p: **207-211**.
26. L. B. Luo, X. H. Wang, Ch. Xie, Zh. J. Li, R. Lu, X. B. Yang and J. Lu, (2014), One-dimensional CuO nanowire: synthesis, electrical, and optoelectronic devices application. *Nanoscale research letters*, **9**(1) p: **1-8**.
27. S. K. Shinde, D. P. Dubal, G. S. Ghodake, V. J. Fulari, (2015), "Hierarchical 3D-flower-like CuO nanostructure on copper foil for supercapacitors", *RSC Advances*, **5**(6) p: **4443-4447**.
28. A. Tadjarodi, O. Akhavan, and K. Bijanzad, (2015) "Photocatalytic activity of CuO nanoparticles incorporated in mesoporous structure prepared from bis (2-aminonicotinato) copper (II) microflakes", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**(11) p: **3634-3642**.
29. J. Liu, J. Jin, Zh. Deng, S. Z. Huang, Z. Y. Hu, L. Wang, Ch. Wang, L. H. Chen, Y. Li, G. V. Tendeloo, B. L. Su, (2012) "Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property", *Journal of Colloid and Interface Science*, **384** p: **1-9**.
30. D. P. Dubal, D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, V. S. Jamdade, C. D. Lokhande, (2010) "Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application, *Journal of Alloys and Compounds*, **492**(1) p: **26-30**.
31. H. Oh, H. Ryu, and W. J. Lee, (2015) "Effects of copper precursor concentration on the growth of cupric oxide nanorods for photoelectrode using a modified chemical bath deposition method", *Journal of Alloys and Compounds*, **620** p: **55-59**.
32. G. K. Dalapati, A. Das, A. Kushwaha, N. R. Bansal, V. Suresh, S. Dinda, S. Chattopadhyay, (2016) "Copper oxide nano-particles film on glass by using sputter and chemical bath deposition technique", *Advanced Materials Letters*, **7**(8) p: **600-603**.
- ۳۳- م. کرباسی، (۱۳۸۸) میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.
۳۴. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری، (۱۳۸۹)، اصول و کاربرد میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز- ابزار شناسایی دنیای نانو، ویرایش دوم، چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران.
35. C. Suryanarayana and M. G. Norton, (1998) "X-Ray Diffraction: A Practical Approach", New York, Plenum press.

36. D. Gopalakrishna , K. Vijayalakshmi ,C. Ravidhas, (2013) “Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications”, *J Mater Sci: Mater Electron*, **24** p: **1004–1011**.

37. P. Mallick, S. Sahu, (2012) “Structure Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route”, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2**(3) p: **71-74**.

38. M. Fox, (2001) “**Optical Properties of Solids**”, Oxford University Press, New York.

39. K. M. Chahrour, N. M. Ahmeda, M.R. Hashima, N. G. Elfadill, M. Bououdina, (2016) “Self-assembly of aligned CuO nanorod arrays using nanoporous anodic alumina template by electrodeposition on Si substrate for IR photodetectors”, *Sensors and Actuators A*, **239** p: **209–219**.

۴۰. ر. افولی، فیزیک و فناوری لایه‌های نازک، (۱۳۸۹)، چاپ اول، تهران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین

طوسی

41. C. D. Lokhnde, (1991) “Chemical deposition of metal calcogenide thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, **27** p: **1-43**

۴۲. ک. جمشیدی قلعه، ز. سلطان زاده و ت. توحیدی، (۱۳۹۲)، تهیه و بررسی خواص لایه‌های نانوساختاری سولفید

مس و مشاهده رفتار فیلتری آنها، مقاله نامه سومین همایش ملی مهندسی اپتیک و لیزر ایران، ۵۲۰-۵۲۴.

43. F. Bayansal, H.A. Cetinkara, S. Kahraman, H.M. Cakmak, H.S. Guder, (2012) “Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: plate-like, needle-like and network-like architectures”, *Ceramics International*, **38**(3) p: **1859-1866**.

44. F. Bayansal, S. Kahraman, G. Cankaya, H.A. Cetinkara, H.S. Güder, H.M. Cakmak, (2011) “Growth of homogenous CuO nano-structured thin films by a simple solution method”, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** p: **2094–2098**.

45. S. Çetinkaya, H. A. Çetinkara, F. Bayansal, and S. Kahraman, (2013) “Growth and Characterization of CuO Nanostructures on Si for the Fabrication of CuO/p-Si Schottky Diodes”, *The Scientific World Journal*, **2013**.

## **Abstract**

In this research, we studied the surface morphology, structural, optical, electrical and opto-electrical properties (photoconductivity effect) of copper oxide (CuO) nanostructure thin films prepared on glass and FTO substrates by chemical bath deposition method. For samples characterizations the field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis. spectroscopy, current-voltage (I-V) characterization were used.

For preparation of CuO thin films, a mixed solution of copper (II) chloride dehydrate ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), aqueous ammonia together with double distilled water were used. In this study the variable parameters are: the deposition time and annealing, time duration and annealing temperature (section 4.2), precursor concentration (section 4.3) and finally the kind of substrate (glass and FTO) (section 4.4).

Depending on the growth conditions, the FESEM images of the samples indicated the formation of various nano-structures including nano-strings and nano grains on the surface of the layers. The X-ray diffraction patterns show the formation of monoclinic phase in the polycrystalline structure preferentially in (-111) direction for all samples and formation of additional phases including  $\text{Cu}_2\text{O}$  and atacamite ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) in annealed conditions and high concentration precursors, respectively. We also found that the annealing process can improve the electrical and opto-electrical properties (photoconduction effect) of the samples compared to as-grown ones.

**Keywords:** Copper oxide, chemical bath deposition (CBD), thin film, nanostructures, surface morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, photoconductivity properties.





**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics and Nuclear Engineering**

**M.Sc. Thesis in Nano Physics**

**Synthesis and Study on optoelectronic properties  
of copper oxide nanostructure thin films**

**By  
Safieh Naghdi Jirkol**

**Supervisor:  
Dr. Hossein Eshghi**

**February 2017**