

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

## سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

مریم بیگی نژاد

استاد راهنما :

دکتر محمد باقر رحمانی

شهریور ۱۳۹۶

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مریم بیگی نژاد

تحت عنوان:

سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO

در تاریخ ..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد  
مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به مقدس ترین واژه یاد لغت نامه دلم:

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان پر فروغ مادرم

به نشانه لطف الهی در زندگیم، همسر

و به مهربان ترین همراه همیشگی ام، خواهرم.

## تقدیر و تشکر:

هم اکنون که به لطف و توفیق الهی، نگارش این تحقیق را به پایان رسانیدم بر خود لازم می دانم از

زحمات و تلاش های تمامی کسانی که در انجام این پژوهش مرایاری نمودند سپاس گذاری نمایم.

ابتدا از استاد بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که در تمامی مراحل کار با صبر و حوصله زمیند انجام

تحقیق اینجانب را فرام نمودند تشکر می کنم.

و در نهایت از زحمات تمام کسانی که در راه کسب دانش مرایاری نمودند کمال تشکر را دارم.

## تعهد نامه

اینجانب مریم بیگی نژاد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانو ساختار NiO تحت راهنمایی دکتر محمد باقر رحمانی متعهد می شوم .

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

تاریخ:

امضای دانشجو

## مالکیت نتایج و حق نشر

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

**چکیده:** در این پایان نامه‌ی تجربی به مطالعه‌ی ریخت شناسی، ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتروکرومیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل سنتز شده با روش‌های اسپری پیرولیز و هیدروترمال پرداخته شده است. نمونه‌های سنتز شده با روش‌های میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو X (XRD)، طیف سنجی UV-Vis، طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) مشخصه‌یابی شدند. اثرات استفاده از دو نمک مختلف نیکل بعنوان پیش ماده، بررسی اثر غلظت‌های مختلف محلول اولیه و مطالعه‌ی اثر آلاینش Cu بر رشد لایه‌های نازک NiO به روش اسپری پیرولیز مطالعه گردید. الگوی XRD نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل ساختار بلوری مکعبی برای نمونه‌های NiO تهیه شده با استفاده از دو نمک مختلف نیکل می‌باشد. همچنین تحلیل الگوی XRD لایه‌های نازک NiO تهیه شده در غلظت‌های مختلف محلول اولیه رشد در فاز شش گوشه را نشان داد. گاف نواری محاسبه شده نمونه‌ها با افزایش غلظت محلول از ۳/۲۳ به ۳/۱۸ eV کاهش یافت. تصاویر FESEM نشان داد که در این مورد اندازه دانه‌ها نیز با افزایش غلظت محلول از ۱۶ به ۲۳ nm افزایش یافت. تحلیل الگوی XRD لایه‌های نازک NiO آلاینش یافته با Cu تشکیل ساختار بلوری شش گوشه را نشان داد. در این مورد، گاف نواری با افزایش غلظت مس از ۳/۶۲ به ۳/۶۲ eV و اندازه دانه‌ها از ۱۸ به ۹ nm کاهش یافت. تصویر FESEM مربوط به لایه‌ی نازک اکسید نیکل بدون آلاینش نشان‌دهنده‌ی کلوخه‌ای شدن دانه‌ها است. هرچند لایه‌های نازک NiO آلاینش یافته با Cu ریخت‌شناسی سطحی را نشان می‌دهد که با دانه‌هایی با تراکم زیاد پوشش داده شده است. اثر زمان فرایند هیدروترمال، به عنوان یک پارامتر تاثیر گذار برای نمونه‌های تهیه شده با این روش مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FESEM مربوط به لایه‌های نازک تهیه شده به روش هیدروترمال تشکیل کره‌هایی با قطر میانگین ۱ μm را نشان داد که سطح آن‌ها با نانو الیاف به هم بافته با قطری در محدوده ۱۵-۴۰ nm پوشیده شده است. آنالیز الگوی

XRD این نمونه‌ها تشکیل فاز شش گوشه را نشان داد. همچنین لایه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال از خود خاصیت الکتروکرومیک نشان دادند. طیف عبور و فوتولومینسانس نمونه‌ها مورد ثبت و آنالیز قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** اکسید نیکل، NiO، لایه نازک، اسپری پایرولیز، هیدروترمال



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ✓ بیگی نژاد، مریم؛ رحمانی، محمد باقر، « بررسی اثر نمک های مختلف نیکل به عنوان پیش ماده بر ویژگی های لایه های نازک NiO»، چهارمین کنفرانس رشد بلور ایران، ۶ خرداد ماه ۱۳۹۵، دانشگاه ملایر.
- ✓ بیگی نژاد، مریم؛ رحمانی، محمد باقر، (۱۳۹۵)، « بررسی اثر غلظت محلول بر ویژگی های ساختاری و نوری لایه های نازک NiO»، بیست و چهارمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۶ و ۷ خرداد ماه، (دانشگاه صنعتی شاهرود).

## فهرست

### فصل اول - معرفی اکسید نیکل..... ۱

۱-۱ مقدمه ..... ۲

۲-۱ نیکل ..... ۲

۳-۱ اکسید نیکل (NiO) ..... ۳

۴-۱ ساختار بلوری اکسید نیکل ..... ۴

۵-۱ کاربرد لایه‌های نازک NiO ..... ۵

۶-۱ کاربرد الکتروکرومیک لایه‌های نازک NiO ..... ۵

۷-۱ جمع بندی ..... ۶

### فصل دوم: مروری بر کارهای انجام شده..... ۹

۱-۲ مقدمه ..... ۱۰

۲-۲ مطالعه نمک‌های مختلف نیکل ..... ۱۰

۳-۲ مطالعه اثر غلظت‌های مختلف محلول اولیه ..... ۱۴

۴-۲ بررسی اثر غلظت ناخالصی Cu بر روی لایه‌های نازک NiO ..... ۱۷

۵-۲ بررسی اثر آلیش Li بر روی ویژگی‌های لایه‌های نازک NiO ..... ۲۱

۶-۲ سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک NiO به روش هیدروترمال ..... ۲۳

۷-۲ بررسی طیف فوتولومینسانس و خاصیت الکتروکرومیک لایه‌های نازک NiO ..... ۲۴

۸-۲ جمع بندی: ..... ۲۸

## فصل سوم: معرفی دستگاه‌ها و مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک

NiO.....۳۱

۱-۳ مقدمه ..... ۳۲

۲-۳ روش‌های سنتز و رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل ..... ۳۲

۱-۲-۳ روش اسپری پایرولیزیز ..... ۳۳

۲-۲-۳ روش هیدروترمال ..... ۳۵

۳-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۳۶

۴-۳ پراش پرتو X (XRD) ..... ۳۷

۵-۳ طیف نگاری مرئی و فرابنفش ..... ۴۰

۶-۳ ولتامتری چرخه‌ای (CV) ..... ۴۱

۷-۳ فوتولومینسانس (PL) ..... ۴۲

۸-۳ آماده سازی زیر لایه ..... ۴۴

۹-۳ جمع بندی ..... ۴۴

## فصل چهارم: مشخصه یابی لایه‌های نازک سنتز شده..... ۴۵

۱-۴ مقدمه ..... ۴۶

۲-۴ مشخصه یابی لایه‌های نازک NiO تهیه شده با نمک‌های مختلف نیکل ..... ۴۶

۱-۲-۴ تهیه نمونه‌ها ..... ۴۶

۲-۲-۴ مطالعه‌ی خواص ساختاری ..... ۴۷

۳-۲-۴ بررسی خواص نوری ..... ۴۹

- ۳-۴ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک NiO تهیه شده به روش اسپری با غلظت‌های مختلف  
پیش ماده ..... ۵۰
- ۳-۴-۱ تهیه نمونه‌ها ..... ۵۰
- ۳-۴-۲ مطالعه مورفولوژی ..... ۵۱
- ۳-۴-۳ مطالعه‌ی خواص ساختاری ..... ۵۲
- ۳-۴-۴ بررسی خواص نوری ..... ۵۴
- ۳-۴-۵ فوتولومینسانس ..... ۵۳
- ۴-۴ بررسی اثر آرایش Cu با روش اسپری پایرولیز ..... ۵۷
- ۴-۴-۱ تهیه نمونه‌ها ..... ۵۷
- ۴-۴-۲ مطالعه‌ی مورفولوژی سطح ..... ۵۸
- ۴-۴-۳ مطالعه‌ی خواص ساختاری ..... ۵۸
- ۴-۴-۴ مطالعه‌ی خواص نوری ..... ۶۱
- ۴-۴-۵ فوتولومینسانس ..... ۶۳
- ۴-۴-۶ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک تهیه شده به روش هیدروترمال ..... ۶۴
- ۴-۴-۱ سنتز نانو ساختارهای NiO به روش هیدروترمال ..... ۶۴
- ۴-۴-۲ لایه نشانی FTO به روش اسپری پایرولیز ..... ۶۴
- ۴-۴-۳ تهیه نمونه‌ها به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه FTO ..... ۶۵
- ۴-۴-۴ تهیه‌ی محلول جهت تهیه‌ی نمونه‌ها ..... ۶۵
- ۴-۴-۵ مطالعه‌ی مورفولوژی سطح ..... ۶۶

۶۷	مطالعه‌ی خواص ساختاری.....
۷۰	۱-۷-۴ مطالعه‌ی خواص نوری.....
۷۱	۲-۷-۴ مطالعه‌ی خاصیت فوتولومینسانس.....
	۳-۷-۴ مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک نمونه‌های HNE18 و
۷۲	HNE23 با استفاده از منحنی CV.....
73	۴-۷-۴ (الف) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک نمونه HNE23.....
۷۴	۸-۴ مطالعه‌ی خواص اپتیکی نمونه HNE23 با استفاده از طیف عبور اپتیکی.....
۷۶	۹-۴ جمع بندی.....
۷۷	فصل پنجم: نتیجه گیری.....
۸۰	۱-۵ پیشنهادات.....

## فهرست تصاویر

۴	شکل (۱-۱): سلول واحد اکسید نیکل.....
	شکل (۱-۲): طیف XRD لایه های NiO رشد داده شده با پیش ماده‌های متفاوت (a) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
	با غلظت M ۰/۱، (b) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با غلظت M ۰/۱، (c) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ با غلظت M ۰/۳ (d)
	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با غلظت M ۰/۳ (e) $Ni(OH)_2 \cdot 6H_2O$ با غلظت M ۰/۳ (f) $NiSO_4 \cdot 4H_2O$
۱۱	غلظت M ۰/۳.....
۱۲	شکل (۲-۲): تصاویر SEM مربوط به لایه‌های رشد داده شده با پیش ماده‌های مختلف نیکل.....
۳۶	شکل ۱-۳: طرحی از فرآیند هیدروترمال [۳۰].....
۳۷	شکل (۲-۳): دستگاه میکروسکوپ اثر میدانی مدل FESEM Mira 3-XMU.....

شکل (۳-۳):: (الف) تصویر از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS استفاده شده در این پایان نامه و (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها. .... ۳۹

شکل (۴-۱): الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های SSC و SSN به ترتیب با پیش ماده‌های (الف) کلریدنیکل و (ب) نیترات نیکل شش آب. .... ۴۸۴۸

شکل (۴-۲): الگوی پراش XRD مربوط به نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف NiO تهیه شده با محلول اولیه در غلظت‌های ۰/۵ M، ۰/۱ M و ۰/۳ M. .... ۵۵

## فصل اول - معرفی اکسید نیکل

## ۱-۱ مقدمه

به لایه‌هایی که ضخامتی بین ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ °A آنگستروم داشته باشند لایه‌های نازک گفته می‌شود. فناوری لایه‌های نازک یکی از شاخه‌های مهم فیزیک است که قدمتی چند هزارساله دارد. کاربردهای متنوع لایه‌های نازک و جذابیت رفتاری آن‌ها موجب شده است که این لایه‌ها توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود معطوف نماید. بی شک رشد چشم‌گیر علوم ارتباطات، الکترونیک، نساجی، ابزار آلات و غیره نتیجه تولید لایه‌های نازک بر اساس فناوری‌های نوین می‌باشد [۱]. در این فصل به مرور برخی خصوصیات ساختاری لایه‌های نازک اکسید نیکل و کاربرد آن خواهیم پرداخت.

## ۲-۱ نیکل

نیکل عنصر گروه VIII جدول تناوبی دارای عدد اتمی ۲۸ و جرم مولی ۵۸/۶۹ gr/mol می‌باشد. استفاده از نیکل قدمت باستانی دارد و به ۳۵۰۰ سال قبل از میلاد مسیح باز می‌گردد. این عنصر که در سال ۱۷۵۱ توسط اکسل کرونتزت<sup>۱</sup> دانشمند سوئدی کشف شد، فلزی مقاوم، چکش خوار، نسبتاً کمیاب، براق، رسانای جریان برق، دارای ساختار بلوری مکعبی شکل می‌باشد و به رنگ سفید و نقره‌ای در طبیعت یافت می‌شود. نیکل یکی از اجزای اصلی تشکیل‌دهنده شهاب سنگ‌ها به شمار می‌آید. از کاربردهای نیکل در طبیعت می‌توان به ساخت فولاد ضد زنگ و آلیاژهای ضد خوردگی اشاره کرد. نیکل استفاده‌های فراوانی برای ساخت سکه‌ها، زره‌ها و کلیدها دارد و برای ساخت شیشه‌های به رنگ سبز استفاده می‌شود. سولفات نیکل و اکسید نیکل از ترکیبات مهم نیکل محسوب می‌شوند. نیکل طبیعی مخلوطی از ۵ ایزوتوپ پایدار است. همچنین ۹ ایزوتوپ ناپایدار دیگر نیز شناخته شده است. نیکل هم به صورت فلز و هم به صورت ترکیب محلول می‌تواند وجود داشته باشد. نیکل یکی از سه عنصر مورد توجه در گروه عناصر واسطه (آهن، کبالت، نیکل) است که آرایش

---

<sup>1</sup> Axel Cronstedt



الکترونی آن  $[Ar] 4s^2 3d^8$  است و به منظور بالا بردن استحکام و مقاومت در برابر خوردگی به فلزات دیگر اضافه می شود. نیکل می تواند حالت های اکسایش متفاوتی داشته باشد (۰، +۱، +۲، +۳ و +۴). معمول ترین حالت اکسیداسیون آن، +۲ است.

### ۱-۳ اکسید نیکل (NiO)

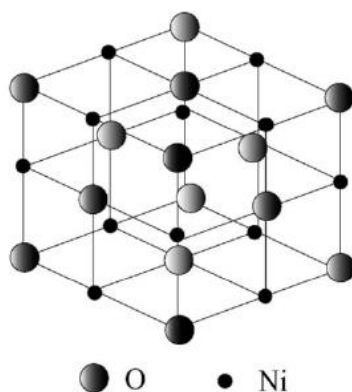
اکسید نیکل یک نیم رسانای نوع p می باشد که می تواند به عنوان پذیرنده الکترون عمل کند و به دلیل ساختار الکترونی جالبی که دارد، چندین دهه است که مورد توجه محققین قرار گرفته است.

اکسید نیکل (NiO) یک ترکیب شیمیایی پایدار با گاف انرژی پهن در محدوده  $4.0-3.6$  eV است و به دلیل خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی خوبی که از خود به نمایش میگذارد در ساخت قطعات الکتروکرومیک کاربرد دارد. شکل های مختلف اکسید نیکل به صورت  $NiO_4$ ،  $Ni_2O_3$ ،  $NiO_2$  و NiO می باشد و فرم کانی این اکسید بصورت بونسنیت<sup>۲</sup> است، که بسیار کمیاب است. با توجه به مقاوت بسیار بالا و نقطه ذوب بالایی (  $2000^\circ C$  ) که NiO حجیم دارد، از این ماده در کاربردهای دمای بالا استفاده می شود [۲، ۳]. برای شناخت و کنترل خواص نانو مواد، شناخت ساختار اتمی آن الزامی است که تعیین آن کاری چالش برانگیز است. ساختار اکسید نیکل به شدت از الکترون های لایه  $3d$  تاثیر می پذیرد. NiO علی رغم اوربیتال های  $3d$  نیمه پری که دارد، رسانندگی الکتریکی کوچکی دارد [۴]. زمانی که این اکسید فلزی در دمای اتاق برانگیخته شود، بدلیل تولید  $Ni^{2+}$  از خود خاصیت نیمه رسانایی نوع p را به نمایش می گذارد. ارزان قیمت بودن، دوام عالی و پایداری الکتروکرومیک، ذخیره سازی یونی، امکان رشد با انواع روش ها و گستردگی محدوده چگالی نوری از ویژگی های اکسید نیکل به شمار می آید [۵]. در این پژوهش به مطالعه ای اکسید نیکل به شکل NiO پرداخته شده است.

<sup>2</sup> Bunsenite

## ۴-۱ ساختار بلوری اکسید نیکل

اکسید نیکل دارای ساختار NaCl گونه با پارامتر شبکه  $4/17 \text{ \AA}$  و ساختار بلوری مکعبی مرکز سطحی (FCC) می باشد [۶-۸]. این اکسید فلزی معمولاً دو ساختار مکعبی و چهاروجهی را از خود به نمایش می گذارد که ساختار مکعبی معروف تر از دیگر ساختارها می باشد. سلول واحد اکسید نیکل در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [۹].



شکل (۱-۱): سلول واحد اکسید نیکل

سلول واحد اکسید نیکل از یک اتم Ni و یک اتم O تشکیل شده است. در بلور NiO هر یون Ni (O) توسط ۶ یون O (Ni) که همسایگی اول آن قرار دارند، محاصره شده است و نسبت اندازه اتمی نیکل به اکسیژن در دمای اتاق برای یک ساختار مکعبی مرکز سطحی، بسیار کوچک است. ساختار اکسید نیکل مثال ساده‌ای از اثر انحراف ناشی از اجتماع یون‌هایی ارائه می‌دهد که نسبت اندازه آنها کمی نامطلوب می‌باشد. اگر ساختار همانند توده‌های ساخته شده از لایه‌های نیکل و یون-های اکسیژن در نظر گرفته شود که در راستای (۱۱۱) شبکه‌ی یک مکعب مرکز سطحی بطور متناوب انباشته شده‌اند، نسبت اندازه در پایین تر از دمای  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  نامطلوب می‌شود. در نتیجه خروج از تقارن مکعبی با کاهش دما، به تدریج افزایش می‌یابد [۱۰].

## ۱-۵ کاربرد لایه‌های نازک NiO

لایه نشانی لایه های نازک NiO به دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد الکتریکی، مغناطیسی و خواص نوری جالبی که دارد، توجه پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. برخی از کاربردهای این اکسید فلزی عبارتند از: باتری های لیتیومی، حسگرهای گازی، حسگرهای مغناطیسی، سلول های خورشیدی و الکترودهای پنجره های هوشمند.

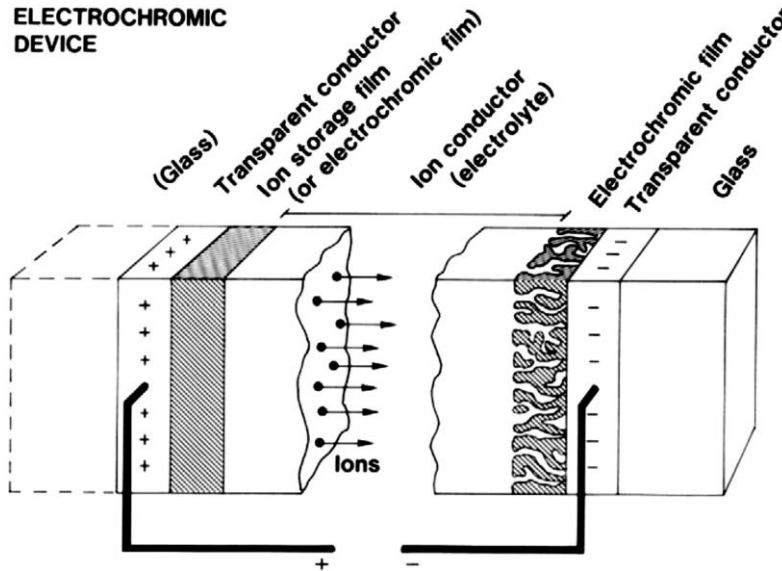
## ۱-۶ کاربرد الکتروکرومیک لایه‌های نازک NiO

الکتروکرومیسم به پدیده‌ای گفته می‌شود که ویژگی‌های نوری بطور برگشت پذیر بوسیله‌ی یک میدان الکتریکی خارجی قابل کنترل باشد. بطور کلی مواد الکترو کرومیک به دو دسته تقسیم می‌شوند: مواد آلی و مواد معدنی. مواد الکترو کرومیک آلی که سرعت سوئیچینگ خوبی را از خود بروز می‌دهند، ولتاژ عامل پایین و قابلیت تغییر رنگ زیادی دارند. مواد الکترو کرومیک معدنی شامل اکسیدهای فلزی مانند  $WO_3$ ،  $NiO$ ،  $V_2O_5$  و  $MoO_3$  می‌باشند [۱۱].

امروزه لایه های نازک اکسید نیکل بعنوان یک ماده الکترو کرومیک نوید بخش که بازده رنگی بالا، هزینه پایین، پایداری بالا به خصوص بعنوان یک الکتروود شمارنده در قطعات الکترو کرومیک دارد، توجه بسیاری را به خود معطوف کرده است. NiO در ساخت پنجره‌های هوشمند امکان کنترل دینامیکی حاصل از انرژی تابشی را فراهم می‌سازند و نقش مهمی در صرفه جویی انرژی این پنجره‌ها به منظور کاهش هزینه ی خنک سازی و تامین نور ساختمان ایفا می‌کند.

بطور کلی یک قطعه‌ی الکترو کرومیک از یک ساختار پنج لایه‌ای شامل: رسانای شفاف الکتریکی، لایه‌ی الکترو کرومیک، رسانای یونی (الکترولیت) ولایه‌ی ذخیره ساز یونی تشکیل شده است. این لایه‌ها بین دو زیر لایه ساندویچ شده‌اند. قسمت مرکزی این پنج لایه از الکترولیت تشکیل

شده است. این الکترولیت از یک طرف با یک فیلم الکتروکرومیک در تماس است و از طرف دیگر با لایه‌ی ذخیره‌ساز یونی تماس دارد که می‌تواند خصوصیات الکتروکرومیکی داشته باشد. یک متغیر



شکل (۲-۱): طرحی از یک قطعه الکتروکرومیک [۱۲].

مهم برای مقایسه بازده لایه‌های الکتروکرومیک، بازده رنگی می‌باشد که به آن بازده الکتروکرومیک گفته می‌شود. شمایی از یک قطعه‌ی الکتروکرومیک در شکل (۲-۱) آورده شده‌است [۱۲-۱۵].

## ۷-۱ جمع‌بندی

در این فصل به معرفی ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری اکسید نیکل پرداخته شد. همان‌گونه که اشاره شد اکسید نیکل یک نیم‌رسانای نوع p می‌باشد که گاف نواری پهنی در محدوده‌ی  $4 \text{ eV}$  -  $3/6$  دارد. قابل توجه است که ویژگی‌های الکتریکی این اکسید فلزی از الکترون‌های لایه‌ی  $3d$  ناشی می‌شود. به کاربردهای لایه‌های نازک NiO در ساخت پنجره‌های هوشمند، سلول‌های

خورشیدی، حسگرهای گازی و غیره اشاره شد و توضیحاتی در مورد کاربرد الکتروکرومیک این اکسید

فلزی بیان شد.



فصل دوم: مروری بر کارهای انجام شده

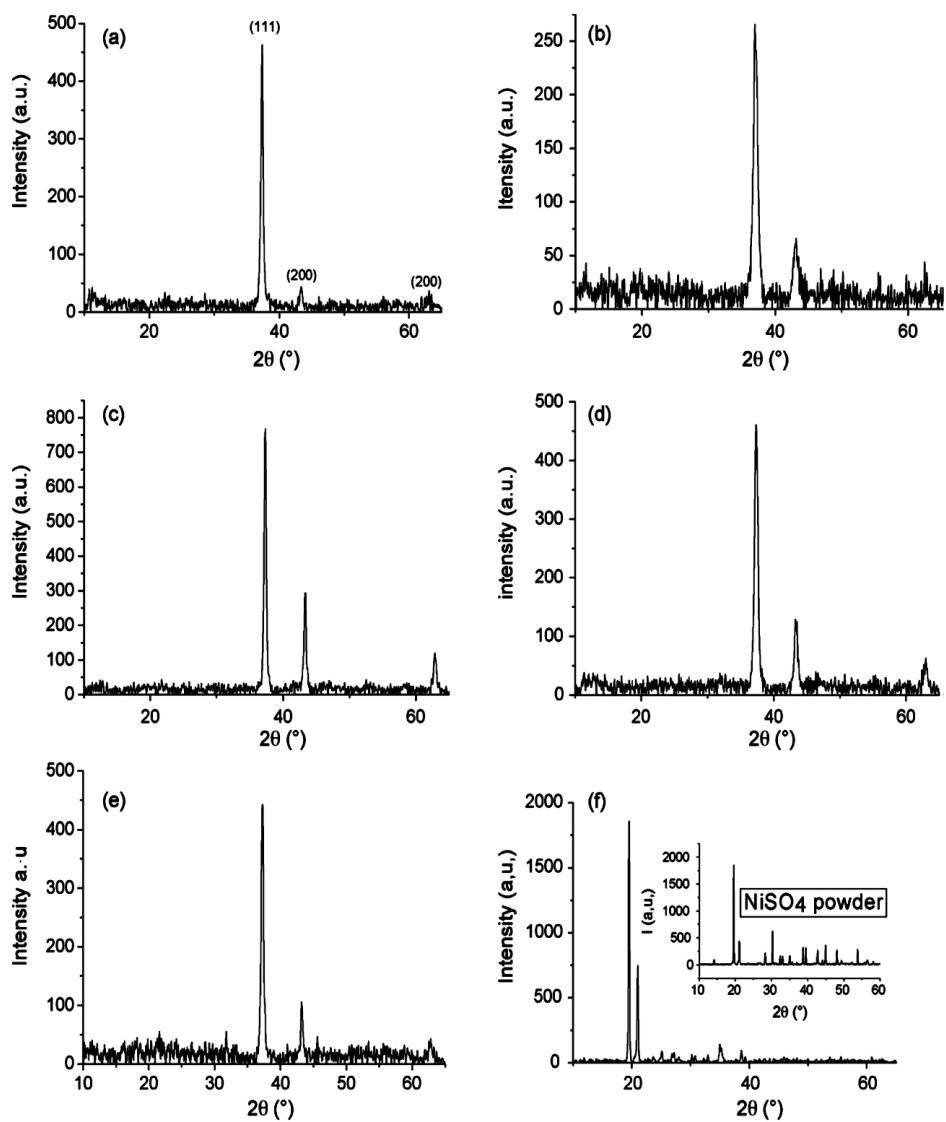
## ۱-۲ مقدمه

اکسید نیکل کاربردهای متنوعی در ساخت حسگرهای گازی، سلول‌های خورشیدی، پنجره-های هوشمند و غیره دارد. روش سنتز لایه‌های نازک یکی از پارامترهای تأثیر گذار بر روی خواص فیزیکی آن‌ها می‌باشد. بنابراین روش سنتز باید با توجه به نوع کاربرد لایه‌ها انتخاب شود. اکسید نیکل به روش‌های مختلفی سنتز می‌شود که در این پژوهش از روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال استفاده شده است. در این فصل به مرور برخی از مطالعات انجام شده توسط محققین بر روی لایه‌های نازک اکسید نیکل و خصوصیات ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک این اکسید فلزی می‌پردازیم.

## ۲-۲ مطالعه نمک‌های مختلف نیکل

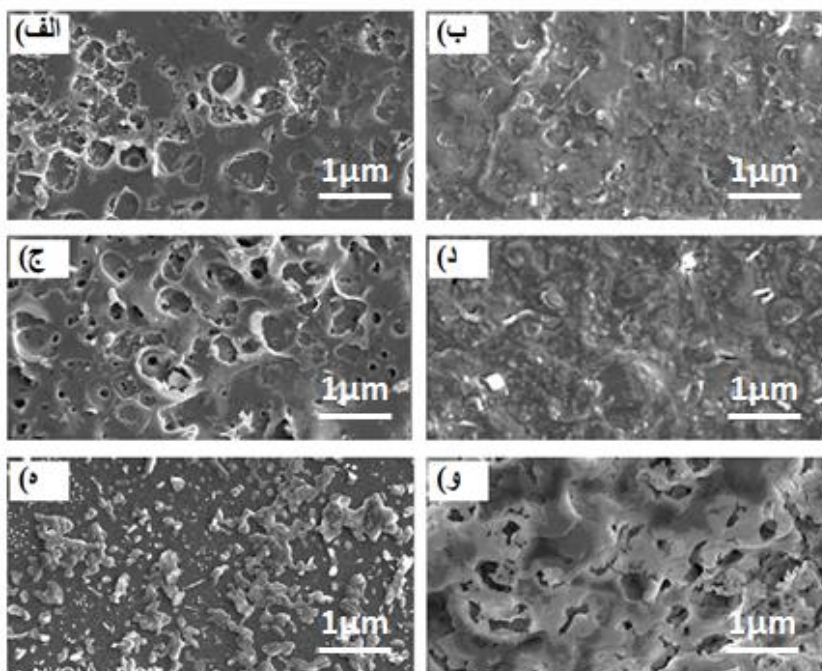
سنتز لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پایرولیز توسط گروه‌های مختلف و با پارامترهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفته‌اند. کاتین و همکاران نیز با استفاده از نمک‌های مختلف نیکل لایه‌های نازک NiO را به روش اسپری پایرولیز بر روی لایه‌های شیشه‌ای تهیه نمودند [۱۶]. آنها اثر پیش‌ماده‌های کلرید نیکل شش آب ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، نیترات نیکل شش آب  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، سولفات نیکل چهار آب ( $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) و هیدروکسید نیکل شش آب ( $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) را بر روی خواص لایه‌های نازک بررسی کردند. نمونه‌های مورد نظر در دمای  $350^\circ\text{C}$  و با غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۳ M رشد داده شدند. آهنگ لایه نشانی  $2 \text{ mL}/\text{min}$  در نظر گرفته شد. فاصله‌ی نازل تا زیر لایه نیز حدود ۳۰ cm و حجم محلول ۶۰ ml در نظر گرفته شد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده در شکل (۱-۲) نشان می‌دهد که لایه‌ها در دو راستای (۱۱۱) و (۲۰۰) متبلور شده‌اند. همچنین ملاحظه می‌گردد که نمونه‌های a تا e دارای فاز مکعبی NiO می‌باشد، درحالی که قله‌های ظاهر شده در شکل f متعلق به  $\text{NiSO}_4$  هستند.





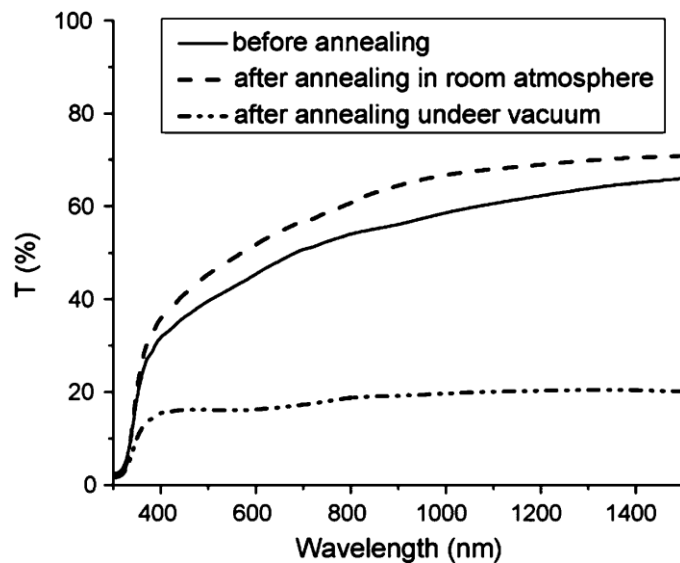
شکل (۱-۲): طیف XRD لایه های NiO رشد داده شده با پیش ماده های متفاوت (a)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۱ M (b)  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۳ M (c)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۱ M (d)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۳ M (e)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۳ M (f)  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۳ M [۱۶].

تصاویر SEM مربوط به لایه های سنتز شده در شکل (۲-۲) نشان می دهد که مورفولوژی لایه ها بیشتر به طبیعت پیش ماده بستگی دارد تا به غلظت محلول.

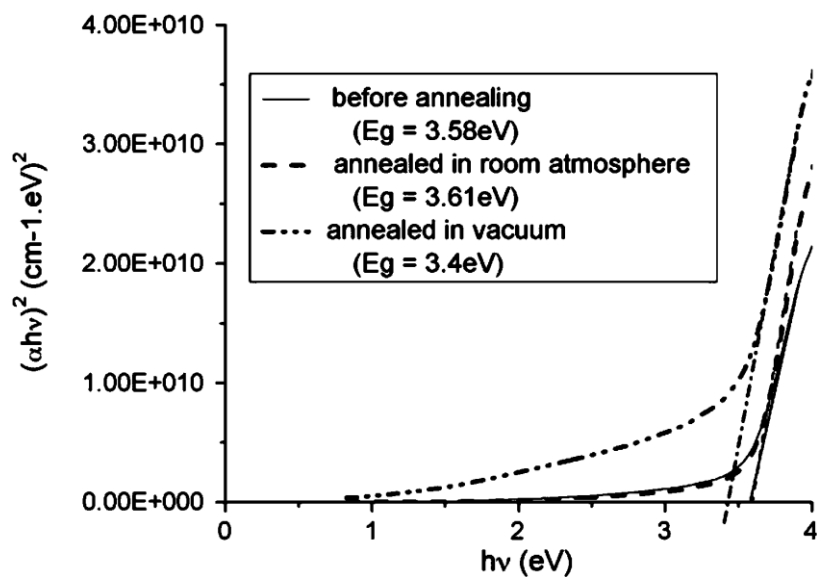


شکل (۲-۲): تصاویر SEM مربوط به لایه‌های رشد داده شده با پیش ماده‌های متفاوت الف)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.1 \text{ M}$ ، ب)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.1 \text{ M}$ ، ج)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.3 \text{ M}$ ، د)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.3 \text{ M}$ ، ه)  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.3 \text{ M}$  و و)  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.3 \text{ M}$  [۱۶].

همچنین در این مقاله اثر بازپخت بر روی نمونه‌ی تهیه شده با نمک نیترات نیکل شش آب در دمای اتاق و خلأ مورد بررسی قرار گرفته است. گزارش شده است که خواص لایه‌های نازک اکسید نیکل که در دمای اتاق بازپخت شده‌اند تغییر چندانی نکرده است که علت مشابه بودن تقریبی دما و شرایط محیطی بازپخت با شرایط آزمایشگاهی اعمال شده در طول فرآیند اسپری می‌باشد در شکل (۲-۳) طیف عبوری نمونه‌ها بیانگر این است که خواص اپتیکی نمونه‌ها تحت تأثیر بازپخت قرار ندارند. دلیل تغییرات خواص اپتیکی صورت گرفته افزایش مقدار اکسیژن در لایه‌ها گزارش شده که افزایش میزان اکسیژن باعث افزایش چگالی حفره‌ها و نقص بلوری شده است. در شکل (۲-۴) ملاحظه می‌گردد که گاف انرژی نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت تغییری چندانی نداشته است.



شکل (۳-۲) طیف عبوری قبل و بعد از بازپخت مربوط به لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با پیش ماده  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.3 \text{ M}$  [۱۶].

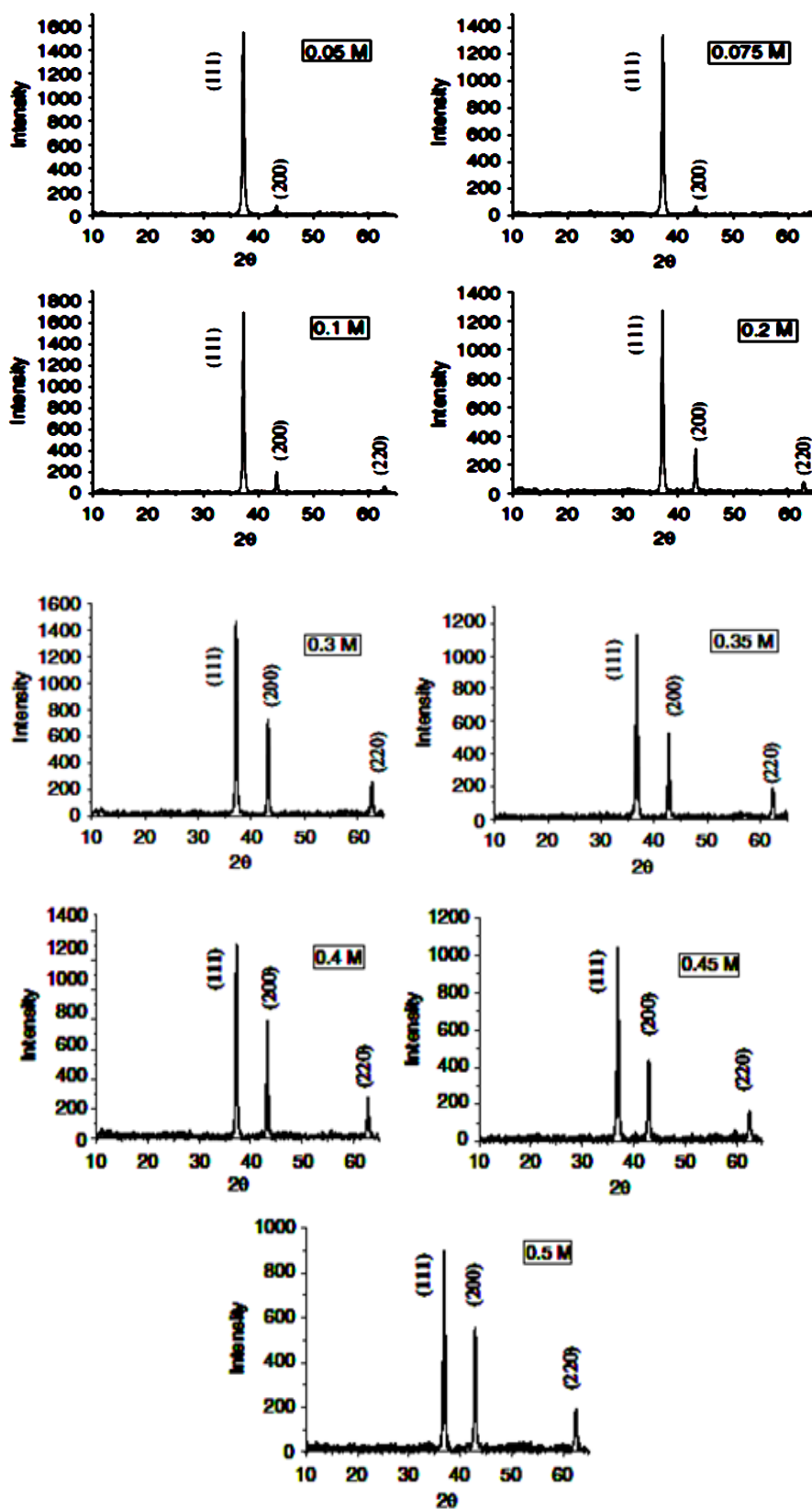


شکل (۴-۲) نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $\alpha h\nu$  قبل و بعد از بازپخت مربوط به لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با پیش ماده  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با غلظت  $0.3 \text{ M}$  [۱۶].

## ۲-۳ مطالعه اثر غلظت‌های مختلف محلول اولیه

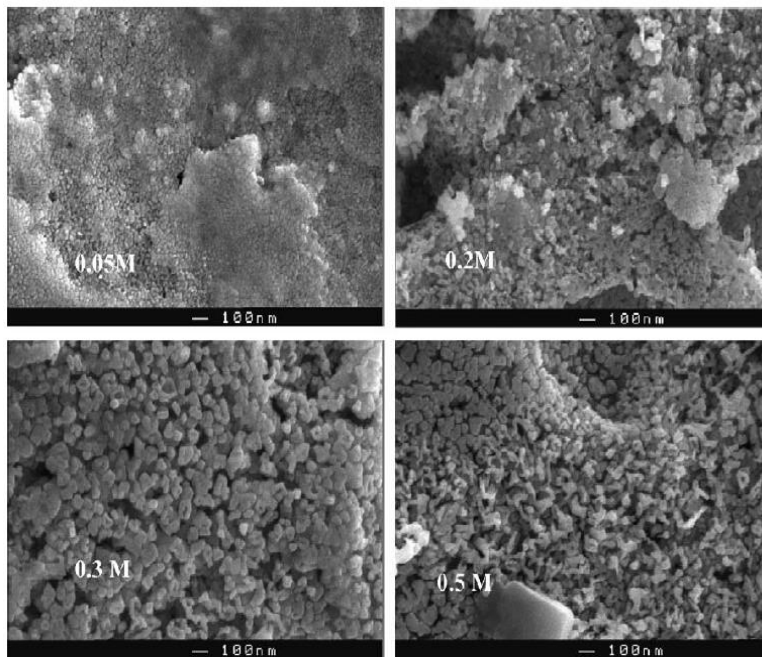
لایه‌های نازک اکسید نیکل با غلظت‌های مختلف به روش اسپری پیرولیزیز توسط ریگوییگ و همکاران بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای سنتز شده و مورد مطالعه قرار گرفت [۱۷]. در این پژوهش از حل کردن کلرید نیکل شش آبه ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) در آب دو بار تقطیر برای تهیه محلول استفاده شد. تأثیر تغییر غلظت کلرید نیکل در محلول (از  $0.05 \text{ M}$  تا  $0.5 \text{ M}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق دمای زیر لایه‌ها در طول فرآیند لایه نشانی برابر  $350^\circ \text{C}$  و آهنگ لایه نشانی  $10 \text{ mL/min}$  در نظر گرفته شده است. گزارش شد که ویژگی‌های لایه‌های اکسید نیکل به شدت به غلظت کلرید نیکل وابسته می‌باشد. در غلظت‌های کمتر از  $0.3 \text{ M}$ ، ضخامت لایه‌های نشاندۀ شده با استفاده از  $50 \text{ mL}$  محلول حدود  $0.5 \mu\text{m}$  می‌باشد. از  $0.3 \text{ M}$  تا  $0.5 \text{ M}$  ضخامت در حدود  $3 \mu\text{m}$  گزارش شده است. وقتی غلظت پیش ماده بین  $0.2 \text{ M}$  -  $0.3 \text{ M}$  تغییر می‌کند، مقدار آستانه‌ای برای ویژگی‌های مختلف لایه‌ها به چشم می‌خورد. قابل توجه است که وقتی مولاریته کمتر از  $0.3 \text{ M}$  باشد لایه‌ها دارای هدایت نوع p می‌باشند و لایه‌ها با مولاریته بیشتر، دارای هدایت نوع n می‌باشند.

نتایج حاصل از تحلیل الگوی XRD این نمونه‌ها در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد همه ی لایه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی NiO می‌باشند که در سه راستای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) متبلور شده‌اند.



شکل (۲-۵) الگوی XRD لایه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز در غلظت‌های مختلف پیش ماده: ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۳۵، ۰/۴، ۰/۴۵ و ۰/۵ M [۱۷].

همان گونه که تصاویر نشان می‌دهد با افزایش غلظت محلول، شدت قله‌های (۲۰۰) و (۲۲۰) افزایش یافته است که علت این امر را می‌توان وابستگی لایه‌ها به غلظت مولی کلرید نیکل دانست. با افزایش غلظت، حفره‌های Ni و در نتیجه چگالی حفره‌ها کاهش می‌یابد و در نهایت نقص بلوری افزایش می‌یابد.

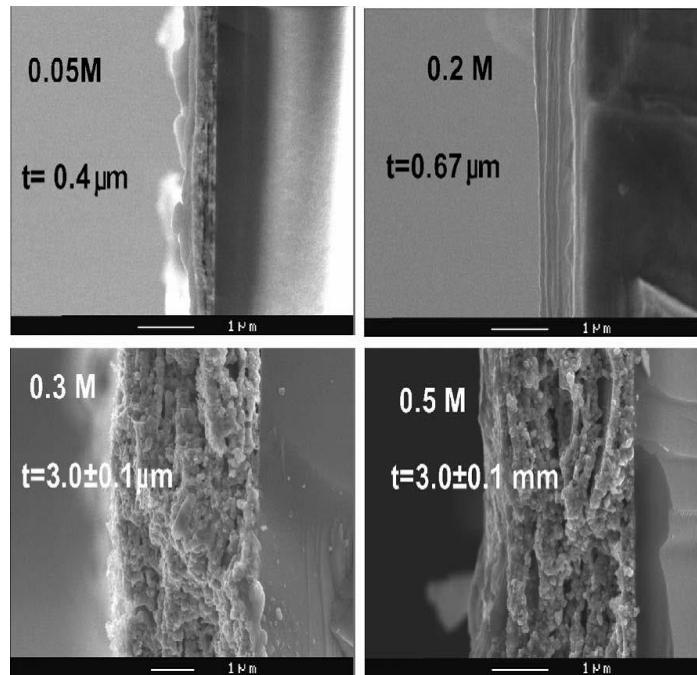


شکل (۲-۶): تصاویر SEM لایه‌های نازک NiO تهیه شده به روش اسپری در غلظت‌های ۰/۳، ۰/۲، ۰/۰۵ و ۰/۵ M [۱۷].

شکل (۲-۶) تصاویر SEM لایه‌های نازک NiO تهیه شده در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. تصویر سطح فیلم‌ها نشان می‌دهد که با تغییر غلظت، غیر یکنواختی سطوح افزایش می‌یابد.

شکل (۲-۷) مربوط به تصاویر سطح مقطع نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف پیش ماده می‌باشد. این تصاویر نشان می‌دهند که با افزایش غلظت پیش ماده از ۰/۲ به ۰/۳ M افزایش ناگهانی ضخامت لایه‌ها از ۰/۴۵  $\mu\text{m}$  به بیش از ۳  $\mu\text{m}$  صورت رخ داده است. بعلاوه به وضوح در شکل

۷-۲ قابل مشاهده است که لایه های نازک با غلظت کمتر از ۰/۲ به صورت متراکم می باشند، در حالی که لایه های تهیه شده با غلظت محلول بیش از ۰/۳ M متخلخل تر می باشند که این نتیجه در توافق کامل با تصاویر SEM گرفته شده از سطح نمونه ها شکل (۶-۲) می باشد.



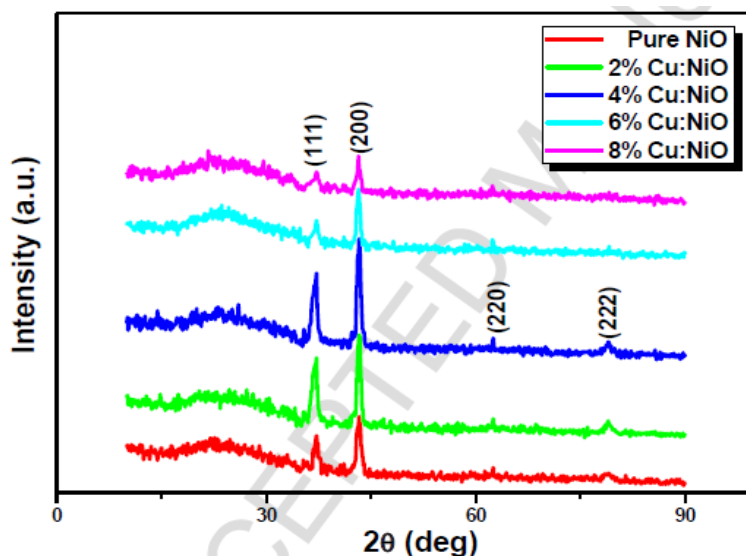
شکل (۷-۲): تصویر سطح مقطعی لایه های نازک NiO تهیه شده به روش اسپری و با غلظت های مختلف: ۰/۵ M و ۰/۰،۳/۰،۲/۰،۵ [۱۷].

## ۴-۲ بررسی اثر غلظت ناخالصی Cu بر روی لایه های نازک NiO

مناکا و همکاران لایه های نازک NiO خالص و آلیش یافته با Cu را بر روی زیرلایه های شیشه ای به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی کردند [۱۸]. آنها ویژگی های فیزیکی لایه های نازک NiO و تأثیر آلیش Cu را بر روی NiO را مورد بررسی قرار دادند. درصدهای ناخالصی مورد مطالعه قرار گرفته در این پژوهش عبارتند از: ۰٪، ۰/۲٪، ۰/۴٪ و ۰/۸٪. از کلرید نیکل شش آب به عنوان پیش ماده NiO و از کلرید مس جهت آلیش استفاده کردند. بدین منظور پیش ماده ها

بطور جداگانه در آب مقطر دوبار تقطیر با غلظت ۰/۱ M حل شدند و محلول نهایی از مخلوط کردن دو محلول اولیه با غلظت‌های مختلف ناخالصی بدست آمد. در این گزارش آهنگ اسپری ۸ mL/min، دمای زیر لایه ۴۵۰ °C، فشار گاز حامل ۱/۵ bar و فاصله‌ی نازل تا زیرلایه ۳۰ cm در نظر گرفته شد و لایه‌نشانی به صورت ۱۰ s افشاندن و ۲ min توقف انجام پذیرفت.

الگوی XRD لایه‌های نازک NiO خالص و آلیش یافته با Cu (۸ wt%) - (۱) در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. نمونه‌ی خالص دارای فاز مکعبی در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) و ثابت شبکه ۰/۴۱ nm می‌باشد که با افزودن ناخالصی شدت قله‌های (۲۲۰) و (۲۲۲) کاهش یافته است. با افزایش غلظت مس از ۰٪ تا ۴٪ شدت همه‌ی قله‌ها افزایش و با افزایش ناخالصی بیش از این مقدار شدت قله‌ها کاهش یافت تا جایی که در غلظت ۸٪ دو قله‌ی (۲۲۰) و (۲۲۲) کاملاً ناپدید گردید. شدیدترین قله‌ها متعلق به نمونه‌ی آلیش یافته با ۴٪ ناخالصی Cu می‌باشد.



شکل (۲-۸): طیف XRD لایه‌های نازک NiO خالص و آلیش یافته با Cu با درصدهای مختلف: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ [۱۸].



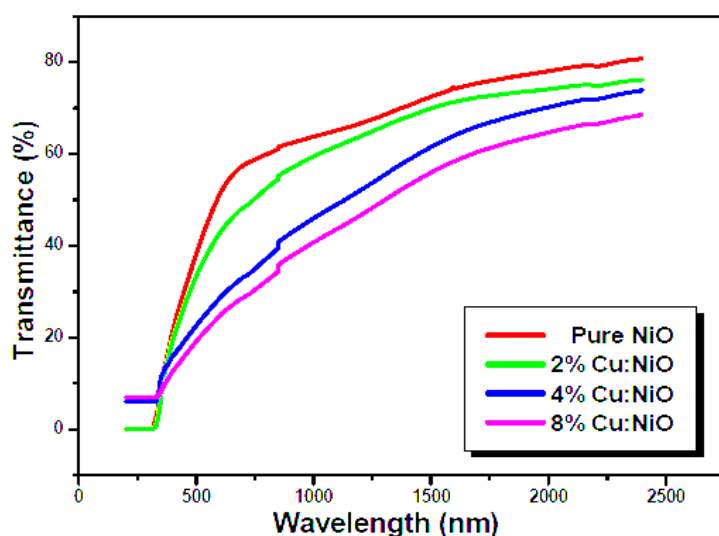
جدول (۱-۲) پارامترهای ساختاری NiO خالص و آلیش یافته با Cu را نشان می‌دهد. اندازه بلورک (D) برای راستای ارجح (۲۰۰) با استفاده از رابطه شرر بدست آمده است. همان گونه که در این جدول گزارش شده است، اندازه بلورک نمونه‌های آلیش یافته با افزایش مقدار ناخالصی مس از ۰ تا ۴٪ افزایش یافته و برای مقادیر ناخالصی بیش از ۴٪ کاهش یافته است.

جدول (۱-۲) پارامترهای ساختاری NiO خالص و آلیش یافته با Cu [۱۸].

Copper concentration	2θ (°) for (200)	FWHM (°) for (200)	Lattice parameter (nm)	Crystallite size of XRD (nm)
0%	43.4058	0.4833	0.4186	17.86
2%	43.3850	0.4586	0.4188	18.82
4%	43.3504	0.4050	0.4192	21.11
6%	43.3094	0.4667	0.4196	18.57
8%	43.2650	0.6050	0.4198	14.07

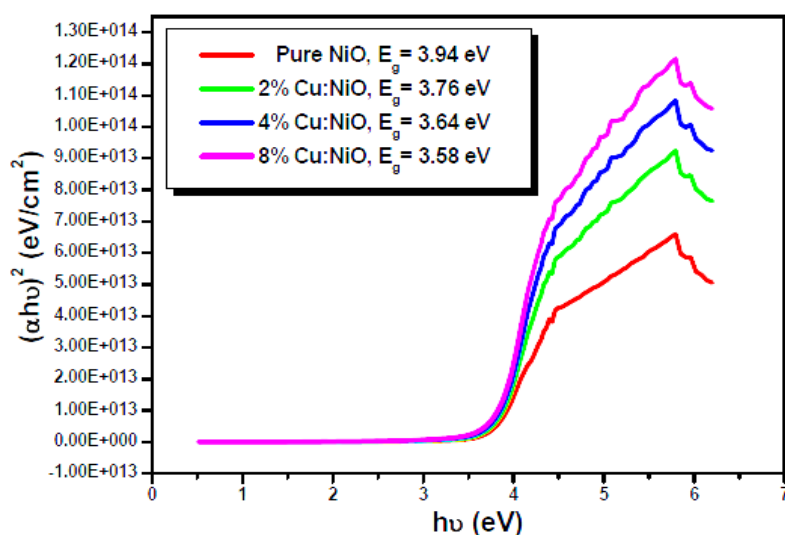
طیف عبوری نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف ناخالصی در بازه طول موج ۲۰۰-۲۴۰۰ nm در

شکل (۹-۲) آورده شده است. همان گونه که در شکل دیده می‌شود با افزایش درصد ناخالصی میزان عبور نمونه‌ها کاهش یافته است.



شکل (۲-۹): طیف عبور نوری لایه‌های نازک NiO خالص و آلیش یافته با Cu: ۲٪، ۴٪ و ۸٪ [۱۸].

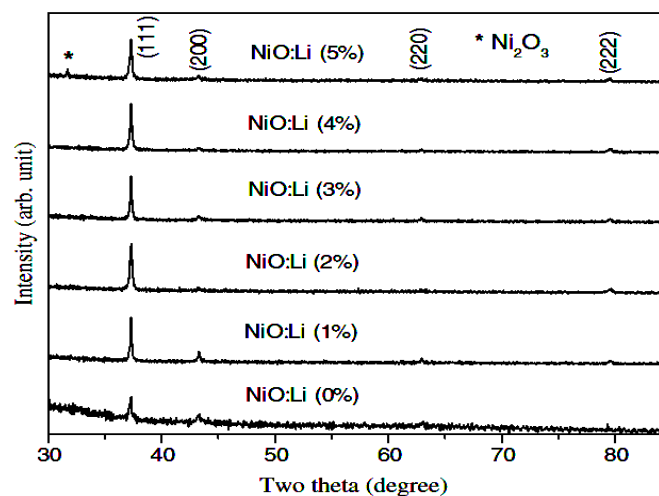
نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $\alpha h\nu$  در شکل (۲-۱۰) نمایش داده شده است. در شکل (۲-۱۰) دیده می‌شود که مقدار گاف نواری مستقیم با افزایش درصد ناخالصی از ۰ تا ۰.۸٪ از  $94/3 \text{ eV}$  به  $58/3 \text{ eV}$  کاهش می‌یابد که با توجه به شکل (۲-۱) علت را می‌توان به افزایش ثابت شبکه نسبت داد.



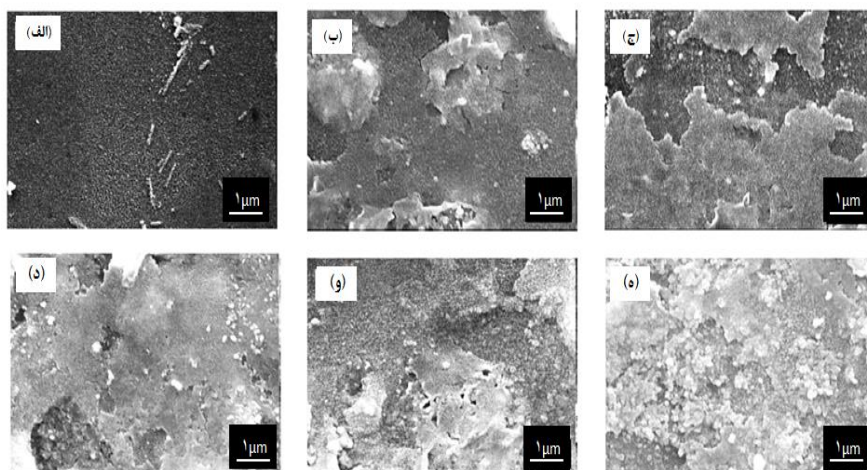
شکل (۲-۱۰): نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $\alpha h\nu$  متعلق به لایه‌های نازک NiO خالص و آلیش یافته [۱۸].

## ۲-۵ بررسی اثر آلیش Li بر روی ویژگی‌های لایه‌های نازک NiO

جوزف و همکاران لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلیش یافته با Li را به روش اسپری پایرولیز بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای سنتز کردند. به منظور تهیه‌ی محلول اولیه مقداری  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ۱۰۰ mL آب مقطر دوبار تقطیر حل نمودند و ۳ mL HCl به آن افزودند. محلول بدست آمده در فشار ۵-۶ MPa اسپری شد. آهنگ لایه نشانی ۱/۶۶ mL/min، دمای زیر لایه  $500^\circ\text{C}$  و فاصله‌ی نازل تا زیرلایه ۳۵ cm در نظر گرفته شد. همچنین از LiCl (۱ تا ۵ wt%) برای ناخالص سازی استفاده شد و اثر آلیش Li (۱ تا ۵ wt%) بر روی ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک NiO مورد مطالعه قرار گرفت [۱۹]. شکل (۲-۱۱) الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها را نشان می‌دهد. قله-ی (۲۰۰) مربوط به ناخالصی و قله‌های (۱۱۱) و (۲۲۰) مربوط به فاز مکعبی با شماره کارت استاندارد JCPDS-۰۴۷۱۰۴۹ می‌باشند که شدیدترین قله (۱۱۱) می‌باشد. ثابت شبکه  $4.177 \text{ \AA}$  می‌باشد. آلیش Li بلورینگی را افزایش داده است. مشاهده می‌شود که افزایش درصد ناخالصی Li تغییر قابل توجهی در پارامتر شبکه ایجاد نکرده است که علت تفاوت ناچیز شعاع یونی Li (۰/۶۸) و  $\text{Ni}^{2+}$  (۰/۶۹) می‌باشد.



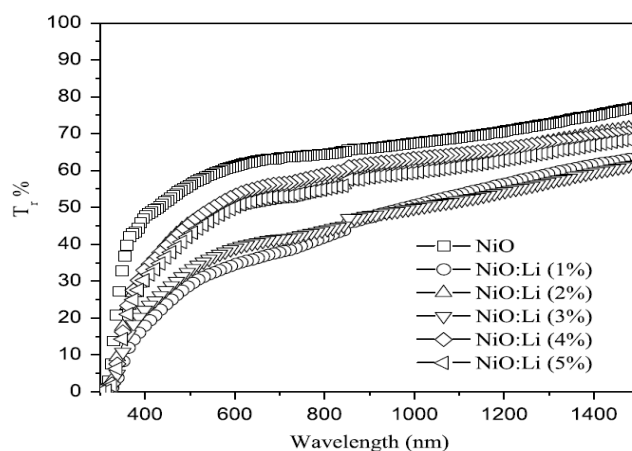
شکل (۲-۱۱): الگوی XRD لایه‌های نازک NiO آلیش یافته با درصد‌های Li ۰، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ [۱۹].



شکل (۲-۱۲): تصاویر SEM لایه‌های نازک NiO خالص و آلیش یافته با Li با درصدهای وزنی (الف) ۰، (ب) ۱، (ج) ۲، (د) ۳، (و) ۴ و (ه) ۵ [۱۹].

تصاویر SEM لایه‌های نازک NiO آلیش یافته با Li (۱ - ۵ wt%) در شکل (۲-۱۲) نشان می‌دهد که لایه نازک NiO خالص دارای سطحی یکنواخت است و افزودن آلیش باعث ایجاد ناهمواری و تخلخل در سطح نمونه‌ها شد. بنابراین آلیش Li در ساختار نمونه‌ها نقص‌هایی بوجود آورده است و باعث تشکیل ساختار جزیره ای در سطح لایه‌ها شده است.

شکل (۲-۱۳) طیف عبوری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. عبور نمونه‌ها در ناحیه مرئی حدود ۶۰٪ و در ناحیه مادون قرمز ۷۰ تا ۷۵٪ گزارش شد.

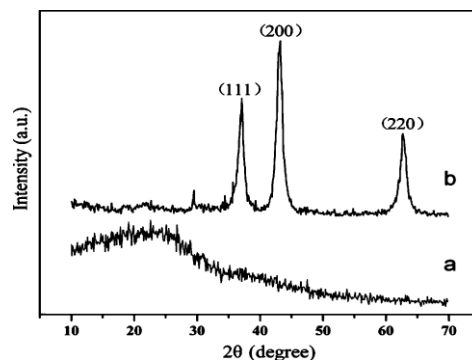


شکل (۲-۱۳): طیف عبوری لایه‌های نازک NiO خالص و آلیش یافته با Li با درصدهای وزنی (الف) ۰، (ب) ۱، (ج) ۲، (د) ۳، (و) ۴ و (ه) ۵ [۱۹].

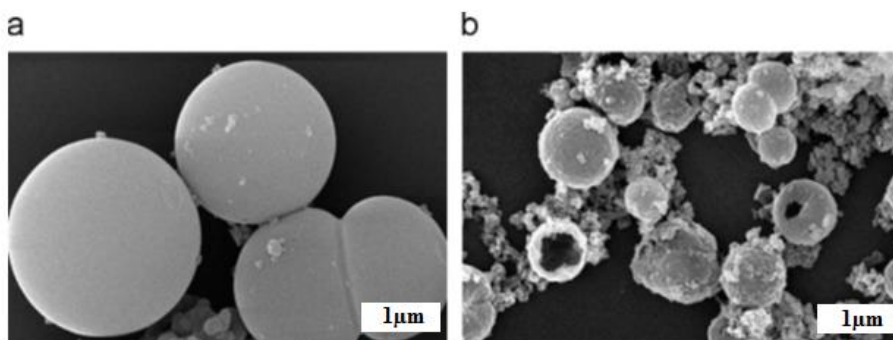
## ۲-۶ سنتز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک NiO به روش هیدروترمال

وانگ و همکاران به روش هیدروترمال و با استفاده از کلسینه‌کردن  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  به سنتز اکسیدنیکل نانوساختار پرداختند [۲۰]. ایشان برای تهیه‌ی محلول اولیه  $0.53 \text{ gr}$  کلرید نیکل شش‌آبه و  $0.2 \text{ mL}$  آمونیاک را در آب مقطر دوبار تقطیر استفاده کردند و محلول بدست‌آمده را به مدت  $12 \text{ h}$  در دمای  $140^\circ \text{C}$  قرار داده و در دمای  $450^\circ \text{C}$  به مدت  $2$  ساعت بازپخت کردند. سپس اثر دما بر روی مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده مورد مطالعه قرار دادند. شکل (۲-۱۴) الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد که در فاز مکعبی بلوری شده‌اند. شکل (۲-۱۴) نشان می‌دهد قبل از بازپخت نمونه‌ها بلورینگی کمی دارند و بعد از بازپخت بلورینگی بطور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. نمونه‌های سنتز شده در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) متبلور شده‌اند.

در شکل (۲-۱۵) تصاویر SEM نمونه‌ها آورده شده‌است. مورفولوژی نمونه‌ها قبل از بازپخت به شکل کره‌هایی با سطح نسبتاً صاف و با قطری برابر  $4-5 \mu\text{m}$  گزارش شد. بعد از بازپخت سطح نمونه از کره‌هایی توخالی با قطر  $2 \mu\text{m}$  تشکیل شد که ضخامت میانگینی برابر  $200 \text{ nm}$  دارد. بر روی سطح کره‌های توخالی بعد از بازپخت حفره‌هایی دیده می‌شود که در اثر فرآیند اشتعال سریع ایجاد شده‌است. بنابراین کره‌های متخلخل دارای مساحت سطحی بیشتری نسبت به کره‌های متراکم می‌باشند، در نتیجه انتظار می‌رود که ویژگی‌های الکتروشیمیایی بهتری از خود به نمایش بگذارند.



شکل (۲-۱۴) طیف پراش پرتو X نمونه (a) قبل و (b) بعد از بازپخت [۲۰].

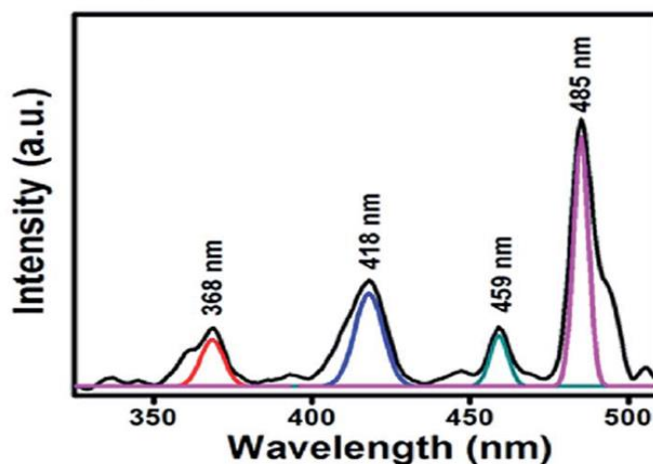


شکل (۲-۱۵) تصاویر SEM نمونه‌ها (a) قبل از بازیخت و (b) بعد از بازیخت در مقیاس 1 μm [۲۰].

## ۷-۲ بررسی طیف فوتولومینسانس و خاصیت الکتروکرومیک لایه‌های نازک

### NiO

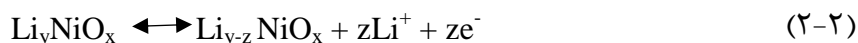
اوشا و همکاران لایه‌های نازک NiO را به روش اسپاترینگ بر روی زیرلایه‌های FTO سنتز کردند و طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها را مورد بررسی قرار دادند [۲۱]. شکل (۲-۱۶) طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها را نشان می‌دهد که در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. در شکل (۲-۱۶) چهار قله در طول موج‌های ۳۸۶، ۴۱۸، ۴۵۹ و ۴۸۵ nm دیده می‌شود. قله‌ای که در طول موج ۳۸۶ nm واقع است در ناحیه UV قرار گرفته و از انتقال یون‌های  $Ni^{2+}$  از تراز بالایی  $3d^8$  در نوار ظرفیت به تراز انتهایی  $3d^8$  در نوار رسانش ناشی شدند.



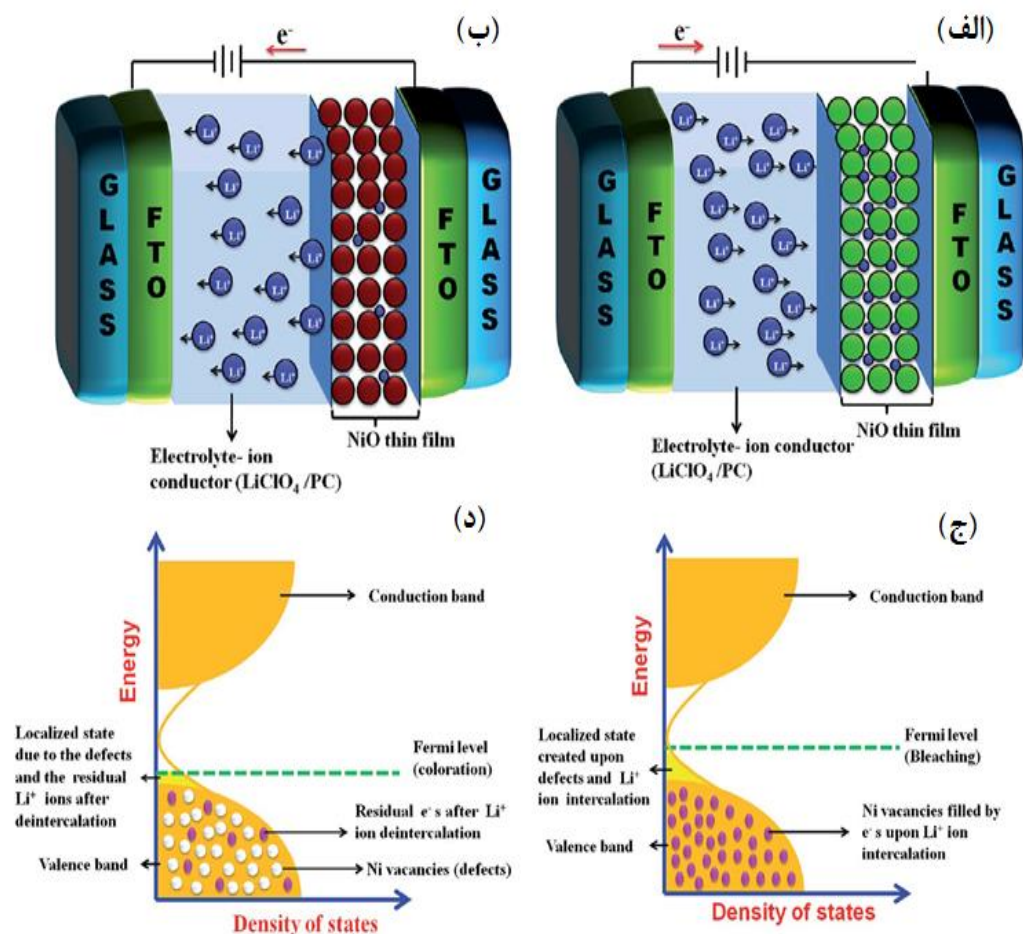
شکل (۲-۱۶) طیف فوتولومینسانس لایه نازک NiO [۲۱].

قله‌های گسیلی موجود در ناحیه مرئی به دلیل فرآیند فوتولومینسانس اکسیتونی انرژی کمتری از قله-های موجود در ناحیه UV دارند. هنگامی که الکترون‌های برانگیخته ابتدا از انتهای نوار رسانش به زیرنوارهای متفاوت گذار غیر نور گسیل و سپس بلافاصله گذار نور گسیل از زیرباند به بالای نوار ظرفیت انجام دهد، گسیل فوتولومینسانس اکسیتونی رخ می‌دهد. این نوع گسیل به دلیل وجود تهی‌جاها، نابجایی‌ها و نقص‌های موجود در مواد رخ می‌دهد. قله‌ی مربوط به گسیل نور بنفش که در طول موج 418 nm قرار دارد به اکسیتون‌های آزاد لبه‌ی نواری نسبت داده می‌شوند. قله‌ی مربوط به گسیل نور بنفش وجود تهی‌جاها، نیکل و اکسیژن اضافی باعث پیدایش گسیل نور آبی در طول موج 459 nm شد. گسیل نور سبز در طول موج 485 nm به اکسیتون‌های مقید نسبت داده می‌شود.

همچنین آقای اوشا و همکاران بر روی نمونه‌ها اندازه‌گیری الکتروکرومیک انجام دادند. به منظور مشخصه‌یابی الکتروکرومیک نمونه‌ها از الکترولیت  $\text{LiCl}_4$  واز الکتروود کار ( لایه‌ها  $\text{NiO}$  بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای)، الکتروود شمارنده ( ورقه پلاتین، با مساحت 2x2 cm) و الکتروود مرجع ( $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ) در سلول الکتروکرومیک استفاده کردند. شکل (2-17) طرحی از تغییر رنگ لایه الکتروکرومیک  $\text{NiO}$  را نشان می‌دهد. فرآیند تغییر رنگ در لایه‌های الکتروکرومیک در اثر ورود و خروج یون‌های  $\text{Li}^+$  به لایه‌ی الکتروکرومیک  $\text{NiO}$  به وجود می‌آید و از معادلات (2-1) و (2-2) تبعیت می‌کند.



رنگی بی‌رنگ



شکل (۲-۱۷): طرحی از فرآیند تغییر رنگ لایه الکتروکرومیک NiO (الف) در حالت شفاف و (ب) در حالت رنگی. (ج) و (د) به ترتیب ساختار نواری NiO و تغییر ترازهای فرمی در اثر ورود و خروج بار [۲۱].

فرآیند رنگی و بی رنگ شدن لایه‌ها بدین صورت می‌باشد که با اعمال پتانسیل کاتدی در بازه ۲ تا  $-1/4$  V یون‌های  $Ni^{3+}$  به یون‌های  $Ni^{2+}$  تبدیل می‌شوند. با اعمال میدان الکتریکی خارجی یون‌ها و الکترون‌ها به سمت لایه الکتروکرومیک NiO از طریق الکترولیت  $LiClO_4$  حرکت می‌کنند. از آنجایی که الکترولیت رسانای الکتریکی نمی‌باشد الکترون‌ها را وادار می‌کند که برای برقراری تعادل بار یک مدار بیرونی اختیار کند و سپس برای انجام بازترکیب به همراه یون‌ها به سمت ماده حرکت کند. الکترون‌ها با سرعت بیشتری نسبت به یون‌ها به سمت لایه الکتروکرومیک NiO حرکت می‌کنند و با یون‌های موجود در سطح لایه برخورد کرده و به درون ماده نفوذ می‌کنند. واکنش‌های الکتروکرومیک

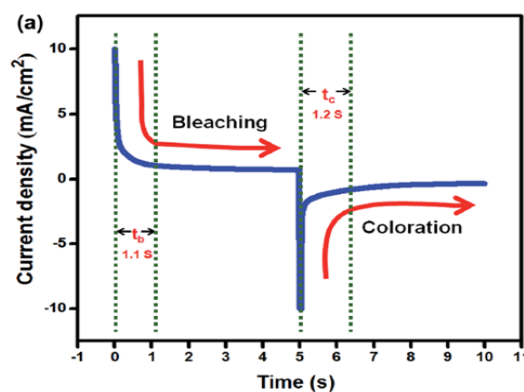


نزدیک سطح لایه الکتروکرومیک اتفاق می‌افتد. ورود یون‌های  $\text{Li}^+$  منجر به پیدایش حالت‌های انرژی در نزدیکی نوار ظرفیت می‌شود. الکترون‌های پذیرفته شده مکان‌های خالی انرژی در NiO را پر می‌کند. با ورود الکترون‌های بیشتر، ترازهای انرژی یکی پس از دیگری پر شده و انرژی فرمی به سمت سطوح انرژی بالاتر می‌روند. ورود و خروج بار موقعیت مکانی سطح فرمی را تغییر می‌دهد و حالت‌های رنگی و شفاف ماده را بوجود می‌آورد. با اعمال اختلاف پتانسیل آنودی در بازه‌ی ۱/۴- تا ۲ V خروج الکترون‌ها و یون‌ها اتفاق می‌افتد و یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  به یون‌های  $\text{Ni}^{3+}$  اتفاق می‌افتد و ترازهای فرمی به سطوح پایین‌تر انرژی می‌رود و منجر به رنگی شدن لایه می‌شود. از آنجایی که ورود یون‌های  $\text{Li}^+$  در طول فرآیند شفاف شدن راحت‌تر از خروج آن‌ها می‌باشد، سرعت بی‌رنگ شدن لایه الکتروکرومیک بیشتر از سرعت رنگی شدن آن می‌باشد.

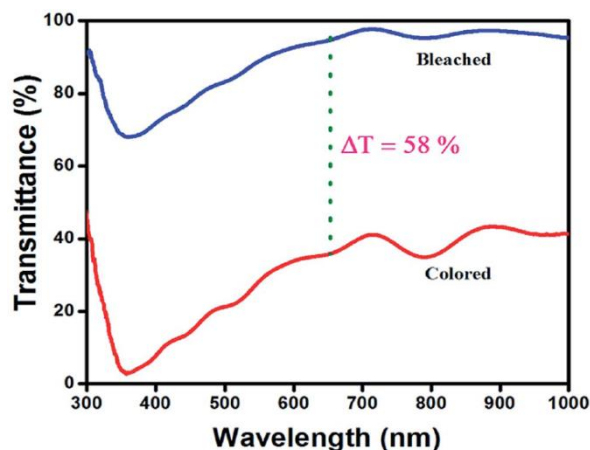
منحنی جریان-زمان (I-t) نمونه‌ها و طیف عبوری لایه‌های نازک NiO به ترتیب در شکل های (۱۸-۲) و (۱۹-۲) مشاهده می‌شود. شکل (۱۹-۲) طیف عبوری نمونه‌ها را در حالت‌های رنگی و شفاف در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ nm نشان می‌دهد. تغییر چگالی نوری ( $\Delta OD$ ) لایه نازک NiO در طول موج ۶۳۰ nm با استفاده از رابطه (۳-۲) محاسبه شده است:

$$\Delta OD = \ln (T_b/T_c) \quad (3-2)$$

در این رابطه  $T_b$  و  $T_c$  عبور لایه‌های نازک NiO به ترتیب در حالت‌های شفاف و رنگی می‌باشد.



شکل (۱۸-۲) منحنی جریان-زمان لایه نازک NiO [۲۱].



شکل (۲-۱۹) منحنی طیف عبوری نمونه‌ها در حالت رنگی و بی رنگ [۲۱].

## ۸-۲ جمع بندی:

در این فصل سعی شده مقالاتی مرور شوند که به سنتز اکسید نیکل با دو روش اسپری

پایرولیز و هیدروترمال پرداختند. مقالات مروری به شرح زیر می‌باشند:

(۱) مطالعه‌ی نمک‌های مختلف نیکل:

در این تحقیق آقای کاتین و همکاران با پیش‌ماده‌های مختلف نیکل با غلظت‌های ۰/۱ و M

۰/۳ به سنتز لایه‌های نازک NiO پرداختند. در این پژوهش از روش اسپری پایرولیز برای سنتز

نمونه‌های سنتز شده به روش اسپری پایرولیزی در فاز مکعبی و در راستای ارجح (۱۱۱) بلوری شدند.

تصاویر SEM نمونه‌ها نشان داد که مورفولوژی لایه‌ها به طبیعت پیش‌ماده بستگی دارد. به غلظت

محلول اولیه. تأثیر بازپخت در دمای اتاق و در خلأ بر روی ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک مورد

مطالعه قرار گرفت. گزارش شد که ویژگی‌های نوری نمونه‌ها تحت تأثیر بازپخت قرار گرفتند ولی گاف

انرژی نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت تغییر چندانی نکرد.

۲) مطالعه‌ی اثر غلظت‌های مخلف محلول اولیه:

آقای ریگوگ و همکاران لایه‌های نازک اکسید نیکل را با غلظت‌های مختلف (از ۰/۰۵ تا M ۰/۵) به روش اسپری پایرولیز سنتز کردند. آن‌ها گزارش کردند که مقدار آستانه‌ای برای خواص مختلف لایه‌ها وجود دارد. همچنین افزایش غیر یکنواختی سطح در اثر افزایش غلظت محلول گزارش شد.

۳) بررسی اثر غلظت ناخالصی Cu بر روی ویژگی‌های لایه‌های نازک NiO:

لایه‌های نازک NiO خالص و آرایش یافته با Cu () به روش اسپری پایرولیز توسط آقای مناکا و همکاران سنتز شد. نمونه‌های سنتز شده در فاز مکعبی در راستای ارجح (۲۰۰) متبلور شدند. گزارش شد که با افزایش غلظت مس از ۰ تا ۴٪ شدت همه‌ی قله‌ها افزایش یافتند. با افزایش درصد آرایش بیش از ۴٪ شدت قله‌ها و در نتیجه بلورینگی کاهش یافت. شدیدترین قله‌ها مربوط به نمونه‌ی آرایش یافته با ۴٪ آرایش Cu گزارش شد. افزودن ناخالصی به نمونه‌ها باعث کاهش میزان عبور نمونه‌ها شده است. گاف انرژی نیز با افزایش میزان ناخالصی کاهش یافته است.

۴) بررسی اثر آرایش Li بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل:

جوزف و همکاران لایه‌های نازک NiO خالص و آرایش یافته با Li را با روش اسپری پایرولیز تهیه و اثر غلظت‌های مختلف آرایش Li را بر ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌ها بررسی کردند. نتایج آنالیز XRD تشکیل فاز مکعبی را نشان داد. همچنین گزارش شد که آرایش Li باعث افزایش بلورینگی نمونه‌ها شد. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌ها بیانگر افزایش میزان تخلخل سطح با افزایش میزان آرایش Li بود. نتایج نشان داد که با افزایش میزان آرایش Li بود. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت Li میزان عبور نمونه‌ها کاهش یافته است.

۵) سنتز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک NiO به روش هیدروترمال:

وانگ و همکاران به روش هیدروترمال و با کلسینه کردند ( $\text{Ni(OH}_2\text{)}$ ) به سنتز اکسید نیکل نانوساختار پرداختار پرداختند. در این تحقیق اثر دما بر مورفولوژی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. بازپخت نمونه‌ها باعث افزایش بلورینگی نمونه‌ها شد. مورفولوژی نمونه‌ها بعد از بازپخت تغییر چندانی نکرد.

۶) بررسی طیف فوتولومینسانس و خاصیت الکتروکرومیک لایه<sup>-</sup>های نازک NiO:

آقای اوشا و همکاران به سنتز لایه‌های نازک NiO بر روی زیرلایه‌های FTO پرداختند. و طیف فوتولومینسانس و ویژگی‌های الکتروکرومیک نمونه‌ها را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از الکترولیت  $\text{LiClO}_4$  در سلول الکتروکرومیک استفاده کردند و فرآیند رنگی و شفاف شدن لایه‌ی الکتروکرومیک NiO را شرح دادند. آن‌ها نسبت Tb/Tc مربوط به نمونه‌ها را مقدار ۲/۶ اندازه‌گیری کردند.

فصل سوم: معرفی دستگاه‌ها و مراحل آزمایشگاهی

تهیه لایه‌های نازک NiO

## ۳-۱ مقدمه

یکی از کلیدی‌ترین عوامل تأثیر گذار بر خواص و کیفیت لایه‌های نازک نانو ساختار، روش رشد این لایه‌ها می‌باشد، بطوری که مورفولوژی سطح، ویژگی‌های ساختاری، ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی این لایه‌ها به شدت از این عامل تأثیر می‌پذیرد. همچنین قابل توجه است که حتی در صورت استفاده از روش‌های لایه نشانی یکسان می‌توان با ایجاد تغییر در پارامترهای لایه نشانی، لایه‌هایی با ویژگی‌های فیزیکی متفاوت تهیه کرد. در این فصل به بررسی روش‌های متفاوت لایه نشانی و نیز به معرفی روش مورد استفاده در این پایان نامه یعنی روش اسپری پایرولیز و روش هیدروترمال می‌پردازیم و سپس به معرفی دستگاه‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و گسیل میدانی (FESEM)، طیف نگاری نوری و ولتامتر چرخه‌ای (CV) می‌پردازیم که در مطالعه‌ی ساختاری نمونه‌های رشد داده شده در این پایان نامه به کار گرفته شده‌اند.

## ۳-۲ روش‌های سنتز و رشد لایه‌های نازک اکسید نیکل

کاربرد وسیع لایه‌های نازک و نیاز به ساخت مواد پیشرفته از جمله مواردی هستند که در تنوع روش‌های لایه نشانی تأثیر گذار بوده‌اند. روش‌های تهیه لایه‌های نازک بر اساس فرآیند لایه نشانی، منبع انرژی و محیط لایه نشانی به دو دسته اساسی تقسیم می‌شود: روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی. از آنجایی که در هر روش شرایط و کیفیت لایه‌های نازک متفاوت است، با توجه به کاربرد و شرایط مورد نظر به انتخاب روش سنتز لایه‌های نازک پرداخته می‌شود [۲۲-۲۴].

### الف) روش‌های فیزیکی

روش فیزیکی (معمولاً روش‌های سنتز از فاز گازی) قدیمی‌ترین روش پوشش دهی لایه‌های نازک است. مهم‌ترین روش‌های فیزیکی شامل دو روش تبخیر و کندوپاش می‌باشد. لایه‌های نازک در این روش بدون انجام واکنش و فقط توسط فرآیندهای فیزیکی ایجاد می‌شوند. از آنجایی که

در روش‌های فیزیکی لایه‌های نازک بسیار خالص و یکنواختی تشکیل می‌شود، مورد توجه قرار گرفته-  
اند.

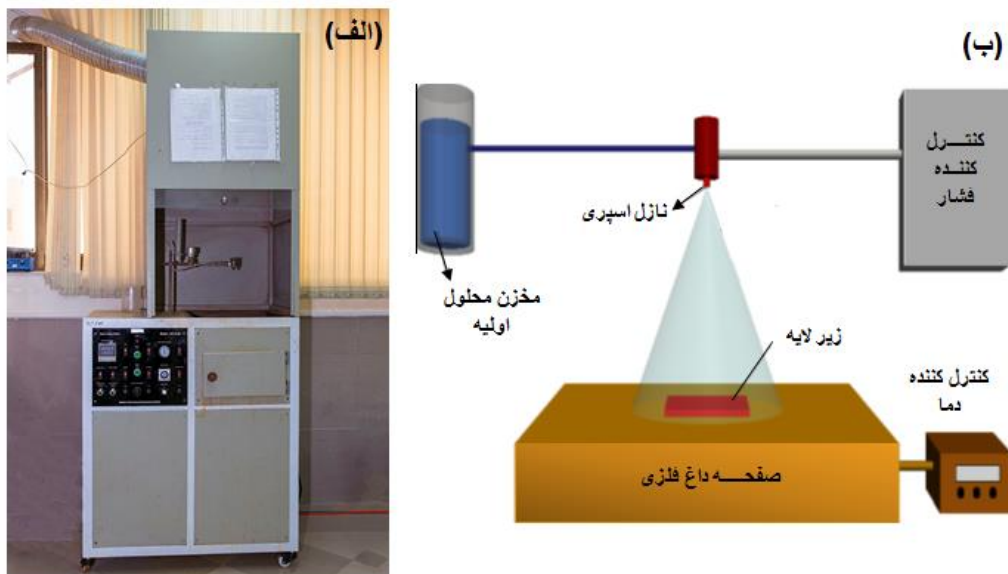
### ب) روش‌های شیمیایی

به طور کلی سنتزهای شیمیایی روش‌هایی را در بر می‌گیرند که شامل رسوب گیری از فاز مایع ( محلول) و یا فاز گازی است. استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانو ذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. قابلیت مهندسی ویژگی‌های نانو ساختاری، تکنولوژی نسبتاً ساده، کم هزینه بودن از مزیت‌های روش‌های شیمیایی به شمار می‌رود. از معایب این روش‌ها می‌توان به آلودگی حاصل از مواد شیمیایی اشاره کرد.

روش‌های اسپری پیرولیزی و هیدروترمال مثال هایی از روش‌های شیمیایی می-  
باشند که در پایان نامه حاضر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در ادامه به شرح این دو روش پرداخته می‌شود [۲۳, ۲۵].

### ۳-۲-۱ روش اسپری پیرولیز

روش اسپری پیرولیز برای تهیه لایه نازک طیف گسترده ای از مواد کاربرد دارد. ویژگی لایه‌های تهیه شده با این روش به شرایط لایه نشانی وابستگی زیادی دارد. دمای سطح زیرلایه حساس ترین پارامتر لایه نشانی در روش اسپری پیرولیز می‌باشد که این پارامتر بر روی زبری لایه‌ها، ترک خوردگی آنها، تبلور و غیره تأثیرگذار است. روش اسپری پیرولیز از فرآیندهایی مانند تبدیل محلول اولیه به ذرات ریز، انتقال ذرات معلق و تجزیه پیش ماده تشکیل شده است. لایه‌های بدست آمده از این روش متراکم و متخلخل می‌باشند [۲۴].



شکل (۳-۱): (الف) تصویر واقعی از دستگاه اسپری پایرولیز استفاده شده در این پایان نامه و (ب)

طرح الگووار از دستگاه اسپری پایرولیز [۲۶].

برخی از مهم‌ترین اجزای دستگاه اسپری پایرولیز عبارتند از:

(الف) نازل اسپری: این نازل از لوله ای باریک ساخته شده است که محلول اولیه اسپری از طریق این لوله باریک، تحت فشار گازی که ذرات ریز را پراکنده می‌کند از حفره ای حلقوی بصورت پودر بر روی زیر لایه پاشیده می‌شود.

(ب) مخزن محلول: مخزنی مدرج است که محلول اولیه با حجم معین در آن قرار می‌گیرد

(ج) صفحه داغ فلزی: صفحه ای است که زیر لایه بر روی آن قرار می‌گیرد و با آن هم دما

می‌شود. این صفحه به وسیله مقدار جریان الکتریکی عبوری از المنت‌هایی که در قسمت زیرین

این صفحه قرار گرفته‌اند، قابل تنظیم می‌باشند.

(د) تنظیم کننده فشار گاز حامل: ابزاری است که توسط آن امکان تنظیم فشار گاز حامل

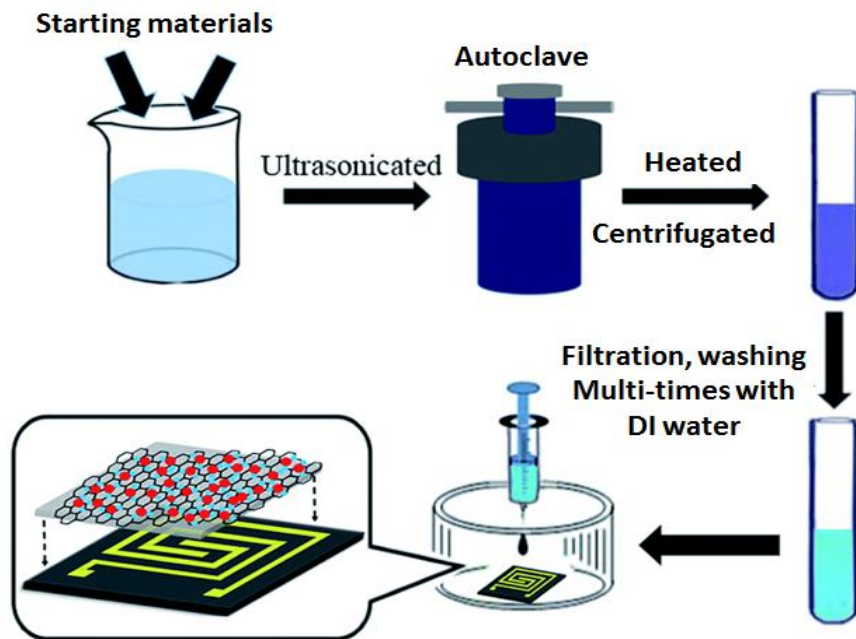
ممکن می‌باشد.



امکان کنترل پارامترهای لایه نشانی، تکنولوژی نسبتاً ساده، عدم نیاز به خلأ، زمان لایه نشانی کوتاه، ارزان بودن، یکنواخت بودن نسبی لایه‌ها از ویژگی‌های روش اسپری به شمار می‌آیند [۲۷، ۲۸].

### ۳-۲-۲ روش هیدروترمال

این روش یکی از پیشرفته‌ترین و پر کاربردترین روش‌های تولید نانو ساختارها به شمار می‌آید که امروزه سهمی به سزایی در تولید مواد پیشرفته دارد. منشاء تولید بزرگ‌ترین تک بلورهای موجود در طبیعت و تعداد زیادی از تک بلورهای مصنوعی ساخته شده در آزمایشگاه‌ها، هیدروترمال است از واژه هیدروترمال برای اولین بار یک زمین‌شناس انگلیسی در توصیف عمل آب در دما و فشارهای بالا استفاده کرد که باعث ایجاد صخره‌ها و کانی‌های گوناگون می‌شود [۲۹]. ساده بودن و مقرون به صرفه بودن، بازدهی بالا و کنترل‌پذیری مطلوب و زیست‌سازگاری از جمله ویژگی‌های ممتاز این روش به حساب می‌آیند [۳۰]. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، نیتريد‌ها با نانو ساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و غیره با استفاده از این روش تهیه می‌شوند. اساس این روش شکل‌گیری بلورها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب است. بطور کلی، در این روش ابتدا واکنش‌دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاور یخته شده و عایق‌بندی می‌شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش‌دهنده‌ها، تا دمای مناسب حرارت دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می‌شوند. شکل (۳-۱) طرح شماتیکی از فرآیند هیدروترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲: طرحی از فرآیند هیدروترمال [۳۱].

### ۳-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی

در میکروسکوپ‌های الکترونی اثر میدانی (FESEM) از اعمال میدانی الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می‌شود که مبنای آن پدیده‌ی تونل زنی می‌باشد. اعمال میدانی الکتریکی قوی بر سطح فلز باعث کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل زنی از سطح فلز افزایش می‌یابد که این امر موجب ایجاد شار بزرگی از الکترون‌ها می‌گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدانی الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. برای بدست آوردن بیشترین بهره برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی بسیار نوک تیز استفاده شود. برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز از خلأ بسیار بالا استفاده می‌گردد. الکترون‌های ایجاد شده را به کمک لنزهای مغناطیسی می‌توان کانونی کرد. باریکه الکترونی ایجاد شده در اثر برخورد با ماده تولید الکترون‌های ثانویه می‌کند که این الکترون‌ها در بردارنده اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه می‌باشند. الکترون‌های بازگشتی دسته‌ی دیگری از الکترون‌های ایجاد شده هستند که حاوی اطلاعاتی

در ارتباط با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند. در مواد نیمه رسانا به منظور آماده سازی نمونه، سطح آن را به وسیله طلا یا کربن پوشش نازکی می‌دهند تا بین پایه و نمونه، اتصال الکتریکی ایجاد شود.

در این پژوهش به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی اثر میدانی مدل FESEM Mira 3-XMU واقع در مرکز پژوهش متالوژی رازی استفاده شد.



شکل (۳-۳): دستگاه میکروسکوپ اثر میدانی مدل FESEM Mira 3-XMU

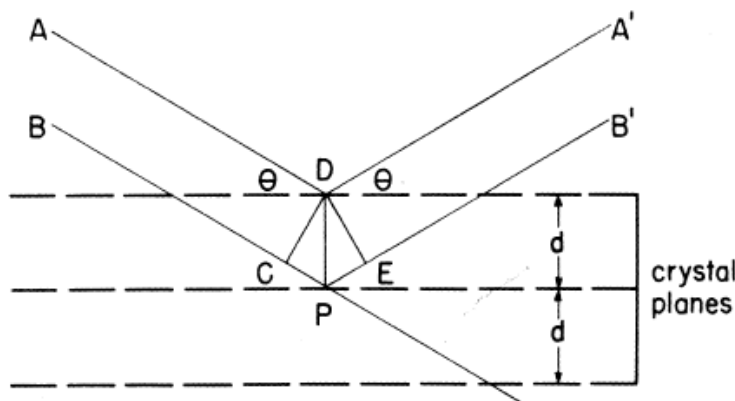
### ۳-۴ پراش پرتو X (XRD)

الگوی پراش پرتو X برای هر ماده خالص مشابه اثر انگشت منحصر به فرد می‌باشد. از پراش پرتو X به‌عنوان ابزاری برای مطالعه‌ی آرایش اتم‌ها و ساختار بلوری نانو ساختارها استفاده می‌شود. شبکه‌ی بلوری هر ماده از مجموعه‌ای از صفحات موازی تشکیل شده است. هنگامی که پرتوهای X به این صفحات تابیده می‌شود، هر صفحه همانند آینه پرتوها را در زوایای مشخصی بازتاب می‌کند. همان گونه که در شکل (۳-۴) قابل ملاحظه است، در اثر برخورد پرتوهای X تحت زاویه  $\theta$ ، پراکندگی نیز

تحت همین زاویه صورت می‌گیرد. اختلاف راه طی شده توسط پرتو X برابر  $2d_{hkl}\sin\theta$  می‌باشد. در حالت تداخل سازنده با استفاده از رابطه براگ می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۳۲]:

$$2d_{hkl}\sin(\theta)=n\lambda \quad (1-3)$$

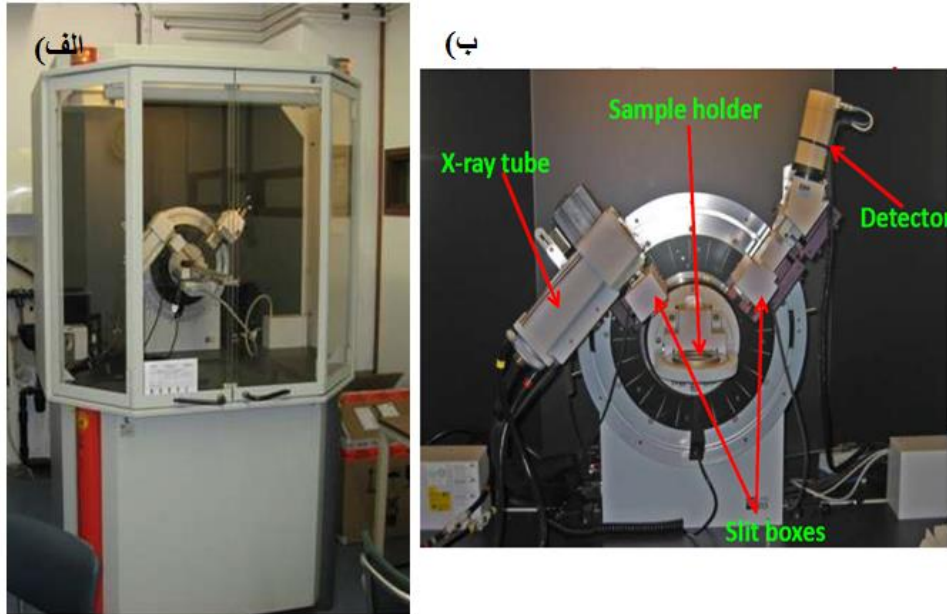
که در این رابطه n عدد صحیح،  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات اتمی و  $\lambda$  طول موج پرتوهای X و hkl (اندیس‌های میلر) نشان‌دهنده‌ی جهت رشد بلوری می‌باشند.



شکل (۳-۴): پراکندگی پرتو X از صفحات بلوری به فاصله d [۳۳]

شکل (۳-۵) تصویری از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. برخی از مهم‌ترین اجزای این دستگاه عبارتند از: لامپ اشعه X، نگهدارنده نمونه، آشکار ساز، جعبه شکاف دار. سازوکار این دستگاه بدین صورت است که پس از قرار گرفتن نمونه در نگهدارنده، پرتویی با خط تابش Cu K $\alpha$  که طول موجی برابر  $1.54 \text{ \AA}$  دارد، به سطح نمونه تابانده می‌شود. با توجه به قابل چرخش بودن نگهدارنده نمونه، تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف ( $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ ) سطح نمونه را جاروب کند. در نهایت با استفاده از الگوی بدست آمده از XRD می‌توان اطلاعات مهمی نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارت‌های استاندارد JCPDS)، راستای رشد ترجیحی، کرنش، چگالی

دورفتگی و غیره را بدست آورد [۳۴]. در این پایان نامه از روش ویلیامسون هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک و کرنش استفاده شده است که در ادامه به شرح آن پرداخته شده است.



شکل (۳-۵): (الف) تصویر از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS استفاده شده در این پایان نامه و (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها.

در روش ویلیامسون هال پهنای قله در نیمه‌ی پیشینه ( $\beta$ ) تابعی از اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_{\text{cryst}} + \beta_{\text{strain}} \quad (۲-۳)$$

در این رابطه  $\beta_{\text{cryst}}$  و  $\beta_{\text{strain}}$  به ترتیب پهن شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای می‌باشد. طبق رابطه‌ی شرر  $\beta_{\text{cryst}}$  مطابق رابطه (۳-۳) بدست می‌آید:

$$\beta_{\text{cryst}} = \frac{0.9\lambda_{\text{X-ray}}}{t \cos(\theta)} \quad \dots\dots\dots (۳-۳)$$

در این رابطه  $\lambda_{X\text{-ray}} = 1/5418 \text{ \AA}$ ، اندازه بلورک و  $\theta$  زاویه‌ی پراش براگ می‌باشد. برای

محاسبه‌ی  $\beta_{\text{strain}}$  از رابطه‌ی (۳-۴) استفاده می‌شود:

$$\beta_{\text{strain}} = 4 \epsilon \tan(\theta) \quad (4-3)$$

در نهایت اندازه بلورک‌ها و کرنش با استفاده از رابطه (۳-۵) محاسبه می‌شود:

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda_{X\text{-ray}}} = \frac{0.9}{t} + \frac{4\epsilon \sin(\theta)}{\lambda_{X\text{-ray}}} \quad (5-3)$$

در این رابطه  $\beta$  پهناى قله در نیمه‌ی بیشینه،  $\theta$  زاویه‌ی پراش براگ،  $t$  اندازه بلورک،  $\epsilon$  کرنش

و  $\lambda_{X\text{-ray}} = 1/5418 \text{ \AA}$  می‌باشد. اگر داده‌های مربوط به  $\beta \cos(\theta)$  بر حسب  $\sin(\theta)$  برای چندین قله

در الگوی پراش پرتو x در زوایای رسم شود، باید بر روی یک خط راست واقع شوند که از روی شیب

آن می‌توان کرنش و از روی عرض از مبدأ آن می‌توان اندازه بلورک را تعیین کرد. چنین خطی به

نمودار ویلیامسون-هال معروف است [۳۵].

## ۵-۳ طیف نگاری مرئی و فرابنفش

در طیف سنجی فرابنفش/ مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی باعث برانگیخته شدن الکترون

های لایه ظرفیت اتم‌ها می‌شود و در نتیجه با جذب انرژی الکترون‌ها از لایه ظرفیت به حالت‌های

خالی در نوار رسانش می‌روند. با استفاده از داده‌های طیف عبوری می‌توان ضخامت لایه‌ها، ضریب

جذب، گاف نواری و غیره را محاسبه نمود. فرآیند جذب در نیمه هادی‌ها به نوع گاف نواری ماده

(مستقیم یا غیر مستقیم) وابسته است. رابطه ضریب جذب ( $\alpha$ ) با گاف انرژی ماده ( $E_g$ ) مطابق رابطه

(۳-۶) بدست می‌آید:

$$(\alpha h\nu)^{1/p} = A(h\nu - E_g) \quad (6-3)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $E_g$  گاف نواری متناظر با گذار ویژه‌ای است که در فیلم رخ

می‌دهد،  $A$  ثابت و  $\nu$  فرکانس گذار است. همچنین  $P$  می‌تواند به ترتیب مقادیر  $0.5$ ،  $0.75$ ،  $2$  و  $3$  را

برای گذارهای مستقیم مجاز، مستقیم ممنوعه، غیر مستقیم مجاز و غیر مستقیم ممنوعه را برگزیند. با توجه به اینکه NiO جزو موادی است که دارای گاف نواری مستقیم است بنابراین P مقدار ۰/۵ می‌گیرد [۳۶، ۳۷]. در شکل (۳-۶) تصویر دستگاه طیف نگار UV-Vis مورد استفاده در این پایان نامه آورده شده است.

(ب)



(الف)



شکل (۳-۶): (الف) نمونه‌ای از دستگاه طیف نگار مرئی و فرابنفش (UV-Vis) مدل shimadzu-1800 مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرارگیری نمونه‌های شاهد و مرجع.

### ۳-۶ ولتامتری چرخه‌ای (CV)

ولتامتری چرخه‌ای (CV) عبارت است از نمایش جریان بر حسب پتانسیل که شامل چرخه‌ی پتانسیل الکترودی (موسوم به الکتروود کار) می‌باشد که در محلولی غوطه‌ور شده و جریان حاصل را اندازه‌گیری می‌نماید. پتانسیل این الکتروود کار بر حسب یک الکتروود مرجع کنترل می‌شود. الکتروود کالومل و الکتروود نقره مثال‌هایی از الکتروود مرجع می‌باشند. پتانسیلی که به الکتروود مرجع و الکتروود کار اعمال می‌شود قادر به ایجاد سیگنالی محرک می‌باشد. سیگنال محرک CV بصورت یک پتانسیل خطی به شکل موجی مثلثی می‌باشد. این سیگنال محرک موجب افزایش توان الکتروود بین دو مقدار موسوم به پتانسیل سوئیچینگ می‌باشد که موجب می‌شود ابتدا پتانسیل بطور منفی اسکن انجام دهد و سپس جهت اسکن معکوس شده و به پتانسیل اولیه باز گردد و بدین ترتیب یک یا چند چرخه

پدیدار شود. یک چرخه با اندازه‌گیری جریان الکتروود کار در طول فرآیند اسکن بدست می‌آید. سیگنال پاسخ به پتانسیل محرک به عنوان جریان در نظر گرفته می‌شود. برای اندازه‌گیری ولتامتری چرخه‌ای از دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی استفاده می‌شود که در شکل (۷-۳) نشان داده شده است [۳۸].



شکل (۷-۳): دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

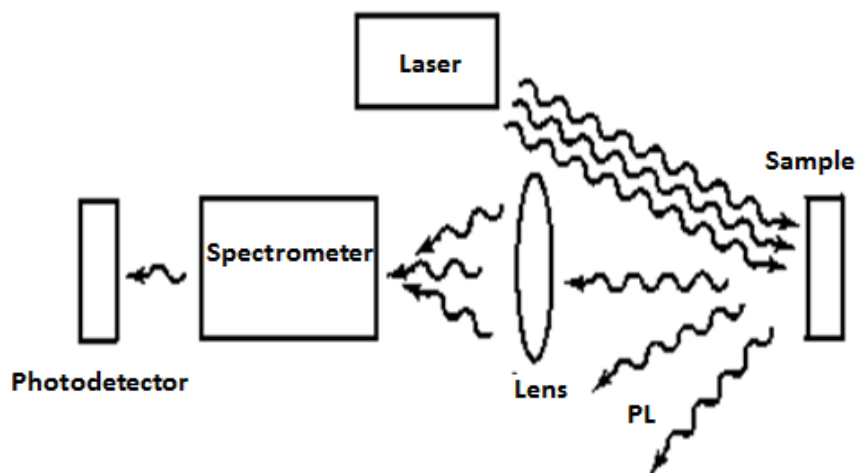
### ۷-۳ فوتولومینسانس (PL)

هنگامی که نوری با انرژی‌ای بیشتر از گاف نواری به ماده‌ای بتابد، الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت ماده با جذب انرژی فوتون‌ها برانگیخته می‌شوند. اگر این الکترون‌ها هنگام بازگشت به حالت پایه از خود نور گسیل نمایند، نور گسیلی فوتولومینسانس نامیده می‌شود. با جمع‌آوری و آنالیز این نور گسیلی می‌توان اطلاعات ارزشمندی در مورد حالت‌های الکترونی ماده، کیفیت سطح و غیره بدست آورد. از آنجایی که PL معمولاً در نزدیکی سطح ماده رخ می‌دهد، آنالیز PL ابزاری مهم در تشخیص یابی سطح محسوب می‌شود. در اکسیدهای فلزی نانو ساختار گسیل PL به دو دسته تقسیم می‌شود: گسیل نور UV در نزدیکی دنباله‌ی نواری و گسیل نور مرئی که از نقص ساختار بلوری ناشی می‌شود. بطور کلی پیدایش PL اکسید نیکل نانو ساختار از دو عامل نشأت می‌گیرد که عبارتند از (۱) گذار از نواری به نواری دیگر و (۲) عیوب ساختاری [۳۹-۴۲]. شکل (۸-۳) طرح شماتیکی از دستگاه طیف



سنج فوتولومینسانس را نشان می‌دهد. شکل (۹-۳) دستگاه PL مورد استفاده در این پایان نامه را

نشان می‌دهد.



شکل (۸-۳) طرح شماتیکی از دستگاه طیف سنج PL [۴۰].



شکل (۹-۳) دستگاه PL مدل Spectro-96 Fluorescence Spectrophotometer واقع در دانشگاه گرگان مورد استفاده در این پایان نامه.

## ۳-۸ آماده سازی زیر لایه

با توجه به اینکه زیر لایه نقش نگهدارنده مکانیکی لایه نازک را برعهده دارد، انتخاب زیر لایه مناسب حائز اهمیت می باشد. جنس زیر لایه با توجه به کاربرد مورد نظر باید به گونه ای انتخاب شود که دارای استقامت مکانیکی کافی باشد. پلاستیک، شیشه، سطوح فلزی و غیره از جمله موادی هستند که می توانند بعنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گیرند. این پژوهش از زیر لایه شیشه استفاده شد. یکی از مواردی که هنگام استفاده از زیر لایه باید مورد توجه قرار گیرد این است که سطح مشترک لایه و زیر لایه عاری از هرگونه آلودگی باشد. به منظور تمیز کردن زیر لایه های شیشه ای به شرح زیر عمل گردید:

ابتدا زیر لایه ها با آب مقطر و مایع ظرفشویی شستشو داده شد. سپس زیر لایه ها در محلول آب مقطر، اتانول و استون در حال جوش قرار داده شد. پس از آن زیر لایه ها را در همین محلول و در دستگاه آلتراسونیک (سونش فراصوت) به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده و در نهایت با گاز نیتروژن عمل خشک سازی انجام شد.

## ۳-۹ جمع بندی

در این فصل ابتدا روش های سنتز لایه های نازک اکسید نیکل شرح داده شد و سپس به توصیف روش های اسپری پایرولیز و هیدروترمال پرداخته شد. همچنین روش های مشخصه یابی و دستگاه های استفاده شده در این پایان نامه در این فصل مورد مطالعه قرار گرفتند که عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو X، طیف نگاری مرئی و فرابنفش، ولتامتری چرخه ای، فوتولومینسانس. در انتهای فصل روش آماده سازی و شستشوی زیر لایه جهت لایه نشانی توضیح داده شد.

فصل چهارم: مشخصه‌یابی لایه‌های نازک سنتز شده

## ۴-۱ مقدمه

در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید نیکل سنتز شده به روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفته است مطالعاتی که بر روی نمونه‌های تهیه‌شده به روش اسپری پایرولیز انجام شده شامل بررسی دو نمک مختلف نیکل بعنوان پیش‌ماده در تهیه‌ی محلول اولیه‌ی اسپری، مطالعه‌ی اثر غلظت محلول و همچنین بررسی اثر ناخالصی Cu بر ویژگی لایه‌های نازک نانوساختار NiO می‌باشد. همچنین به روش هیدروترمال به مطالعه‌ی زمانی لایه‌های نازک و نانوساختار اکسید نیکل پرداخته شده‌است. آنالیزهای مورد استفاده در این پژوهش شامل بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها بوسیله‌ی طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها (FESEM)، بررسی خواص اپتیکی توسط طیف نگاری‌های عبوری و بازتابی و همچنین بررسی عملکرد قطعه الکتروکرومیک می‌باشد.

## ۴-۲ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک NiO تهیه شده با نمک‌های مختلف نیکل

### ۴-۲-۱ تهیه نمونه‌ها

نیترات نیکل شش‌آبه و کلرید نیکل. هر دو با مولاریته ی  $M \frac{0}{3}$  بعنوان پیش‌ماده انتخاب و هرکدام از پیش‌ماده‌ها به طور جداگانه در ۶۰ ml آب مقطر سه‌بار تقطیر حل شدند. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از پیش‌ماده‌های نیترات نیکل شش‌آبه و کلرید نیکل به ترتیب SSN و SSC نام‌گذاری شدند. روش اسپری پایرولیز برای تهیه‌ی لایه‌های نازک اکسید نیکل مورد استفاده قرار گرفت. در جدول (۴-۱) برخی از پارامترهای لایه‌نشانی آورده شده‌است.

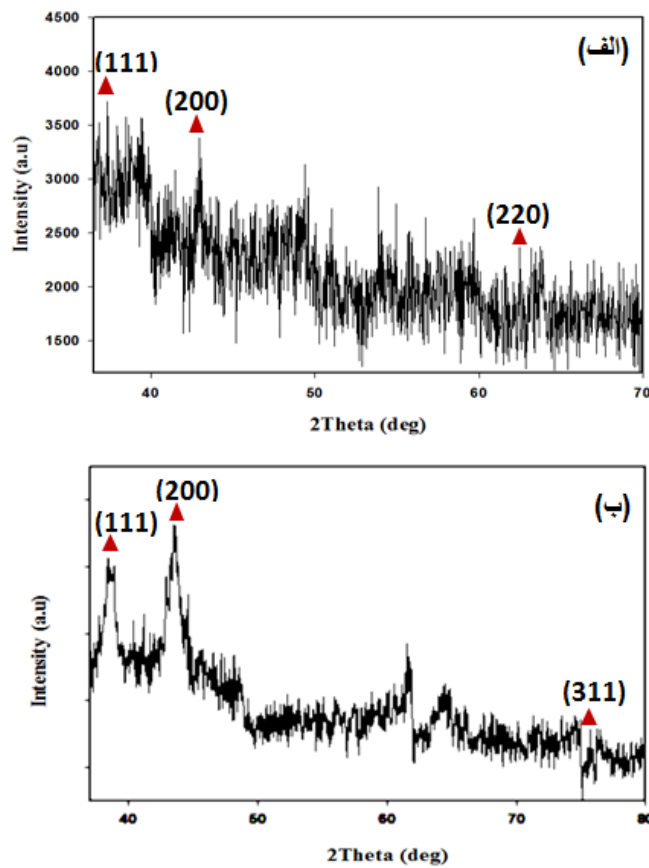
جدول (۴-۱): پارامترهای لایه‌نشانی در تهیه‌ی لایه‌های نازک NiO با استفاده از نمک‌های مختلف نیکل.

آهنگ اسپری	۵ mL/min
غلظت	۰/۳ M
حجم محلول	۶۰ mL
ارتفاع نازل	۲۵ cm
میزان اسید	۱ Ml
دمای زیر لایه	۳۵۰ °C

#### ۴-۲-۲ مطالعه‌ی خواص ساختاری

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها، الگوهای پراش پرتو X مورد تحلیل قرار گرفتند. شکل (۴-۱) طیف‌های XRD نمونه‌های SSC و SSN تهیه‌شده را با دو نمک کلرید نیکل و نیترات نیکل شش‌آبه را نشان می‌دهد. نتایج بدست‌آمده بیانگر آن است که نمونه SSC و SSN هر دو با ساختار مکعبی بلوری شده‌اند. نمونه‌های SSC و SSN به ترتیب با شماره کارت‌های استاندارد JCPDS -۱۵۲۳-۰۷۳-۰۱ و JCPDS -۰۱۹۷-۰۷۵-۰۱ مطابقت دارند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه‌ی SSC در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) متبلور شده‌است که قله‌ی (۱۱۱) بیشترین شدت را دارد. قله‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۳۱۱) نیز متعلق به نمونه SSN می‌باشند که قله‌ی (۲۰۰) بیشترین میزان شدت را دارد. پارامترهای شبکه بلوری (a) متعلق به نمونه‌های SSC و SSN به ترتیب ۴/۱۸ و ۴/۱۹ °A می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلوری به روش ویلیامسون هال با استفاده از رابطه (۳-۵) محاسبه گردید. این محاسبات در جدول (۴-۲) گزارش شده است. همچنین نمودارهای  $\beta \cos(\theta) - 4\sin\theta$  مربوط به نمونه‌های SSC و SSN در شکل (۴-۲) ترسیم شده‌اند. از

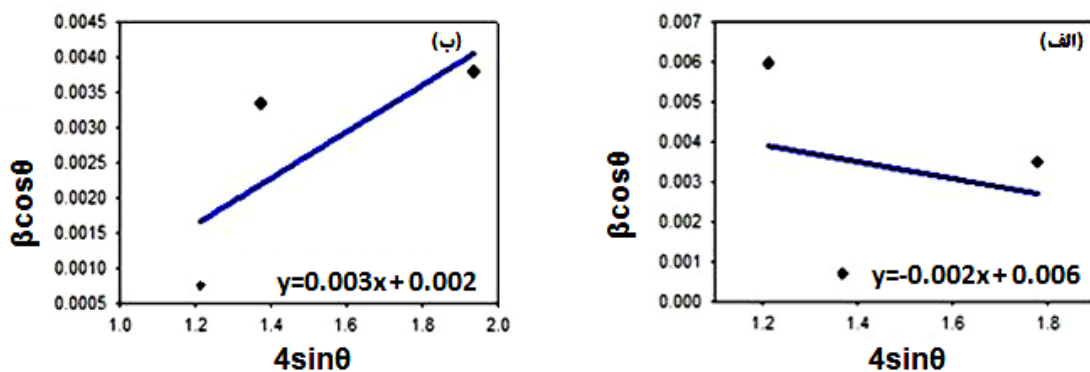
آنجایی که اندازه بلورک نمونه SSN بزرگتر از SSC می‌باشد از نیترات نیکل شش آب برای سنتز نمونه‌های بعدی استفاده شده است.



شکل (۱-۴): الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های SSC و SSN به ترتیب با پیش‌ماده‌های (الف) کلرید-نیکل و (ب) نیترات نیکل شش آب.

جدول (۲-۴): نتایج حاصل از الگوی پراش X مربوط به نمونه‌های SSC و SSN.

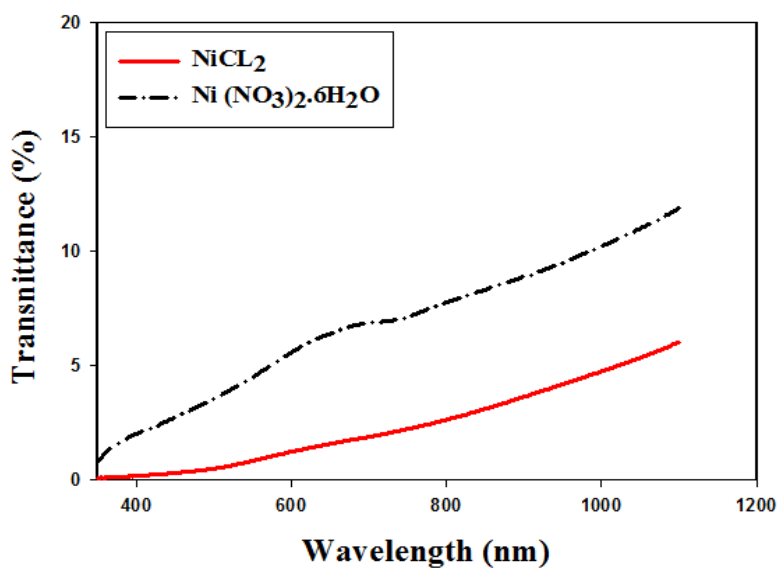
مقدار کرنش	اندازه بلورک (nm)	نام نمونه
-۰/۰۰۱	۲۳/۱	SSC
۰/۰۰۱	۶۹/۳	SSN



شکل (۳-۴): منحنی‌های ویلیامسون هال برای نمونه‌های (الف) SSC و (ب) SSN به ترتیب تهیه شده با پیش ماده‌های کلرید نیکل و نیترات نیکل.

### ۳-۲-۴ بررسی خواص نوری

شکل (۳-۴) طیف عبوری نمونه‌های SSN و SSC را نشان می‌دهد که با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری UV-Vis در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm بدست آمدند. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد هر دو نمونه در ناحیه مرئی از میزان عبور کمی برخوردارند.



شکل (۳-۴): نمودار عبور اپتیکی نمونه‌های سنتز شده با پیش ماده‌های نیترات نیکل شش آب و کلرید نیکل.

با استفاده از نرم افزار پوما ضخامت لایه‌های SSC و SSN به ترتیب مقادیر ۵۴۶ و ۳۶۲ nm محاسبه گردید. در نمونه SSC میانگین عبور نور در گستره‌ی نور مرئی (در بازه طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ nm) در حدود ۰/۸۵٪ و در نمونه SSN عبور نور در حدود ۰/۰۶٪ می‌باشد. علت اینکه نمونه‌ها از میزان عبور کمی برخوردارند را می‌توان اینگونه تحلیل کرد که با توجه به اینکه ضخامت نمونه‌ها زیاد است در نتیجه فوتون‌های نور فرودی توسط اتم‌های زیادی از ماده پراکنده می‌شوند و در نتیجه میزان عبور نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

### ۳-۴ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک NiO تهیه‌شده به روش اسپری با غلظت-

#### های مختلف پیش ماده

#### ۱-۳-۴ تهیه نمونه‌ها

غلظت محلول یکی از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند لایه‌نشانی به‌شمار می‌آید که در این بخش مورد مطالعه قرار گرفته‌است. از حل کردن نمک نیترات نیکل شش آب در ۵۰ ml آب سه بار تقطیر محلول‌هایی با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ M و جهت تهیه لایه‌های نازک NiO به روش

جدول (۳-۴) پارامترهای لایه‌نشانی نمونه‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 در طول فرآیند اسپری.

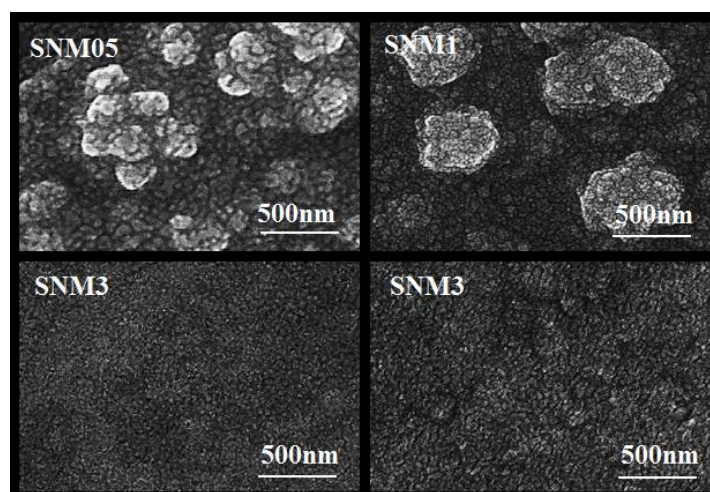
۵ mL/min	آهنگ اسپری
۳۵۰ °C	دمای زیر لایه
۵۰ mL	حجم محلول
۳۵ cm	ارتفاع نازل



اسپری پائولیزیز بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده شد که به ترتیب SNM1، SNM05، SNM2 و SNM3 نامیده شدند. برخی پارامترهای لایه‌نشانی در جدول (۳-۴) آورده شده‌اند.

### ۴-۳-۲ مطالعه مورفولوژی

شکل (۴-۴) تصاویر FESEM از لایه‌های نازک اکسید نیکل سنتز شده به روش اسپری پائولیزیز را در غلظت‌های پیش ماده ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ M در مقیاس ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. نمونه‌های ذکر شده به ترتیب با نام‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 نام‌گذاری شدند. همان‌گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود نمونه‌های SNM05 و SNM1 بصورت کلوخه‌ای رشد یافته‌اند و با افزایش غلظت محلول، ساختار نمونه‌ها از حالت کلوخه‌ای به ساختار یکنواخت تغییر یافته‌است. نمونه‌های SNM2 و SNM3 بصورت یکنواخت بر روی سطح زیر لایه رشد پیدا کرده‌اند و بر روی سطح آن‌ها ترک‌هایی به چشم می‌خورد. در واقع با افزایش تدریجی غلظت شاهد افزایش تراکم دانه‌ها می‌باشیم و ازدیاد تراکم باعث ایجاد ترک‌هایی بر روی سطح نمونه‌های SNM2 و SNM3 شده‌است.



شکل (۴-۴): تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 به ترتیب تهیه شده با محلول اولیه در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ M.

ضخامت لایه‌های SNM05، SNM1 و SNM3 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب برابر ۲۶۰،

۳۳۲، ۳۸۰ و ۴۲۵ nm محاسبه گردید.

### ۳-۳-۴ مطالعه‌ی خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها برای لایه‌های نازک اکسیدنیکل تهیه‌شده با غلظت‌های

۰/۱، ۰/۰۵ و ۰/۳ M در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. نتایج بدست‌آمده از این شکل نشان‌می

دهد تمام نمونه‌ها در فاز شش‌گوشی و در راستاهای بلوری (۱۰۱)، (۰۱۲) و (۱۱۰) رشد یافته‌اند.

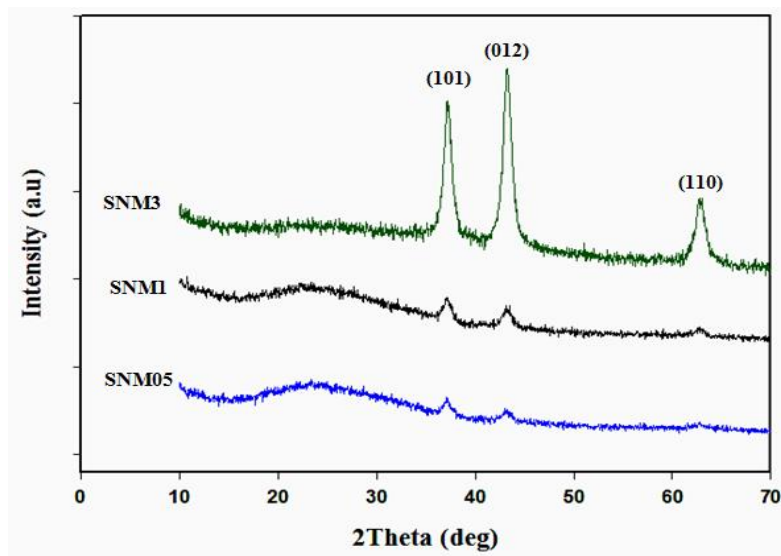
همه‌ی نمونه‌ها با شماره کارت استاندارد JCPDS - ۰۴۴-۱۱۵۹ مطابقت دارند. ثابت‌های شبکه برای

هر سه نمونه عبارتند از  $a, b = 2/95$  و  $c = 7/22$ . همان گونه که مشاهده‌می شود با افزایش غلظت،

شدت پیک‌ها افزایش یافته‌است و شدیدترین پیک‌ها متعلق به نمونه‌ی SNM3 با بیشترین غلظت

می‌باشد. دلیل افزایش شدت پیک‌ها را می‌توان بهبود خاصیت بلوری بواسطه افزایش غلظت مولی

دانست [۱۳].



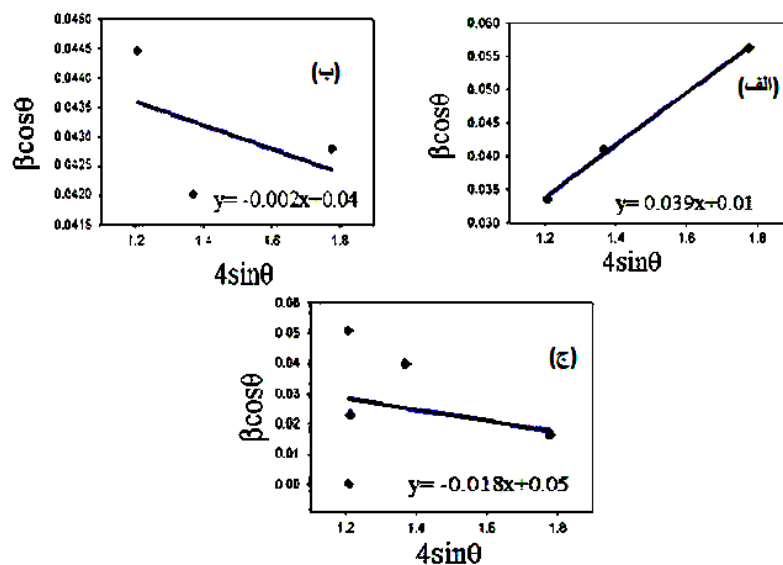
شکل (۴-۵): الگوی پراش XRD مربوط به نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف NiO تهیه شده با محلول اولیه در

غلظت‌های ۰/۱ M، ۰/۰۵ M و ۰/۳ M.

جدول (۴-۴) نتایج حاصل از الگوی XRD نمونه‌های SNM05، SNM1 و SNM3 به ترتیب با محلول اولیه در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۳ M.

مقدار کرنش	اندازه بلورک (nm)	نمونه
۰/۰۱۹	۳/۵۵	SNM05
-۰/۰۰۱	۳/۴۶	SNM1
-۰/۰۰۹	۲/۷۷	SNM3

اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلوری به روش ویلیامسون هال مطابق رابطه (۳-۶) محاسبه گردید که در جدول (۴-۴) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول اولیه اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است. نمودار  $\beta\cos(\theta)-4\sin(\theta)$  مربوط به نمونه‌های SNM05، SNM1 و SNM3 در شکل (۴-۶) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول اولیه، اندازه بلورک‌ها کاهش یافته‌اند. با افزایش غلظت، تحرک یون‌ها افزایش می‌یابد و منجر به تخریب توده‌ی کریستالی می‌شود. بنابراین، رشد کامل بلور اتفاق نمی‌افتد و این امر منجر به کاهش شکل‌گیری بلور می‌شود [۴۳].

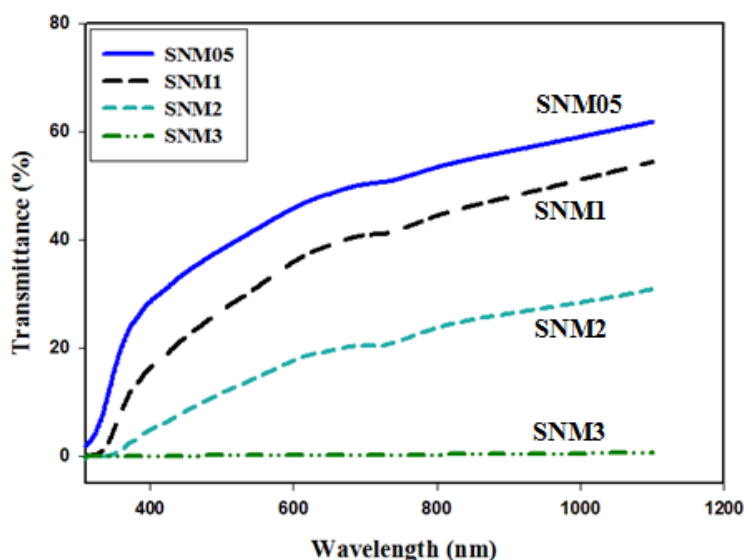


شکل (۴-۶) منحنی ویلیامسون هال برای نمونه‌های (الف): SNM05، (ب): SNM1 و (ج): SNM3 به ترتیب با محلول‌های اولیه در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۳ M.

#### ۴-۳-۴ بررسی خواص نوری

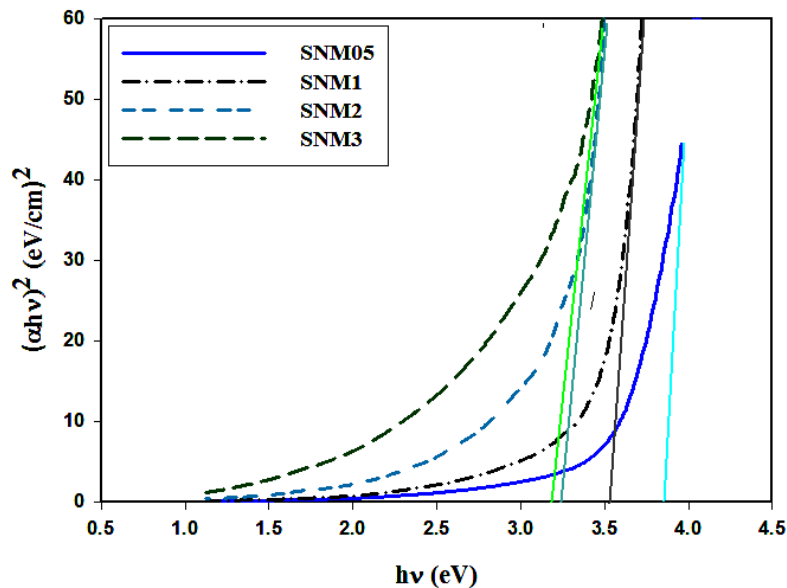
طیف عبوری نمونه‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 در شکل (۷-۴) در بازه طول موجی ۳۵۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان داده شده است. در شکل (۵-۵) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت، میزان عبور کاهش یافته است. میانگین عبور نمونه‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 در گستره‌ی نور مرئی (در بازه ۴۰۰ تا ۷۰۰ nm) به ترتیب برابر ۰/۴۱، ۰/۳۰/۵، ۰/۱۴ و ۰/۴ محاسبه شده‌اند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود نمونه‌ی SNM3 دارای کمترین میزان عبور و نمونه‌ی SNM05 بیشترین مقدار عبور را دارند. همچنین مشاهده می‌شود که در همه‌ی نمونه‌ها بجز SNM3 که عبوری نزدیک به صفر دارد، با افزایش طول موج میزان عبور نیز افزایش یافته است.

شکل (۸-۴) نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه (۳-۶) بدست آمده است. گاف انرژی نمونه‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 به ترتیب مقادیر ۳/۹۰، ۳/۶۲ و ۳/۲۳، ۳/۱۸ eV محاسبه گردید. نمونه SNM3 کمترین مقدار گاف و نمونه SNM05 بیشترین



شکل (۷-۴): طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها تهیه شده با غلظت‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3.

میزان گاف نواری را به خود اختصاص داده‌اند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت، گاف کاهش یافته‌است. تغییرات گاف نواری به عواملی همچون: اندازه دانه، تجمع حامل‌ها، کشش شبکه و غیره بستگی دارد.

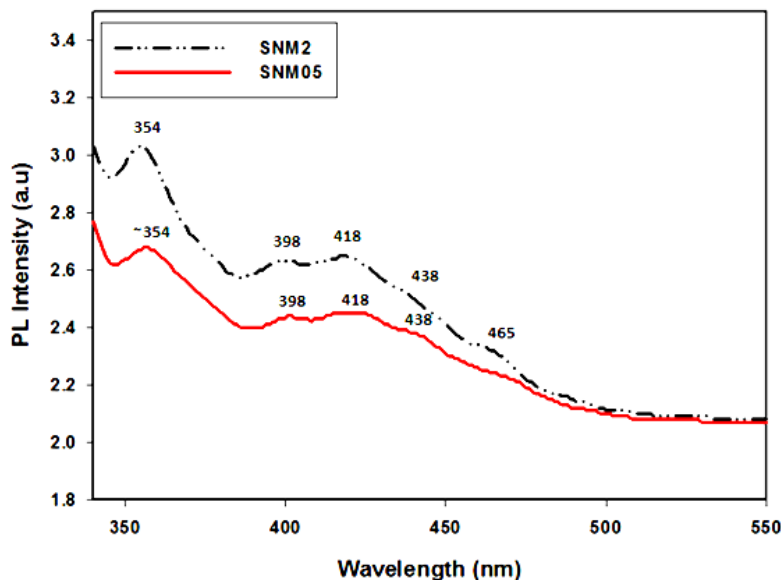


شکل (۴-۸): نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3.

#### ۴-۳-۵ فوتولومینسانس

در این بخش به مطالعه‌ی خاصیت فوتولومینسانس (PL) نمونه‌های SNM1، SNM05، SNM2 و SNM3 پرداخته شده است که در دمای اتاق تحت تابش نوری با طول موج ۳۲۰ nm قرار گرفتند. شکل (۴-۹) طیف PL نمونه‌ها را نشان می‌دهد. بطور کلی گسیل PL در اکسیدهای فلزی به دو بخش تقسیم می‌شود که شامل گسیل نور UV و گسیل در ناحیه‌ی مرئی می‌باشد. گسیل PL در اکسید نیکل نانوساختار به علت گذار از نواری به نواری دیگر و وجود عیوب ساختاری رخ می‌دهد [۴۱]. همان‌طور که در تصویر ملاحظه می‌شود، نمونه‌ی SNM05 قله‌هایی را در طول موج‌های ۳۵۴،

۳۹۸، ۴۱۸، ۴۳۸ و ۴۶۵ nm و نمونه SNM2 نیز قله‌هایی را در طول موج‌های ۳۵۴، ۳۹۸، ۴۱۸، ۴۳۸ و ۴۶۵ nm به‌نمایش گذاشته‌اند. در هر دو نمونه شدیدترین پیک در طول موج ۳۵۴ nm به چشم می‌خورد که در محدوده‌ی گاف نواری نمونه‌ها قرار دارد و ناشی از انتقال درون یونی  $3d^8 - 3d^8$  یون‌های  $Ni^{2+}$  می‌باشند [۴۲]. گسیل در ناحیه UV می‌تواند به بازترکیب بین الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت مرتبط باشد [۴۴] گسیل رخ داده در طول موج ۳۹۸ nm در ناحیه طول موج UV قرار دارد. قله تشکیل شده در طول موج ۴۱۸ nm ناشی از دوبار برانگیختگی الکترونی یون‌های  $Ni^{2+}$  می‌باشد [۴۲]. گسیل نور آبی در طول موج ۴۶۵ nm حاکی از وجود نقص بلوری در شبکه کریستالی NiO می‌باشد [۴۴]. همچنین طیف گسیل PL نشان‌می‌دهد، بجز قله‌های تشکیل شده در طول موج‌های ۳۵۴ و ۳۹۸ nm، بقیه قله‌ها مربوط به گسیل PL در ناحیه مرئی می‌باشند. نتایج نشان می‌دهند که محل قله‌ها با افزایش غلظت تغییر چندانی نکرده است.



شکل (۴-۹): نمودار PL لایه‌های نازک NiO با دو غلظت ۰/۰۵ و ۰/۲ M به ترتیب مربوط به نمونه‌های SNM2 و SNM05.

## ۴-۴ بررسی اثر آلیش Cu با روش اسپری پایرولیزیز

### ۱-۴-۴ تهیه نمونه‌ها

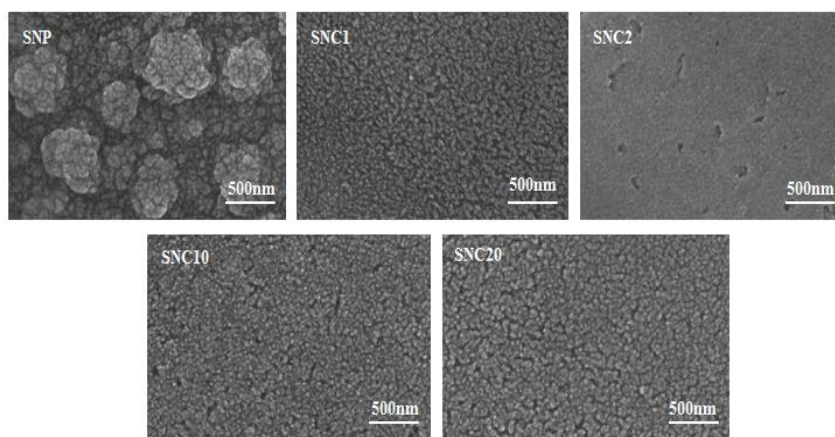
برای تهیه لایه‌های نازک NiO آلیش یافته با Cu ابتدا مقداری نمک نیترات نیکل شش آبه در ۴۰ mL آب سه بار تقطیر حل شده است. در این پژوهش از نمک  $\text{CuCl}_2$  برای ناخالص سازی استفاده شده است. بدین منظور مقداری  $\text{CuCl}_2$  در ۱۰ mL آب سه بار تقطیر حل شده و بعد از بدست آمدن محلولی همگن، آن را به ۴۰ mL محلول نیترات نیکل شش آبه افزوده و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده تا محلولی یکنواخت حاصل شود. نمونه‌ی خالص با محلول ۰/۱ M نیترات نیکل شش آبه تهیه شد. درصد‌های وزنی آلیش Cu مورد مطالعه قرار گرفته عبارتند از: ۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰. نمونه‌های تهیه شده با درصد‌های ۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ wt% ناخالصی Cu به ترتیب با نام‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20 نامگذاری شدند. از روش اسپری پایرولیزیز برای سنتز نمونه‌ها استفاده شد. برخی از پارامترهای لایه‌نشانی در جدول (۴-۵) آورده شده‌اند.

جدول (۴-۵) پارامترهای لایه‌نشانی نمونه‌های NiO خالص و آلیش یافته با Cu با درصد‌های ۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ wt% که به ترتیب با نام‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20 نامگذاری شدند.

۵ mL/min	آهنگ اسپری
۳۵۰ °C	دمای زیر لایه
۵۰ mL	حجم محلول
۳۵ cm	ارتفاع نازل

#### ۲-۴-۴ مطالعه‌ی مورفولوژی سطح

شکل (۴-۱۰) تصاویر FESEM نمونه‌های NiO خالص و آرایش یافته را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در نمونه بدون آرایش NiO ساختار تشکیل شده بصورت جزیره‌ای می‌باشد. افزودن ناخالصی سبب شده است که سطح نمونه‌ها به سطحی صاف، متراکم و یکنواخت میل کرده است. این نتایج گویای آن است که آرایش باعث از بین رفتن تخلخل ناشی از ساختار کلوخه‌ای شده است. در نمونه‌ی SNC2 شاهد حفره‌هایی در سطح نمونه هستیم که علت آن این است که دو یون  $Ni^{3+}$  جایگزین دو یون  $Ni^{2+}$  شده است و این امر باعث ایجاد حفره شده است [۴۵].

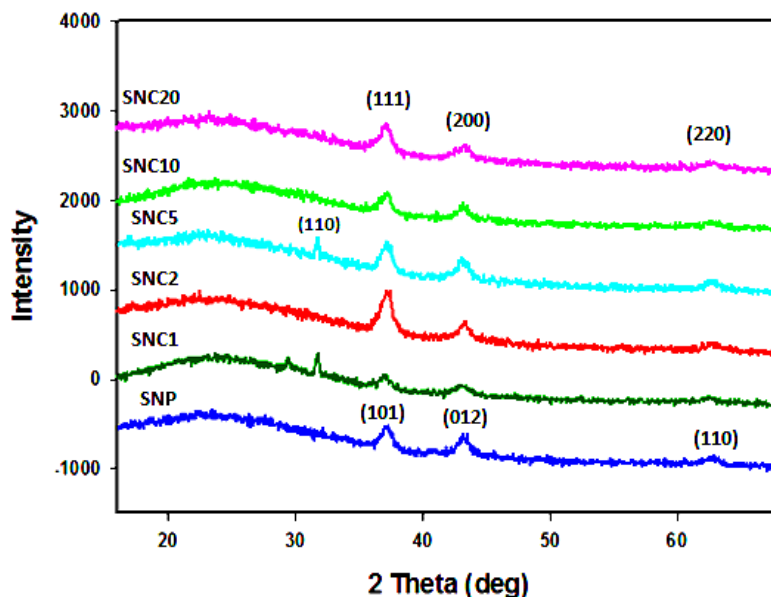


شکل (۴-۱۰): تصاویر FESEM نمونه‌های NiO خالص و آرایش یافته با Cu به نسبت‌های وزنی: ۱٪، ۲٪، ۱۰٪ و ۲۰٪ به ترتیب با نام‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC10 و SNC20.

#### ۳-۴-۴ مطالعه‌ی خواص ساختاری

نمودار XRD لایه‌های نازک NiO خالص و آرایش یافته در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. داده‌های XRD بیانگر این است که نمونه‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20 در فاز شش‌گوشی و در راستاهای (۱۱۰)، (۰۱۲) و (۱۰۱) متبلور شده‌اند. نمونه‌های سنتز شده با شماره کارت استاندارد ۰۴۴-۱۱۵۹ - JCPDS مطابقت دارد. ثابت‌های شبکه‌ای نمونه برابر





شکل (۴-۱۱) طیف‌های XRD نمونه‌های خالص و آلیاژ یافته با درصد‌های مختلف ۱٪، ۲٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۲۰٪ به ترتیب مربوط به نمونه‌های SNC20، SNC10، SNC5، SNC2، SNC1، SNP.

می‌باشد در دو نمونه‌ی SNC1 و SNC5 قله‌ای در موقعیت مکانی  $a = b = 2/95$  و  $c = 7/22$

دیده می‌شود که متعلق به اکسید مس می‌باشد و با کارت JCPDS با شماره ۱۱۴۲-

۰۰-۰۰۱ مطابقت دارد. نکته‌ی جالب آنکه با افزایش مقدار ناخالصی از ۰ تا ۲٪ شدت قله‌ها افزایش

می‌یابد و با افزایش مقدار ناخالصی بیش از ۲٪ قله‌ها به تدریج کاهش می‌یابد.

آقای چن و همکاران علت کاهش شدت Cu در مقادیر بیش از ۲ wt٪ را جایگزینی یون‌های

$Cu^+$  بجای یون‌های  $Ni^{2+}$  در شبکه NiO گزارش کرده‌اند. آلیاژ Cu باعث شده که قله‌ها به سمت

زوایای  $2\theta$  کمتر اندکی شیفت پیدا کرده است.

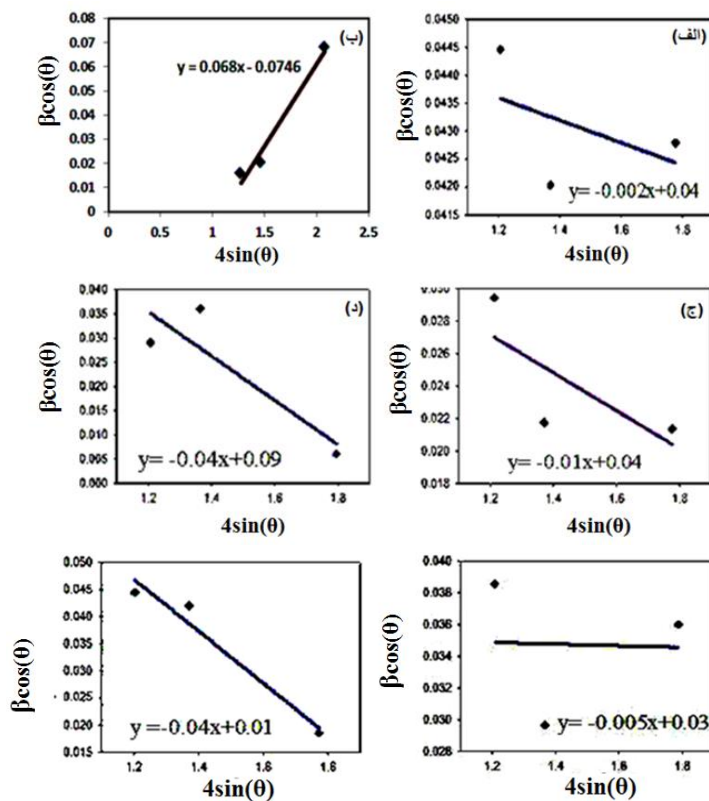
اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلوری به روش ویلیامسون هال مطابق رابطه (۳-۶) محاسبه

گردید که در جدول (۴-۶) گزارش شده است. نمودار  $\beta \cos(\theta) - 4 \sin(\theta)$  مربوط به نمونه‌های SNP،

SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20 در شکل (۴-۱۲) آورده شده است.

جدول (۴-۶) جزئیات تحلیل طیف XRD متعلق به نمونه‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20.

نمونه	اندازه بلورک (nm)	کرنش
SNP	۳/۴۶۵	۰/۰۰۱
SNC1	۱/۸۵	۰/۰۳۴
SNC2	۳/۴۶۵	-۰/۰۰۵
SNC5	۱/۵۴	-۰/۰۰۲
SNC10	۴/۶۲	۰/۰۰۲
SNC20	۱۳/۸۶	۰/۰۰۲

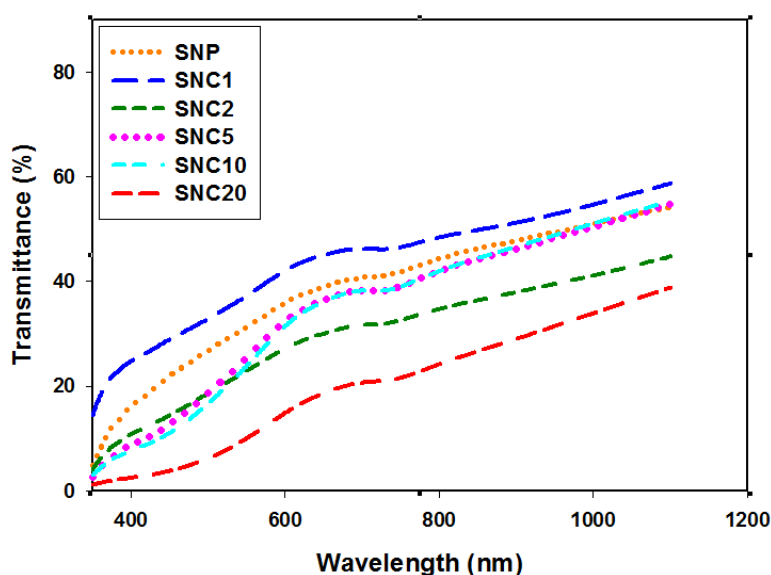


شکل (۴-۱۲): نمودار ویلیامسون هال نمونه‌های نمونه‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20 به ترتیب با درصدها ناخالصی ۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ wt.٪

#### ۴-۴-۴ مطالعه‌ی خواص نوری

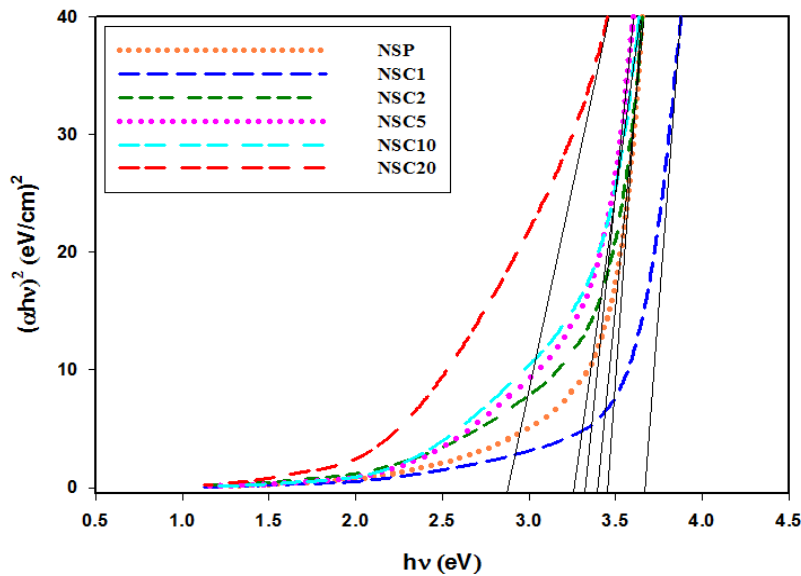
شکل (۴-۱۳) طیف عبور نمونه‌ها را در بازه ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد که با افزایش طول موج عبور اپتیکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار ناخالصی Cu میزان عبور کاهش یافته است. علت را می‌توان با کاهش اکسیژن و تأثیری بر ساختار نمونه‌های NiO در ارتباط دانست [۴۶]. همانگونه که شکل (۴-۱۳) نشان می‌دهد کمترین میزان عبور مربوط به نمونه ۲۰٪ وزنی ناخالصی Cu می‌باشد و بیشترین مقدار متعلق به نمونه خالص است. موقه و همکاران نیز نتایج مشابهی در این زمینه گزارش کرده‌اند [۴۷].

نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های نمونه‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20 در شکل (۴-۱۴) گزارش شده است. شکل (۴-۱۵) تغییرات بزرگی گاف نواری نمونه‌ها را به ازای غلظت‌های متفاوت ناخالصی مس نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که بیشترین گاف نواری متعلق به نمونه آلایش یافته با ۱٪ می‌باشد و کمترین گاف متعلق به نمونه آلایش یافته با ۲۰٪ جرمی Cu

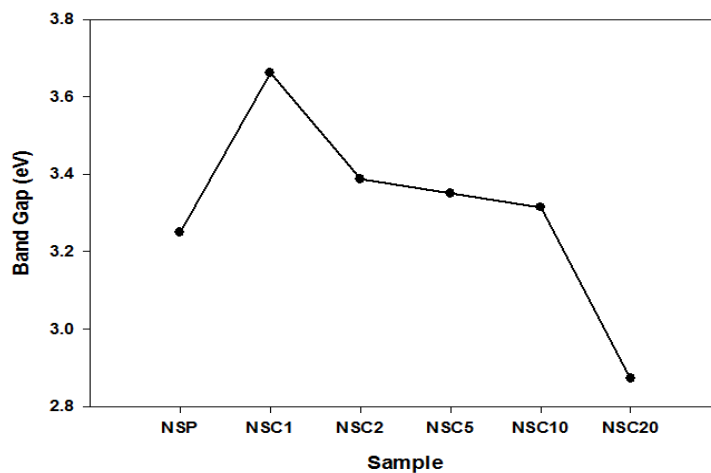


شکل (۴-۱۳): طیف عبور نمونه‌های NiO خالص و آلایش یافته با Cu مربوط به نمونه‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20.

می‌باشد. علت کاهش گاف نواری نوری لایه‌های نازک NiO آلاینش یافته از ۳/۶۲ به مقدار ۲/۸۴ eV را می‌توان به افزایش اندازه بلورک نسبت داد. به نظر می‌رسد که با افزایش ناخالصی مس، اتم‌های Cu با تغییر در ساختار نمونه‌ها ویژگی‌های نوری آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۴۸].



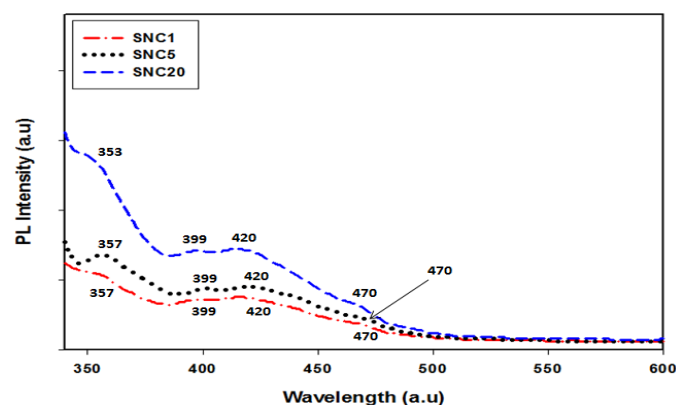
شکل (۴-۱۴): نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  مربوط به نمونه‌های SNP، SNC1، SNC2، SNC5، SNC10 و SNC20.



شکل (۴-۱۵): نمودار گاف انرژی بر حسب درصد ناخالصی

## ۴-۵ فوتولومینسانس

در این بخش به بررسی فوتولومینسانس لایه‌های نازک اکسیدنیکل آلاینش یافته با Cu می‌پردازیم. همان گونه که در بخش (۴-۳-۵) ذکر شد، پیدایش طیف PL اکسیدنیکل نانو ساختار از دو عامل نشأت می‌گیرد که عبارتند از: (۱) گذار از نواری به نواری دیگر و (۲) عیوب ساختاری [۴۱]. شکل (۴-۱۶) طیف فوتولومینسانس نمونه‌های SNC1، SNC5 و SNC20 را نشان می‌دهد که در دمای اتاق تحت تابش نوری با طول موج ۳۲۰ nm قرار گرفتند. همان گونه که ملاحظه می‌شود نمونه SNC1 قله‌هایی در طول موج‌های ۳۴۶، ۳۹۹، ۴۲۰ و ۴۷۰ nm، نمونه SNC5 قله‌هایی در طول موج‌های ۳۵۷، ۳۹۹، ۴۲۰ و ۴۷۰ nm و نیز نمونه SNC20 قله‌هایی در طول موج‌های ۳۴۶، ۳۹۹، ۴۲۰ و ۴۷۰ nm از خود به نمایش گذاشته‌اند. قله‌هایی که طول موج آن‌ها کمتر از ۴۰۰ nm می‌باشد در ناحیه UV و بقیه قله‌ها در ناحیه مرئی قرار گرفته‌اند. عامل ایجاد قله‌های مشاهده شده در ناحیه UV انتقال درون یونی  $3d^8 - 3d^8$  یون‌های  $Ni^{2+}$  می‌باشد. قله دیده شده در طول موج ۴۲۰ nm از دوبار برانگیختگی الکترونی یون‌های  $Ni^{2+}$  ناشی شده است [۴۲]. علت پیدایش قله‌ی قرار گرفته در طول موج ۴۷۰ nm، وجود نقص بلوری در شبکه کریستالی NiO می‌باشد [۴۱، ۴۹].



شکل (۴-۱۶) نمودار PL لایه‌های نازک NiO آلاینش یافته با Cu.

## ۴-۶ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک تهیه شده به روش هیدروترمال

### ۴-۶-۱ سنتز نانو ساختارهای NiO به روش هیدروترمال

لایه‌های نازک هیدروکسید NiO به روش هیدروترمال تهیه شد و مورفولوژی سطح آنها به همراه خواص ساختاری و خواص اپتیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سپس در مرحله‌ی بعد پارامتر زمان هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت و در بررسی کاربرد الکتروکرومیک، یک نیم سلول الکتروکرومیک ساخته شد. برای مطالعه‌ی کاربرد الکتروکرومیک نمونه‌ها لازم است لایه‌نشانی NiO بر روی زیرلایه‌های شفاف با رسانندگی مناسب صورت بگیرد که معمولاً زیرلایه‌های FTO و ITO بدلیل رسانندگی بالایی که دارند مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجایی که زیرلایه‌های FTO در دسترس‌تر و ارزان قیمت‌تر می‌باشند، در این پایان نامه به نیم قطعه‌ی الکتروکرومیک بر روی زیرلایه‌های FTO به روش اسپری پایرولیزیز پرداخته شد. برای تهیه‌ی FTO از روش اسپری پایرولیزیز و نیز برای لایه‌نشانی اکسید نیکل از روش هیدروترمال استفاده شده‌است. در ادامه روش تهیه‌ی FTO و نیز لایه‌های تهیه شده به روش هیدروترمال شرح داده خواهند شد.

### ۴-۶-۲ لایه‌نشانی FTO به روش اسپری پایرولیزیز

به منظور آماده‌سازی محلول،  $1/0.134$  mL  $\text{SnCl}_4$  به  $20$  mL اتانول افزوده شد. پس از بدست آمدن محلولی همگن،  $0.113$  gr پودر  $\text{NH}_4\text{F}$  به آن افزوده شد. سپس  $1$  mL آب مقطر سه بار تقطیر به محلول همگن بدست آمده اضافه گردید. در انتها برای شفاف شدن محلول چند قطره  $\text{HCl}$  به آن افزوده شد. در جدول (۴-۷) برخی پارامترهای لایه‌نشانی FTO گزارش شده‌است:

جدول (۴-۷) پارامترهای لایه‌نشانی FTO به روش اسپری پایرولیزیز.

آهنگ اسپری	۵ ml/min
دمای لایه‌نشانی	۵۰۰ °C
فشار	۲/۵ bar
ارتفاع نازل	۳۵ cm

#### ۴-۶-۳ تهیه نمونه‌ها به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه FTO

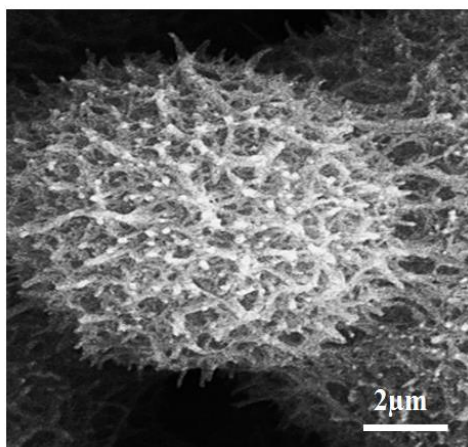
برای تهیهی نمونه‌ها بر روی زیرلایه‌های FTO لازم است که آنها در ابتدا مورد شستشو قرار گیرند. بدین منظور ابتدا زیرلایه‌های FTO با آب مقطر و مایع صابون به مدت ۶ min در آلتراسونیک قرار گرفتند و سپس با آب مقطر شستشو داده شدند. در مرحله‌ی بعد زیرلایه‌ها با اتانول که چند قطره HCl به آن افزوده شده در آلتراسونیک گذاشته شد و سپس با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت. بار دیگر زیرلایه‌ها را با استون به مدت ۶ min در آلتراسونیک قرار داده و پس از شستشو با آب مقطر، زیرلایه‌ها در اتانول مرک به مدت ۶ min در آلتراسونیک گذاشته شد.

#### ۴-۶-۴ تهیهی محلول جهت تهیهی نمونه‌ها

به منظور تهیهی محلول جهت سنتز نمونه‌ها به روش هیدروترمال مقدار ۱/۱۶۳ gr نیترات نیکل شش آبه در ۴۰ mL آب مقطر حل شد. سپس ۰/۹۶ gr اوره به آن افزوده و در نهایت مقداری سورفکتانت PEG برای افزایش چسبندگی به محلول اضافه گردید. محلول بدست آمده به درون اتوکلاو منتقل و زیرلایه درون محلول غوطه‌ور شده و در دمای ۱۳۰ °C قرار داده شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت دو ساعت در دمای ۳۰۰ °C بازپخت شدند.

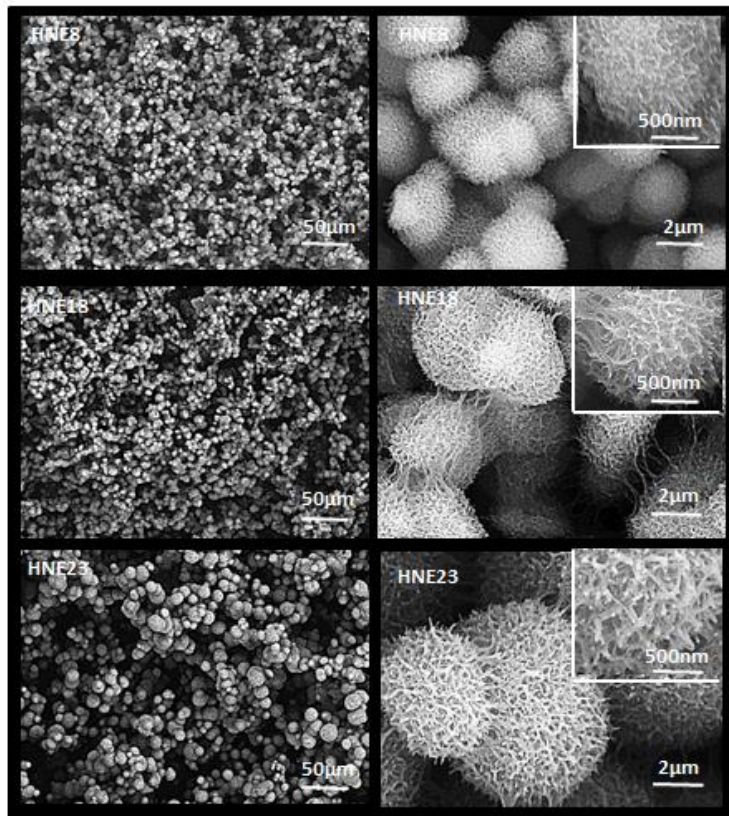
#### ۴-۶-۵ مطالعه‌ی مورفولوژی سطح

به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها از تصاویر FESEM آن‌ها استفاده شده‌است. نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 به ترتیب در زمان‌های ۸، ۱۸ و ۲۳ h تهیه شده‌اند. شکل‌های (۴-۱۷) و (۴-۱۸) تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شکل (۴-۱۷) که در مقیاس  $1\ \mu\text{m}$  تهیه شده‌است متعلق به نمونه‌ی HNE23 می‌باشد، و شباهت مورفولوژی نمونه‌ها به گل‌های قاصدک در طبیعت را نشان می‌دهد. شکل (۴-۱۸) متعلق به نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 می‌باشد. در این شکل به وضوح ملاحظه می‌گردد که چسبندگی ساختارهای تشکیل شده با افزایش زمان لایه‌نشانی، افزایش یافته‌است.



شکل (۵-۱۷): تصویر FESEM نمونه‌ی HNE23 تهیه شده در مدت زمان ۸ h.



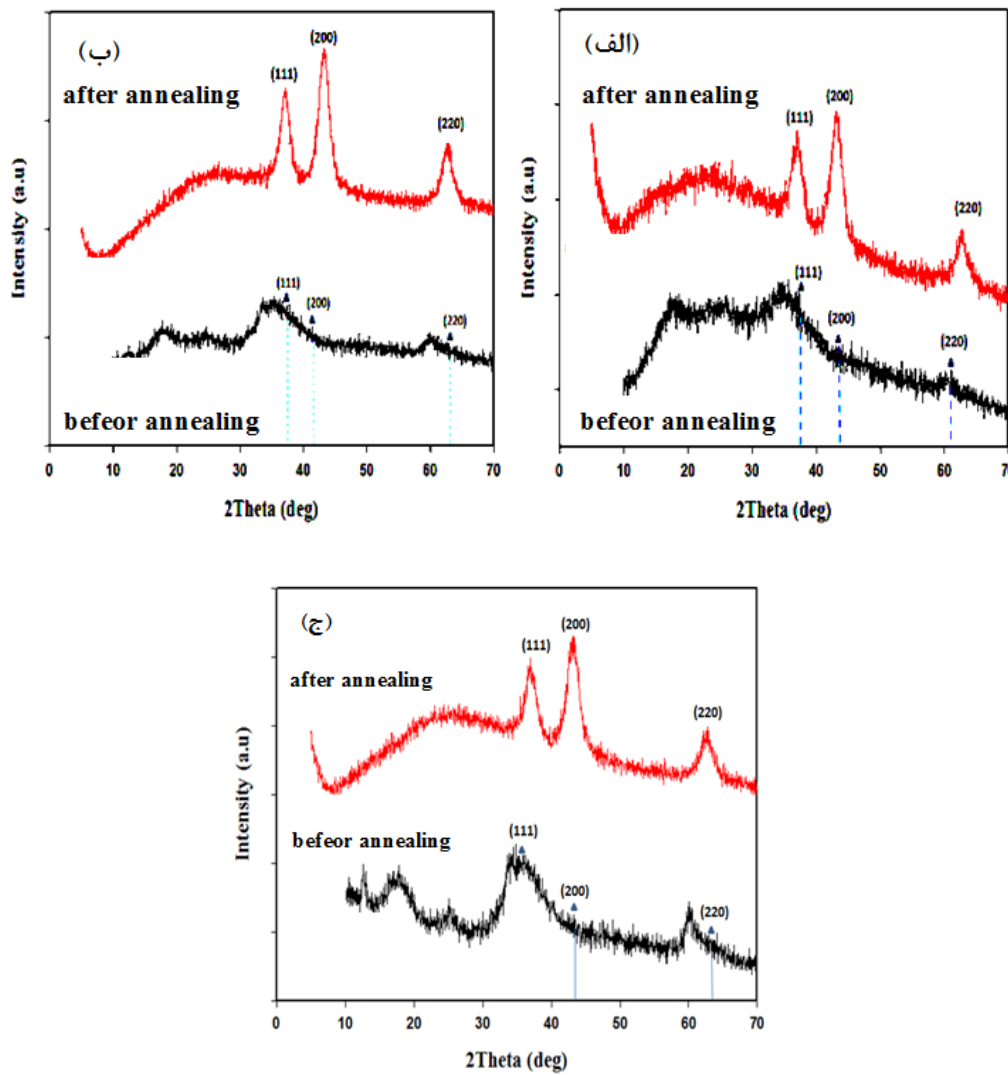
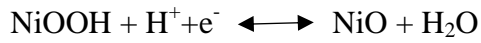


شکل (۴-۱۸): تصاویر FESEM نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 که به ترتیب در زمان‌های ۸، ۱۸ و ۲۳ h بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند.

#### ۴-۷ مطالعه‌ی خواص ساختاری

طیف پراش پرتو X نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 قبل و بعد از بازپخت در شکل (۴-۱۹) آورده شده است. ملاحظه می‌گردد که هر سه نمونه قبل از بازپخت در فاز مکعبی و در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) متبلور شده‌اند. ثابت شبکه برای هر سه نمونه قبل از بازپخت برابر  $a = 4/177$  می‌باشد که با کارت JCPDS با  $0.471049$  مطابقت دارد. بعد از بازپخت نمونه‌ها همچنان در فاز مکعبی در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مطابق کارت JCPDS با شماره  $0.10780429$  مطابقت دارد. مشاهده می‌شود که بعد از بازپخت قله‌ها تیزتر شده و راستای قله‌ها مشابه قبل از بازپخت می‌باشد. نکته‌ی قابل توجه این است که هر سه نمونه HNE8، HNE18 و HNE23

قبل از بازپخت مشتقی از هیدروکسید نیکل می‌باشند و در اثر بازپخت تبدیل به اکسید نیکل می‌شوند. توجیه واکنش‌های صورت گرفته مطابق زیر می‌باشد [۵۰, ۵۱]:



شکل (۴-۱۹) طیف XRD نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 قبل و بعد از بازپخت.

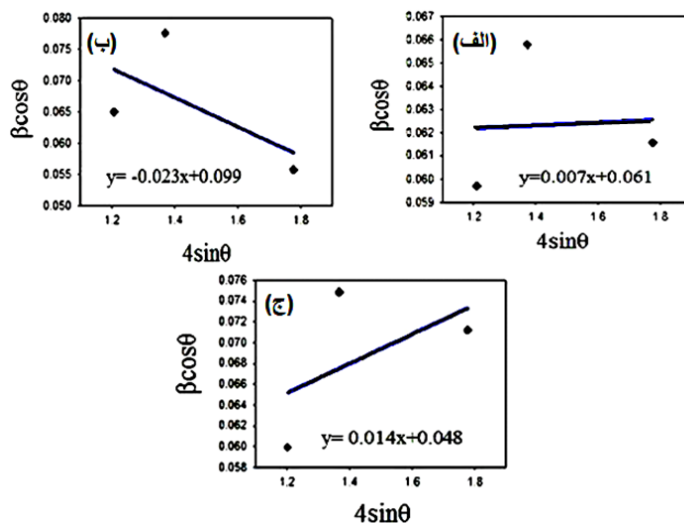
اندازه متوسط بلورکها و کرنش در شبکه بلوری به روش ویلیامسون هال مطابق رابطه (۳-۶) محاسبه گردید. در جدول (۴-۸) نتایج مربوط به قبل از بازپخت نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 و جدول (۴-۹) نتایج مربوط به بعد از بازپخت آن‌ها را گزارش می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود بازپخت نمونه‌ها باعث افزایش اندازه بلورکها شده و بلورینگی افزایش یافته است. افزایش بلورینگی نمونه‌ها بعد از بازپخت ممکن است به دلیل حذف آب وارد شده در شبکه بلوری  $\text{NiO/Ni(OH)}_2$  باشد [۵۲]. نمودار  $\beta\cos(\theta)-4\sin(\theta)$  مربوط به نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت به ترتیب در شکل‌های (۴-۲۰) و (۴-۲۱) آورده شده است.

جدول (۴-۸): نتایج بدست آمده از الگوی XRD مربوط به قبل از بازپخت نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23. تهیه شده به روش هیدروترمال.

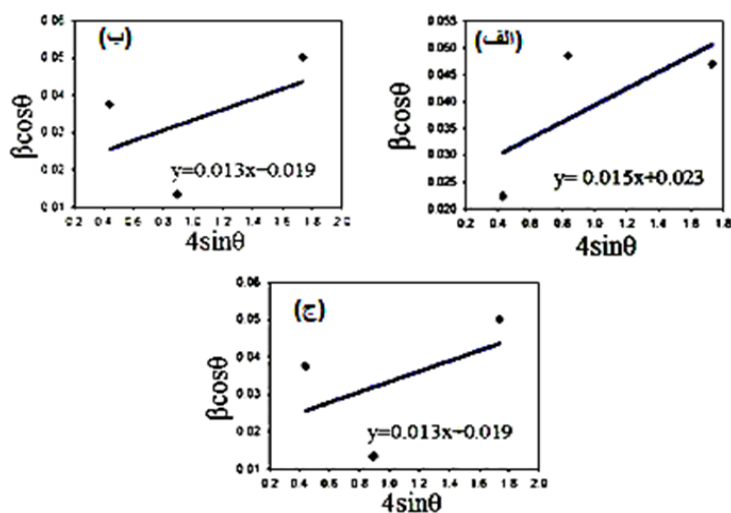
نمونه	اندازه بلورک	کرنش
HNE8	۲/۲۷	۰/۰۰۳
HNE18	۱/۴۰	۰/۰۱۱
HNE23	۲/۸۸	۰/۰۰۷

جدول (۴-۹): نتایج بدست آمده از الگوی XRD مربوط به بعد از بازپخت نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23. تهیه شده به روش هیدروترمال.

نمونه	اندازه بلورک	کرنش
HNE8	۶/۰۲	۰/۰۷۵
HNE18	۷/۲۹	۰/۰۰۶
HNE23	۷/۲۹	۰/۰۰۶



شکل (۴-۲۰): نمودار ویلیامسون هال مربوط به قبل از بازپخت نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23. تهیه شده به روش هیدروترمال.



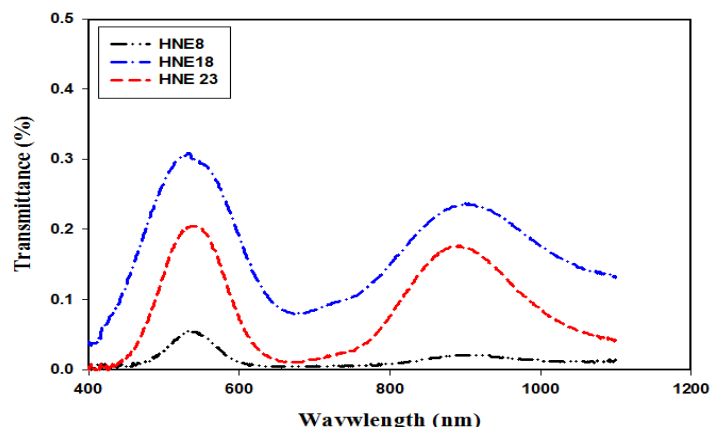
شکل (۴-۲۱): نمودار ویلیامسون هال مربوط به بعد از بازپخت نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23. تهیه شده به روش هیدروترمال.

#### ۴-۷-۱ مطالعه‌ی خواص نوری

شکل (۴-۲۲) طیف عبوری نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 را نشان می‌دهد. با توجه

به شکل می‌توان دریافت که بیشترین عبور متعلق به نمونه‌ی HNE18 و کم‌ترین میزان عبور مربوط

به نمونه HNE8 می‌باشد.

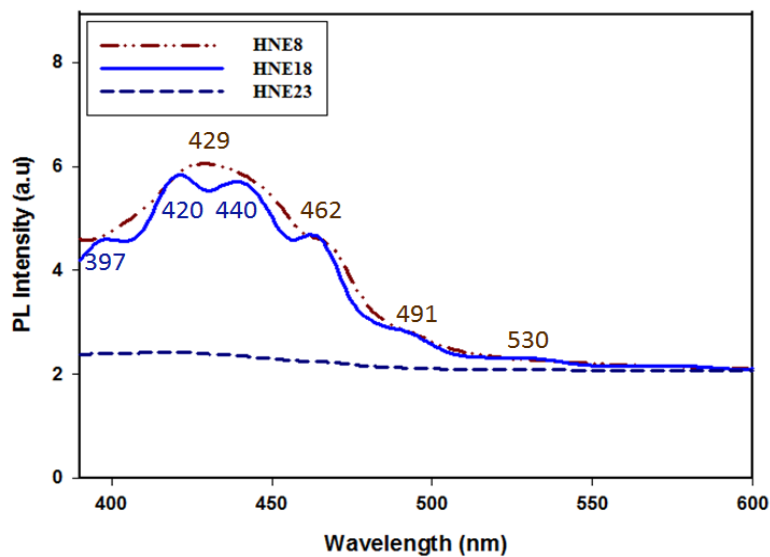


شکل (۴-۲۲): طیف عبوری نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های ۸، ۱۸ و ۲۳ h که به ترتیب HNE18، HNE8 و HNE23 نامگذاری شدند.

در شکل (۴-۲۲) دو قله در طول موج‌های ۵۳۰ nm و ۸۸۰ nm به چشم می‌خورد که علت پیدایش آن‌ها گذار  $Ni^{2+}$  در جایگاه‌های اکسیژن هشت وجهی می‌باشد [۵۳].

#### ۴-۷-۲ مطالعه ی خاصیت فوتولومینسانس

در شکل (۴-۲۳) طیف PL نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 آورده شده است که در دمای اتاق تحت تابش نوری با طول موج ۳۲۰ nm قرار گرفتند. نمونه HNE8 قله‌هایی در ۴۶۲، ۴۲۹، ۴۹۱ و ۵۳۰ nm، نمونه HNE18 قله‌هایی را در طول موج‌های ۳۹۷، ۴۲۰، ۴۴۰، ۴۶۲، ۴۹۱ و ۵۳۰ nm از خود به نمایش گذاشته‌اند. نمونه HNE23 قله‌ای از خود به نمایش گذاشته است. قله‌های ظاهر شده در محدوده‌ی نور مرئی قرار دارند بطور معمول خواص اپتیکی و پدیده‌های وابسته به حامل-های الکتریکی در ترکیبات Ni از گذارهای d-d تبعیت می‌کند. فوتولومینسانس در نانوساختارهای NiO به گذارهای اپتیکی یون‌های  $Ni^{2+}$  در ترازهای d-d مرتبط است [۴۹].

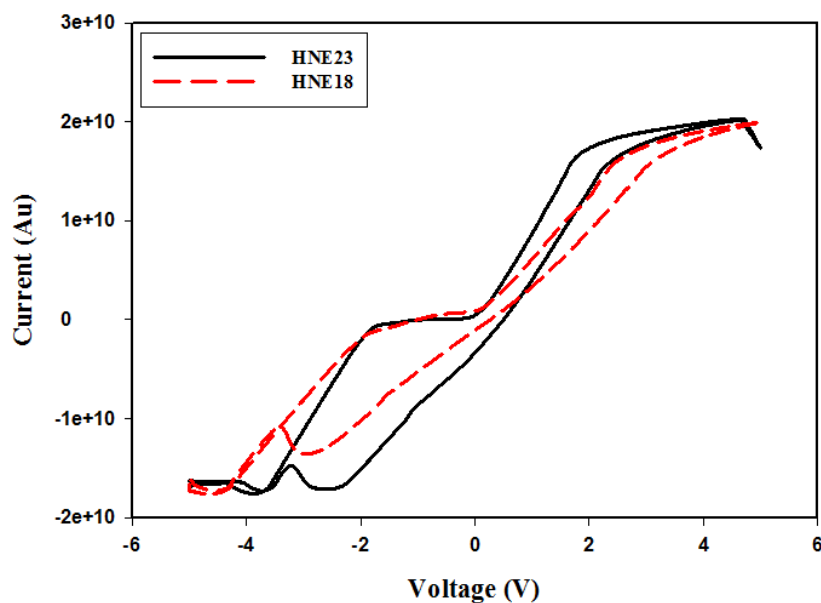


شکل (۴-۲۳): طیف PL نمونه‌های HNE8، HNE18 و HNE23 تحت تابش نوری با طول موج ۳۲۰ nm و مطالعه‌ی کاربرد الکتروکرومیک نمونه‌ها

### ۳-۷-۴ مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک نمونه‌های HNE18 و HNE23 با

#### استفاده از منحنی CV

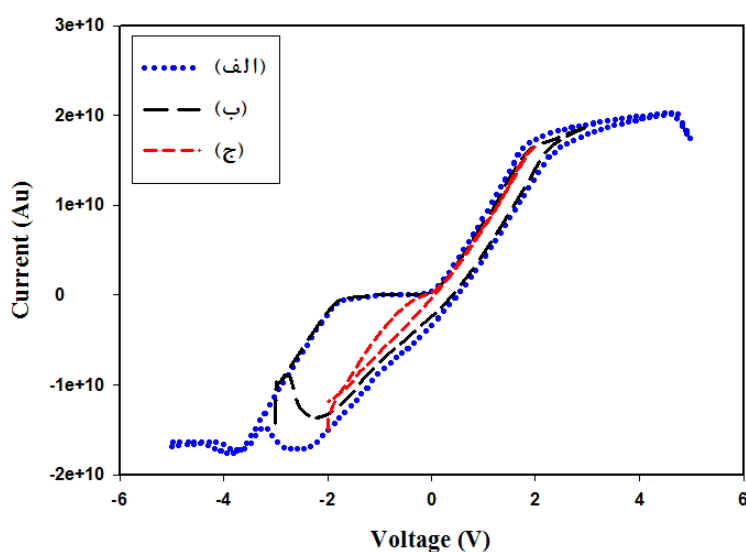
ولتامتری چرخه‌ای ابزاری مناسب برای اندازه‌گیری ظرفیت خازنی لایه‌ی الکتروکرومیک می‌باشد. در این پژوهش لایه‌ی نازک  $\text{Ni(OH)}_2$  سنتز شده بر روی زیرلایه‌ی FTO بعنوان الکتروود کار، ورقه‌ی پلاتین بعنوان الکتروود شمارنده و کالومل بعنوان الکتروود مرجع استفاده شده‌اند. ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌ها در آهنگ  $0.1 \text{ V/s}$  و در الکتروولیت KOH با غلظت  $0.1 \text{ V/s}$  بدست آمده است. شکل (۴-۲۴) منحنی ولتامتر چرخه‌ای مربوط به نمونه‌های HNE18 و HNE23 را نشان می‌دهد که با استفاده از دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که در بازه‌ی ۵- تا  $5 \text{ V}$  مساحت منحنی CV مربوط به نمونه‌ی HNE23 بیشتر است. این بدان معناست که نمونه‌ی HNE23 ظرفیت شارژ بیشتری دارد و برای کاربرد الکتروکرومیک مناسب‌تر می‌باشد.



شکل (۴-۲۴): نمودار چرخه‌ی ولتامتری نمونه‌های HNE23 و HNE18 به ترتیب تهیه شده در زمان‌های ۱۸ و ۲۳ h.

#### ۴-۷-۴ (الف) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک نمونه HNE23

با استفاده از دستگاه پتانسیومتر، منحنی ولتامتر چرخه‌ای برای نمونه‌ی HNE23 در پتانسیل‌های مختلف بدست آمده که در شکل (۴-۲۵) قابل مشاهده‌است.



شکل (۴-۲۵): نمودار CV نمونه HNE23 در بازه ولتاژهای (الف): ۵ تا -۵، (ب): ۳ تا -۳ و (ج): ۲ تا -۲.

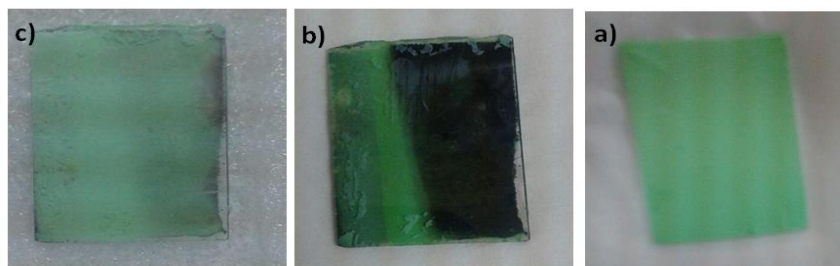
نمودار CV نمونه‌ها در ولتاژهای ۲- تا ۲، ۳- تا ۳ و ۵- تا ۵ بدست آمده‌است. در شکل (۴-۲۵) با افزایش ولتاژ شاهد افزایش سطح زیر منحنی CV می‌باشیم. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد در منحنی‌های CV قله‌هایی به چشم می‌خورد که در اثر واکنش‌های احیا بوجود آمده‌اند. در طول اندازه‌گیری CV نمونه‌ی HNE23 رنگ سبز مایل به سیاه از خود به نمایش گذاشت. این تغییر رنگ بدلیل ورود یون‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) به درون شبکه هیدروکسید نیکل می‌باشد.

## ۴-۸ مطالعه‌ی خواص اپتیکی نمونه HNE23 با استفاده از طیف عبور

### اپتیکی

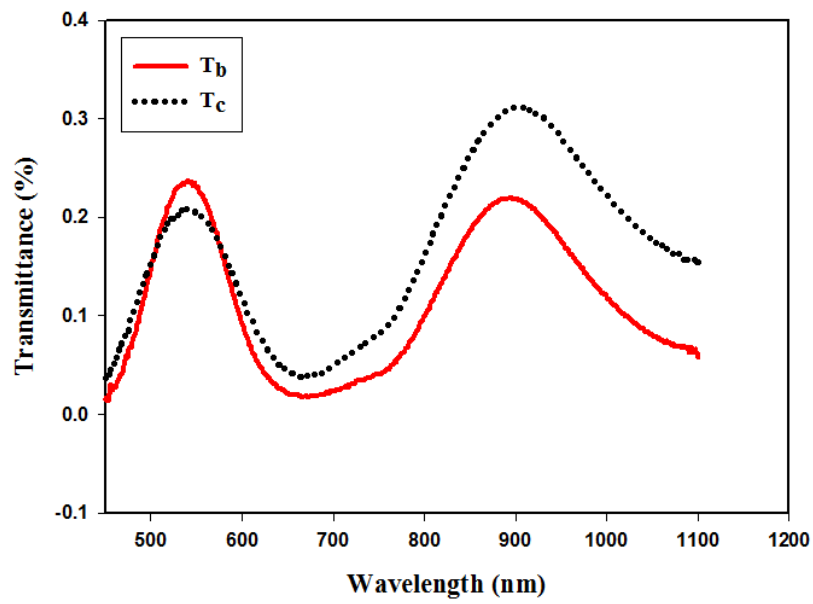
در شکل (۴-۲۶) لایه‌ها در حالت رنگی و بی‌رنگ نشان داده شده‌اند. رنگ نمونه‌ها بعد از قرار گرفتن در چرخه به رنگ سبز مایل به مشکی در می‌آید و بطور بازگشت‌پذیر از حالت رنگی به حالت بی‌رنگ تغییر رنگ می‌دهند.

طیف عبور نمونه‌ها در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده‌است. همان‌گونه که دیده می‌شود عبور نمونه‌ها در هر دو حالت بسیار کم است و در حالت شفاف عبور اندکی افزایش یافته‌است. جدول (۴-۱۰): تغییرات عبور نمونه در دو حالت رنگی و شفاف و تغییر چگالی اپتیکی در طول موج‌های ۶۳۰، ۶۸۰ و ۹۰۰ nm برای نمونه‌ی HNE23 را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه‌ی (۲-۳) محاسبه شده است.



شکل (۴-۲۶) تصویر لایه‌ها در حالت (a) بعد از سنتز (b) رنگی (c) بی‌رنگ مربوط به نمونه HNE23.





شکل (۴-۲۷): طیف عبور نمونه‌ی HNE23 تهیه شده به روش هیدروترمال در حالت رنگی و شفاف.

جدول (۴-۱۰): نتایج حاصل از اندازه‌گیری الکتروکرومیک نمونه‌ها.

طول موج (nm)	چگالی رنگی ( $\Delta OD$ )	$\Delta T$ (%)
۶۳۰	۰/۵۴	۰/۲۷
۶۸۰	۰/۸۲	۰/۲۳
۹۰۰	۰/۳۵	۰/۹۳

## ۴-۹ جمع بندی

در این فصل به مطالعه‌ی مورفولوژی، خواص اپتیکی و ساختاری لایه‌های نازک نانوساختار NiO که به روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال تهیه شدند، پرداخته شده است. پارامترهای بررسی شده بر روی نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز در این فصل عبارتند از: مطالعه‌ی اثر پیش‌ماده‌های مختلف نیکل، مطالعه‌ی اثر تغییر غلظت محلول اولیه (مولاریته) و بررسی اثر آلاینش Cu بر روی ویژگی‌های لایه‌های نازک تهیه شده به روش اسپری پایرولیز. در روش هیدروترمال به مطالعه‌ی زمان هیدروترمال و اثر بازپخت بر روی خواص فیزیکی نمونه‌ها پرداخته شد و بر روی نمونه‌ها اندازه‌گیری الکتروکرومیک انجام شد.

فصل پنجم: نتیجه گیری

در این پایان نامه به سنتز لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش‌های اسپری پیرولیز و هیدروترمال پرداخته شد. پارامترهای مورد مطالعه قرار گرفته بر روی نمونه‌های سنتز شده به روش اسپری پیرولیز عبارتند از:

(۱) بررسی اثر نمک‌های مختلف بعنوان پیش‌ماده

در این مطالعه ویژگی‌های ساختاری و ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک نانوساختار اکسید نیکل با دو پیش‌ماده‌ی نیترات نیکل شش‌آبه و کلرید نیکل مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های سنتز شده با نمک‌های نیترات نیکل شش‌آبه و کلرید نیکل به ترتیب SSN و SSC نامگذاری شدند. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد که هر دو نمونه در فاز مکعبی بلوری شدند. اندازه بلورک‌های مربوط به نمونه‌های SSN و SSC به ترتیب مقادیر  $69/3$  و  $23/1$  اندازه‌گیری شدند. با بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نتیجه‌گیری شد که طیف عبوری نمونه SSN بیشتر از SSC می‌باشد. با توجه به اینکه نمونه‌ی سنتز شده با نمک نیترات نیکل شش‌آبه بلورینگی بیشتری از خود به نمایش گذاشت در نتیجه از این نمک برای سنتز نمونه‌ها در مطالعات بعدی استفاده شد.

(۲) مطالعه‌ی اثر غلظت محلول اولیه بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک NiO:

در این مرحله به مطالعه‌ی غلظت محلول اولیه در فرآیند اسپری پرداختیم. غلظت‌های  $0/05$ ،  $0/1$ ،  $0/2$  و  $0/3$  M مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های سنتز شده با غلظت‌های مذکور به ترتیب SNM05، SNM1، SNM2 و SNM3 نامگذاری شدند. مطالعات انجام گرفته بر روی نمونه‌ها عبارتند از: آنالیز ساختاری نمونه‌ها، مطالعه‌ی مورفولوژی سطح، مطالعه‌ی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها و مطالعه‌ی طیف فوتولومینسانس نمونه‌های SNM05 و SNM2. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها بیانگر متبلور شدن همه‌ی نمونه‌ها در فاز شش‌گوشی بود. همچنین با توجه به نتایج ملاحظه گردید که با افزایش غلظت محلول، شدت قله‌ها افزایش یافتند ولی اندازه بلورک‌ها کاهش پیدا کردند. با توجه به تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه‌ها می‌توان چنین استنباط کرد که افزایش غلظت

محلول باعث یکنواخت شدن سطح نمونه‌ها شده است. با مطالعه‌ی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نتیجه-گیری شد که با افزایش غلظت، میزان عبور نمونه‌ها افزایش یافته است. با محاسبه‌ی گاف انرژی نمونه‌ها ملاحظه گردید که با افزایش مولاریته گاف انرژی کاهش یافته است. نتایج حاصل از طیف-نگاری فوتولومینسانس دو نمونه SNM05 و SNM2 گسیل‌هایی را در نواحی UV و مرئی نشان داد. گسیل‌های رخ داده ناشی از گذارهای بین نواری و عیوب ساختاری می‌باشد.

۳) بررسی اثر آلیش Cu بر روی نمونه‌های سنتز شده با روش اسپری پایرولیز:

در این مطالعه اثر غلظت‌های مختلف آلیش Cu که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفتند عبارتند از: ۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰٪. نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها تشکیل فاز شش‌گوشی را برای همه‌ی نمونه‌ها نشان داد. بنابر نتایج بدست آمده آلیش Cu ساختار بلوری نمونه‌ها را تحت تأثیر قرار نداده است که علت می‌تواند شعاع اتمی تقریباً مشابه یون‌های  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Ni}^{2+}$  باشد. تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه‌ها نشان داد که افزودن ناخالصی Cu سبب شده است که سطح نمونه‌ها از حالت جزیره‌ای به سطحی صاف و متراکم میل کرده است. با توجه به اندازه متوسط بلورک‌های محاسبه شده اندازه بلورک‌ها ابتدا کاهش و سپس با افزایش غلظت آلیش Cu اندازه بلورک‌ها نیز افزایش یافته‌اند.

سنتز نمونه‌ها به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه‌های FTO:

به روش هیدروترمال به سنتز نمونه‌ها در زمان‌های ۸، ۱۸ و ۲۳ h پرداخته شد. ویژگی‌های ساختاری، ویژگی‌های اپتیکی و مورفولوژی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بنابر نتایج آنالیز xrd نمونه‌ها با انجام بازپخت از  $\text{Ni(OH)}_2$  به NiO تبدیل شدند و بلورینگی آن‌ها افزایش یافت. تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش زمان هیدروترمال چسبندگی نمونه‌ها افزایش یافت. نمونه‌های سنتز شده تحت بازپخت قرار گرفتند. در انتها ویژگی‌های الکتروکرومیک نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفتند.

## ۱-۵ پیشنهادات

مطالعه‌ی خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO تهیه‌شده با نمک‌های سولفات نیکل و کلرید- نیکل به‌عنوان پیش‌ماده.

بررسی اثر بازپخت بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک NiO.

بررسی دماهای مختلف بازپخت بر روی ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختار NiO.

سنتز و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های NiO.

مطالعه‌ی اثر ناخالصی‌های مختلف بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار NiO.

## مراجع

- [1] A.C. Nwanya, S.U. Offiah, I.C. Amaechi, S. Agbo, S.C. Ezugwu, B.T. Sone, R.U. Osuji, M. Maaza, F.I. Ezema, *Electrochimica Acta*, 171 (2015) 128-141.
- [2] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Japanese journal of applied physics*, 34 (1995) 2440.
- [3] I.A. Garduño, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodríguez-Fernández, A. Ortiz, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) 3276-3281.
- [4] A. Anspoks, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin, *Physical Review B*, 86 (2012) 174114.
- [5] P.S. Patil, L.D. Kadam, *Applied Surface Science*, 199 (2002) 211-221.
- [6] L.D. Kadam, P.S. Patil, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 69 (2001) 361-369.
- [7] L. Hobbs, H. Sawhill, M. Tinker, *Radiation Effects*, 74 (1983) 291-297.
- [8] R. Johnston, D. Cronemeyer, *Physical Review*, 93 (1954) 634.
- [9] H.-L. Chen, Y.-S. Yang, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5590-5596.
- [10] H. Rooksby, *Acta Crystallographica*, 1 (1948) 226-226.
- [11] K. Bange, T. Gambke, *Advanced Materials*, 2 (1990) 10-16.
- [12] C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 564 (2014) 1-38.
- [13] S.-H. Lin, F.-R. Chen, J.-J. Kai, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 3357-3363.
- [14] H. Huang, J. Tian, W.K. Zhang, Y.P. Gan, X.Y. Tao, X.H. Xia, J.P. Tu, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 4281-4286.
- [15] A.Y.S. Abu-Yaqoub, Faculty of Graduate Studies Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films By Atheer Yousef Saleh Abu-Yaqoub Supervisors Dr. Iyad Saadeddin Co-Supervisor Prof. Hikmat Hilal This Thesis is Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics, Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University, 2012.
- [16] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5814-5821.
- [17] B. Reguig, M. Reragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. Bernede, *Solar energy materials and solar cells*, 90 (2006) 1381-1392.
- [18] S. Mani Menaka, G. Umadevi, M. Manickam, *Materials Chemistry and Physics*, 191 (2017) 181-187.
- [19] D.P. Joseph, M. Saravanan, B. Muthuraaman, P. Renugambal, S. Sambasivam, S.P. Raja, P. Maruthamuthu, C. Venkateswaran, *Nanotechnology*, 19 (2008) 485707.
- [20] L. Wang, Y. Hao, Y. Zhao, Q. Lai, X. Xu, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 2576-2581.
- [21] K. Usha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, V. Sathe, V. Ganesan, T. Wang, *RSC Advances*, 6 (2016) 79668-79680.
- [22] L. Eckertová, *Methods of Preparation of Thin Films, Physics of Thin Films*, Springer US, Boston, MA, 1977, pp. 14-51.
- [23] D. Perednis, L.J. Gauckler, *Journal of electroceramics*, 14 (2005) 103-111.
- [24] D. Perednis, 2003.
- [25] B. Liu, H.C. Zeng, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 4430-4431.
- [26] L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank, *Eng. Lett*, 21 (2013) 224-240.
- [27] M. Krunks, J. Soon, T. Unt, A. Mere, V. Mikli, *Vacuum*, 107 (2014) 242-246.

- [28] J. Denayer, G. Bister, P. Simonis, P. Colson, A. Maho, P. Aubry, B. Vertruyen, C. Henrist, V. Lardot, F. Cambier, R. Cloots, *Applied Surface Science*, 321 (2014) 61-69.
- [29] S. Sōmiya, *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [30] S. Yang, P.Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 505-508.
- [31] D. Zhang, A. Liu, H. Chang, B. Xia, *RSC Advances*, 5 (2015) 3016-3022.
- [32] G. Jauncey, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 10 (1924) 57-60.
- [33] L. Whittig, *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*, (1965) 671-698.
- [34] P. Patil, P. Patil, *Thin Solid Films*, 382 (2001) 13-22.
- [35] S. Nieto, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, *Journal of Power Sources*, 136 (2004) 88-98.
- [36] R. Sharma, A.D. Acharya, S.B. Shrivastava, M.M. Patidar, M. Gangrade, T. Shripathi, V. Ganesan, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127 (2016) 4661-4668.
- [37] S. Dabbous, T. Ben Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys and Compounds*, 487 (2009) 286-292.
- [38] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 702.
- [39] L. Kumari, W. Li, C. Vannoy, R. Leblanc, D. Wang, *Crystal Research and Technology*, 44 (2009) 495-499.
- [40] T.H. Gfroerer, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (2000).
- [41] S. Lee, S. Park, C.-W. Kim, D. Lee, C. Lee, C. Jin, *Thin Solid Films*, 598 (2016) 33-38.
- [42] S. Sriram, A. Thayumanavan, K. Ravichandran, *Surface Engineering*, 32 (2016) 207-211.
- [43] A.A. Akl, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8745-8750.
- [44] A.A. Al-Ghamdi, M.S. Abdel-wahab, A.A. Farghali, P.M.Z. Hasan, *Materials Research Bulletin*, 75 (2016) 71-77.
- [45] D.S. Dalavi, R.S. Devan, R.S. Patil, Y.-R. Ma, M.-G. Kang, J.-H. Kim, P.S. Patil, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 1035-1039.
- [46] I. Manouchehri, S.A.O. AlShiaa, D. Mehrparparvar, M.I. Hamil, R. Moradian, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127 (2016) 9400-9406.
- [47] S. Moghe, A.D. Acharya, R. Panda, S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi, V. Ganesan, *Renewable Energy*, 46 (2012) 43-48.
- [48] I. Manouchehri, D. Mehrparvar, R. Moradian, K. Gholami, T. Osati, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 127 (2016) 8124-8129.
- [49] Y. Qi, H. Qi, C. Lu, Y. Yang, Y. Zhao, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20 (2009) 479-483.
- [50] J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn, W. Estrada, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37 (1995) 33-41.
- [51] G.-f. Cai, J.-p. Tu, J. Zhang, Y.-j. Mai, Y. Lu, C.-d. Gu, X.-l. Wang, *Nanoscale*, 4 (2012) 5724-5730.
- [52] S.U. Offiah, M.O. Nwodo, A.C. Nwanya, S.C. Ezugwu, S.N. Agbo, P.U. Ugwuoke, R.U. Osuji, M. Malik, F.I. Ezema, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 125 (2014) 2905-2908.
- [53] A. De Moura, R. Lima, E. Paris, M. Li, J.A. Varela, E. Longo, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 2818-2823.



## **Abstract**

In this experimental thesis the morphological, structural, optical and electrochromic properties of nanostructured nickel oxide (NiO) thin films, which have been grown by spray pyrolysis and hydrothermal methods, have been studied. Synthesized samples were characterized using field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, photoluminescence spectroscopy (PL) and cyclic voltammetry (CV) techniques. Effects of using two different nickel salts as precursors, different solution concentration and different concentrations of Cu as dopant were studied for the growth of NiO thin films using spray pyrolysis. XRD patterns show the formation of cubic crystal structure for NiO samples prepared using two different nickel salts. Also, XRD pattern analysis of NiO thin films deposited using different solution concentrations exhibits growth of hexagonal phase. The calculated band gap value decreased from 3.23 to 3.18 eV with increasing the solution concentration. The FESEM images were also revealed that the grain size increased from 16 to 23 nm, in this case. XRD pattern analysis of Cu-doped NiO thin films indicated the formation of hexagonal crystal structure. In this case, with increasing the copper concentration, the calculated band gap decreased from 3.62 to 2.84 eV and grain sizes were decreased from 18 to 9 nm according to FESEM image analysis. The FESEM images of undoped nickel oxide indicated agglomeration of particles. However, Cu doped NiO thin films have found to exhibit fully covered surface morphology with densely packed grains. As an affecting parameter, the effect of hydrothermal process time was investigated for NiO samples prepared by this method. FESEM images indicate the formation of spheres with the mean diameter of about 1  $\mu\text{m}$  which have been covered with interconnected nanofibers of about 15 - 40 nm in diameter. XRD pattern analysis of these samples has exhibited the formation of hexagonal phase. Also, samples have been grown by hydrothermal method showed electrochromic properties. Transmittance and photoluminescence spectra of samples recorded and analyzed.

**Key words:** Nickel Oxide, NiO, Thin film, Spray pyrolysis, Hydrothermal





**Shahrood University of Technology**  
**Department of Physics**

**Synthesis and characterization of nanostructured NiO  
thin films**

**Maryam Beigynezhad**

**Supervisor:**

**Dr. Mohammad Bagher Rahmani**

**August 2017**