

الله الرحمن الرحيم





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی به منظور کاربرد  
در قطعات اپتوالکترونیک

نگارنده:

مریم خانی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۷



شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی

### فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مریم خانی با شماره دانشجویی ۹۵۰۵۲۷۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار اکسید روی به منظور کاربرد در قطعات ایتوالکترونیک که در تاریخ ۹۷/۱۱/۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> قبول (با درجه: ...)	<input type="checkbox"/> مردود
<input type="checkbox"/> نظری	<input checked="" type="checkbox"/> عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مجتبی هاشم زاده	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد مهدی باقری محقی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تبصره: در صورتی که کسی مرهود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



پاس بی کران پروردگار یکتا را که، هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش، نمونه‌مان شود به، همشینی

رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزی‌مان ساخت.

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

سخنات ناب باورد داشتن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام

تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به خانواده عزیزم





## شکر و قدردانی

شکر شایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم.

از استاد فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر حسین عشقی به عنوان استاد راهنما که همواره بخارنده را

مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال شکر را دارم.



# تهدنامه

اینجانب **مریم خانی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو-نانوفیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: سنتز و مشخصه-یابی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی به منظور کاربرد در قطعات اپتوالکترونیک تحت راهنمایی آقای **دکتر حسین عشقی** متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه 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 می‌باشد 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول 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 می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.



## چکیده

در این تحقیق تجربی به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی (ZnO) در شرایط مختلف رسوب‌گذاری حمام شیمیایی (CBD) به منظور کاربرد در فوتورسانایی نور فرابنفش پرداخته‌ایم. برای مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه‌های مختلف شامل: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان، طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ (I-V) استفاده شد.

سنتز لایه‌های نازک ZnO شامل دو مرحله است: ۱- بذردار کردن زیرلایه شیشه، ۲- رشد لایه اکسید روی بر روی زیرلایه ی بذردار شده. در مرحله نخست از محلول استات روی دوآبه ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) و اتانول خالص، و در مرحله دوم از محلول نیترات روی شش‌آبه ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) به همراه هگزامتیلن تترامین ( $C_6H_{12}N_4$ ) (HTMA) و آب یون‌زدایی شده استفاده شد. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: غلظت محلول بذر (بخش ۴-۲)، تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی با زیرلایه ۸ بار بذردار شده (بخش ۴-۳-۱)، تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی با زیرلایه ۷ بار بذردار شده (بخش ۴-۳-۲) و سرانجام مطالعه تاثیر مدت زمان بازپخت (بخش ۴-۴).

دریافتیم، بسته به شرایط رشد، تصاویر FESEM نمونه‌ها حاکی از شکل‌گیری نانو سیم‌های ZnO می‌باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان‌داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار شش‌گوشی (ورتزایت) بس بلوری هستند. همچنین معلوم شد که، به طور کلی، در نمونه‌های رشد داده شده مقدار گاف نواری تحت تاثیر میزان ناراستی‌های بلوری (عمدتاً دررفتگی‌ها و تهی‌جا‌های اکسیژن) هستند. سرانجام در بررسی اثر فوتورسانایی نمونه‌ها دریافتیم که نواقص بلوری و مورفولوژی سطحی لایه‌ها تا



حد زیادی بر آشکارسازی نور UV نمونه‌ها تاثیر گذارند. دریافتیم در بین پارامترهای بررسی شده نمونه‌ی تهیه شده در شرایط غلظت محلول بذرگذاری ۸ mM که ۸ بار بذرگذاری شده، و دمای بازپخت نهایی آن ۴۰۰ °C به مدت ۱ h می‌باشد از بیشترین حساسیت نوری برخوردار است.

**کلمات کلیدی:** اکسید روی (ZnO)، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)، لایه نازک، نانوساختار، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص الکتریکی، خواص اپتیکی، فوتورسانش





## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- خانی، مریم؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۷)، " ساخت نانو سیم های ZnO به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی: تاثیر غلظت محلول دانه گذاری " کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه بین المللی امام خمینی - قزوین، صفحات ۹۶-۹۹.



## فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی و مروری بر مقالات.....	۱
۱-۱ معرفی فناوری نانو.....	۲
۲-۱ معرفی اکسید روی.....	۲
۳-۱ کاربردها و روش‌های رشد اکسید روی.....	۳
۴-۱ مروری بر مقالات در زمینه‌ی خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش حمام شیمیایی .....	۳
۱-۴-۱ بررسی اثر زیرلایه بذردار بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی.....	۳
۲-۴-۱ بررسی اثر دما و غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی.....	۸
۳-۴-۱ بررسی اثر غلظت محلول و زمان بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی.....	۱۴
۴-۴-۱ بررسی اثر غلظت محلول، دما و زمان بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی.....	۱۹
۵-۴-۱ بررسی اثر دمای بازپخت لایه بذردار بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD.....	۲۳
۶-۴-۱ بررسی لایه‌های نازک اکسید روی قبل و بعد از بازپخت به روش CBD.....	۳۱
۷-۴-۱ بررسی تأثیر زمان لایه‌نشانی بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD.....	۳۴
فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید روی سنتز شده.....	۳۹
۱-۲ مقدمه .....	۴۰
۲-۲ مشخصه‌یابی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM).....	۴۰
۳-۲ مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD).....	۴۱
۴-۲ طیف‌سنجی رامان .....	۴۴
۵-۲ طیف‌سنجی اپتیکی در ناحیه فرابنفش - مرئی (UV-Vis).....	۴۵
۱-۵-۲ ضریب جذب.....	۴۶



۴۶	۲-۵-۲ ضریب خاموشی.....
۴۶	۳-۵-۲ تعیین گاف نواری با استفاده از طیف جذب.....
۴۷	۲-۶ مشخصات اپتیکی چشمه نور (LED) مورد استفاده در بررسی خواص فوتورسانایی نمونه‌ها.....
۴۸	۲-۷ مشخصه یابی الکتریکی.....
۴۹	۲-۸ مشخصه یابی فوتورسانایی.....
۵۱	<b>فصل سوم: جزییات مراحل آزمایشگاهی.....</b>
۵۲	۱-۳ مقدمه.....
۵۲	۲-۳ معرفی روش CBD.....
۵۳	۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نانو ساختار اکسید روی (ZnO).....
۵۳	۱-۳-۳ آماده‌سازی زیرلایه.....
۵۳	۲-۳-۳ مراحل شستشوی زیرلایه (شیشه) در دستگاه التراسونیک (فراصوتی).....
۵۴	۳-۳-۳ روش ساخت لایه‌های اکسید روی.....
۵۴	الف- روش بذردار کردن زیرلایه‌ها.....
۵۴	ب- سنتز لایه اکسید روی بر روی زیرلایه بذردار شده.....
۵۶	۴-۳ آماده‌سازی الکترودها جهت بررسی اثر فوتورسانایی.....
۵۶	۵-۳ بررسی اثر فوتورسانایی.....
۵۷	<b>فصل چهار: نتایج و بحث.....</b>
۵۸	۱-۴ مقدمه.....
۵۸	۲-۴ بررسی تاثیر غلظت محلول بذر بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD.....
	۳-۴ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش CBD با زیرلایه
۷۰	دانه‌دار شده.....



۱-۳-۴ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش CBD با زیرلایه	
۸ بار بذرگذاری شده	۷۰
۲-۳-۴ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش CBD با زیرلایه ۷	
۸۱ بار بذرگذاری شده	۸۱
۴-۴ بررسی تاثیر مدت زمان بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD با زیرلایه ۷ بار	
دانه‌گذاری شده	۹۳
مراجع	۱۰۶





## فهرست جداول

- جدول ۱-۱ : رشد نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های مختلف..... ۳۶
- جدول ۱-۴ : قطر متوسط نانو سیم‌ها و ضخامت لایه‌های مورد نظر..... ۶۰
- جدول ۲-۴ : بررسی ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله‌های ترجیحی  
وابسته..... ۶۱
- جدول ۳-۴ : ضرایب بافت TC(hkl) محاسبه شده به ازای قله‌های وابسته..... ۶۲
- جدول ۴-۴ : مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی وابسته..... ۶۲
- جدول ۵-۴ : مقاومت‌های نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی..... ۶۷
- جدول ۶-۴ : حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش..... ۶۸
- جدول ۷-۴ : قطر متوسط نانو سیم‌ها و ضخامت لایه‌های مورد نظر..... ۷۱
- جدول ۸-۴ : بررسی ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱)..... ۷۲
- جدول ۹-۴ : ضریب بافت TC(hkl) محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱)..... ۷۳
- جدول ۱۰-۴ : مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱)..... ۷۴
- جدول ۱۱-۴ : مقاومت‌های نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی..... ۷۹
- جدول ۱۲-۴ : جریان نوری و حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش..... ۸۰
- جدول ۱۳-۴ : ضخامت و اندازه دانه نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub>..... ۸۲
- جدول ۱۴-۴ : بررسی ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۱) و  
(۰۰۲)..... ۸۳
- جدول ۱۵-۴ : ضرایب بافت TC(hkl) محاسبه شده به ازای قله‌های وابسته..... ۸۴
- جدول ۱۶-۴ : مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۱) و (۰۰۲)..... ۸۵
- جدول ۱۷-۴ : مقاومت‌های الکتریکی نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی..... ۹۱



- جدول ۴-۱۸: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش.....۹۲
- جدول ۴-۱۹: بررسی ضخامت و اندازه دانه نمونه‌های مورد نظر.....۹۴
- جدول ۴-۲۰: ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱).....۹۶
- جدول ۴-۲۱: ضرایب بافت  $TC(hkl)$  محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱).....۹۶
- جدول ۴-۲۲: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱).....۹۷
- جدول ۴-۲۳: مقاومت‌های الکتریکی نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی.....۱۰۳
- جدول ۴-۲۴: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش.....۱۰۴



## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: تصاویر SEM نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر روی (a: بدون بذر ، b) 5-time ، (c) 7-  
time (d ، 10-time ، e و f) تصاویر نانوسیم‌های رشد داده شده بر روی زیرلایه بذردار شده به روش  
کندوپاش.....۵
- شکل ۱-۲: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO (زیرلایه بذردار شده به روش کندوپاش و زیرلایه بذردار  
شده به روش CBD با تعداد دفعات مختلف (تصویر ضمیمه)).....۶
- شکل ۱-۳: طیف جذبی نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته بر روی زیرلایه‌های دانه‌دار به روش  
CBD.....۶
- شکل ۱-۴:  $(Ah\nu)^2$  به صورت تابعی از انرژی فوتون  $h\nu$  نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته.....۷
- شکل ۱-۵: (a) نمودار I-V نانو سیم‌های ZnO در شرایط تاریکی و روشنایی و (b) نمودار I-t نانو سیم  
های ZnO.....۸
- شکل ۱-۶: تصاویر مقطع عرضی SEM نمونه‌ها: (a)  $25^{\circ}\text{C}$  ، (b)  $50^{\circ}\text{C}$  (c ،  $75^{\circ}\text{C}$  (d ،  $95^{\circ}\text{C}$ .....۱۰
- شکل ۱-۷: تصاویر SEM از بالای نمونه‌ها: (a)  $25^{\circ}\text{C}$  ، (b)  $50^{\circ}\text{C}$  (c ،  $75^{\circ}\text{C}$  (d ،  $95^{\circ}\text{C}$ .....۱۰
- شکل ۱-۸: تصاویر XRD نانوسیم‌های ZnO.....۱۱
- شکل ۱-۹: طیف عبور نانوسیم‌های ZnO (زمان: ۳ h ، غلظت محلول: ۰/۰۳ M).....۱۱
- شکل ۱-۱۰: تصاویر SEM از بالای نمونه‌ها از بالا به ازای دمای  $95^{\circ}\text{C}$  و غلظت‌های مختلف محلول :  
(a)  $0.1\text{ M}$  ، (b)  $0.3\text{ M}$  (c ،  $0.5\text{ M}$  (d ،  $0.7\text{ M}$  (e ،  $1\text{ M}$ .....۱۲
- شکل ۱-۱۱: تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه‌ها به ازای دمای  $95^{\circ}\text{C}$  و غلظت‌های مختلف  
محلول : (a)  $0.1\text{ M}$  (b ،  $0.3\text{ M}$  (c ،  $0.5\text{ M}$  (d ،  $0.7\text{ M}$  (e ،  $1\text{ M}$ .....۱۳
- شکل ۱-۱۲: تصاویر XRD نانوسیم‌های ZnO به ازای دمای  $95^{\circ}\text{C}$  و غلظت‌های مختلف محلول : (a)  
(b)  $0.3\text{ M}$  (c ،  $0.5\text{ M}$  (d ،  $0.7\text{ M}$  (e ،  $1\text{ M}$ .....۱۳



- شکل ۱-۱۳: طیف عبور نانو میله‌های ZnO به ازای دمای ۹۵ °C و غلظت‌های مختلف محلول : (a) ۰ M
- ۱۴..... (b) ۰/۰۱ M (c) ۰/۰۵ M (d) ۰/۰۷ M (e) ۰/۱ M
- شکل ۱-۱۴: تغییرات ضخامت لایه نازک ZnO متناسب با زمان واکنش ( غلظت نیترات روی ۰/۱M )
- ۱۵.....
- شکل ۱-۱۵: الگوی XRD (a) قبل و (b) بعد از بازپخت لایه‌های نازک.....
- ۱۶.....
- شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM از لایه‌های نازک ZnO.....
- ۱۷.....
- شکل ۱-۱۷: طیف جذب نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت.....
- ۱۸.....
- شکل ۱-۱۸: گاف نواری نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت.....
- ۱۸.....
- شکل ۱-۱۹: تصاویر XRD نانوسیم‌های ZnO.....
- ۲۰.....
- شکل ۱-۲۰: تصاویر SEM نمونه‌ها ( دما ۹۵°C و زمان ۵ h ) : (a) ۱۲/۵ mM (b) ۲۵ mM (c) mM
- ۲۱..... (d) ۳۷/۵ mM
- شکل ۱-۲۱: تصاویر SEM نمونه‌ها ( غلظت ۲۵ mM و زمان ۵ h ) : (a) ۶۵ °C (b) ۷۵ °C (c) ۸۵ °C
- ۲۱..... (d) ۹۵ °C
- شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM نمونه‌ها ( غلظت ۲۵ mM و دمای ۹۵°C ) : (a) ۳ h (b) ۵ h (c) ۷ h
- ۲۲..... (d) ۹ h
- شکل ۱-۲۳: طیف رامان نمونه‌های اکسید شده.....
- ۲۳.....
- شکل ۱-۲۴: تصاویر TEM نانوکامپوزیت‌های PVA-Zn(OH)<sub>2</sub>.....
- ۲۴.....
- شکل ۱-۲۵: تصاویر FESEM لایه بذر ZnO - PVA در شرایط بازپخت با دمای ۲۵۰°C به مدت
- ۲۵..... ۱ h
- شکل ۱-۲۶: تصاویر FESEM لایه بذر ZnO-PVA در شرایط بازپخت با دمای ۳۸۰°C به مدت
- ۲۵..... ۱ h
- شکل ۱-۲۷: الگوهای XRD نانومواد ZnO که روی لایه بذر ZnO-PVA رشد می‌کنند لایه‌های بذر به





مدت ۱ h در دماهای مختلف بازپخت : (a) ۲۵۰ °C ، (b) ۳۵۰ °C ، (c) ۳۸۰ °C ، (d) ۴۵۰ °C ، (e) ۵۵۰ °C  
 ۲۶.....

شکل ۱-۲۸ : تصاویر FESEM نانومواد ZnO که بر روی زیرلایه‌های بذردار رشد می‌کنند، دمای بازپخت  
 لایه‌های بذر : (a) ۲۵۰ °C ، (b) ۳۵۰ °C ، (c) ۳۸۰ °C ، (d) ۴۵۰ °C ، (e) ۵۵۰ °C  
 ۲۷.....

شکل ۱-۲۹: تصاویر TEM معمولی از نانو مواد ZnO .....  
 شکل ۱-۳۰ : طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق برای نانو مواد ZnO که بر روی نانوکامپوزیت‌های  
 PVA-ZnO رشد داده شده اند، لایه بذر در دماهای بازپخت : (a) ۲۵۰ °C ، (b) ۳۵۰ °C ، (c) ۴۵۰ °C  
 ۲۹..... ۵۵۰ °C (e) ، ۴۵۰ °C (d) ، ۳۸۰ °C

شکل ۱-۳۱: طیف رامان نانومواد ZnO که روی زیرلایه Si رشد داده شده با نانوکامپوزیت‌های PVA-  
 ZnO رشد می‌کنند، زیر لایه بذر در دماهای بازپخت مختلف : (a) ۲۵۰ °C ، (b) ۳۵۰ °C ، (c) ۴۵۰ °C  
 ۳۰..... ۵۵۰ °C (e) ، ۴۵۰ °C (d) ، ۳۸۰ °C

شکل ۱-۳۲: (a) الگوی پراش پرتو X نانو ذرات تهیه شده به روش CBD با دمای پایین در زیرلایه  
 شیشه‌ای پوشش داده شده با FTO و (b) نانو ذرات بازپخت شده در دمای ۲۰۰ °C به مدت ۱ h  
 ۳۲.....

شکل ۱-۳۳ : (a) مورفولوژی سطح لایه ZnO با دمای بازپخت ۲۰۰ °C با استفاده از میکروسکوپ  
 الکترونی اسکن می‌شود و (b) تصویر از کنار نانو ذرات متراکم ZnO .....  
 ۳۲.....

شکل ۱-۳۴ : تغییرات جذب نوری ZnO روی زیرلایه FTO (مثلث تو خالی) و طیف جذب نوری محلول  
 اتانولی رودامین B (دایره تو خالی) و طیف جذب ZnO پوشیده شده از رنگ (مربع تو خالی).....  
 ۳۳.....

شکل ۱-۳۵ : گاف نواری نانو ذرات ZnO روی زیرلایه شیشه‌ای تحت پوشش FTO با دمای بازپخت °C  
 ۲۰۰.....  
 ۳۴.....

شکل ۱-۳۶ : تصاویر SEM نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های رشد متفاوت (تصاویر از بالا) : (a) ۳ h ، (b) ۶  
 و (c) ۹ h.....  
 ۳۵.....

شکل ۱-۳۷: تصاویر SEM نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های رشد متفاوت (تصاویر از کنار) : (a) ۳ h ، (b)



- ۳۶..... ۹ h (c) و ۶ h
- شکل ۱-۳۸: لایه نازک PMeT روی نانوسیم‌های ZnO / ITO / Glass با مدت زمان رشد مختلف قرار داده شد : ۳ h (a)، ۶ h (b) و ۹h (c)..... ۳۷
- شکل ۱-۳۹ : ضخامت نانو سیم PMeT / ZnO / ITO / glass با زمان رشد متفاوت..... ۳۷
- شکل ۲-۱ (الف) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM , Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (ب) طرح شماتیکی از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه..... ۴۱
- شکل ۲-۲ طرح شماتیکی از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل براگ..... ۴۲
- شکل ۲-۳ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) واقع در دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد. .... ۴۳
- شکل ۲-۴ دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل uRaman آزمایشگاه اندازه‌گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۵
- شکل ۲-۵ : تصویر دستگاه طیف‌سنجی اپتیکی مورد استفاده واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود. .... ۴۶
- شکل ۲-۶ : طیف نور گسیلی از لامپ LED فرابنفش..... ۴۷
- شکل ۲-۷ : تصویر دستگاه نمایشگر I-V (مدل +۲۰۶۳ BHP شرکت به پروژّه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۸
- شکل ۲-۸: تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۹
- شکل ۳-۱ : تصویر دستگاه CBD که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه‌نشانی استفاده شد..... ۵۳
- شکل ۳-۲: طرح شماتیک از ساخت لایه‌های اکسید روی بر روی زیرلایه‌های بذر دار شده..... ۵۵
- شکل ۳-۳: (a) تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود، (b) طرح شماتیک دستگاه فوتورسانایی..... ۵۶



- شکل ۴-۱ تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانو سیم‌های ZnO رشد یافته. ۵۹.....
- شکل ۴-۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو سیم‌های ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد. ۶۰.....
- شکل ۴-۳: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی. ۶۳.....
- شکل ۴-۴: طیف‌های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی. ۶۴.....
- شکل ۴-۵: (a) تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و (b) نمودار نقطه‌ای که تغییرات گاف نواری را نشان می‌دهد. ۶۵.....
- شکل ۴-۶: (a) ضریب جذب, (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی. ۶۶.....
- شکل ۴-۷: (a) نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b) و (c) و (d) مقایسه مشخصه I-V در شرایط تاریکی (D) و نورتابی (L). ۶۷.....
- شکل ۴-۸: پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V. ۶۸.....
- شکل ۴-۹: تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانو سیم‌های ZnO رشد یافته. ۷۱.....
- شکل ۴-۱۰: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD): (a) زیر لایه ۸ بار دانه‌دار شده و (b) نانو سیم‌های ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد. ۷۲.....
- شکل ۴-۱۱: ضریب بافت TC(hkl) نانو سیم‌های رشد یافته. ۷۳.....
- شکل ۴-۱۲: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی. ۷۵.....
- شکل ۴-۱۳: طیف‌های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب اپتیکی در نمونه‌های  $A_2(400)$  و  $A_2(450)$ . ۷۶.....
- شکل ۴-۱۴: (a) تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و (b) نمودار تغییرات گاف نواری در نمونه‌های  $A_2(400)$  و  $A_2(450)$ . ۷۷.....
- شکل ۴-۱۵: (a) ضریب جذب, (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی. ۷۷.....



- شکل ۴-۱۶ : نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c) مقایسه  
 مشخصه I-V در شرایط تاریکی (D) و نورتابی (L)..... ۷۸
- شکل ۴-۱۷ : پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱۷..... ۷۹
- شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانوسیم‌های ZnO رشد یافته..... ۸۲
- شکل ۴-۱۹: شکل ۴۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) : (a) زیر لایه ۷ بار دانه‌دار شده و (b) نانو سیم‌های ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد..... ۸۳
- شکل ۴-۲۰ : ضریب بافت TC(hkl) نانو سیم‌های رشد یافته..... ۸۴
- شکل ۴-۲۱ : طیف رامان نمونه‌های اکسید شده..... ۸۶
- شکل ۴-۲۲: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی..... ۸۷
- شکل ۴-۲۳ : طیف‌های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی..... ۸۸
- شکل ۴-۲۴: (a) تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و (b) تغییرات گاف نواری نمونه‌های  $B_1$  و  $B_2$ ..... ۸۹
- شکل ۴-۲۵: (a) ضریب جذب , (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی..... ۸۹
- شکل ۴-۲۶ : نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c) مقایسه  
 مشخصه I-V در شرایط تاریکی (D) و نورتابی (L)..... ۹۰
- شکل ۴-۲۷: پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱۷..... ۹۱
- شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانو سیم‌های ZnO رشد یافته..... ۹۴
- شکل ۴-۲۹ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) : (a) زیر لایه دانه‌دار شده (b) نانو سیم‌های ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد..... ۹۵
- شکل ۴-۳۰ : ضریب بافت TC(hkl) نمونه‌های مورد بررسی..... ۹۷





- شکل ۴-۳۱: طیف رامان نمونه‌های اکسید شده. ۹۸.....
- شکل ۴-۳۲: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی. ۹۹.....
- شکل ۴-۳۳: طیف‌های (a عبور و b جذب و c بازتاب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی. ۱۰۰.....
- شکل ۴-۳۴: تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون-ها و (b تغییرات گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ۱۰۱.....
- شکل ۴-۳۵: ضریب جذب و (b ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی. ۱۰۱.....
- شکل ۴-۳۶: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c و d مقایسه مشخصه I-V در شرایط تاریکی (D) و نورتابی (L). ۱۰۲.....
- شکل ۴-۳۷: پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱۷. ۱۰۳.....



## فصل اول

مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی و  
مروری بر مقالات

## ۱-۱ معرفی فناوری نانو

در مقیاس نانو (کوچکتر از  $100\text{ nm}$ )، ابعاد و اندازه اجزای تشکیل دهنده ماده بر خصوصیات و ویژگی‌های آن بسیار تأثیرگذار است و تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری‌های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. هنگامی که اندازه مواد در این مقیاس قرار می‌گیرد، انواع خصوصیات فیزیکی ذاتی آنها شامل: خواص اپتیکی، الکتریکی، استحکام مکانیکی، مقاومت خوردگی و ... تغییر می‌یابد.

## ۱-۲ معرفی اکسید روی<sup>۱</sup>

بیش از ۷۰ سال است که اکسید روی (ZnO) یک موضوع تحقیقاتی مهم بین پژوهشگران است [۱]. امروزه تمرکز بر روی اکسید روی به سمت حس‌گرهای زیستی و کاربردهای الکترونیک نوری در به کارگیری نانوساختارها است. ZnO از جمله نیم‌رساناهایی است که با داشتن خواص فیزیکی از قبیل گاف نواری پهن ( $3.37\text{ eV}$  در دمای اتاق)، انرژی پیوند اکسیتونی بزرگ  $60\text{ meV}$ ، پایداری حرارتی بالا به همراه شفافیت اپتیکی در ناحیه نور مرئی همچنین غنی از نظر داشتن نانوساختارهای مختلف نظیر نانوسیم‌ها، نانو لوله‌ها، نانوگل‌ها و ... امروزه مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۲]. لایه‌های نازک این ماده غالباً به صورت بس بلوری با ساختار شش گوشه رشد پیدا می‌کنند به طوری که دارای پارامترهای ثابت شبکه ( $3.249\text{ nm}$ )  $a=$  و  $c= 5.206\text{ nm}$  می‌باشد و در آن یون‌های Zn توسط یون‌های اکسیژن احاطه می‌شوند [۳]. این ماده

---

<sup>1</sup> Zince oxide (ZnO)

همچنین زیست سازگار بوده و مستقیماً بدون پوشش در کاربردهای بیوپزشکی استفاده می‌شود. علاوه بر این، تا به امروز مورفولوژی متنوع ZnO بیش از هر ماده‌ی شناخته شده دیگری مشاهده شده است [۴].

### ۳-۱ کاربردها و روش‌های رشد اکسید روی

اکسید روی را می‌توان به روش‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل: رسوب گذاری حمام شیمیایی<sup>۱</sup> (CBD) [۵]، اسپری پایرولیز<sup>۲</sup> [۶]، سل-ژل<sup>۳</sup> [۷] و رسوب بخار شیمیایی<sup>۴</sup> [۸] و غیره سنتز شود. کاربرد نانو سیاه‌های ZnO بسیار بیشتر از دیگر انواع نانو ساختار آن است. از جمله کاربردهای نانو ساختارهای اکسید روی می‌توان به قطعات نوری، الکتروشیمیایی، مواد پیزوالکتریک، فوتودیودها، ابزارهای فوتوولتایی، لیزرهای فرابنفش، سلول‌های خورشیدی [۹] و حسگرهای گازی و حسگرهای شیمیایی [۱۰] و ... اشاره کرد.

### ۴-۱ مروری بر مقالات در زمینه‌ی خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی

#### تهیه شده به روش حمام شیمیایی

لایه‌های نازک اکسید روی به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی با تغییر پارامترهای متفاوت تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ادامه به ارائه‌ی نتایج برخی تحقیقات انجام شده در این مورد توسط محققین می‌پردازیم.

### ۴-۱-۱ بررسی اثر زیر لایه بذر<sup>۵</sup> دار بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی

---

<sup>۱</sup> Chemical bath deposition (CBD)

<sup>۲</sup> Spray pyrolysis

<sup>۳</sup> Sol-gel

<sup>۴</sup> Chemical vapor deposition (CVD)

<sup>۵</sup> Seed

بهرامیان<sup>۱</sup> و همکاران [۱۱] به بررسی اثر زیرلایه بذردار به روش‌های CBD و کندوپاش<sup>۲</sup> پرداختند. برای بذردار کردن زیرلایه‌ها (شیشه) به روش CBD ابتدا محلول استات روی دو آبه<sup>۳</sup> با غلظت ۸ mM در اتانول خالص در دمای ۷۰°C به مدت ۳۰ min تهیه شد. زیرلایه شسته شده را به مدت ۱ min در این محلول و سپس به مدت ۱۰ s در اتانول خالص قرار داده و در آخر نمونه‌ها را درون کوره در دمای ۹۰°C به مدت ۲ min گذاشته‌اند. این روند به دفعات ۵ و ۷ و ۱۰ بار تکرار شده و نمونه‌های مربوطه 5-time و 7-time و 10-time نام‌گذاری گردیدند. سپس زیرلایه‌های بذرگذاری شده به مدت ۳۰ min در دمای ۳۵۰°C بازپخت شدند. در روش دوم برای بذرگذاری، از دستگاه کندوپاش برای لایه‌نشانی لایه‌ای به ضخامت حدود ۱۰۰ nm اکسید روی بر روی زیرلایه استفاده شد. این عمل تقریباً در مدت ۴۰ min با توان ۱۰۰ W و با تزریق گاز آرگون با فشار ۳۰ mTorr انجام شد. در هر دو گروه زیرلایه‌های بذرگذاری شده نانوسیم‌های ZnO به روش CBD رشد داده شدند. در این مرحله ۵۰ ml محلول نیترات روی شش آبه<sup>۴</sup> با غلظت ۱۶ mM با ۵۰ هگزامتیلن تترامین با غلظت ۲۴ mM در دمای ۷۰°C مخلوط شدند. زیرلایه‌های بذردار به صورت عمودی به مدت ۳ h در دمای ۹۰°C در این محلول قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها را در آب یون‌زدایی شده (DI) شستشو داده و در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱ h بازپخت کردند.

شکل ۱-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی<sup>۵</sup> (SEM) نانوسیم‌های مختلف ZnO که به روش اول بذرگذاری شده را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر (a) نانوسیم‌های اکسید روی بر روی زیرلایه بدون بذر رشد پیدا کرده‌اند اما شاهد رشد قابل توجهی در این نمونه نیستیم. چنانچه پیداست (تصاویر a, b, c, d) با افزایش تعداد دفعات بذرگذاری زیرلایه، پوشش‌دهی نانوسیم‌ها افزایش یافته است. نانوسیم‌ها به شکل میله‌هایی با

---

<sup>۱</sup> Bahramian

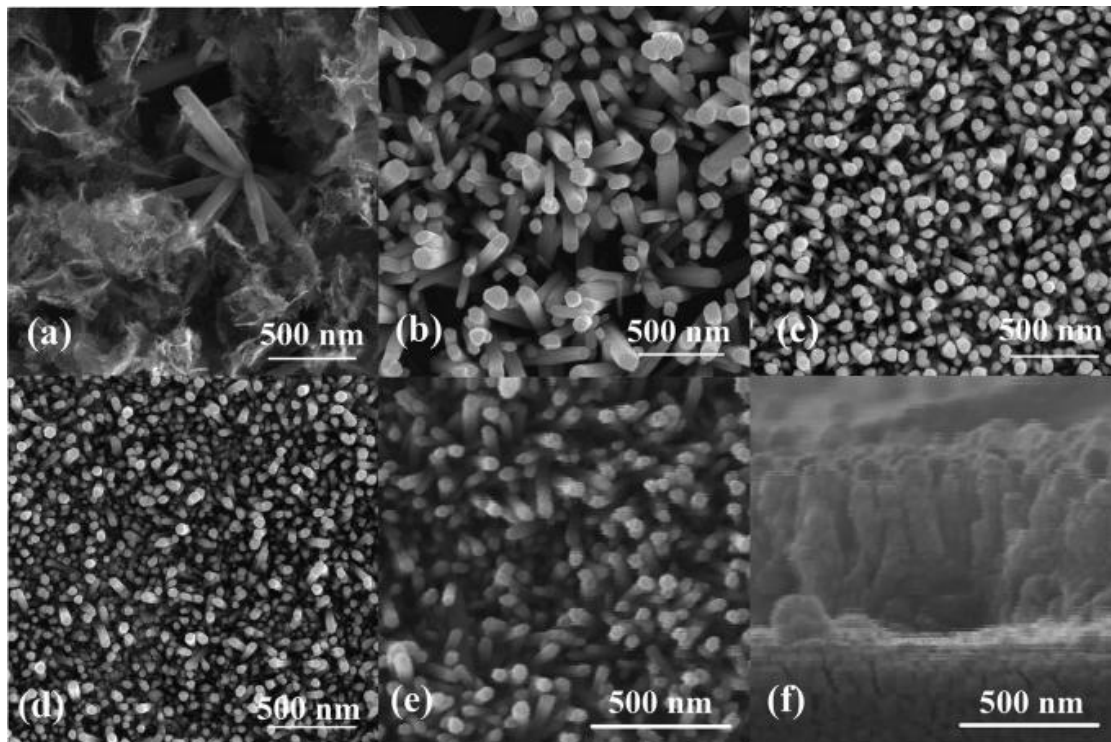
<sup>۲</sup> Sputtering

<sup>۳</sup> Zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )

<sup>۴</sup> Zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )

<sup>۵</sup> Scanning electron microscopy (SEM)

مقطع شش ضلعی با قطر متوسط ۷۸/۸ و ۴۹/۱۶ و ۷۱/۶۲ و ۶۱/۱۹ nm به ترتیب برای زیرلایه‌های بدون بذر و 5-time و 7-time و 10-time هستند.

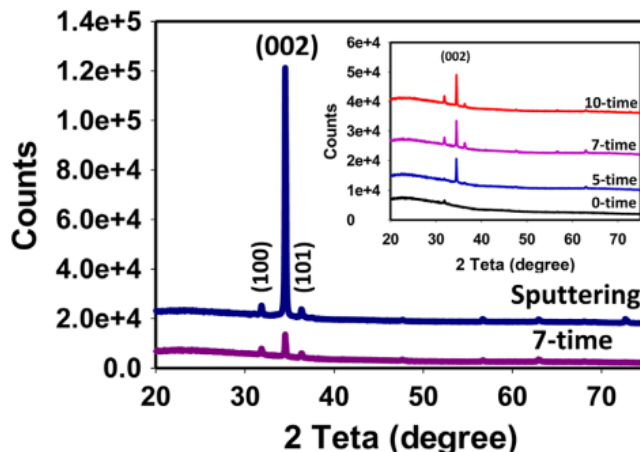


شکل ۱-۱: تصاویر SEM نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر روی (a) بدون بذر ، (b) 5-time ، (c) 7-time ، (d) 10-time ، (e) و (f) تصاویر نانوسیم‌های رشد داده شده بر روی زیرلایه بذردار شده به روش کندوپاش [۱۱].

نمودار ضمیمه در شکل ۱-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های نانوسیم ZnO را نشان می‌دهد. قله‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) نشان می‌دهد که نانو سیم‌ها دارای ساختار بس بلوری در فاز ورتزایت<sup>۱</sup> هستند. قله‌ی (۰۰۲) واقع در زاویه حدود  $2\theta = 34^\circ$  بالاترین شدت در راستای محور C را داراست. نمونه‌ی بدون بذر تنها شامل قله‌ی (۱۰۰) بوده و نانوسیم‌ها بر روی این زیرلایه تشکیل نشده‌اند. مقایسه

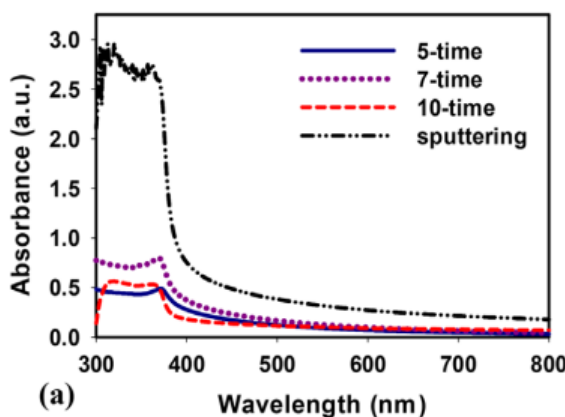
<sup>۱</sup> Wurtzite

نمونه‌ی 7-time با نمونه‌ی کندوپاش شده حاکی از آن است که قله‌ی (۰۰۲) نمونه‌ی کندوپاش شده بیشترین شدت را دارد.



شکل ۱-۲: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO (زیرلایه بذردار شده به روش کندوپاش و زیرلایه بذردار شده به روش CBD با تعداد دفعات مختلف (تصویر ضمیمه)) [۱۱].

شکل ۱-۳: طیف UV-Vis نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. جذب اکسیتونی<sup>۱</sup> در محدوده ۳۰۰ تا ۳۸۰ nm اتفاق افتاده که در آن جذب نمونه‌ی کندوپاش شده بیشتر از سایر نمونه‌ها است. در بین نمونه‌های بذردار شده نمونه‌ی 7-time بیشترین جذب را داراست.

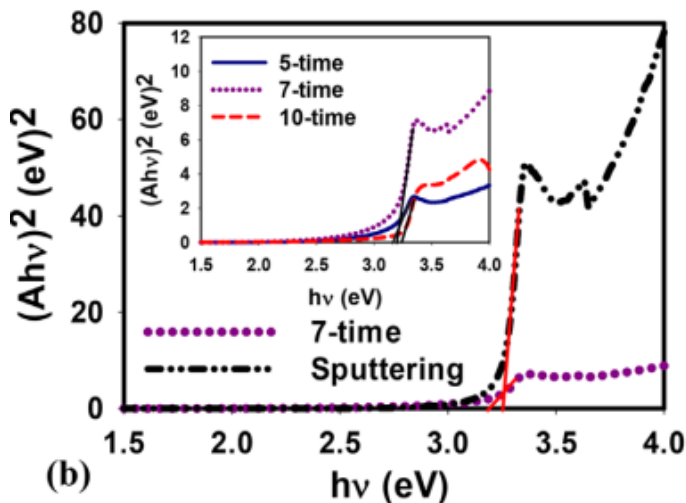


شکل ۱-۳: طیف جذبی نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته بر روی زیرلایه‌های دانه‌دار به روش CBD [۱۱].

<sup>۱</sup> Exciton



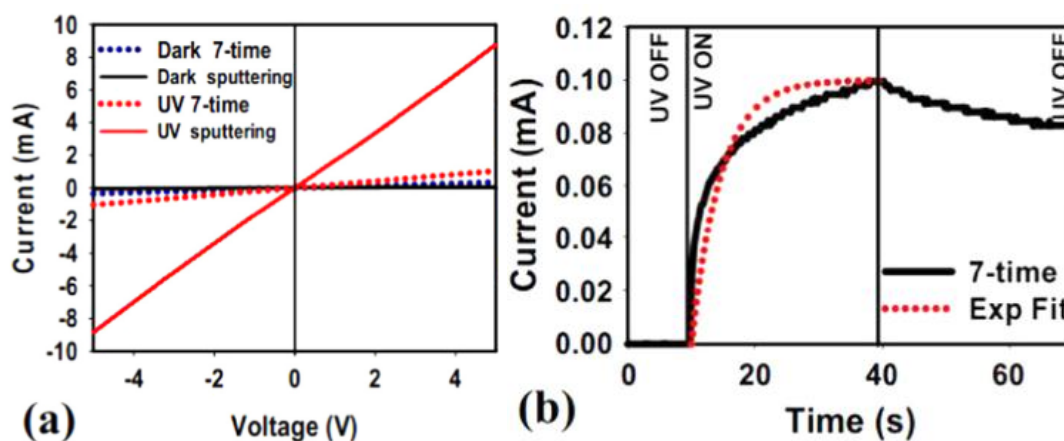
شکل ۱-۴ گاف نواری نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. گاف نواری نمونه‌های 5-time و 7-time و 10-time و کندوپاش شده به ترتیب برابر ۳/۱۷ و ۳/۲۰ و ۳/۲۳ و ۳/۲۵ eV است. افزایش گاف نواری احتمالاً مربوط به کاهش اندازه بلوری نانو سیم‌ها است.



شکل ۱-۴:  $(Ahv)^2$  به صورت تابعی از انرژی فوتون  $h\nu$  نانو سیم‌های اکسید روی رشد یافته [۱۱].

شکل ۱-۵ (a) نتایج تغییرات مربوط به جریان-ولتاژ برای نمونه‌های 7-time و کندوپاش شده را نشان می‌دهد. هر دو نمونه رفتار خطی دارند که نشان‌دهنده‌ی این است که اتصالات اهمی اند. در ولتاژ ۵ V، جریان‌های تاریکی هر دو نمونه‌ی 7-time و کندوپاش شده به ترتیب برابر ۰/۳۵ mA و ۱۵/۳۸  $\mu\text{A}$  است. با تابش نور UV ( $\lambda = 373 \text{ nm}$ ) با ولتاژ ۵ V، جریان الکتریکی در نمونه‌های 7-time و کندوپاش شده به ترتیب به ۱/۰۳۶ و ۳/۱۱۹ mA رسیده است. این نشان‌دهنده‌ی بهبود جریان نمونه‌ی کندوپاش شده نسبت به نمونه‌ی 7-time می‌باشد. این نتایج نشانگر آن است که نمونه‌ی کندوپاش شده از حساسیت نوری بالاتری نسبت به نمونه‌ی 7-time برخوردار است. پاسخ نوری با معادله  $R = I_{ph} - P_{in}$  تعریف شده که در آن  $I_{ph} = I_{illumination} - I_{dark}$  و  $P_{in}$  توان نور UV است. پاسخ نوری نمونه‌های 7-time و کندوپاش شده به

ترتیب برابر  $1/18$  و  $15/08$  A/W است. بازده کوانتومی<sup>۱</sup> از رابطه  $\eta = hcR/q\lambda$  بدست می‌آید که در آن  $\eta$  بازده کوانتومی،  $q$  شار الکترون و  $\lambda$  طول موج UV است. بازده کوانتومی برای نمونه های 7-time و کندوپاش شده به ترتیب ۴٪ و ۵۰٪ به دست آمده است. شکل ۱-۵ (b) پاسخ نوری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با شروع تابش نور UV، رسانندگی به علت تولید جفت الکترون-حفره‌ها افزایش یافته و هنگامی که نور بعد از ۳۰ s خاموش می‌شود، رسانندگی کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۱-۵: (a): نمودار I-V نانو سیم‌های ZnO در شرایط تاریکی و روشنایی و (b): نمودار I-t نانو سیم‌های ZnO [۱۱].

## ۱-۴-۲ بررسی اثر دما و غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی

لی<sup>۲</sup> و همکاران [۱۲] شیشه‌ای را با پوشش ITO<sup>۳</sup> با مقاومت  $7 \Omega/cm$  به عنوان زیرلایه استفاده کردند. فرایند رسوب‌گذاری حمام شیمیایی نانو میله‌های ZnO شامل دو مرحله است: (۱) لایه ی بذر ZnO، (۲) رشد آرایه‌های نانومیله‌های ZnO به روش CBD در محلول. برای لایه‌نشانی بذر ZnO، زیرلایه‌ی ITO را در محلولی از ۵۰۰ ml استات روی دو آب و HMTA<sup>۴</sup> قرار دادند. غلظت محلول استات روی استفاده شده از

<sup>1</sup> Quantum efficiency

<sup>۲</sup> Lee

<sup>3</sup> Indium tin oxide

<sup>4</sup> Hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ ) (HTMA)

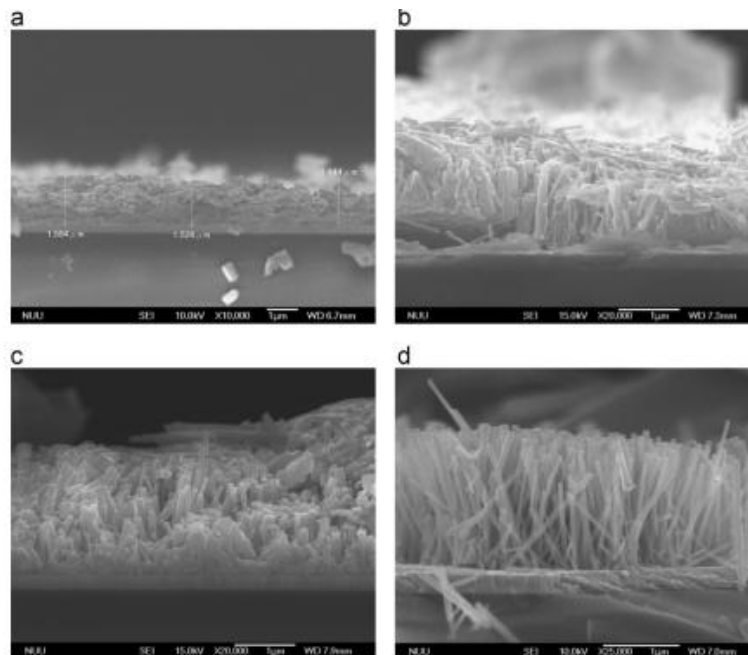
۰/۰۱ تا ۰/۱ M متغیر است. HMTA نقش یون‌های هیدروکسید<sup>۱</sup> (OH) و آمونیاک (NH<sub>3</sub>) در محلول را ایفا می‌کند. این فرایند دوبار تکرار شد و سپس در کوره ای در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۰ min به منظور خشک شدن قرار گرفت تا لایه بذر ZnO مورد نظر تولید شود. ضخامت لایه بذر تولید شده در حدود ۱۷۰ nm است. در ادامه زیرلایه‌های بذر دار شده در محلول استات روی قرار داده شدند. در این بین با اضافه کردن NH<sub>3</sub>OH به محلول، PH برابر ۷/۵ تنظیم شد. دمای محلول ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ و ۹۵ °C و مدت زمان ۳h در نظر گرفته شد. بعد از رشد، همه‌ی نمونه‌ها به مدت ۱ h در کوره‌ای با دمای ۴۰۰ °C قرار گرفتند. مورفولوژی و ساختار و جهت‌گیری نانوساختارهای ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM (JEOL مدل JSM-6700 F، 10 kV)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس<sup>۲</sup> (EDX) مشخص کرده است.

شکل ۱-۶ تصاویر SEM نمونه‌های ZnO رشد داده شده در دماهای محلول ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ و ۹۵ °C و غلظت محلول استات روی ۰/۰۳ M را نشان می‌دهد. برای دماهای بالاتر از ۵۰ °C، رشد نانو ساختار ZnO به صورت شاخه‌ای مشاهده می‌شود. طول متوسط و قطر متوسط نانو میله‌های ZnO که در دمای واکنش ۹۵ °C تهیه شده، به ترتیب ۱/۸۳ μm و ۸۷ nm است. شکل ۱-۷ همان تصاویر شکل ۱-۶ از بالا را نشان می‌دهد. در دمای ۲۵ °C نانومیله‌های ZnO تولید نشده، در حالی که در دماهای بالاتر نانو ساختارهای ZnO تشکیل شده است. با افزایش دمای محلول، قطر متوسط نانو میله‌های ZnO از ۱۱۶ تا ۸۷ کاهش و تراکم نانومیله‌های ZnO افزایش یافته است.

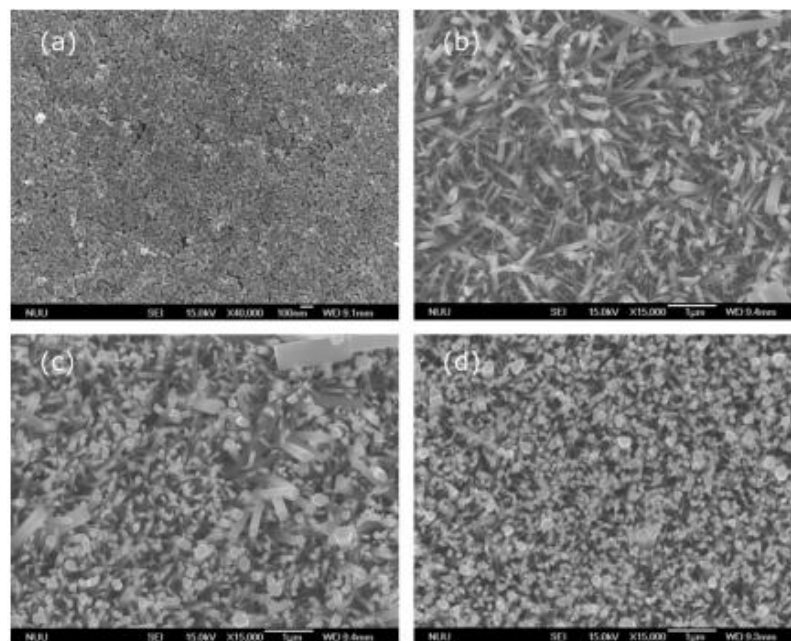
---

<sup>1</sup> Hydroxide ions (OH)

<sup>2</sup> Energy-dispersive X-ray (EDX)



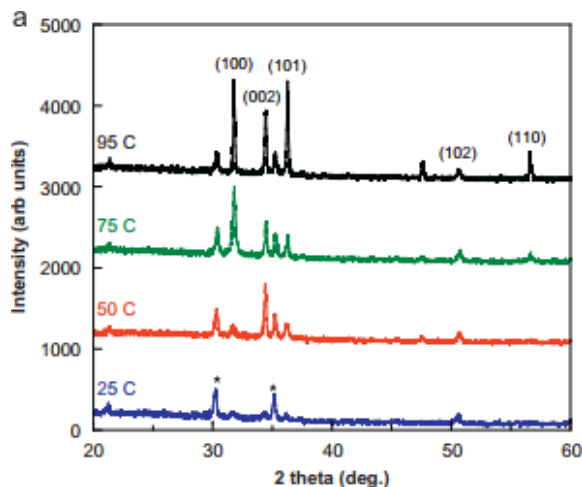
شکل ۱-۶: تصاویر مقطع عرضی SEM نمونه‌ها (a: ۲۵°C (b, ۵۰°C (c, ۷۵°C (d, ۹۵°C [۱۲].



شکل ۱-۷: تصاویر SEM از بالای نمونه‌ها (a: ۲۵°C (b, ۵۰°C (c, ۷۵°C (d, ۹۵°C [۱۲].

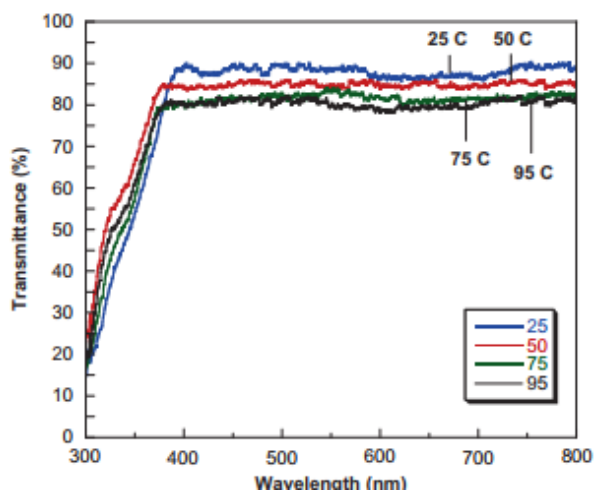
شکل ۱-۸ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نانو ساختارهای ZnO در دماهای بیشتر از ۵۰ °C رشد یافته‌اند. تمام قله‌های بدست آمده می‌توانند شکل‌گیری ساختار ورتزایت ZnO را تایید کنند.

نانو میله‌های ZnO در دمای ۹۵ °C دارای بلندترین قله‌ی (۰۰۲) است. این موضوع نشان‌دهنده‌ی این است که با افزایش دمای محلول نانو ساختارهای بیشتری در امتداد محور C رشد پیدا کرده‌اند. قله‌هایی که در ۳۰/۳ و ۳۵/۲° واقع شده‌اند مربوط به زیرلایه ITO می‌باشند.



شکل ۸-۱: تصاویر XRD نانوسیم‌های ZnO [۱۲].

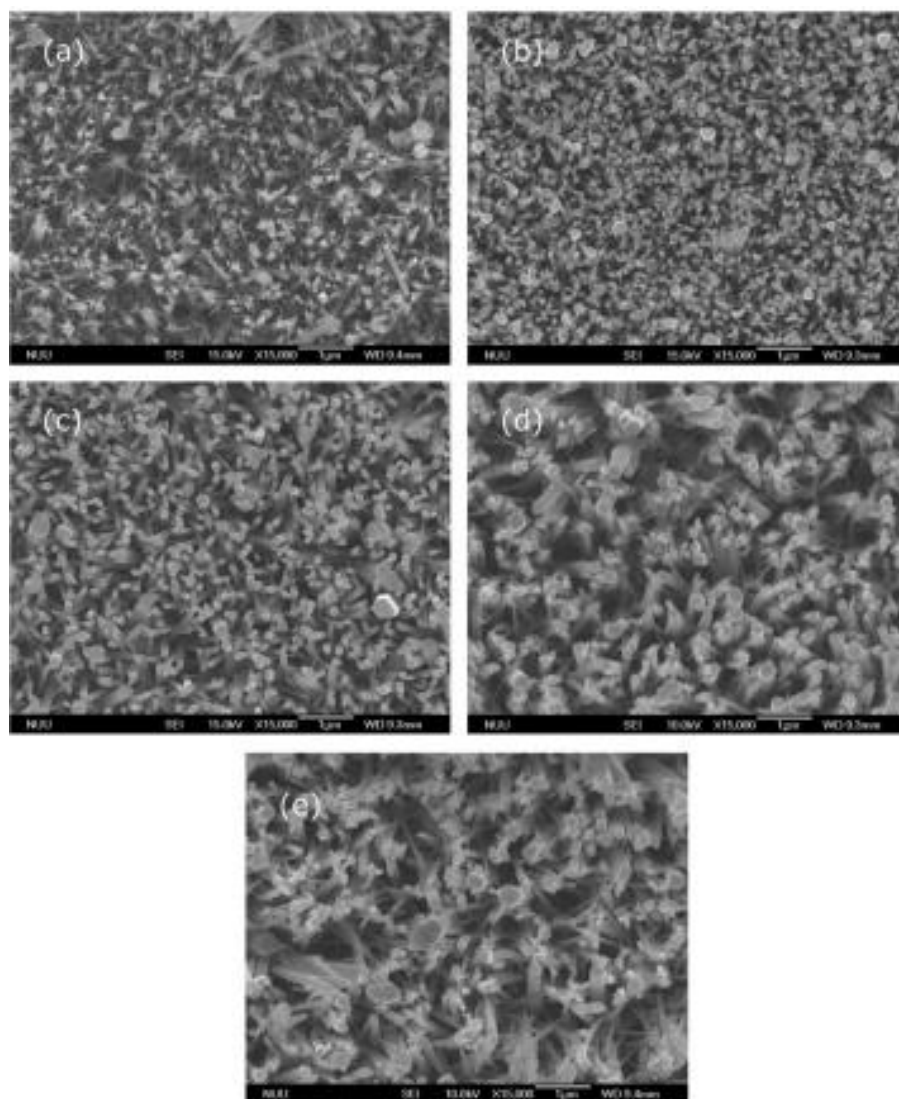
شکل ۹-۱ طیف‌های عبور نوری نمونه‌های ZnO را در دماهای مختلف واکنش نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود، طیف‌های عبور نمونه‌ها با افزایش دما، کاهش یافته‌اند.



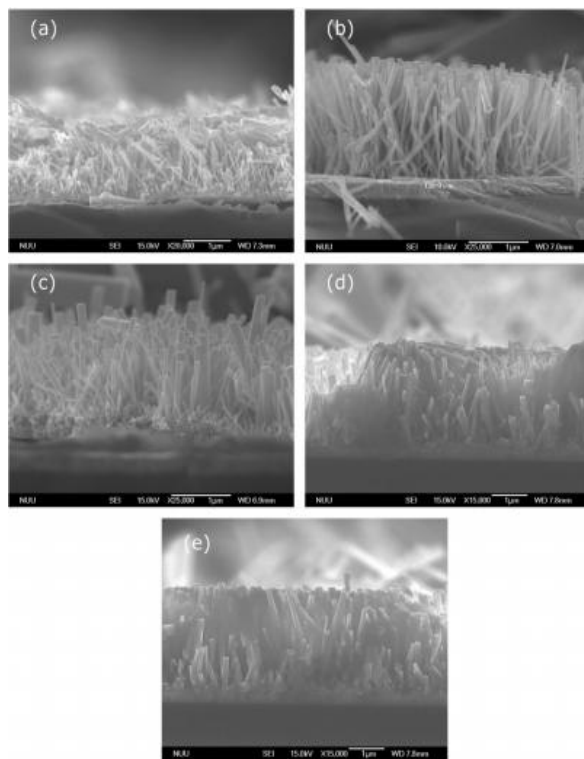
شکل ۹-۱: طیف عبور نانوسیم‌های ZnO (زمان: ۳ h، غلظت محلول: ۰/۰۳ M) [۱۲].

در شکل‌های ۱۰-۱ و شکل ۱۱-۱ تاثیر غلظت محلول روی بر مورفولوژی نانو ساختارهای ZnO بررسی شده است. نمونه‌های ZnO که از محلول استات روی با غلظت‌های ۰/۰۳ و ۰/۰۵ M تهیه شده‌اند از تراکم

بالایی برخوردار هستند. با افزایش غلظت Zn در محلول تراکم بذر روی زیرلایه ITO افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر از  $0.05\text{ M}$ ، قطر متوسط نانومیله‌ها افزایش می‌یابد. با افزایش دما، طول نانومیله‌های ZnO در محدوده‌ی  $1/8$  تا  $2/7\ \mu\text{m}$  و قطر آنها در محدوده‌ی  $43$  تا  $290\text{ nm}$  می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، نانومیله‌هایی که از محلولی با غلظت  $0.01\text{ M}$  تهیه می‌شوند دارای ساختاری با طول نانومیله‌های کوتاه‌تر هستند. با افزایش غلظت محلول تا  $0.03\text{ M}$ ، نانومیله‌ها به صورت یکنواخت رشد پیدا می‌کنند.



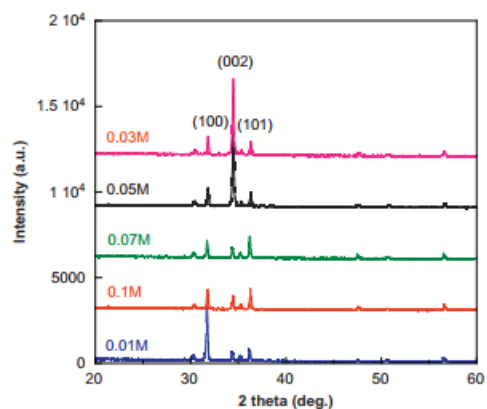
شکل ۱-۱۰: تصاویر SEM از بالای نمونه‌ها از بالا به ازای دمای  $95\text{ }^\circ\text{C}$  و غلظت‌های مختلف محلول (a)  $0.01\text{ M}$ ، (b)  $0.03\text{ M}$ ، (c)  $0.05\text{ M}$ ، (d)  $0.07\text{ M}$ ، (e)  $0.1\text{ M}$  [۱۲].



شکل ۱-۱۱: تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه‌ها به ازای دمای ۹۵ °C و غلظت‌های مختلف محلول (a) ۰/۰۱ M (b) ۰/۰۳ M (c) ۰/۰۵ M (d) ۰/۰۷ M (e) ۰/۱ M [۱۲].

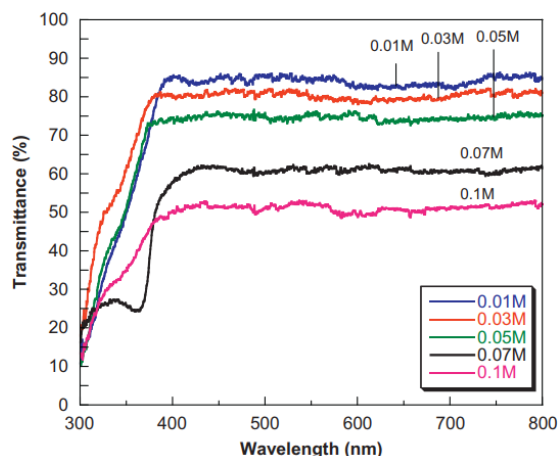
شکل ۱-۱۲ الگوی پراش پرتو ایکس ZnO، جهت‌گیری نانومیله‌های ZnO را بررسی می‌کند. جهت-

گیری (۰۰۲) دارای بلندترین قله است. شدت قله‌ی (۰۰۲) در محلولی با غلظت ۰/۰۳ M بیشترین مقدار را دارد.



شکل ۱-۱۲: تصاویر XRD نانوسیم‌های ZnO به ازای دمای ۹۵ °C و غلظت‌های مختلف محلول (a) ۰/۰۱ M (b) ۰/۰۳ M (c) ۰/۰۵ M (d) ۰/۰۷ M (e) ۰/۱ M [۱۲].

شکل ۱-۱۳ طیف عبور مربوطه نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول، طیف عبور کاهش می‌یابد. نانومیله‌های ZnO که با غلظت محلول ۰/۰۳ M تهیه شده‌اند دارای شفافیت نوری بالایی هستند و میانگین نور عبوری آنها بالای ۸۰٪ می‌باشد. به نظر می‌رسد ویژگی بسیار خوب اپتیکی ZnO به کیفیت بلوری آن مربوط می‌باشد.



شکل ۱-۱۳: طیف عبور نانومیله‌های ZnO به ازای دمای ۹۵ °C و غلظت‌های مختلف محلول (a) ۰/۰۱ M (b) ۰/۰۳ M (c) ۰/۰۵ M (d) ۰/۰۷ M (e) ۰/۱ M [۱۲].

### ۱-۴-۳ بررسی اثر غلظت محلول و زمان بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک

#### اکسید روی

گوراو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۳] زیرلایه شیشه‌ای را ۱۵ min در اسید کرومیک<sup>۲</sup> در دمای ۳۶۳ K و دو بار با آب مقطر (هر بار ۱۵ min) شستشو دادند. برای رشد لایه‌های نازک ZnO، زیرلایه‌ها را محلول قلیایی روی در دمای اتاق غوطه‌ور کردند. با حل کردن محلول‌های (۱ M) Na(OH) و (۰/۱ M) ZnSO<sub>4</sub>، هیدروکسید روی (Zn(OH)<sub>2</sub>)<sup>۳</sup> تشکیل می‌شود. با افزودن آمونیاک به محلول، محلول شفاف شده و PH

<sup>۱</sup> Gurav

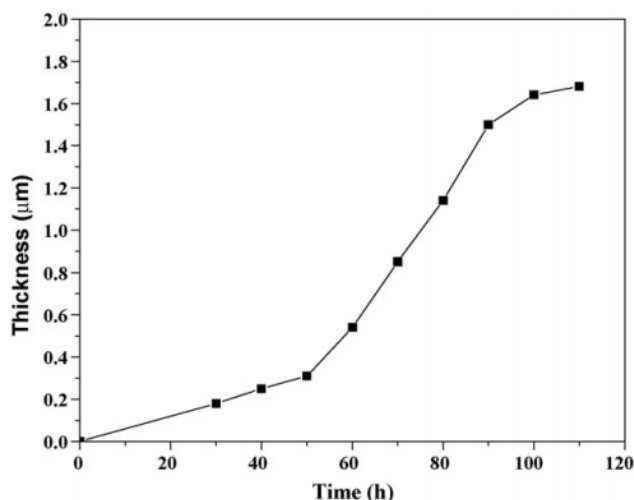
<sup>۲</sup> Chromic acid

<sup>۳</sup> Zinc hydroxide



آن حدود ۱۲ تنظیم می‌شود. جهت رشد لایه‌های نازک، محلول در دمای اتاق (۳۰۰K) نگه داشته شده است. فرآیند رشد و تشکیل لایه‌های نازک حدوداً ۳۰ تا ۱۲۰ h طول کشیده است. در پایان زیرلایه‌های رشد داده شده را دو بار با آب مقطر شستشو داده و در هوا خشک کرده و در خلاء نگهداری شده است. در لایه‌های تشکیل شده فازهایی از  $Zn(OH)_2$  و  $ZnO$  دیده می‌شود. برای حذف فاز  $Zn(OH)_2$ ، لایه‌ها را در دمای ۶۳۷ K به مدت ۲ h بازپخت کرده‌اند.

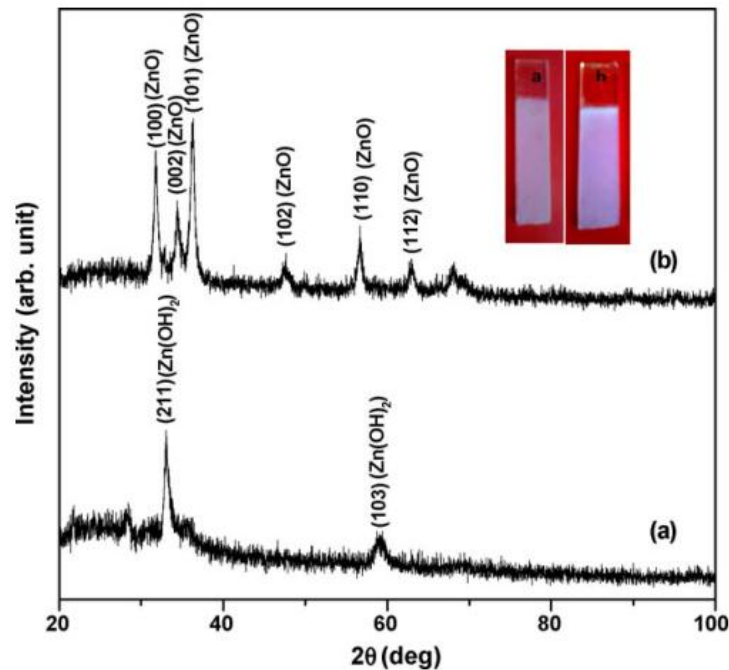
شکل ۱-۱۴ تغییرات ضخامت لایه نازک  $ZnO$  متناسب با زمان واکنش نشان می‌دهد. زمان واکنش بین ۳۰ تا ۱۲۰ h متغیر بوده و میزان افزایش ضخامت لایه  $ZnO$  بر حسب زمان واکنش در حدود ۰/۱۸ تا ۰/۲۳ nm/min است. بعد از ۱۲۰ h، محلول ته نشین شده و ضخامت لایه به  $1/69 \mu m$  می‌رسد.



شکل ۱-۱۴ تغییرات ضخامت لایه نازک  $ZnO$  متناسب با زمان واکنش ( غلظت نیترات روی ۰/۱M ) [۱۳].

شکل ۱-۱۵ الگوی پراش پرتو ایکس قبل و بعد از بازپخت لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. شکل ۱-۱۶ (a) قله‌های (۲۱۱) و (۱۰۳) نمونه تازه رشد یافته را در فاز راستگوشه نشان می‌دهد که مربوط به فاز  $Zn(OH)_2$  می‌باشد و اثری از حضور  $ZnO$  در آن وجود ندارد که ممکن است متأثر از ساختار  $ZnO$  باشد. شکل ۱-۱۶ (b) لایه‌ها به مدت ۲ h در دمای ۶۷۳ K بازپخت شده‌اند و فازهای  $ZnO$  با ساختار شش گوشه

ورتزایت تشکیل شده است. ثابت‌های شبکه گزارش شده برابر  $a=3/2476 \text{ \AA}$  و  $c=5/2068 \text{ \AA}$  است. نسبت  $c/a$  برابر  $1/6032$  است که با ساختار شش گوشه مطابقت دارد. میانگین ابعاد بلورکی لایه‌ها پس از انجام بازیخت با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> (معادله ۲-۳-۲) محاسبه شده و مقدار آن از ۱۵ تا ۱۹ nm تغییر کرده است.

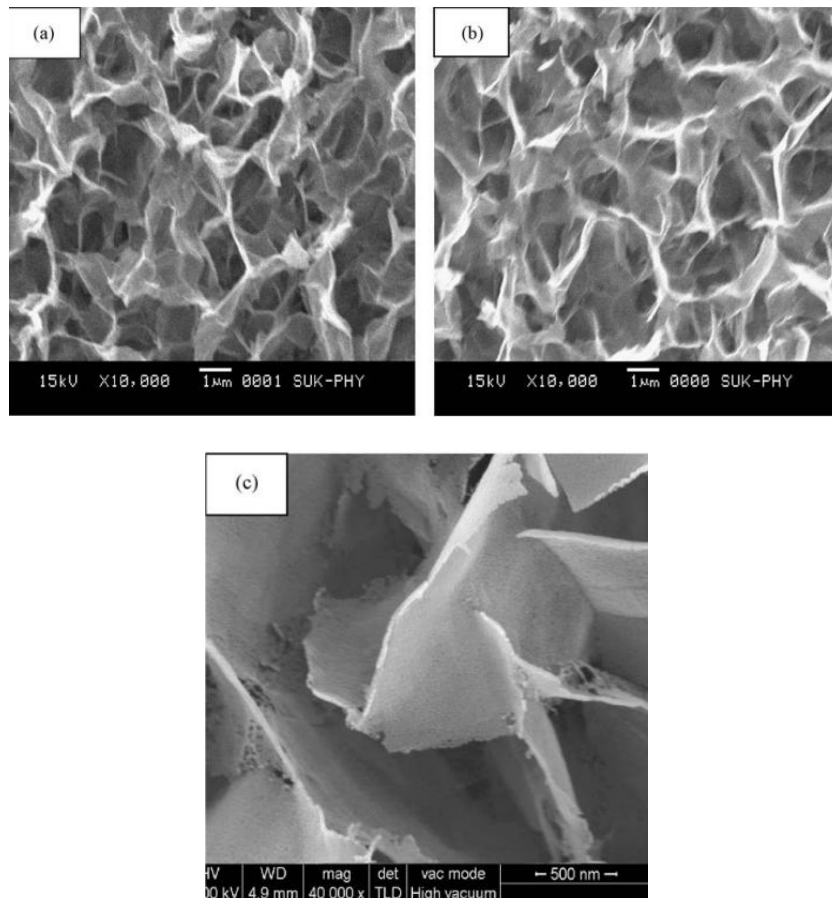


شکل ۱-۱۵: الگوی XRD (a) قبل و (b) بعد از بازیخت لایه‌های نازک [۱۳].

شکل ۱-۱۶ تصاویر SEM مورفولوژی سطح لایه‌ها را به صورت صفحات متصل نشان می‌دهد. که این صفحات متصل به هم، از بلورک‌های کوچکتری تشکیل شده‌اند. منافذی با قطر  $1/5$  تا  $2 \mu\text{m}$  قابل مشاهده است. به وضوح قابل مشاهده است که پس از بازیخت، فاز هیدروکسید به ZnO خالص تبدیل شده اما

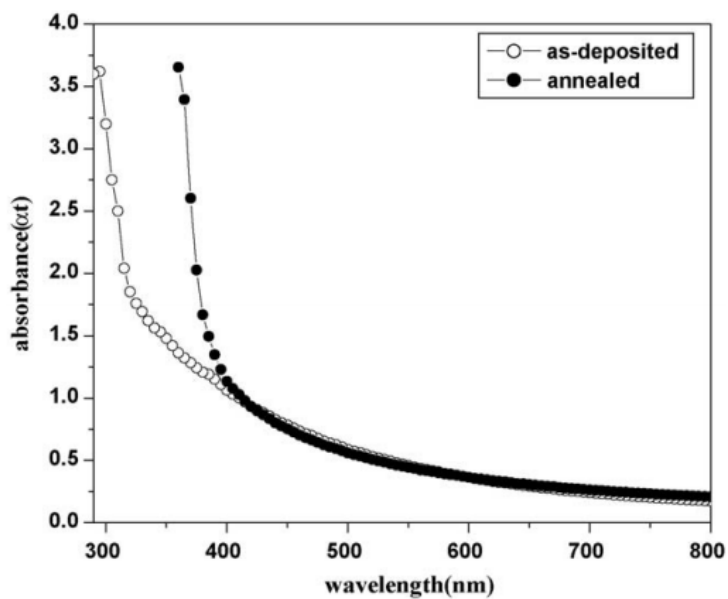
<sup>1</sup> Scherrer

مورفولوژی آن بدون تغییر مانده است. شکل ۱۶-۱ (c) تصویر لایه‌های نازک ZnO (بعد از حذف  $Zn(OH)_2$ ) را با ضخامت ۴۰ nm نشان می‌دهد.



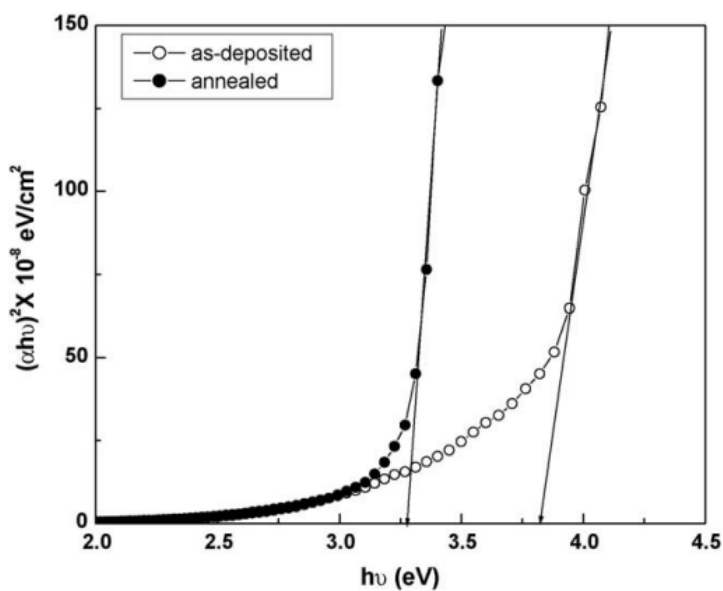
شکل ۱۶-۱: تصاویر SEM از لایه‌های نازک ZnO [۱۳].

شکل ۱۷-۱ طیف جذب نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. لبه ی جذب نمونه‌های بازپخت شده به سمت انرژی‌های کمتر جابجا شده است که نشانگر حضور فاز هیدروکسید با گاف نواری بالا در لایه است. لایه‌های قبل و بعد از بازپخت جذب اپتیکی کمی در ناحیه مرئی دارند.



شکل ۱-۱۷: طیف جذب نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت [۱۳].

شکل ۱-۱۸ گاف نواری نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. گاف نواری نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت به ترتیب  $3/90$  eV و  $3/30$  eV می‌باشد. مقدار گاف نواری نمونه‌ی بازپخت شده پس از حذف  $Zn(OH)_2$  ،  $3/2$  eV نیز گزارش شده است، این نشان می‌دهد لایه تهیه شده نیم‌رسانا است.



شکل ۱-۱۸: گاف نواری نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت [۱۳].

## ۴-۴-۱ بررسی اثر غلظت محلول، دما و زمان بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های

### نازک اکسید روی

لی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۴]، از زیرلایه Si (۱۰۰) به عنوان زیرلایه‌ای برای رشد نانو ذرات ZnO با استفاده از روش CBD استفاده کردند. زیرلایه Si با متیل بنزن<sup>۲</sup> و استون و اتانول و آب یون‌زدایی شده جهت از بین بردن آلودگی در التراسونیک شستشو داده شد. به منظور ساخت نانو ساختارهای عمودی، لایه بذر ZnO با ضخامت ۳۰ nm، با استفاده از کندوپاش روی زیرلایه Si تهیه شد. ۵۰ ml محلول متشکل از استات روی دو آبه و HMTA در جهت رشد نانو ذرات ZnO مورد استفاده قرار گرفت. غلظت استات روی از ۱۲/۵ تا ۵۰ mM و دمای واکنش از ۶۵ °C تا ۷۵ و ۸۵ و ۹۵ °C و زمان واکنش از ۳ h تا ۵ و ۷ و ۹ h متغییر است. نسبت مولی استات روی و HMTA، ۱:۱ است. سپس زیرلایه‌ها را به صورت عمودی به حالت معلق در محلول قرار داده و در پایان رشد، زیرلایه‌ها را از محلول خارج کرده و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده و در آخر با گاز N<sub>2</sub> در دمای اتاق خشک کردند.

مورفولوژی نانوساختار ZnO رشد یافته با روش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی خواص نوری، اندازه گیرهای PL<sup>۳</sup> (در دمای اتاق با استفاده از لیزر He-Cd با طول موج ۳۲۵ nm) و طیف سنج رامان انجام شد.

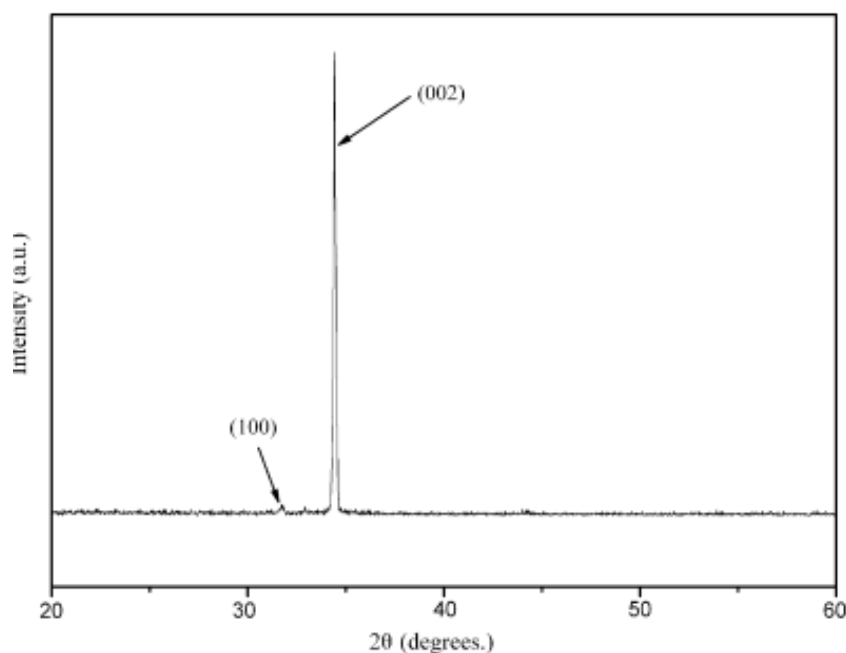
شکل ۱-۱۹ الگوی پراش پرتو ایکس نانو ساختارهای ZnO رشد یافته روی زیرلایه سیلیکونی (Si) را نشان می‌دهد. تمام قله‌های قابل مشاهده ساختار ورتزایت را تایید می‌کنند. قله ی (۰۰۲) بیشترین شدت را دارد که نشان می‌دهد نانو ساختار ZnO در جهت محور C رشد یافته‌اند.

---

<sup>۱</sup> Li

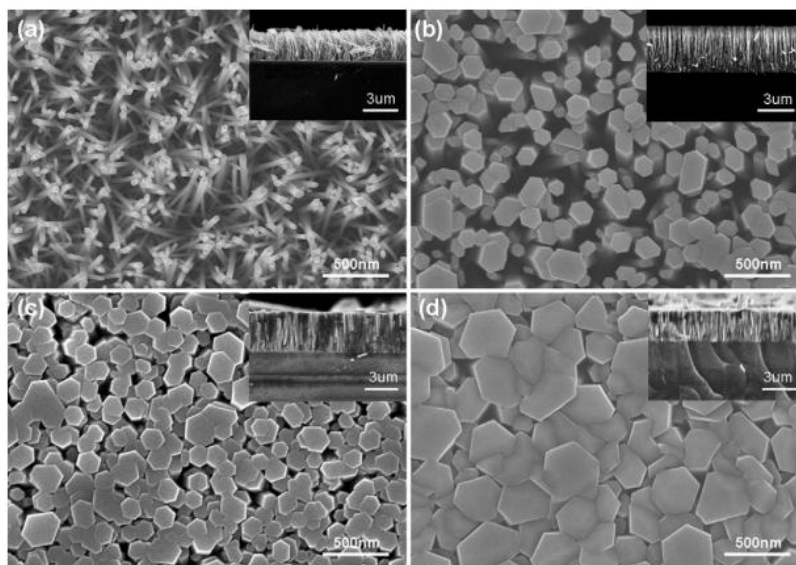
<sup>۲</sup> Methylbenzene

<sup>۳</sup> Photoluminescence



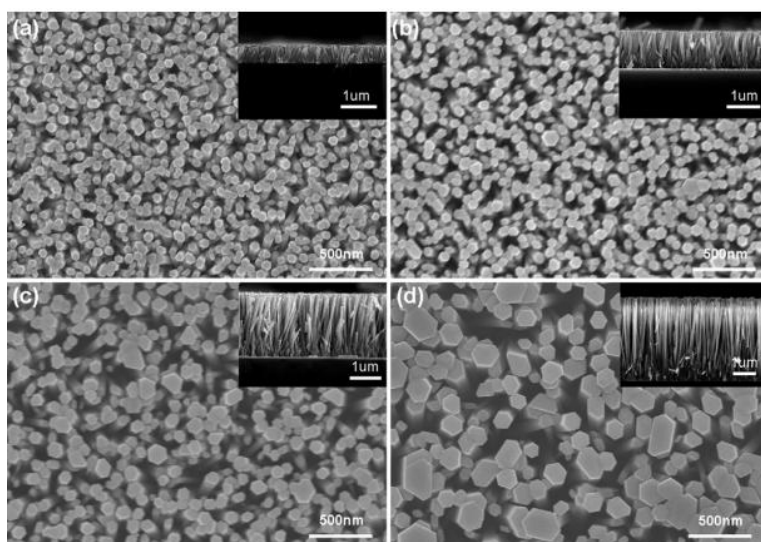
شکل ۱-۱۹: تصاویر XRD نانوسیم‌های ZnO [۱۴].

شکل ۱-۲۰ تصاویر SEM نانو ذرات ZnO رشد داده شده با غلظت‌های ۱۲/۵ تا ۵۰ mM در دمای ۹۵ °C به مدت ۵ h را نشان می‌دهد. به وضوح قابل مشاهده است که مورفولوژی نانوساختار ZnO رشد یافته به غلظت مواد وابسته است. علاوه بر آن قطر متوسط آنها یکنواخت است. شکل ۱-۲۰ (a) قطر و طول نانو میله‌های ZnO به ترتیب حدود ۵۰ و ۲۶۰۰ nm می‌باشند. همانطور که قابل مشاهده است نانو میله‌های ZnO جهت‌گیری خوبی ندارند. اما با افزایش غلظت، ضخامت نیز افزایش یافته و نانومیله‌ها ساختاری شش-گوشی پیدا کرده و به خوبی روی سطح زیرلایه Si پخش شده‌اند. با افزایش غلظت از ۲۵ تا ۵۰ mM، قطر متوسط نانو میله‌های ZnO از ۱۶۰ به ۴۳۰ nm افزایش پیدا کرده است اما طول نانو میله‌های ZnO روندی برعکس روند قطر متوسط داشته و از ۴۳۰۰ تا ۲۵۰۰ nm کاهش یافته است (شکل ۱-۲۰ (b-d)).



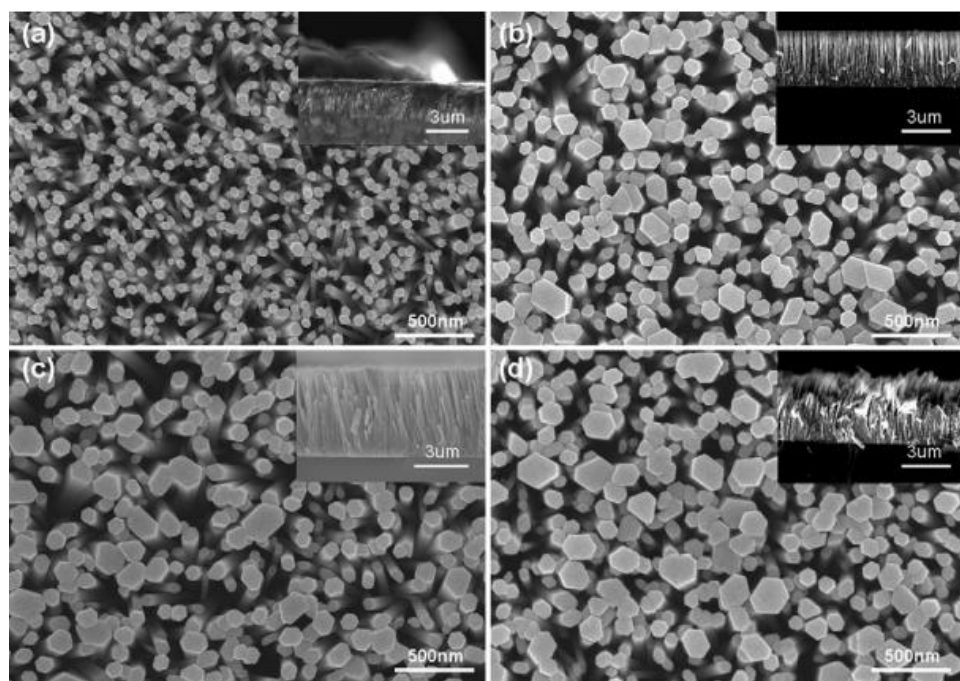
شکل ۱-۲۰: تصاویر SEM نمونه‌ها (دما ۹۵ °C و زمان ۵ h) (a: ۰.۱۲۵ mM (b, ۰.۲۵ mM (c, ۰.۳۷۵ mM (d, ۰.۵ mM) [۱۴].

شکل ۱-۲۱ تصاویر SEM نانو ذرات رشد یافته با دماهای ۶۵ و ۷۵ و ۸۵ و ۹۵ °C با غلظت ۰.۲۵ mM در مدت ۵ h را نشان می‌دهد. نانومیله‌های ZnO در همه‌ی دماها به خوبی رشد پیدا کرده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود ساختاری شش‌گوشی دارند. همانطور که در شکل ۱-۲۱ (d-a) نشان داده شده، قطر و طول نانومیله‌های ZnO وابسته به دمای واکنش بوده و با افزایش آن، مقدار قطر و طول نانومیله‌های ZnO به ترتیب از ۷۰ تا ۱۶۰ nm و از ۴۰۰ تا ۴۳۰۰ nm افزایش می‌یابد.



شکل ۱-۲۱: تصاویر SEM نمونه‌ها (غلظت ۰.۲۵ mM و زمان ۵ h): (a) ۶۵ °C (b, ۷۵ °C (c, ۸۵ °C (d, ۹۵ °C) [۱۴].

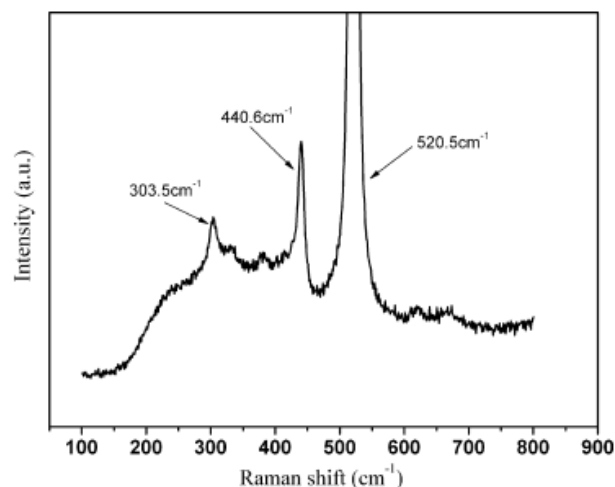
شکل ۱-۲۲ تصاویر SEM نانو سیم‌های ZnO رشد یافته با زمان‌های رشد از ۳ تا ۹ h با غلظت mM ۲۵ و دمای °C ۹۵ را نشان می‌دهد. تمام تصاویر نشان می‌دهد که شکل شش‌گوشی نانو میله‌های ZnO به مدت زمان رشد وابسته نیست. با افزایش زمان رشد از ۳ تا ۵ h ، قطر متوسط و طول نانو میله‌های ZnO به ترتیب از ۶۰ به ۱۶۰ nm و از ۲۵۰۰ به ۴۳۰۰ nm افزایش یافته است. از ۷ تا ۹ h ، مورفولوژی و قطر متوسط تغییر قابل توجهی نخواهند داشت. نتایج نشان می‌دهد رشد نانو میله‌های ZnO در حدود ۵ h به پایان می‌رسد و به تعادل می‌رسد.



شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM نمونه‌ها ( غلظت mM ۲۵ و دمای °C ۹۵): (a) ۳ h (b) ۵ h (c) ۷ h (d) ۹ h [۱۴].

شکل ۱-۲۳ طیف رامان را نشان می‌دهد. قله‌هایی که در ۳۰۳/۵ و ۵۲۰/۵ قرار دارند مربوط به ارتعاشات زیرلایه Si هستند. قله‌ی ۴۴۰/۶ مربوط به حالت ارتعاشات کششی است که ساختار شش‌گوشی بودن ZnO را تایید می‌کند. آرایه‌های نانو ساختار ZnO به روش CBD بر روی زیرلایه Si سنتز شده‌است.





شکل ۱-۲۳: طیف رامان نمونه‌های اکسید شده [۱۴].

## ۵-۴-۱ بررسی اثر دمای بازپخت لایه بذردار بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش

### CBD

در تحقیقات حسن<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۵] سنتز نانو ذرات ZnO شامل دو مرحله است. اولین مرحله تهیه لایه بذر ZnO-PVA<sup>۲</sup> است. برای آماده‌سازی محلول بذر، ۰/۱ mol/L کلرید روی<sup>۳</sup> در آب یون‌زدایی شده (DI) در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۰ min مخلوط شد. به طور مشابه، ۱/۵ g PVA در ۵۰ ml آب یون‌زدایی شده در دمای ۸۰ °C به مدت ۳۰ min با هم مخلوط شدند. در این مرحله، PH محلول ۴ است. برای تهیه Zn(OH)<sub>2</sub>، به آنها محلول آمونیاک را اضافه کردند تا pH به ۸/۳ رسید و محلول به رنگ محلول شیری مایل به سفید در آمد. سپس محلول PVA-Zn(OH)<sub>2</sub> روی یک زیرلایه سیلیکونی (۱۱۱) نوع P در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۶۰ S و سپس در دمای ۲۱۰ °C به مدت ۱ h قرار داده شد تا ZnO تشکیل شود و در آخر نمونه‌های A و B و C و D و E را به ترتیب در دماهای ۲۵۰ °C و ۳۵۰ °C و ۳۸۰ °C و ۴۵۰ °C و ۵۵۰ °C

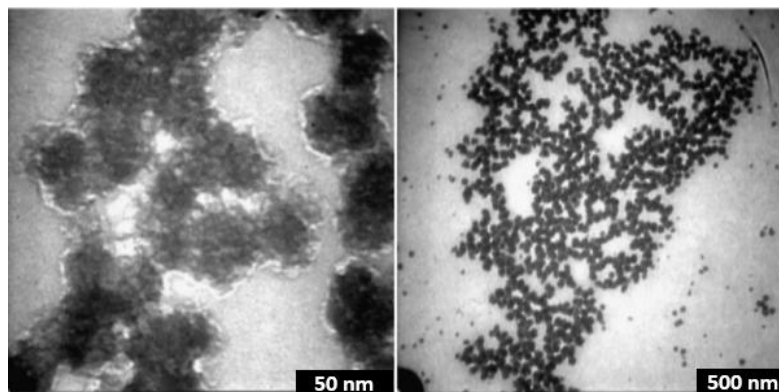
<sup>۱</sup> Hassan

<sup>۲</sup> Polyvinyl alcohol (PVA) ( [CH<sub>2</sub>CH(OH)]<sub>n</sub> )

<sup>۳</sup> Zinc chloride

بازپخت کردند. در مرحله دوم رشد نانو ذرات ZnO ابتدا  $0.1 \text{ mol / L}$  نیترات روی شش آبه و آب یونزدایی شده در دمای  $70^\circ \text{C}$  حل شده و سپس  $0.1 \text{ mol / L}$  HMTA به آنها اضافه شد و زیرلایه‌ها را در آن قرار دادند و سپس در مایکروویو<sup>۱</sup> به مدت ۲ h در دمای  $90^\circ \text{C}$  قرار داده شد. پس از رشد کامل نانولوله‌های ZnO، زیرلایه‌ها را با آب و اتانول سستشو داده و آنها را با گاز نیتروژن خشک کردند. در نهایت، نمونه‌ها در دمای  $550^\circ \text{C}$  به مدت ۱ h در جریان اکسیژن حرارت دادند. در ادامه با استفاده از طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس (EDX)، میکروسکوپ الکترونی (SEM) و سطح مورفولوژی ترکیبات نانوذرات ZnO را تعیین کرده و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)<sup>۲</sup> و پراش پرتو ایکس (XRD)، ساختار و جهت گیری آنها را مشخص کرده و. خواص اپتیکی را در دمای اتاق توسط فوتولومینسانس و طیف سنجی رامان اندازه‌گیری نمودند.

شکل ۱-۲۴ تصاویر TEM نانوذرات  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  به صورت لکه‌های سیاه در محدوده  $50 \text{ nm}$  و  $500 \text{ nm}$  را نشان می‌دهد.

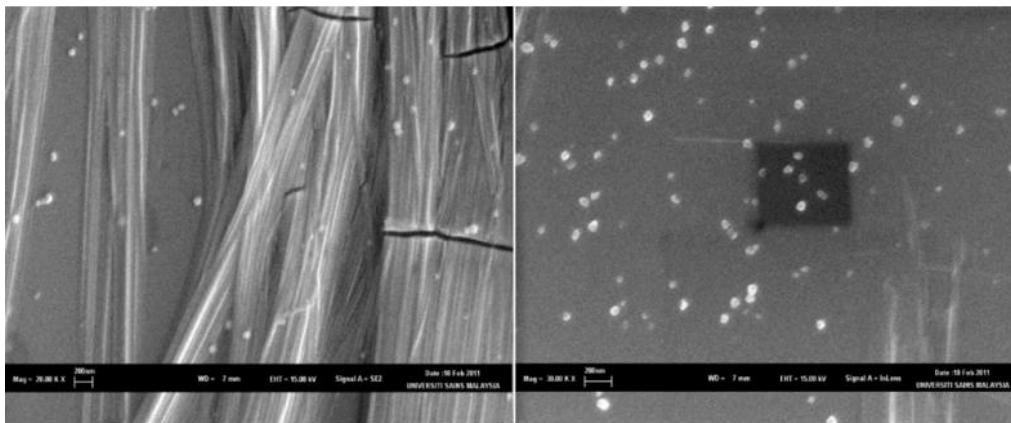


شکل ۱-۲۴: تصاویر TEM نانوکامپوزیت‌های  $\text{PVA-Zn}(\text{OH})_2$  [۱۵].

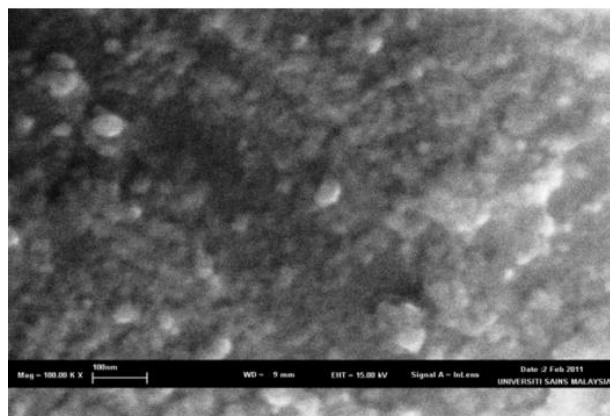
<sup>۱</sup> Microwave

<sup>۲</sup> Transmission electron microscopy (TEM)

شکل ۱-۲۵ نانوذرات به صورت یکنواخت بر روی لایه PVA (روی زیرلایه Si) توزیع شدند پس از بازپخت در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱h ، نانو ذرات  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  به نانوذرات ZnO تبدیل شده اند . همانطور که در تصویر FESEM شکل ۱-۲۶ دیده می‌شود، وقتی دمای بازپخت بیشتر شده (بیش از  $350^{\circ}\text{C}$ ) نانوذرات ZnO-PVA بر روی سطح زیرلایه Si تشکیل شده است.



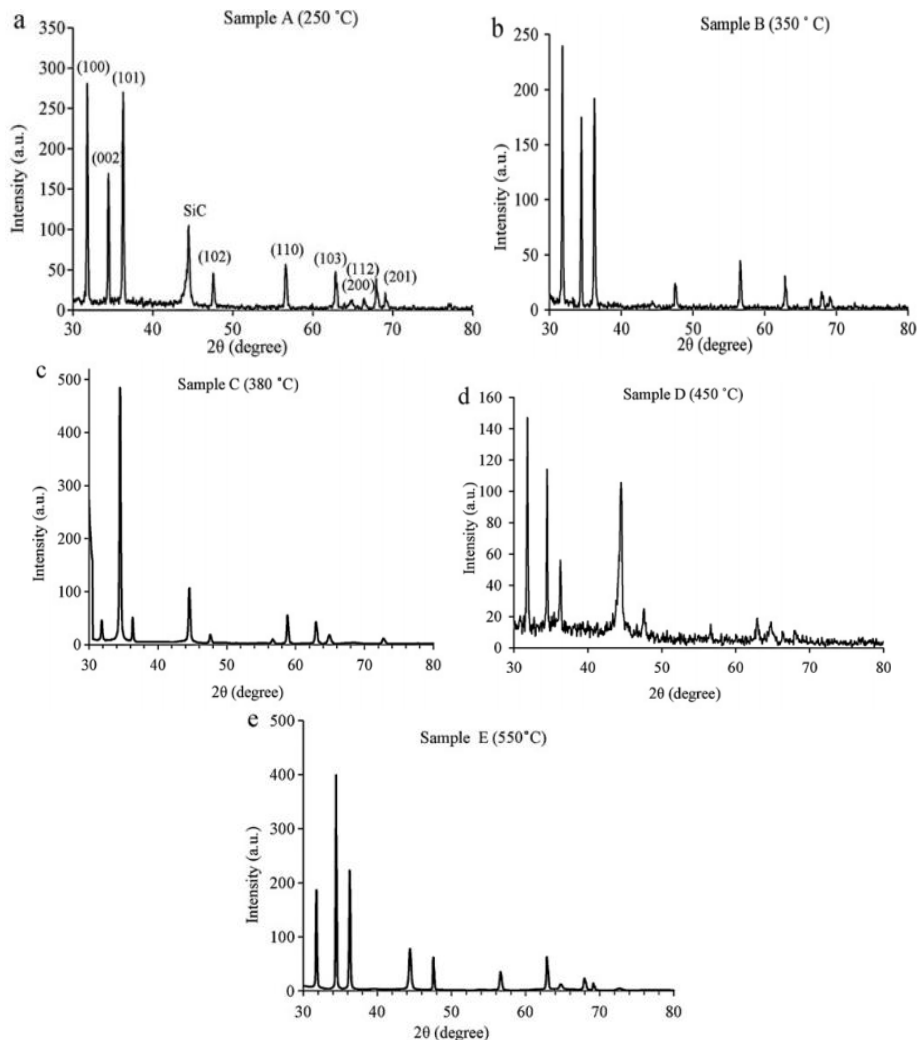
شکل ۱-۲۵: تصاویر FESEM لایه بذر ZnO-PVA در شرایط بازپخت با دمای  $250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱h [۱۵].



شکل ۱-۲۶: تصاویر FESEM لایه بذر ZnO-PVA در شرایط بازپخت با دمای  $380^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱h [۱۵].

الگوهای پراش پرتو ایکس نانو میله‌های ZnO رشد داده شده روی لایه‌های بذر دار ( ZnO-PVA ) با دماهای  $250^{\circ}\text{C}$  تا  $550^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده را در شکل ۱-۲۷ نشان داده است. این الگوها نشان می‌دهد که نانولوله‌های ZnO به طور تصادفی بر روی زیرلایه‌ها رشد کرده اند و در شکل ۱-۲۷ (c) نمونه C دارای بلندترین قله در جهت محور (۰۰۲) است اما در سایر جهتها دارای قله‌های بسیار ضعیف می‌باشد و علت

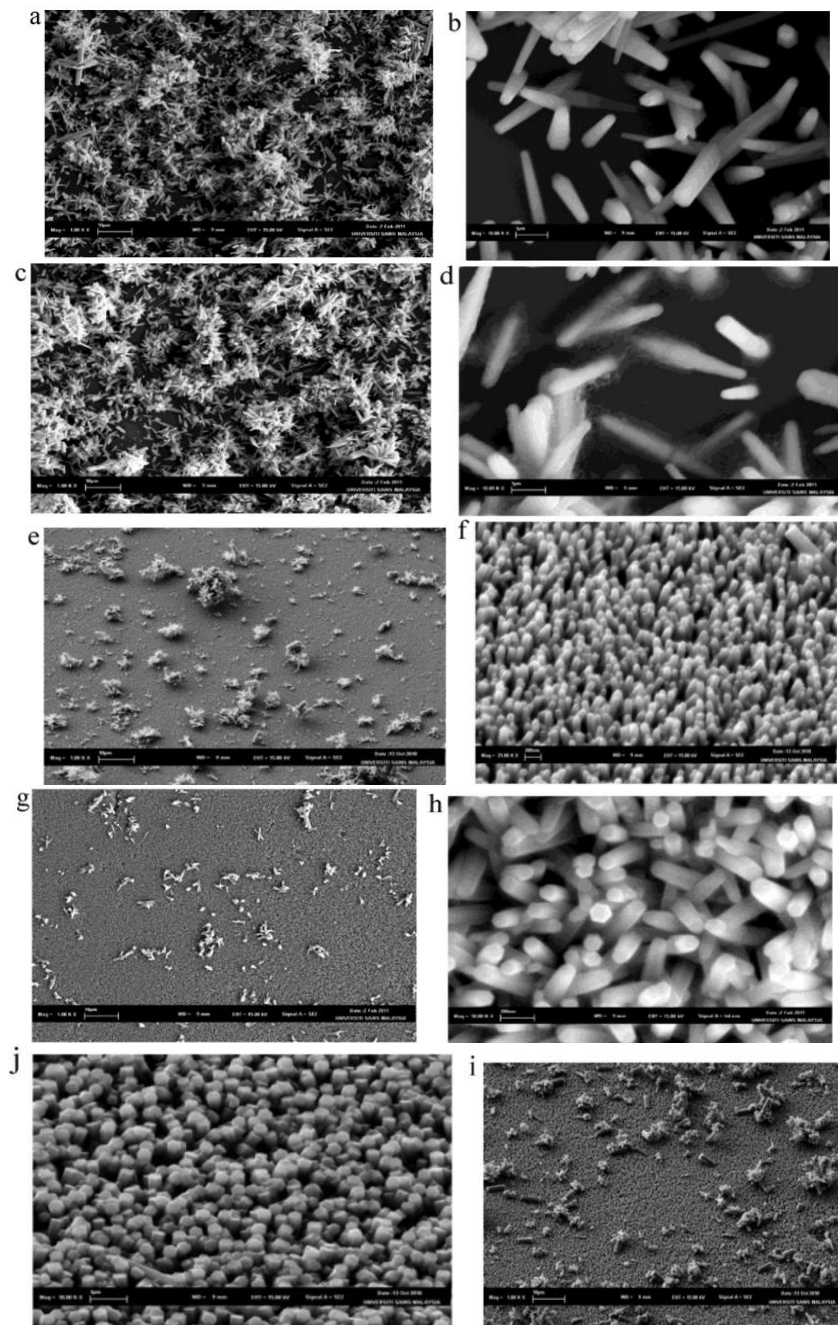
آن می‌تواند پراکندگی رشد نانوذره‌ها بر روی زیرلایه باشد. در تصاویر (d و e) کیفیت بلورکی نانوذرات افزایش پیدا کرده است.



شکل ۱-۲۷: الگوهای XRD نانومواد ZnO که روی لایه بذری ZnO-PVA رشد می‌کنند لایه‌های بذری به مدت ۱ h در دماهای مختلف بازیخت: (a) ۲۵۰ °C، (b) ۳۵۰ °C، (c) ۳۸۰ °C، (d) ۴۵۰ °C، (e) ۵۵۰ °C [۱۵].

شکل ۱-۲۸ تصاویر SEM نانوسیم‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۱-۲۸ a و b) نانوذره‌های ZnO که روی زیرلایه Si بذردار در دمای ۲۵۰ °C به مدت ۱ h بازیخت شده‌اند را نشان می‌دهد که رشد و جهت‌گیری نانومیله‌های ZnO بر روی لایه بذردار به صورت تصادفی رخ داده است. شکل ۱-۲۸ e و f) نشان می‌دهد نانومیله‌های ZnO به صورت عمودی در امتداد محور C با تراکم بالا در دمای ۳۸۰ °C به مدت ۱ h بازیخت

شده و رشد کرده‌اند. نانو بلور ZnO توسط شبکه‌های کربنی محدود شده و مانع رشد بیشتر قطر نانوبلور ZnO می‌شوند. همانطور که در شکل ۱-۲۸ ( h و g ) برای نمونه D نشان داده شده است در دمای بازپخت  $450^{\circ}\text{C}$ ، نانوذرات به صورت عمود رشد نکرده‌اند ، علت آن ممکن است اعوجاج شبکه‌های کربنی PVA باشد. در این دما قطر نانومواد ZnO از ۱۰۰ نانومتر تا ۱۲۰nm متغیر است.

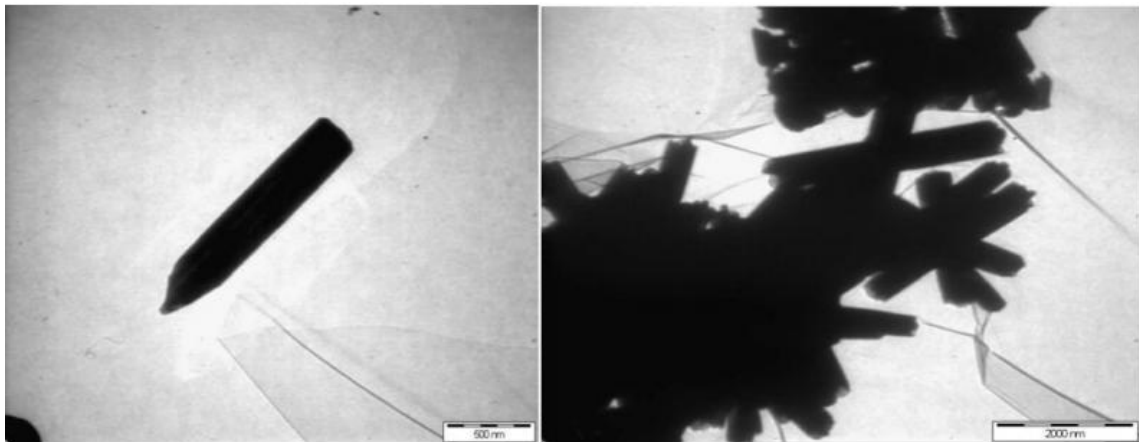


شکل ۱-۲۸: تصاویر FESEM نانومواد ZnO که بر روی زیرلایه‌های بذردار رشد می‌کنند، دمای بازپخت لایه‌های بذر °C

(a): ۲۵۰ °C (b) ۳۵۰ °C (c) ۳۸۰ °C (d) ۴۵۰ °C (e) ۵۵۰ °C [۱۵].

شکل ۱-۲۹ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تصاویری از نانو ذرات تولید شده را نشان می‌دهد که

پس از آماده‌سازی نمونه چندین بار در آب یون‌زدایی شده و اتانول شستشو داده شده است.



شکل ۱-۲۹: تصاویر TEM معمولی از نانو مواد ZnO [۱۵].

شکل ۱-۳۰ خواص نوری نانو ذرات و نانوسیم‌های رشد یافته در دمای اتاق توسط طیف‌سنجی

فوتولومینسانس (PL) ( $\lambda=325\text{nm}$ ) را نشان می‌دهد. نانوذرات نمونه A-E (a-e) رشد داده شده روی زیرلایه

سیلیکون دارای قله غالب در ناحیه UV می‌باشند. همانطور که در طیف PL دیده می‌شود قله غالب در

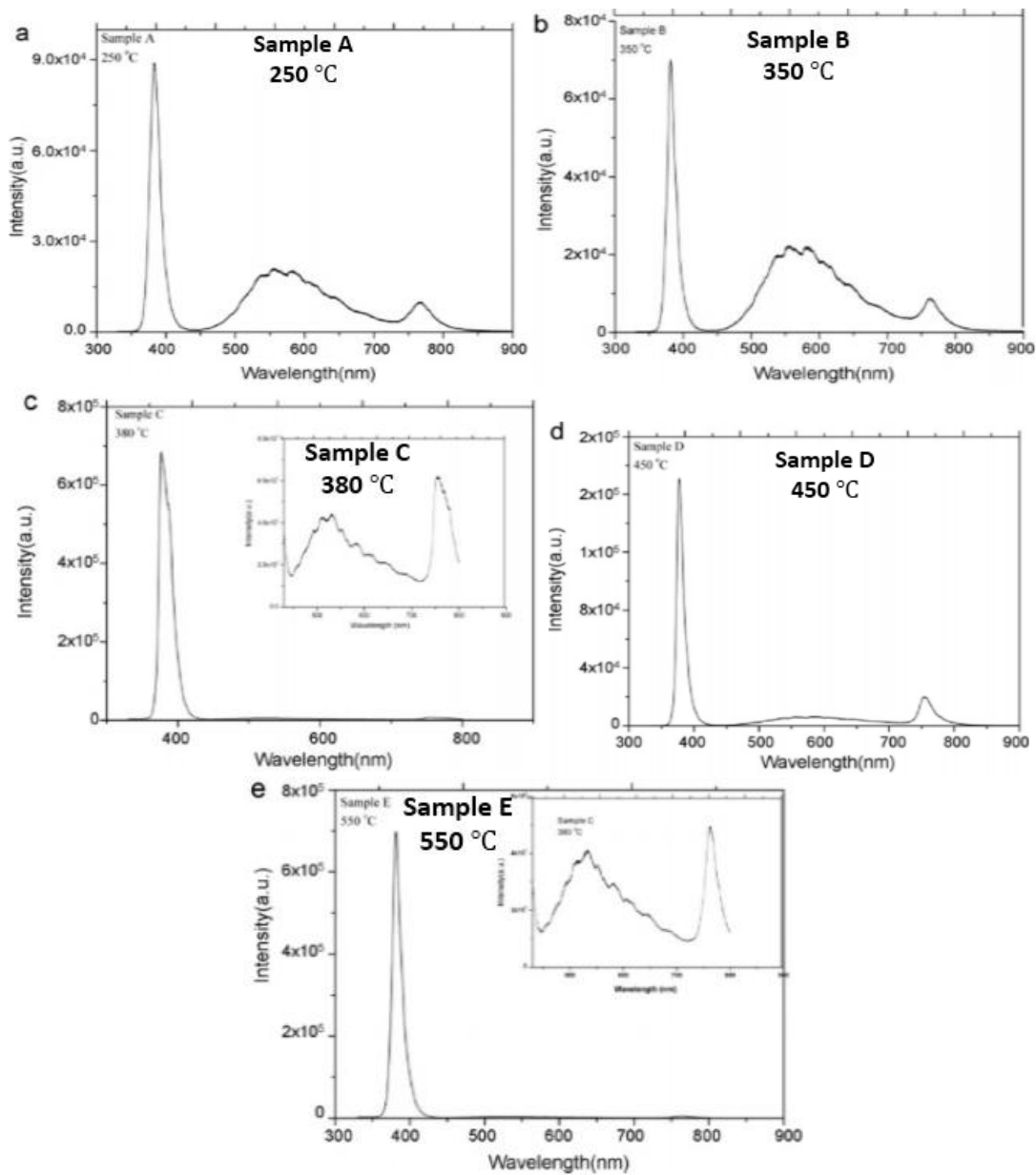
ناحیه UV، پهنای کمی دارد، که این یک ویژگی منحصر به فرد از نانوذرات ZnO است. در شکل ۱-۳۰(c)،

نمونه C دارای قله‌شانه‌ای مانند و ضعیف در سمت راست (تصویر ضمیمه) در محدوده ۵۳۰ nm مشاهده

می‌شود که علت آن را می‌توان وجود تهی‌جای اکسیژن دانست که در آن نانو ذرات دارای قطری کوچک

می‌باشند. همچنین قله‌های ضعیفی که در نمونه‌های C، D، و E مشاهده می‌شوند نانو ذرات تهیه شده در

آن‌ها دارای نقائص بلوری می‌باشند.

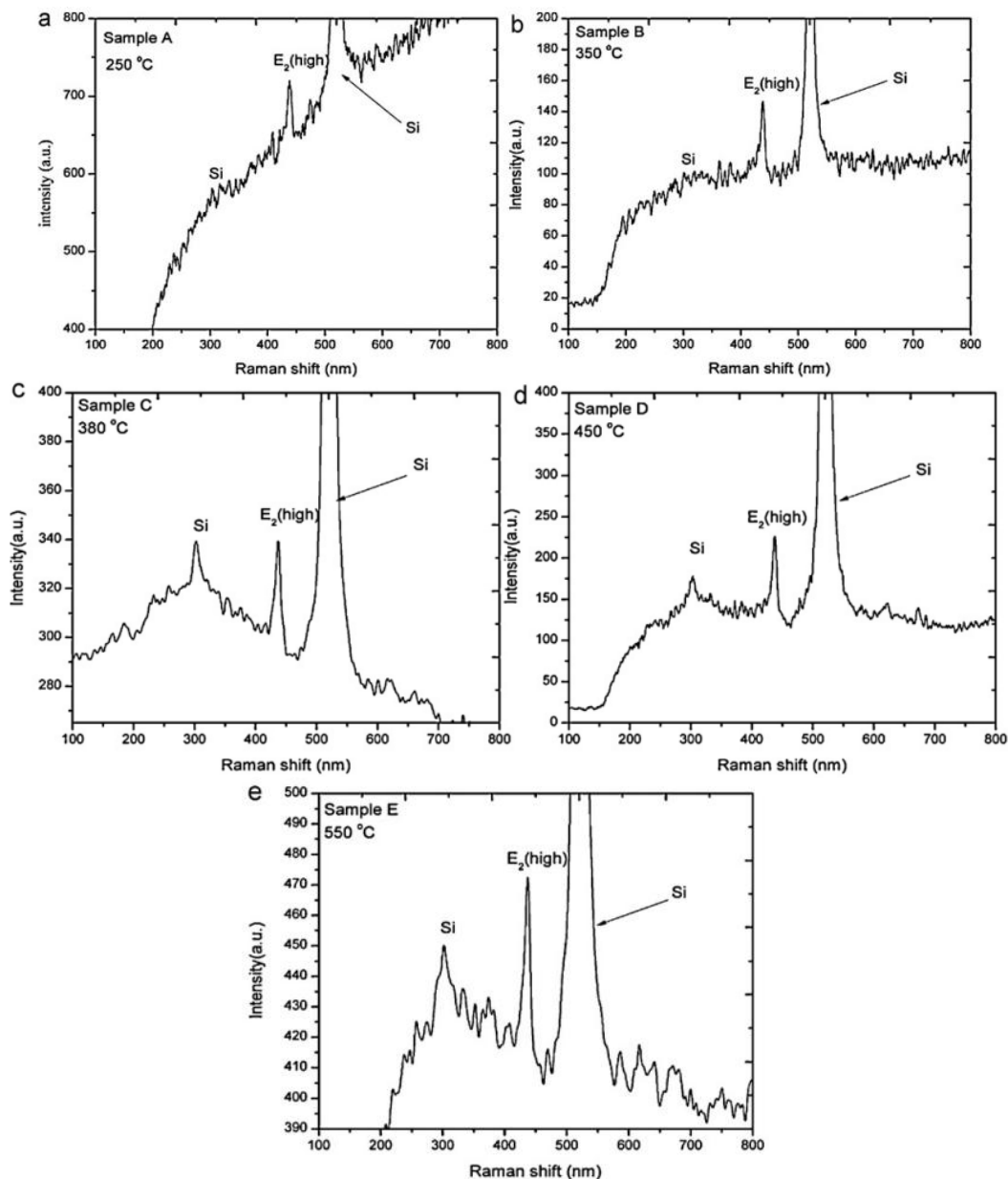


شکل ۱-۳۰: طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق برای نانومواد ZnO که بر روی نانوکامپوزیت‌های PVA-ZnO رشد داده

شده اند، لایه بذر در دماهای بازپخت: (a) ۲۵۰ °C، (b) ۳۵۰ °C، (c) ۳۸۰ °C، (d) ۴۵۰ °C، (e) ۵۵۰ °C [۱۵].

شکل ۱-۳۱ با استفاده از طیف‌های رامان می‌توان نوع و بلورینگی ساختار را بدست آورد. شکل ۱-۳۱ نمونه A و B دارای قله ای در ۴۳۷ nm است، در حالی که برای نمونه های C، D، و E در ۴۳۶ nm، ۴۳۷ nm و ۴۳۶ nm واقع شده است. این قله یک ویژگی منحصر به فرد از نانوذرات ZnO است که نشان می

دهد ساختار نانو ذرات ZnO شش گوشه است. وجود این قله در نمونه‌ها نشانگر ارتعاشات کششی است. نمونه E در مقایسه با نمونه‌های دیگر، دارای نانو ذرات با کیفیت خوب و بلورینگی بهتر است. قله های واقع در ۳۰۲ nm و ۵۲۱ nm مربوط به زیرلایه سیلیکون می‌باشد.



شکل ۱-۳۱: طیف رامان نانومواد ZnO که روی زیرلایه Si رشد داده شده با نانوکامپوزیت‌های PVA-ZnO رشد می‌کنند،

زیر لایه بذر در دماهای بازپخت مختلف: (a) 250 °C، (b) 350 °C، (c) 380 °C، (d) 450 °C، و (e) 550 °C. [۱۵].



## ۱-۴-۶ بررسی لایه‌های نازک اکسید روی قبل و بعد از بازپخت به روش CBD

بر اساس تحقیقات باویسکار<sup>۱</sup> و همکاران [۱۶] رسوب حمام شیمیایی (CBD) یک روش رشد برای لایه‌های نازک روی زیرلایه است. زیرلایه FTO<sup>۲</sup> را در HNO<sub>3</sub> رقیق و آب یونزدایی شده شستشو داده، سپس آن‌ها را در محلولی متشکل از ۳۰ mM/L استات روی دو آب و هگزامتیلن تترامین و ۲۵٪ آمونیاک و ۱۰۰ ml آب یونزدایی شده به مدت ۲۰ h غوطه‌ور کرده‌اند. با افزودن آمونیاک PH محلول حدود ۱۲ تنظیم شد. بعد از تشکیل نانو ذرات ZnO، لایه‌ها با آب یونزدایی شده شستشو داده شده و در هوا خشک کرده‌اند. لایه‌ها پس از ۲۰h به صورت یکنواخت روی زیرلایه FTO رشد کرده‌اند. سپس لایه‌ی آماده شده را به مدت ۱ h در دمای ۲۰۰ °C بازپخت کردند. بلورینگی و جهت‌گیری این لایه‌ها با استفاده از پرتو ایکس (  $\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$  ) و مورفولوژی سطح لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و جذب‌های نوری توسط طیف‌ها در محدوده طول موج بین ۳۰۰-۸۰۰ nm بررسی شد. با غوطه‌ور کردن لایه ZnO در ۰/۵mM محلول اتانولی رودامین B<sup>۳</sup> به مدت ۱۲ h در تاریکی و در دمای اتاق عمل رنگ‌گذاری<sup>۴</sup> لایه ZnO انجام شد.

شکل ۱-۳۲ (a) پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های تهیه شده روی زیر لایه‌ی FTO به روش CBD در دمای اتاق است. فازهای هیدروکسید و اکسید روی مشاهده می‌شود که بعد از بازپخت در دمای ۲۰۰°C فاز هیدروکسید از بین رفته و تنها فاز اکسید روی باقی مانده است. شکل ۱-۳۲ (b) تمام قله‌های تشکیل شده نشان می‌دهد که ZnO به صورت خالص با ساختار شش‌گوشی ورتزایت با ثابت‌های شبکه‌ای  $3/246 \text{ \AA}$

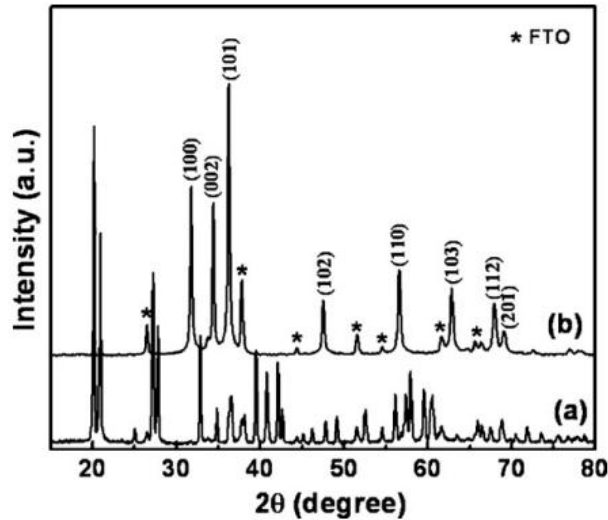
<sup>۱</sup> Baviskar

<sup>۲</sup> Fluorine doped tin oxide (FTO)

<sup>۳</sup> Ethanolic solution of rhodamine B (-COO-Na<sup>+</sup>)

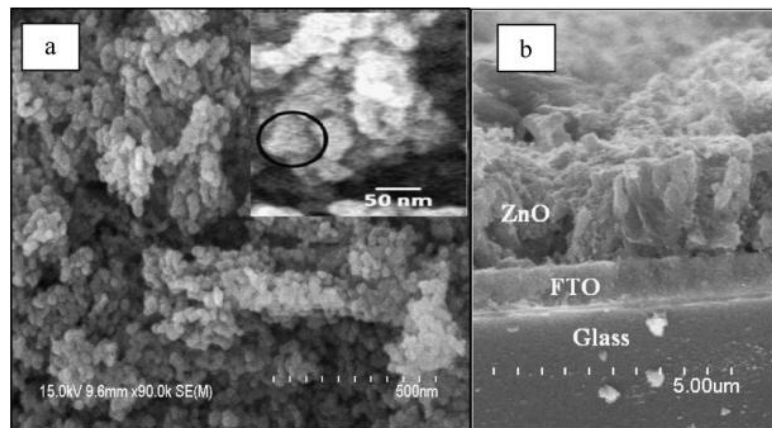
<sup>۴</sup> Dye-loading

$a=$  و  $c= 5/206 \text{ \AA}$  تهیه شده است. همانطور که مشخص است قله-ی (۱۰۱) قوی تر از (۰۰۲) و (۱۰۰) است. یعنی در جهت (۱۰۱) بلورهای ZnO سریع تر رشد پیدا کرده اند.



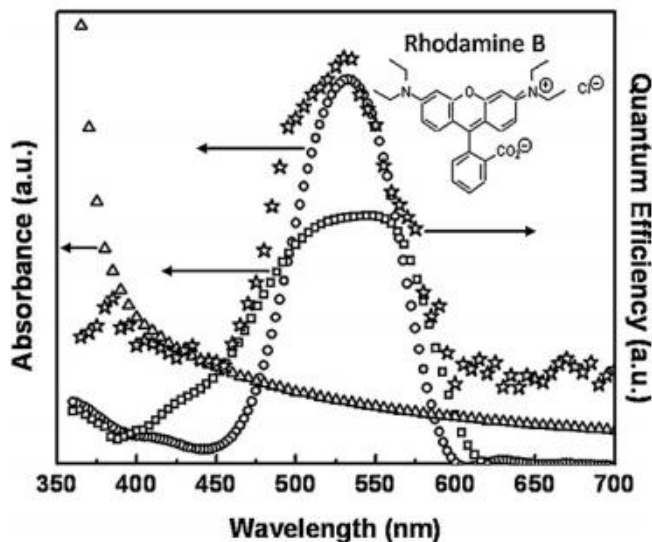
شکل ۱-۳۲: (a) الگوی پراش پرتو X نانو ذرات تهیه شده به روش CBD با دمای پایین در زیرلایه شیشه‌ای پوشش داده شده با FTO و (b) نانو ذرات بازیخت شده در دمای  $200^\circ\text{C}$  به مدت ۱ h [۱۶].

شکل ۱-۳۳ (a) نشانگر مورفولوژی لایه نازک ZnO با دمای بازیخت  $200^\circ\text{C}$  که از ذرات کوچک با اندازه‌های ۳-۵ nm تشکیل شده است می‌باشد. تصویر (b) مقطع عرضی لایه‌ها را نشان می‌دهد که در آن ضخامت لایه نازک ZnO،  $2 \mu\text{m}$  است.



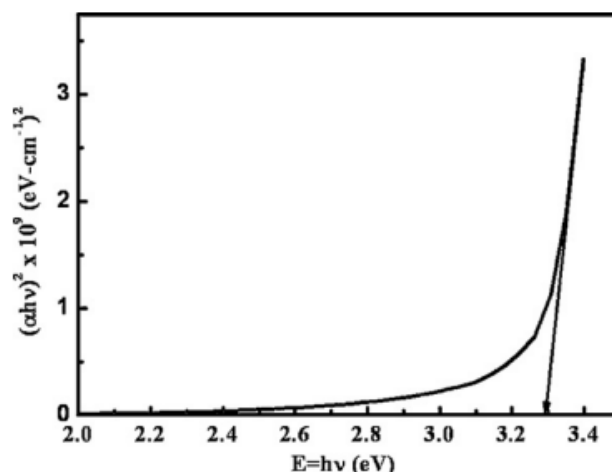
شکل ۱-۳۳: (a) مورفولوژی سطح لایه ZnO با دمای بازیخت  $200^\circ\text{C}$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی اسکن می‌شود و (b) تصویر از کنار نانو ذرات متراکم ZnO [۱۶].

شکل ۱-۳۴ تغییرات جذب نوری ZnO روی زیرلایه FTO. (مثلث تو خالی) و محلول اتانولی رودامین B (دایره تو خالی) و ZnO پوشیده شده از رنگ (مربع تو خالی). در محدوده ۳۵۰ تا ۷۰۰ nm بدون در نظر گرفتن بازتاب و عبور را نشان می دهد، همانطور که در شکل مشاهده می شود نمونه ها در ناحیه مرئی دارای بیشترین طیف جذب هستند. حداکثر طیف جذب مربوط به رودامین B در محدوده ۵۳۲ nm است. بازه کوانتومی (ستاره تو خالی) در بازه ۴۰۰ تا ۶۰۰ nm را نشان می دهد که شدیدترین قله ی آن مشابه طیف جذب رودامین B در محدوده ۵۳۲ nm و ضعیف ترین قله ی آن در محدوده ۳۸۵ nm است. که ناشی از وجود ZnO می باشد.



شکل ۱-۳۴: تغییرات جذب نوری ZnO روی زیرلایه FTO. (مثلث تو خالی) و طیف جذب نوری محلول اتانولی رودامین B (دایره تو خالی) و طیف جذب ZnO پوشیده شده از رنگ (مربع تو خالی) [۱۶].

شکل ۱-۳۵ بزرگی گاف نواری مستقیم ( $E_g$ ) در این نمونه ها را بر اساس رسم منحنی  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون ها تعیین می کنند. گاف نواری محاسبه شده برای نانو ذرات ZnO بازپخت شده در دمای  $200^\circ\text{C}$ ، حدودا  $3/3\text{ eV}$  می باشد.



شکل ۱-۳۵: گاف نواری نانو ذرات ZnO روی زیرلایه شیشه‌ای تحت پوشش FTO با دمای بازپخت °C ۲۰۰ [۱۶].

#### ۱-۴-۷ بررسی تأثیر زمان لایه‌نشانی بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD

چاو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۷] از زیرلایه ITO و محلول لیتیوم پرکلرات<sup>۲</sup> و پروپیلن کربنات<sup>۳</sup>، ۳-متیل تیوفن<sup>۴</sup>، اتیل اتر بورور تری فلئورید<sup>۵</sup>، هگزامتیلن تترامین و استات روی استفاده کردند. در این تحقیق از طیف سنج UV- vis برای اندازه‌گیری زمان پاسخ لایه نازک PMeT<sup>۶</sup> مورد استفاده قرار گرفته شده است. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای اندازه‌گیری مورفولوژی استفاده شده است. لایه بذر ZnO روی زیرلایه ITO به روش کندوپاش تهیه شده است. محفظه کندوپاش با فشار اولیه حدود  $4 \times 10^{-6}$  Torr به خلا رسیده و گازهای Ar و O<sub>2</sub> به محفظه تزریق شده اند، میزان جریان Ar در ۷ sccm ثابت و میزان جریان O<sub>2</sub> در ۷ sccm ثابت شده و فشار ۳۰ mtorr با توان ۶۰ W و مدت ۳۰ min نظر گرفته شده است. نانو سیم‌های ZnO روی زیرلایه بذردار در دمای کم با استفاده از محلول استات روی (۰/۰۲ M) و هگزامتیلن تترامین به روش رسوب

<sup>۱</sup> Chou

<sup>۲</sup> lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>)

<sup>۳</sup> Propylene carbonate (PC)

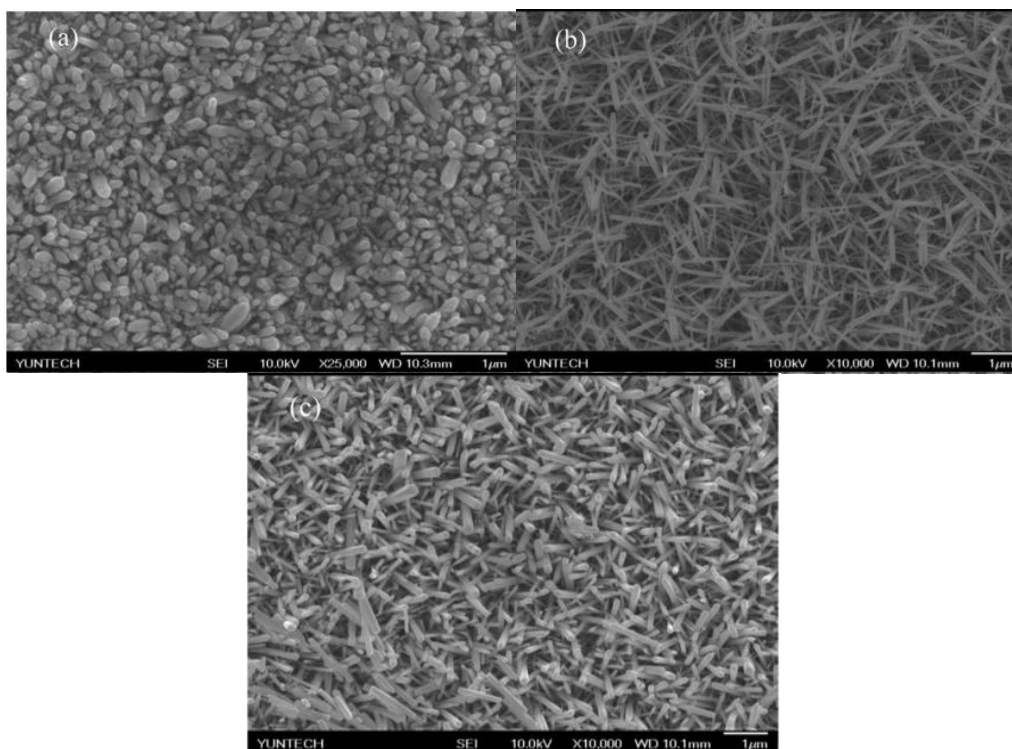
<sup>۴</sup> 3-methylthiophene (MeT)

<sup>۵</sup> B trifluoride ethylether (BFEE)

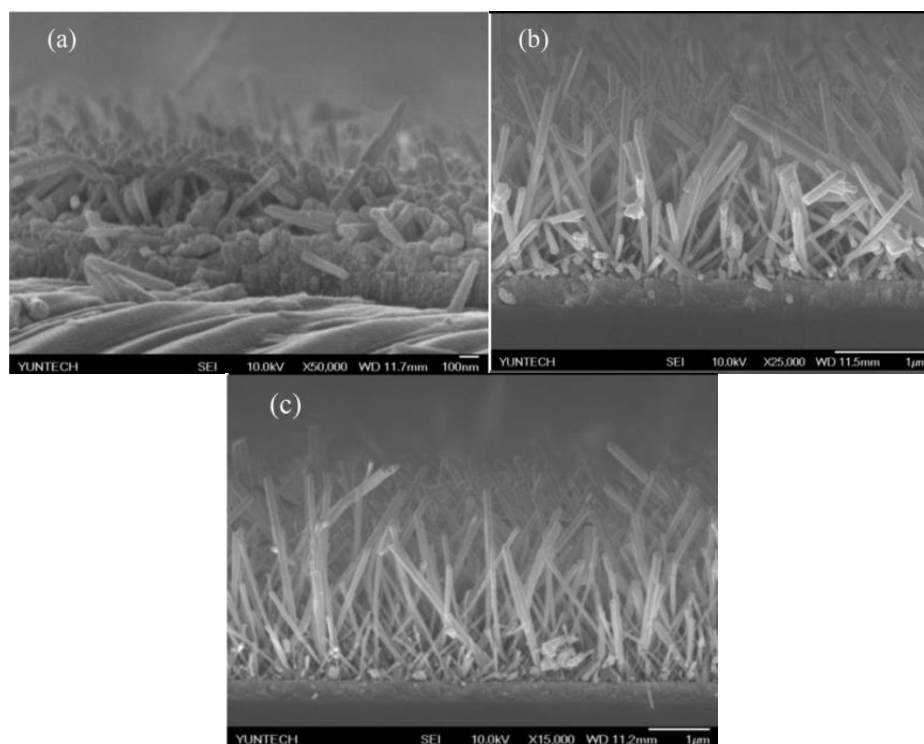
<sup>۶</sup> Poly(3-methylthiophene) (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S)

حمام شیمیایی (CBD) تهیه شده‌اند. نمونه‌ها به مدت ۳، ۶ و ۹ h در دمای  $95^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. سرانجام، نمونه‌ها را با استفاده از آب یون‌زدایی شده شستشو داده و آن‌ها را خشک کرده‌اند. ورقه نازک PMeT را بر روی ITO قرارداده و با اتانول شستشو داده‌اند. تأثیر زمان رشد روی نانوسیم‌های ZnO (۳، ۶ و ۹ h) بررسی شد.

در شکل ۱-۳۶ با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های مختلف رشد (۳، ۶ و ۹ h) دارای مورفولوژی مختلفی هستند. قطر و طول نانوسیم‌های ZnO تحت تأثیر زمان رشد بوده و با افزایش زمان رشد، قطر و طول نانوسیم‌های ZnO، بزرگتر شده‌اند. همانطور که در شکل ۱-۳۷ قابل مشاهده است، رشد نانوسیم‌های ZnO در ۶ h افزایش پیدا کرده اما پس از ۹ h تغییر قابل توجهی نکرده است.



شکل ۱-۳۶: تصاویر SEM نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های رشد متفاوت (تصاویر از بالا: (a) ۳ h، (b) ۶ h و (c) ۹ h) [۱۷].



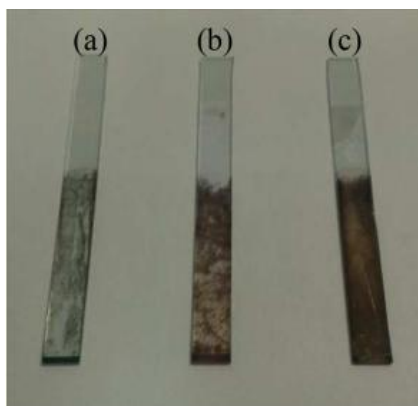
شکل ۱-۳۷: تصاویر SEM نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های رشد متفاوت (تصاویر از کنار) : (a) ۳ h ، (b) ۶ h و (c) ۹ h [۱۷].

نتایج به دست آمده از تصاویر SEM در جدول ۱-۱ خلاصه شده است. قطر و طول و نسبت ابعاد نانوسیم‌های ZnO با افزایش زمان رشد افزایش یافته است.

جدول ۱-۱: رشد نانوسیم‌های ZnO با زمان‌های مختلف [۱۷].

Sample	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Length ( $\mu\text{m}$ )	Aspect ratio
3 hours ZnO nanowires	0.050	0.40	5.00
6 hours ZnO nanowires	0.079	1.95	24.60
9 hours ZnO nanowires	0.131	3.27	24.90

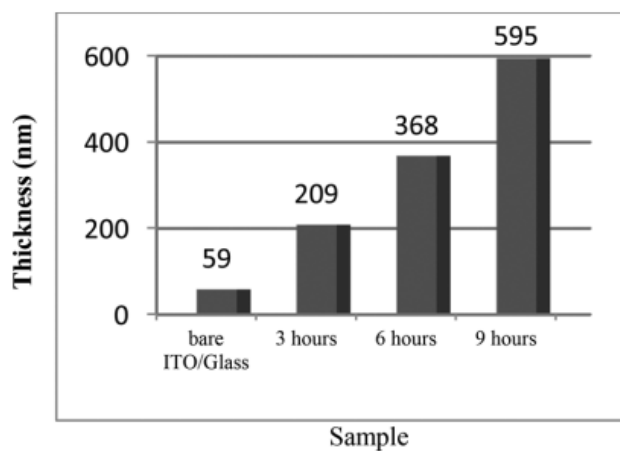
در شکل ۱-۳۸ لایه‌های نازک PMeT در طی زمان‌های مختلف ۳، ۶ و ۹ h ، روی نانوسیم‌های ZnO / ITO / Glass قرار گرفته شده است. از نانو سیم‌های ZnO جهت بهتر کردن سطح تماس بین لایه نازک PMeT و زیرلایه استفاده شده است. لایه‌های نازک PMeT روی ZnO پوشیده شده است.



شکل ۱-۳۸: لایه نازک PMeT روی نانوسیم‌های ZnO / ITO / Glass با مدت زمان رشد مختلف قرار داده شد :

(a) ۳ h، (b) ۶ h و (c) ۹ h [۱۷].

شکل ۱-۳۹: ضخامت نانو سیم‌های ZnO در زمان‌های مختلف رشد (۳، ۶ و ۹h) اندازه‌گیری شده و رابطه بین ضخامت و زمان رشد PMeT را نشان می‌دهد. ضخامت PMeT با افزایش زمان رشد نانوسیم های ZnO افزایش یافته است.



شکل ۱-۳۹: ضخامت نانو سیم PMeT / ZnO / ITO / glass با زمان رشد متفاوت [۱۷].





## فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید  
روی سنتز شده

## ۲-۱ مقدمه

پیشرفت‌های اخیر که در زمینه فناوری نانو بدست آمده است، در پی توانایی‌های جدید در اندازه‌گیری و کنترل ساختارهای منفرد در مقیاس‌های نانویی می‌باشد. همچنین برای شناسایی مواد اولیه، بدیهی است که نوع و مقدار ناخالصی‌ها، ساختار بلورین و شکل و توزیع اندازه ذرات در ماهیت و مرغوبیت محصول اثر می‌گذارد. بنابراین هر چه دستگاه‌های اندازه‌گیری و تعیین مشخصات قوی‌تری در اختیار داشته باشیم کنترل مواد اولیه با دقت بیشتری صورت می‌گیرد. برای تعیین مشخصات مواد از روش‌هایی از قبیل: میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و پراش پرتو ایکس (XRD) و روش طیف سنجی اپتیکی (UV-Vis) و رامان و I-V و I-t استفاده می‌شود که در ادامه به توضیح و تفسیر هر کدام می‌پردازیم.

## ۲-۲ مشخصه‌یابی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از دستگاه‌های متداول و رایج در حوزه‌های مختلف از جمله فناوری نانو کاربردهای فراوانی دارد. کار دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تونل‌زنی با استفاده از اعمال میدان بسیار قوی می‌باشد. که هر چه میدان اعمال شده قوی‌تر باشد امکان شار الکترون بالا رفته و در نتیجه باعث کاهش سد پتانسیل شده و احتمال تونل‌زنی الکترون افزایش خواهد یافت. از جمله محدودیت‌هایی که در استفاده از میکروسکوپ‌های نوری وجود دارد، قدرت تفکیک و بزرگ‌نمایی پایین تصاویر است که کاربرد این میکروسکوپ را برای ساختارهای بسیار ریز نامناسب می‌سازد. قبل از تصویربرداری نمونه مورد نظر توسط دستگاه، نیاز به آماده‌سازی نمونه است که بسته به جنس، اندازه، سختی، کیفیت سطح و مانند آن‌ها متغیر است. نمونه‌ها باید به شکل جامد یا مایعی که فشار بخار کمی دارد، باشند. تصاویر به دست آمده می‌تواند اجزای بیرونی سطوح را با بزرگ‌نمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر و با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۱۰۰ nm ارائه

نماید. تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طرح شماتیکی از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ الف) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM , Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. ب) طرح شماتیکی از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه.

### ۳-۲ مشخصه یابی ساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)

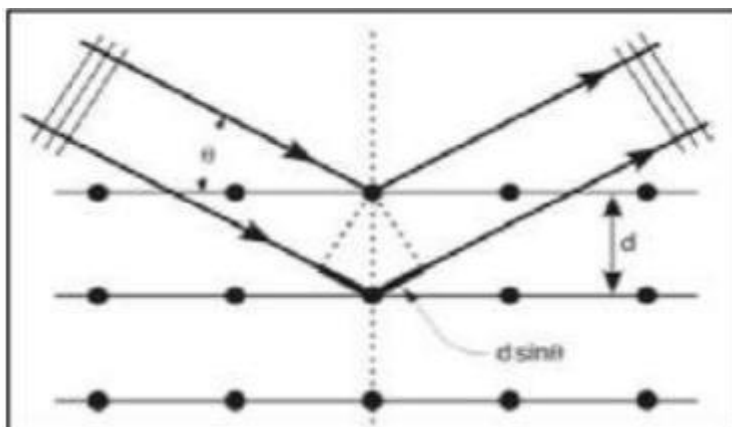
XRD یا همان پراش پرتو ایکس تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات بلورها می باشد. پراش پرتو ایکس، نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ و پسرش ویلیام لورنس براگ جهت بررسی خواص ساختاری بلورها مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آن‌ها به همراه داشت. در پراش پرتو ایکس توسط بلور مشاهده می شود که شدت پرتوایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده اند، در زوایای خاصی بیشترین مقدار خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت پرتو پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه‌ای ندارد. منظور از پراش همین رفتار پرتو ایکس می باشد. هر کدام از این قله‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه می باشد. زاویه‌ی هر قله وابسته به فاصله بین صفحه و شدت قله مربوط به آرایش اتم‌ها در صفحات می باشد. هر دسته از صفحات بلوری با استفاده از شاخص‌های میلر (hkl) شناخته می شوند. با استفاده از پراش پرتو ایکس، الکترون‌ها و یا نوترون‌ها و اثر برخورد آن‌ها با ماده می تواند

ابعاد بلوری را اندازه‌گیری کرد. طرح شماتیکی از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.

براگ توصیف ساده‌ای برای پرتوهای پراشیده ارائه کرد، اگر اختلاف راه پرتوهای پراشیده از صفحات متوالی مضرب درستی از طول موج باشد شدت پرتو روی لایه یا آشکار ساز ماکزیمم خواهد بود یعنی:

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

که در آن  $\theta$  زاویه پرتو فرودی با صفحات براگ و  $d$  فاصله بین صفحات براگ و  $\lambda$  طول موج پرتو فرودی و  $n$  مرتبه پراش (عدد صحیح) می‌باشد.



شکل ۲-۲ طرح شماتیکی از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل براگ.

شکل ۳-۲ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) واقع در دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد. نمونه مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتو با خط تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  برابر با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  به سطح نمونه فرود می‌آید. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار بلوری از قبیل ثابت‌های شبکه بلوری، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورها، جهت‌گیری تک بلور، چگالی دررفتگی‌ها، کرنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد. تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) واقع در دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد.

الف) میانگین ابعاد بلورکی (D): میانگین ابعاد بلورکی با استفاده از فرمول دبای - شرر محاسبه می‌شود. فرمول دبای - شرر برای جهت‌گیری‌های مورد نظر در زاویه پراش  $\theta$  استفاده می‌شود.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2-2)$$

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\beta$  بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) می‌باشد.

ب) چگالی دررفتگی ( $\delta$ ) در واقع طول خطوط دررفتگی‌ها بر واحد سطح بلور است که از رابطه (۲-۳) بدست می‌آید.

$$\delta = 1/D^2 \quad (3-2)$$

که در آن D ابعاد بلورکی نمونه‌ها است.

ج) کرنش ( $\varepsilon$ ) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف (XRD) نمونه‌ها بدست می‌آید و با رابطه (۲-۴) محاسبه می‌شود.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (4-2)$$

ثابت شبکه‌های بلوری برای ساختارهای شش‌گوشی با معادله (۲-۵) بدست می‌آیند.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5-2)$$

که در این رابطه h و k و l شاخص‌های میلر صفحات بلوری و d فاصله صفحات و a و c ثابت‌های شبکه هستند.

ضریب بافت (TC): نشان‌دهنده یک صفحه خاص بوده که از معادله (2-6) بدست می‌آید:

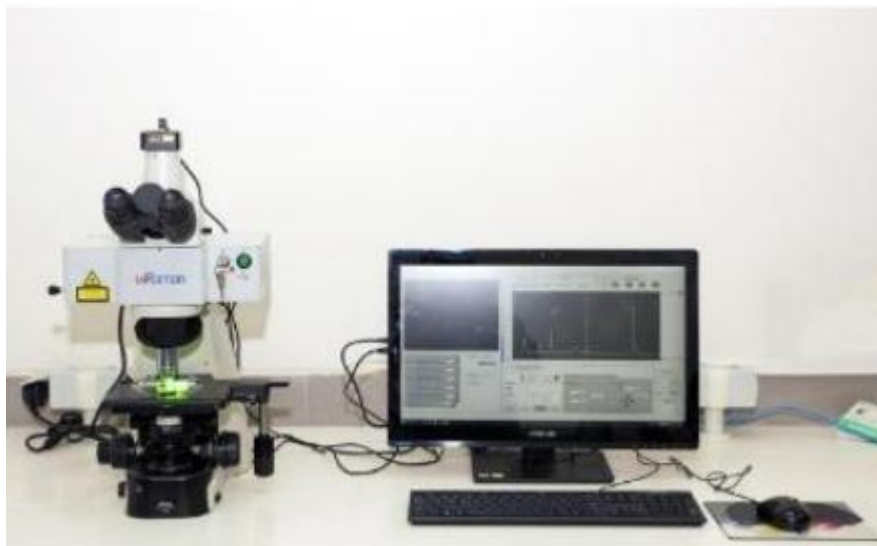
$$TC = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (6-2)$$

که در آن TC ضریب بافت و  $I_{(hkl)}$  شدت پراش نمونه‌ی تحت آنالیز و  $I_{0(hkl)}$  شدت صفحه مورد نظر در الگوی پراش است.

## ۲-۴ طیف‌سنجی رامان

طیف رامان بر اساس پدیده پراکندگی نور بنا نهاده شده و کاربردهای زیادی پیدا کرده است. با این روش طیف‌سنجی معمولاً برای پیدا کردن ساختار و پیوند درونی مولکول‌های نمونه مورد نظر استفاده می‌شود. از نظر دستگاهی می‌توان مهمترین اجزا دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف‌سنج آن دانست. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند، شدت آن‌ها به اندازه کافی زیاد است تا بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداول‌ترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موج‌های ۴۸۸ و ۵۱۴/۵ nm یون کریپتون با طول موج‌های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ nm هلیوم نئون با طول موج ۶۳۲/۸ nm لیزر دیودی با طول موج‌های ۷۸۲ و ۸۳۰ nm و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm از آنجا که فرکانس منبع، تاثیر بسیار زیادی روی شدت قله‌های رامان یک گونه دارند، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که منابع فرابنفش هم قابلیت

استفاده در رامان را دارا هستند. شکل (۲-۴) تصویری از طیف‌سنجی رامان مورد استفاده ما واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴ دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل uRaman آزمایشگاه اندازه‌گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود

## ۲-۵ طیف‌سنجی اپتیکی در ناحیه فرابنفش - مرئی - فروسرخ (UV-Vis-NIR)

دستگاه طیف‌سنجی اپتیکی طیف‌های عبور و جذب و بازتاب نمونه‌ها را که به صورت لایه نازک یا پودر هستند اندازه‌گیری می‌کند. نمونه مورد بررسی را در دستگاه قرار داده و طیف‌های جذب و عبور و بازتاب در نمایشگر نشان داده می‌شود و به کمک این داده‌ها می‌توان خواص اپتیکی نمونه از قبیل گاف نواری نمونه را مورد بررسی قرار داد. شکل ۲-۵ تصویر دستگاه طیف‌سنجی اپتیکی مورد استفاده واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد که بازه طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ را می‌تواند اندازه‌گیری نماید.



شکل ۲-۵: تصویر دستگاه طیف‌سنجی اپتیکی مورد استفاده واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۲-۵-۱ ضریب جذب

ضریب جذب یکی از پارامترهای مهم اپتیکی نمونه هاست که در تعیین اندازه گاف نواری و نیز دنباله نواری می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. ضریب جذب لایه ها، توسط رابطه:

$$\alpha = 2.303 a/t \quad (۷-۲)$$

قابل محاسبه است. در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $t$  ضخامت لایه و  $a$  جذب اپتیکی است.

## ۲-۵-۲ ضریب خاموشی

ضریب خاموشی نمونه ها به صورت مستقیم با ضریب جذب رابطه دارد. ضریب جذب لایه ها، توسط رابطه:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۸-۲)$$

## ۲-۵-۳ تعیین گاف نواری با استفاده از طیف جذب

گاف نواری یکی از مهم‌ترین پارامترهای مشخصه‌ی نیم‌رساناها می‌باشد که بزرگی و نوع آن تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی ماده می‌گذارد. هرگاه فوتون‌هایی با انرژی  $h\nu$  بر ماده‌ای فرود آیند، اگر انرژی فوتون فرودی بزرگتر یا مساوی با انرژی گاف نواری نیم‌رسانا باشد در این صورت الکترون‌ها انرژی لازم برای گذار



از نور ظرفیت به نور رسانش را بدست آورده و به تراز انرژی بالاتر گسیل شده و در نتیجه جذب رخ می دهد و اگر انرژی فوتون فرودی کمتر از گاف نواری ماده نیمرسانا باشد، جذب اتفاق نمی افتد و از ماده عبور می کند. بزرگی و نوع گاف نواری یک ماده نیمرسانا را می توان با استفاده از رابطه تاک (۲-۹) بیان کرد .

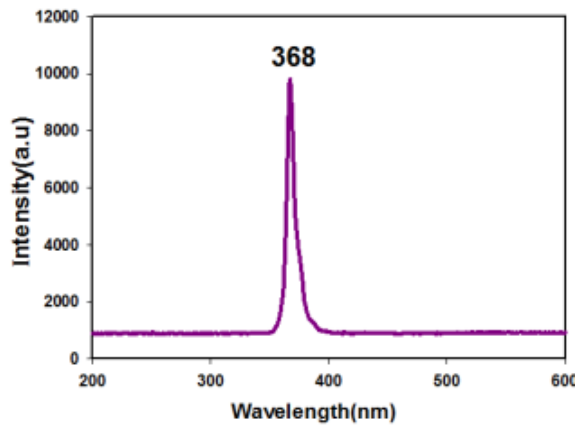
$$(\alpha hv)^n = A (hv - E_g) \quad (۲-۹)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $E_g$  گاف نواری،  $A$  یک ثابت،  $\nu$  فرکانس فوتون فرودی می باشد . هرگاه گاف نواری ماده مستقیم باشد  $n = 2$  و اگر غیر مستقیم باشد  $n = 0.5$  است. اندازه گاف نواری با برون یابی بخش خطی نمودار با محور افقی ( $hv$ ) به ازای  $\alpha = 0$  به دست می آید.

## ۲-۶ مشخصات اپتیکی چشمه نور ( LED ) مورد استفاده در بررسی خواص

### فوتورسانایی نمونه ها

در بررسی خواص فوتورسانایی نمونه ها از لامپ LED فرابنفش با توان ۱ W به عنوان منبع نور استفاده شد. شکل ۲-۶ طیف تابشی این LED را با استفاده از دستگاه طیف نگاری نوری مدل HR4000CG-UV-NIR تهیه شده نشان می دهد. همان طور که قابل مشاهده است قله تابشی LED فرابنفش در طول موج ۳۶۸ nm می باشد.



شکل ۲-۶ : طیف نور گسیلی از لامپ LED فرابنفش

## ۷-۲ مشخصه یابی الکتریکی

برای بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها از نمایشگر جریان-ولتاژ (I-V) استفاده کردیم. ابتدا سطح لایه های مورد نظر را با فلز طلا ماسک گذاری کردیم. سپس با استفاده از چسب نقره سیم‌های مس را به نمونه ها وصل کرده تا یک اتصال فلز نیم‌رسانا تشکیل شود. برای اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) در شرایط تاریکی نمونه باید حداقل به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری شود، شکل ۷-۲ تصویری از دستگاه مورد استفاده را نشان می‌دهد. ابتدا محدوده پتانسیلی مناسب ( $E_1$  و  $E_2$ ) را تعیین کرده، سپس تعداد گام‌ها و دفعات تکرار چرخه‌ی پتانسیلی را مشخص می‌کنیم، سپس با استفاده از کابل‌های اتصال، سیم‌های متصل به نمونه‌ها را به دستگاه وصل می‌کنیم، با اعمال ولتاژ مشخص می‌توان جریان الکتریکی عبوری از لایه‌ها را اندازه‌گیری و ثبت کرد. با استفاده از تغییرات جریان بر حسب ولتاژ، چگونگی رفتار آن و مقدار مقاومت نمونه‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. جهت تعیین مقاومت از رابطه (۲-۱۰) استفاده می‌کنیم.

$$R=V/I \quad (۲-۱۰)$$



شکل ۷-۲ : تصویر دستگاه نمایشگر I-V (مدل +۲۰۶۳ BHP شرکت به پروژه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود

## ۸-۲ مشخصه یابی فوتورسانایی

جهت بررسی خواص فوتورسانایی نمونه‌ها از لامپ LED فرابنفش با توان ۱W به عنوان منبع نور استفاده کردیم. به دلیل حذف اثرات و عوامل خارجی بر جریان فوتورسانایی، نمونه‌ها را در تاریکی نگه داری می‌کنیم. همچنین برای ثبت تغییرات جریان الکتریکی ناشی از تابش نور از ولت‌متر دیجیتالی استفاده کردیم. هنگامی که نور با ماده‌ای مانند نیم‌رسانا جذب می‌شود، تعداد الکترون‌ها و حفره‌های آزاد آن افزایش یافته و منجر به ایجاد یک جریان نوری  $I_{ph}$  در نمونه می‌گردد .

$$I_L = I_{ph} + I_d \quad (۱۱-۲)$$

در این رابطه  $I_d$  جریان در شرایط تاریکی و  $I_{ph}$  جریان در شرایط تابش نور است. به این ترتیب انتظار می‌رود که با تابش نور به نمونه افزایش جریان الکتریکی و با قطع آن و باز ترکیب الکترون-حفره‌های ایجاد شده کاهش جریان را شاهد باشیم. علاوه بر این می‌توان حساسیت نمونه را با استفاده از رابطه زیر تعیین کرد:

$$S = (I_L - I_d) / I_d \quad (۱۲-۲)$$

شکل ۸-۲ تصویری از دستگاه مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۲ تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود



## فصل سوم

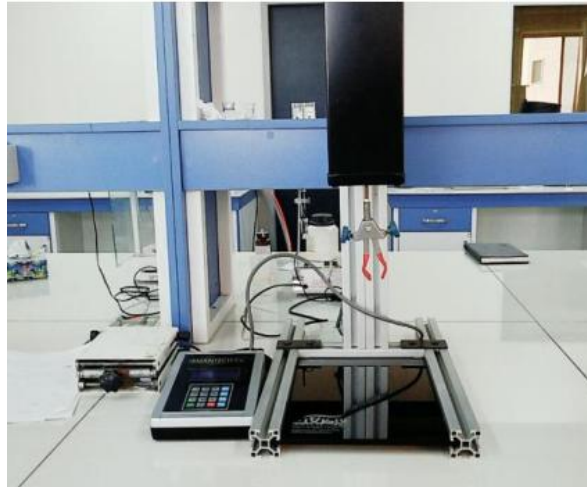
### جزئیات مراحل آزمایشگاهی

### ۱-۳ مقدمه

ساخت و تهیه نانو ساختارها و لایه‌های نازک به روش‌های مختلف صورت می‌گیرد. این روش‌ها به دو گروه شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی می‌شوند. روش‌های شیمیایی می‌توان به CBD و سل-ژل و لایه‌نشانی لیزری پالسی (PLD) و غیره و روش‌های فیزیکی از قبیل کندوپاش و تبخیر حرارتی (PVD) و اکسایش حرارتی و ... اشاره کرد. در این تحقیق ما از روش CBD که در لیست روش‌های شیمیایی است، به دلایلی از قبیل کم هزینه بودن و سادگی و دمای کم و در دسترس بودن و... استفاده کرده‌ایم که در ادامه به شرح توضیحات آن می‌پردازیم.

### ۲-۳ معرفی روش CBD

روش CBD راهی برای لایه‌نشانی روی لایه‌های نازک و نانو مواد می‌باشد که برای لایه‌نشانی در سطح گسترده یا لایه‌نشانی پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد. مهم‌ترین مزیت روش CBD در این است که در ساده‌ترین حالت یعنی با داشتن ظرف حاوی محلول و اجزای مربوط به پایه رسوبی انجام می‌پذیرد. یکی از ایرادهای این روش در هدر رفتن محلول پس از هر لایه‌نشانی می‌باشد. روش CBD به صورت پایدار، چسبنده، یکپارچه و روی لایه‌های سخت با قابلیت تولید مجدد توسط فرایند نسبتاً آسان عمل می‌کند. لایه‌نشانی روی سطوح نازک به شدت به شرایط لایه‌نشانی مانند: زمان لایه‌نشانی، ساختار و دمای محلول. شکل ۱-۳ تصویری از دستگاه CBD که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه‌نشانی از آن استفاده گردیده است را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱: تصویر دستگاه CBD که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه‌نشانی استفاده شد.

### ۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نانو ساختار اکسید روی (ZnO)

#### ۳-۳-۱ آماده‌سازی زیرلایه

در این تحقیق ما برای تهیه لایه‌های نازک اکسید روی (ZnO) از شیشه به عنوان زیرلایه استفاده کردیم. ضخامت زیرلایه شیشه ۱ mm و ابعاد آن  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  می‌باشد. در فرآیند تهیه اکسید روی، سطح زیرلایه باید از هرگونه ناخالصی ایمن باشد. برای پاکسازی زیرلایه از ناخالصی‌ها باید مراحل زیر انجام شود.

#### ۳-۳-۲ مراحل شستشوی زیرلایه (شیشه) در دستگاه التراسونیک (فراصوتی)

۱. زیرلایه به مدت ۲۰ min با محلول آب و صابون و سپس به مدت ۲ min با آب دو بار تقطیر در

دستگاه التراسونیک شستشو داده شد.

۲. زیرلایه به مدت ۲۰ min با اتانول و سپس به مدت ۲ min با آب دو بار تقطیر در دستگاه

التراسونیک شستشو داده شد.

۳. زیرلایه به مدت ۲۰ min با استون و سپس به مدت ۲ min با آب دو بار تقطیر در دستگاه

التراسونیک شستشو داده شد.

۴. خشک‌سازی زیرلایه با استفاده از پمپ هوا

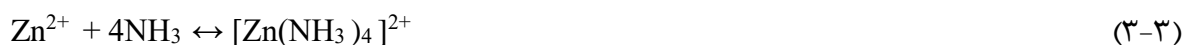
### ۳-۳-۳ روش ساخت لایه‌های اکسید روی

#### الف- روش بذردار کردن زیرلایه‌ها

محلولی از استات روی دوآبه ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) در ۵۰ ml اتانول خالص تهیه شده‌اند. محلول که به دمای  $70^\circ C$  رسید، سپس زیرلایه‌های شیشه‌ای شسته شده را ابتدا در این محلول به مدت ۱ min نگه داشته سپس در اتانول خالص به مدت ۱۰ S قرار داده و با باد خنک و ملایم خشک می‌شوند. زیرلایه‌ی پوشش داده شده به مدت ۲ min در کوره در دمای  $90^\circ C$  قرار گرفتند. سپس زیرلایه که با لایه‌ای از بلورک‌های استات روی پوشیده شده است را در دمای  $350^\circ C$  در هوا گرما داده تا لایه‌ای از دانه‌های ZnO بر روی سطح زیرلایه حاصل شود.

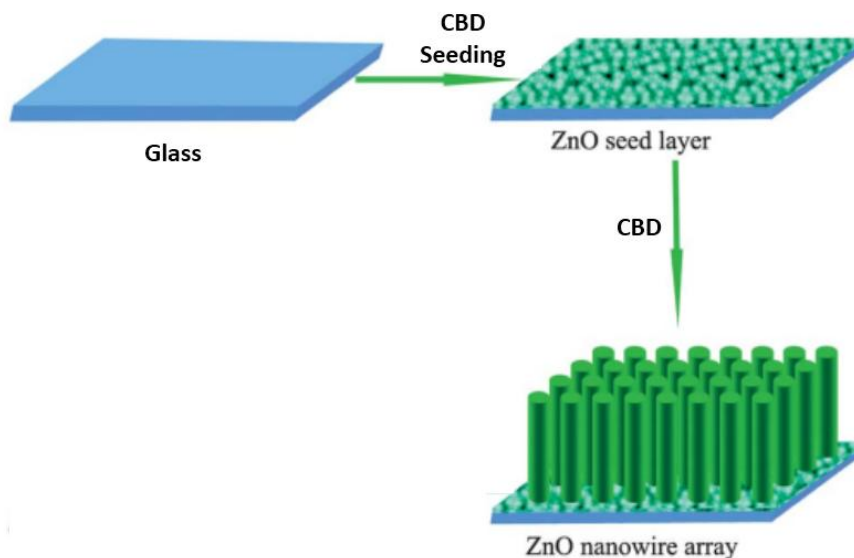
#### ب- سنتز لایه اکسید روی بر روی زیرلایه بذردار شده

پس از تهیه زیرلایه‌های بذردار شده به منظور رشد نانو ساختارهای ZnO کار به روش CBD ادامه داده شده است. در این مرحله، محلولی از نیترات روی شش‌آبه ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) و هگزامتیلن تترامین ( $C_6H_{12}N_4$ ) HTMA در آب یون‌زدایی شده تهیه شده و زیرلایه‌ها را در این محلول به صورت عمودی غوطه‌ور نمود. زیر لایه‌ها در این محلول در دمای  $90^\circ C$  به مدت ۳/۵ h قرار داده می‌شوند. واکنش‌های صورت گرفته در این مرحله به این شرح هستند:





در نهایت، زیرلایه‌ها از محلول خارج شده و چندین بار با آب یون‌زدایی شده شستشو و در دمای اتاق خشک گردیدند. در پایان برای بهبود کیفیت بلوری، نمونه‌ها در کوره‌ای در دماهای مورد نظر قرار گرفتند. شکل ۲-۳: طرح شماتیک از ساخت لایه‌های اکسید روی بر روی زیرلایه‌های بذردار شده.



شکل ۲-۳: طرح شماتیک از ساخت لایه‌های اکسید روی بر روی زیرلایه‌های بذردار شده.

در بخش ۲-۴ به بررسی تاثیر غلظت محلول بذر بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD خواهیم پرداخت که در آن محلول بذر دارای غلظت‌های مختلف ۶ و ۸ و ۱۰ mM می‌باشد. در بخش ۳-۴ به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش CBD با زیرلایه دانه‌دار شده پرداخته شده است که شامل دو بخش ۱-۳-۴ و ۲-۳-۴ است. بخش ۱-۳-۴ به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش CBD با زیرلایه ۸ بار بذرگذاری شده و بخش ۲-۳-۴ به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش CBD با زیرلایه ۷ بار بذرگذاری شده می‌پردازد که در آن دماهای بازپخت لایه‌های نازک اکسید روی ۴۰۰ و ۴۵۰ °C می‌باشند. در بخش ۴-۴ به بررسی تاثیر مدت زمان ۱ و ۲ و ۳ h بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD با زیرلایه ۷ بار دانه‌گذاری شده پرداخته می‌شود.

### ۳-۴ آماده‌سازی الکترودها جهت بررسی اثر فوتورسانایی

الکترودهای شانهای از جنس طلا را توسط دستگاه کندوپاش بر روی لایه اکسید روی جهت بررسی اثر فوتورسانایی نشانده و سیم‌های رابطی از جنس مس را با استفاده از چسب نقره به پایه‌های خروجی الکترودها متصل شده‌اند.

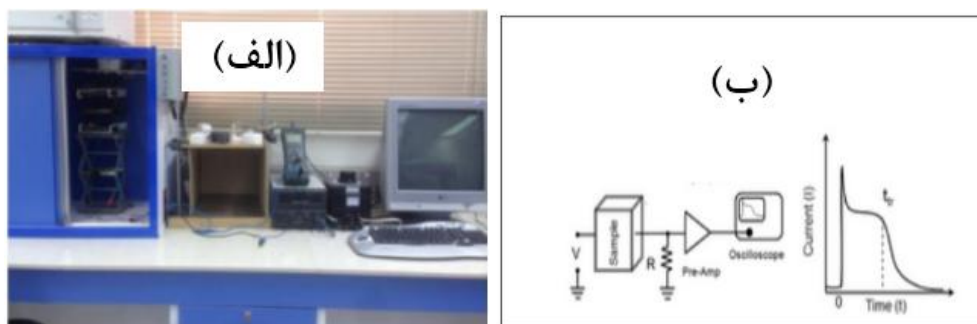
### ۳-۵ بررسی اثر فوتورسانایی

جهت بررسی اثر فوتورسانایی در ابتدا ولتاژ  $1 \text{ eV}$  را به دو سر الکترودهای نمونه وارد کرده و نمونه‌ها را در فاصله  $2 \text{ cm}$  لامپ LED فرابنفش قرار داده‌ایم. تاثیرات نورتابی بر خواص الکتریکی لایه در طی دو مرحله انجام شده است:

(۱) تغییرات ولتاژ-جریان ( $I-V$ ) در شرایط تاریکی و نورتابی

(۲) تغییرات جریان-زمان ( $I-t$ ) در شرایط تاریکی و نورتابی

در مرحله دوم نمونه به مدت  $30$  ثانیه تحت شرایط نورتابی قرار گرفته و سپس به مدت  $2$  دقیقه در حالت تاریکی قرار گرفته است. شکل ۳-۴ تصویری از دستگاه مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴: (a) تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود، (b) طرح شماتیک دستگاه فوتورسانایی

## فصل چهارم

## نتایج و بحث

## ۴-۱ مقدمه

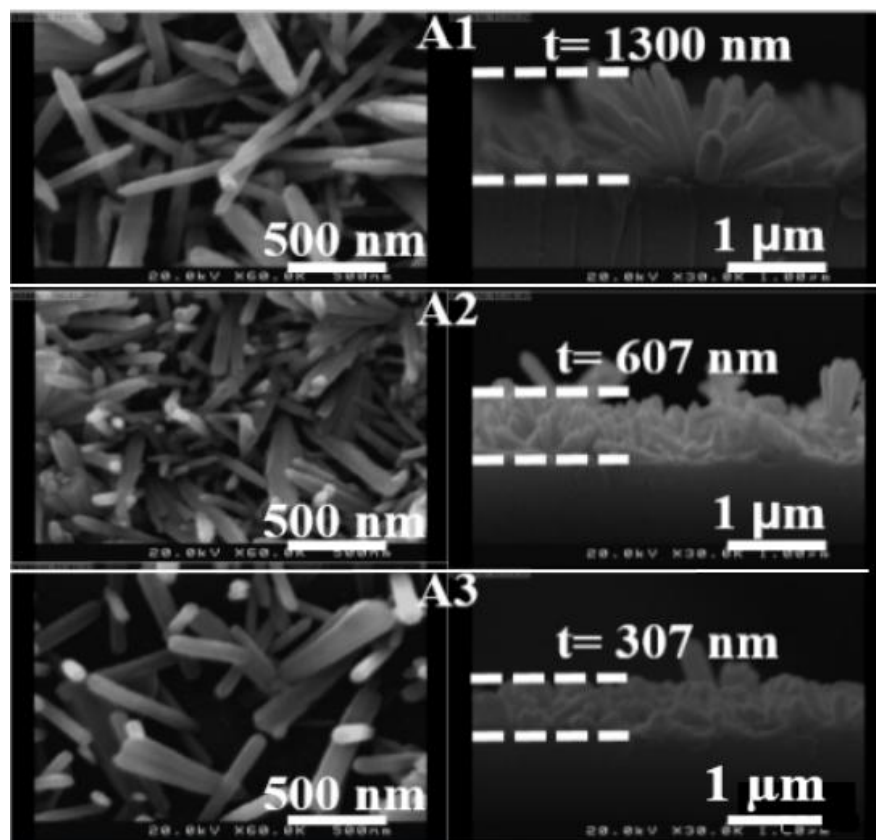
در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی تهیه شده بر روی زیرلایه‌های بذر دار شده به روش CBD مورد مطالعه و بحث قرار گرفته شده است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل: بررسی تاثیر غلظت محلول بذر بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD (بخش ۴-۲) و بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD با زیرلایه ۸ بار بذرگذاری شده (بخش ۴-۳-۱) و بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD با زیرلایه ۷ بار بذرگذاری شده (بخش ۴-۳-۲) و بررسی تاثیر مدت زمان بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD با زیرلایه ۷ بار دانه‌گذاری شده (بخش ۴-۴) می‌باشد. مشخصه‌یابی‌های به کار گرفته شده در این پژوهش عبارتند از: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، الگوی پراش پرتو ایکس، (XRD)، طیف‌نگاری رامان (Raman)، طیف‌نگاری نوری (UV-Vis) و بررسی خواص الکتریکی و خواص فوتورسانایی لایه‌های نازک اکسید روی. در ادامه به ارائه و بحث در مورد نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌پردازیم.

## ۴-۲ بررسی تاثیر غلظت محلول بذر بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD

در این قسمت در مرحله بذرگذاری محلولی از استات روی دو آبه ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) با غلظت های مختلف ۶، ۸ و ۱۰ mM (به ترتیب محلول‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$ ) در ۵۰ ml اتانول خالص تهیه شده‌اند. مرحله بذرگذاری را ۸ بار تکرار کرده‌ایم و در ادامه مراحل لایه نشانی اکسید روی را مطابق مطالب ذکر شده در فصل ۳ بخش ۳-۳-۳ (ب)) انجام داده‌ایم. دمای بازپخت مرحله نهایی  $450^\circ C$  به مدت ۱ h است.

## مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه‌ها در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  و  $1\text{ }\mu\text{m}$  در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر FESEM شکل ۴-۱ کاملاً مشهود است که غلظت محلول بذر بر روی رشد نانوسیم‌های ZnO تاثیر دارد. در واقع، هر بذر ZnO بر روی سطح لایه بذر، نقش جایگاهی را ایفاء می‌کند که در مرحله دوم رسوب‌گذاری در این مواضع نانو سیم‌های ZnO پس از تبخیر حلال (اتانول)، با جهت‌گیری‌های مختلف نسبت به راستای قائم تشکیل و به صورت تصادفی بر روی زیرلایه رشد پیدا می‌کنند [۱۸]. علاوه بر این چنانچه پیداست در مقایسه با نمونه‌ی  $A_3$ ، نمونه‌های  $A_2$  و  $A_1$  بترتیب از نانو-سیم‌هایی با قطر متوسط بزرگتری در محل فصل مشترک با زیرلایه برخوردارند.



شکل ۴-۱ تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانو سیم‌های ZnO رشد یافته.

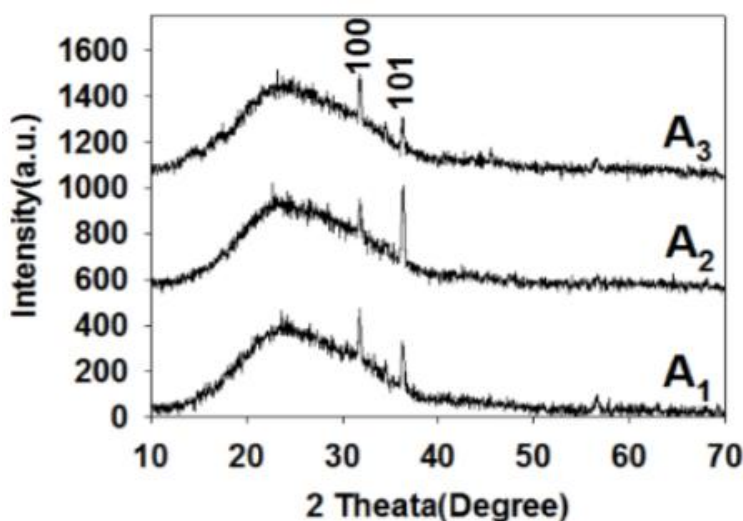
این تصاویر حاکی از آن است که قطر متوسط نانوسیمها و ضخامت لایه‌های نمونه‌های A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> و A<sub>3</sub> با افزایش غلظت محلول بذرگذاری رو به کاهش است. جدول ۴-۱ قطر متوسط نانوسیمها و ضخامت لایه‌های مورد نظر را ارائه می‌دهد.

جدول ۴-۱: قطر متوسط نانو سیمها و ضخامت لایه‌های مورد نظر.

نمونه	ضخامت لایه (t) (nm)	قطر متوسط (nm)
A <sub>1</sub>	۱۳۰۰	۱۷۰
A <sub>2</sub>	۶۰۷	۱۵۹
A <sub>3</sub>	۳۰۷	۱۲۴

## خواص ساختاری

شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها در گستره ۲۰ تا ۷۰° نشان می‌دهد. شکل ۴-۲ کاملاً مشهود است، هر سه نمونه دارای ساختار بس بلوری در فاز ورتزایت بوده به طوری که نمونه‌های A<sub>1</sub> و A<sub>3</sub> عمدتاً دارای جهتگیری ترجیحی (۱۰۰) حدوداً در زاویه ۳۱/۸۱° و در نمونه‌ی A<sub>2</sub> این جهتگیری در راستای (۱۰۱) در زاویه ۳۶/۳۵° است. موقعیت زوایای پراش وابسته به این قله‌ها با دیگر گزارشات مطابقت دارد [۱۹، ۲۰].



شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانو سیمهای ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد.

ثابت‌های شبکه بلوری (a و c) (رابطه ۲-۵) و فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه (۱-۲) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده‌اند. بیشترین مقدار ثابت‌های شبکه a و c و فاصله صفحات (d) مربوط به نمونه‌ی A<sub>3</sub> است که به ترتیب برابر ۳/۲۴۶ و ۵/۳۰۱ و ۲/۸۱۱ Å می‌باشند. کمترین مقدار ثابت‌های شبکه a و c و فاصله صفحات (d) مربوط به نمونه‌ی A<sub>2</sub> است که به ترتیب برابر ۳/۲۲۷ و ۵/۲۷۰ و ۲/۴۶۹ Å می‌باشند. مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه a و c به ترتیب برابر ۳/۲۴۹ و ۵/۲۰۶ Å با شماره کارت استاندارد (JCPDS- ۰۴-۰۸۳۱) مطابقت دارند [۲۱]. نتایج حاصل از این محاسبات به ازای قله‌های ترجیحی وابسته در جدول ۲-۴ ارائه شده‌اند.

جدول ۲-۴: بررسی ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله‌های ترجیحی وابسته.

نمونه	(hkl)	$d_{(hkl)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)
A1	(۱۰۰)	۲/۸۱۰	۳/۲۴۵	۵/۳۰۰
A2	(۱۰۱)	۲/۴۶۹	۳/۲۲۷	۵/۲۷۰
A3	(۱۰۰)	۲/۸۱۱	۳/۲۴۶	۵/۳۰۱

در اینجا ضریب بافت سه قله پراش (۱۰۰) و (۱۰۱) برای نمونه‌های مورد بحث محاسبه شده است (جدول ۳-۴). بر پایه محاسبات انجام شده با استفاده از معادله (۲-۶)، بیشینه مقدار TC برابر ۱/۳۷ است. برای نمونه‌های A<sub>1</sub> و A<sub>3</sub> مقدار ضریب بافت در جهت صفحه (۱۰۰) و برای نمونه‌ی A<sub>2</sub> مقدار ضریب بافت در جهت صفحه (۱۰۱) از دیگر صفحات بیشتر است که این نتیجه در تطابق با داده‌های طیف‌های پراش نمونه‌ها می‌باشد و دلیلی دیگر بر این است که صفحه (۱۰۰) جهت ارجح نمونه‌های A<sub>1</sub> و A<sub>3</sub> و صفحه (۱۰۱) جهت ارجح نمونه‌ی A<sub>2</sub> می‌باشد.

جدول ۴-۳: ضرایب بافت TC(hkl) محاسبه شده به ازای قله‌های وابسته.

نمونه	TC <sub>(100)</sub>	TC <sub>(101)</sub>
A <sub>1</sub>	۱/۰۳	۰/۹۶
A <sub>2</sub>	۰/۶۲	۱/۳۷
A <sub>3</sub>	۱/۲۰	۰/۸۱

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی میانگین ابعاد بلورک‌ها (D) با استفاده از فرمول دبای-شرر (معادله ۲-۲) و همچنین تراکم دررفتگی‌ها ( $\delta$ ) از رابطه (۲-۳) و کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) از رابطه (۲-۴) در جهتگیری مورد نظر می‌پردازیم. همانطور که در جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود نمونه‌ی A<sub>2</sub> دارای بیشترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری و نمونه‌ی A<sub>3</sub> دارای کمترین ابعاد بلورکی و بیشترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری می‌باشد. این نتایج گویای آن است که نمونه‌ی A<sub>2</sub> به دلیل دارا بودن ابعاد بلورکی بیشینه و همچنین تراکم دررفتگی و میکروکرنش‌های کمینه از کیفیت بلوری مناسب‌تری در مقایسه با دیگر نمونه‌ها (بترتیب A<sub>1</sub> و A<sub>3</sub>) برخوردار می‌باشد.

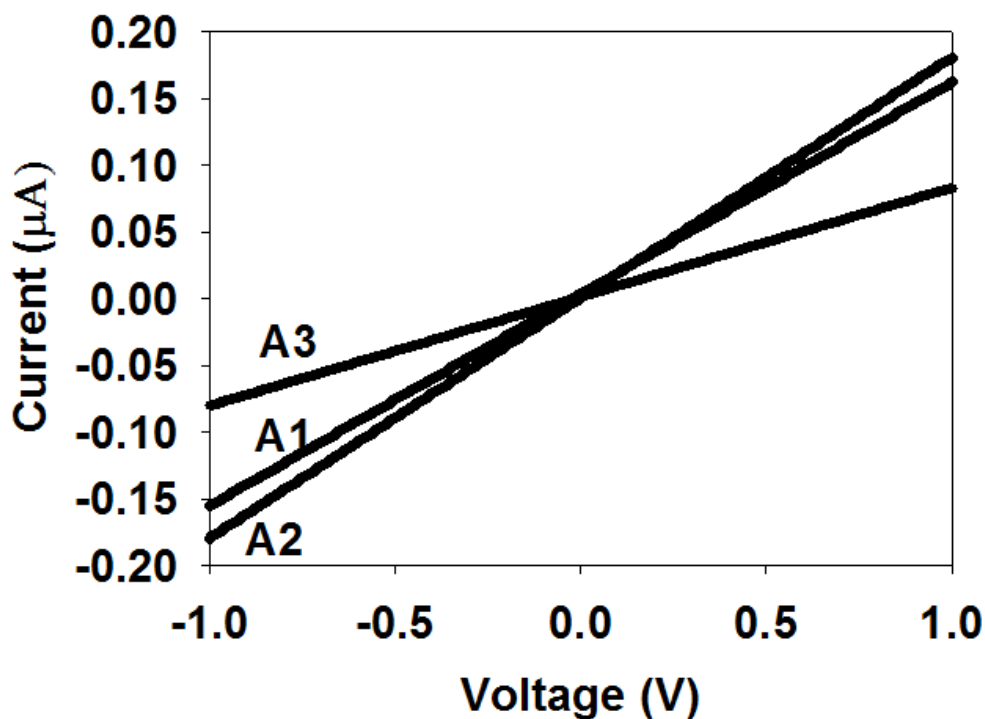
جدول ۴-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی وابسته.

نمونه	(hkl)	D (nm)	$\delta$ ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )
A1	(۱۰۰)	۲۶/۰۷	۱/۴۷	۲/۱۵
A2	(۱۰۱)	۲۷/۷۹	۱/۲۹	۱/۷۷
A3	(۱۰۰)	۲۴/۰۹	۱/۷۲	۲/۳۳



## خواص الکتریکی

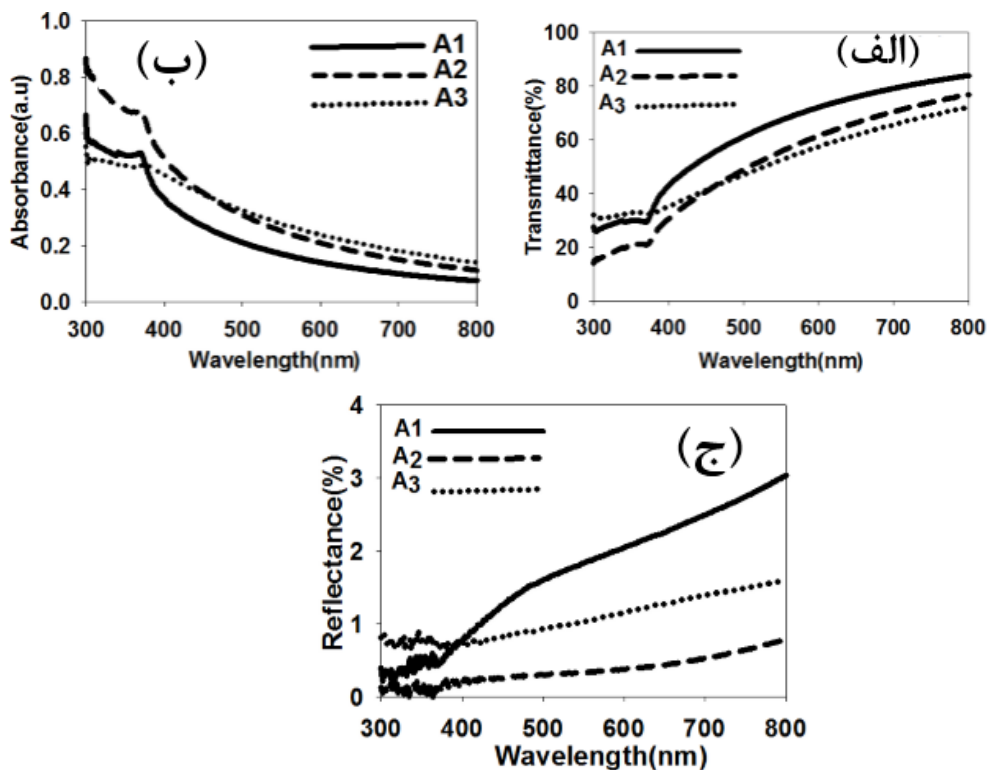
شکل ۳-۴ نتایج مربوط به تغییرات جریان-ولتاژ در گستره  $\pm 1$  V در شرایط تاریکی نمونه‌های رشد داده شده که توسط ماسک شانه‌ای اتصال فلزی گذاشته شده است را نشان می‌دهد این نتایج نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی نمونه‌های  $A_1$  و  $A_2$  و  $A_3$  در تاریکی به ترتیب در حدود  $6/66$  و  $5/55$  و  $12/5$   $M\Omega$  است. این نتایج بیانگر آن است که نمونه  $A_2$  بیشترین میزان رسانندگی و نمونه  $A_3$  دارای کمترین میزان رسانندگی می‌باشد. لازم به ذکر است که منشا رسانندگی الکتریکی در لایه‌های اکسید روی ناشی از وجود نقائص بلوری (دررفتگی‌ها و تهی‌جا‌های اکسیژن) در این ماده است که موجب تشکیل ترازهایی در نزدیکی لبه‌ی نوار رسانش به صورت دنباله‌نواری در داخل گاف نواری ماده می‌گردد [۲۲].



شکل ۳-۴: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی

## خواص اپتیکی

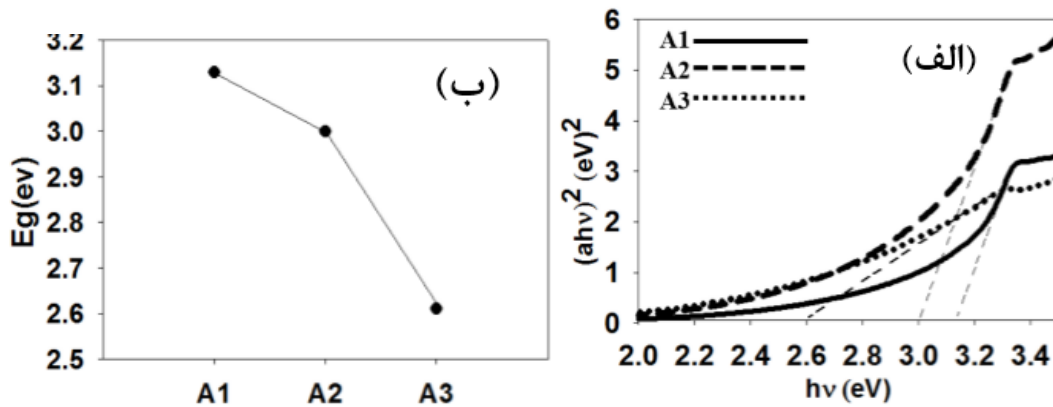
شکل ۴-۴ طیف‌های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. بر اساس این داده‌ها چنانچه از طیف جذب لایه‌ها پیداست در هر سه نمونه در موقعیت لبه جذب (در حدود ۴۰۰ nm)، جذب اکسیتونی به وضوح قابل مشاهده است.



شکل ۴-۴: طیف‌های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی.

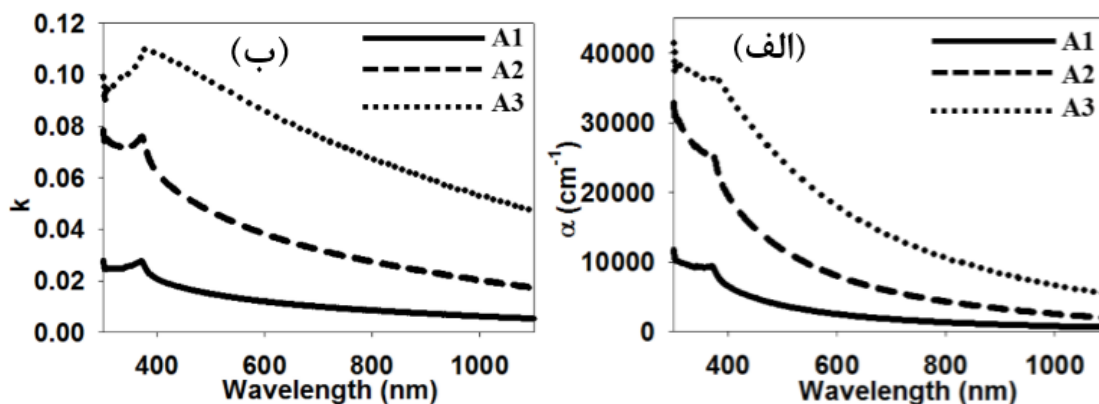
با استفاده از داده‌های مربوط به طیف جذب (a) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم ( $E_g$ ) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک (معادله ۲-۹) و رسم منحنی  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و برون‌یابی داده‌ها در گستره انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای  $a = 0$  تعیین کرد (شکل ۴-۵ (a)). روند تغییرات گاف نواری محاسبه شده در شکل ۴-۵ (b) نشان داده شده است. تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از میزان ناراستی‌های بلوری (دررفتگی‌ها و عمدتاً تهی‌جا‌های اکسیژن) در ساختارهای بلوری این ماده که

منجر به ایجاد دنباله نواری در ساختار نواری این ماده می‌گردد باشد [۲۳]. در این مورد نمونه A<sub>1</sub> بزرگترین گاف نواری (۳/۱۵ eV) و نمونه‌های A<sub>2</sub> و A<sub>3</sub> به ترتیب از گاف نواری کوچکتری (۳ و ۲/۶۰ eV) برخوردارند.



شکل ۴-۵: a) تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و b) نمودار نقطه‌ای که تغییرات گاف نواری را نشان می‌دهد.

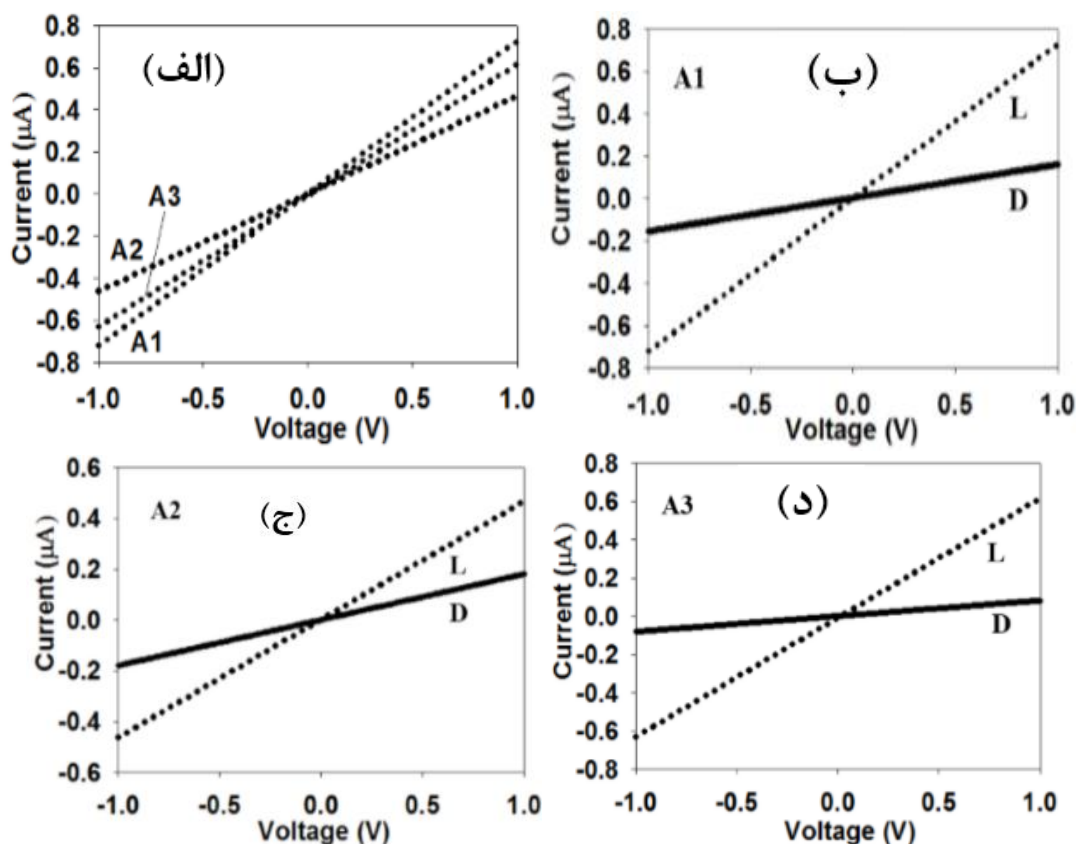
در شکل ۴-۶ تغییرات ضریب جذب (معادله ۲-۷) و ضریب خاموشی (معادله ۲-۸) نشان داده شده‌اند. شکل ۴-۶ a) به دلیل برهمکنش قوی بین الکترون‌های ظرفیت و فوتون‌های فرودی در نزدیکی لبه جذب ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ )، در ناحیه فرابنفش ضریب جذب افزایش یافته و در طول موج‌های بالاتر ضریب جذب کاهش یافته است. ضریب جذب نمونه A<sub>3</sub> قوی‌تر از نمونه‌های A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> است. علت این امر می‌تواند عمدتاً ناشی از میزان ناراستی‌های بلوری (تهی‌جا‌های اکسیژن) در ساختارهای بلوری و نیز مورفولوژی سطحی این ماده باشد [۲۴]. شکل ۴-۷ b) بستگی طول موجی ضریب خاموشی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تغییراتی متناظر با  $\alpha(\lambda)$  دارد. این نتایج حاکی از آن است مقدار  $k$  در طول موج‌های کوتاه بزرگتر از طول موج‌های بلندتر است که منجر به جذب قوی‌تر در این ناحیه فرکانسی بین نور و ماده باشد.



شکل ۴-۶: (a) ضریب جذب، (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی.

## اثر فوتورسانایی

برای بررسی رفتار نمونه‌های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی و اپتوالکترونیکی، نمونه‌ها تحت تابش نور UV با طول موج ۳۶۸ nm قرار گرفتند، در حالی که به دو سر آنها الکترودهای طلا به صورت شانهای با ولتاژ ۱ eV اعمال شده است. شکل ۴-۷ تغییرات حاصل شده در نمودار I-V نمونه‌های قبل و بعد از نورتابی را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست مقاومت الکتریکی لایه‌ها تحت تابش UV کاهش پیدا کرده است (جدول ۴-۵) طبق داده‌هایی که در شکل ۴-۷ مشاهده می‌شود مقاومت الکتریکی نمونه های A1 و A2 و A3 بعد از نورتابی به ترتیب عبارتند از: ۱/۴۰ و ۲/۱۷ و ۱/۶۱ MΩ. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که بعد از تابش نور UV و جذب آن توسط نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به دلیل تولید زوج الکترون - حفره‌ها، کاهش یافته است [۲۵].



شکل ۴-۷: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c و d) مقایسه مشخصه I-V در

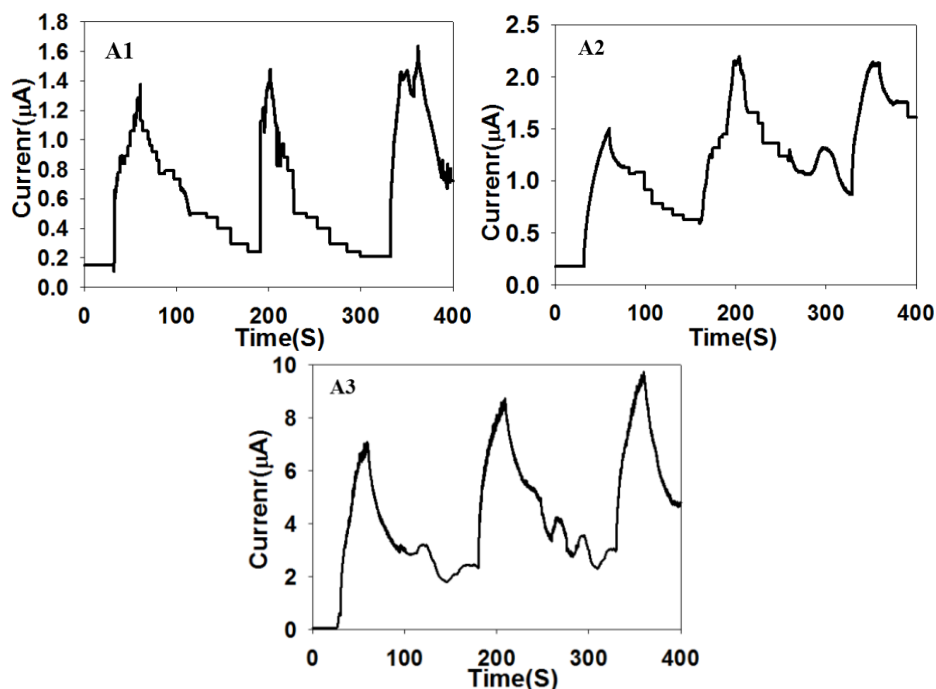
شرایط تاریکی (D) و نورتابی (L).

جدول ۴-۵: مقاومت‌های نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی.

نمونه	$R_D$ ( $M\Omega$ )	$R_L$ ( $M\Omega$ )
A1	۶/۶۶	۱/۴۰
A2	۵/۵۵	۲/۱۷
A3	۱۲/۵	۱/۶۱

شکل ۴-۸ تغییرات جریان-زمان I-t را نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در ولتاژ ۱ V پس از ۳۰ s تحت تابش نور و به مدت ۲ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه‌ها به حالت پایدار برسند. سپس این دوره‌ی نورتابی و خاموشی را سه بار تکرار کرده‌ایم (شکل ۴-۸). چنانچه ملاحظه می‌شود همه‌ی نمونه‌ها در برابر

تابش نور از خود حساسیت نشان می‌دهند و پس از خاموش شدن منبع نور با گذشت زمان جریان نوری به تدریج تنزل پیدا می‌کند. علت این امر می‌تواند ناشی از بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده پس از قطع تابش باشد [۲۶]. در جدول ۴-۶ نتایج وابسته به حساسیت نوری (S) (معادله ۲-۱۲) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مقادیر جریان نوری ( $I_P$ ) (معادله ۲-۱۱) برای نمونه‌های  $A_1$  و  $A_2$  و  $A_3$  به ترتیب برابر  $1/33$  و  $1/33$  و  $7/02 \mu A$  است.



شکل ۴-۸: پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V.

جدول ۴-۶: حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش.

نمونه	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_L$ ( $\mu A$ )	$S=(I_P/I_D)$
A1	۰/۱۵	۱/۳۸	۸/۲۰
A2	۰/۱۸	۱/۵۱	۷/۳۸
A3	۰/۰۸	۷/۱	۸۷/۷۵

نتایج بدست آمده نشانگر آن است که نمونه ی A<sub>3</sub> از بیشترین حساسیت نوری و نمونه ی A<sub>2</sub> از کمترین مقدار برخوردار است. علت آن می تواند ناشی از آن باشد که نمونه ی A<sub>3</sub> از بیشترین مقاومت الکتریکی و نیز ضریب جذب برخوردار است ، ضریب جذب بالا باعث جذب بیشتر فوتون ها و تولید الکترون-حفره ها شده و در پی آن حساسیت نوری افزایش یافته است.

## نتیجه گیری

نانوسیم های اکسید روی به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی در دمای ۴۵۰°C طی ۸ بار بذرگذاری با غلظت های مختلف ۶ و ۸ و ۱۰ mM بر روی زیرلایه شیشه ای سنتز شدند. تصاویر FESEM نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول بذر، ضخامت آنها از ۱۳۰۰ nm به ۶۰۷ و ۳۰۷ nm و نیز قطر متوسط نانو سیم های سنتز شده از ۱۷۰ به ۱۵۹ و ۱۲۴ nm کاهش یافته است. نانو سیم های اکسید روی تشکیل شده و الگوی پرتو ایکس نمونه ها نشانگر تشکیل فاز بس بلوری شش وجهی در لایه های سنتز شده است. در لایه های سنتز شده ، نتایج به دست آمده از تغییرات جریان-ولتاژ بیانگر آن است که نمونه A<sub>3</sub> بیشترین میزان مقاومت الکتریکی و نمونه های A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> به ترتیب دارای کمترین میزان مقاومت الکتریکی می باشند که ناشی از تفاوت میزان نقائص بلوری ( تهی جاهای اکسیژن ) در این ماده است. تحلیل داده های اپتیکی حاکی از تغییر گاف نواری نمونه ها در گستره ۲/۶۰ تا ۳/۱۵ eV است که می تواند ناشی از تاثیرگذاری دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری در نمونه ها باشد. نمونه ها همچنین در معرض تابش نور UV قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از مشخصه I-V بیانگر این است که مقاومت الکتریکی نمونه ها به دلیل جذب فوتون های نوری و تولید زوج الکترون - حفره ها , در ماده کاهش یافته است. همچنین در بررسی خواص نورتابی وابسته به مشخصه I-t نمونه های مورد بررسی , حساسیت نوری نمونه ی A<sub>3</sub> بیشترین (۸۷/۷۵) مقدار است.

## ۳-۴ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش

### CBD با زیرلایه دانه‌دار شده

در این بخش به مطالعه و بررسی اثر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی به روش CBD می‌پردازیم. بخش ۳-۴-۱ مربوط به زیرلایه ۸ بار بذرگذاری شده و بخش ۳-۴-۲ مربوط به زیرلایه ۷ بار بذرگذاری شده می‌باشد. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، نمونه‌های فوق می‌پردازیم.

## ۳-۴-۱ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش

### CBD با زیرلایه ۸ بار بذرگذاری شده

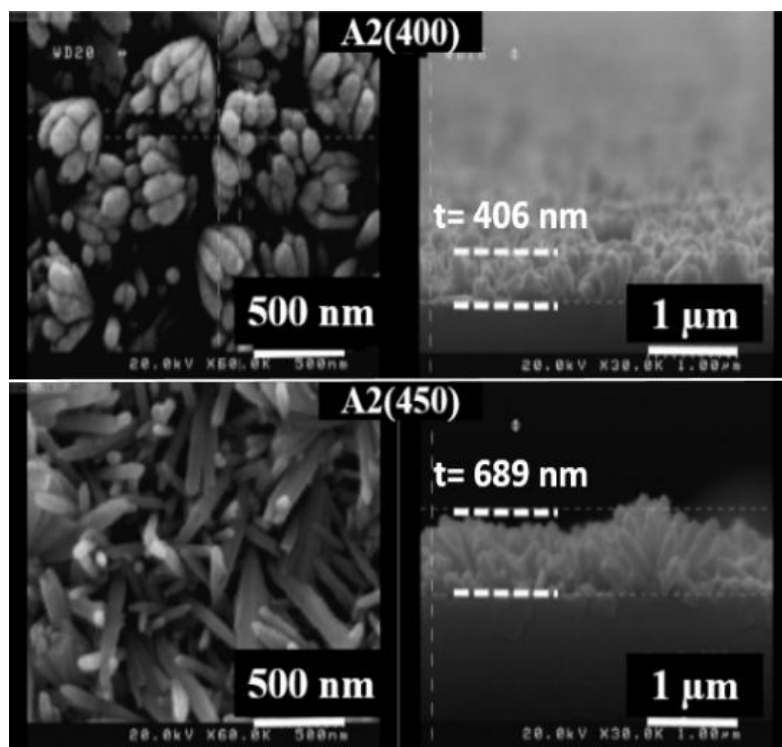
باتوجه به توضیحات فصل ۳، در این قسمت نمونه‌ها در مرحله بذرگذاری از محلول استات روی دو آبه  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  با غلظت ۸ mM در ۵۰ ml اتانول خالص استفاده شد و تعداد دفعات بذرگذاری ۸ بار اختیار گردید. نمونه‌ها در مرحله نهایی در داخل کوره‌ای در دماهای ۴۰۰ °C و ۴۵۰ °C (به ترتیب نمونه‌های  $A_2(400)$  و  $A_2(450)$ ) به مدت ۱ h قرار گرفتند.

### مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه‌ها در مقیاس ۵۰۰ nm و ۱  $\mu m$  در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر FESEM شکل ۴-۹ کاملاً مشهود است که دمای بازپخت لایه‌ها بر مورفولوژی نانو سیم‌های ZnO تاثیر داشته است. چنانچه پیداست با مقایسه نمونه‌ی  $A_2(400)$  و  $A_2(450)$ ، نمونه  $A_2(400)$  از تراکم و فشردگی بیشتری از نانوسیم‌ها در محل فصل مشترک با زیرلایه برخوردار است. این تصاویر همچنین حاکی از آن است که قطر متوسط نانوسیم‌ها و ضخامت لایه‌های نمونه‌های  $A_2(400)$



و  $A_2(450)$  با افزایش دمای بازیخت رو به افزایش گذارده است. در جدول ۴-۷ قطر متوسط نانو سیم‌ها و ضخامت لایه‌های مورد نظر را ارائه می‌دهد.



شکل ۴-۹: تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانو سیم‌های ZnO رشد یافته.

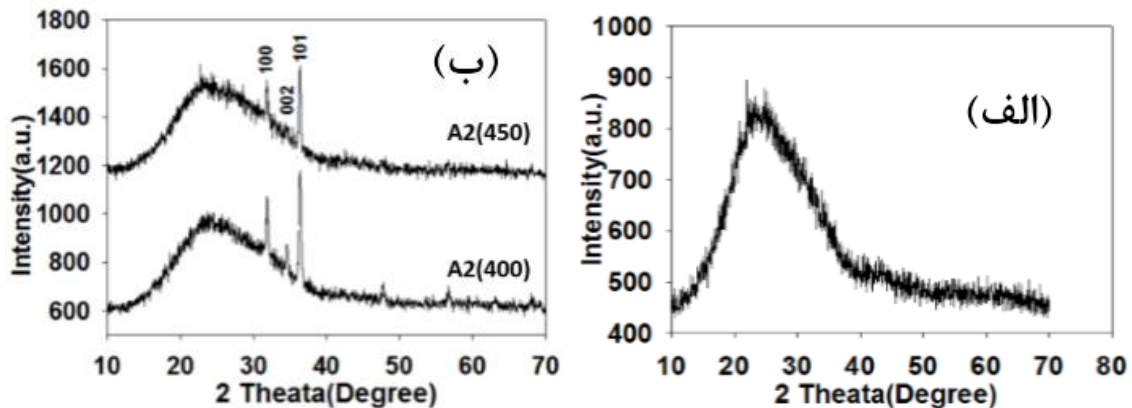
جدول ۴-۷: قطر متوسط نانو سیم‌ها و ضخامت لایه‌های مورد نظر.

نمونه	ضخامت لایه (t) (nm)	قطر متوسط (nm)
$A_2(400)$	۴۰۶	۱۰۸
$A_2(450)$	۶۸۹	۱۵۹

## ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۱۰ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها در گستره  $20^\circ$  تا  $70^\circ$  نشان می‌دهد. شکل ۴-۱۰ (a) الگوی پراش زیرلایه با ۸ بار بذرگذاری شده را نشان می‌دهد. همانطور که پیداست زیرلایه بذرگذاری شده دارای ساختاری

آمورف است. شکل ۴-۱۰ (b) الگوهای نمونه‌های سنتز شده متشکل از نانو سیم‌های ZnO را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست هر دو نمونه دارای ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه بوده به طوری که هر دو نمونه دارای جهت گیری ترجیحی (۱۰۱) می‌باشند. موقعیت زوایای پراش وابسته به این قله و نیز سایر قله‌ها با دیگر گزارشات مطابقت دارد [۲۰, ۱۹].



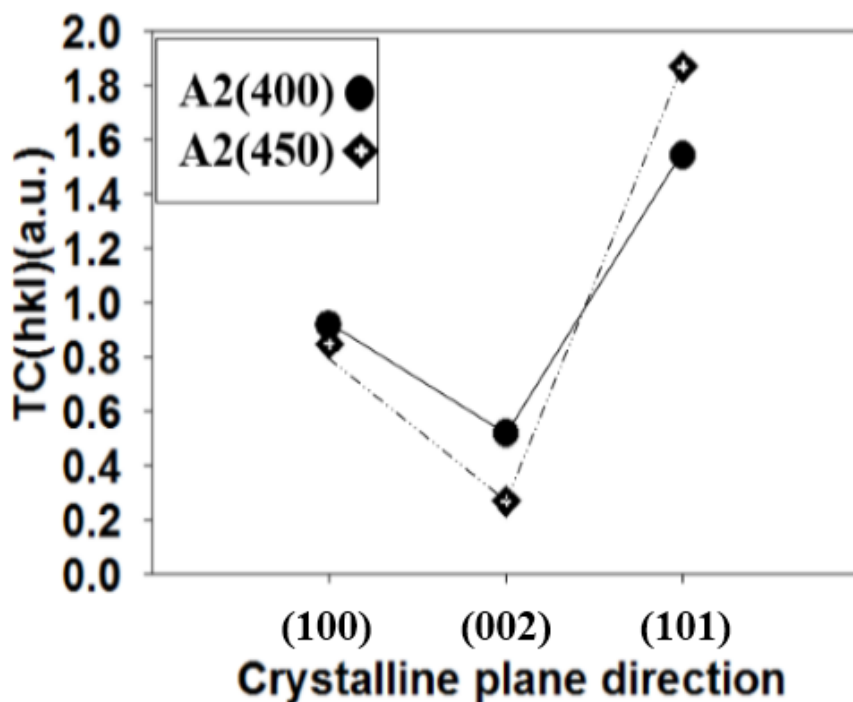
شکل ۴-۱۰: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD): (a) زیر لایه ۸ بار دانه‌دار شده و (b) نانو سیم‌های ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد.

ثابت‌های شبکه بلوری (a و c) (رابطه ۲-۵) و فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه (۱-۲) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده‌اند. بیشترین مقدار ثابت‌های شبکه a و c و فاصله صفحات (d) مربوط به نمونه‌ی A<sub>2</sub>(450) است که به ترتیب برابر ۳/۲۲۷ و ۵/۲۷۰ Å و ۲/۴۶۹ می‌باشند. مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه a و c به ترتیب برابر ۳/۲۴۹ و ۵/۲۰۶ Å با شماره کارت استاندارد (JCPDS- ۰۴-۰۸۳۱) مطابقت دارند [۲۱]. نتایج حاصل از این محاسبات به ازای قله ترجیحی وابسته در جدول ۴-۸ ارایه شده‌اند.

جدول ۴-۸: بررسی ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	d (Å)	A (Å)	c (Å)
A <sub>2</sub> (400)	۲/۴۶۷	۳/۲۲۴	۵/۲۶۶
A <sub>2</sub> (450)	۲/۴۶۹	۳/۲۲۷	۵/۲۷۰

در اینجا ضریب بافت سه قله پراش (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) برای نمونه‌های مورد بحث محاسبه شده است (شکل ۴-۱۱). بر پایه محاسبات انجام شده با استفاده از معادله (۲-۶)، مقدار ضریب بافت در جهت (۱۰۱) از دیگر صفحات بیشتر است که این نتیجه در تطابق با داده‌های طیف‌های پراش نمونه‌ها می‌باشد و دلیلی دیگر بر این است که صفحه (۱۰۱) جهت ارجح نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۴-۱۱: ضریب بافت TC(hkl) نانو سیم‌های رشد یافته.

جدول ۴-۹: ضریب بافت TC(hkl) محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱).

نمونه	TC <sub>(100)</sub>	TC <sub>(002)</sub>	TC <sub>(101)</sub>
A <sub>2</sub> (400)	۰/۹۲	۰/۵۲	۱/۵۴
A <sub>2</sub> (450)	۰/۸۵	۰/۲۷	۱/۸۷

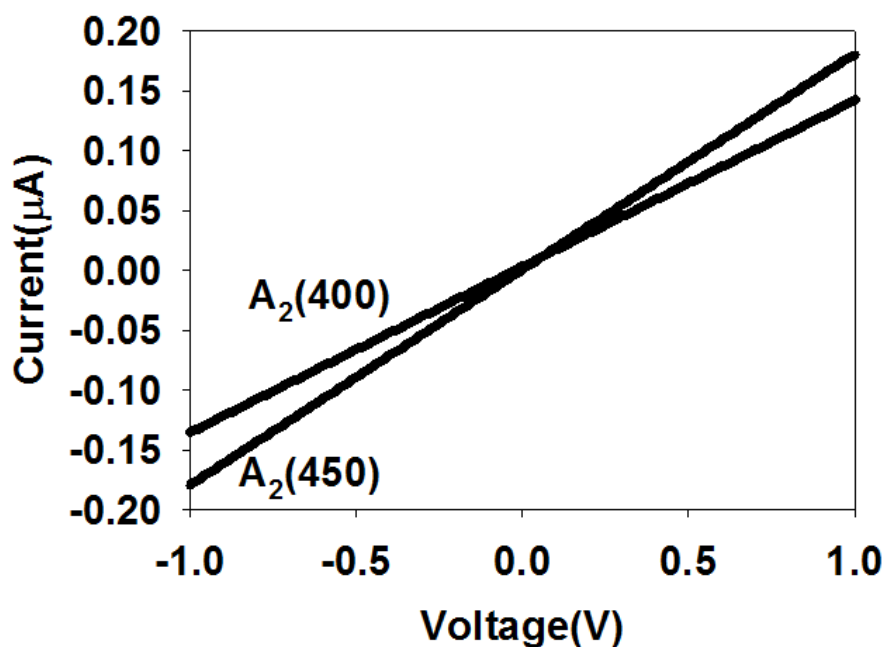
برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی میانگین ابعاد بلورک‌ها (D) با استفاده از فرمول دبای-شرر (معادله ۲-۲) و همچنین تراکم دررفتگی‌ها ( $\delta$ ) از رابطه (۲-۳) و کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) از رابطه (۲-۴) در جهت‌گیری مورد نظر استفاده کرده‌ایم. همانطور که در جدول ۴-۱۰ مشاهده می‌شود نمونه‌ی  $A_2(450)$  دارای بیشترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری می‌باشد. این نتایج گویای آن است که نمونه  $A_2(450)$  به دلیل دارا بودن ابعاد بلورکی بیشینه و همچنین تراکم دررفتگی و کرنش های بلوری کمینه از کیفیت بلوری مناسب تری در مقایسه با نمونه  $A_2(400)$  برخوردار می باشد.

جدول ۴-۱۰: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	D (nm)	$\delta$ ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )
$A_2(400)$	۲۶/۶۴	۱/۴۰	۱/۸۵
$A_2(450)$	۲۷/۷۹	۱/۲۹	۱/۷۷

## خواص الکتریکی

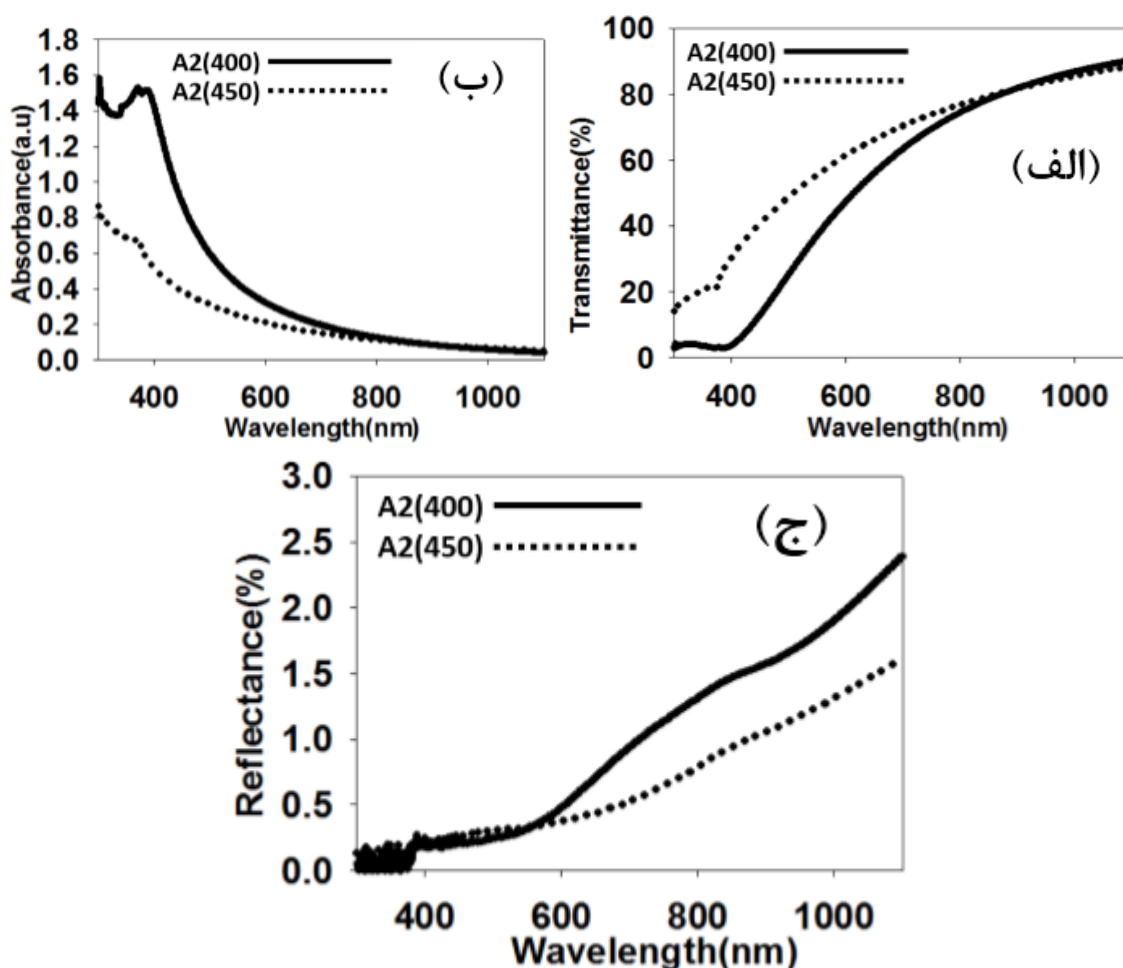
شکل ۴-۱۲ نتایج مربوط به تغییرات جریان-ولتاژ (I-V) در گستره  $\pm 1 \text{ V}$  در شرایط تاریکی نمونه‌های رشد داده شده که توسط ماسک شانه‌ای اتصال فلزی گذاشته شده است را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی نمونه‌های  $A_2(400)$  و  $A_2(450)$  در تاریکی به ترتیب در حدود  $7/69 \text{ M}\Omega$  و  $5/55$  است. این نتایج بیانگر آن است که نمونه  $A_2(450)$  بیشترین میزان رسانندگی می‌باشد. لازم به ذکر است که منشا رسانندگی الکتریکی در لایه‌های اکسید روی ناشی از وجود نقائص بلوری (تهی جاهای اکسیژن) در این ماده است که موجب تشکیل ترازهایی در نزدیکی لبه‌ی نوار رسانش به صورت دنباله نواری در داخل گاف نواری ماده می‌گردد [۲۲].



شکل ۴-۱۲: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی

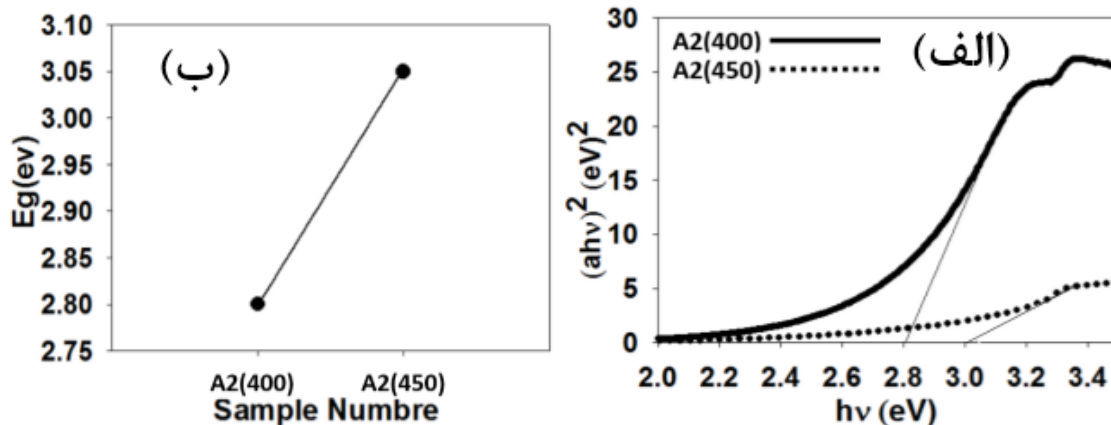
### خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۳ طیف‌های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. باتوجه به نمودارهای عبور و جذب و بازتاب نمونه A<sub>2</sub>(450) از بیشترین میزان عبور و کمترین میزان جذب اپتیکی در ناحیه پرتوهای فرابنفش (طول موج‌های کوچکتر از ۴۰۰ nm) در مقایسه با نمونه‌ی A<sub>2</sub>(400) برخوردار می‌باشد. علاوه بر این، چنانچه از طیف جذب لایه‌ها پیداست در هر دو نمونه در موقعیت لبه جذب (طول موج حدود ۴۰۰ nm) جذب اکسیتونی به وضوح قابل مشاهده است به طوری که این فرایند بترتیب در نمونه‌ی A<sub>2</sub>(400) قوی‌تر از جذب اکسیتونی در نمونه‌ی A<sub>2</sub>(450) می‌باشد.



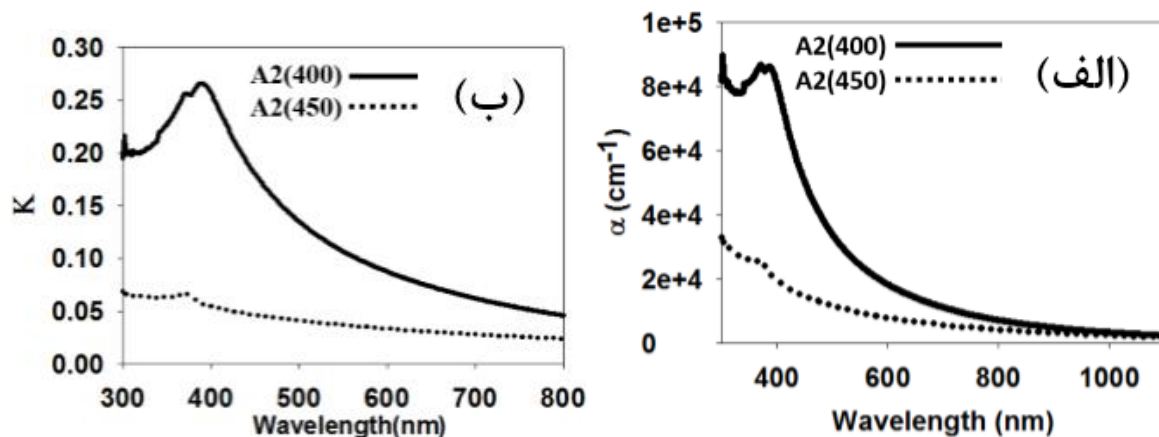
شکل ۴-۱۳: طیف‌های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب اپتیکی در نمونه‌های A<sub>2</sub>(400) و A<sub>2</sub>(450).

با استفاده از داده‌های مربوط به طیف جذب (a) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم ( $E_g$ ) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک (معادله ۲-۹) و رسم منحنی  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و برون‌یابی داده‌ها در گستره انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای  $a = 0$  تعیین کرد (شکل ۴-۱۴ (a)). نحوه تغییرات گاف نواری نمونه‌ها در شکل ۴-۱۴ (b) نشان داده شده است. تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از میزان ناراستی‌های بلوری در ساختارهای بلوری این ماده که منجر به ایجاد دنباله نواری در ساختار نواری این ماده می‌گردد باشد [۲۳]. در این مورد نمونه A<sub>2</sub>(450) با کمترین تراکم دررفتگی بلوری (جدول ۴-۱۰) از بزرگترین گاف نواری (۳/۰۵ eV) برخوردار است.



شکل ۴-۱۴: (a) تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون ها و (b) نمودار تغییرات گاف نواری در نمونه‌های A<sub>2</sub>(400) و A<sub>2</sub>(450).

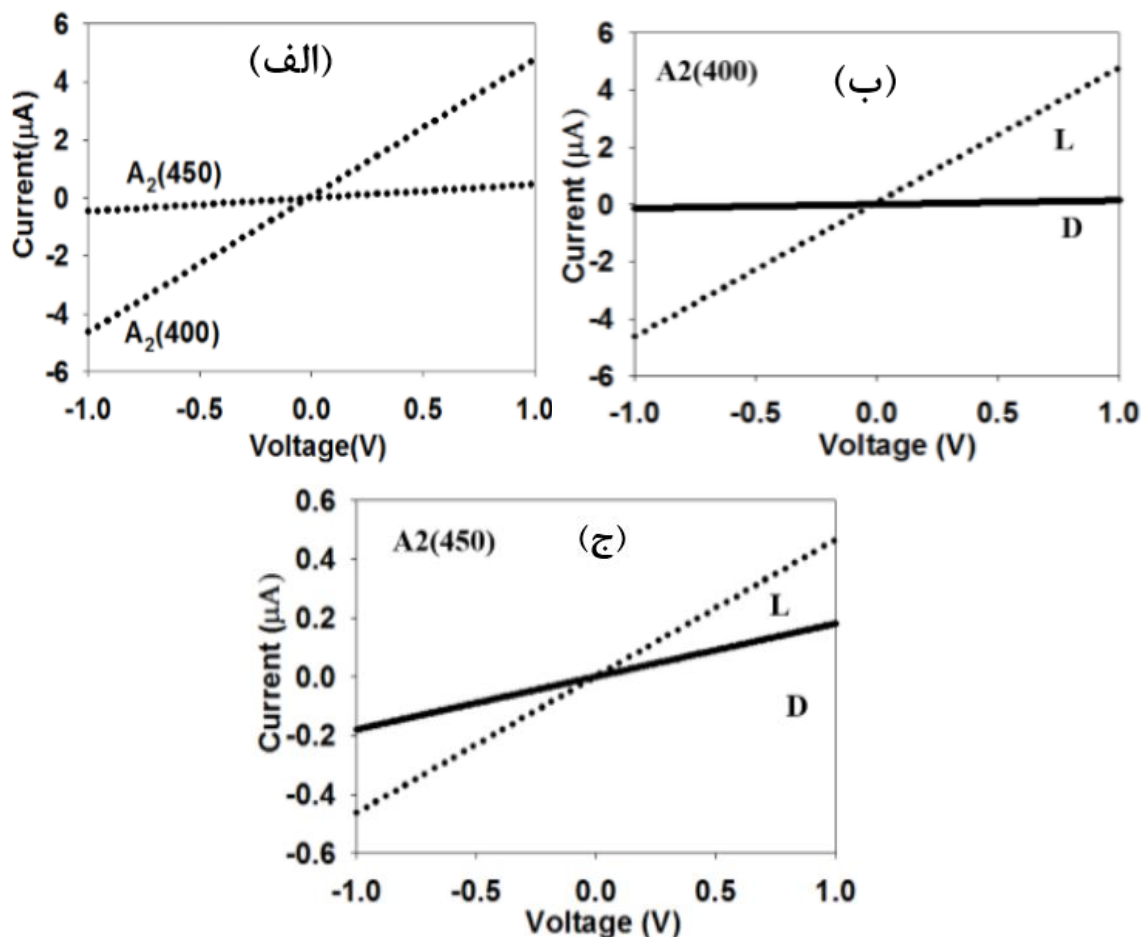
شکل ۴-۱۵ تغییرات ضریب جذب (معادله ۲-۳-۷) و ضریب خاموشی (معادله ۲-۸) نمونه‌ها نشان داده شده‌اند. با توجه به این نتایج به دلیل برهمکنش قوی بین الکترون‌های ظرفیت و فوتون‌های فرودی در لبه جذب (جذب اکسیتونی)، با کاهش دمای بازپخت از ۴۵۰ به ۴۰۰ °C، در ناحیه فرابنفش ضریب جذب و ضریب خاموشی افزایش یافته است علت این امر می‌تواند ناشی از کاهش نواقص نقطه‌ای شبکه بلوری وابسته به تهی‌جا‌های اکسیژن در نمونه‌ها باشد [۲۴].



شکل ۴-۱۵: (a) ضریب جذب , (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی.

## اثر فوتورسانایی

برای بررسی رفتار نمونه‌های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی و اپتو الکترونیکی، نمونه‌ها تحت تابش نور UV با طول موج ۳۶۸ nm قرار گرفتند در حالی که به دو سر آنها الکترودهای طلا به صورت شانه‌ای با ولتاژ ۱ V اعمال شده است. شکل ۴-۱۶ در نمودار I-V نمونه‌ها را قبل و بعد از نورتابی نشان می‌دهد. چنانچه پیداست مقاومت الکتریکی لایه‌ها تحت تابش UV کاهش پیدا کرده است (جدول ۴-۱۱). نتایج بدست آمده بیانگر آن است که بعد از تابش نور UV و جذب آن توسط نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به دلیل تولید زوج الکترون - حفره‌ها، کاهش یافته است [۲۵].



شکل ۴-۱۶: (a) نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c) مقایسه مشخصه I-V در شرایط

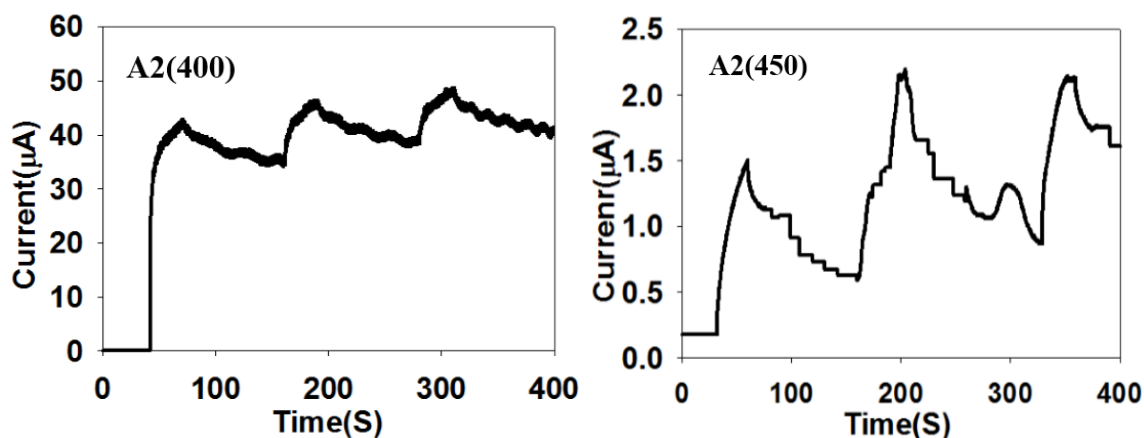
تاریکی (D) و نورتابی (L).



جدول ۴-۱۱ : مقاومت‌های نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی.

نمونه	$R_D$ ( $M\Omega$ )	$R_L$ ( $M\Omega$ )
A <sub>2</sub> (400)	۷/۶۹	۰/۲۱
A <sub>2</sub> (450)	۵/۵۵	۲/۱۷

شکل ۴-۱۷ تغییرات جریان-زمان I-t را نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در ولتاژ ۱ V پس از ۳۰s تحت تابش نور به مدت ۲ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه‌ها به حالت پایدار برسند. سپس این دوره‌ی نورتابی و خاموشی را سه بار تکرار کرده‌ایم. بعد از نورتابی و جذب نور، حامل‌های بار در لایه‌ها ایجاد شده و با جمع‌آوری آنها در پایانه‌های خروجی شاهد عبور جریان نوری (I<sub>P</sub>) هستیم. چنانچه ملاحظه می‌شود، نمونه‌ها در برابر تابش نور از خود حساسیت نشان داده و پس از خاموش شدن منبع نور با گذشت زمان جریان نوری به تدریج تنزل پیدا کرده است. علت این امر می‌تواند ناشی از بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده پس از قطع تابش، باشد [۲۶].



شکل ۴-۱۷ : پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱V

جدول ۴-۱۲ نتایج وابسته به حساسیت نوری (S) (معادله ۲-۱۲) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مقادیر جریان نوری ( $I_p$ ) (معادله ۲-۱۱) برای نمونه‌های  $A_2(400)$  و  $A_2(450)$  به ترتیب برابر  $47/87$  و  $1/33 \mu A$  است.

جدول ۴-۱۲: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش.

نمونه	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_L$ ( $\mu A$ )	$S=(I_p/I_D)$
$A_2(400)$	۰/۱۳	۴۸	۳۶۸/۲۳
$A_2(450)$	۰/۱۸	۱/۵۱	۷/۳۸

نتایج نشانگر آن است که نمونه‌ی  $A_2(400)$  از حساسیت نوری بیشتری نسبت به نمونه  $A_2(450)$  برخوردار است. علت آن می‌تواند ناشی از آن باشد که نمونه‌ی  $A_2(400)$  بیشترین مقاومت الکتریکی و ضریب جذب در ناحیه فرابنفش را داراست، ضریب جذب بالا باعث جذب بیشتر فوتون‌ها و تولید الکترون-حفره‌ها شده و در پی آن حساسیت نوری افزایش می‌یابد.

## نتیجه‌گیری

آرایه‌های نانو سیم ZnO بر روی زیرلایه شیشه به صورت دو مرحله‌ای بذرگذاری (۸ بار) و رسوب گذاری به روش CBD با دماهای بازپخت ۴۰۰ و ۴۵۰ °C رشد داده شدند. تصاویر FESEM نشانگر آن است که دمای بازپخت بر مورفولوژی سطح تاثیر گذاشته است و تصاویر مربوطه حاکی از تشکیل نانو سیم‌های اکسید روی می‌باشد. الگوهای پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها نیز تشکیل فاز بس بلوری شش گوشه را در این نمونه‌ها تایید می‌کنند. در لایه‌های سنتز شده، نتایج به دست آمده از تغییرات جریان-ولتاژ بیانگر آن است که نمونه  $A_2(400)$  بیشترین میزان مقاومت الکتریکی و نمونه  $A_2(450)$  دارای کمترین مقاومت الکتریکی می‌باشد که ناشی از وجود نقائص بلوری (تهی جاهای اکسیژن) در این ماده است. نمونه‌ها همچنین در معرض

تابش نور UV قرار گرفتند. نتایج بدست آمده بیانگر این است که مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به دلیل جذب فوتون‌های نوری و تولید زوج الکترون - حفره‌ها در ماده کاهش یافته است. در بررسی خواص نورتایی نمونه‌های مورد بررسی دریافتیم که، نمونه ی  $A_2(400)$  از حساسیت نوری بیشتری برخوردار است.

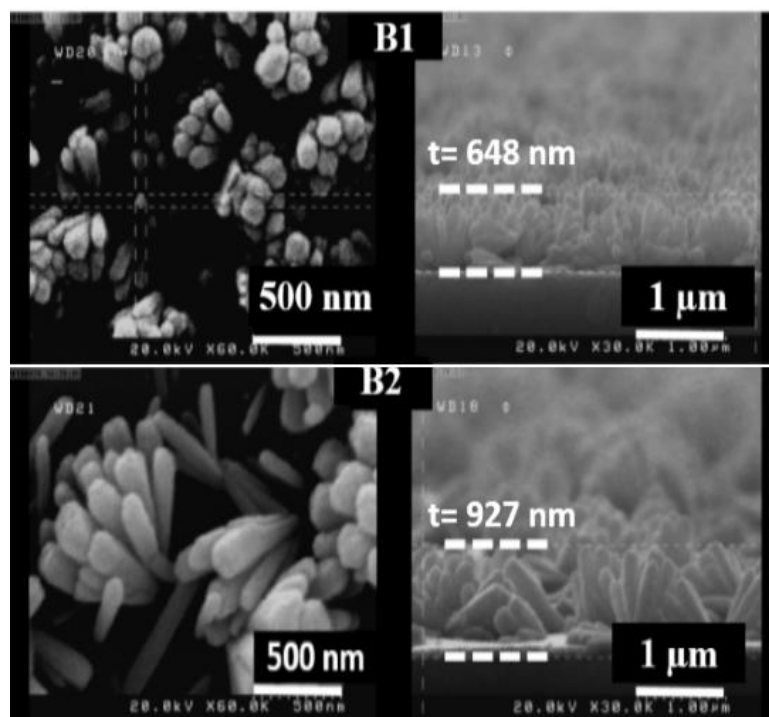
## ۲-۳-۴ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش

### CBD با زیرلایه ۷ بار بذرگذاری شده

باتوجه به توضیحات فصل ۳، در این قسمت نمونه‌ها در مرحله بذرگذاری از محلول استات روی دو آب (با غلظت  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  با غلظت ۸ mM در ۵۰ ml اتانول خالص استفاده شد و تعداد دفعات بذرگذاری ۷ بار اختیار گردید. نمونه‌ها در مرحله نهایی در داخل کوره‌ای در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ °C (به ترتیب نمونه‌های  $B_1$  و  $B_2$ ) به مدت ۱ h قرار گرفتند.

### مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه‌ها در مقیاس ۵۰۰ nm و ۱  $\mu m$  در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر FESEM کاملاً مشهود است که دمای بازپخت زیرلایه‌ها بر مورفولوژی نانوسیم‌های ZnO تاثیر داشته است. نانوسیم‌های رشد یافته با جهت‌گیری‌های مختلف نسبت به راستای قائم تشکیل شده اند. علاوه بر این، چنانچه پیداست با مقایسه نمونه‌ها با هم، نمونه ی  $B_1$  از تراکم و فشردگی بیشتری در محل فصل مشترک با زیرلایه برخوردار است .



شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانوسیم‌های ZnO رشد یافته.

این تصاویر حاکی از آن است که ضخامت و قطر متوسط نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> با افزایش دمای بازپخت لایه رو به افزایش است. در جدول ۴-۱۳ قطر متوسط و ضخامت لایه‌های مورد نظر ارائه شده‌اند.

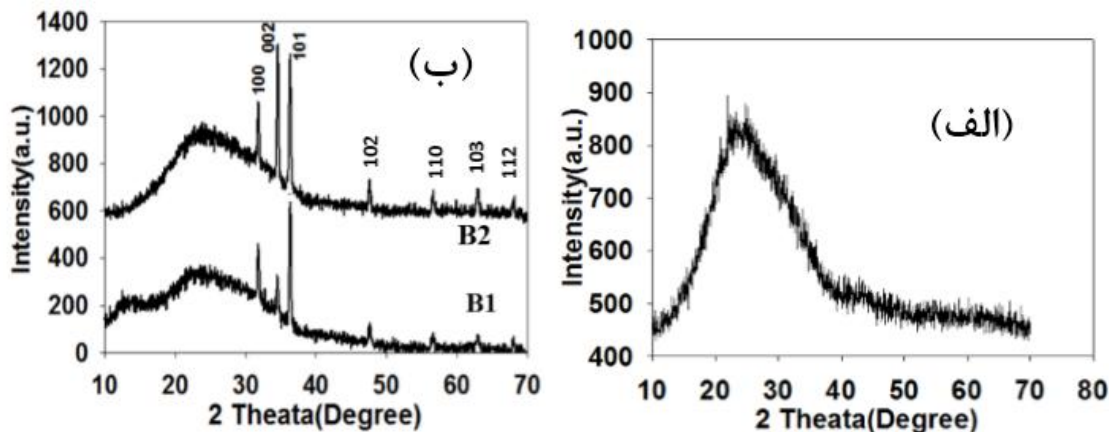
جدول ۴-۱۳: ضخامت و اندازه دانه نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub>.

نمونه	ضخامت لایه (t) (nm)	قطر متوسط (nm)
B <sub>1</sub>	۶۴۸	۱۴۶
B <sub>2</sub>	۹۲۷	۱۸۹

## ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۱۹ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها در گستره ۲۰° تا ۷۰° نشان می‌دهد. شکل ۴-۱۹ (a) الگوی پراش زیرلایه را نشان می‌دهد. همانطور که پیداست زیرلایه بزرگداری شده دارای ساختار آمورف است. شکل ۴-۱۹ (b) الگوهای پراش نمونه‌های سنتز شده متشکل از نانو سیم‌های ZnO را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست

هر دو نمونه دارای ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه بوده به طوری که نمونه B<sub>1</sub> دارای جهت گیری ترجیحی (۱۰۱) و نمونه B<sub>2</sub> دارای جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) می باشد.



شکل ۴-۱۹: شکل ۴۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD): (a) زیر لایه ۷ بار دانه دار شده و (b) نانو سیم های ZnO رشد یافته را نشان می دهد.

ثابت های شبکه بلوری (a و c) و فاصله ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند (جدول ۴-۱۴). بیشترین مقدار ثابت های شبکه a و c و فاصله صفحات (d) مربوط به نمونه ی B<sub>2</sub> است که به ترتیب برابر ۳/۱۷۶ و ۵/۱۸۶ Å و ۲/۵۹۳ Å می باشند. مقادیر مربوط به ثابت های شبکه a و c به ترتیب برابر ۳/۲۴۹ و ۵/۲۰۶ Å با شماره کارت استاندارد (JCPDS- ۰۴-۰۸۳۱) مطابقت دارند [۲۱].

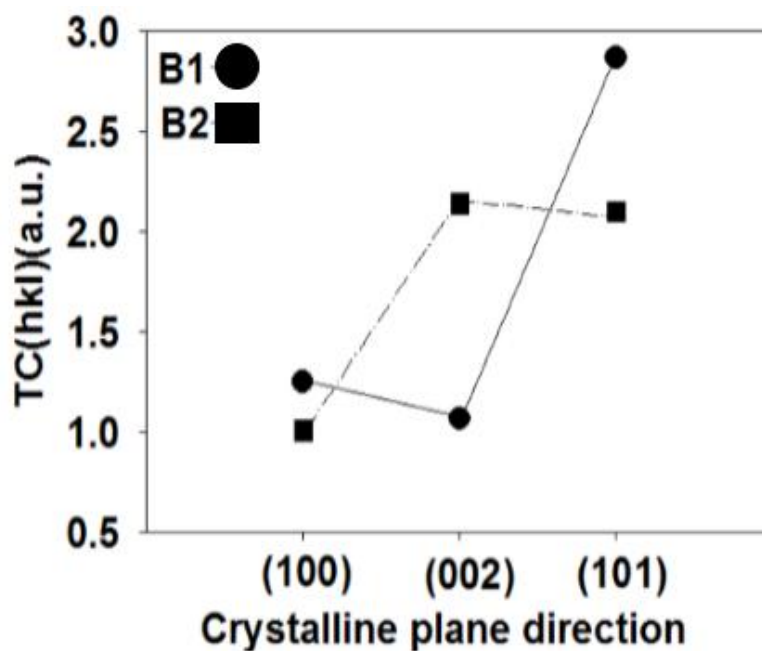
جدول ۴-۱۴: بررسی ثابت های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله های (۱۰۱) و (۰۰۲).

نمونه	(hkl)	d (Å)	a (Å)	c (Å)
B <sub>1</sub>	(۱۰۱)	۲/۴۶۹	۳/۲۲۸	۵/۲۷۱
B <sub>2</sub>	(۰۰۲)	۲/۵۹۳	۳/۱۷۶	۵/۱۸۶
B <sub>2</sub>	(۱۰۱)	۲/۴۷۰	۳/۲۲۹	۵/۲۷۳

در اینجا ضریب بافت سه قله پراش  $(100)$ ،  $(002)$  و  $(101)$  به کمک معادله  $(2-6)$  برای نمونه‌های مورد بحث محاسبه شده (جدول ۴-۱۵) و تغییرات آن در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. برای نمونه‌ی  $B_1$  مقدار ضریب بافت در راستای  $(101)$  و برای نمونه‌ی  $B_2$  مقدار ضریب در راستای  $(002)$  بیشینه است. دلیلی بر این است که جهت‌گیری  $(101)$  جهت ارجح در نمونه‌ی  $B_1$  و جهت‌گیری  $(002)$  جهت ارجح در نمونه‌ی  $B_2$  می‌باشد.

جدول ۴-۱۵: ضرایب بافت  $TC(hkl)$  محاسبه شده به ازای قله‌های وابسته.

نمونه	$TC_{(100)}$	$TC_{(002)}$	$TC_{(101)}$
$B_1$	۱/۲۵	۱/۰۷	۲/۸۷
$B_2$	۱/۰۱	۲/۱۴	۲/۱۰



شکل ۴-۲۰: ضریب بافت  $TC(hkl)$  نانو سیم‌های رشد یافته.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی میانگین ابعاد بلورکها (D) با استفاده از فرمول دبای-شرر (معادله ۲-۲) و همچنین تراکم دررفتگی‌ها ( $\delta$ ) از رابطه (۳-۲) و کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) از رابطه (۴-۲) در جهتگیری مورد نظر می‌پردازیم. همانطور که در جدول ۴-۱۶ مشاهده می‌شود نمونه‌ی B<sub>2</sub> دارای بیشترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری می‌باشد. این نتایج گویای آن است که نمونه‌ی B<sub>2</sub> به دلیل دارا بودن میانگین ابعاد بلورکی بیشینه و همچنین تراکم دررفتگی و کرنش‌های بلوری کمینه از کیفیت بلوری مناسب تری در مقایسه با نمونه B<sub>1</sub> برخوردار می‌باشد.

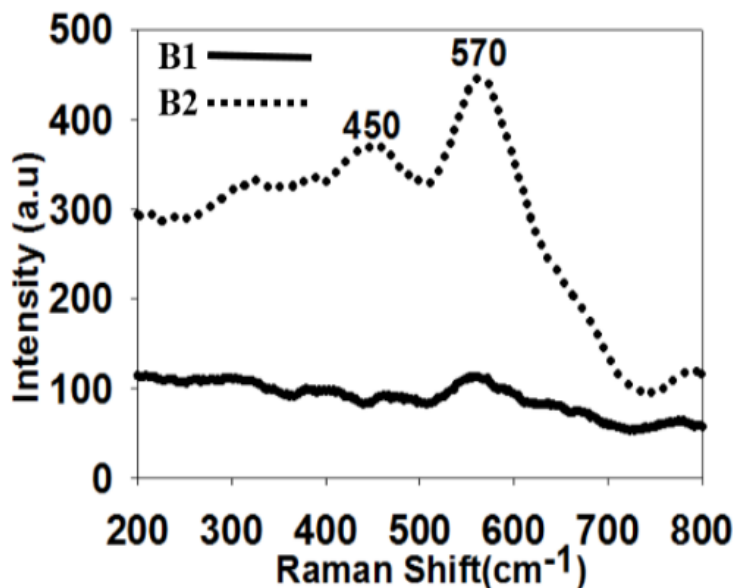
جدول ۴-۱۶: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۱) و (۰۰۲).

نمونه	(hkl)	D (nm)	$\delta$ ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )
B <sub>1</sub>	(۱۰۱)	۲۸/۳۵	۱/۲۴۳	۱/۷۴۱
B <sub>2</sub>	(۰۰۲)	۳۱/۴۱	۱/۰۱۳	۱/۶۵۱
B <sub>2</sub>	(۱۰۱)	۲۶/۸۱	۱/۳۹۱	۱/۸۴۳
B <sub>2</sub>	میانگین	۲۹/۱۱	۱/۲۰۲	۱/۷۴۷

## طیف رامان

شکل ۴-۲۱ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده را در محدوده‌ی ۲۰۰ تا  $800 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. قله‌های موجود در طیف رامان حاکی از مدهای ارتعاشی پیوندهای اتم‌های تشکیل دهنده در نمونه‌های ZnO سنتز شده است. قله‌های واقع شده در  $450$  و  $570 \text{ cm}^{-1}$  وابسته به مد ارتعاشی کششی Zn-O می‌باشد [۲۷, ۲۸].

وجود این قله‌ها بیانگر تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی می‌باشد. طبق الگوی رامان، نمونه‌ی B<sub>2</sub> دارای قله‌هایی با شدت بیشتر می‌باشد که حاکی از کیفیت بلورینگی این نمونه است.

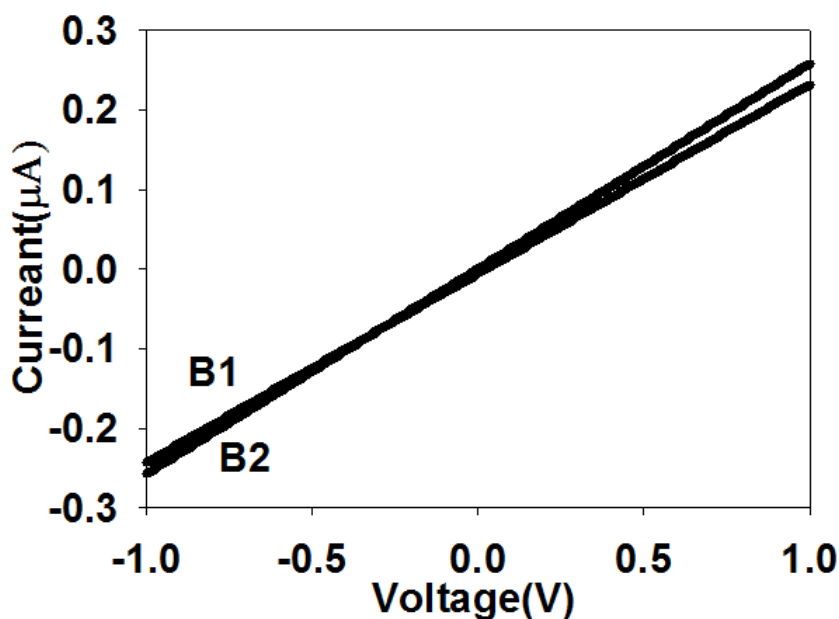


شکل ۴-۲۱: طیف رامان نمونه‌های اکسید روی.

## خواص الکتریکی

شکل‌های ۴-۲۲ نتایج مربوط به تغییرات جریان-ولتاژ (I-V) در گستره  $\pm 1$  V در شرایط تاریکی نمونه‌های رشد داده شده که توسط ماسک شانه‌ای اتصال فلزی گذاشته شده است را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> در تاریکی در حدود  $4/16$  و  $3/84$  M $\Omega$  است. این نتایج بیانگر آن است که نمونه B<sub>2</sub> دارای بیشترین میزان رسانندگی الکتریکی می‌باشد. لازم به ذکر است که منشأ رسانندگی الکتریکی در لایه‌های اکسید روی ناشی از وجود نقائص بلوری (دررفتگی‌ها و تهی‌جا‌های اکسیژن) در این ماده است که موجب تشکیل ترازهایی در نزدیکی لبه‌ی نوار رسانش به صورت دنباله نوازی در داخل گاف نوازی ماده می‌گردد [۲۲].

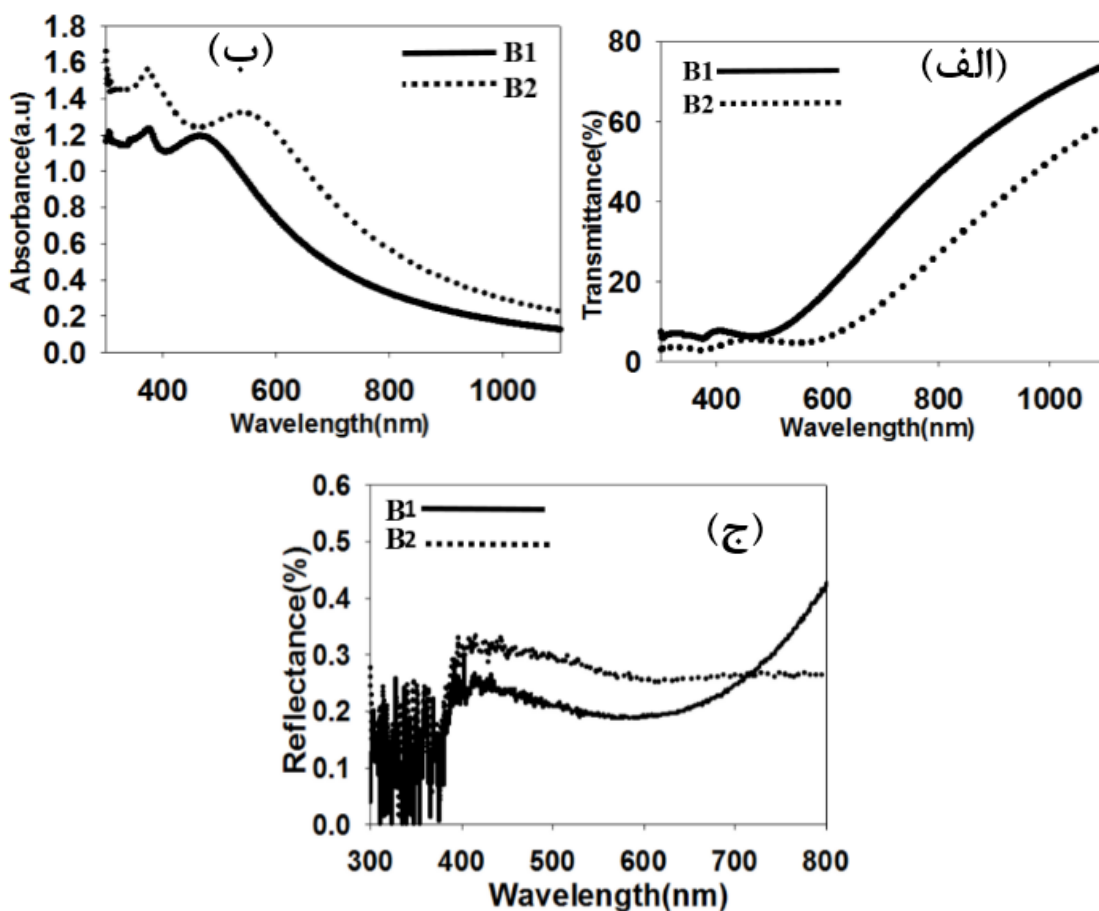




شکل ۴-۲۲: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی

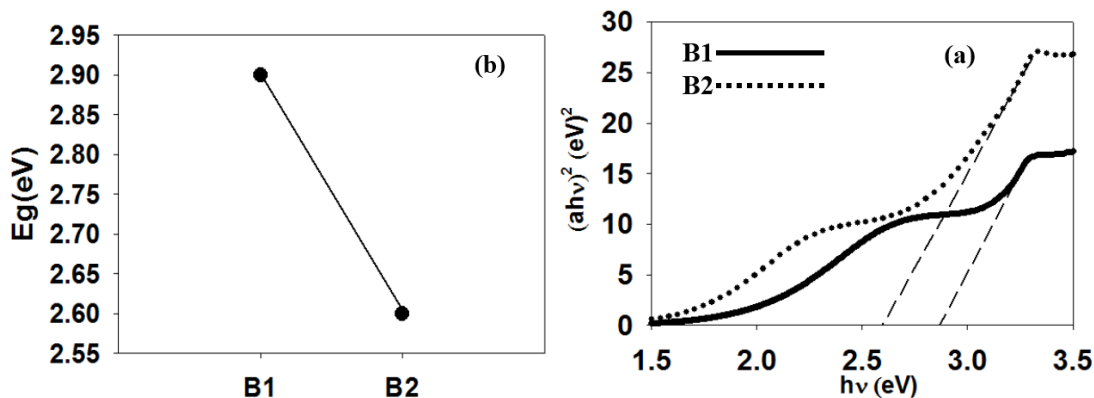
## خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۳ طیف‌های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به ضخامت لایه‌ها چنانچه انتظار می‌رود نمونه B<sub>1</sub> از بیشترین میزان عبور و کمترین میزان جذب اپتیکی در ناحیه مرئی و فروسرخ (طول موج‌های بزرگتر از ۴۰۰ nm) در مقایسه با نمونه‌ی B<sub>2</sub> برخوردار می‌باشد. علاوه بر این، چنانچه از طیف جذب لایه‌ها پیداست در هر دو نمونه در موقعیت طول موج حدود ۴۰۰ nm جذب اکسی‌تونی به وضوح قابل مشاهده است.



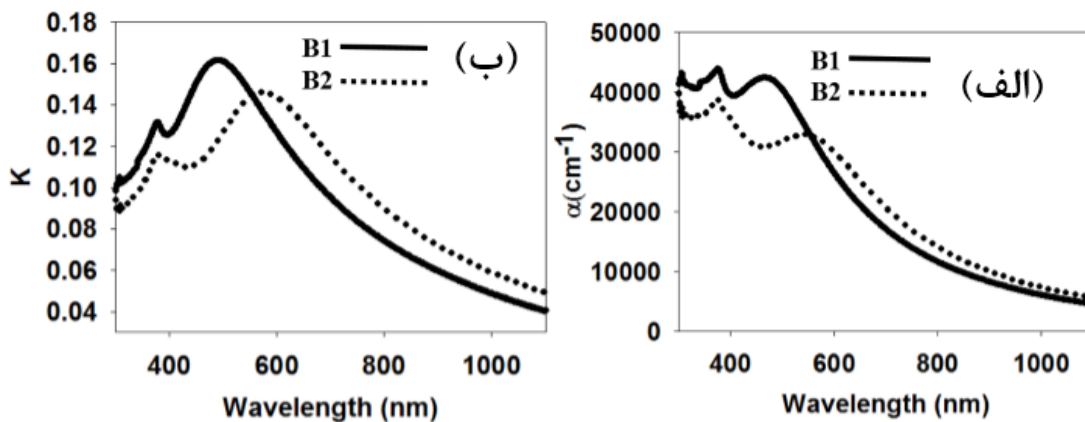
شکل ۴-۲۳: طیف‌های (a) عبور و (b) جذب و (c) بازتاب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی.

با استفاده از داده‌های مربوط به طیف جذب (a) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم ( $E_g$ ) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک (معادله ۲-۳۹) و رسم منحنی  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و برون‌یابی داده‌ها در گستره انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای  $a = 0$  تعیین کرد. گاف نواری محاسبه شده در شکل‌های ۴-۲۴ نشان داده شده است. تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از میزان ناراستی‌های بلوری (دررفتگی‌ها و تهی‌جا‌های اکسیژن) در ساختارهای بلوری این ماده که منجر به ایجاد دنباله نواری در ساختار نواری این ماده می‌گردد باشد [۲۳]. در این مورد نمونه B1 بزرگترین گاف نواری ( $2/91\text{eV}$ ) را دارد.



شکل ۴-۲۴: (a) تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و (b) تغییرات گاف نواری نمونه‌های B1 و B2.

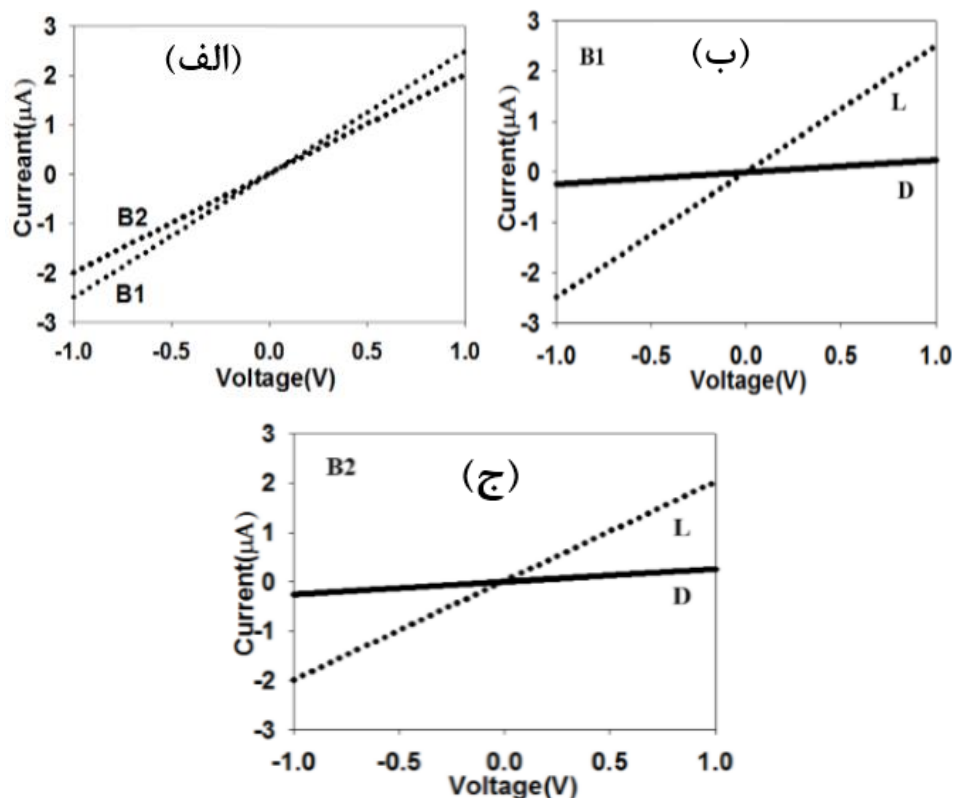
شکل ۴-۲۵ تغییرات ضریب جذب و ضریب خاموشی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۴-۲۵ (a) به دلیل برهمکنش قوی بین الکترون‌های رسانش و فوتون‌های فرودی در لبه جذب، در ناحیه فرابنفش ضریب جذب افزایش یافته و در طول موج‌های بالاتر ضریب جذب کاهش یافته است. همانطور که مشاهده می‌شود در ناحیه فرابنفش ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) ضریب جذب و ضریب خاموشی نمونه B1 بیشتر از نمونه B2 است. علت این امر می‌تواند عمدتاً ناشی از کاهش میزان ناراستی‌های بلوری (تهی جاهای اکسیژن) در ساختارهای بلوری این ماده باشد [۲۴].



شکل ۴-۲۵: (a) ضریب جذب , (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی.

## اثر فوتورسانایی

برای بررسی رفتار نمونه‌های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی و اپتوالکترونیکی، نمونه‌ها تحت تابش نور UV با طول موج ۳۶۸ nm قرار داده در حالی که به دو سر آنها الکترودهای طلا به صورت شانه‌ای با ولتاژ ۱ V اعمال شده است قرار گرفتند. شکل ۴-۲۶ تغییرات حاصل شده در نمودار I-V نمونه‌ها را قبل و بعد از نورتابی نشان می‌دهد. چنانچه پیداست مقاومت الکتریکی لایه‌ها تحت تابش UV کاهش پیدا کرده است (جدول ۴-۱۷) با توجه به این نتایج مقاومت الکتریکی نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> بعد از نورتابی به ترتیب عبارتند از: ۰/۴۰ و ۰/۵۲ MΩ. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که بعد از تابش نور UV و جذب آن توسط نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به دلیل تولید زوج الکترون - حفره‌ها، کاهش یافته است و از این رو رسانندگی الکتریکی افزایش یافته است [۲۵].



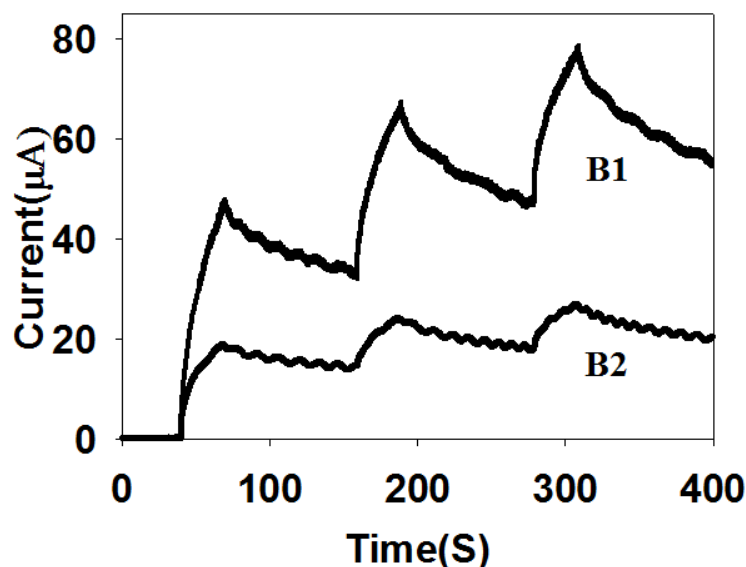
شکل ۴-۲۶: (a) نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c) مقایسه مشخصه I-V در شرایط

تاریکی (D) و نورتابی (L).

جدول ۴-۱۷: مقاومت‌های الکتریکی نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی.

نمونه	$R_D$ ( $M\Omega$ )	$R_L$ ( $M\Omega$ )
B <sub>1</sub>	۴/۱۶	۰/۴۰
B <sub>2</sub>	۳/۸۴	۰/۵۲

شکل ۴-۲۷ تغییرات جریان-زمان I-t را نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در ولتاژ ۱ V پس از ۳۰s تحت تابش نور به مدت ۲ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه‌ها به حالت پایدار برسند. سپس این دوره‌ی نورتابی و خاموشی را سه بار تکرار کرده‌ایم. بعد از نورتابی و جذب نور، حامل‌های بار در لایه‌ها ایجاد شده و با جمع آوری آنها در پایانه‌های خروجی شاهد عبور جریان نوری (I<sub>p</sub>) هستیم. چنانچه ملاحظه می‌شود، همه‌ی نمونه‌ها در برابر تابش نور از خود حساسیت نشان داده، و پس از خاموش شدن منبع نور با گذشت زمان جریان نوری به تدریج تنزل پیدا کرده است. علت این امر می‌تواند ناشی از بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده پس از قطع تابش باشد [۲۶].



شکل ۴-۲۷: پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱V.

جدول ۱۸-۴ مقادیر وابسته به جریان نوری ( $I_p$ ) و حساسیت نوری (S) نمونه‌ها ارائه گردیده است. مقادیر جریان نوری ( $I_p$ ) (معادله ۲-۱۱) برای نمونه‌های  $B_1$  و  $B_2$  به ترتیب برابر  $47/87$  و  $1/33 \mu A$  است.

جدول ۱۸-۴: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش.

نمونه	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_L$ ( $\mu A$ )	$S=(I_p/I_D)$
$B_1$	۰/۲۴	۴۸/۲۹	۲۰۰
$B_2$	۰/۲۶	۱۹	۷۲

نتایج بدست آمده نشانگر آن است که نمونه  $B_1$  دارای حساسیت نوری بیشتری نسبت به نمونه  $B_2$  است. علت آن می‌تواند ناشی از آن باشد که نمونه  $B_1$  از بیشترین مقاومت الکتریکی و نیز ضریب جذب برخوردار است، ضریب جذب بالا باعث جذب بیشتر فوتون‌ها و تولید الکترون-حفره‌ها شده و در پی آن حساسیت نوری افزایش می‌یابد.

## نتیجه گیری

نانوسیم‌های اکسید روی به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی در دماهای  $400$  و  $450^\circ C$  طی  $7$  بار بذرگذاری بر روی زیرلایه شیشه سنتز شدند. تصاویر FESEM نشانگر آن است که با افزایش دمای بازپخت، ضخامت آنها از  $648 \text{ nm}$  به  $927 \text{ nm}$  افزایش یافته است. الگوی پرتو ایکس و همچنین طیف رامان نمونه‌ها نشانگر تشکیل فاز بس بلوری شش گوشه در نانوسیم‌های اکسید روی سنتز شده است. در لایه‌های سنتز شده، نتایج به دست آمده از تغییرات جریان-ولتاژ بیانگر آن است که نمونه  $B_1$  بیشترین میزان مقاومت الکتریکی و نمونه  $B_2$  دارای کمترین میزان مقاومت الکتریکی می‌باشد که ناشی از وجود نقائص بلوری (تهی جاهای اکسیژن) در این ماده است. تحلیل داده‌های اپتیکی حاکی از تغییرات گاف نواری نمونه‌ها در گستره  $2/60$  تا  $2/91 \text{ eV}$  بر اثر تشکیل دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری در نمونه‌ها می‌باشد. نمونه‌ها

همچنین در معرض تابش نور UV قرار گرفتند. نتایج بدست آمده بیانگر این است که مقاومت الکتریکی نمونه ها به دلیل جذب فوتون های نوری و تولید زوج الکترون - حفره ها در ماده کاهش یافته است. در بررسی خواص نورتابی در مشخصه I-t معلوم شد که نمونه ی B<sub>1</sub> از حساسیت نوری بیشتری برخوردار است.

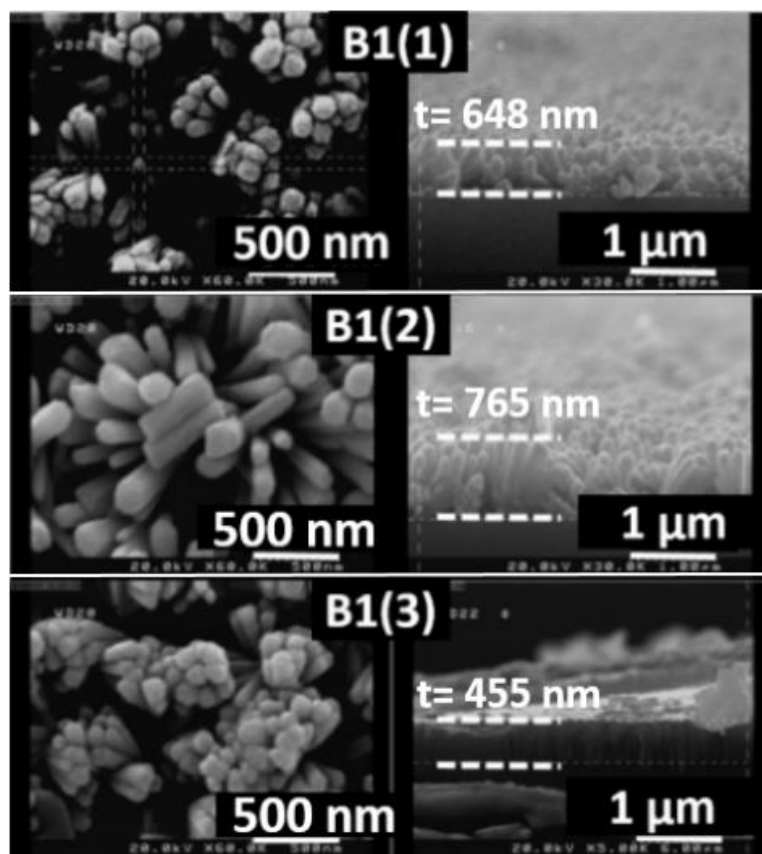
#### ۴-۴ بررسی تاثیر مدت زمان بازیخت بر لایه های نازک اکسید روی به روش CBD با

##### زیر لایه ۷ بار دانه گذاری شده

باتوجه به توضیحات فصل ۳ در این قسمت نمونه ها در مرحله بذر گذاری از محلول استات روی دو آب به  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  با غلظت ۸ mM در ۵۰ ml اتانول خالص استفاده شد و تعداد دفعات بذر گذاری ۷ بار اختیار گردید. نمونه ها در مرحله نهایی در داخل کوره ای در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۱ و ۲ و ۳ h به ترتیب نمونه های B<sub>1</sub>(1) و B<sub>1</sub>(2) و B<sub>1</sub>(3) ، قرار گرفتند.

##### مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ روبشی (FESEM) نمونه ها در مقیاس ۵۰۰ nm و ۱  $\mu\text{m}$  در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر FESEM کاملاً مشهود است که زمان بازیخت لایه ها بر مورفولوژی نانو سیم های ZnO تاثیر داشته است. چنانچه پیداست با مقایسه نمونه ها ملاحظه می شود که ، نمونه B<sub>1</sub>(3) از تراکم و فشردگی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها در محل فصل مشترک با زیر لایه برخوردار است.



شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM از دید بالا و همچنین مقطع عرضی آرایه‌های نانو سیم‌های ZnO رشد یافته.

قطر متوسط نانو سیم‌ها و ضخامت لایه‌های مورد نظر در جدول ۴-۱۹ ارائه شده‌اند. این نتایج حاکی از آن است که نمونه B<sub>1</sub>(3) از نانوسیم‌هایی با قطر کوچکتری (۱۰۲ nm) برخوردار است.

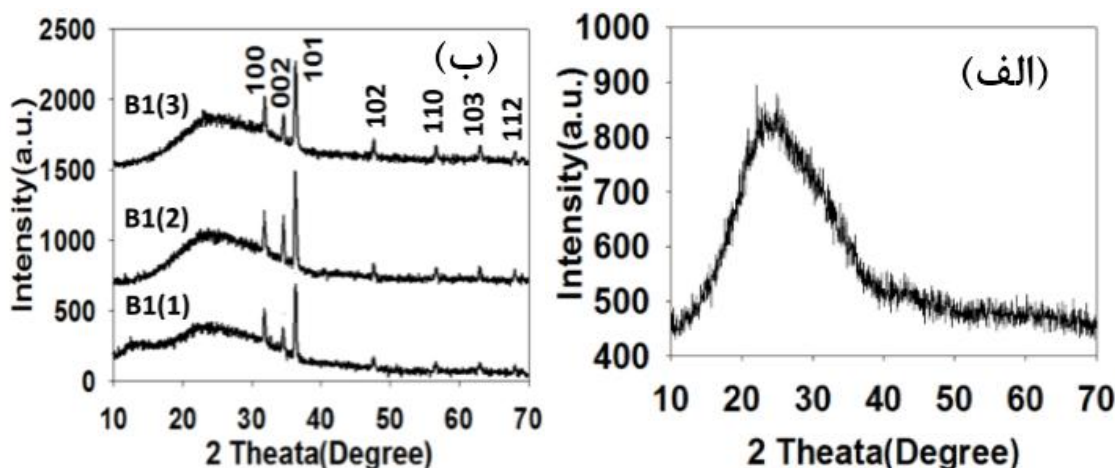
جدول ۴-۱۹: بررسی ضخامت و اندازه دانه نمونه‌های مورد نظر.

نمونه	ضخامت لایه (t) (nm)	قطر متوسط (nm)
B <sub>1</sub> (1)	۶۴۸	۱۴۶
B <sub>1</sub> (2)	۷۶۵	۱۷۹
B <sub>1</sub> (3)	۴۵۵	۱۰۲



## ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۲۹ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها در گستره ۱۰ تا ۷۰° نشان می‌دهد. شکل ۴-۲۹ (a) الگوی پراش زیرلایه با ۷ بار بذرگذاری شده را نشان می‌دهد. همانطور که پیداست زیرلایه بذرگذاری شده دارای ساختاری آمورف است. شکل ۴-۲۹ (b) الگوهای پراش نمونه‌های سنتز شده متشکل از نانو سیم‌های ZnO را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست هر سه نمونه دارای ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه بوده به طوری که هر سه نمونه دارای جهت‌گیری ترجیحی (۱۰۱) می‌باشند. موقعیت زوایای پراش وابسته به این قله و نیز سایر قله‌ها با دیگر گزارشات مطابقت دارد [۱۹، ۲۰].



شکل ۴-۲۹ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD): (a) زیر لایه دانه‌دار شده (b) نانو سیم‌های ZnO رشد یافته را نشان می‌دهد.

ثابت‌های شبکه بلوری (a و c) (رابطه ۲-۵) و فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه (۱-۲) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده‌اند. بیشترین مقدار ثابت‌های شبکه a و c و فاصله صفحات (d) مربوط به نمونه‌ی B<sub>1</sub>(2) است که به ترتیب برابر ۳/۲۲۸۹ و ۵/۲۷۲ و ۲/۴۷۰ Å می‌باشند. کمترین مقدار ثابت‌های شبکه a و c و فاصله صفحات (d) مربوط به نمونه‌ی B<sub>1</sub>(3) است که به ترتیب برابر ۳/۲۲۶ و ۵/۲۶۸ و ۲/۴۶۸ Å می‌باشند. مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه a و c به ترتیب برابر ۳/۲۴۹ و ۲/۴۶۸ Å می‌باشند.

۵/۲۰۶ با شماره کارت استاندارد (JCPDS- ۰۴-۰۸۳۱) مطابقت دارند [۲۱]. نتایج حاصل از این محاسبات به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱) در جدول ۴-۲۰ ارایه شده اند.

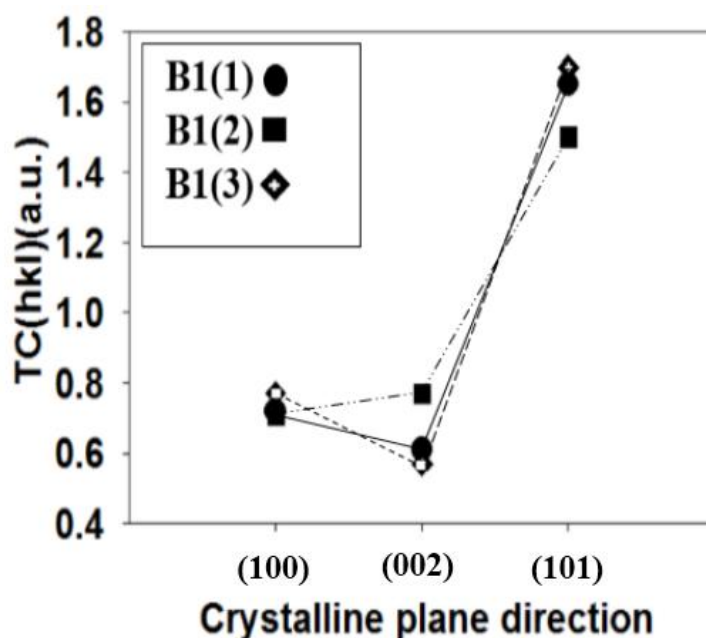
جدول ۴-۲۰: ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	d (Å)	a (Å)	c (Å)
B <sub>1</sub> (1)	۲/۴۶۹	۳/۲۲۸	۵/۲۷۱
B <sub>1</sub> (2)	۲/۴۷۰	۳/۲۲۸	۵/۲۷۲
B <sub>1</sub> (3)	۲/۴۶۸	۳/۲۲۶	۵/۲۶۸

در اینجا ضریب بافت سه قله پراش (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) برای نمونه‌های مورد بحث با استفاده از معادله (۲-۶) محاسبه شده است (جدول ۴-۲۱ و شکل ۴-۳۰). چنانچه ملاحظه می‌شود برای همه‌ی نمونه‌ها مقدار ضریب بافت در جهت‌گیری (۱۰۱) از دیگر جهت‌گیری‌ها بیشتر است که این نتیجه در تطابق با داده‌های طیف‌های پراش نمونه‌ها می‌باشد و دلیلی دیگر بر این است که صفحه (۱۰۱) جهت ارجح نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۴-۲۱: ضرایب بافت TC(hkl) محاسبه شده به ازای قله‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱).

نمونه	TC <sub>(100)</sub>	TC <sub>(002)</sub>	TC <sub>(101)</sub>
B <sub>1</sub> (1)	۱/۲۵	۱/۰۷	۲/۸۷
B <sub>1</sub> (2)	۱/۲۴	۱/۳۵	۲/۶۳
B <sub>1</sub> (3)	۱/۱۶	۰/۹۲	۲/۷۳



شکل ۴-۳۰: ضریب بافت TC(hkl) نمونه‌های مورد بررسی.

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی میانگین ابعاد بلورک‌ها (D) با استفاده از فرمول دبای-شرر (معادله ۲-۲) و همچنین تراکم دررفتگی‌ها ( $\delta$ ) از رابطه (۳-۲) و کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) از رابطه (۴-۲) در جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) استفاده کرده‌ایم. همانطور که در جدول ۴-۲۲ مشاهده می‌شود نمونه‌ی B<sub>1</sub>(1) دارای بیشترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری و نمونه‌ی B<sub>1</sub>(2) دارای کمترین ابعاد بلورکی و بیشترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری می‌باشد.

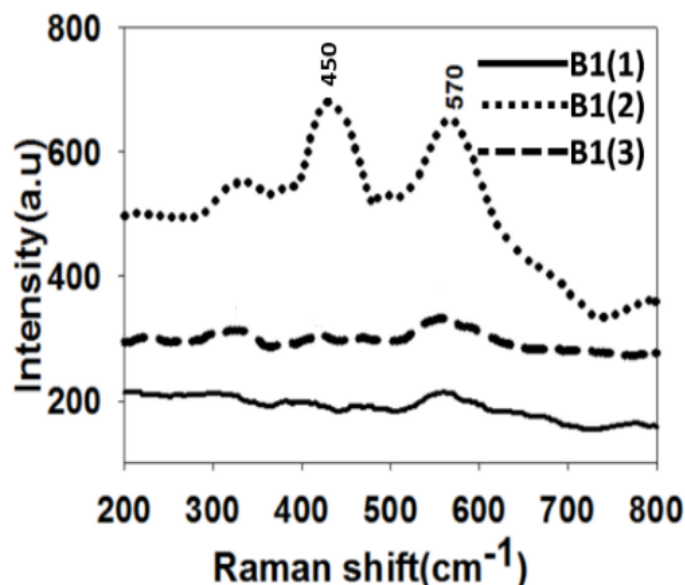
جدول ۴-۲۲: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	D (nm)	$\delta$ ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )
B <sub>1</sub> (1)	۲۸/۳۵	۱/۲۴۳	۱/۷۴۱
B <sub>1</sub> (2)	۲۷/۳۳	۱/۳۳۸	۱/۸۰۷
B <sub>1</sub> (3)	۲۷/۵۱	۱/۳۲۰	۱/۷۹۴

این نتایج گویای آن است که نمونه‌ی  $B_1(1)$  به دلیل دارا بودن میانگین ابعاد بلورکی بیشینه و همچنین تراکم دررفتگی و کرنش‌های کمینه از کیفیت بلوری مناسبی برخوردار می‌باشند.

## طیف رامان

شکل ۴-۳۱ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده را در محدوده‌ی ۲۰۰ تا  $800\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. قله‌های موجود در طیف رامان واقع در موقعیت‌های  $450\text{ cm}^{-1}$  و  $570\text{ cm}^{-1}$  وابسته به مد ارتعاشی کششی Zn-O حاکی از شکل‌گیری بلوری ZnO با ساختار شش گوشه‌ی در لایه‌های مورد بررسی می‌باشد [۲۷، ۲۸].

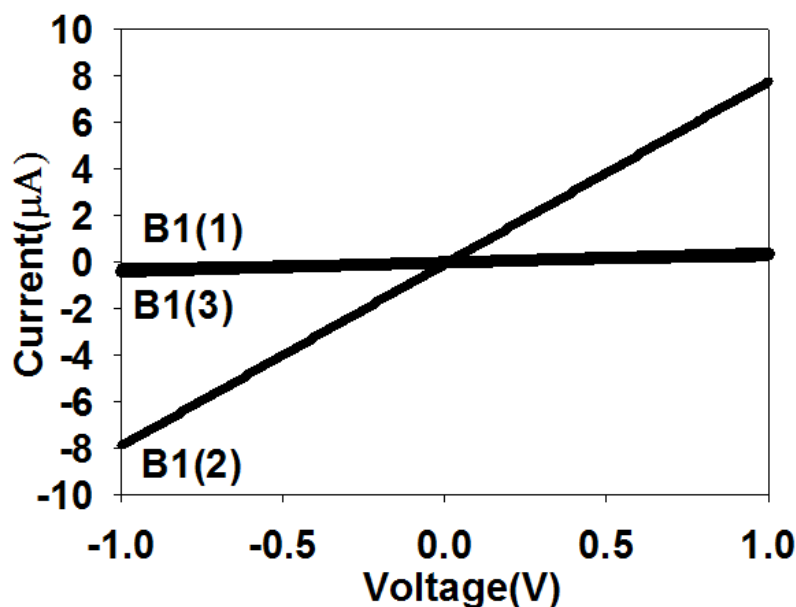


شکل ۴-۳۱: طیف رامان نمونه‌های اکسید شده.

## خواص الکتریکی

شکل‌های ۴-۳۲ نتایج مربوط به تغییرات جریان-ولتاژ در گستره  $\pm 1\text{ V}$  در شرایط تاریکی نمونه‌های رشد داده شده که توسط ماسک شانه‌ای اتصال فلزی گذاشته شده است را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی نمونه‌های  $B_1(1)$  و  $B_1(2)$  و  $B_1(3)$  در تاریکی در حدود  $4/16\text{ M}\Omega$  و  $0/12\text{ M}\Omega$  و  $2/56$  است. این نتایج بیانگر آن است که نمونه  $B_1(2)$  دارای بیشترین میزان رسانندگی الکتریکی و نمونه

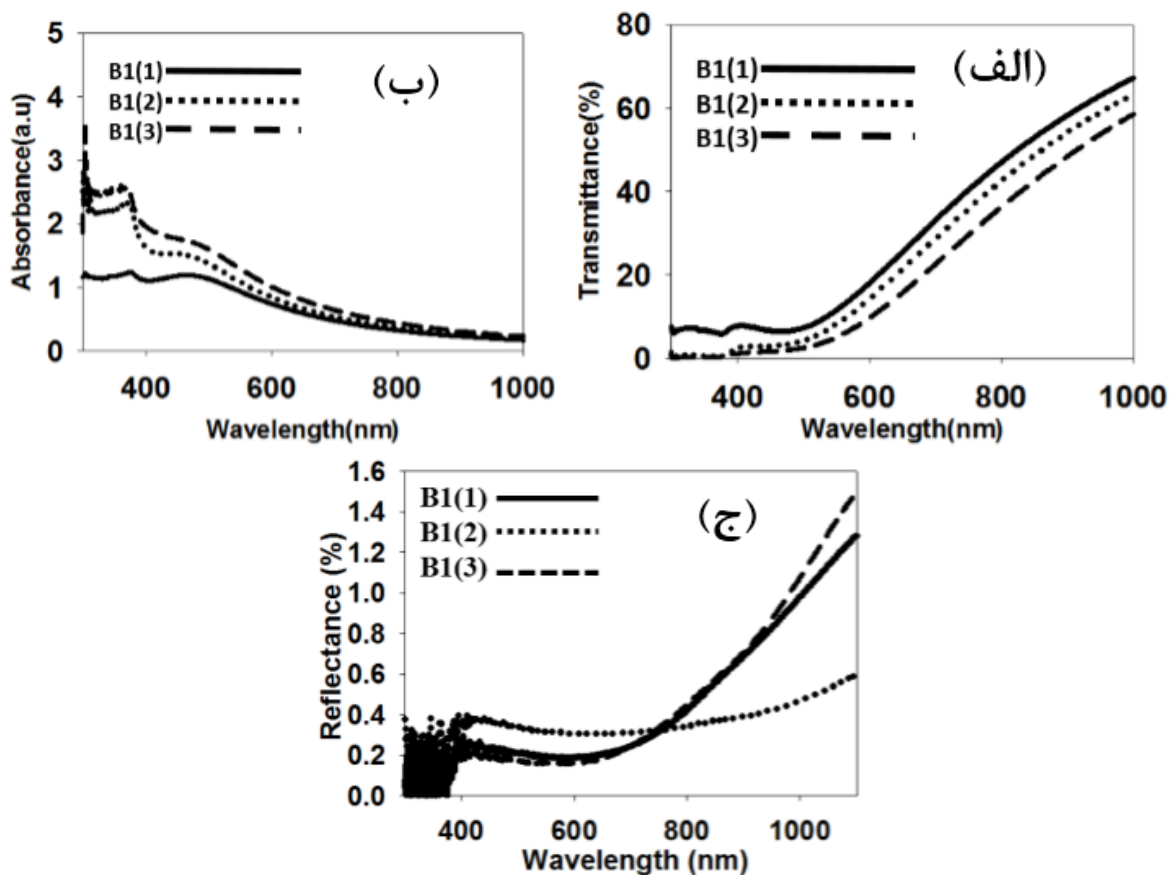
B<sub>1</sub>(1) کمترین میزان رسانندگی می‌باشد. لازم به ذکر است که منشا رسانندگی الکتریکی در لایه‌های اکسید روی ناشی از وجود نقائص بلوری در این ماده است که موجب تشکیل ترازهایی در نزدیکی لبه ی نوار رسانش به صورت دنباله نواری در داخل گاف نواری ماده می‌گردد [۲۲].



شکل ۴-۳۲: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی

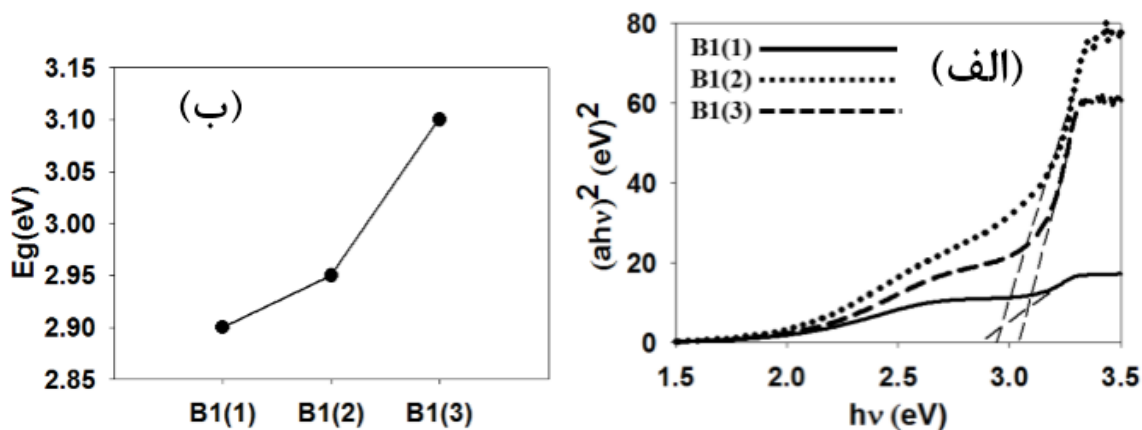
### خواص اپتیکی

شکل‌های ۴-۳۳ طیف‌های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای عبور و جذب و بازتاب نمونه B<sub>1</sub>(1) از بیشترین میزان عبور و کمترین میزان جذب اپتیکی در ناحیه پرتوهای فرابنفش (طول موج‌های کوچکتر از ۴۰۰ nm) در مقایسه با سایر نمونه‌ها برخوردار می‌باشد. علاوه بر این، چنانچه از طیف جذب لایه‌ها پیداست در هر سه نمونه در موقعیت طول موج حدود ۴۰۰ nm جذب اکسیتونی به وضوح قابل مشاهده است



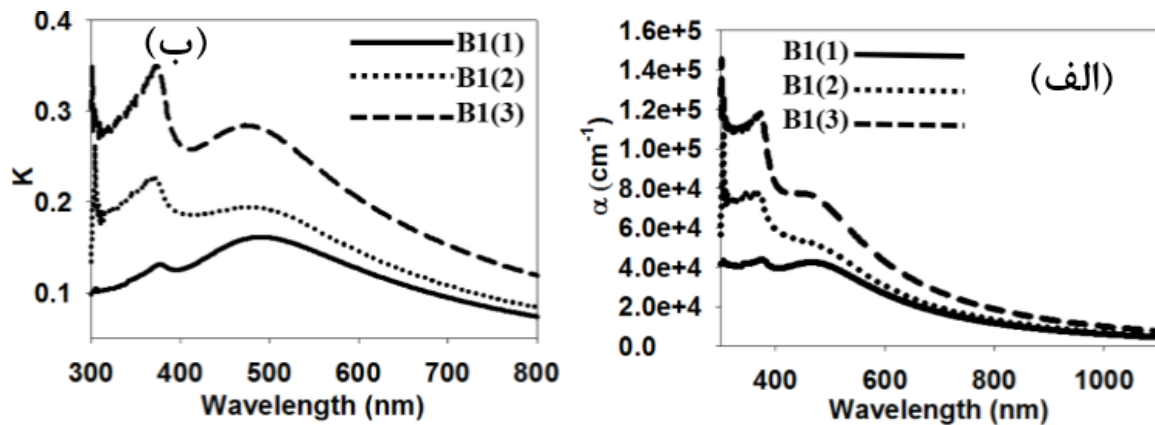
شکل ۴-۳۳: طیف‌های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی.

با استفاده از داده‌های مربوط به طیف جذب (a) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم ( $E_g$ ) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک و رسم منحنی  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون‌ها و برون‌یابی داده‌ها در گستره انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای  $a = 0$  تعیین کرد (شکل ۴-۳۴ (a)). گاف نواری محاسبه شده در شکل ۴-۳۴ (b) نشان داده شده است. تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از میزان ناراستی‌های بلوری (دررفتگی‌ها و تهی‌جا‌های اکسیژن) در ساختارهای بلوری این ماده که منجر به ایجاد دنباله نواری در ساختار نواری این ماده می‌گردد باشد [۲۳]. در این مورد نمونه  $B_1(1)$  از کمترین گاف نواری ( $2/90$  eV) و نمونه‌های  $B_1(2)$  و  $B_1(3)$  از بیشترین گاف نواری (به ترتیب  $2/95$  eV و  $3/10$  eV) برخوردارند.



شکل ۴-۳۴: (a) تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون-ها و (b) تغییرات گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

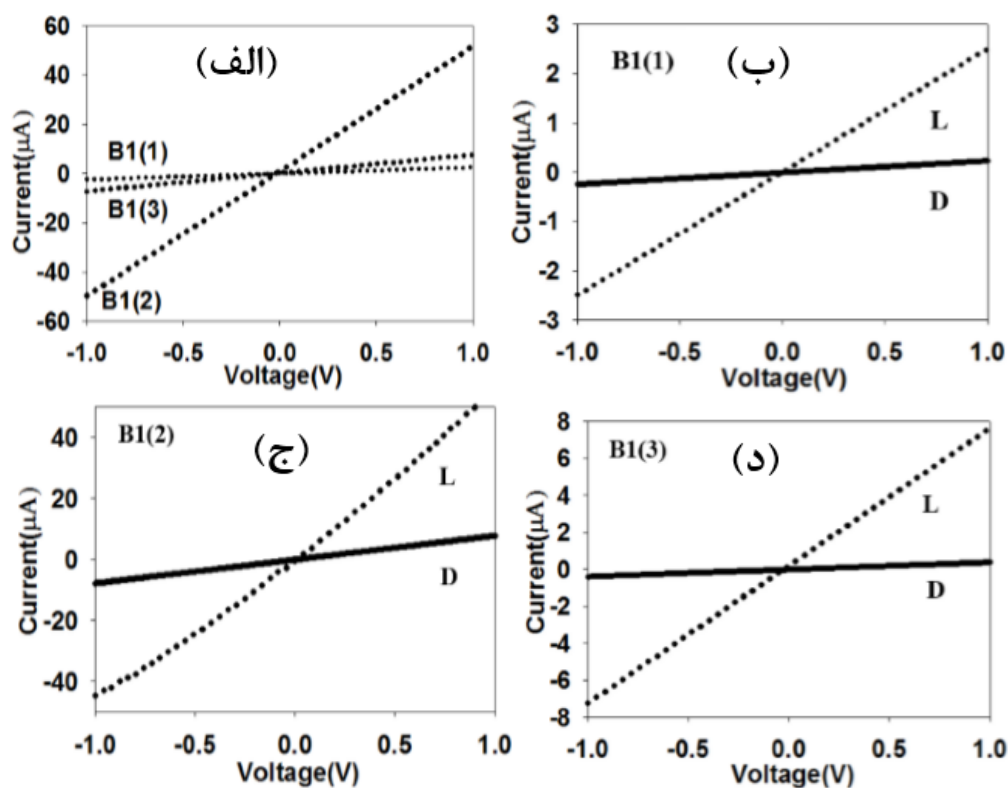
شکل ۴-۳۵ تغییرات ضریب جذب (۲-۷) و ضریب خاموشی (۲-۸) نمونه‌ها نشان داده شده‌اند. با توجه به این نتایج به دلیل برهمکنش قوی بین الکترون‌های ظرفیت و فوتون‌های فرودی در لبه جذب، در ناحیه فرابنفش ضریب جذب افزایش یافته و در طول موج‌های بالاتر ضریب جذب کاهش یافته است. چنانچه پیداست با افزایش مدت زمان بازپخت از ۱ h به ۳ h به مرور مقدار ضریب جذب و ضریب خاموشی به علت کاهش نواقص نقطه‌ای شبکه بلوری وابسته به تهی‌جا‌های اکسیژن در نمونه‌ها رو به افزایش گذارده است. این تغییرات بر خواص فوتورسانش لایه‌ها که در ادامه بدان پرداخته‌ایم موثر است.



شکل ۴-۳۵: (a) ضریب جذب و (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی.

## اثر فوتورسانایی

برای بررسی رفتار نمونه‌های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی و اپتوالکترونیکی، نمونه‌ها تحت تابش نور UV با طول موج ۳۶۸ nm قرار داده در حالی که به دو سر آنها الکترودهای طلا به صورت شانه ای با ولتاژ ۱ V اعمال شده است قرار گرفتند. شکل ۴-۳۶ تغییرات حاصل شده در نمودار I-V نمونه‌ها را قبل و بعد از نورتابی نشان می‌دهد. چنانچه پیداست مقاومت الکتریکی لایه‌ها تحت تابش UV کاهش پیدا کرده است (جدول ۴-۲۲). با توجه به این نتایج مقاومت الکتریکی نمونه‌های B<sub>1</sub>(1) و B<sub>1</sub>(2) و B<sub>1</sub>(3) بعد از نورتابی به ترتیب عبارتند از: ۰/۴۰ و ۰/۰۲ و ۰/۱۳ MΩ. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که بعد از تابش نور UV و جذب آن توسط نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به دلیل تولید زوج الکترون - حفره‌ها، کاهش یافته است و از این رو رسانندگی الکتریکی افزایش یافته است [۲۵].



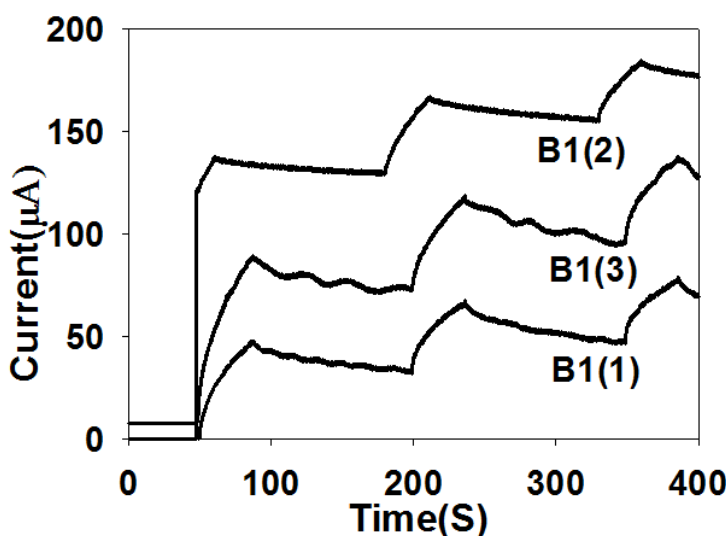
شکل ۴-۳۶: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط نورتابی (L) با منبع نور فرابنفش و (b و c و d) مقایسه مشخصه I-V در شرایط تاریکی (D) و نورتابی (L).



جدول ۴-۲۳: مقاومت‌های الکتریکی نمونه‌ها در شرایط تاریکی و روشنایی.

نمونه	$R_D$ ( $M\Omega$ )	$R_L$ ( $M\Omega$ )
B1(1)	۴/۱۶	۰/۴۰
B1(2)	۰/۱۲	۰/۰۲
B1(3)	۲/۵۶	۰/۱۳

شکل ۴-۳۷ تغییرات جریان-زمان I-t را نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در ولتاژ ۱ V پس از ۳۰s تحت تابش نور به مدت ۲ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه‌ها به حالت پایدار برسند. سپس این دوره‌ی نورتابی و خاموشی را سه بار تکرار کرده‌ایم. بعد از نورتابی و جذب نور، حامل‌های بار در لایه‌ها ایجاد شده و با جمع‌آوری آنها در پایانه‌های خروجی شاهد عبور جریان نوری ( $I_p$ ) هستیم. چنانچه ملاحظه می‌شود، همه‌ی نمونه‌ها در برابر تابش نور از خود حساسیت نشان داده و پس از خاموش شدن منبع نور با گذشت زمان جریان نوری به تدریج تنزل پیدا کرده‌است. علت این امر می‌تواند ناشی از بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده پس از قطع تابش باشد [۲۶].



شکل ۴-۳۷: پاسخ نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱V.

جدول ۴-۲۴ نتایج وابسته به جریان نوری ( $I_p$ ) و حساسیت نوری ( $S$ ) (معادله ۲-۱۲) نمونه‌ها ارائه گردیده است. مقادیر جریان نوری ( $I_p$ ) (معادله ۲-۱۱) برای نمونه‌های  $B_1(1)$  و  $B_1(2)$  و  $B_1(3)$  به ترتیب برابر  $۴۸/۰۵$  و  $۱۳۰/۵۱$  و  $۸۹/۱۳ \mu A$  است.

جدول ۴-۲۴: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه‌ها به نور فرابنفش.

نمونه	$I_D$ ( $\mu A$ )	$I_L$ ( $\mu A$ )	$S=(I_p/I_D)$
$B_1(1)$	۰/۲۴	۴۸/۲۹	۲۰۰
$B_1(2)$	۷/۸۴	۱۳۸/۳۵	۱۶/۶۴
$B_1(3)$	۰/۳۹	۸۹/۵۲	۲۲۸/۵۳

نتایج بدست آمده نشانگر آن است که نمونه‌ی  $B_1(3)$  دارای حساسیت نوری بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. علت آن می‌تواند ناشی از آن باشد که نمونه‌ی  $B_1(3)$  از بیشترین ضریب جذب برخوردار است. ضریب جذب بالا باعث جذب بیشتر فوتون‌ها و تولید الکترون-حفره‌ها شده و در پی آن حساسیت نوری افزایش می‌یابد.

## نتیجه‌گیری

نانوسیم‌های اکسید روی به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی در دماهای  $۴۰۰^\circ C$  طی ۷ بار بزرگ‌گذاری بر روی زیرلایه شیشه سنتز شدند. تصاویر FESEM نشانگر آن است که با افزایش مدت زمان بازپخت، ضخامت آنها از  $۶۴۸$  به  $۷۶۵$  و  $۴۵۵$  nm رسیده است. الگوی پرتو ایکس و همچنین طیف رامان نمونه‌ها نشانگر تشکیل فاز بس بلوری شش گوشه در نانوسیم‌های اکسید روی سنتز شده است. در لایه‌های سنتز شده، نتایج به دست آمده از تغییرات جریان-ولتاژ بیانگر آن است که نمونه  $B_1(1)$  بیشترین میزان مقاومت الکتریکی و نمونه  $B_1(2)$  دارای کمترین میزان مقاومت الکتریکی می‌باشد که ناشی از وجود نقائص بلوری

( تهی جاهای اکسیژن ) در این ماده است. تحلیل داده‌های اپتیکی حاکی از تغییر گاف نواری نمونه‌ها در گستره ۲/۸۰ و ۲/۹۰ و ۳/۱ eV بر اثر تشکیل دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری در نمونه‌ها می‌باشد. نمونه‌ها همچنین در معرض تابش نور UV قرار گرفتند. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به دلیل جذب فوتون‌های نوری و تولید زوج الکترون - حفره‌ها در ماده کاهش یافته است. در بررسی خواص نورتایی در مشخصه I-t نمونه‌ها معلوم شد که نمونه ی  $B_1(3)$  از حساسیت نوری بیشتری برخوردار است.

1. Baruah, S. Dutta, J. (2009). "Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods". **Journal of sol-gel science and technology**, **50:456–464**
2. Chen, H., Li, W., Liu, H. (2010). "A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: sequential chemical bath deposition". **Solar Energy**, **84: 1201–1207**
3. Ng, S, Wong, D., (2013). "Integrated miniature fluorescent probe to leverage the sensing potential of ZnO quantum dots for the detection of copper (II) ions". **Talanta**, **116: 514–519**.
4. Khayatian, A., Kashi, M. (2014). "Enhanced gas-sensing properties of ZnO nanorods. encapsulated in an Fe-doped ZnO shell". **Journal of Physics D: Applied Physics**, **47:075003**.
5. Acharyya, D., P. Bhattacharyya. (2015). "An efficient BTX sensor based on ZnO nanoflowers grown by CBD method". **Solid-State Electronics**, **106: 18–26**.
6. Studenikin, S., Golego , N., Cocivera, M. (1998). "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis". **Journal of Applied Physics**, **84: 2287**.
7. Zhang, N., Yi, R. ( 2009). "Novel rose-like ZnO nanoflowers synthesized by chemical vapor deposition". **Materials Letters**, **63:496–499**
8. Law, M., GREENE, L. ( 2005). "Nanowire dye-sensitized solar cells". **Nature materials**, **40: 455**.
9. Bai, Z., Yan, X., Chen, X. (2013). "ZnO nanowire array ultraviolet photodetectors with self-powered properties". **Current Applied Physics**, **13 : 165-169**.
10. Wang, X., Zhou, J., Song, J . (2006). "Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire". **Nano letters**, **6: 2768-2772**.
11. Bahramian, R., Moshaii, A., Eshghi, H. (2016). "Effect of seeding modification of substrate on the growth and UV detection properties of ZnO nanowires". **Materials Letters** **179: 222–225**.
12. Lee, Y.-M., Yang, H-W. (2011). "Optimization of processing parameters on the controlled growth of ZnO nanorod arrays for the performance improvement of solid-state dye-sensitized solar cells". **Journal of Solid State Chemistry**, **184: 615–623**.
13. Gurav, K., Fulari, V. (2010) "Room temperature soft chemical route for nanofibrous wurtzite ZnO thin film synthesis". **Applied Surface Science**, **256:2680–2685**.
14. Li, Q., Bian, J., (2010). "Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method". **Applied Surface Science**, **256 : 1698–1702**.
15. Hassan, J., Hassan, Z., Abu-Hassan, H., (2011). "High-quality vertically aligned ZnO nanorods synthesized by microwave-assisted CBD with ZnO–PVA complex seed layer on Si substrates". **Journal of Alloys and Compounds**, **509 :6711–6719**
16. Baviskar, P., Zhang, J., (2012). "Nanobeads of zinc oxide with rhodamine B dye as a sensitizer for dye sensitized solar cell application". **Journal of Alloys and Compounds**, **510 : 33–37**.

17. Chou, J.-C., Yang, C., (2015). "The Investigation of ZnO Nanowires/ITO/Glass Substrate on Electrochromic Properties for PMeT Thin Film". **Journal of Display Technology**, **11**: 430-437.
18. Roy, S., Banerjee, N., (2013). "Development of an ethanol sensor based on CBD grown ZnO nanorods". **Solid-State Electronics**, **87**: 43-50.
19. Yue, S., Lu, J., Zhang, J., (2009). "Synthesis of three-dimensional ZnO superstructures by a one-pot solution process". **Materials Chemistry and Physics**, **117**: 4-8.
20. Liu, B., Zeng H., (2003). "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm". **Journal of the American Chemical Society**, **125**: 4430-4431.
21. Afify, H., Nasser, S., Demian, S., (1991). "Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis". **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, **2**: 152-156.
22. Kushwaha, A., Aslam M., (2012). "Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films". **Journal of Applied Physics**, **112**: 054316.
23. Batvandi, F., Eshghi, H. (2018). "Synthesis and characterization of nanostructures zinc oxid (ZnO) thermal oxidation method".
24. Fox, M. (2002). "Optical properties of solids".
25. Zou, A., Qiu, J. (2016). "Ethanol sensing with Au-modified ZnO microwires". **Sensors and Actuators B: Chemical**, **227**: 65-72.
26. Mostakhdemin, M., Eshghi, H.(2017). "Synthesis and Characterization of nanostructured copper sulfide thin film and its application".
27. Postica ,V., Hoppe, M., Ababii, N. (2016). "*Properties of ZnO: Fe nanostructured films grown by successive chemical synthesis*". **Application & Properties (NAP), International Conference on**.
28. Wang, J., Wang, Z., Huang, B. (2012). "Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO". **ACS applied materials & interfaces**, **4**: 4024-4030.



## Abstract

In this experimental research, we studied the surface morphology, structural, electrical and optical properties of nanostructured zinc oxide (ZnO) thin films under different chemical bath deposition (CBD) conditions for UV. photoconductivity application. For sample characterization various equipment including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy and current-voltage (I-V) measurements were used.

Synthesis of ZnO thin films consist of two steps: 1- seeding of the glass substrate; 2- synthesis of zinc oxide layer on seeded substrate. In the first step, an aqueous acetate solution ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and pure ethanol; and in the second step, a solution of zinc nitrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) together with hexamethylenetetramine ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) (HTMA) and deionized water were used. The investigated variable parameters in this study are as following: the concentration of seed solution (Section 4.2), the effect of annealing temperature on zinc oxide thin layer with a substrate of 8 times seeding process (Section 3.4.1), the effect of annealing temperature on zinc oxide thin films with 7 times seeding process (Section 4.2.2), and finally the effect of annealing time (Section 4-4).

We found depending on the growth conditions, the FESEM images of the samples indicated the formation of ZnO nanowires. The X-ray diffraction (ZnO) patterns showed all samples have a hexagonal (wurtzite) polycrystalline structure. Also it was found that, in general, band gap of the synthesized samples are varying as a result of crystalline defects (mainly dislocation density and oxygen vacancies). Finally from photoconductivity study of the samples we found that the crystalline defects and surface morphology of the layers are very effective on UV. light detection. We found among various studied parameters, the synthesized sample that is grown with a seed solution





concentration of 8 mM with 8 times seeding process, and with final annealing temperature of 400 C in 1 h has the highest light sensitivity.

**Keywords:** Zinc Oxide (ZnO), Chemical Bath Deposition (CBD), Thin film, Nanostructure, Morphology, Structural properties, Electrical properties, Optical properties, Photoconductivity.





Shahrood University of Technology  
Faculty of Physics and Nuclear Engineering  
MSc Thesis in Nano Physics

**Synthesis and characterization of ZnO nanostructure thin films using for  
optoelectronics device application**

By:  
Maryam Khani

Supervisor:  
Dr. Hosein Eshghi

2018