

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش: علوم و فناوری نانو

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای

BiFeO_3 برای کاربردهای فتوولتائی

نگارنده: هانیه قرائی

اساتید راهنما

دکتر محمدابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۹

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تأیید کند.

تقدیم بہ:

روح پاک پدرم کہ عالمانہ بہ من آموخت تا چگونہ در عرصہ زندگی استادگی را

تجربہ نمایم.

بہ مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق کہ وجودم برایش ہمہ رنج و

وجودش برایم ہمہ مہر بود.

تشکر و قدردانی

باتقدیر و تشکر شایسته از اساتید فرهیخته جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و

جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند

صحیفه‌های سخن را، علم پرور نمودند و همواره راهنما و راه‌گشای نگارند در اتمام و

اکمال پایان نامه بوده‌اند. در نهایت تشکر میکنم از جناب آقای مهندس

عسکری و جناب آقای مهندس شهیدی و تمامی دوستانی که مراد این مسیر

یاری نمودند.

تهدنامه

اینجانب هانیه قرائی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای BiFeO_3 تحت راهنمایی دکتر محمدابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

فریت بیسموت (BiFeO_3) چند فروئی شناخته شده‌ای می‌باشد که در دمای اتاق دارای دو خاصیت فرو الکتریک و پاد فرو مغناطیسی است. ساختار BiFeO_3 (BFO) پروسکایتی لوزی رخ با گروه فضایی $R3c$ می‌باشد. در این پایان نامه به مطالعه خواص ساختاری، نوری و الکتریکی لایه‌های نازک BiFeO_3 تهیه شده با روش لایه نشانی سل-ژل چرخشی بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای و FTO می‌پردازیم. برای مشخصه یابی خواص ساختاری نمونه‌ها از دستگاه‌های پراش پرتوایکس (XRD)، طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، برای مشخصه یابی نوری از طیف‌سنجی نوری (UV-Vis) و همچنین برای بررسی خواص فتوولتائی نمونه‌ها از دستگاه پتانسیواستات استفاده شده است.

بررسی خواص ساختاری لایه‌ها که در سنتز آن‌ها از اسید استیک و ۲-متوکسی اتانول استفاده شد، توسط پراش پرتوایکس، تشکیل فاز لوزی رخ BFO را تأیید کرد. بررسی خواص نوری نمونه‌ها نشان داد که گاف نواری نمونه‌ها در محدوده 2.38 eV - 2.06 eV می‌باشند. بررسی میزان pH محلول، نشان داد که با افزایش pH شفافیت لایه‌ها بهبود یافته اما تغییری در میزان گاف نواری لایه‌ها مشاهده نشد. بازپخت نمونه تهیه شده با pH بالاتر در دمای 500°C به مدت ۱ ساعت باعث کاهش گاف نواری از 2.94 eV به 2.43 eV شد.

اثر دمای بازپخت روی خواص لایه‌ها که بر روی زیر لایه FTO سنتز شدند، نیز بررسی گردید. خواص ساختاری نمونه‌ها تشکیل فاز BiFeO_3 را تأیید کردند اما مقدار کمی فازهای ثانویه نیز در نمونه مشاهده شد که با افزایش دما از 500°C به 600°C کاهش و از 600°C به 700°C افزایش یافت. با توجه به بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با افزایش دما کیفیت بلوری نمونه‌ها بهبود یافت. برای کاهش فازهای ثانویه ایجاد شده در شرایط خلأ نمونه را در دمای 500°C بازپخت شد. مشاهده شد محیط خلأ تأثیری بر فازهای ثانویه نداشت. خواص الکتریکی نمونه‌ها نیز بررسی و چون پاسخ نوری کم بود نمونه‌ای با ضخامت حدود 400 nm سنتز شد که افزایش در پاسخ نوری برای این نمونه مشاهده شد.

کلمات کلیدی : لایه‌های نانو ساختار BiFeO_3 ، سل-ژل، خواص نوری، خواص ساختاری، خواص فتوولتائی.

فهرست مطالب

۱	فصل ۱: ویژگی‌های فیزیکی فریت بیسموت (Bi FeO_x)
۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۲-۱ تاریخچه.....
۳	۳-۱ فریت بیسموت.....
۴	۱-۳-۱ ساختار پروسکایت.....
۵	۲-۳-۱ ساختار بلوری.....
۸	۱-۳-۳ خواص الکتریکی.....
۸	۴-۳-۱ خواص مغناطیسی.....
۱۱	فصل ۲: روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی فریت بیسموت
۱۲	۱-۲ روش‌های سنتز فریت بیسموت.....
۱۲	۱-۱-۲ روش سل-ژل.....
۱۳	۲-۲ روش لایه نشانی چرخشی.....
۱۵	۳-۲ روش‌های مشخصه‌یابی.....
۱۵	۱-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان.....
۱۷	۲-۳-۲ پراش پرتوایکس.....
۱۹	۳-۳-۲ طیف‌سنجی رامان.....
۲۰	۴-۳-۲ طیف‌سنج فرابنفش-مرئی.....
۲۱	۵-۳-۲ اثر محدودیت کوانتومی.....

۲۲.....	۶-۳-۲ مشخصه یابی الکتریکی
۲۳.....	۴-۲ دستگاه کندو پاش
۲۴.....	۵-۲ کوره
۲۵	فصل ۳: مروری بر کارهای انجام شده
۲۶.....	۱-۳ مقدمه
	۳-۱-۱ بررسی خواص ساختاری، الکتریکی، نوری و فتوولتائیک لایه‌های فریت
۲۶.....	بیسموت در دمای پایین
	۳-۱-۲ بررسی رفتار مغناطیسی لایه‌های نازک فریت بیسموت با توزیع اندازه دانه
۳۲.....	متفاوت
	۳-۱-۳ بررسی خواص ساختاری و نوری نانو ساختارهای لایه‌نازک فریت بیسموت
۳۵.....	سنتر شده در دمای پایین
	۴-۱-۳ بررسی خواص نوری و الکتریکی لایه‌های نازک فریت بیسموت چند فروئی با
۳۹.....	استفاده از روش سل-ژل
	۳-۱-۵ بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و نوری لایه‌های نازک فریت
۴۱.....	بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل
۴۷	فصل ۴: بررسی سنتر لایه‌های فریت بیسموت و نتایج و بحث
۴۸.....	۱-۴ مقدمه
۴۸.....	۲-۴ مواد اولیه
۴۹.....	۳-۴ آماده سازی زیر لایه‌ها
۴۹.....	۴-۴ مطالعه و بررسی مقدار pH در خواص نوری
۴۹.....	۱-۴-۴ مراحل ساخت سل
۵۰.....	۲-۴-۴ مراحل تهیه لایه‌های نازک
۵۰.....	۳-۴-۴ بررسی خواص نوری
۵۲.....	۴-۴-۴ بررسی تأثیر دمای بازپخت بر لایه A4

- ۵-۴ مطالعه و بررسی تأثیر نوع حلال در فریت بیسموت..... ۵۴
- ۱-۵-۴ لایه نشانی لایه‌های BFO1 و BFO2..... ۵۵
- ۱-۵-۴ خشک‌سازی و بازپخت لایه‌های BFO1 و BFO2..... ۵۵
- ۲-۵-۴ بررسی خواص ساختاری لایه‌های BFO1 و BFO2..... ۵۶
- ۳-۵-۴ بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های BFO1 و BFO2..... ۵۹
- ۴-۵-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO1 و BFO2..... ۶۱
- ۶-۴ مطالعه و بررسی لایه‌های نازک فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی زیر لایه FTO..... ۶۳
- ۱-۶-۴ بررسی خواص ساختاری لایه‌های BFO3(500) ، BFO3(600) و BFO3(700)..... ۶۴
- ۲-۶-۴ بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های BFO3(500) ، BFO3(600) و BFO3(700)..... ۶۸
- ۳-۶-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO3(500) ، BFO3(600) و BFO3(700)..... ۷۲
- ۷-۴ مطالعه و بررسی تأثیر محیط بازپخت بر روی لایه‌های نازک فریت بیسموت..... ۷۵
- ۱-۷-۴ بررسی خواص ساختاری لایه‌های BFO3(500) و BFO-V..... ۷۵
- ۲-۷-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO3(500) و BFO-V..... ۷۹
- ۸-۴ مطالعه و بررسی تأثیر ضخامت در لایه‌های فریت بیسموت..... ۸۱
- ۴-۸-۱ بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه BFO4 و BFO3(700)..... ۸۱
- ۲-۸-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO4 و BFO3(700)..... ۸۳
- ۹-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها..... ۸۵

۸۹

نتیجه گیری

۹۱

پیشنهادهات

۹۲

مراجع

فهرست جداول

جدول ۱-۳: اندازه دانه، نسبت Fe^{3+}/Fe^{2+} ، اکسیژن در فلز نسبت به اکسیژن در نقص‌ها، گاف نواری، چگالی جریان فوتونی مدار اتصال کوتاه (J_{sc}) و فتوولتاژ مدار باز (V_{oc}) لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای مختلف [۳۹].....	۳۱
جدول ۲-۳: پارامترهای بدست آمده برای لایه‌های BFO در دماهای مختلف [۴۰].....	۳۴
جدول ۳-۳: پارامترهای ساختاری لایه‌های نازک $BiFeO_3$ [۴۳].....	۴۳
جدول ۴-۳: ثابت‌های نوری لایه‌های نازک BFO [۴۳].....	۴۶
جدول ۱-۴: نتایج بدست آمده از الگوی XRD لایه‌های BFO1 و BFO2.....	۵۷
جدول ۲-۴: نتایج بدست آمده از روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های BFO1 و BFO2.....	۵۹
جدول ۳-۴: نتایج محاسبه درصد خلوص BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).....	۶۵
جدول ۴-۴: نتایج بدست آمده از تحلیل XRD لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).....	۶۶
جدول ۵-۴: نتایج بدست آمده از روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).....	۶۷
جدول ۶-۴: ثابت‌های شبکه لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).....	۶۷
جدول ۷-۴: ضخامت نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).....	۷۲
جدول ۸-۴: گاف نواری لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).....	۷۵
جدول ۹-۴: نتایج محاسبه درصد خلوص BFO-V، BFO3(500).....	۷۶
جدول ۱۰-۴: تحلیل XRD لایه‌های BFO-V و BFO3(500).....	۷۷
جدول ۱۱-۴: نتایج بدست آمده از روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های BFO-V، BFO3(500).....	۷۸
جدول ۱۲-۴: نتایج جریان-ولتاژ نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO3(600) و (ج) BFO3(700) در شرایط تاریکی و روشنایی.....	۸۶
جدول ۱۳-۴: نتایج جریان-ولتاژ نمونه BFO3(500) و BFO-V در شرایط تاریکی و روشنایی.....	۸۷
جدول ۱۴-۴: نتایج جریان-ولتاژ نمونه BFO4 و BFO3(700) در تاریکی و روشنایی.....	۸۸

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: آرایش اتمی ساختار پروسکایت [۱۴]..... ۵
- شکل ۲-۱: ساختار بلوری فریت بیسموت [۱۷]..... ۶
- شکل ۳-۱: ساختارهای اعوجاج یافته پروسکایت فریت بیسموت (الف) چهار گوش (ب) راست گوش (ج) لوزی رخ [۲۲]..... ۷
- شکل ۴-۱: آرایش پادفرومغناطیس نوع G [۲۸]..... ۹
- شکل ۵-۱: امتداد دوقطبی‌های مغناطیسی فرو مغناطیس و فری مغناطیس..... ۹
- شکل ۱-۲: طرح‌واره‌ایی از مراحل روش سل-ژل..... ۱۴
- شکل ۲-۲: دستگاه لایه نشانی چرخشی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۱۵
- شکل ۳-۲: دستگاه FESEM مدل Sigma 300-HV موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود و نحوه عملکرد دستگاه..... ۱۷
- شکل ۴-۲: طرحی از تداخل سازنده و ویرانگر..... ۱۷
- شکل ۵-۲: دستگاه طیف‌سنجی رامان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۰
- شکل ۶-۲: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل BHP 2063+ که جهت مشخصه یابی جریان-ولتاژ نمونه‌ها واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۲
- شکل ۷-۲: دستگاه کندو پاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۳
- شکل ۸-۲: کوره الکتریکی مدل آترا واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۴
- شکل ۱-۳: الگوهای XRD لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹]..... ۲۷
- شکل ۲-۳: طیف رامان لایه‌های نازک BFO در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹]..... ۲۸
- شکل ۳-۳: تصاویر SEM لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دمای (الف) ۴۵۰ (ب) ۵۰۰ و (ج) ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹]..... ۲۹
- شکل ۴-۳: (الف) طیف‌های جذب لایه‌های BFO بازپخت شده در دماهای مختلف و (ب) نمودارهای $2\alpha(h\nu)$ برحسب $h\nu$ [۳۹]..... ۳۰
- شکل ۵-۳: منحنی‌های J-V لایه‌های BFO در شرایط تاریکی و روشنایی (الف) ۴۵۰، (ب) ۵۰۰ و (ج) ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹]..... ۳۱
- شکل ۶-۳: الگوهای XRD لایه‌های نازک BFO در دماهای بازپخت (الف) ۵۲۵، (ب) ۵۵۰، (ج) ۵۷۵ و (د) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۰]..... ۳۴

- شکل ۳-۷: تصاویر AFM از سطح لایه‌های نازک BFO در دمای بازپخت (الف) ۵۲۵، (ب) ۵۰۰، (ج) ۵۷۵ و (د) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۰]. ۳۴.....
- شکل ۳-۸: تصاویر FESEM از لایه‌های نازک BFO (الف) تصویر FESEM از مقطع نمونه بازپخت شده در دمای ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد، (ب، ج و د) به ترتیب بازپخت شده در دماهای ۵۵۰، ۵۷۵ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۰]. ۳۵.....
- شکل ۳-۹: الگوی XRD لایه‌نازک فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت [۴۱]. ۳۶.....
- شکل ۳-۱۰: تصویر AFM دو بعدی از سطح لایه‌نازک BFO [۴۱]. ۳۷.....
- شکل ۳-۱۱: طیف‌های عبوری لایه فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۲۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد [۴۱]. ۳۷.....
- شکل ۳-۱۲: طیف‌های جذب لایه فریت بیسموت آمورف و بلوری [۴۱]. ۳۸.....
- شکل ۳-۱۳: نمودارهای ضرایب جذب برای نمونه‌های آمورف و بلوری BFO [۴۱]. ۳۸.....
- شکل ۳-۱۴: الگوهای XRD از لایه‌های BFO بر روی زیر لایه‌های سیلیکونی و LNO [۴۲]. ۴۰.....
- شکل ۳-۱۵: تصاویر FESEM از سطح و مقطع لایه‌های BFO سنتز شده بر روی زیر لایه‌های سیلیکونی و LNO [۴۲]. ۴۰.....
- شکل ۳-۱۶: ثابت‌های نوری (n, k) لایه‌های BFO بر روی زیرلایه سیلیکونی (الف) ضریب جذب لایه‌ها، (ب) انرژی گاف نواری لایه‌ها [۴۲]. ۴۱.....
- شکل ۳-۱۷: الگوهای پراش پرتو ایکس از لایه‌های نازک BFO در دماهای مختلف بازپخت [۴۳]. ۴۳.....
- شکل ۳-۱۸: تصاویر سه بعدی AFM از سطح لایه‌های نازک BFO بازپخت شده به مدت ۲ ساعت در دمای (الف) ۴۰۰، (ب) ۴۵۰ و (ج) ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۳]. ۴۴.....
- شکل ۳-۱۹: طیف‌های عبور لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۳]. ۴۵.....
- شکل ۳-۲۰: نمودار α_2 بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دمای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۳]. ۴۵.....
- شکل ۴-۱: طیف‌های عبور لایه‌های A1، A2، A3 و A4. ۵۱.....
- شکل ۴-۲: طیف‌های عبور لایه‌های A1، A2، A3 و A4. ۵۱.....
- شکل ۴-۳: نمودارهای $2(FR_{hv})$ بر حسب انرژی $h\nu$ لایه‌های A1، A2، A3 و A4. ۵۲.....
- شکل ۴-۴: طیف عبور نمونه‌های A4 و AB4. ۵۳.....
- شکل ۴-۵: طیف بازتاب نمونه‌های A4 و AB4. ۵۳.....
- شکل ۴-۶: نمودارهای $2(FR_{hv})$ بر حسب انرژی $h\nu$ لایه‌های A4 و AB4. ۵۴.....
- شکل ۴-۷: الگوهای XRD لایه‌های BFO1 و BFO2. ۵۷.....

شکل ۴-۸: نمودارهای $B\cos(\Theta)$ برحسب $\sin(\Theta)$ برای نمونه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.	۵۸
شکل ۴-۹: الگوی رامان لایه‌های BFO1 و BFO2.	۵۹
شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM لایه‌های (الف و ب) BFO1 و (ج و د) BFO2 در مقیاس 100 و 200 nm.	۶۰
شکل ۴-۱۱: طیف‌های عبور لایه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.	۶۱
شکل ۴-۱۲: طیف‌های جذب لایه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.	۶۲
شکل ۴-۱۳: نمودارهای $2(\alpha hv)$ برحسب hv لایه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.	۶۳
شکل ۴-۱۴: الگوهای XRD لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).	۶۵
شکل ۴-۱۵: نمودارهای $B\cos(\Theta)$ برحسب $\sin(\Theta)$ برای نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO3(600) و (ج) BFO3(700).	۶۶
شکل ۴-۱۶: طیف‌های رامان لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).	۶۸
شکل ۴-۱۷: تصاویر FESEM لایه BFO3(500) در مقیاس ۱۰۰، ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.	۶۹
شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM لایه BFO3(600) در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.	۷۰
شکل ۴-۱۹: تصاویر FESEM لایه BFO3(700) در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.	۷۱
شکل ۴-۲۰: طیف‌های عبور لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).	۷۳
شکل ۴-۲۱: طیف‌های جذب لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).	۷۳
شکل ۴-۲۲: نمودار $2(\alpha hv)$ برحسب hv لایه BFO3(500).	۷۴
شکل ۴-۲۳: نمودار $2(\alpha hv)$ برحسب hv لایه BFO3(600).	۷۴
شکل ۴-۲۴: نمودار $2(\alpha hv)$ برحسب hv لایه BFO3(700).	۷۴
شکل ۴-۲۵: الگوی XRD لایه‌های BFO3(500) و BFO-V.	۷۶
شکل ۴-۲۶: نمودارهای $B\cos(\Theta)$ برحسب $\sin(\Theta)$ برای نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO-V.	۷۷
شکل ۴-۲۷: الگوی رامان لایه‌های BFO3(500) و BFO-V.	۷۸
شکل ۴-۲۸: طیف‌های عبور لایه‌های BFO3(500) و BFO-V.	۷۹
شکل ۴-۲۹: طیف‌های جذب لایه‌های BFO3(500) و BFO-V.	۸۰
شکل ۴-۳۰: نمودار $2(\alpha hv)$ برحسب hv لایه‌های BFO3(500) و BFO-V.	۸۰
شکل ۴-۳۱: تصاویر FESEM لایه BFO4 در مقیاس ۱۰۰، ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.	۸۲
شکل ۴-۳۲: طیف‌های عبور لایه‌های BFO3(700) و BFO4.	۸۳

- شکل ۴-۳۳: طیف‌های جذب لایه‌های BFO3(700) و BFO4. ۸۴.....
- شکل ۴-۳۴: نمودار $2(\alpha h\nu)$ بر حسب $h\nu$ لایه BFO4. ۸۴.....
- شکل ۴-۳۵: نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO3(600) و (ج) BFO3(700) در شرایط تاریکی و روشنایی. ۸۶.....
- شکل ۴-۳۶: نمودار جریان-ولتاژ نمونه BFO-V در شرایط تاریکی و روشنایی. ۸۷.....
- شکل ۴-۳۷: نمودار جریان-ولتاژ نمونه BFO4 در شرایط تاریکی و روشنایی. ۸۷.....

فصل ۱: ویژگی‌های فیزیکی فریت بیسموت

(BiFeO₃)

۱-۱ مقدمه

به موادی که به طور همزمان خاصیت فروالکتریسیته^۱، فرو مغناطیس و یا فروالاستیسه^۲ را از خود نشان دهند چند فروئی^۳ می گویند. در سال های اخیر مواد چندفروئی به دلیل پتانسیل بالا برای کاربرد در حافظه های مبتنی بر خواص مغناطو الکتریک^۴ مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته اند. در بین مواد چندفروئی، فریت بیسموت (BiFeO_3) به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱].

در این فصل به تاریخچه فریت بیسموت و برخی خواص ساختاری و نوری و مغناطیسی و همچنین برخی کاربردهای آن اشاره شده است.

۲-۱ تاریخچه

اولین ایده در مورد اینکه بلورها می توانند دو خاصیت مغناطیسی و الکتریکی (چندفروئی) را به طور همزمان داشته باشند توسط دانشمندی به نام پی یرکوری^۵ در قرن ۱۹ میلادی ارائه شد. اولین ماده چند فروئی ترکیبات نیکل دار بود که به پیشنهاد پری یر در سال ۱۹۲۰ انجام گرفت که امروزه مشخص شده است که خواص چندفروئی در آن وجود ندارد [۲]. از پایان دهه ۱۹۹۰ پیشرفت های قابل توجهی در زمینه ترکیب و شناسایی اکسیدهای گوناگون که در دماهای بالا از خود خواص چندفروئی نشان می دهند حاصل شده است. این تحقیقات شامل مطالعه ی اکسیدهای گوناگون برای مثال ترکیبات فریت بیسموت (BiFeO_3) می شود [۳].

برای اولین بار در سال ۱۹۶۰، اسمولینسکی^۶ و همکاران او بر روی خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت بیسموت به صورت تجربی کار کردند [۴]، اما از خاصیت فرو الکتریکی آن به ندرت گزارشی

^۱ Ferroelectricity

^۲ Ferroelastic

^۳ Multiferroic

^۴ Magnetoelectric

^۵ Pierre Curie

^۶ Smolenski

منتشر شده بود که دلیل آن می‌تواند تناسب عنصری نامشخص اکسیژن، وجود ناخالصی و فازهای ثانویه، کیفیت پایین آن و نقص‌های شبکه باشد. در سال ۱۹۶۷ آشنباخ^۱ با استفاده از روش آسیاب کاری و با کمک اسید نیتریک فازهای ناخواسته را حذف کرد و توانست بس‌بلور فریت بیسموت تک‌فاز را تولید کند [۵]. در سال ۱۹۹۰ اشمیت^۲ و کوبل^۳ خواص ساختاری و فرو الکتریکی بلور پروسکایت فریت بیسموت را با استفاده از پرتو ایکس^۴ مورد بررسی قرار دادند [۶]. تا چندین سال در فعالیت‌های آزمایشگاهی پیشرفتی مشاهده نشد تا اینکه در سال ۲۰۰۳ رامش^۵ و همکاران او با تحقیقات و بررسی بر روی لایه‌های نازک فریت بیسموت، خواص مغناطیسی بالا و قطبش پذیری بسیار خوب تا حدود ۱۵ برابر نمونه‌های حجیم فریت بیسموت را در تحقیقات خود گزارش کردند [۷، ۸].

در دهه‌های اخیر به دلیل سمی بودن سرب و نیاز جامعه به جایگزینی مناسب برای ترکیبات پایه سرب، مطالعاتی در زمینه‌ی نظری و تجربی ترکیبات فرو الکتریک پایه بیسموت به ویژه فریت بیسموت به عنوان فرو الکتریک‌های عاری از سرب اهمیت زیادی پیدا کرده است. تاکنون مطالعات زیادی روی خواص حجمی و ساختاری این ماده انجام شده است [۹، ۱۰].

۱-۳ فریت بیسموت

فریت بیسموت با فرمول شیمیایی BiFeO_3 که به اختصار آن را BFO می‌نامیم و یک ترکیب شیمیایی شامل اکسیژن، آهن و بیسموت می‌باشد. فریت بیسموت یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین مواد فرو الکتریک می‌باشد به دلیل خواص چند فروئی که در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد، مورد توجه قرار

^۱ Achenbach

^۲ Schmid

^۳ Kubel

^۴ X-ray

^۵ Ramesh

گرفته است. فریت بیسموت دارای ساختمان اعوجاج یافته پروسکایت^۱ لوزی رخ^۲ با گروه فضایی R3C است [۱۱، ۶]. این ماده یک فرو الکتریک قوی با دمای کوری^۳ ۱۱۰۳K و یک پادفرومغناطیس با دمای نیل^۴ ۶۴۳K است [۶]. فریت بیسموت به دلیل مشکلاتی از قبیل نشت جریان و مقاومت ویژه کم، مورد توجه صنایع قرار نگرفت [۲]. طی سال‌های ۱۹۶۰ تا ۲۰۰۰ مطالعات پراکنده زیادی برای بهبود خواص آن انجام شد اما هیچ نتیجه‌ای به دست نیامد. در سال ۲۰۰۳ با مشاهده غیر منتظره‌ی خواص الکتریکی و مغناطیسی از لایه‌نازک فریت بیسموت، دور جدیدی از مطالعات نظری و تجربی بر روی این ماده آغاز شد [۱۲، ۲].

۱-۳-۱ ساختار پروسکایت

ساختارهای پروسکایتی به دلیل نشان دادن خواصی مانند؛ فرو مغناطیس، فرو الکتریک و پیزوالکتریک توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. فرمول عمومی پروسکایت‌ها به شکل ABO_3 است که بایستی مجموع ظرفیت‌های کاتیون‌های A و B برابر ۶+ باشد تا خنثایی بار الکتریکی حفظ شود. با توجه به این اصل، بر اساس توزیع ظرفیت کاتیون‌ها سه نوع ترکیب اصلی پروسکایت به صورت: I-V، II-IV، III-III تعریف شده است.

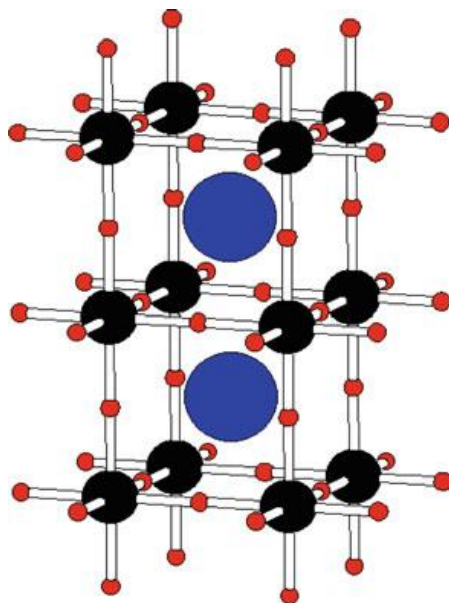
شکل ۱-۱ آرایشی از ساختار پروسکایتی III-III نشان داده شده است که کاتیون‌های سه ظرفیتی A در گوشه‌های مکعب با عدد همسایگی ۱۲ (با ۱۲ آنیون اکسیژن احاطه شده) و کاتیون B در مرکز با عدد همسایگی ۶ (با ۶ آنیون اکسیژن احاطه شده) قرار گرفته‌اند. کاتیون‌های A عهده‌دار خواص فرو الکتریکی و کاتیون‌های B عهده‌دار خواص فرو مغناطیسی می‌باشند [۱۳].

^۱ Perovskites

^۲ Rhombohedral

^۳ Curie temperature (دمای کوری دمایی است که در دماهای بالاتر از آن برخی از مواد خاصیت مغناطیسی دائمی خود را از دست می‌دهند)

^۴ Neel temperature (دمای نیل دمایی است که در آن مواد آنتی‌فرومغناطیس به پارامغناطیس تبدیل می‌شوند)

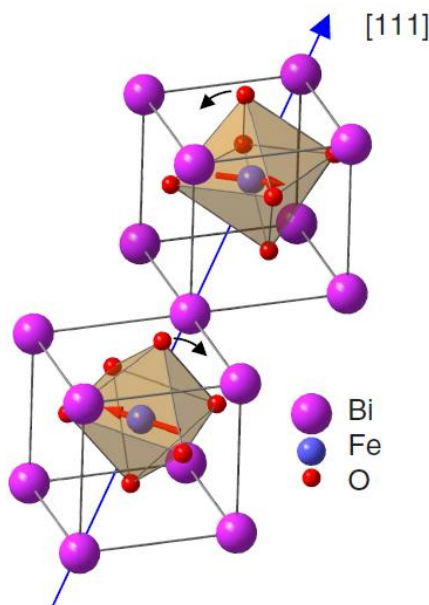


شکل ۱-۱: آرایش اتمی ساختار پروسکایت [۱۴].

در فریت بیسموت هر دو کاتیون (آهن و بیسموت) سه ظرفیتی می‌باشند، به همین دلیل ساختار این ماده را پروسکایت III-III می‌نامند.

۱-۳-۲ ساختار بلوری

به‌منظور بررسی تهیه فریت بیسموت، شناخت مناسبی از ساختار بلوری پایه این ماده، الزامی است. ساختار اتمی فریت بیسموت در سال ۱۹۶۹ توسط میچل^۱ و همکاران او با استفاده از پراش پرتو X و پراش نوترونی بر روی نمونه‌های پودری فریت بیسموت انجام گرفت [۱۵]. ساختار بلوری آن در بالای دمای کوری، پروسکایت مکعبی و در پایین دمای کوری، پروسکایت لوزی رخ می‌باشد. قطبش طبیعی ساختار پروسکایتی در جهت [۱۱۱] و صفحه پاد فرو مغناطیس برجهت قطبش طبیعی ساختار عمود است. در شکل ۲-۱ ساختار بلوری فریت بیسموت نشان داده شده است [۱۶]. با توجه به شکل ۲-۱ ساختار این ماده شامل کاتیون‌های Fe^{3+} در فضاهای خالی هشت‌وجهی اکسیژن ایجاد می‌گردد که فضاهای خالی بین این هشت‌وجهی‌ها، توسط یون‌های Bi^{3+} پر می‌شوند.



شکل ۱-۲: ساختار بلوری فریت بیسموت [۱۷].

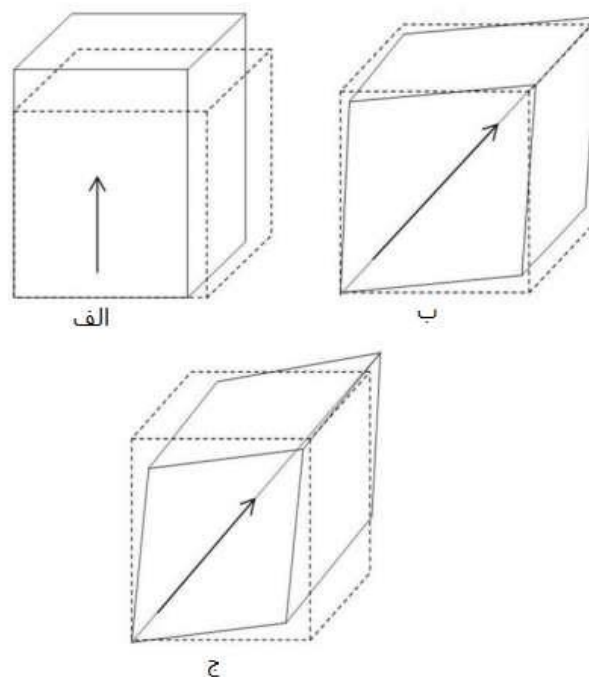
پارامترهای سلول واحد شش‌گوشی در فریت بیسموت دارای مقادیر $a = 5.5717 \text{ (Å)}$ و a° و $c = 13.1611 \text{ Å}$ می‌باشند [۱۸]. شعاع کاتیونی عناصر موجود در شبکه فریت بیسموت نقش مهمی را در پایداری شبکه ایفا می‌کنند. رابطه بین شعاع‌های یونی توسط فاکتور گلدشمیت^۱ (t) محاسبه می‌کنند، با این فرض که یون‌ها در اطراف یک کره و در ساختار پروسکایت قرار دارند؛ بیان می‌شود:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad 1-1$$

در این رابطه r_A شعاع کاتیون A، r_B شعاع کاتیون B و r_O شعاع یونی اکسیژن هستند. در BiFeO_3 ، کاتیون A Bi^{3+} و کاتیون B Fe^{3+} است. شعاع کاتیون‌های Bi^{3+} نسبت به فضاهای خالی درون هشت‌وجهی کوچک‌تر است و توانایی پر کردن این فضا را ندارد و باعث کاهش مقدار t از مقدار واحد در رابطه (۱-۱) می‌شود. مقدار فاکتور گلدشمیت برای BiFeO_3 برابر ۰/۸۹ می‌باشد. درواقع می‌توان وجود اعوجاج در شبکه لوزی رخ فریت بیسموت را ناشی از پر نشدن فضاهای خالی بین هشت‌وجهی‌ها توسط بیسموت دانست [۱۹]. وقتی کاتیون‌ها به‌طور کامل توانایی پر کردن فضاهای خالی

^۱ Goldshmidt tolerance factor

ساختار مکعبی را نداشته باشند، هشت وجهی‌های اکسیژن مجبور به چرخش می‌شوند تا اینکه در شبکه موقعیت پایدارتری را بدست آورند. این مقدار چرخش برای BiFeO_3 نسبت به زاویه اولیه که با θ نشان داده می‌شود برابر ۱۱ تا ۱۴ درجه محاسبه شده است [۲۰]. به‌طور کلی تبدیل ساختمان بلوری از مکعبی به چهارگوشی و سپس به راست‌گوشی با کاهش فاکتور گلدشمیت همراه است [۱۹]. با توجه به بررسی‌های انجام شده، انواع مختلفی از فازهای بلوری اعوجاج یافته وابسته به نوع سنتز و دما برای فریت بیسموت گزارش شده که عبارت‌اند از: چهارگوشی، راست‌گوشی و لوزی رخ (شکل ۳-۱) [۲۱، ۲۲].



شکل ۳-۱: ساختارهای اعوجاج یافته پروسکایت فریت بیسموت (الف) چهارگوش (ب) راست گوش (ج) لوزی رخ [۲۲].

۱-۳-۳ خواص الکتریکی

دانستن ویژگی الکتریکی فریت بیسموت به دلیل مقاومت ویژه پایین نمونه‌ها بسیار سخت است. تیگ^۱ و همکارانش بحث در مورد اینکه فریت بیسموت فرو الکتریک است یا پاد فرو الکتریک را با توجه به حلقه پسماند اندازه‌گیری شده رفع کردند، آن‌ها این آزمایش را در محیط نیتروژن مایع به منظور کاهش تحرک حامل‌های بار و جریان نشتی اندازه‌گیری کردند [۲۳]. قطبش خودبه‌خودی برای جهت [۰۰۱] مقدار $3/5 \mu C/cm^2$ و برای جهت [۱۱۱] مقدار $6/1 \mu C/cm^2$ گزارش شد. این مقدار از آنچه که برای مواد فرو الکتریک با دمای کوری بالا و اعوجاج بزرگ‌تر انتظار می‌رفت کمتر است. نشت جریان بالای این ماده مسئله اصلی برای استفاده از خاصیت الکتریکی آن است [۲۴]. این مسئله برای بسیاری از مطالعات جامع برای حالت حجمی فریت بیسموت به صورت یک مانع درآمده است و کاربردهای این ماده را محدود ساخته، در حالی که خاصیت فرو الکتریسیته در فریت بیسموت، پیش از این بسیار ضعیف‌تر در نظر گرفته شده بود [۲۳].

۱-۳-۴ خواص مغناطیسی

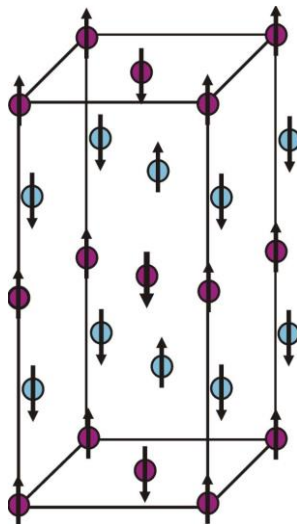
خواص مغناطیسی فریت بیسموت سال‌های زیادی مورد تحقیق و بررسی پژوهشگران قرار گرفته است. سوسنوسکا^۲ و همکارانش با استفاده از مطالعات پراش نوترونی نظم مارپیچی غیر معمولی را برای این ترکیب گزارش کردند [۲۵، ۲۶]. فریت بیسموت یک ماده پادفرومغناطیس نوع G می‌باشد [۲۷]؛ بدین معنی که هر کاتیون Fe^{3+} با اسپین رو به بالا با ۶ اتم دیگر با اسپین رو به پایین احاطه شده است (شکل ۴-۱).

بیشتر مواد شناخته شده که خواص مغناطیسی را از خود نشان می‌دهند، فرو مغناطیس هستند که

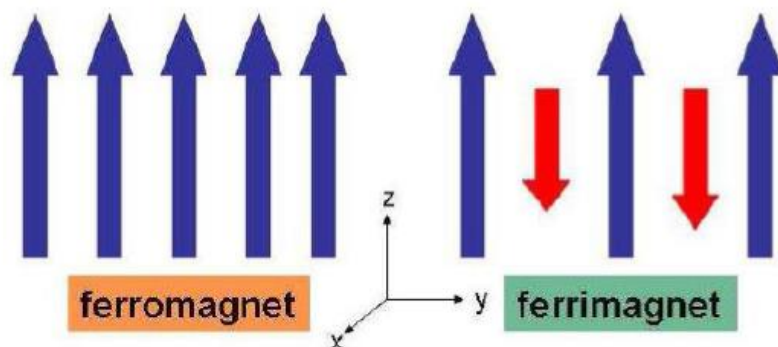
^۱ Teague

^۲ Sosnowska

همه دوقطبی‌های مغناطیسی یک حوزه در امتداد موازی قرار دارند. مواد فری مغناطیس موادی هستند که جمع گشتاورهای دوقطبی مغناطیسی در یک جهت قوی‌تر از گشتاور مغناطیسی خالص در جهت غیرموازی است. جهات دو قطبی برای مواد فرو مغناطیس و فری مغناطیس در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.



شکل ۱-۴: آرایش پادفرومغناطیس نوع $G [28]$.



شکل ۱-۵: امتداد دوقطبی‌های مغناطیسی فرو مغناطیس و فری مغناطیس.

مواد مغناطیسی مانند مواد فرو الکتریک خواص مغناطیسی را فقط تا حدود نقطه معینی که به آن دمای نیل می‌گویند، از خود نشان می‌دهند. بالای این دمای بحرانی دوقطبی‌های مغناطیسی دوباره جهت‌گیری کرده و به صورت تصادفی درمی‌آیند که مغناطیس شوندگی خالصی را نتیجه نمی‌دهد.

فصل ۲: روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی فریت بیسموت

۱-۲ روش‌های سنتز فریت بیسموت

در ابتدای این فصل روش سنتز لایه‌های نازک فریت بیسموت به کار گرفته شده تشریح گردیده و در ادامه ابزارهای مشخصه‌یابی خواص ساختاری، نوری و مغناطیسی این لایه‌ها معرفی شده‌اند. کاربردهای قابل توجه فریت بیسموت سبب شده تا تلاش‌های عظیمی صرف سنتز نانو ساختارهای فریت بیسموت از جمله لایه‌های نازک، نانو ذرات، نانو پودرها، نانو لوله‌ها و نانو سیم‌ها توسط تکنیک‌های مختلفی مانند سل-ژل^۱، گرما آبی^۲، خود احتراقی^۳، مایکروویو^۴ و واکنش حالت جامد^۵ شود [۳۰].

۱-۱-۲ روش سل-ژل

سل-ژل یکی از معمولی‌ترین روش تولید نانو ذرات در فاز مایع با عملکرد پایین به بالا است. دلیل آن روش آسان، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تولید انواع نمونه‌های، پودری و لایه‌نازک می‌باشد. از دیگر مزایای سل-ژل فرآورده‌هایی با خلوص بالا و همگن، سنتز در دمای پایین و کنترل دقیق توزیع و اندازه ذرات است. در این روش نیز معایبی وجود دارد که عبارت‌اند از: زمان‌بر بودن مراحل واکنش، شکستگی در سطح لایه‌های حاصل شده و خورد شدن نمونه در اثر ایجاد شوک‌های حرارتی.

۱-۱-۱-۲ مراحل فرآیند سل-ژل

اولین گام در این فرآیند تشکیل یک محلول همگن می‌باشد. ساخت محلول همگن در این روش از حل کردن نمک فلزات (کلریدها، نیترات‌ها، استات‌ها) در یک حلال مناسب به دست می‌آید.

^۱ Sol-jel

^۲ Hydrothermal

^۳ Auto-Combustion

^۴ microwave

^۵ Solid state reaction method

دومین گام تشکیل سل می‌باشد که واژه سل عموماً به مخلوطی از ذرات کلئیدی جامد در یک مایع برمی‌گردد. در این مرحله نگهداری سل به صورت پایدار بسیار اهمیت دارد. منظور از این پایداری این است که ذرات کلئیدی ته‌نشین نشوند و همچنان به صورت سوسپانسیون باقی بمانند.

سومین گام تشکیل ژل می‌باشد که در این مرحله باید، محلول ساخته شده را به گونه‌ای تحریک کرده تا ذرات ریز پراکنده شده شروع به تجمع کنند. از عوامل محرک می‌توان به pH، غلظت محلول، نوع حلال و دمای سنتز اشاره کرد. پژوهشگران هم از اسیدها و هم از بازها به عنوان کاتالیزور در تهیه‌ی ذرات استفاده کرده‌اند که هر یک مزایا و معایب خود را دارند. برای سنتز نانو ذرات می‌توان از آمونیاک به عنوان کاتالیزور بهره‌برد. آمونیاک دارای نقطه‌جوش پایین می‌باشد و به‌سرعت از سیستم خارج می‌شود [۳۱].

[۳۲]. چهارمین گام فرآیند گرمادهی جهت خروج حلال که یکی از اجزای داخلی ژل می‌باشد. آخرین گام کلسینه کردن نمونه‌ها جهت حذف ناخالصی‌های باقی‌مانده است. ژل تهیه شده پس از خشک‌سازی اولیه در دمای مناسب به پودر تبدیل می‌شود و همچنین می‌توان سل تهیه شده را با استفاده از لایه نشانی غوطه‌وری یا چرخشی بر روی زیرلایه مناسب انباشت نمود. با قرار دادن نمونه‌ها در کوره ناخالصی‌های باقی مانده که در مراحل پیش از بین نرفته بودند، حذف می‌شوند و ساختار نهایی تشکیل می‌شود. شکل (۱-۲) مراحل سل-ژل را به صورت طرح‌وار نشان می‌دهد.

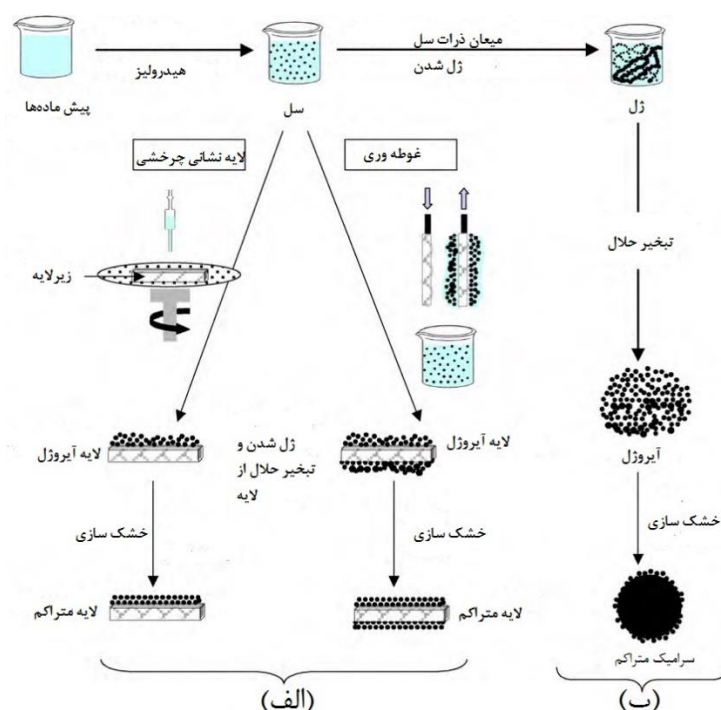
۲-۲ روش لایه نشانی چرخشی

لایه نشانی چرخشی^۱ یک روش سریع و آسان در علوم و مهندسی برای تولید لایه‌های نازک و همگن می‌باشد. در این روش محلول در مدت زمان کوتاهی روی زیر لایه مسطح به‌طور یکنواخت لایه نشانی می‌شود.

فرآیند لایه‌نشانی چرخشی یکی از روش‌هایی متداولی است که برای ایجاد لایه‌های نازک با

^۱ Spin-Coating

ضخامت‌هایی در محدوده میکرومتر تا نانومتر به کار می‌رود. برای انجام این کار یک زیرلایه که معمولاً یک ویفر سیلیکونی یا شیشه‌ای است روی یک صفحه دوار قرار می‌گیرد و به کمک مکش خلأ روی صفحه دوار ثابت می‌شود تا در هنگام چرخش سریع به اطراف پرتاب نشود. برای لایه‌نشانی مقدار معینی از محلول مورد نظر روی مرکز زیرلایه ریخته می‌شود. تزریق ماده معمولاً با دو روش استاتیک یا دینامیک انجام می‌شود. سپس دستگاه با یک شتاب زاویه‌ای مورد نظر سرعت می‌گیرد. با چرخش زیرلایه و به وجود آمدن نیروی گریز از مرکز، ماده پوشش در تمام سطح زیرلایه پخش می‌شود. در نتیجه مازاد ماده پوشش بر اثر نیروی گریز از مرکز، از روی سطح زیرلایه به اطراف پراکنده می‌شود. این روش باعث ایجاد یک لایه یکنواخت روی بخش وسیعی از سطح زیرلایه می‌شود. در بیشتر موارد، پوشش پایه پلیمری بوده و به صورت محلول استفاده می‌شود. هر چه سرعت چرخش در این روش بیشتر باشد لایه نشاندگی شده نازک‌تر است. همچنین تبخیر حلال و سرعت چرخش زیرلایه، بیشترین تأثیر را بر ضخامت و یکنواختی پوشش نهایی دارند. ضخامت و خواص نهایی لایه‌نازک ایجاد شده تابع پارامترهایی مانند ویسکوزیته ژل، سرعت چرخش و سرعت خشک شدن (شکل ۲-۲).



شکل ۲-۱: طرح‌واره‌ای از مراحل روش سل-ژل.



شکل ۲-۲: دستگاه لایه نشانی چرخشی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۲ روش‌های مشخصه یابی

جهت مشخصه یابی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی اترمیدان^۱ (FESEM)، پراش پرتو ایکس^۲ (XRD)، طیف‌سنجی رامان و طیف‌سنج فرابنفش-مرئی^۳ (UV-Vis) استفاده گردید که در ادامه به اختصار شرح داده شده‌اند.

۱-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف‌ترین آن‌ها، میکروسکوپ‌های الکترونی است. با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی، تصاویری با بزرگ‌نمایی بالا از ماده بدست می‌آید که می‌توان جزئیات تصاویر را با دقت مطالعه نمود. قدرت تفکیک^۴ در تصاویر میکروسکوپ الکترونی بستگی به پرتوی مورد استفاده در دستگاه دارد. FESEM یکی از دستگاه‌های

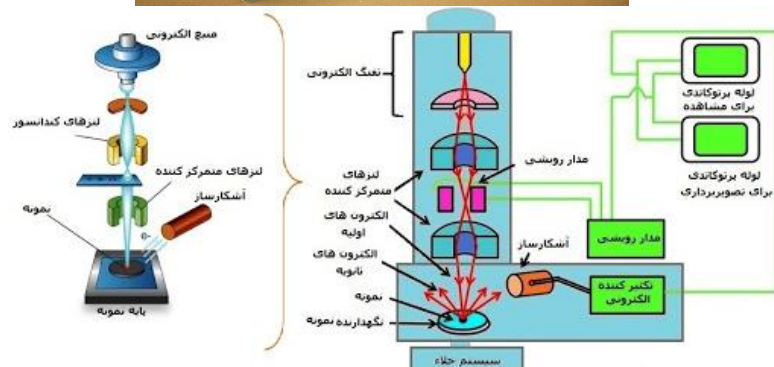
^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۲ X-Ray Diffraction

^۳ UV-Vis Spectroscopy

^۴ Resolution

اندازه‌گیری در فناوری نانو است. توسعه‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی در سال ۱۹۳۵ توسط نول^۱ و همکارانش در آلمان صورت گرفت [۳۳]. اساس عملکرد میکروسکوپ‌های الکترونی مشابه میکروسکوپ‌های نوری است با این تفاوت که به‌جای پرتو نور از پرتو الکترون استفاده شده که منجر به قابلیت تفکیکی حدود ۱۰۰۰ مرتبه بیشتر از میکروسکوپ‌های نوری است. در میکروسکوپ الکترونی با تاباندن یک دسته از الکترون‌های متمرکز شده به سطح نمونه، ریزساختار نمونه را بررسی می‌شود. تولید پرتو الکترونی در قسمت تفنگ الکترونی دستگاه انجام می‌شود که یکی از مکانیزم‌های عملکردی آن نشر میدانی^۲ است. تاباندن پرتو الکترونی به سطح نمونه سبب جداسازی الکترون‌هایی از نمونه شده که به سمت صفحه‌ی دارای بار مثبت حرکت می‌کنند که در آنجا تبدیل به سیگنال می‌شوند و تصویری از سطح نمونه بر صفحه کامپیوتر نمایش داده می‌شود. FE-SEM اطلاعاتی در زمینه‌ی خصوصیات سطح، شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم را فراهم می‌سازد. شکل ۲-۳ دستگاه FESEM مدل Sigma 300-HV موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود و نحوه عملکرد آن را نشان می‌دهد.



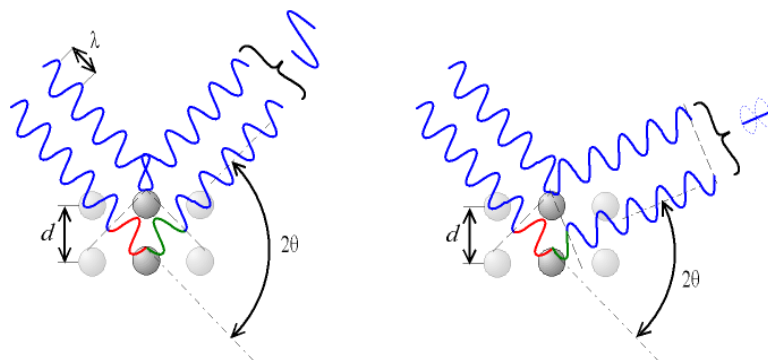
^۱ Knoll et al

^۲ Field Emission

شکل ۲-۳: دستگاه FESEM مدل Sigma 300-HV موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود و نحوه عملکرد دستگاه.

۲-۳-۲ پراش پرتوایکس

طیف پراش پرتوایکس روشی برای مطالعه نوع آرایش اتم‌ها در یک بلور می‌باشد که نخستین بار توسط فون لاوله^۱ در سال ۱۹۱۲ میلادی کشف شد [۳۴] و توسط ویلیام هنری براگ^۲ و ویلیام لورنس براگ^۳ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. با استفاده از این دستگاه اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده را می‌توان به دست آورد. پرتوهای ایکسی که برای پراش استفاده می‌شوند از نظر طول موجی در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد که طول موجی در حدود ۰/۱۵ نانومتر دارند. این روش بر پایه خاصیت موجی پرتوایکس استوار است. هسته‌ی اتم‌ها در یک شبکه بلوری به فاصله کمی (در حدود چند آنگستروم) از یکدیگر قرار گرفته‌اند به طوری که این آرایش منظم اتم‌ها در همه بلور تکرار می‌شود. هر دسته از صفحات بلوری توسط اندیس‌های موسوم به اندیس میلر (hkl) شناخته می‌شوند. بازتابش پرتوایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج ایکس می‌شود (۲-۴).



شکل ۲-۴: طرحی از تداخل سازنده و ویرانگر.

^۱ Von Lave

^۲ William Henry Bragg

^۳ William Lawrence Bragg

در صورتی که تداخل سازنده باشد، با استفاده از فرمول براگ^۱ (رابطه ۱-۲) می‌توان فاصله صفحات هم‌خانواده بلوری را به دست آورد:

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

که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس تابشی، θ زاویه برخورد پرتوی تابشی و صفحه اتمی، d_{hkl} فاصله بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) و n یک عدد صحیح است.

نمودار XRD، شامل نمودار شدت پرتو ایکس بازتابیده از یک نمونه به صورت تابعی از زاویه است. الگوی پراش پرتوایکس همانند اثرانگشت برای آن ماده منحصر به فرد است. الگوی پراش پرتوایکس را می‌توان با نرم افزار ایکس‌پرت^۲ مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. به کمک داده‌های استخراج شده از طیف پراش یک نمونه و به کمک روابط مختلف می‌توان اطلاعات بسیار باارزشی از خلوص ساختاری ماده مورد نظر به دست آورد که در ادامه به اختصار به آن‌ها اشاره شده است.

متوسط ابعاد بلورک‌ها (D) می‌تواند با استفاده از فرمول شرر^۳ (۲-۲) محاسبه شود که در آن β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM)^۴ و λ طول موج پرتوایکس و θ زاویه پراش براگ است [۳۵]:

$$D = \frac{0.09\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

کرنش (ϵ) در شبکه بلوری که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف XRD نمونه‌ها به دست می‌آید با رابطه (۳-۲) داده می‌شود [۳۵]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3-2)$$

چگالی دررفتگی‌ها (δ) که به عنوان طول خطوط دررفتگی‌ها بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۴-۲) به دست می‌آید که در آن D ابعاد بلورک نمونه است.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-2)$$

^۱ Bragg

^۲ Xpert

^۳ Scherrer equation

^۴ Full Width at Half Maximum

ثابت‌های شبکه بلوری برای ساختار شش‌گوشی نیز توسط رابطه (۵-۲) محاسبه می‌شوند که در این رابطه h, k, l اندیس‌های میلر صفحات بلوری و d فاصله بین صفحات هم‌خانواده و a, c ثابت‌های شبکه بلوری می‌باشند [۳۵].

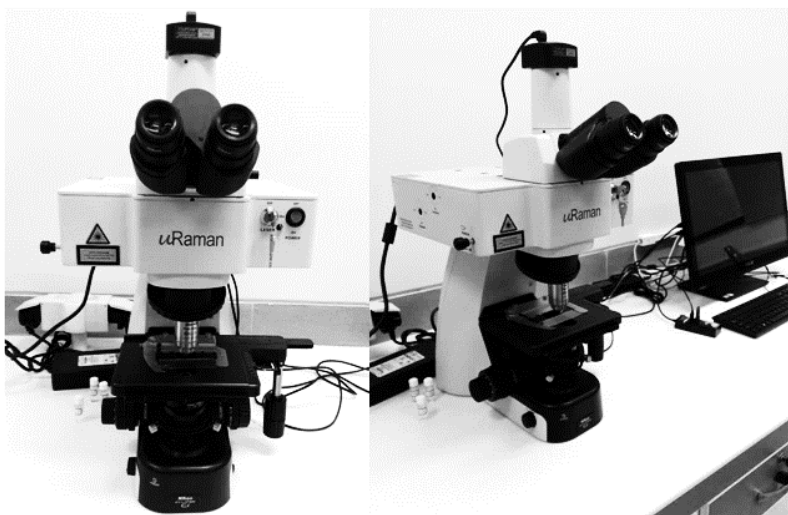
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۵-۲)$$

۲-۳-۳ طیف‌سنجی رامان

در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان کشف کرد که طول‌موج تابش پراکنده شده توسط مولکول‌های خاص از طول‌موج تابش اولیه، متفاوت است که این میزان تفاوت در طول‌موج‌ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می‌کند. طیف‌سنجی رامان به مطالعه برهمکنش بین نور و ماده می‌پردازد که در آن نور دچار پراکندگی غیر کشسان می‌شود. فوتون‌های تک طول‌موج که عموماً در ناحیه مرئی، نور تک‌فام گفته می‌شود، روی نمونه متمرکز می‌شود. این فوتون‌ها با مولکول‌های ماده برهمکنش می‌کنند و جذب یا پراکنده می‌شوند. در طیف‌سنجی رامان این فوتون‌های پراکنده شده مورد مطالعه قرار می‌گیرند. غالباً فوتون‌هایی که در اثر برهمکنش با مولکول‌ها به‌طور کشسان پراکنده می‌شوند را پراکندگی ریلی^۱ می‌گویند و این فوتون‌ها همان طول‌موج نور فرودی را دارند. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می‌کند و طول‌موج آن به سمت طول‌موج‌های بیشتر یا کمتر جابجا می‌شود. جابجایی به سمت طول‌موج‌های بیشتر (قرمز) غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس^۲ می‌گویند. طیف‌های رامان هر مولکول منحصر به فرد است و می‌توان به آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا نگاه کرد [۳۶].

^۱ Rayleigh scattering

^۲ Stokes-Raman spectroscopy



شکل ۲-۵: دستگاه طیف‌سنجی رامان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳-۴ طیف‌سنج فرابنفش-مرئی

این روش سال‌ها در علم پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است. با استفاده از این روش می‌شود طیف جذب، طیف انعکاس و طیف عبوری نمونه را بررسی کرد. عملکرد دستگاه به این صورت است که نور با طول‌موج‌های بلند در ناحیه مورد نظر به نمونه می‌تابد، سپس با کاهش اندازه طول‌موج‌ها در واحد زمان میزان نور عبوری از نمونه و مرجع را اندازه‌گیری می‌شوند. کاهش در نور عبوری از نمونه به معنی جذب نور است. به کمک این دستگاه می‌توان در گستره طول‌موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر با گام‌های ۱ نانومتر طیف عبور و جذب و انعکاس نمونه را اندازه‌گیری کرد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان برخی از خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل گاف نواری را بررسی کرد. هنگامی که فوتون به سطح یک نمونه‌ای می‌تابد با توجه به گاف نواری ماده رفتار این فوتون در برهمکنش با الکترون‌های ماده متفاوت خواهد بود. اگر انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) مساوی یا بزرگ‌تر از انرژی گاف نواری ماده‌ی نیم‌رسانا باشد، انرژی این فوتون به الکترون داده می‌شود و در نتیجه الکترون‌های نوار ظرفیت امکان برانگیختگی از نوار ظرفیت به ترازهای انرژی در نوار رسانش را خواهند داشت و در این صورت، جذب فوتون اتفاق می‌افتد؛ اما اگر انرژی فوتون‌های فرودی کمتر از این مقدار باشند این برانگیختگی بین نواری اتفاق نمی‌افتد و به اصطلاح از

ماده عبور می‌کند. فرآیند جذب در نیم‌رساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد به این صورت که اگر کمینه مقدار نوار رسانش و بیشینه مقدار نوار ظرفیت در یک نقطه (k بردار تکانه) واقع شوند در این صورت گاف نواری مستقیم خواهد بود و در غیر این صورت گاف نواری غیرمستقیم است. برای ساختار نواری به رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده با فرمول (۶-۲) داده می‌شود [۳۷]:

$$(ahv) = A(hv - E_g)^m \quad ۶-۲$$

در رابطه فوق A یک ثابت است و در صورتی که گاف نواری ماده مورد نظر مستقیم باشد، $m = \frac{1}{2}$ و در صورتی که گاف نواری، غیرمستقیم باشد، $m = 2$ می‌باشد. به کمک این معادله می‌توان با رسم منحنی $(ahv)^m$ بر حسب (hv) و برون‌یابی قسمت خطی این منحنی تا محور انرژی، مقدار گاف نواری را برای نمونه مورد نظر به دست آورد.

۵-۳-۲ اثر محدودیت کوانتومی

اثر محدودی کوانتومی^۱ در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده نمونه در ابعاد نانو باشند. در ابعاد نانو خواص نوری و الکتریکی آن‌ها با حالت حجمی متفاوت است [۳۸]. با کاهش ابعاد نوعاً در مقیاس کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماه افزایش می‌یابد، بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول‌موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول‌موج‌های کوتاه‌تر (انتقال آبی^۲) می‌گردد.

^۱ Quantum confined effect

^۲ Blue Shift

۲-۳-۶ مشخصه یابی الکتریکی

برای مشخص کردن مقاومت سطحی نمونه‌ها از دستگاه پتانسیواستات (گالوانو استات) استفاده می‌شود. روش کار شامل مراحل زیر می‌باشد:

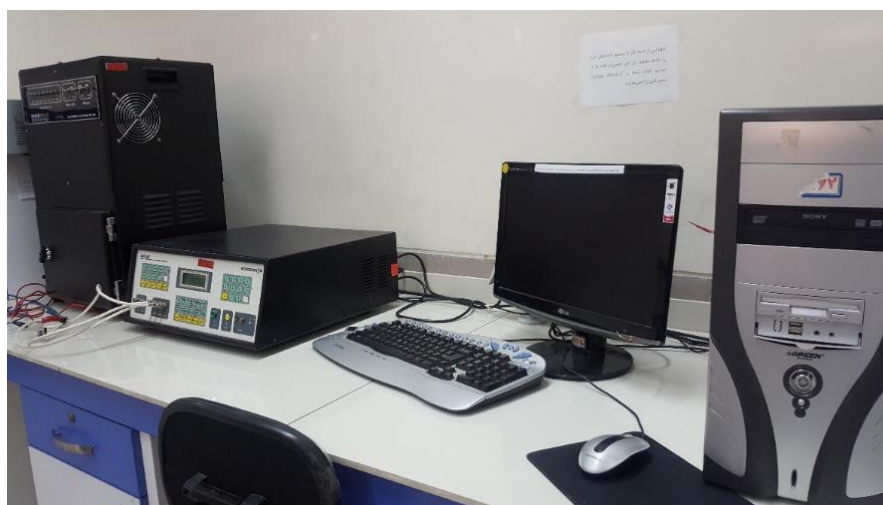
الف- ایجاد دو الکتروود بر روی سطح نمونه‌ها

ب- با استفاده از چسب نقره (چسب کربن) ایجاد دو عدد سیم مسی روی الکتروودها.

ج- اتصال پایانه‌های دستگاه به سیم‌های مسی.

د- اعمال ولتاژ در یک بازه معین و با سرعت روبش قابل تنظیم.

ه- اندازه‌گیری جریان عبوری از نمونه توسط دستگاه.



شکل ۲-۶: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل BHP 2063+ که جهت مشخصه یابی جریان-ولتاژ نمونه‌ها واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

حساسیت نوری نمونه‌ها از رابطه ۲-۷ بدست می‌آید که در آن I_L جریان در روشنایی، I_d جریان در

تاریکی است. جریان نوری I_{ph} از رابطه ۲-۸ محاسبه می‌شود:

$$S = \frac{I_{ph}}{I_d} \quad (2-7)$$

$$I_{ph} = I_L - I_d$$

(۸-۲)

۴-۲ دستگاه کندو پاش

برای رونشانی الکتروود بر روی سطح نمونه‌ها از دستگاه کندو پاش^۱ استفاده گردید. کندو پاش کاتدی یک روش فیزیکی است که معمولاً به منظور پوشش دهی لایه‌های نازک با هدف طلا، نقره، پلاتین و غیره استفاده می‌شود (شکل ۲-۶). عملکرد این دستگاه به این صورت می‌باشد که ابتدا سیستم به وسیله پمپ‌های خلأ تا فشار 10^{-6} تور تخلیه می‌شوند، در این روش ماده هدف به عنوان کاتد به ولتاژ منفی (در حدود چند کیلوولت) متصل می‌شود و در طرف دیگر زیر لایه به عنوان آنود در سیستم قرار می‌گیرد. در مرحله بعدی یون‌های مربوط به گاز بی‌اثر (آرگون) توسط میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده و به هدف برخورد می‌کنند. این برخوردها باعث کنده شدن اتم‌های هدف از سطح می‌شود و در نهایت این اتم‌های پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، رسوب‌گذاری می‌شوند.



شکل ۲-۷: دستگاه کندو پاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

^۱ Sputtering

۵-۲ کوره

برای خشک‌سازی و بازپخت نمونه‌ها از یک کوره الکتریکی استفاده شد. این کوره‌ها دارای مخزنی مکعبی شکل تا حجم ۶ لیتر می‌باشند و قابلیت تنظیم گام‌های دمایی و زمانی متفاوت را دارند. این کوره‌ها تا دمای 1200°C قابل تنظیم هستند (شکل ۶-۲).



شکل ۶-۲: کوره الکتریکی مدل آترا واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل ۳: مروری بر کارهای انجام شده

۱-۳ مقدمه

در این فصل بخشی از مقالات که به بررسی خواص ساختاری، نوری، ریخت‌شناسی سطح، خواص مغناطیسی و دی‌الکتریک لایه‌های نازک پرداخته‌اند مرور شده است.

۱-۱-۳ بررسی خواص ساختاری، الکتریکی، نوری و فتوولتائیک

لایه‌های فریت بیسموت در دمای پایین

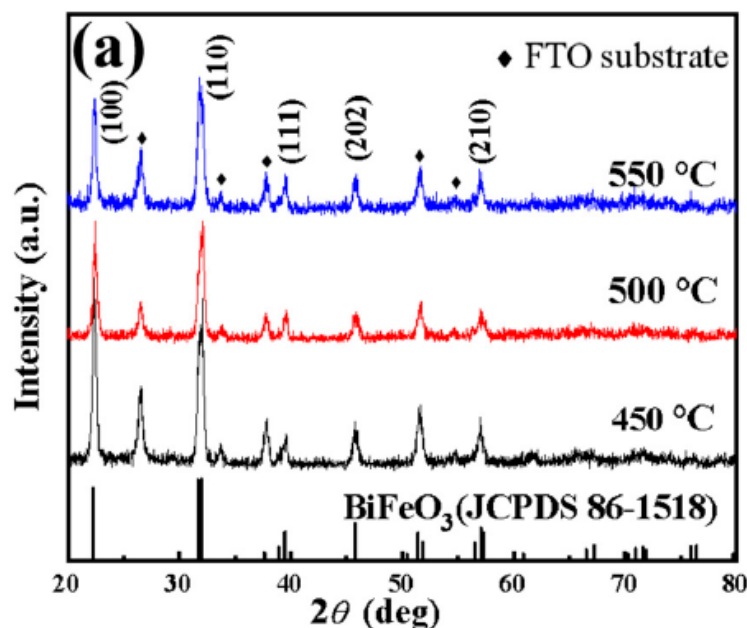
وانگ^۱ و همکارانش لایه‌های نازک فریت بیسموت (BFO) را بر روی زیر لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) با استفاده از روش سل-ژل (در سال ۲۰۱۹) تهیه کردند. آن‌ها برای تهیه لایه‌ها، در مرحله اول از نیترات فریت و نیترات بیسموت به عنوان ماده حل شونده و اتیلن گلیکول به عنوان حلال استفاده کردند. سپس مقدار مناسبی از اتیلن گلیکول متیل به عنوان تثبیت‌کننده برای تنظیم ویسکوزیته محلول اضافه کردند، نسبت اولیه نیترات فریت به نیترات بیسموت به صورت ۱:۱/۵ تنظیم شد. پس از هم زدن به مدت ۱ ساعت، پیش ماده 0.4 mol/L تهیه شد و سپس به مدت ۷۲ ساعت در حالت ساکن نگه داشته شد. در مرحله دوم، زیر لایه FTO به ترتیب به مدت ۱۰ دقیقه با استون، اتانول و آب مقطر در اولتراسونیک تمیز و سپس خشک کردند [۳۹].

در مرحله سوم، فرآیند پوشش دهی چرخشی با سرعت کم ۱۵۰۰ دور در دقیقه برای ۱۰ ثانیه و سپس با سرعت بالا ۳۵۰۰ دور در دقیقه برای ۳۰ ثانیه تنظیم شد. پس از لایه نشانی، نمونه‌ها در دمای پایین ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه و سپس در دمای بالای ۳۰۰ درجه سانتی به مدت ۱۰ دقیقه خشک‌سازی شد و فرآیند لایه نشانی را چندین بار تکرار کردند تا ضخامت لازم لایه بدست آمد. سرانجام، لایه‌های BFO به سرعت در دماهای مختلف (به ترتیب ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) به

^۱ Jiaxi Wang

مدت ۱۵ دقیقه در هوا در کوره بازپخت شدند. لایه‌ها پس از بازپخت توسط پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی رامان و رابطه بین ساختار و خواص الکتریکی، نوری مورد بررسی قرار گرفت.

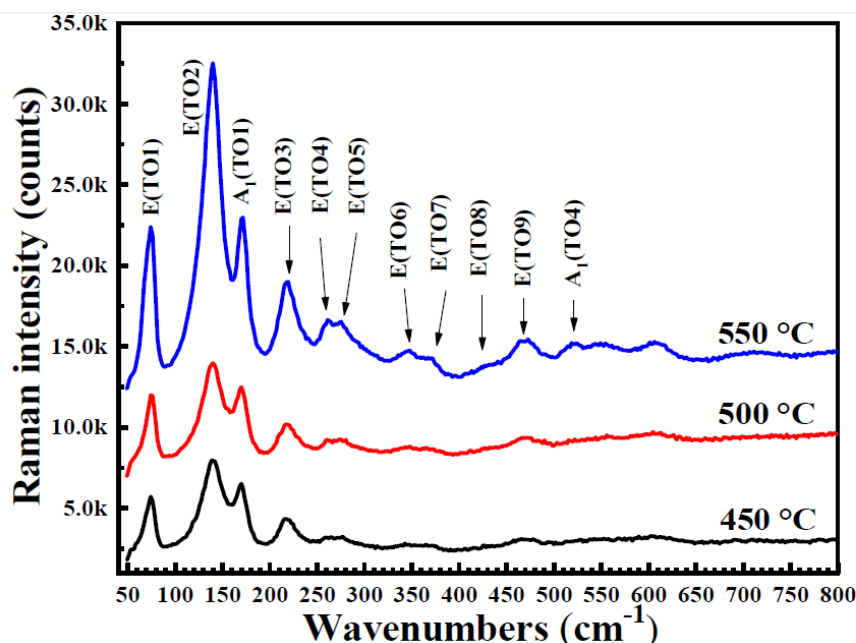
شکل ۱-۳ الگوهای XRD لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. لایه‌های BFO چند بلوری با ساختار پروسکایت بودند و غیر از قله‌های زیرلایه FTO فاز ناخالصی دیگری نداشتند. با افزایش دمای بازپخت، شدت قله پراش (۱۱۰) نسبت به (۱۰۰) بیشتر شده، در حالی که قله‌های پراش (۱۱۱)، (۲۰۲) و (۲۱۰) ضعیف‌تر شده‌اند. با افزایش دمای بازپخت، پهنای قله (۱۱۰) کوچک‌تر می‌شود یعنی اندازه بلورک‌های لایه BFO با افزایش دمای بازپخت بزرگ‌تر می‌شود.



شکل ۱-۳: الگوهای XRD لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹].

شکل ۲-۳ طیف رامان لایه‌های نازک BFO را در دماهای مختلف بازپخت نشان می‌دهد. گروه فضایی BFO، R3c است و طبق تجزیه و تحلیل این گروه فضایی، BFO باید ۱۳ مد ارتعاشی فعال رامان داشته باشد که شامل ۴ مد A1 و ۹ مد E است. مدهای نوری A1 و E در شکل ۲-۳ مشخص

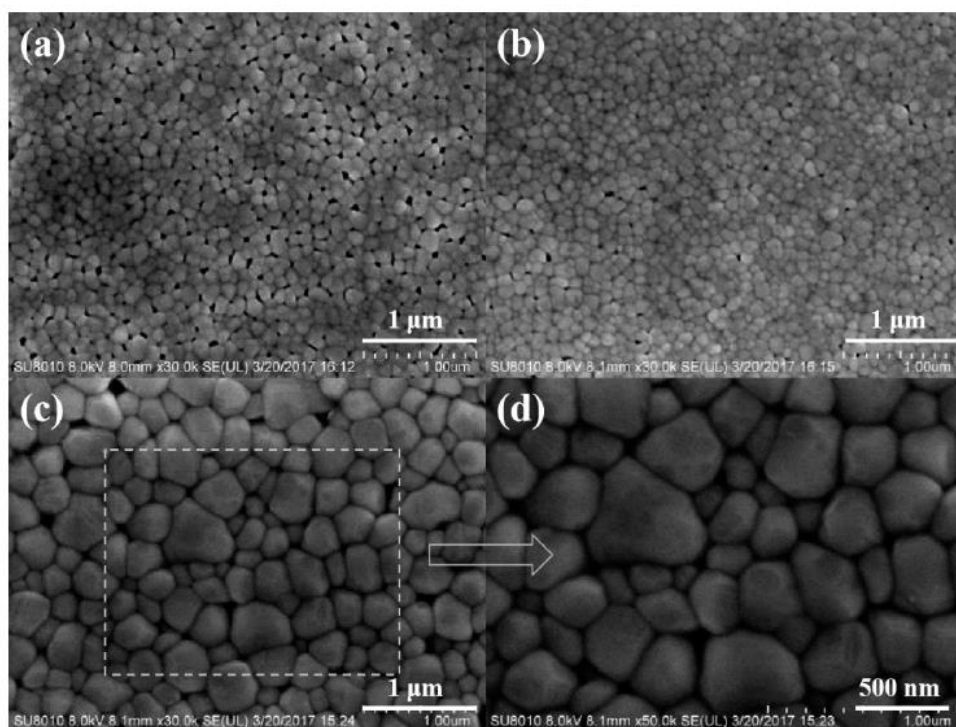
شده است، قله‌های واقع در موقعیت‌های ۷۴، ۱۳۸، ۱۷۱، ۲۱۷، ۲۶۱، ۲۷۵، ۳۴۶، ۳۷۲، ۴۲۹، ۴۷۰ و 520 cm^{-1} به ترتیب با $E(\text{TO1})$ ، $E(\text{TO2})$ ، $A_1(\text{TO1})$ ، $E(\text{TO3})$ ، $E(\text{TO4})$ ، $E(\text{TO5})$ ، $E(\text{TO6})$ ، $E(\text{TO7})$ ، $E(\text{TO8})$ ، $E(\text{TO9})$ و $A_1(\text{TO4})$ مشخص شده‌اند که قله‌های رامان مربوط به نمونه‌های BFO خالص می‌باشند. با افزایش دمای بازپخت، شدت قله‌های رامان افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که بازپخت لایه BFO در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تبلور بهتری دارد و با نتایج XRD سازگار است.



شکل ۲-۳: طیف رامان لایه‌های نازک BFO در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹].

شکل ۳-۳ تصاویر SEM لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. ریخت‌شناسی سطح، مانند فشردگی لایه، اندازه دانه، شکل هندسی، همگنی و کلوخه شدن نانوبلورها قابل مشاهده است. از شکل ۲-۳ (الف-ج) دیده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط دانه‌ها همچنان افزایش می‌یابد که با نتایج XRD سازگار است. پس از بازپخت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه متوسط دانه‌ها ۱۰۰ نانومتر بوده و پس از بازپخت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-۳ د)، اندازه آن‌ها به ۳۰۰-۷۰۰ نانومتر رسیده است. از شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود که صافی و فشردگی لایه BFO بسیار خوب است و با افزایش اندازه دانه، منافذ سطح لایه نیز

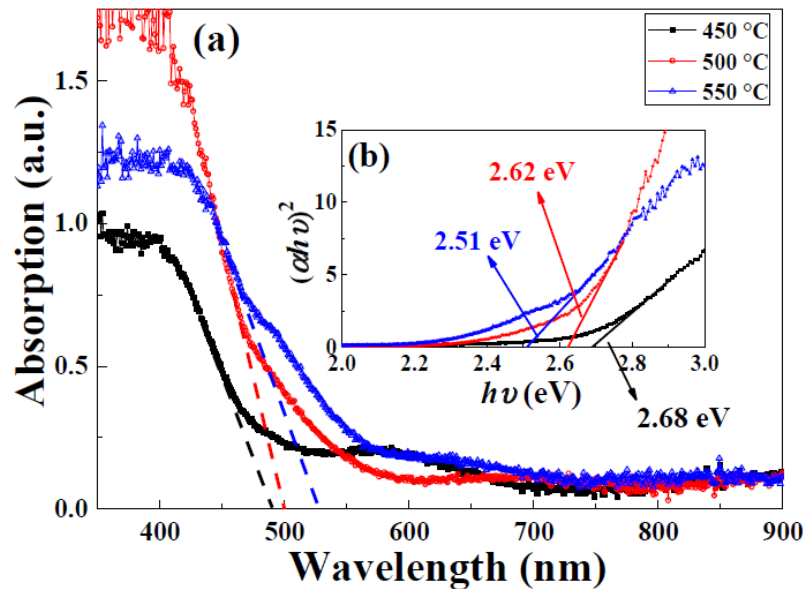
به تدریج کاهش می‌یابد [۳۹].



شکل ۳-۳: تصاویر SEM لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دمای (الف) ۴۵۰ (ب) ۵۰۰ و (ج) ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹].

شکل ۳-۴ (الف) طیف‌های جذب لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با بررسی نمودار طیف جذب و محور طول‌موج، جذب از ۴۵۰، ۵۰۷ و ۵۱۰ نانومتر ($2/51 \text{ eV}$ ، $2/45 \text{ eV}$ و $2/43 \text{ eV}$) برای نمونه‌هایی که به ترتیب در دمای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شدند، شروع می‌شوند. طیف جذبی لایه BFO که در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شده است، دامنه جذب بیشتری دارد. وانگ و همکاران گاف نواری لایه‌های BFO را با استفاده از رابطه تاوک بدست آوردند که در شکل ۳-۴ (ب) نمودارهای $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ را برای نمونه‌ها نشان داده شده است. گاف نواری لایه‌های BFO بازپخت شده در دمای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب $2/68 \text{ eV}$ ، $2/62 \text{ eV}$ و $2/51 \text{ eV}$ محاسبه شدند. با افزایش دمای بازپخت، گاف نواری لایه کوچک‌تر شده و جذب در ناحیه مرئی افزایش یافته است [۳۹].

شکل ۳-۵ منحنی‌های J-V لایه‌های BFO تحت جریان تاریک را نشان می‌دهد که به ترتیب تحت تابش لیزر ۳۶۵ نانومتر و ۲۵۰ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع قرار گرفتند.

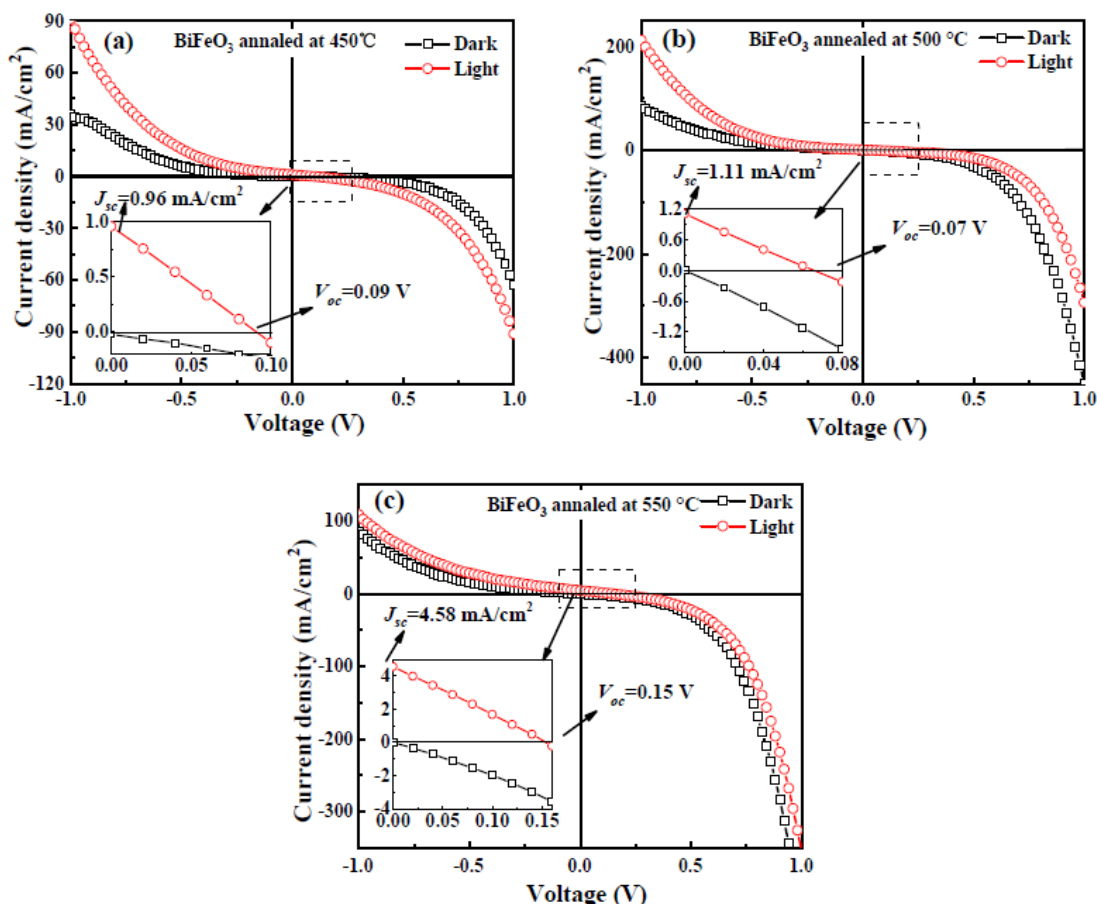


شکل ۳-۴: (الف) طیف‌های جذب لایه‌های BFO بازپخت شده در دماهای مختلف و (ب) نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ [۳۹].

همان‌طور که در شکل ۳-۵ (الف-ج) نشان داده شده است، تفاوت آشکاری بین جریان تحت تابش و جریان تاریکی وجود دارد. هنگامی که ولتاژ بین ۱ V- و ۱ V+ باشد، چگالی جریان روشنایی بسیار بیشتر از چگالی جریان تاریک است. نتایج نشان داد هنگامی که دمای بازپخت افزایش می‌یابد، اثر فتوولتائیک لایه‌های BFO افزایش می‌یابد. همچنین شکل ۳-۵ (ج) نشان می‌دهد ولتاژ مدارباز و چگالی جریان اتصال کوتاه به ترتیب ۰/۱۵ V و ۴/۵۸ mA/cm² بوده است.

افزایش اثر فتوولتائیک در لایه BFO بازپخت شده در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را به دو عامل مربوط شده است: الف- کاهش گاف نواری و افزایش ضریب جذب به لایه اجازه می‌دهد تا فوتون‌های بیشتری را جذب کند، ب- قطبش بزرگ‌تر می‌تواند الکترون و حفره را به‌طور مؤثرتری از هم جدا کند که به این ترتیب، اثر فتوولتائیک افزایش می‌یابد. در جدول ۳-۱ مقادیر از اندازه دانه، نسبت Fe^{3+}/Fe^{2+} ، نسبت اکسیژن در فلز به اکسیژن در نقص‌ها، گاف نواری، چگالی جریان فوتونی مدار اتصال کوتاه (J_{sc}) و

فتوولتاز مدارباز (V_{oc}) لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد [۳۹].



شکل ۳-۵: منحنی‌های J - V لایه‌های BFO در شرایط تاریکی و روشنایی (الف) ۴۵۰، (ب) ۵۰۰ و (ج) ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹].

جدول ۳-۱: اندازه دانه، نسبت $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ، اکسیژن در فلز نسبت به اکسیژن در نقص‌ها، گاف نواری، چگالی جریان فوتونی مدار اتصال کوتاه (J_{sc}) و فتوولتاز مدارباز (V_{oc}) لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای مختلف [۳۹].

Annealing Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	450	500	550
Grain size (nm)	100–200	100–200	300–700
$\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$	5.07:1	5.30:1	5.74:1
O in metal:O in defect	1:0.72	1:0.71	1:0.34
E_g (eV)	2.70	2.62	2.54
J_{sc} (mA/cm^2)	0.96	1.11	4.58
V_{oc} (V)	0.09	0.07	0.15

۳-۱-۲ بررسی رفتار مغناطیسی لایه‌های نازک فریت بیسموت با توزیع

اندازه دانه متفاوت

شارما^۱ و همکارانش لایه‌های نازک فریت بیسموت را با استفاده از روش سل-ژل بر روی زیر لایه ITO تهیه کردند [۴۰].

آن‌ها برای تهیه لایه‌های BFO با ضخامت ۲۰۰ نانومتر از روش سل-ژل چرخشی استفاده کردند. در مرحله اول برای تهیه سل مناسب، نیترات بیسموت ۵ آبه و نیترات آهن ۹ آبه در نسبت استوکیومتری برابر و در ۲-متوکسی اتانول و اسید استیک حل شدند. به دلیل فرار بودن بیسموت ۱۰ درصد بیش از حد بیسموت نیترات اضافه شد. pH محلول را بین ۱ تا ۲ با افزودن اسید استیک تنظیم کردند.

در مرحله دوم فرآیند لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۰ ثانیه انجام شد و سپس لایه‌ها را در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه خشک کردند. این مرحله را برای تولید لایه‌ها با ضخامت دلخواه را چهار بار تکرار کردند. در مرحله سوم لایه‌ها را به مدت ۱ ساعت در هوا در کوره بین دماهای ۵۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت انجام دادند.

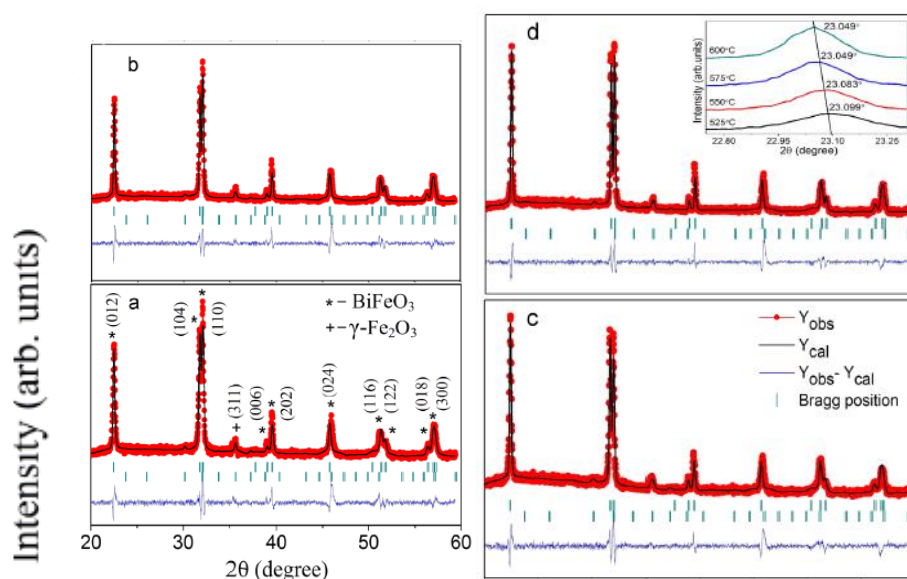
شکل ۳-۶ الگوهای XRD لایه‌های نازک BFO که بر روی زیر لایه ITO رشد داده و سپس در دماهای مختلف (۵۲۵، ۵۵۰، ۵۷۵ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) بازپخت شدند، نشان داده شده است. تمام قله‌های اصلی در XRD مربوط به تشکیل BFO با گروه فضایی R3c مشاهده شدند. ناخالصی جزئی نیز در الگوهای XRD مشاهده شد که مربوط به فاز Fe_2O_3 که مربوط به قله پراش از صفحات (۳۱۱) می‌باشد. جدول ۳-۲ پارامترهای بدست آمده برای لایه‌های BFO را به‌طور مختصر بیان می‌کند. با افزایش دمای بازپخت، پهنای قله در نیمه بیشینه (FWHM) قله (۰۱۲) کاهش می‌یابد که نشان دهنده تبلور بهتر فاز BFO در لایه‌ها است. در شکل ۳-۶ قله (۰۱۲) نشان داده شده است که تغییر جهت به

^۱ Shiwani Sharma

سمت زاویه پایین تر با افزایش دما را نشان می‌دهد. این تغییر به دلیل تفاوت در ضرایب انبساط حرارتی ITO و BFO است که در دماهای بالاتر بازپخت قابل مشاهده تر است.

در شکل ۳-۷ تصویرهای بدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) لایه‌های BFO در دمای بازپخت ۵۲۵، ۵۵۰، ۵۷۵، ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. میانگین زبری سطح لایه‌ها در 50×50 میکرومتر مربع با افزایش دما افزایش می‌یابد.

در شکل ۳-۸ یک تصویر FESEM از سطح مقطع به صورت یکی از لایه‌های BFO بر روی زیر لایه ITO نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مرز بین لایه ITO و BFO بدون هیچ‌گونه نفوذی به‌خوبی مشخص شده است. ضخامت اندازه‌گیری شده در تمام لایه‌ها ۲۰۰ نانومتر است و هیچ تغییری در ضخامت لایه‌ها با افزایش دما وجود نداشته است. شکل ۳-۸ (ب، ج و د) به ترتیب ریخت‌شناسی^۱ سطح لایه‌هایی که در دمای ۵۲۵، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شده‌اند را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل ریخت‌شناسی سطح نشان داد که تخلخل کمی در لایه‌ها وجود دارد و کسر تخلخل در تمام لایه‌ها زیر ۰/۰۱ است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پخت، اندازه دانه در حال افزایش است و این مشاهدات با تجزیه و تحلیل AFM مطابقت دارند.

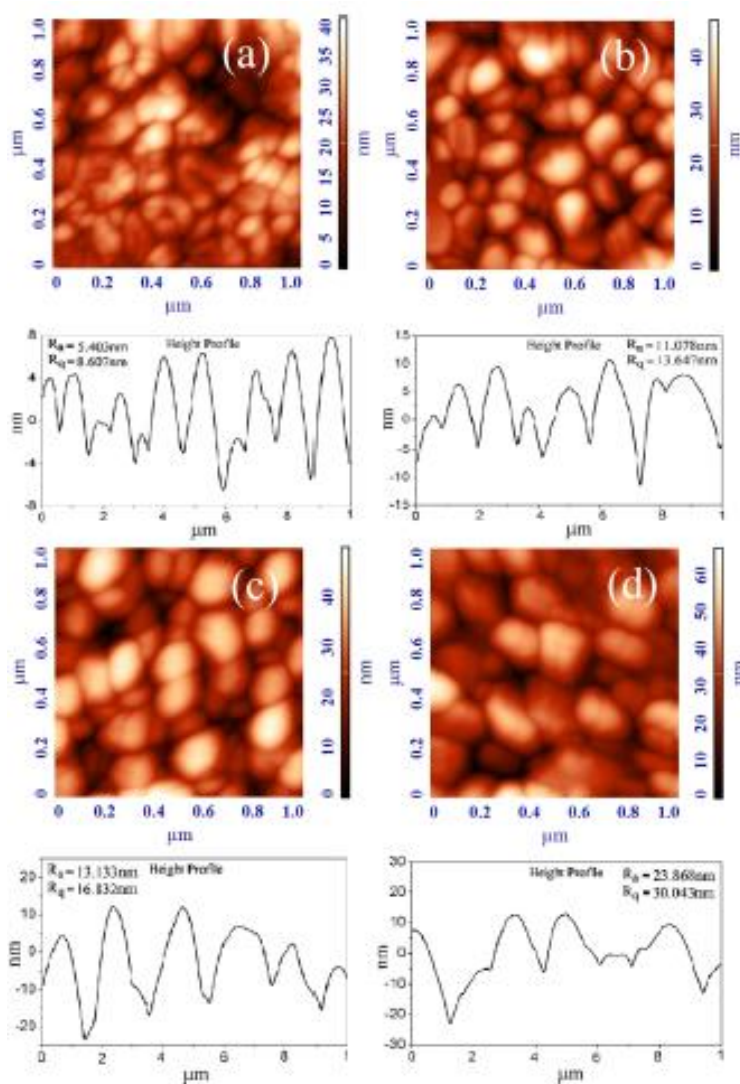


¹ Morphology

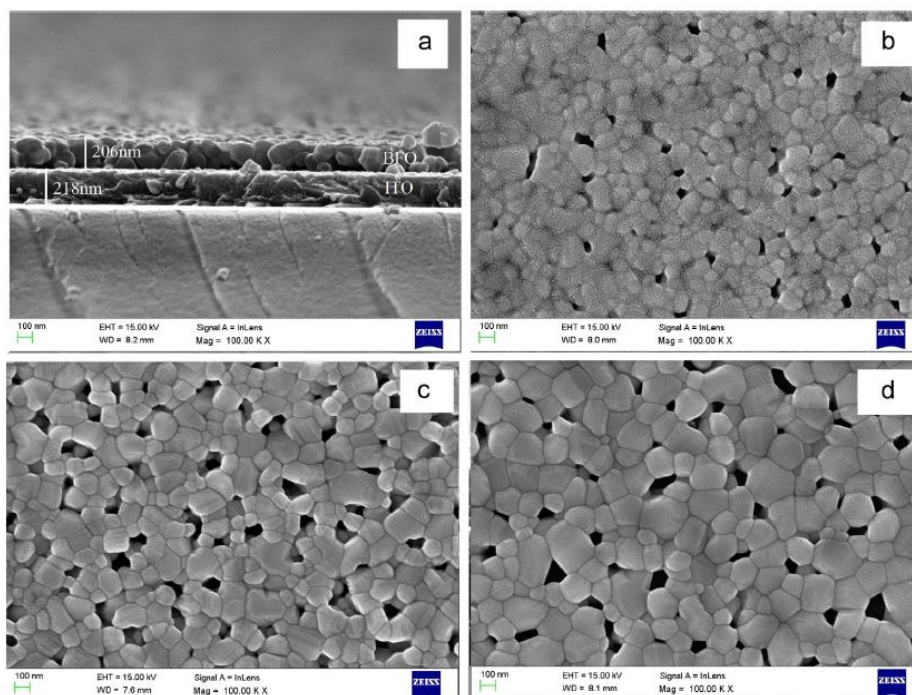
شکل ۳-۶: الگوهای XRD لایه‌های نازک BFO در دماهای بازپخت (الف) ۵۲۵، (ب) ۵۵۰، (ج) ۵۷۵ و (د) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۰].

جدول ۳-۲: پارامترهای بدست آمده برای لایه‌های BFO در دماهای مختلف [۴۰].

Annealing temperature (°C)				Lattice parameters (Å)		Atom coordinates			R_B	R_F	χ^2
				a	c	x	y	z			
525	Bi	6a		5.578	13.872	0	0	0.28177	5.86	4.04	2.54
	Fe	6a				0	0	0			
	O	18b				0.67091	0.83479	0.54093			
550	Bi	6a		5.58	13.876	0	0	0.28399	8.06	5.34	2.95
	Fe	6a				0	0	0			
	O	18b				0.67111	0.83479	0.52888			
575	Bi	6a		5.591	13.898	0	0	0.28717	7.69	5.06	2.44
	Fe	6a				0	0	0			
	O	18b				0.63864	0.82491	0.53198			
600	Bi	6a		5.586	13.89	0	0	0.28617	7.99	5.96	2.84
	Fe	6a				0	0	0			
	O	18b				0.62839	0.83479	0.5258			



شکل ۳-۷: تصاویر AFM از سطح لایه‌های نازک BFO در دمای بازپخت (الف) ۵۲۵، (ب) ۵۵۰، (ج) ۵۷۵ و (د) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۰].



شکل ۳-۸: تصاویر FESEM از لایه‌های نازک BFO (الف) تصویر FESEM از مقطع نمونه بازیخت شده در دمای ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد، (ب، ج و د) به ترتیب بازیخت شده در دماهای ۵۵۰، ۵۷۵ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۰].

۳-۱-۳ بررسی خواص ساختاری و نوری ساختارهای لایه‌نازک

فریت بیسموت سنتز شده در دمای پایین

شارما^۱ و همکارانش لایه‌های نازک فریت بیسموت (BFO) با روش سل-ژل بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای تهیه کردند [۴۱].

در مرحله اول آن‌ها برای تهیه لایه‌ها نیترا ت بیسموت و نیترا ت آهن را در ۲-متوکسی اتانول و در دمای اتاق حل کردند و سپس محلول را با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن قرار دادند. برای تنظیم pH محلول از استیک اسید استفاده کردند و pH را حدود ۱-۲ رساندند.

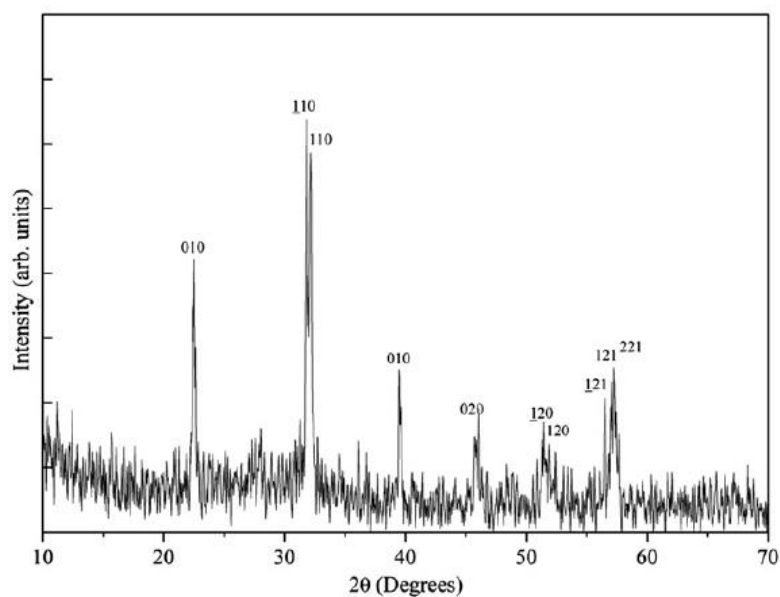
در مرحله دوم سل تهیه شده را بر روی زیر لایه شیشه‌ای با روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و مدت ۲۰ ثانیه لایه نشانی کردند و سپس در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت

^۱ H.B. Sharma

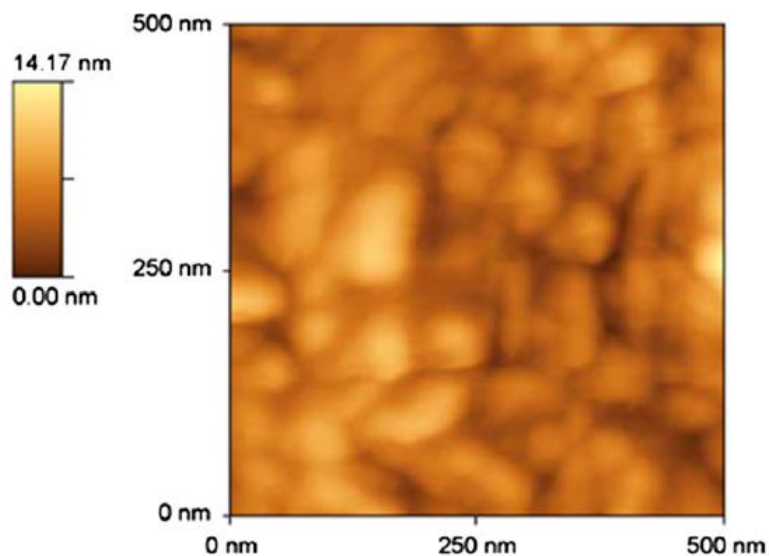
۱۰ دقیقه خشک کردند و برای رسیدن به ضخامت مورد نظر تمام مراحل دوم را چند بار تکرار کردن و در نهایت لایه‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت بازپخت شدند.

الگوهای XRD از لایه‌نازک بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت در هوا در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. الگوهای XRD تشکیل ساختار لوزی رخ BFO و فاز خالص بلوری را نشان می‌دهد. با بررسی الگوی XRD مقادیر ثابت‌های شبکه برای نمونه $a=b=c= 3/97 \text{ \AA}$ بدست آمدند و اندازه متوسط بلورک‌ها نیز ۱۶ نانومتر محاسبه شد.

شکل ۳-۱۰ تصویر AFM از سطح لایه‌های نازک فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد، این تصویر نشان می‌دهد که لایه‌نازک به‌خوبی متبلور شده و بدون ترک است و همچنین اندازه متوسط دانه لایه ۱ نانومتر است.

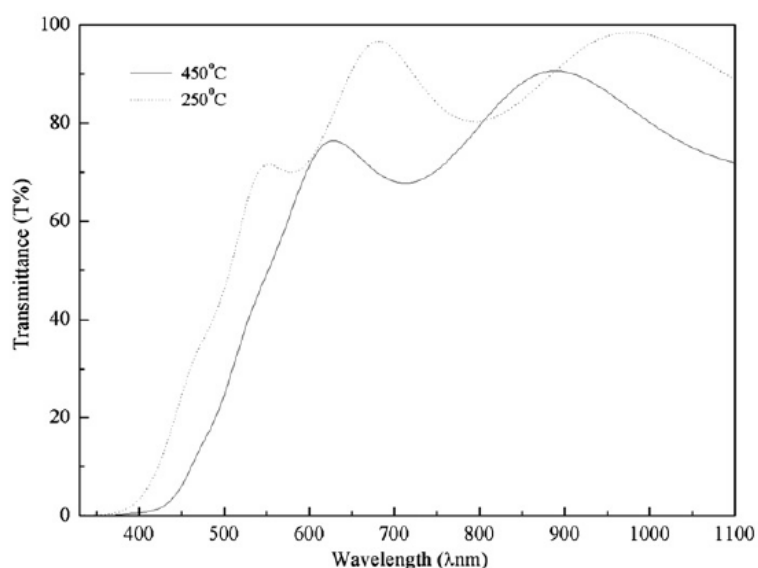


شکل ۳-۹: الگوی XRD لایه‌نازک فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت [۴۱].



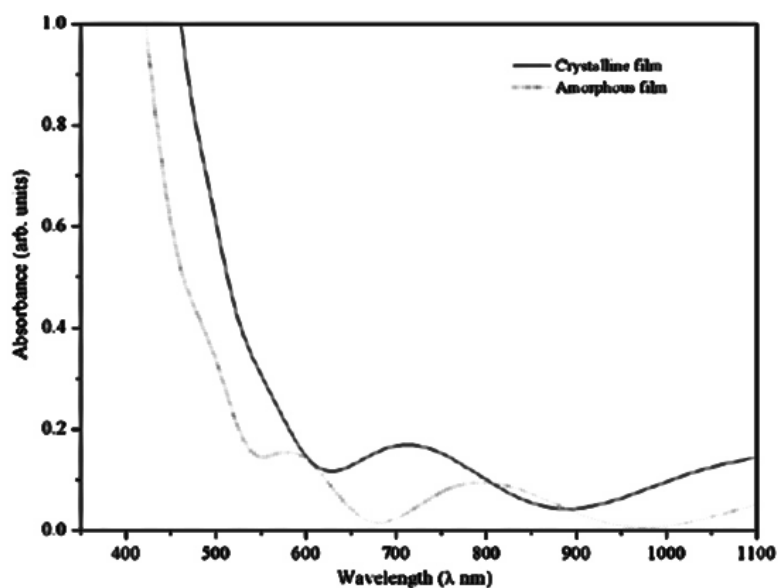
شکل ۳-۱۰: تصویر AFM دو بعدی از سطح لایه نازک BFO [۴۱].

شکل ۳-۱۱ طیف عبوری لایه‌های نازک فریت بیسموت آمورف و بلوری را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت لبه جذب لایه‌ها به سمت طول‌موج‌های بیشتر (انرژی کمتر) تغییر کرده است و این نشان دهنده این است که انرژی گاف نواری با افزایش دما کاهش یافته است.



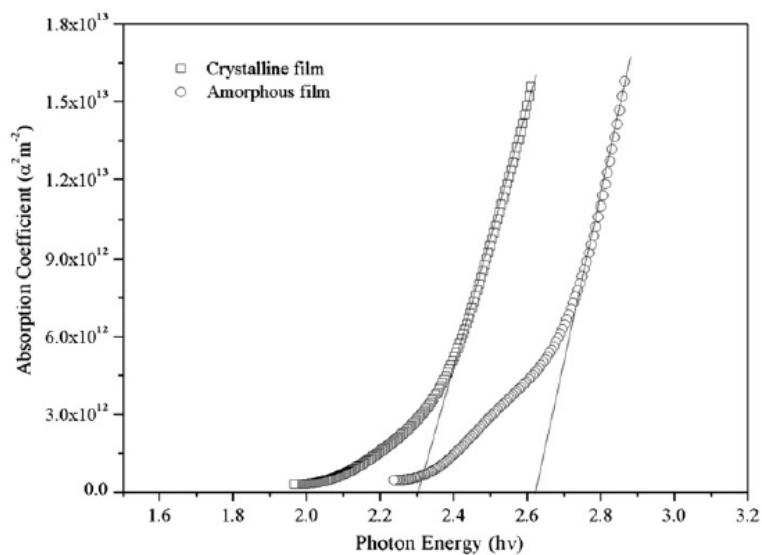
شکل ۳-۱۱: طیف‌های عبوری لایه فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۲۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد [۴۱].

شکل ۳-۱۲ طیف جذب لایه‌های نازک آمورف و بلوری فریت بیسموت را در دمای اتاق نشان می‌دهد. گاف نواری نمونه‌ها از ضریب جذب وابسته به طیف‌های جذب محاسبه شدند.



شکل ۳-۱۲: طیف‌های جذب لایه فریت بیسموت آمورف و بلوری [۴۱].

در شکل ۳-۱۳ نمودارهای ضرایب جذب لایه‌های فریت بیسموت آمورف و بلوری نشان داده شده است که با استفاده از آن‌ها گاف‌نواری لایه‌ها به ترتیب برابر $2/63 \text{ eV}$ و $2/31 \text{ eV}$ محاسبه شدند. کاهش گاف نواری به بهبود تبلور لایه بعد از عملیات بازپخت نسبت داده شد [۴۱].



شکل ۳-۱۳: نمودارهای ضرایب جذب برای نمونه‌های آمورف و بلوری BFO [۴۱].

۳-۱-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های نازک فریت بیسموت چند فروئی

با استفاده از روش سل-ژل

هوآنگ^۱ و همکارانش لایه‌های نازک فریت بیسموت را با روش سل ژل بر روی زیر لایه‌های سیلیکونی و LaNiO_3/Si (LNO) تهیه کردند [۴۲].

در مرحله اول برای تهیه لایه‌ها نیترات بیسموت و نیترات فریت به عنوان مواد اولیه و اسید استیک و اتیلن گلیکول را به عنوان حلال استفاده کردند و سپس فرآیند لایه نشانی با روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰-۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه انجام شد.

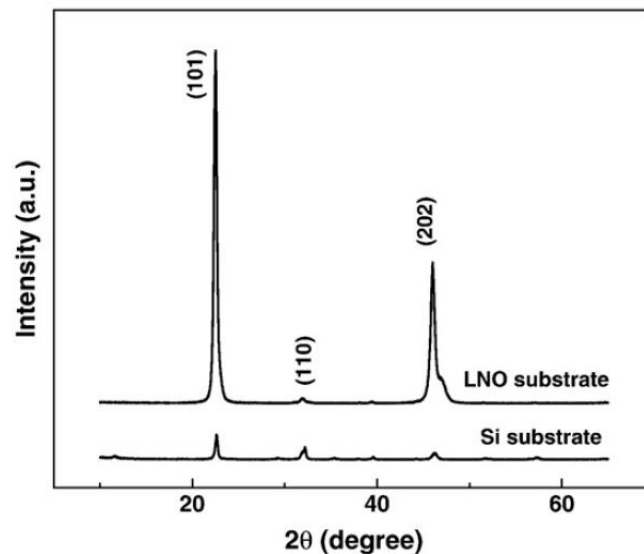
در مرحله سوم فرآیند خشک‌سازی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۲۰ ثانیه و سپس ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۸۰ ثانیه و برای بازپخت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴۰ ثانیه انجام دادند. تمام مراحل فرآیند لایه نشانی و خشک‌سازی برای رسیدن به ضخامت مورد نیاز چندین بار تکرار شد.

شکل ۳-۱۴ الگوهای XRD لایه‌های BFO را نشان می‌دهد که تمام راستای پراش موجود در ساختار لوزی رخ پروسکایتی BFO را مشاهده کردند. الگوی XRD جهت‌گیری غالب لایه‌ها را راستای (۱۰۱) نشان می‌دهد. اندازه متوسط بلورک لایه‌های BFO روی زیر لایه سیلیکونی و LNO با استفاده از فرمول شرر به ترتیب ۲۴/۰ nm و ۲۶/۷ nm محاسبه شد. لایه BFO تهیه شده بر روی زیر لایه LNO در مقایسه با لایه سنتز شده روی زیر لایه سیلیکونی بهتر متبلور شده است که ممکن است به دلیل ساختار مشابه لایه‌های پروسکایتی LNO به عنوان زیر لایه باشد.

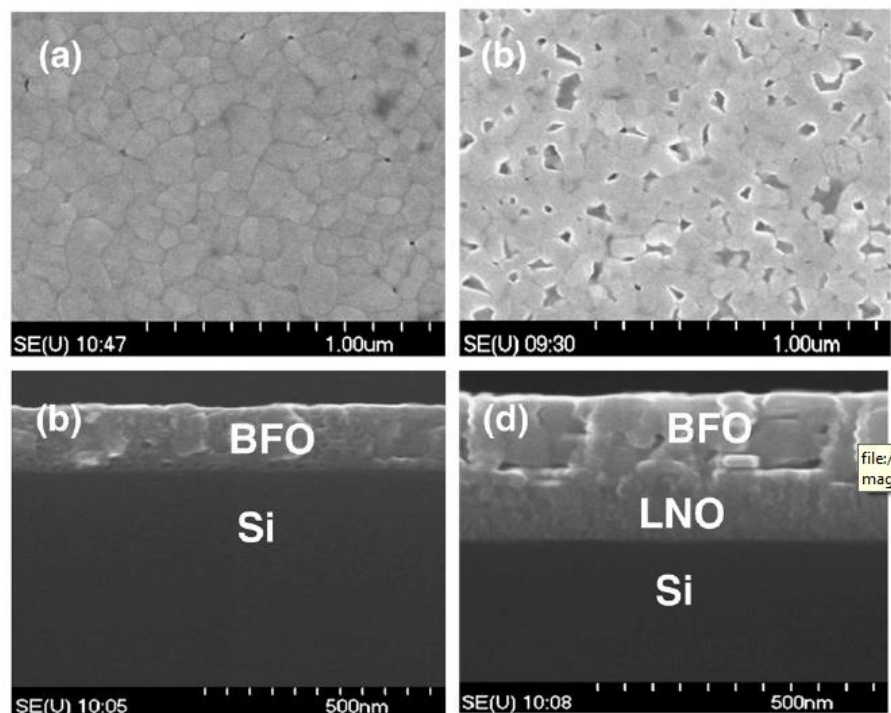
شکل ۳-۱۵ تصاویر SEM سطح و مقطع لایه‌های BFO بر روی زیر لایه سیلیکونی و LNO می‌باشد. در شکل ۳-۱۵ (ب) تعداد زیادی حفره کوچک از سطح لایه سنتز شده بر روی زیر لایه LNO مشاهده

^۱ Dongji Huang

می‌شود، درحالی که در شکل ۳-۱۵ (ب) لایه سنتز شده بر روی زیر لایه سیلیکونی تراکم حفره‌هایی کمتری را در سطح نشان می‌دهد که مرز بین لایه BFO با زیر لایه‌های سیلیکون و LNO در تصاویر FESEM از مقطع لایه‌ها مشخص شده است. ضخامت لایه‌های BFO حدود ۱۵۰ نانومتر است (شکل ۳-۱۵ ج-د).

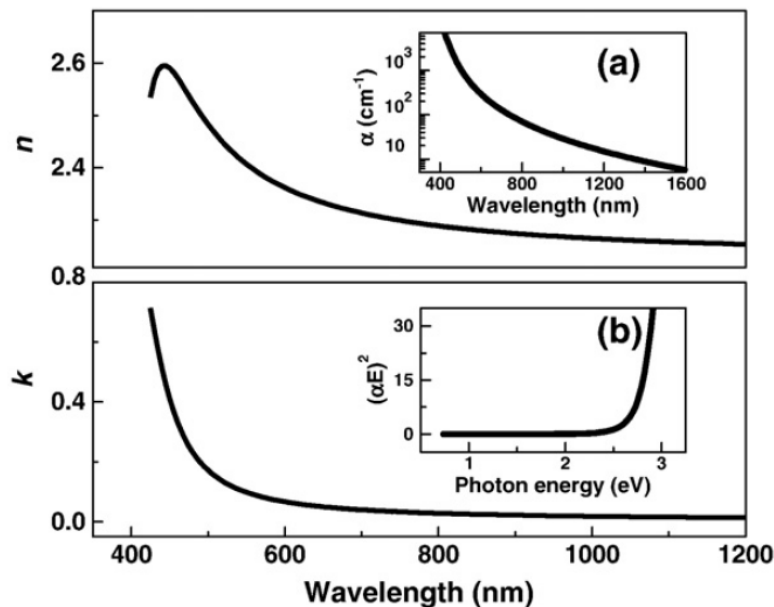


شکل ۳-۱۴: الگوهای XRD از لایه‌های BFO بر روی زیر لایه‌های سیلیکونی و LNO [۴۲].



شکل ۳-۱۵: تصاویر FESEM از سطح و مقطع لایه‌های BFO سنتز شده بر روی زیر لایه‌های سیلیکونی و LNO [۴۲].

شکل ۳-۱۶ ثابت‌های نوری ضرایب شکست (n) و ضرایب خاموشی (k) لایه‌های BFO را نشان می‌دهد. بدیهی است، n و k با طول‌موج تغییر می‌کنند.



شکل ۳-۱۶: ثابت‌های نوری (n, k) لایه‌های BFO بر روی زیرلایه سیلیکونی (الف) ضریب جذب لایه‌ها، (ب) انرژی گاف نواری لایه‌ها [۴۲].

۳-۱-۵ بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و نوری لایه‌های

نازک فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل

سورام^۱ و همکارانش لایه‌های نازک فریت بیسموت را بر روی زیر لایه شیشه‌ای با فرآیند سل-ژل تهیه کردند [۴۳]. آن‌ها برای تهیه لایه‌ها، از مواد اولیه نیترات بیسموت و نیترات آهن استفاده کردند. در مرحله اول، نیترات بیسموت و نیترات آهن را با نسبت مولی ۱:۱ در ۲-متوکسی اتانول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار دادند. مقدار pH محلول را با استفاده از اسید استیک حدود ۱-

^۱ Bobby Singh Soram

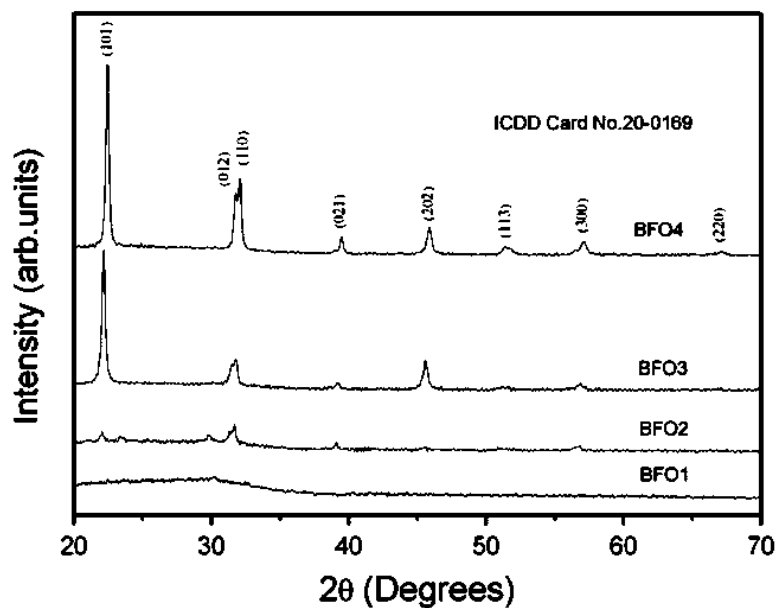
۲ تنظیم کردند. سپس محلول را در دمای ۳۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادند. در نهایت محلول را از یک فیلتر کاغذی عبور دادند.

در مرحله دوم با استفاده از لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه فرآیند لایه نشانی را بر روی زیر لایه شیشه‌ای از قبل تمیز شده، انجام دادند. سپس هر لایه پوشش داده شده را به مدت ۱۰ دقیقه در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک کردند. برای بدست آمدن ضخامت مورد نظر این مرحله چند بار تکرار شد.

در مرحله آخر لایه‌های تهیه شده در دماهای مختلف ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شدند و به ترتیب BFO1، BFO2، BFO3 و BFO4 نام‌گذاری کردند.

شکل ۳-۱۷ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های BFO1، BFO2، BFO3 و BFO4 که به ترتیب در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شده‌اند نشان داده می‌شود. با توجه به الگوهای XRD در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تبلور رخ داده است و همچنین ظهور قله‌هایی مربوط به ناخالصی‌های $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ، $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_{20}\text{O}_{72}$ و $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ مشاهده می‌شود. با افزایش دمای بازپخت، قله‌های ناخالصی ناپدید شده‌اند و همچنین قله‌های پراش در الگوی XRD شدیدتر و تیزتر شدند که نشان دهنده افزایش تبلور لایه‌های نازک است. الگوی XRD نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قله‌های پراش کاملاً مشخص ساختار BFO را نشان می‌دهد. الگوهای پراش با کارت ICDD-۲۰۰۱۶۹ و با ساختار لوزی رخ با گروه فضایی RE مطابقت دارند. همچنین نمونه BFO4 یک ساختار شش‌ضلعی با جهت‌گیری ترجیحی در امتداد (۱۰۱) را نشان می‌دهد. با افزایش دمای بازپخت، موقعیت قله (۱۰۱) از ۲۲/۰۵ درجه به ۲۲/۴۵ درجه افزایش یافته است و به مقدار استاندارد نمونه حجمی BFO، (۲۲/۴۷) درجه) نزدیک می‌شود. همچنین با افزایش دمای بازپخت، جدایی قله‌های (۰۱۲) و (۱۱۰) افزایش می‌یابد که در دمای پایین با هم همپوشانی دارند. در الگوهای XRD مشاهده شد که با افزایش دمای پخت، قله‌های پراش به زاویه‌های بالاتر جابجا می‌شوند. با استفاده از شاخص‌های میلر در صفحات

مربوطه، پارامترهای شبکه سلول واحد $a=b$ و c اندازه‌گیری شدند که در جدول ۳-۳ گزارش شده‌اند. با افزایش دما ثابت شبکه a از مقدار $5/632 \text{ \AA}$ به $5/575 \text{ \AA}$ کاهش و ثابت شبکه c از مقدار $6/867 \text{ \AA}$ به $6/912 \text{ \AA}$ آنگستروم افزایش یافته‌اند، در نتیجه با افزایش دمای بازپخت کیفیت بلوری بهتری را مشاهده کردند. نسبت c/a نیز با افزایش دمای بازپخت، از $1/219$ به $1/239$ افزایش می‌یابد و به مقدار استاندارد ($1/24$) نمونه حجمی BFO نزدیک می‌شود.



شکل ۳-۱۷: الگوهای پراش پرتو ایکس از لایه‌های نازک BFO در دماهای مختلف بازپخت [۴۳].

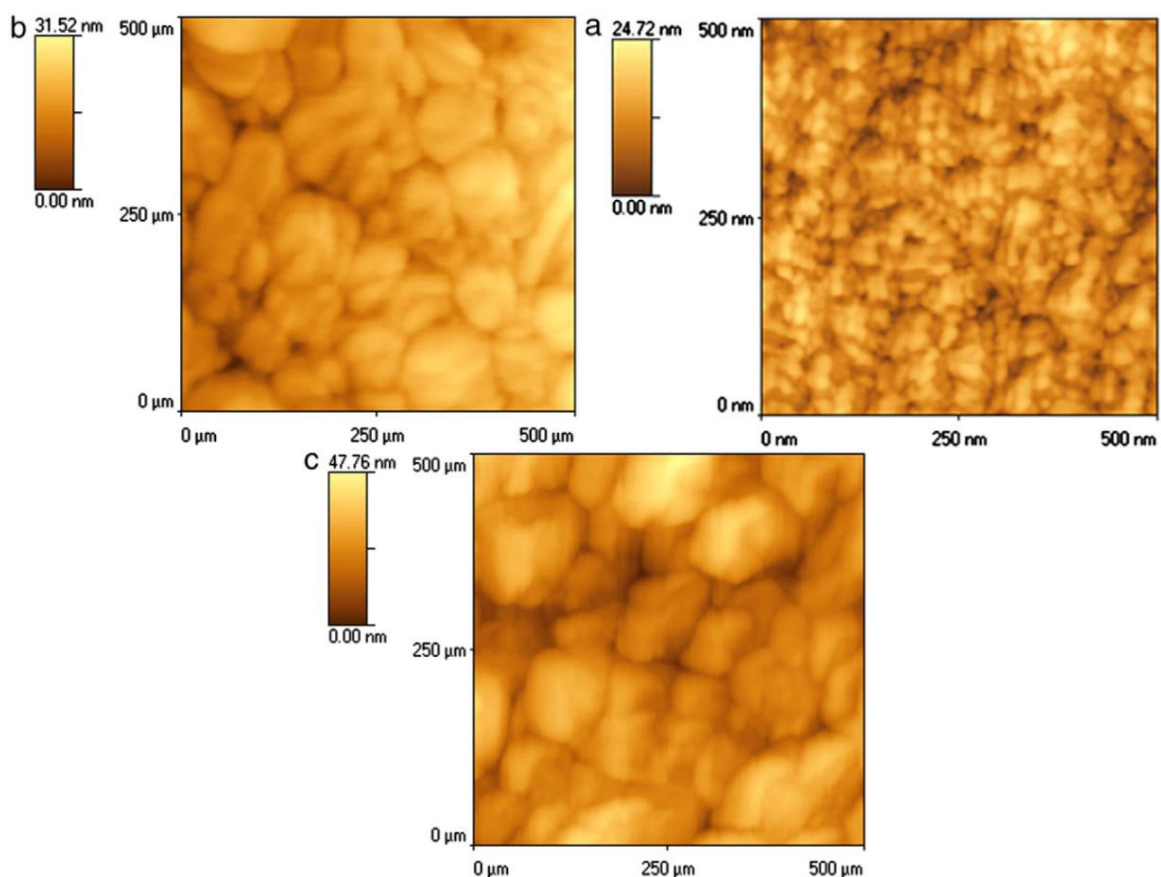
جدول ۳-۳: پارامترهای ساختاری لایه‌های نازک BiFeO_3 [۴۳].

Sample	(a) Å	(c) Å	c/a	Cell volume 10^3 pm^3	X-ray density (g cm^{-3})	Grain size (nm) from XRD	rms roughness (nm)	Grain size (nm) from AFM
BFO1	—	—	—	—	—	—	—	—
BFO2	5.631	6.867	1.219	188.63	8.25	16.1	3.49	34.54
BFO3	5.594	6.889	1.231	188.01	8.28	28.8	4.88	48.85
BFO4	5.575	6.912	1.239	186.08	8.36	35.4	7.46	61.31

با افزایش دمای بازپخت از 400 به 500 درجه سانتی‌گراد، اندازه متوسط بلورک این لایه‌ها از $16/1$ نانومتر به $35/4$ نانومتر افزایش یافته است.

تصاویر AFM از سطح لایه‌های BFO که در دماهای مختلف بازپخت شده‌اند در شکل ۳-۱۸ نشان

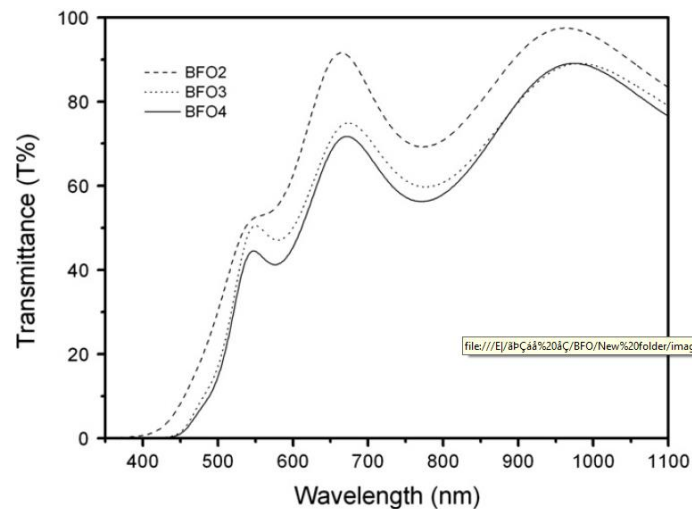
داده شده است. تغییر حالت رشد در دانه‌ها با افزایش دمای بازپخت به کاهش تنش در بلورک‌ها نسبت داده شده است. تغییر حالت رشد از عمودی به جانبی مانند تغییر حالت از سه بعد به دو بعد، با افزایش دمای رشد است. همان‌طور که در جدول ۳-۳ در بالا مشاهده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه بلورک‌ها از ۳۴ به ۶۱ نانومتر افزایش می‌یابد. با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، زبری به تدریج از ۳/۴۹ به ۷/۴۶ نانومتر افزایش می‌یابد. افزایش زبری با دمای بازپخت به افزایش اندازه بلورک نسبت داده شده است.



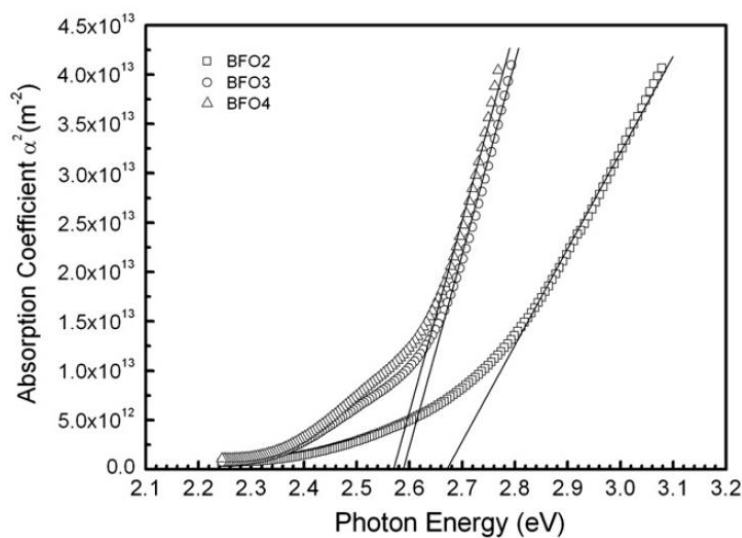
شکل ۳-۱۸: تصاویر سه بعدی AFM از سطح لایه‌های نازک BFO بازپخت شده به مدت ۲ ساعت در دمای (الف) ۴۰۰، (ب) ۴۵۰ و (ج) ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۳].

شکل ۳-۱۹ طیف‌های عبوری نمونه را نشان می‌دهد. تمام نمونه‌های BFO شفافیت بالایی را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت، لبه جذب لایه‌ها به سمت طول‌موج‌های بیشتر (انرژی کمتر) جابجا می‌شود و این نشان می‌دهد که گاف نواری با دمای بازپخت کاهش می‌یابد. با

استفاده از طیف‌های جذب گاف نواری نمونه‌ها محاسبه شدند (شکل ۳-۲۰). مشاهده شد که گاف نواری لایه‌های BFO با افزایش دمای بازپخت از ۲/۶۷ eV به ۲/۵۷ eV کاهش یافته است. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۳-۴ گزارش شده‌اند [۴۳].



شکل ۳-۱۹: طیف‌های عبور لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۳].



شکل ۳-۲۰: نمودار α^2 برحسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک BFO بازپخت شده در دمای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۳].

جدول ۳-۴: ثابت‌های نوری لایه‌های نازک BFO [۴۳].

Sample	Refractive index (n)	Band gap E_g (eV)
BFO1	–	–
BFO2	2.26	2.67
BFO3	2.37	2.59
BFO4	2.43	2.57

فصل ۴: بررسی سنترالیه های فریت. میسموت و نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در سنتز لایه‌های نازک فریت بیسموت میزان pH محلول، نوع حلال، تعداد دفعات لایه نشانی (ضخامت)، نوع زیر لایه و همچنین دمای بازپخت و محیط بازپخت برای کنترل رشد نانو ساختارها اهمیت بالایی دارد. در این فصل ابتدا به سنتز لایه‌های نازک فریت بیسموت با pH های متفاوت می‌پردازیم و علاوه بر pH متفاوت، لایه‌هایی با تعداد دفعات متفاوت لایه نشانی نیز سنتز شده است. در مرحله بعد نمونه‌هایی با تفاوت در ماندگاری سل سنتز و آن‌ها را مورد بحث و بررسی قرار دادیم. برای بررسی نوع حلال نیز لایه‌های نازک فریت بیسموت با دو حلال متفاوت پروپیلن گلیکول و ۲-متوکسی اتانول سنتز و بررسی شدند. در ادامه تأثیر نوع زیر لایه بر خواص نوری نیز مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر دمای بازپخت بر روی خواص ساختاری و نوری نمونه‌ها نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. بعد از بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، به بررسی تأثیر محیط بازپخت بر روی خواص ساختاری لایه‌ها پرداخته شده است. در انتها برای بررسی خواص فتوولتائی نمونه‌های با ضخامت بیشتر سنتز شدند. در این فصل خواص ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و الکتریکی نمونه‌های تهیه شده ارائه و مورد بحث و بررسی قرار می‌دهیم. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) استفاده شده است، همچنین برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید و با کمک دستگاه پتانسیواستات خواص الکتریکی نمونه‌ها بررسی گردید. برای بررسی خواص نوری نمونه‌ها از یک دستگاه طیف‌سنج ناحیه مرئی-فرابنفش استفاده شد.

۴-۲ مواد اولیه

از روش سل-ژل برای تهیه لایه‌های نازک فریت بیسموت در این پایان نامه استفاده شد. از مواد اولیه نیتрат آهن و نیترات بیسموت برای سنتز استفاده شد. برای حلال از ۲-متوکسی اتانول و پروپیلن

گلیکول و اسید استیک داغ استفاده شد. تمامی این مواد ساخت شرکت مرک آلمان و خلوص بالای ۹۹٪ بودند.

۳-۴ آماده سازی زیر لایه‌ها

در این پایان نامه از دو زیر لایه شیشه‌ای و FTO (ضخامت 1.6 میلی‌متر و مقاومت سطحی حدود ۱۵ اهم بر مترمربع) استفاده شده است. در روش لایه‌نازک تمیز کردن زیر لایه‌ها یکی از حساس‌ترین مراحل ساخت لایه‌نازک می‌باشد، چون هر گونه آلودگی شامل ذرات گرد و غبار، یک لایه ناهمگن در لایه ایجاد می‌کند که تأثیرات نامطلوبی در نتایج آزمایشات می‌گذارد. زیر لایه‌ها طی چند مرحله به ترتیب مایع ظرفشویی و آب، استون، اتانول و درنهایت آب مقطر در دستگاه اولتراسونیک و به مدت ۱۰ دقیقه تحت دمای 50°C قرار داده شدند و درنهایت توسط سشوار خشک شدند.

۴-۴ مطالعه و بررسی اثر pH در خواص نوری

۴-۴-۱ مراحل ساخت سل

برای تهیه سل از مواد اولیه نیتрат بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) به ترتیب به مقدار ۰/۷۵۲۵ g و ۰/۳۶۷ g، در ۱۰ میلی‌لیتر پروپیلن گلیکول استفاده شده است. ابتدا نیترات آهن را در پروپیلن گلیکول حل کردیم و به مدت ۱ ساعت به روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا به‌طور کامل ذرات نیترات آهن حل شده و محلول شفاف شود، سپس نیترات بیسموت را به محلول اضافه کردیم و مجدد محلول را به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا سل شفاف و یکنواختی را بدست آوریم. سپس pH محلول را با دستگاه pH متر اندازه‌گیری کردیم.

۴-۴-۲ مراحل تهیه لایه‌های نازک

در این مرحله پس از آماده سازی سل لایه‌هایی با pH متفاوت تهیه کردیم. برای افزایش pH در نمونه‌ها از آمونیاک استفاده شده است. نمونه‌هایی با مقدارهای pH ۰/۰۱، ۰/۴۱، ۰/۹۶ و ۱/۰۳ تهیه شد و به ترتیب A1، A2، A3 و A4 نام‌گذاری شدند. برای لایه نشانی نمونه‌ها از روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه استفاده شد، سپس بعد از هر بار لایه نشانی نمونه در دمای ۳۵۰ °C به مدت ۳ دقیقه در کوره مخزنی خشک شدند. تمام مراحل لایه نشانی ۵ بار تکرار شد. تمام نمونه‌ها در این بخش بدون بازپخت مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۴-۳ بررسی خواص نوری

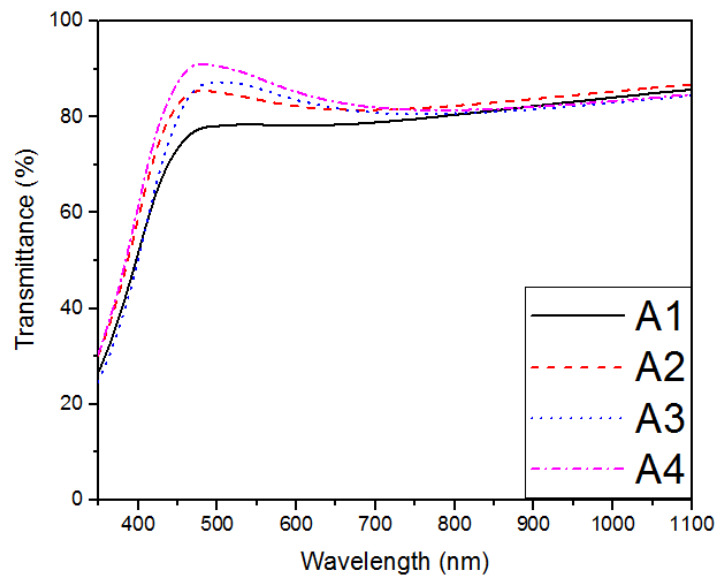
برای بررسی تأثیر pH در لایه‌های نازک فریت بیسموت از اندازه‌گیری طیف‌سنجی نور مرئی-فرابنفش (UV-Vis) استفاده شد. با توجه به نمودار طیف عبور نمونه‌ها (شکل ۴-۱) مشاهده می‌شود با افزایش pH میزان عبور در ناحیه مرئی (۴۵۰-۷۰۰ نانومتر) و در نتیجه شفافیت لایه‌ها افزایش یافته است. شکل (۴-۲) نمودار طیف بازتاب نمونه‌ها را نشان می‌دهد که با توجه به شکل، با افزایش pH طیف بازتاب به سمت طول موج‌های بیشتر انتقال پیدا کرده است. همچنین گاف نواری مورد نظر باید حدود ۲/۳ eV-۱/۸ باشد. با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک (۴-۱) و رابطه (۴-۲) گاف نواری را برای هر نمونه بدست آوردیم.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad ۱-۴$$

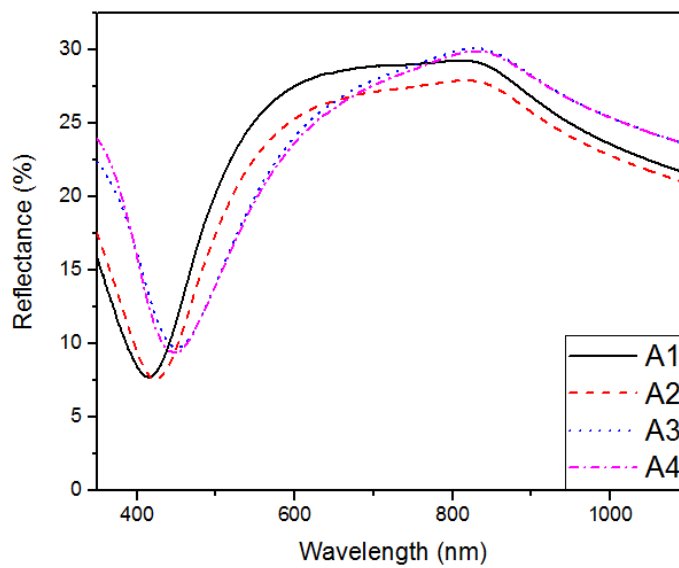
$$(F(R)hv)^2 = A(hv - E_g) \quad ۲-۴$$

با رسم نمودار hv برحسب $(F(R)hv)^2$ و برون‌یابی نمودار تا محور hv می‌توان به مقدار گاف نواری نمونه دست یافت. گاف نواری A1، A2، A3 و A4 به ترتیب ۳/۲۷ eV، ۳/۱۶ eV، ۲/۹۱ eV و ۲/۹۴ eV

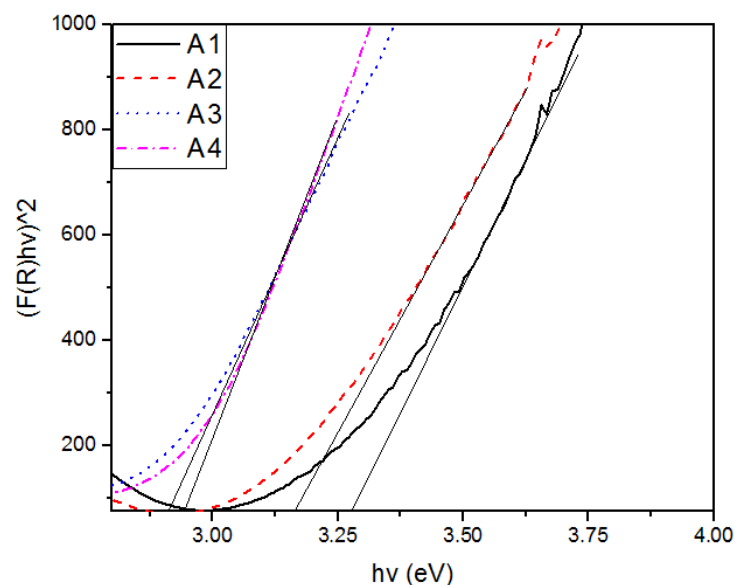
می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، از این پس نمونه‌ها با pH حدود ۱-۱/۵ سنتز شده‌اند.



شکل ۴-۱: طیف‌های عبور لایه‌های A1، A2، A3 و A4.



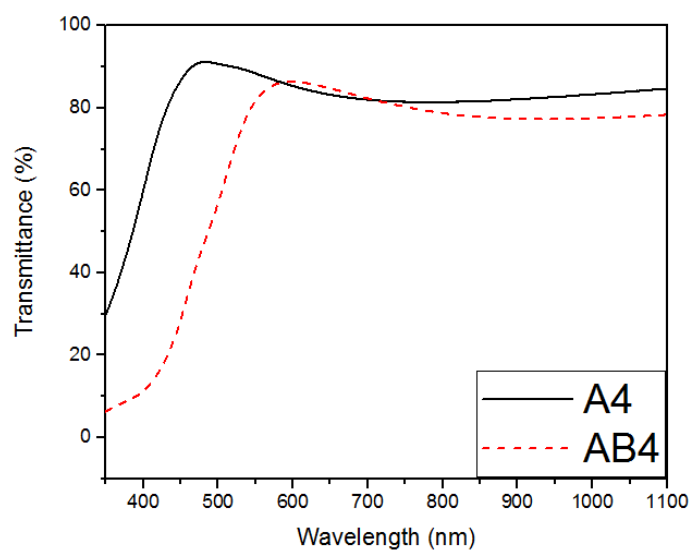
شکل ۴-۲: طیف‌های عبور لایه‌های A1، A2، A3 و A4.



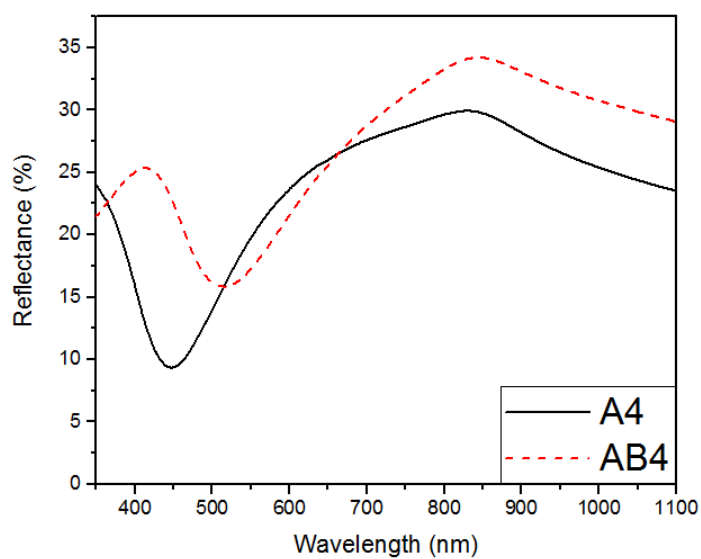
شکل ۴-۳: نمودارهای $(F(R)hv)^2$ برحسب انرژی hv لایه‌های A1، A2، A3 و A4.

۴-۵ بررسی تأثیر دمای بازپخت بر لایه A4

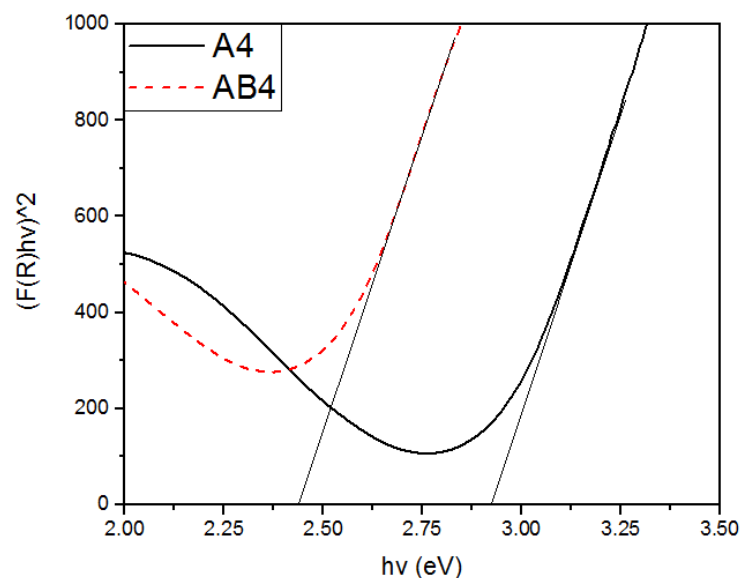
به‌منظور بررسی تأثیر دمای بازپخت بر روی لایه‌ها در این بخش نمونه A4 را در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱ ساعت در کوره مخزنی بازپخت نمودیم و آن را AB4 نام‌گذاری کردیم. به‌منظور بررسی تأثیر دمای بازپخت طیف عبور و بازتاب را بررسی کردیم که به ترتیب در شکل‌های ۴-۴ و ۴-۵ مشاهده می‌شوند. در هر دو منحنی بعد از عمل بازپخت جابه‌جایی به سمت طول موج بیشتر مشاهده شده است و شکل ۴-۶ گاف نواری نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که عمل بازپخت بر روی نمونه‌ها باعث کاهش در گاف نواری می‌شود. گاف نواری قبل از بازپخت ۲/۹۴ eV و بعد از بازپخت به ۲/۴۳ eV کاهش یافته است.



شکل ۴-۴: طیف عبور نمونه‌های A4 و AB4.



شکل ۴-۵: طیف بازتاب نمونه‌های A4 و AB4.



شکل ۴-۶: نمودارهای $(F(R)hv)^2$ بر حسب انرژی hv لایه‌های A4 و AB4.

۴-۶ مطالعه و بررسی تأثیر نوع حلال در فریت بیسموت

در این بخش به‌طور هم‌زمان دو نمونه با نام‌های BFO1 و BFO2 تهیه شده است. برای تهیه نمونه BFO1 ابتدا ۰/۳۲۶ گرم نیتрат بیسموت در ۵ میلی‌لیتر استیک اسید داغ به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار دادیم و همچنین هم‌زمان ۰/۲۶۴ گرم نیترات آهن در ۵ میلی‌لیتر پروپیلن گلیکول بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از شفاف شدن محلول بیسموت و آهن، محلول آهن را به صورت قطره قطره به محلول بیسموت اضافه می‌کنیم و به مدت ۱ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم. سپس pH محلول را با آمونیاک به ۱ می‌رسانیم. سل به دست آمده را برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه می‌داریم. سل تهیه شده به رنگ قهوه‌ای رسیده است. همچنین برای تهیه سل BFO2، ۰/۳۲۶ گرم نیترات بیسموت در ۵ میلی‌لیتر استیک اسید داغ به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار دادیم و هم‌زمان ۰/۲۶۴ گرم نیترات آهن در ۵ میلی‌لیتر ۲-متوکسی اتانول بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از شفاف شدن محلول بیسموت و آهن، محلول آهن را به صورت قطره قطره به محلول بیسموت اضافه می‌کنیم و به مدت ۱ ساعت تحت دمای

۷۰ درجه سانتی‌گراد و بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم. سپس pH محلول را با آمونیاک به ۱ می‌رسانیم. سل به دست آمده را برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه می‌داریم. در این نمونه نیز رنگ محلول به صورت قهوه‌ای می‌باشد. سپس خواص ساختاری نمونه‌ها با اندازه‌گیری‌های XRD، رامان، FESEM و خواص نوری آن مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به بررسی نتایج پرداخته شده است.

۴-۶-۱ لایه نشانی لایه‌های BFO1 و BFO2

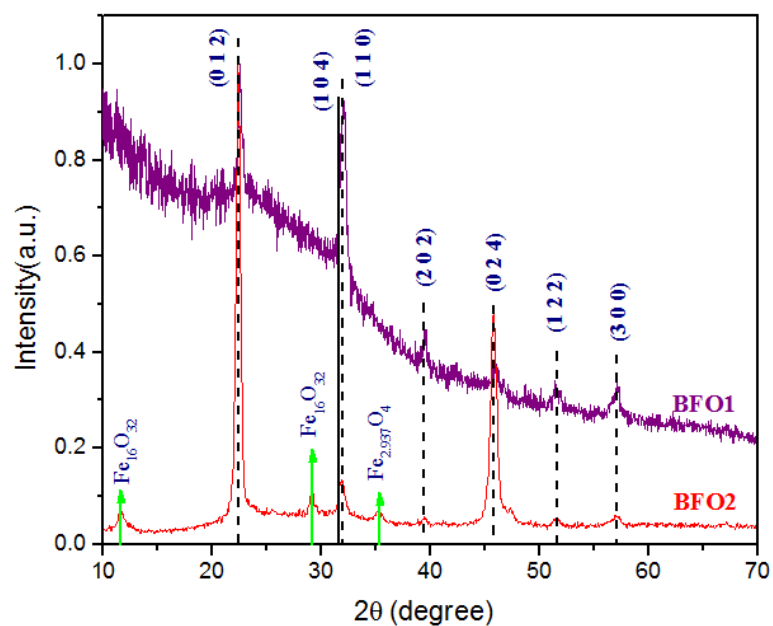
در این مرحله از روش لایه نشانی چرخشی استفاده شده است. در ابتدا زیر لایه‌های شیشه‌ای تهیه شده بر روی محل قرارگیری نمونه در دستگاه قرار می‌دهیم و سپس پمپ خلأ متصل به دستگاه را روشن می‌کنیم تا زیرلایه در هنگام چرخش پرت نشود. دستگاه را برای سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۳۰ ثانیه تنظیم می‌کنیم. سپس ۲ قطره سل آماده شده را با قطره چکان در مرکز زیرلایه ریخته و دستگاه را روشن می‌کنیم.

۴-۶-۱ خشک‌سازی و بازپخت لایه‌های BFO1 و BFO2

پس از هر بار لایه نشانی چرخشی لایه‌ها را در کوره مخزنی به مدت ۳ دقیقه و دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌کنیم. تمام مراحل لایه نشانی و خشک‌سازی برای ۸ بار تکرار شد. پس از انجام مراحل لایه نشانی، نمونه‌ها را در کوره مخزنی تحت دما ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱ ساعت بازپخت کردیم.

۴-۶-۲ بررسی خواص ساختاری لایه‌های BFO1 و BFO2

الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. در طرح‌های پراش لایه‌های فریت بیسموت، قله‌های مربوط به پراش از صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰) (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۱۲۲) و (۳۰۰) ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R3c مطابق با کارت استاندارد (۱۵۱۸-۰۸۶-۰۱) مشاهده می‌شود. با مقایسه الگوهای پراش دو نمونه مشاهده می‌شود نمونه BFO2 دارای کیفیت ساختاری بهتری نسبت به BFO1 می‌باشد، اگرچه در نمونه BFO2 قله‌های پراش مربوط به (درصد کمی) فازهای ثانویه ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$ و $\text{Fe}_{2.937}\text{O}_4$) نیز مشاهده می‌شود. با استفاده از اطلاعات قله‌های (۰۱۲)، (۱۰۴) و (۰۲۴) اندازه متوسط بلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه (۲-۲) و همچنین با روش ویلیامسون-هال، میزان کرنش (ϵ) با رابطه (۳-۲) و چگالی دررفتگی‌ها با رابطه (۴-۲) و همچنین با استفاده از رابطه (۵-۲) ثابت‌های شبکه بلوری نمونه‌ها محاسبه که نتایج آن در جدول (۴-۱) گزارش شده است. شکل ۴-۸ نمودارهای $B\cos(\theta)$ برحسب $\sin(\theta)$ را برای نمونه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2 نشان می‌دهد. با مقایسه کرنش‌ها و ثابت‌های شبکه در دو نمونه مشاهده می‌شود که با افزایش کرنش ثابت شبکه نیز افزایش یافته است. مقدارهای ثابت شبکه بدست آمده در توافق با مقادیر $a = 5.577 \text{ \AA}$ و $c = 13.861 \text{ \AA}$ گزارش شده است [۴۴].



شکل ۴-۷: الگوهای XRD لایه‌های BFO1 و BFO2.

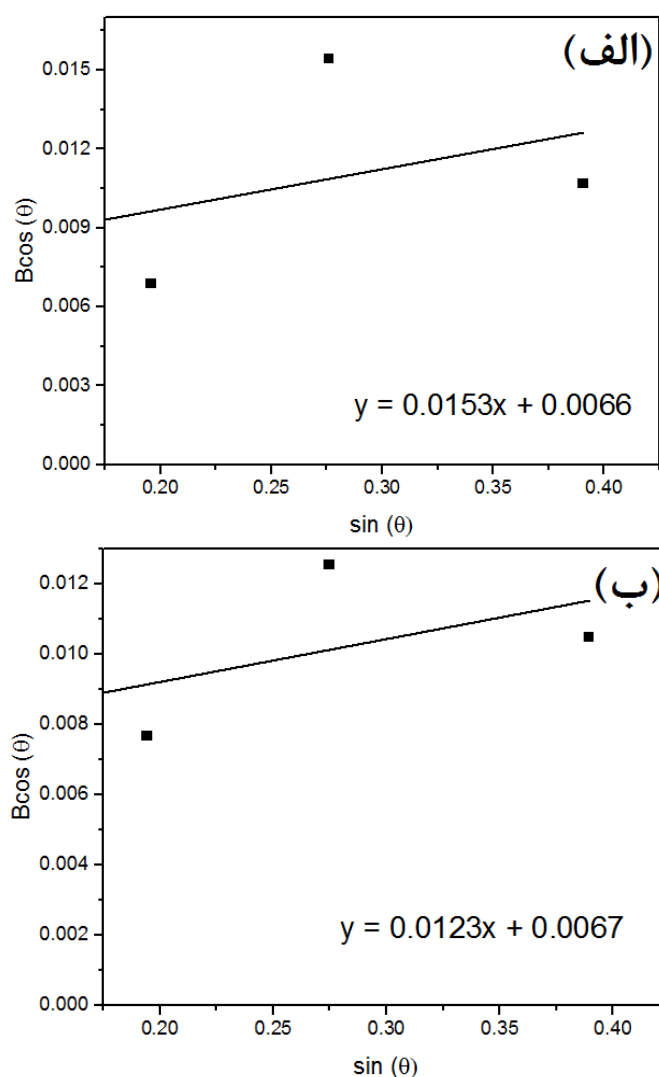
جدول ۴-۱: نتایج بدست آمده از الگوی XRD لایه‌های BFO1 و BFO2.

نام نمونه	شماره قله	کرنش (10^{-3})	چگالی دررفتگی (10^{-4})	ثابت شبکه a (°Å)	ثابت شبکه c (°Å)	اندازه متوسط بلورک (nm)
BFO1	(012)	1.5	19.4	5.558	13.739	15
	(104)	2.4	46.9			
	(024)	2.2	43.1			
BFO2	(012)	2.1	36.9	5.616	13.745	14.2
	(104)	2.7	63.8			
	(024)	2.5	54.8			

طیف‌های رامان نمونه‌های سنتز شده در گستره $600-100\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شدند. شکل ۴-۹

طیف‌های رامان مربوط به لایه‌های نازک BFO1 و BFO2 را نشان می‌دهد. طبق تجزیه و تحلیل تئوری،

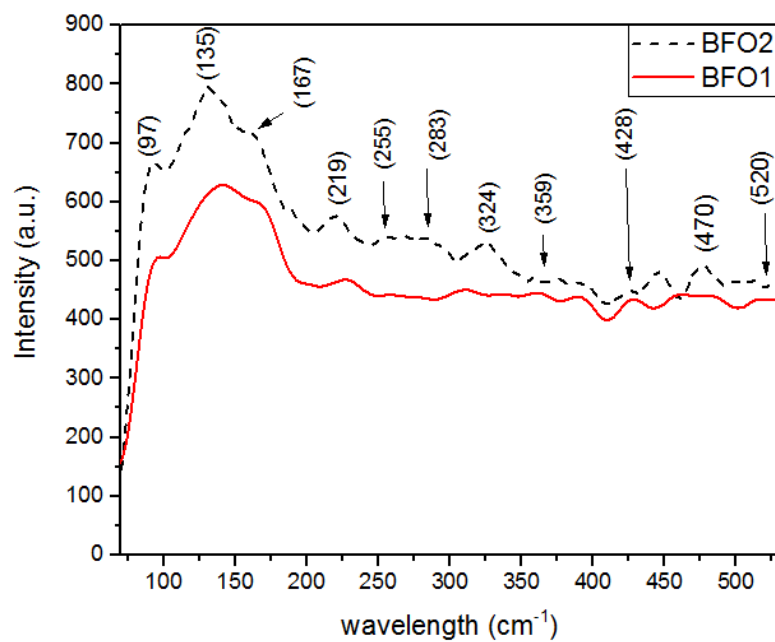
فریت بیسموت باید ۱۳ مد ارتعاشی فعال داشته باشد که شامل ۴ مد A1 و ۹ مد E هستند [۴۲].
 قله‌های واقع در ۱۳۵، ۱۶۷، ۲۱۹ و 428cm^{-1} مربوط به مد A1 و قله‌های واقع در ۹۷، ۲۵۵، ۲۸۳،
 ۳۲۴، ۳۵۹، ۴۷۰ و 520cm^{-1} مربوط به مد E در دو نمونه مشاهده شده است با گروه فضایی R3c
 ساختار BFO مطابقت دارد. با توجه به بررسی قله‌های رامان دو نمونه دلیل جابجایی قله‌های BFO2 به
 سمت طول موج کمتر (جابجایی آبی) را می‌توان به دلیل تغییر در اندازه ثابت شبکه‌ها دانست.



شکل ۴-۸: نمودارهای $B\cos(\theta)$ بر حسب $\sin(\theta)$ برای نمونه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.

جدول ۴-۲: نتایج بدست آمده از روش ویلیمسون-هال برای نمونه‌های BFO1 و BFO2.

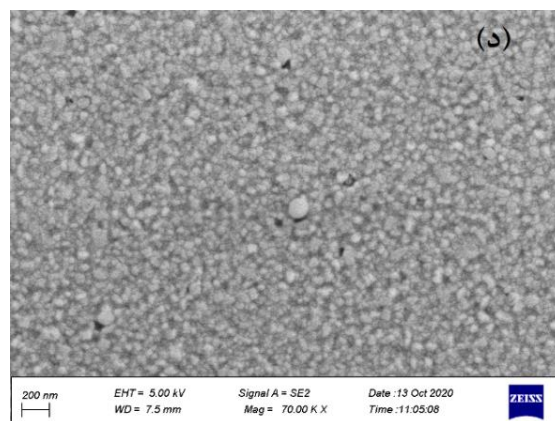
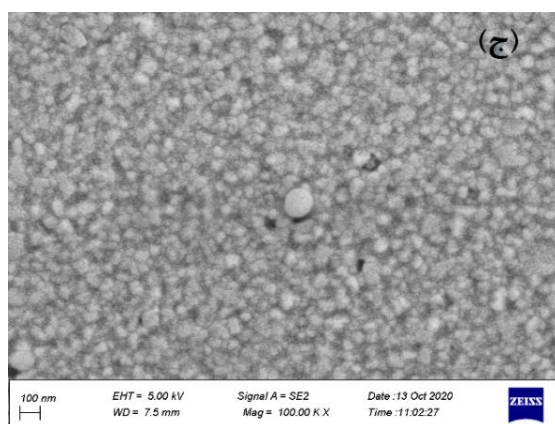
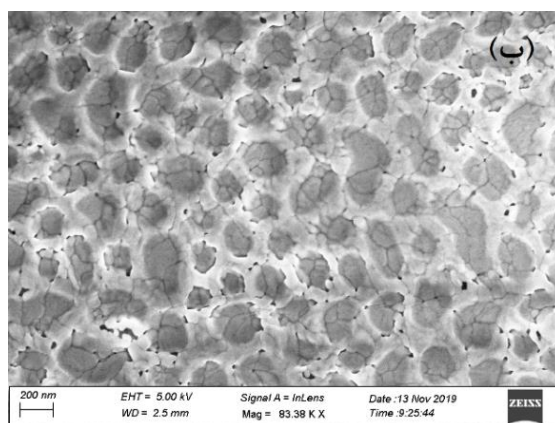
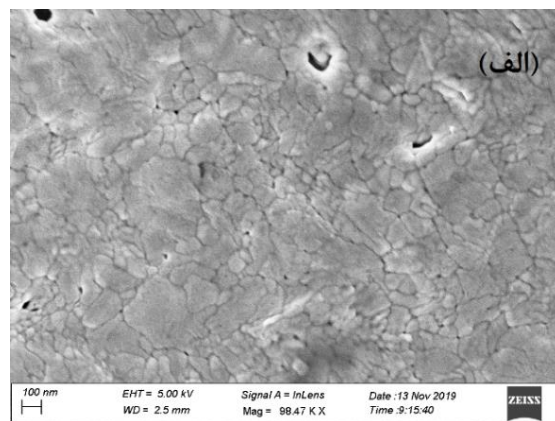
نام نمونه	اندازه متوسط بلورک (nm)
BFO1	21.0
BFO2	20.7



شکل ۴-۹: الگوی رامان لایه‌های BFO1 و BFO2.

۴-۶-۳ بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های BFO1 و BFO2

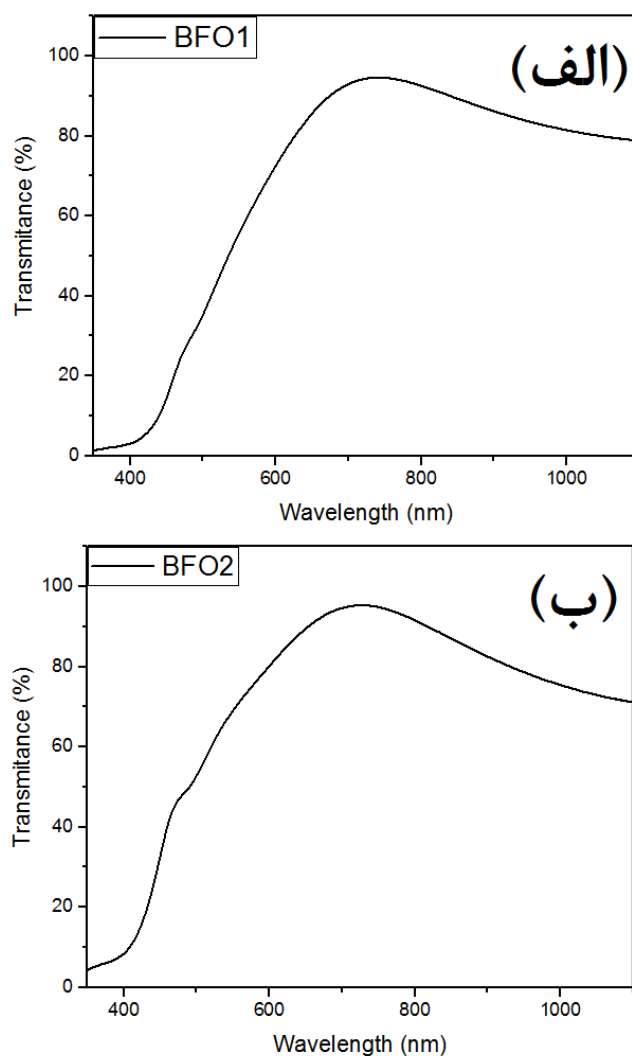
تصاویر FESEM در مقیاس‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ nm لایه‌ها در شکل ۴-۸ مشاهده می‌شود. با توجه به تصویرهای دید از بالا (سطح) نمونه‌ها مشخص شد که لایه BFO1 شکل ۴-۱۰ (الف و ب) دارای سطحی غیریکنواخت و شامل حفره‌ها و ترک‌هایی می‌باشد. نمونه BFO2 دارای سطحی با دانه‌بندی یکنواخت‌تری است. ابعاد متوسط دانه‌ها در این نمونه حدود ۶۵ نانومتر می‌باشد.



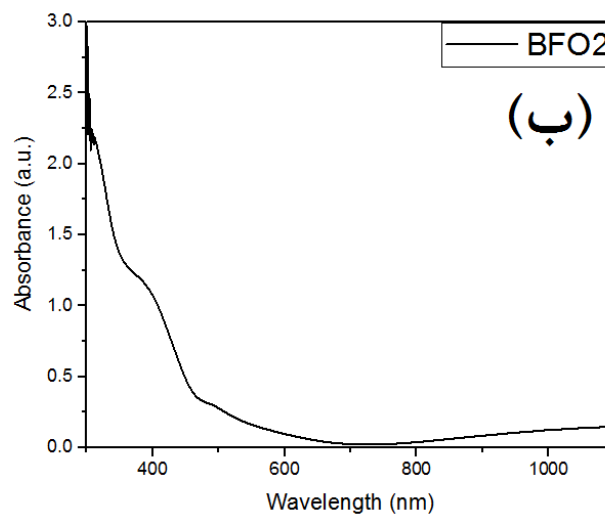
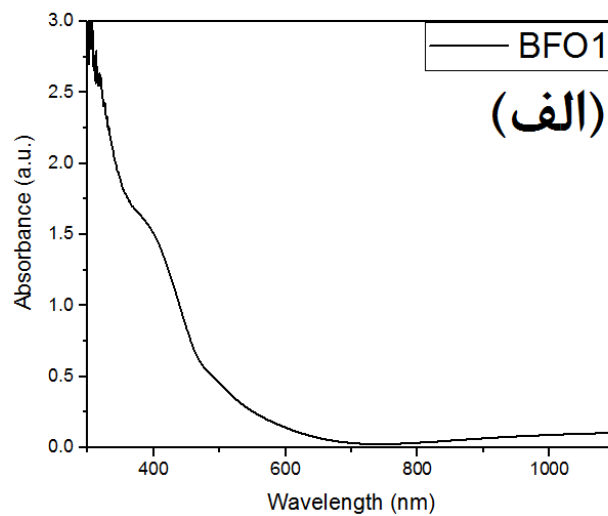
شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM لایه‌های (الف و ب) BFO1 و (ج و د) BFO2 در مقیاس 100 و 200 nm.

۴-۶-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO1 و BFO2

برای بررسی خواص نوری لایه‌های BFO1 و BFO2، طیف‌های عبور و جذب لایه‌ها در بازه طول‌موجی ۳۵۰-۱۱۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شدند. طیف‌های عبور و جذب لایه‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴-۱۱ و شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای طیف عبور و جذب لایه‌ها رفتار نوری تقریباً یکسانی در دو نمونه مشاهده می‌شود. با توجه به نمودارهای طیف عبور لایه‌ها محدوده جذب در ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۱۱: طیف‌های عبور لایه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.



شکل ۴-۱۲: طیف‌های جذب لایه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.

برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها از رابطه‌های (۲-۶) و (۴-۳) استفاده شد:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad ۳-۴$$

که در این رابطه A میزان جذب، t ضخامت لایه (از تصاویر FESEM) و α ضریب جذب می‌باشد. در

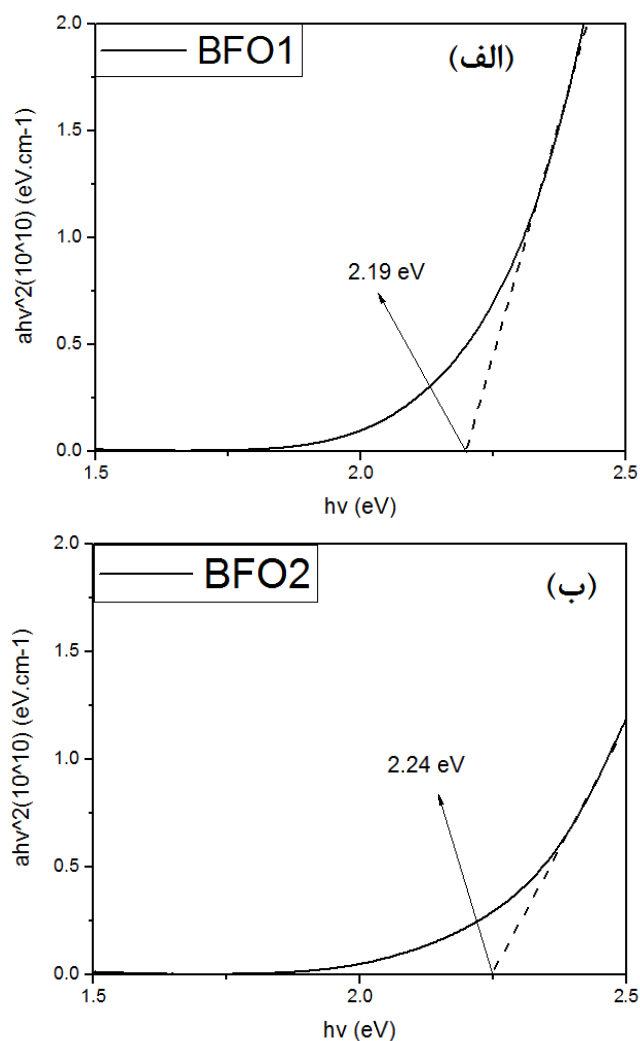
شکل (۴-۱۳) نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌های (الف) BFO1 و (ب)

BFO2 نشان داده شده است. با برون‌یابی بخش خطی این نمودارها با محور انرژی، مقدار گاف نواری برای

BFO1 و BFO2 به ترتیب $2/19$ eV و $2/24$ eV محاسبه شدند. تفاوت گاف نواری در این لایه‌ها

می‌تواند به تفاوت در اندازه متوسط بلورک‌های این لایه‌ها مربوط باشد. مقدار گاف نواری بدست آمده با

گزارش‌های دیگران در توافق است $E_g = 2.2 - 2.4 \text{ eV}$ [۴۵].



شکل ۴-۱۳: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های (الف) BFO1 و (ب) BFO2.

۷-۴ مطالعه و بررسی لایه‌های نازک فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی زیر لایه FTO

از پیش ماده‌های نیتрат بیسموت، نیترات آهن، استیک اسید و ۲-متوکسی اتانول محلول انباشت برای لایه‌نشانی لایه‌های مورد نظر روی زیر لایه‌هایی از جنس FTO تهیه شد. سپس لایه‌های BFO به روش لایه‌نشانی چرخشی تهیه شدند و به ترتیب در دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شدند.

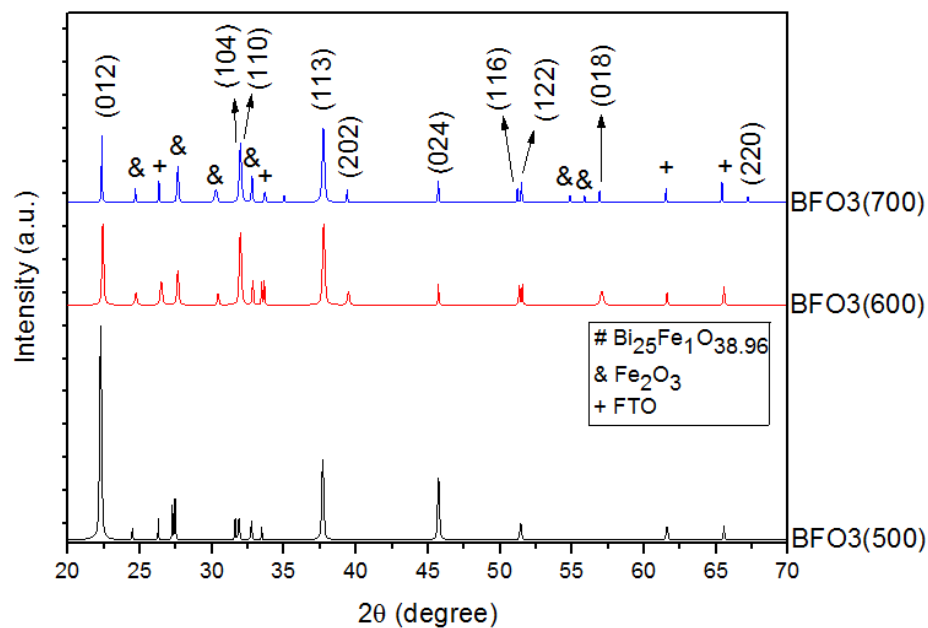
این نمونه‌ها به ترتیب با نمادهای $\text{BFO3}(500)$ ، $\text{BFO3}(600)$ و $\text{BFO3}(700)$ نام‌گذاری شدند. شرایط لایه‌نشانی مطابق شرایط نمونه‌های قبلی انتخاب شد. تعداد دفعات لایه‌نشانی ۸ بار انتخاب شد. در ادامه به بررسی خواص ساختاری و نوری این لایه‌ها می‌پردازیم.

۴-۷-۱ بررسی خواص ساختاری لایه‌های $\text{BFO3}(500)$ ، $\text{BFO3}(600)$ و

$\text{BFO3}(700)$

برای مطالعه خواص ساختاری لایه‌های $\text{BFO3}(500)$ ، $\text{BFO3}(600)$ و $\text{BFO3}(700)$ الگوهای پراش پرتوایکس (XRD) آن‌ها اندازه‌گیری شدند. الگوهای XRD اندازه‌گیری شده در شکل ۴-۱۲ مشاهده می‌شود. در طرح‌های پراش ثبت شده علاوه بر قله‌های پراش مربوط به زیرلایه FTO که در شکل با علامت مثبت (+) مشخص شده‌اند، قله‌هایی در موقعیت‌های 2θ ۲۲/۴۱۷، ۳۱/۷۵۴، ۳۲/۰۶۹، ۳۹/۴۸۱ و ۴۵/۷۵۵ درجه به ترتیب مربوط به پراش از صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۲۰۲) و (۰۲۴) ساختار لوزی رخ BFO مطابق با کارت استاندارد ۰۱-۰۸۶-۱۵۱۸ حضور دارند. بررسی طرح‌های پراش لایه‌ها نشان داد که مقدار کمی فازهای ثانویه ($\text{Bi}_{25}\text{Fe}_1\text{O}_{38.97}$ و Fe_2O_3) نیز در لایه‌ها حضور دارند که در شکل موقعیت آن‌ها مشخص شده است. درصد خلوص فاز فریت بیسموت در این نمونه‌ها، از محاسبه نسبت سطح زیر منحنی مربوط به قله‌های پراش فریت بیسموت نسبت به سطح زیر منحنی کل نمودار بدست آمد و در جدول ۴-۳ گزارش شده است. با بررسی فازهای تشکیل شده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای ثانویه کاهش یافته است و از ۶۰۰ به ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای ثانویه افزایش و فاز خالص کاهش یافته است. با تحلیل داده‌ها، اطلاعات مربوط به اندازه متوسط بلورک‌ها، میزان کرنش در شبکه بلوری و چگالی دررفتگی‌ها محاسبه و نتایج در جدول ۴-۴ گزارش شده است، اندازه متوسط بلورک‌ها نیز با روش ویلیامسون-هال (شکل ۴-۱۵) بررسی و نتایج آن در جدول (۴-۵) گزارش شده است. همچنین ثابت‌های شبکه با استفاده از قله‌های (۰۱۲) و (۱۰۴) محاسبه شد و در

جدول ۴-۶ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای اندازه متوسط بلورک بزرگتری نسبت به دو نمونه دیگر می‌باشد و کرنش نیز در این نمونه اندکی کمتر از دو نمونه دیگر است.



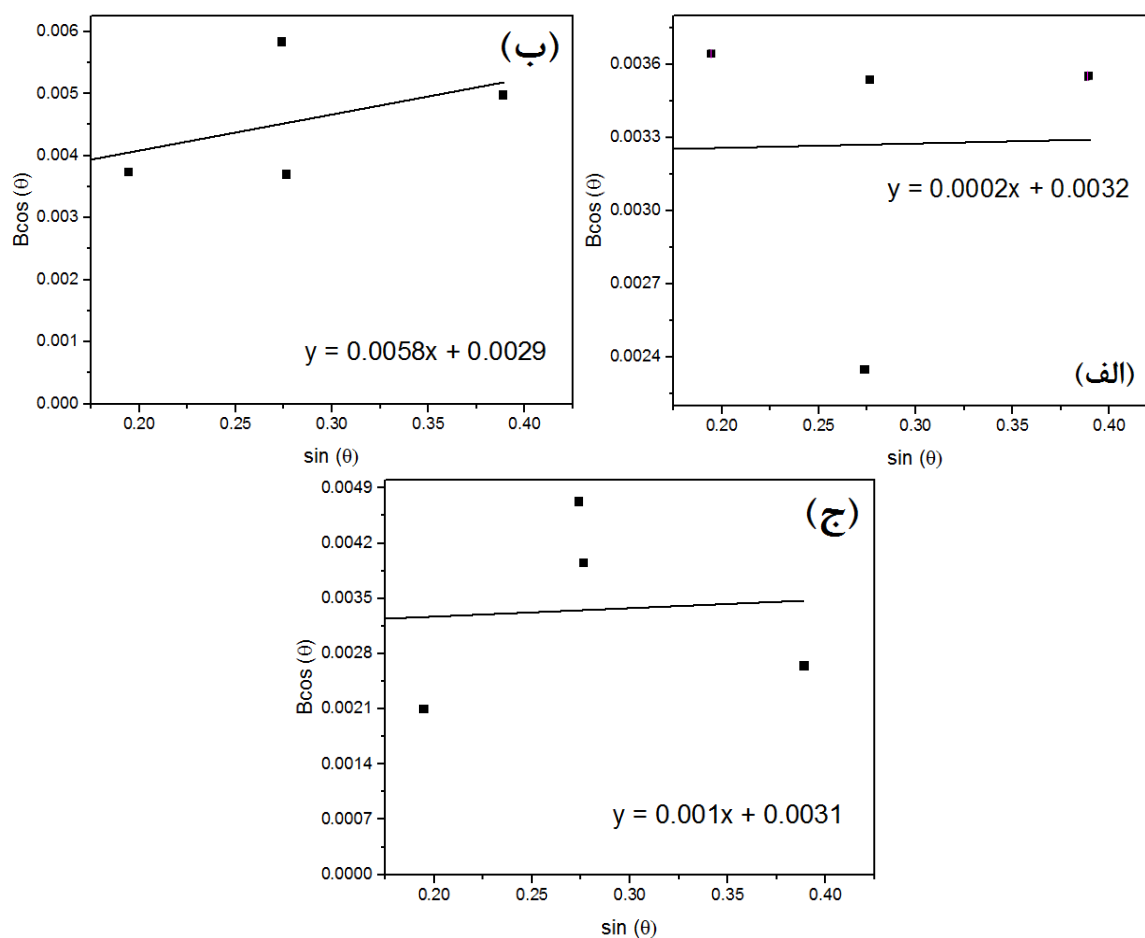
شکل ۴-۱۴: الگوهای XRD لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

جدول ۴-۳: نتایج محاسبه درصد خلوص BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

نام نمونه	فاز BFO (%)	فاز $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_1\text{O}_{38.96}$ (%)	فاز Fe_2O_3 (%)
BFO3(500)	60.5	21.6	1.7
BFO3(600)	67.4	11.8	3.3
BFO3(700)	50.7	15.86	17.27

جدول ۴-۴: نتایج بدست آمده از تحلیل XRD لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

نام نمونه	شماره قله	کرنش (10^{-3})	چگالی دررفتگی (10^{-4})	اندازه متوسط بلورک (nm)
BFO3(500)	(012)	2.1	36.86	33.7
	(104)	3.2	90.5	
	(024)	2.8	65.85	
BFO3(600)	(012)	1.9	30.06	45.2
	(104)	2.16	38.9	
	(024)	2.3	45.5	
BFO3(700)	(012)	2.06	35.4	43.3
	(104)	2.4	51.28	
	(024)	2.7	62.24	



شکل ۴-۱۵: نمودارهای $B\cos(\theta)$ بر حسب $\sin(\theta)$ برای نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO3(600) و (ج) BFO3(700).

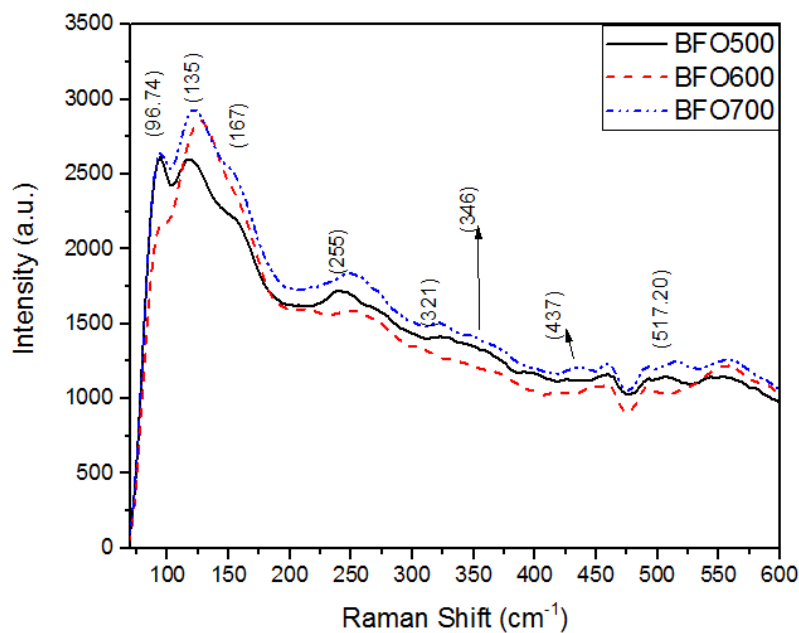
جدول ۴-۵: نتایج بدست آمده از روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

نام نمونه	اندازه متوسط بلورک (nm)
BFO3(500)	43.3
BFO3(600)	46.2
BFO3(700)	44.7

جدول ۴-۶: ثابت‌های شبکه لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

نام نمونه	ثابت شبکه a (A°)	ثابت شبکه c (A°)
BFO3(500)	5.650	13.704
BFO3(600)	5.618	13.705
BFO3(700)	5.624	13.703

طبق تجزیه و تحلیل تئوری، فریت بیسموت باید ۱۳ مد ارتعاشی فعال داشته باشد که شامل ۴ مد A1 و ۹ مد E هستند [۴۲]. طیف‌های رامان نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700) در شکل ۴-۱۶ مشاهده می‌شود. مدهای ارتعاشی A1 در عدد موج: ۱۳۵، ۱۶۷ و 437 cm^{-1} و مدهای ارتعاشی E در: ۹۶، ۲۵۵، ۳۲۱، ۳۴۶ و 517 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. اندکی جابه‌جایی در موقعیت قله‌های ۱۳۵، ۲۵۵ و ۵۱۷ با توجه به افزایش دما، رخ داده است، همچنین برای نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، شدت قله‌ها نسبت به دماهای ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد اندکی بیشتر شده است که نشانگر بهبود کیفیت بلوری است.

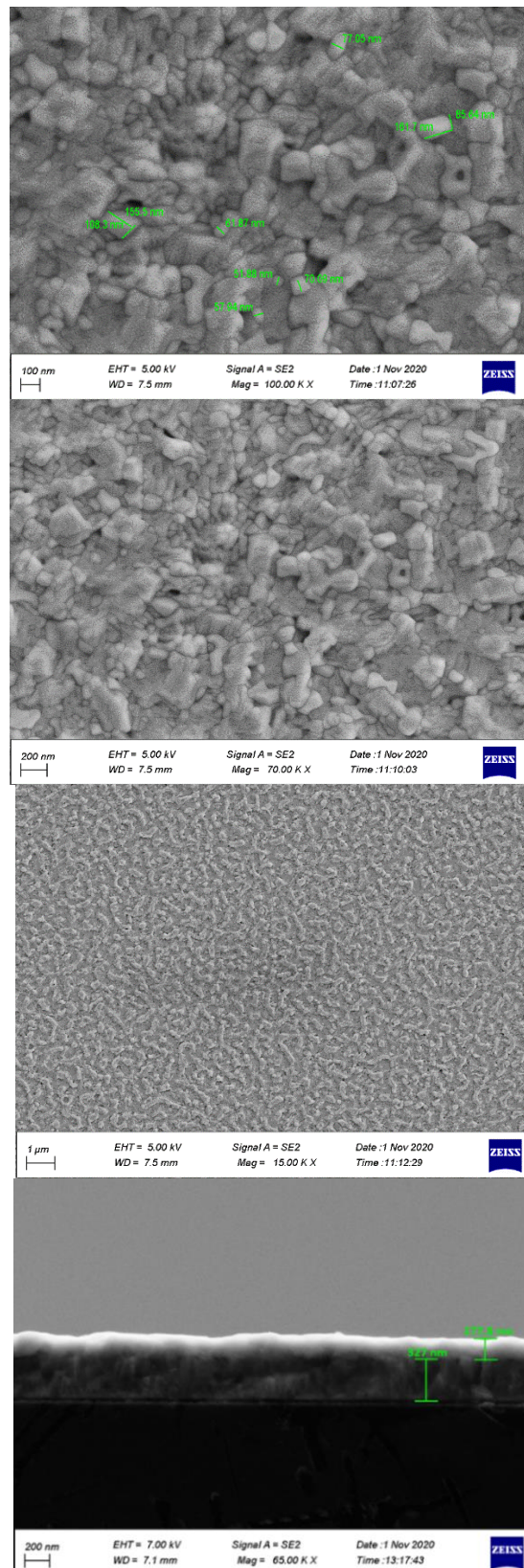


شکل ۴-۱۶: طیف‌های رامان لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

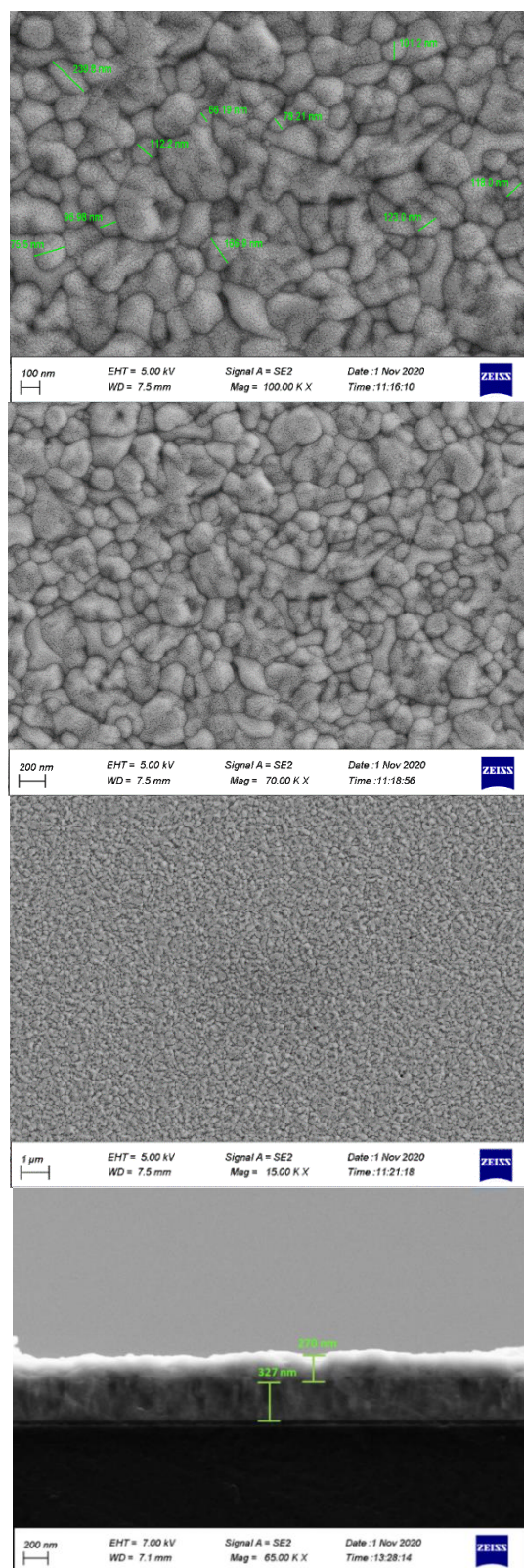
۴-۷-۲ بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های BFO3(500)،

BFO3(700) و BFO3(600)

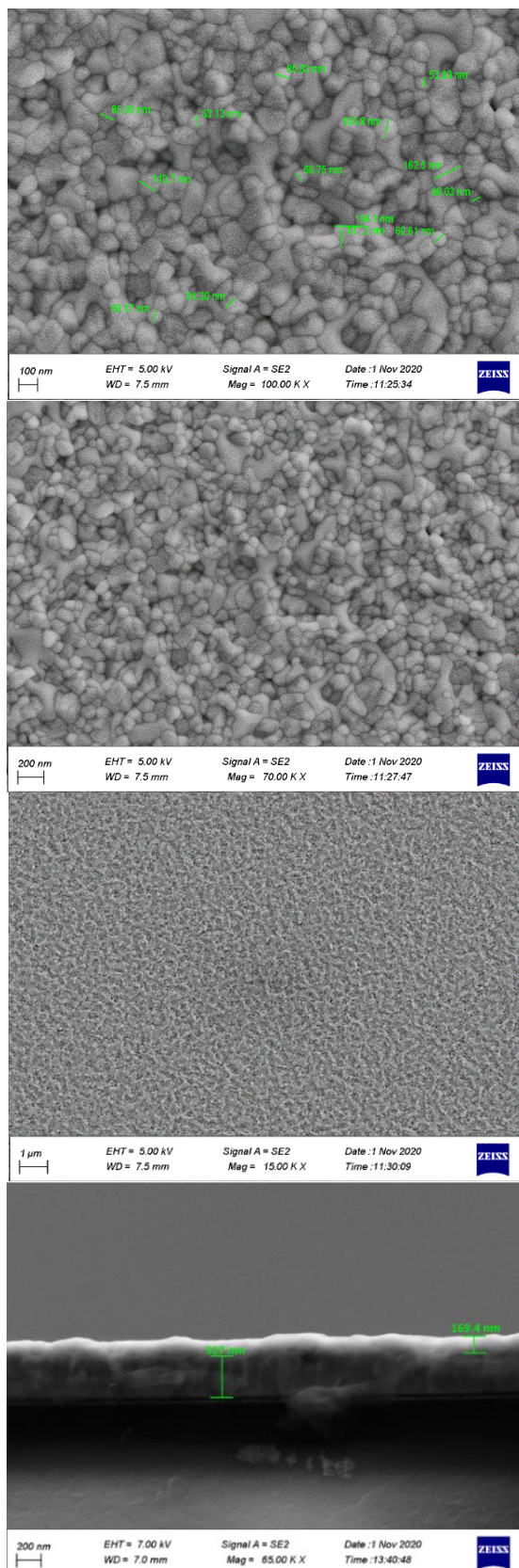
شکل‌های ۴-۱۷، ۴-۱۸ و ۴-۱۹ به ترتیب تصاویر FESEM از سطح و مقطع نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700) را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که با افزایش دما به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه دانه‌ها افزایش یافته و همچنین در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد توزیع دانه‌ها یکنواخت‌تر شده است. ضخامت لایه‌ها از تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها تخمین زده شدند و در جدول ۴-۷ گزارش شده است. ابعاد متوسط دانه‌ها در نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700) به ترتیب حدود ۹۲/۲۱، ۱۱۷/۸۰ و ۸۴/۵۵ nm می‌باشد. تصاویر FESEM از سطح لایه‌ها نشان می‌دهد با افزایش دما از ۵۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه متوسط دانه‌ها افزایش یافته و در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۷: تصاویر FESEM لایه BFO3(500) در مقیاس ۱۰۰، ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.



شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM لایه BFO3(600) در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.



شکل ۴-۱۹: تصاویر FESEM لایه BFO₃(700) در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.

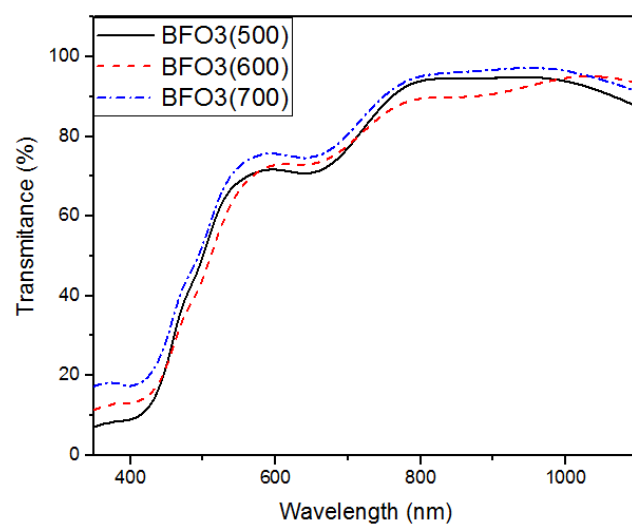
جدول ۴-۷: ضخامت نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).

نام نمونه	ضخامت BFO (nm)
BFO3(500)	177.8
BFO3(600)	270.0
BFO3(700)	169.4

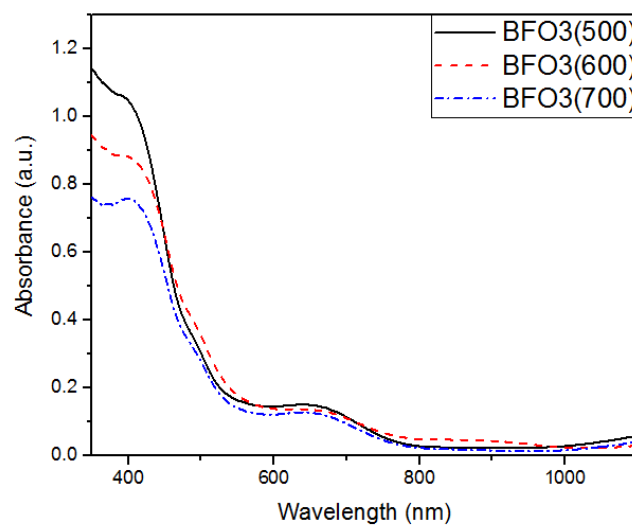
۴-۷-۳ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و

BFO3(700)

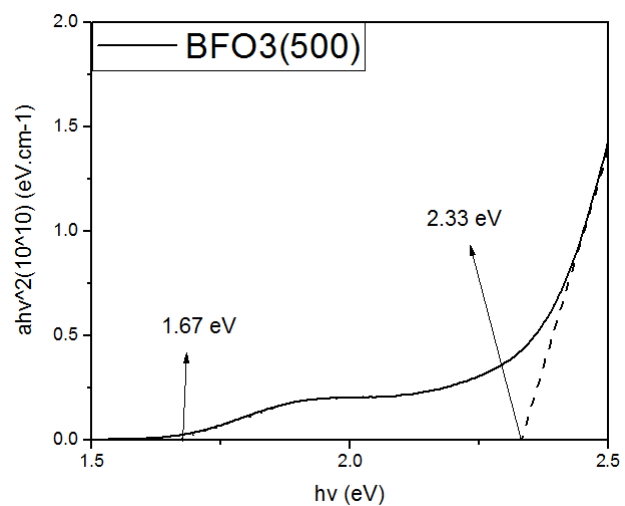
طیف جذب و عبور نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۰ و ۴-۲۱ نشان داده شده است. با توجه به بررسی نمودارهای طیف جذب و عبور نمونه‌ها با تغییر دمای بازپخت، رفتار نوری نمونه تقریباً یکسانی بوده و اندکی در میزان عبور و جذب تغییرات به وجود آمده است. طیف‌های عبور تقریباً از ۴۵۰ نانومتر شروع به افزایش می‌کند تا طول‌موج ۵۷۵ نانومتر به ۷۰ درصد می‌رسد. در طیف‌های جذب نیز دو لبه‌ی جذب مشاهده می‌شود، لبه‌ی جذب در طول‌موج ۵۸۰ نانومتر مربوط به فاز اصلی و لبه جذب در طول‌موج نزدیک به ۸۰۰ نانومتر مربوط به فاز ثانویه می‌باشد. برای گاف نواری نمونه‌ها نیز از روابط ۲-۶ و ۴-۱ استفاده شده است و با بررسی گاف نواری در شکل ۴-۲۲ و ۴-۲۳ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد گاف نواری کوچک شده است که آن را به می‌توان به افزایش اندازه متوسط بلورک‌ها نسبت داد. با مقایسه شکل ۴-۲۴ و ۴-۲۵ مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت از ۶۰۰ به ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد گاف نواری اندکی بیشتر شده است که این با تغییرات اندازه بلورک‌ها بدست آمده از رابطه شرر (جدول ۴-۴) هم‌خوانی دارد (جدول ۴-۸).



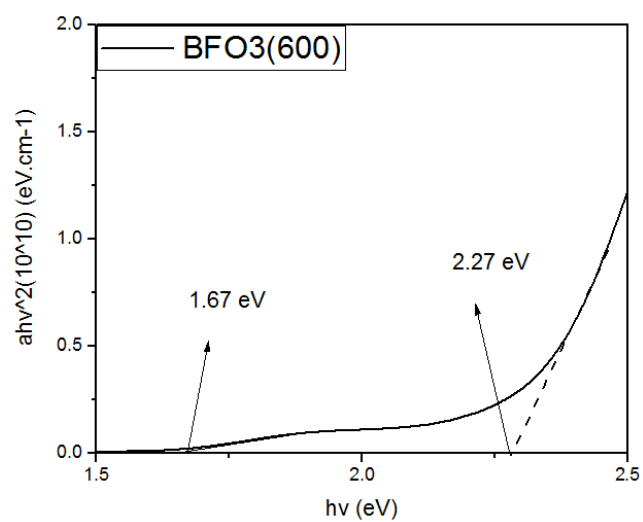
شکل ۴-۲۰: طیف‌های عبور لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).



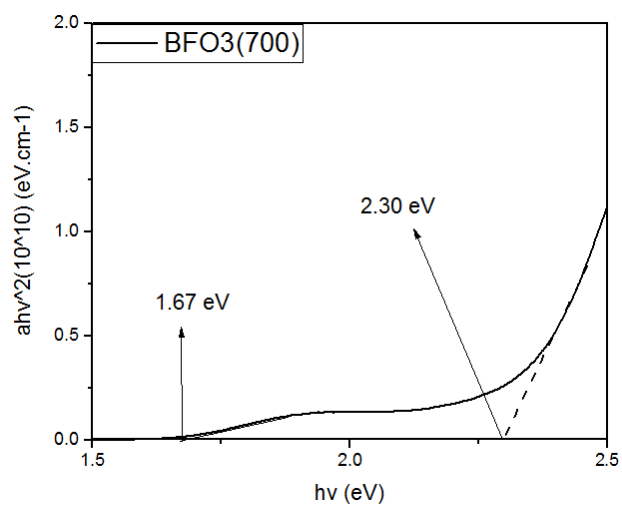
شکل ۴-۲۱: طیف‌های جذب لایه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700).



شکل ۴-۲۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه BFO3(500).



شکل ۴-۲۳: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه BFO3(600).



شکل ۴-۲۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه BFO3(700).

جدول ۴-۸: گاف نواری لایه‌های BFO3(500), BFO3(600), BFO3(700).

گاف نواری فاز ثانویه (eV)	گاف نواری BiFeO ₃ (eV)	نام نمونه
1.67	2.33	BFO3(500)
1.67	2.27	BFO3(600)
1.67	2.30	BFO3(700)

۴-۸ مطالعه و بررسی تأثیر محیط بازپخت بر روی لایه‌های نازک

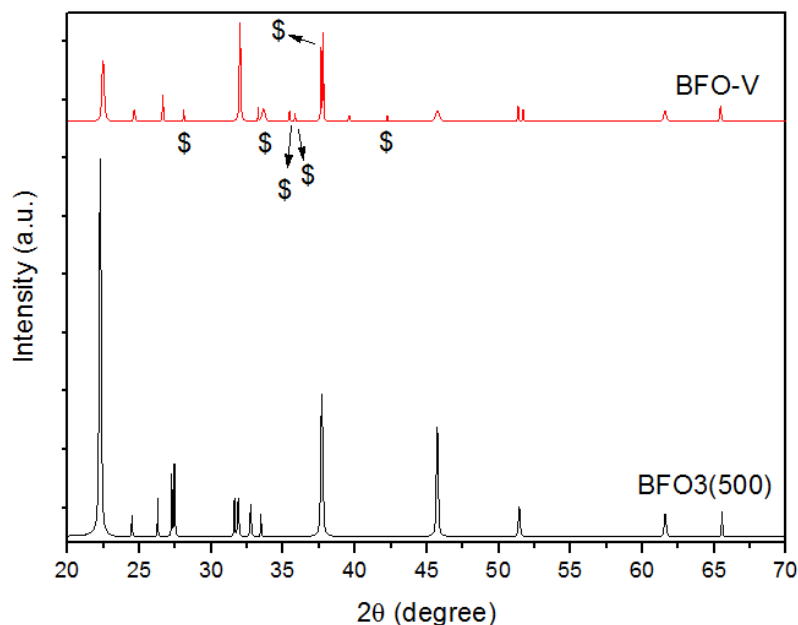
فریت بیسموت

نمونه BFO-V با مواد اولیه نیتрат بیسموت، نیترات آهن، استیک اسید و ۲-متوکسی اتانول بر روی زیر لایه FTO با روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه و دمای خشک‌سازی ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه سنتز شد و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط خلأ بازپخت شد. در ادامه به بررسی خواص ساختاری و نوری و الکتریکی این لایه و مقایسه آن با لایه BFO3(500) می‌پردازیم.

۴-۸-۱ بررسی خواص ساختاری لایه‌های BFO3(500) و BFO-V

با توجه به بررسی الگوی XRD لایه‌های BFO3(500) و BFO-V در شکل ۴-۲۵ مشخص می‌شود که بازپخت در خلأ تغییری در ایجاد فازهای ثانویه داشته است. فاز ثانویه Fe₂O₃ از بین رفته اما فاز ثانویه Bi₂O₃ ظاهر شده است که در شکل با علامت (\$) مشخص شده است. قله‌هایی در موقعیت‌های ۲۲/۴۱۷، ۳۱/۷۵۴، ۳۲/۰۶۹، ۳۹/۴۸۱ و ۴۵/۷۵۵ درجه به ترتیب مربوط به پراش از صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۲۰۲) و (۰۲۴) ساختار لوزی رخ BFO مطابق با کارت استاندارد 01-086-1518 حضور دارند. با استفاده از اطلاعات قله‌های (۰۱۲)، (۱۰۴) و (۰۲۴) اندازه متوسط بلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه

(۲-۲) و همچنین با روش ویلیامسون-هال، میزان کرنش (ϵ) با رابطه (۳-۲) و چگالی دررفتگی‌ها با رابطه (۴-۲) و همچنین با استفاده از رابطه (۵-۲) ثابت‌های شبکه بلوری نمونه‌ها محاسبه که نتایج آن در جدول (۴-۱۰) گزارش شده است. شکل ۴-۲۶ نمودارهای $B\cos(\theta)$ برحسب $\sin(\theta)$ را برای نمونه‌های (الف) BFO3(500) و (ب) BFO-V نشان می‌دهد و نتایج آن در جدول (۴-۱۱) گزارش شده است. درصد خلوص فاز فریت بیسموت در این نمونه‌ها، از محاسبه نسبت سطح زیر منحنی مربوط به قله‌های پراش فریت بیسموت نسبت به سطح زیر منحنی کل نمودار بدست آمد. درصد فاز خالص و ثانویه در جدول ۴-۹ گزارش شده است.



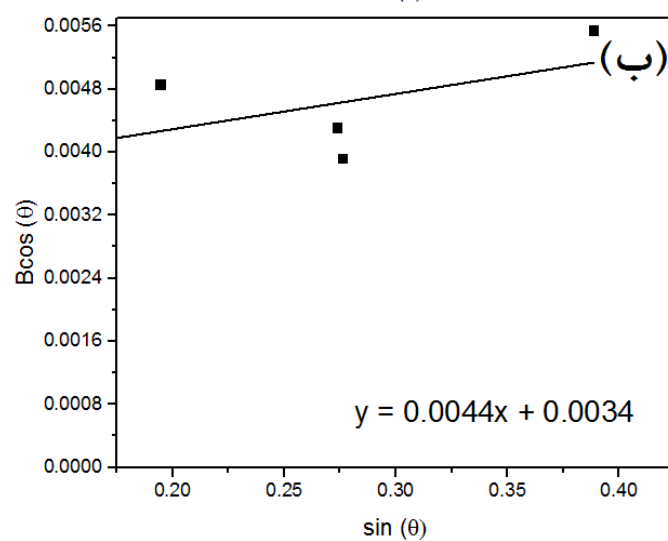
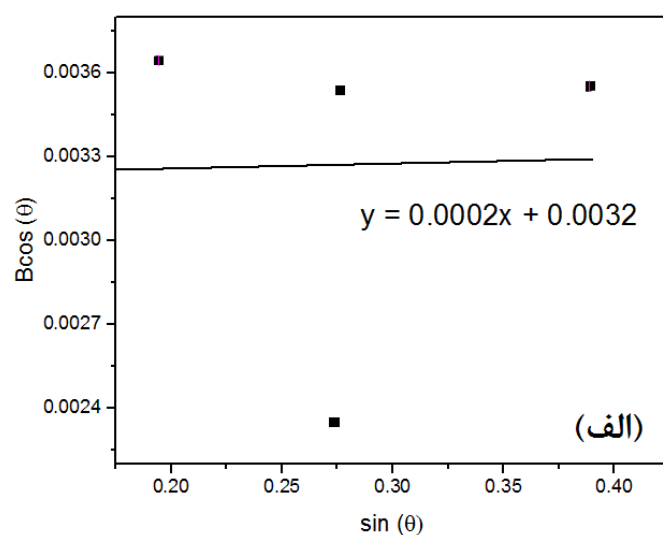
شکل ۴-۲۵: الگوی XRD لایه‌های BFO-V و BFO3(500).

جدول ۴-۹: نتایج محاسبه درصد خلوص BFO-V، BFO3(500).

نام نمونه	فاز BFO (%)	فاز $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_1\text{O}_{38.96}$ (%)	فاز Fe_2O_3 (%)	فاز Bi_2O_3 (%)
BFO3(500)	60.5	21.6	1.7	—
BFO-V	80.2	1.70	—	8.58

جدول ۴-۱۰: تحلیل XRD لایه‌های BFO3(500) و BFO-V

نام نمونه	شماره قله	کرنش (10^{-3})	چگالی دررفتگی (10^{-4})	اندازه متوسط بلورک (nm)
BFO3(500)	(012)	2.1	36.86	33.7
	(104)	3.2	90.50	
	(024)	2.8	65.85	
BFO-V	(012)	2.4	51.72	13.6
	(104)	2.6	60.47	
	(024)	3.9	131.81	

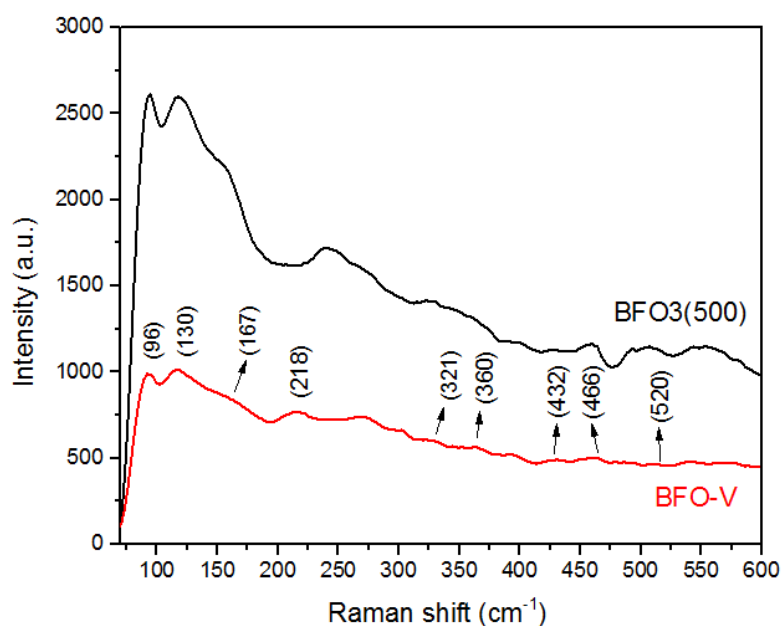


شکل ۴-۲۶: نمودارهای $B\cos(\theta)$ بر حسب $\sin(\theta)$ برای نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO-V.

جدول ۴-۱۱: نتایج بدست آمده از روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های BFO3(500), BFO-V.

نام نمونه	اندازه متوسط بلورک (nm)
BFO3(500)	43.3
BFO-V	40.8

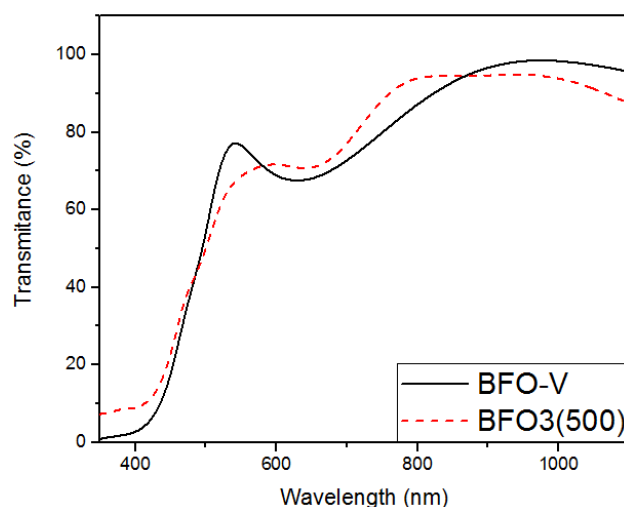
الگوهای رامان لایه‌های BFO3(500) و BFO-V جهت مقایسه در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. با توجه به بررسی الگوی رامان قله‌هایی در موقعیت‌های ۱۳۰، ۱۶۷، ۲۱۸ و 432cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی A1 و قله‌هایی در موقعیت‌های ۹۶، ۳۱۲، ۳۶۰، ۴۶۶ و 520cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی E است. شدت این قله‌ها در لایه BFO-V نسبت به BFO3(500) تضعیف شده است.



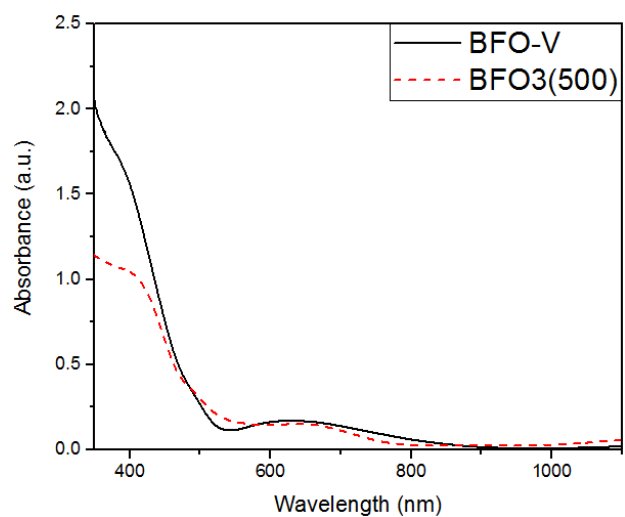
شکل ۴-۲۷: الگوی رامان لایه‌های BFO3(500) و BFO-V.

۲-۸-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO-V و BFO3(500)

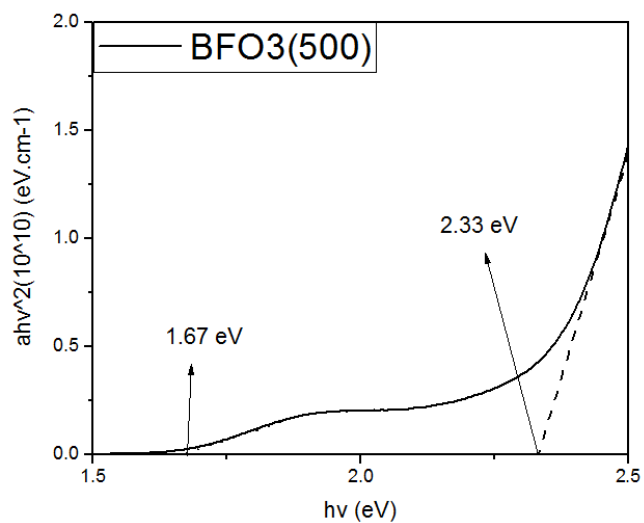
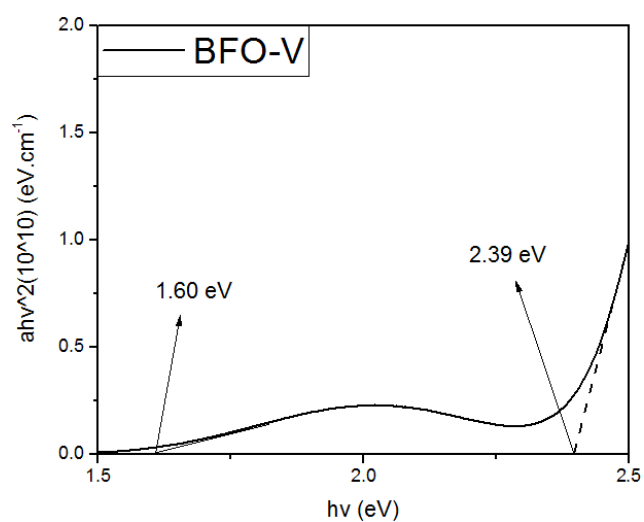
شکل‌های ۲۸-۴ و ۲۹-۴ به ترتیب نمودارهای طیف عبور و جذب لایه‌ها را نشان می‌دهد. بررسی طیف‌های عبور نشان می‌دهد که عبور بعد از حدود ۴۰۰ نانومتر شروع به افزایش می‌کند و در طول موج حدود ۵۰۰ نانومتر به ۷۰ درصد می‌رسد. در طیف‌های جذب نیز (شکل ۲۹-۴) دو لبه‌ی جذب مشاهده می‌شود، لبه‌ی جذب در طول موج ۵۸۰ نانومتر مربوط به فاز اصلی و لبه جذب در طول موج نزدیک به ۸۰۰ نانومتر مربوط به فاز ثانویه می‌باشد. برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها نیز مانند لایه‌های قبلی از روابط ۶-۲ و ۱-۴ استفاده شده است و با بررسی گاف‌های انرژی BFO-V و BFO3(500) در شکل ۴-۳ مشاهده می‌شود که بازپخت در شرایط خلأ باعث افزایش گاف نواری فاز اصلی شده و تأثیری بر فاز ثانویه نداشته است.



شکل ۲۸-۴: طیف‌های عبور لایه‌های BFO-V و BFO3(500).



شکل ۳-۴: طیف‌های جذب لایه‌های BFO-V و BFO3(500).



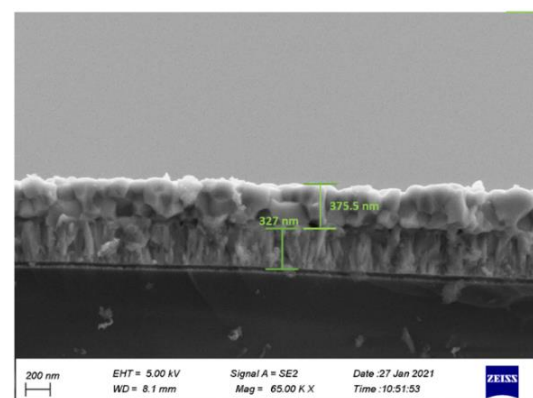
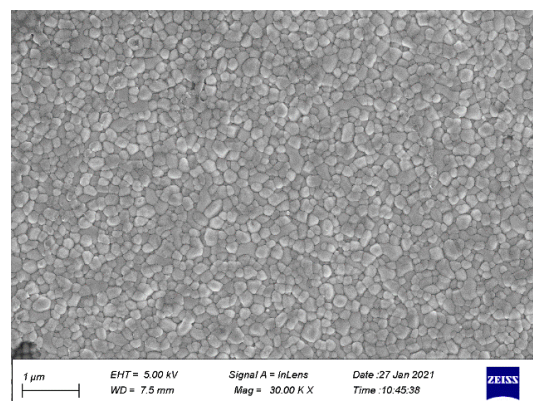
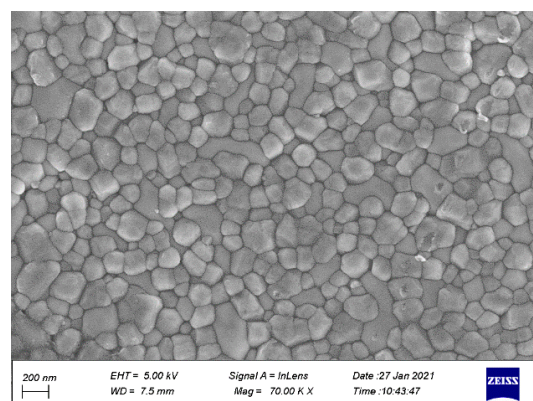
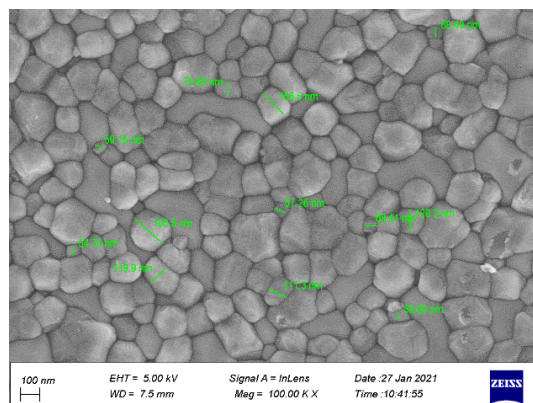
شکل ۳-۴: نمودار $(ahv)^2$ بر حسب hv لایه‌های BFO-V و BFO3(500).

۹-۴ مطالعه و بررسی تأثیر ضخامت در لایه‌های فریت بیسموت

لایه BFO4 با روش سل-ژل با استفاده از نیترات بیسموت، نیترات آهن، ۲-متوکسی اتانول و اسید استیک سنتز شد. همچنین با استفاده از لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی انجام شد و در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه خشک شد. مراحل لایه نشانی برای ۲۰ بار انجام داده شد تا ضخامت مورد نظر بدست آید. در نهایت لایه آماده شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت بازپخت شد. به منظور بررسی ضخامت لایه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در این بخش استفاده گردید و همچنین برای بررسی خواص نوری لایه از طیف‌سنج نور مرئی (UV-Vis) و خواص الکتریکی آن از دستگاه پتانسیواستات استفاده شده است.

۱-۹-۴ بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه BFO4 و BFO3(700)

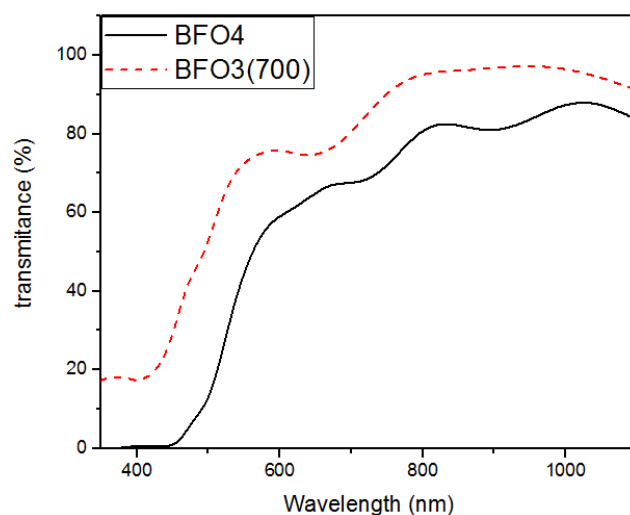
در شکل ۴-۳۱ تصاویر FESEM از سطح و مقطع نمونه BFO4 مشاهده می‌شود. با توجه به تصویر از مقطع نمونه BFO4 ضخامت این لایه به ۴۰۰ نانومتر افزایش یافته است. این لایه دانه‌بندی یکنواخت‌تر و درشت‌تری نسبت به لایه BFO3(700) (شکل ۴-۱۹) دارد. اندازه متوسط دانه‌ها در این لایه‌ها حدود ۹۶ نانومتر می‌باشد که در مقایسه با لایه BFO3(700) رشد قابل توجهی را نشان می‌دهد.



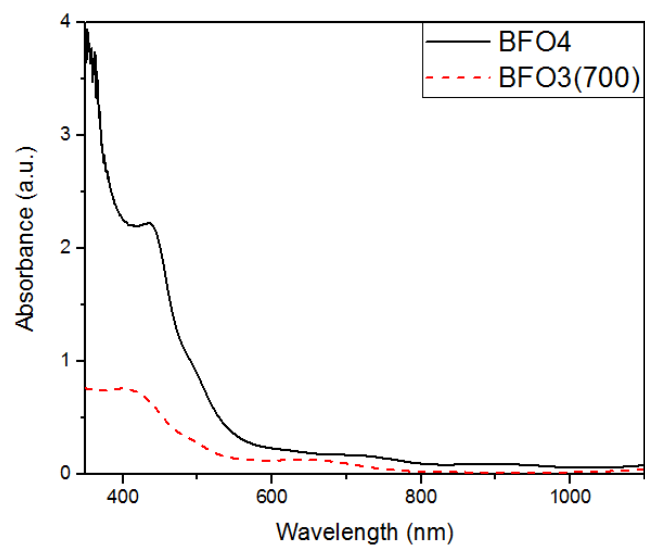
شکل ۴-۳: تصاویر FESEM لایه BFO4 در مقیاس ۱۰۰، ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر و شکل پایین تصویر سطح مقطع لایه.

۲-۹-۴ بررسی خواص نوری لایه‌های BFO4 و BFO3(700)

طیف جذب و عبور نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های ۳۲-۴ و ۳۳-۴ نشان داده شده است. با توجه به بررسی نمودارهای طیف جذب و عبور نمونه‌ها با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی، میزان عبور و جذب نمونه تغییراتی به وجود آمده است. طیف عبور نمونه BFO4 تقریباً از ۴۵۰ نانومتر شروع به افزایش می‌کند تا طول‌موج ۷۰۰ نانومتر به نزدیک ۷۰ درصد می‌رسد و سپس افزایش می‌یابد. در طیف جذب این نمونه نیز دو لبه‌ی جذب مشاهده می‌شود، لبه‌ی جذب در طول‌موج ۵۰۰ نانومتر می‌باشد. همچنین در مقایسه با لایه BFO3(700) یک جابجایی قرمز در لبه جذب این لایه که نشانگر کاهش گاف نواری آن است مشاهده می‌شود که ممکن است به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها در این نمونه باشد.

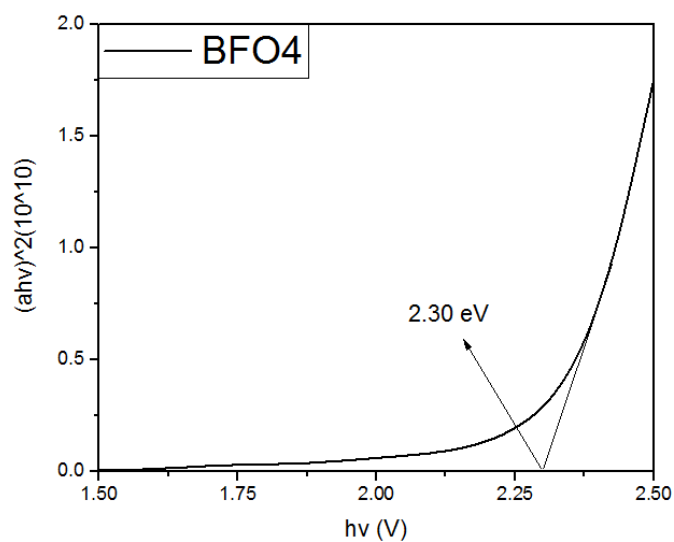


شکل ۳۲-۴: طیف‌های عبور لایه‌های BFO4 و BFO3(700).



شکل ۳۳-۴: طیف‌های جذب لایه‌های BFO4 و BFO3(700).

در شکل ۳۴-۴ گاف نواری نمونه BFO4 نشان داده شده است. با بررسی انجام شده از نمودار گاف نواری نمونه BFO3(700) (شکل ۲۲-۴) می‌توان گفت در نمونه BFO4 فاز ثانویه با افزایش ضخامت لایه از بین رفته است.

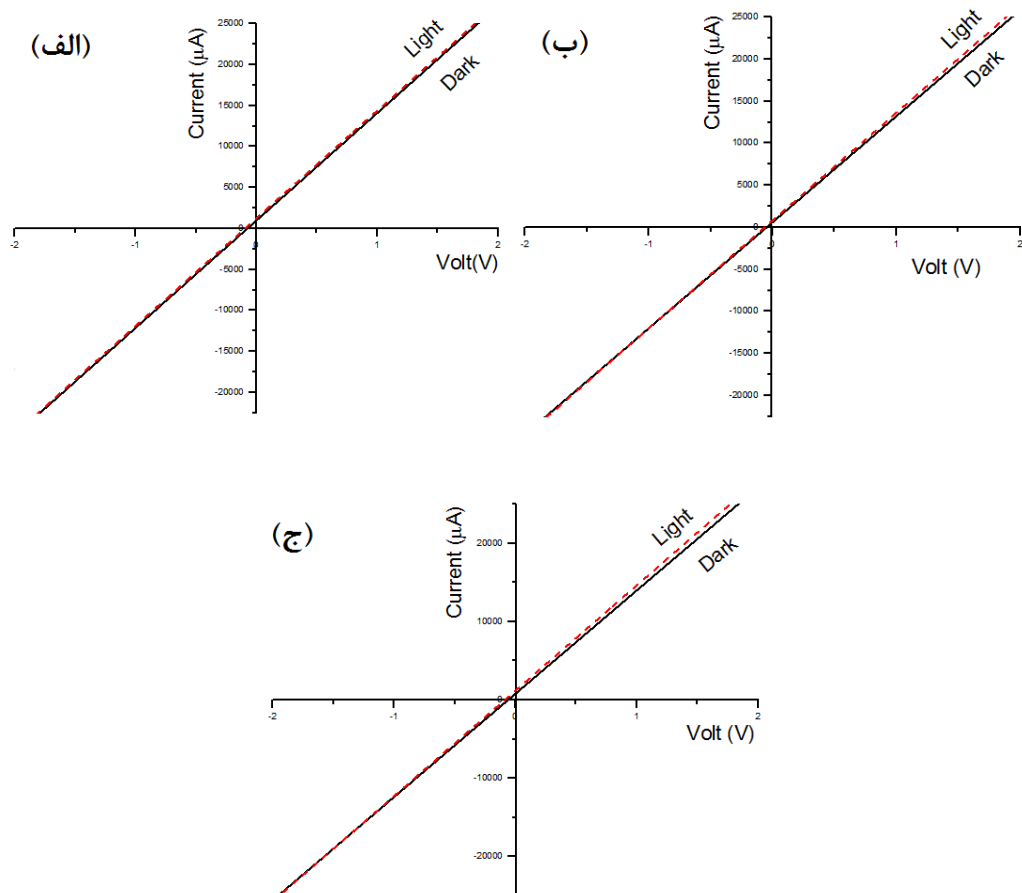


شکل ۳۴-۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه BFO4.

۴-۱۰ بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها

در این بخش نتایج بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600)، BFO3(700)، BFO-V و BFO4 با اندازه‌گیری نمودارهای جریان-ولتاژ ارائه شده‌اند. نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600)، BFO3(700)، BFO-V و BFO4 توسط دستگاه کندوپاش موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود ماسک گذاری کردیم و به مقدار ۱۰۰ نانومتر طلا بر روی نمونه‌ها الکتروود زدیم. برای اتصال سیم‌های مسی از چسب کربن استفاده شد. نمودارهای جریان-ولتاژ در محدوده ۲- تا ۲ ولت در شرایط تاریک و روشن توسط دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شدند. نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه‌های BFO3(500)، BFO3(600) و BFO3(700) در شکل ۴-۳۵ مشاهده می‌شوند. با استفاده از این نمودارها پاسخ الکتریکی لایه محاسبه که نتیجه آن در جدول ۴-۱۲ گزارش شده است. برای محاسبه پاسخ نوری نمونه از روابط ۲-۷ و ۲-۸ فصل دو استفاده شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده پاسخ نوری نمونه BFO3(700) نسبت به دو نمونه دیگر کمی بیشتر بوده است.

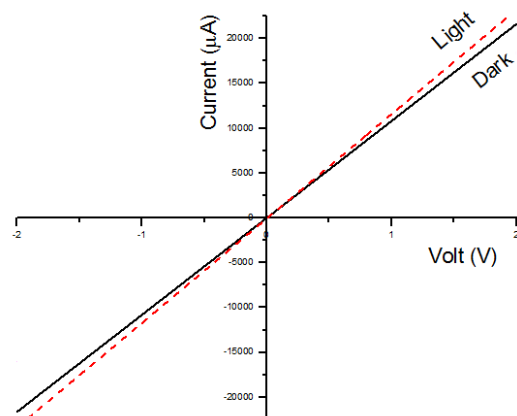
در شکل ۴-۳۶ نمودار جریان-ولتاژ نمونه BFO-V نشان داده شده است و نتایج حاصل از آن در جدول ۴-۱۳ به همراه نتایج نمونه BFO3(500) جهت مقایسه گزارش شده است. این بررسی نشان می‌دهد نمونه رشد داده‌شده در شرایط خلأ پاسخ نوری بزرگتری از خود نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳: نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO3(600) و (ج) BFO3(700) در شرایط تاریکی و روشنایی.

جدول ۴-۱: نتایج جریان-ولتاژ نمونه‌های (الف) BFO3(500)، (ب) BFO3(600) و (ج) BFO3(700) در شرایط تاریکی و روشنایی.

نام نمونه	I_{ph}/I_D
BFO3(500)	0
BFO3(600)	0.024
BFO3(700)	0.034



شکل ۳۶-۴: نمودار جریان-ولتاژ نمونه BFO-V در شرایط تاریکی و روشنایی.

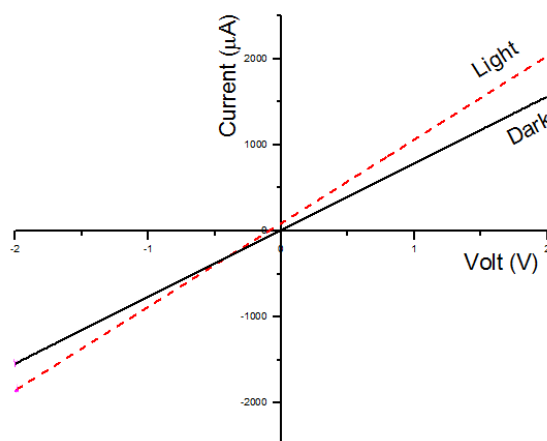
جدول ۱۳-۴: نتایج جریان-ولتاژ نمونه BFO3(500) و BFO-V در شرایط تاریکی و روشنایی.

نام نمونه	I_{ph}/I_D
BFO3(500)	0
BFO-V	0.074

در شکل ۳۷-۴ نمودار جریان-ولتاژ نمونه BFO4 نشان داده شده است که نتایج آن در جدول ۱۴-۴

گزارش شده است. با توجه به بررسی‌های انجام‌شده افزایش ضخامت که منجر به افزایش اندازه بلورک‌ها

شده ممکن است دلیل افزایش پاسخ نوری این لایه باشد.



شکل ۳۷-۴: نمودار جریان-ولتاژ نمونه BFO4 در شرایط تاریکی و روشنایی.

جدول ۴-۱۴: نتایج جریان-ولتاژ نمونه BFO4 و BFO3(700) در تاریکی و روشنایی.

نام نمونه	I_{ph}/I_D
BFO4	0.25
BFO3(700)	0.034

نتیجه‌گیری

در این پایان نامه لایه های نازک فریت بیسموت (BiFeO_3) به روش سل-ژل (لایه نشانی چرخشی) تهیه شده و پارامترهای pH محلول، بازپخت، نوع حلال، اثر محیط بازپخت و تأثیر ضخامت لایه بر روی خواص ساختاری، خواص نوری و الکتریکی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی میزان pH محلول نشان داد که با افزایش pH محلول لایه‌ها شفاف‌تر و گاف نواری نیز کوچک‌تر شده است

با هدف بهبود در خواص نوری، نمونه با $\text{pH}=1.03$ در دمای 500°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در محیط آزمایشگاه بازپخت شد. بررسی خواص نوری بعد از بازپخت نشان داد که گاف نواری نمونه کاهش یافته است و برابر با مقدار نمونه‌های گزارش شده فریت بیسموت می‌باشد. نتایج بررسی ریخت‌شناسی نوع حلال در سنتز فریت بیسموت نشان داد که نمونه با حلال پروپیلن گلیکول در سطح لایه دارای سطحی غیریکنواخت و شامل حفره‌ها و ترک‌هایی می‌باشد. نمونه با حلال ۲-متوکسی اتانول دارای سطحی با دانه‌بندی یکنواخت‌تری است.

با هدف بررسی افزایش دمای بازپخت بر روی خواص ساختاری، نوری و الکتریکی □ نمونه‌ها بر روی زیر لایه FTO سنتز شدند و در دماهای 500°C ، 600°C و 700°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در محیط آزمایشگاه بازپخت شدند. نتایج بررسی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت از 500°C به 600°C درجه سانتی‌گراد درصد فاز ثانویه کاهش یافته است. بررسی ریخت‌شناسی از سطح نمونه‌ها نشان داد که در دمای 700°C درجه سانتی‌گراد دانه‌بندی یکنواخت‌تری وجود دارد. در بررسی خواص الکتریکی این نمونه‌ها، پاسخ نوری نمونه بازپخت شده در دمای 700°C درجه سانتی‌گراد (700) نسبت به دو نمونه دیگر کمی بیشتر بوده است.

در ادامه به تأثیر ضخامت لایه فریت بیسموت در خواص الکتریکی پرداختیم. بررسی تصاویر ریخت‌شناسی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش ضخامت، دانه‌بندی بهبود یافته است و اندازه دانه‌ها رشد

قابل توجهی را نشان می‌دهد. بررسی خواص نوری کاهش مقدار کمی در گاف نواری را نشان داد.. در

بررسی خواص نوری مشاهده شد افزایش ضخامت لایه SiO_2 منجر به افزایش پاسخ نوری گردید.

پیشهادات

با توجه به پژوهش‌های انجام شده و نتایج بدست آمده در این پایان نامه، جهت ادامه کار پیشنهاد می‌شود:

الف- بررسی اثر زیرلایه‌های دیگر به غیر از شیشه و FTO به روش سل-ژل چرخشی بر روی خواص ساختاری و الکتریکی لایه‌های BFO.

ب- بررسی اثر دماهای بازپخت بیشتر بر روی فازهای ثانویه و ریخت‌شناسی لایه‌های BFO.

ج- بررسی میزان دفعات لایه نشانی به روش سل-ژل چرخشی در خواص الکتریکی و ریخت‌شناسی لایه‌های BFO.

د- بررسی تاثیر الکتروود بالایی (مانند پلاتین و نقره) در خواص الکتریکی لایه‌های BFO.

ه- بررسی BFO به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی.

و- اثر آلیش Mn و Co در خواص فیزیکی BFO.

مراجع

- [1] Baji, A., et al., *One-dimensional multiferroic bismuth ferrite fibers obtained by electrospinning techniques*. Nanotechnology, 2011. **22**(23): p. 235702.
- [2] Catalan, G. and J.F. Scott, *Physics and applications of bismuth ferrite*. Advanced materials, 2009. **21**(24): p. 2463-2485.
- [3] Gómez-Saiz, P., et al., *(1, 3, 4-Oxadiazole) copper (II) Compounds: Dimensionality, Magnetism and Nuclease Activity*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2009. **2009**(3): p. 373-388.
- [4] Scott, J., *Magnetic phases of bismuth ferrite*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2009. **321**(11): p. 1689-1691.
- [5] Achenbach, G., W. James, and R. Gerson, *Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1967. **50**(8): p. 437-437.
- [6] Kubel, F. and H. Schmid, *Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1990. **46**(6): p. 698-702.
- [7] Lebeugle, D., et al., *Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in Bi Fe O 3 single crystals*. Physical Review B, 2007. **76**(2): p. 024116.
- [8] Cazayous, M., et al., *Electric field effect on Bi Fe O 3 single crystal investigated by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(7): p. 071910.
- [9] Palkar, V.R., J. John, and R. Pinto, *Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO 3 thin films*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(9): p. 1628-1630.
- [10] Wei, J., et al., *Nonmagnetic Fe-site doping of BiFeO 3 multiferroic ceramics*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(10): p. 102509.
- [11] Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite*. Physical Review B, 2005. **71**(6): p. 060401.

- [12] Wang, J., et al., *Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures*. science, 2003. **299**(5613): p. 1719-1722.
- [13] Jorgensen, J., et al., *Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7- δ}* . Physical Review B, 1990. **41**(4): p. 1863.
- [14] ASISH, K.K., *MAGNETIC PEROVSKITES: Synthesis, Structure and Physical Properties*. 2017: SPRINGER.
- [15] Michel, C., et al., *The atomic structure of BiFeO₃*. Solid State Communications, 1969. **7**(9): p. 701-704.
- [16] He, Q., et al., *Nanoscale characterization of emergent phenomena in multiferroics*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2012. **16**(5): p. 216-226.
- [17] Lubk, A., S. Gemming, and N. Spaldin, *First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite*. Physical Review B, 2009. **80**(10): p. 104110.
- [18] Chattopadhyay, S., et al., *Investigation of size effects in magnetoelectric BiFeO₃*. Physica Scripta, 2005. **2005**(T115): p. 709.
- [19] Goodenough, J.B., *Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites*. Reports on Progress in Physics, 2004. **67**(11): p. 1915.
- [20] Scott, J., *Applications of modern ferroelectrics*. science, 2007. **315**(5814): p. 954-959.
- [21] Kenzelmann, M., et al., *Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO₃*. Physical review letters, 2005. **95**(8): p. 087206.
- [22] Cai, S., *Bismuth-containing multiferroics; Synthesis, structure and magnetic properties*. 2013.
- [23] Teague, J.R., R. Gerson, and W.J. James, *Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃*. Solid State Communications, 1970. **8**(13) :p. 1073-1074.
- [24] Dai, Z. and Y. Akishige, *Electrical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(44): p. 445403.
- [25] Sosnowska, I., et al., *Investigation of Crystal and Magnetic Structure of BiFeO₃ Using Neutron Diffraction*. Acta Physica Polonica A, 1994. **4**(86): p. 629-631.
- [26] Sosnowska, I., T.P. Neumaier, and E. Steichele, *Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 198 (23)15.2 :p. 4835.

- [27] Fischer, P., et al., *Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980. **13**(10): p. 1931.
- [28] Ramezanipour, F., *Synthesis, Crystal Structure and Magnetism of Perovskite-Based Transition Metal Oxides*. 2011.
- [29] Daraio, C. and S. Jin, *Synthesis and patterning methods for nanostructures useful for biological applications*, in *Nanotechnology for biology and medicine*. 2012, Springer. p. 27-44.
- [30] Fukuda, H., et al. *Structure control of ferroelectric PbTiO₃/thin films using SrTiO₃/buffer layer prepared by metalorganic decomposition*. in *Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002*. 2002. IEEE
- [32] Fessi, S., Mamede, A.S., Ghorbel, A. and Rives, A., 2012. Sol–gel synthesis combined with solid–solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for methane combustion. *Catalysis Communications*, 27, pp.109-113..
- [33] Hafner, B., 2007. Scanning electron microscopy primer. *Characterization Facility, University of Minnesota-Twin Cities*, pp.1-29.
- [34] Chipera, S.J. and Bish, D.L., 2013. Fitting full X-ray diffraction patterns for quantitative analysis: a method for readily quantifying crystalline and disordered phases.
- [35] Majid, F., Mirza, S.T., Riaz, S. and Naseem, S., 2015. Sol-gel synthesis of BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2(10), pp.5293-5297.
- [36] Vandenabeele, P., 2013. *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons.
- [37] Yang, X., Zhang, Y., Xu, G., Wei, X., Ren, Z., Shen, G. and Han, G., 2013. Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route. *Materials Research Bulletin*, 48(4), pp.1694-1699.
- [39] Wang, J., Luo, L., Han, C., Yun, R., Tang, X., Zhu, Y., Nie, Z., Zhao, W. and Feng, Z., 2019. The Microstructure, electric, optical and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films prepared by low temperature sol–gel method. *Materials*, 12(9), p.1444.

- [40] Sharma, S., Saravanan, P., Pandey, O.P., Vinod, V.T.P., Černík, M. and Sharma, P., 2016. Magnetic behaviour of sol–gel driven BiFeO₃ thin films with different grain size distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, pp.180-187.
- [41] Sharma, H.B., Singh, S.B. and Singh, N.B., 2011. Structural and optical properties of low temperature synthesized Nanostructured BiFeO₃ thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 406(3), pp.351-353.
- [42] Huang, D., Deng, H., Yang, P. and Chu, J., 2010. Optical and electrical properties of multiferroic bismuth ferrite thin films fabricated by sol–gel technique. *Materials Letters*, 64(20), pp.2233-2235.
- [43] Sosnowska, I., Przeniosło, R., Fischer, P. and Murashov, V.A., 1996. Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 160, pp.384-385.
- [44] Shirahata, Y. and Oku, T., 2016. Characterization and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films. *Coatings*, 6(4), p.68.

Abstract

Bismuth ferrite (BiFeO_3) is a well-known multi-ferroic having both ferroelectric and antiferromagnetic properties at room temperature. BiFeO_3 has orthorhombic perovskite structure with $R3c$ space group.

In this thesis, we study the structural, optical and electrical properties of BiFeO_3 (BFO) thin films prepared by the sol-gel method on glass and FTO substrates. X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and optical spectroscopy (UV-Vis) were used to characterize the samples. The structural properties of the films synthesized by using acetic acid and 2-methoxyethanol, confirmed formation of the orthorhombic phase. Examination of the optical properties of the samples showed that the band gap values of the samples are in the range of 2.06-2.38 eV. Investigation of pH effects revealed the transparency of the films improved with increasing pH but there was no change in the band gap of the films. The band gap value of the sample prepared with higher pH value and annealed at 500 °C for 1 hour reduced from 2.94 to 2.43 eV.

The effect of annealing temperatures was also investigated and the result confirmed the formation of BiFeO_3 phase, but a little secondary phase were also observed in the samples, which decreased with increasing temperature from 500 to 600 °C and then increased from 600 to 700 °C. According to the morphological study of the surface of the samples, the crystallinity of the samples improved with increasing temperature. To reduce the secondary phases, the sample annealed at 500 °C at vacuum atmosphere but no effect was observed on removing the secondary phases. The electrical properties were also studied but the optical response was very low. So a sample with a thickness of about 400 nm was synthesized and the result indicated improvement of the optical response.

Keywords: nanostructured BiFeO_3 film, sol-gel, optical property, structural property photovoltaic property.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Synthesis and characterization of BiFeO_3
nanostructures for photovoltaic application**

By:

Haniyeh Gharaei

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadi Fard

February 2021