

بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی نانوساختاری لایه های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز

تسبندی، آتنا؛ عشقی، حسین

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده

در این تحقیق، لایه نازک رسانای شفاف اکسید نیکل که بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز تهیه شده است تحت عملیات بازپخت در خلاء و هوا در دمای 525°C به مدت 2 ساعت قرار گرفته است. مورفولوژی سطح نمونه ها نشانگر افزایش ابعاد نانو جزیره های تشکیل شده بعد از بازپخت در هوا در مقایسه با خلاء است. طیف XRD لایه ها مویده شکل گیری فاز مکعبی NiO به صورت بس بلوری با جهت گیری (111) به عنوان راستای ترجیحی است که عملیات بازپخت به بهبود بلوری آن انجامیده است. طیف های UV-Vis لایه ها حاکی از شفافیت نمونه ها در نواحی مرئی و فرورسرخ است که در اثر بازپخت این شفافیت ارتقاء یافته است.

The effect of annealing on the physical properties of nanostructured NiO thin films deposited by spray pyrolysis method

Tasbandi, Atena; Eshghi, Hosein

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Abstract

In this research, nickel oxide thin film which is deposited on glass substrate by spray pyrolysis technique is used under annealing process at 525°C for 2 hours in vacuum and in air atmospheres. The morphology of the samples shows that the nano-island grains are increased much higher when it is annealed in air than in the vacuum. The XRD patterns of the layers confirm the formation of NiO in polycrystalline cubic structure mainly oriented along (111) direction that annealing process has led in improving its crystallinity. The UV-Vis. spectra show that the layers are transparent in the visible and infrared regions and that it is improved after annealing.

PACS No.: 70

مقدمه

لایه های اکسیدی شفاف رسانا از قبیل SnO_2 ، ZnO و ITO به طور وسیع به عنوان الکتروود شفاف، روکش های پنجره ای و در قطعات اپتوالکترونیک می تواند مورد استفاده قرار گیرد. این لایه ها همگی نیمرساناهایی با رسانندگی نوع n هستند. در مقابل لایه های نازک اکسید نیکل (NiO) از مزیت های گوناگونی بهره مند است. این ماده به صورت نیمرسانایی از نوع p که رسانندگی آن به علت تهی جاهای نیکل و یا اکسیژن اضافی است و دارای گاف نواری مستقیم و پهن در بازه $3/5$ تا $4/3$ eV است. به منظور تهیه لایه های NiO از روشهای گوناگون فیزیکی و شیمیایی از قبیل لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)، سل-ژل، اسپاترینگ، الکتروشیمیایی، لایه نشانی حمام شیمیایی و اسپری پایرولیز استفاده شده است [4-6]. در این تحقیق ما لایه های

نازک NiO را به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه های شیشه نشانده و اثر بازپخت را بر خواص فیزیکی آنها مورد بررسی قرار داده ایم.

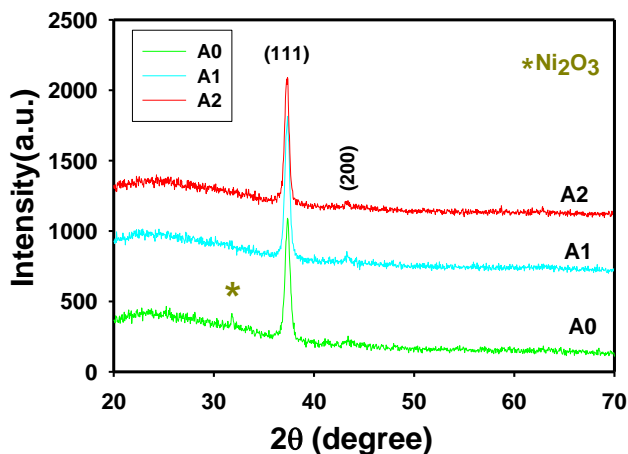
جزئیات کارهای آزمایشگاهی

لایه های نازک NiO بر روی زیرلایه شیشه و به روش اسپری لایه نشانی شدند. برای تهیه محلول، از $1/2$ گرم پودر نیکل کلرید هگزاهیدریت که در 50 ml آب دو بار تقطیر حل گردیده استفاده شده است. در این تحقیق کمیت های: حجم و مولاریته محلول (0/1 M) و نیز دمای زیرلایه (450°C) ثابت در نظر گرفته شده است. پس از رشد، یک نمونه تحت عملیات بازپخت در دمای 525°C به مدت 2 ساعت در شرایط خلأ در فشار 10^{-3} torr (نمونه A1) و نمونه دیگر در هوا (نمونه A2) قرار گرفتند. مورفولوژی سطح لایه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی

چنانچه پیداست ابعاد دانه های جزیره مانند در این لایه ها بمرور از حدود ۴۰ nm در نمونه A0 به ۶۰ nm در نمونه A1 و سرانجام به ۷۰ nm در نمونه A2 رو به افزایش گذارده اند.

خواص ساختاری

شکل 2 طیف های ساختاری نمونه ها را در شرایط قبل و بعد از بازپخت نشان میدهد. چنانچه پیداست در تمامی نمونه ها با فاز مکعبی دارای جهت گیری (۱۱۱) به عنوان راستای ترجیحی است. این طیف ها همچنین گویای آن است که گرچه نمونه A0 از فاز اضافی Ni₂O₃ برخوردار است، پس از عملیات بازپخت این فاز ناپدید شده و به صورت تک فاز در آمده است.



شکل 2: الگوی XRD لایه های NiO قبل و بعد از بازپخت.

از این داده ها همچنین می توان به اطلاعات بیشتری از ساختار بلوری مواد پی برد که در ادامه به آن پرداخته ایم.

ابعاد بلورک ها (D): با به کارگیری رابطه شرر:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

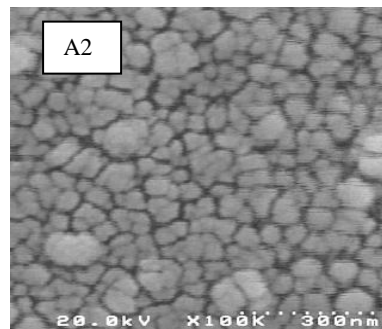
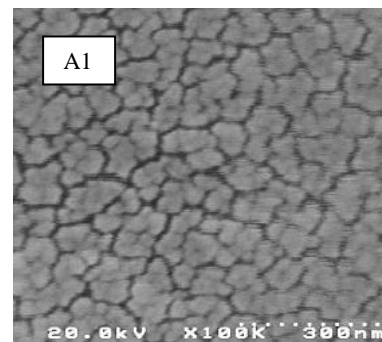
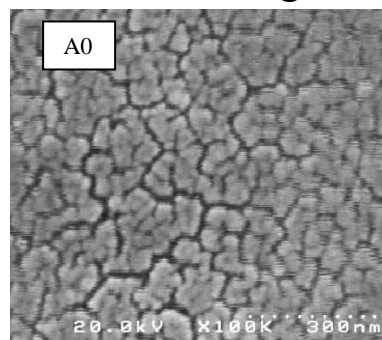
می توان اندازه ابعاد دانه های بلوری را در این نمونه ها بدست آورد. در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. نتایج بدست آمده برای این نمونه ها در ستون دوم جدول ۱ ارائه شده است. نتایج حاصل حاکی از آن است که با انجام بازپخت لایه ها اندازه بلورک ها در نمونه ها رو به افزایش گذاشته اند.

گسیل میدانی (FESEM مدل S-4160 Hitachi)، خواص ساختاری از پراش پرتو X (XRD) دستگاه -D8 Advance Bruker وابسته به خط طیفی CuK α با طول موج 0/15406 nm و برای سنجش طیف های عبور و جذب نوری در گستره طول موجی 300 – 1100 نانومتر از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis استفاده شده است. برای ضخامت سنجی نمونه ها از دستگاه Taylor/Hobson Profilemeter استفاده کرده ایم.

نتایج و بحث

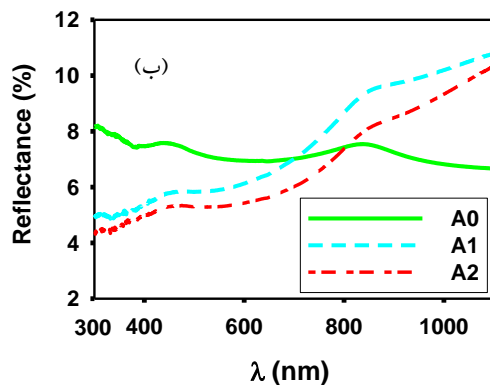
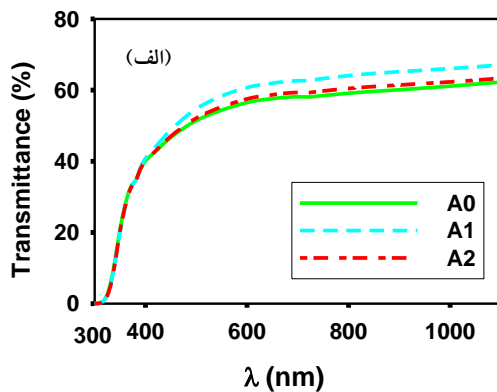
مورفولوژی سطوح

شکل ۱ مورفولوژی سطح نمونه ها را نشان می دهد.



شکل 1: مورفولوژی سطح نمونه های A0، A1 و A2 با بزرگنمایی 300 nm.

بازپخت شده در مقایسه با نمونه تازه رشد یافته را می توان به افزایش ابعاد دانه ها و نیز ابعاد نانو جزیره های تشکیل شده نسبت داد. این روند افزایشی تغییرات در عبور اپتیکی لایه ها پس از بازپخت در هوا با نتایج گزارش شده توسط کاتین و همکاران [5] مطابقت دارد.



شکل 3: (الف) طیف عبوری و (ب) طیف بازتاب نمونه های A، A1 و A2.

به کمک طیف عبور و بازتاب نمونه ها و با استفاده از رابطه

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (5)$$

می توان ضریب جذب نمونه ها را محاسبه کرد. در این رابطه d ضخامت لایه (برابر 180 nm) است. شکل 4 تغییرات طیفی ضریب جذب را در گستره نور فرابنفش ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$) نشان می دهد. این نتایج بیانگر آن است که جذب لایه ها در این ناحیه طول موجی پس از بازپخت نسبت به قبل از بازپخت، افزایش یافته است.

ثابت شبکه a : برای ساختار های مکعبی این کمیت را می توان به کمک رابطه [5]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

بدست آورد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری است که از معادله براگ ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$) قابل محاسبه است. افزایش ثابت شبکه پس از بازپخت می تواند ناشی از قرار گیری اتم های اکسیژن درون شبکه ای در شبکه بلوری NiO باشد [5].

کرنش ε : این کمیت که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله ارجح بدست می آید، با رابطه [4]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

و چگالی دررفتگی ها (δ) به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور از رابطه [4]:

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

قابل حصول است. تحلیل داده ها در دو مورد اخیر که در ستون های چهارم و پنجم جدول ۱ آمده است نشانگر کاهش کرنش و همچنین چگالی دررفتگی ها در نمونه های بازپخت شده است که می تواند به معنی افزایش کیفیت بلوری در لایه ها باشد.

جدول ۱: نتایج آنالیز XRD نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در خلا و هوا.

نمونه	D(nm)	a(nm)	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-5})(\text{A}^\circ)^{-2}$
A0	15/42	0/4166	2/24	4/2
A1(vac.)	15/65	0/4167	2/21	۱/۴
A2(air)	15/82	0/4172	2/19	۹/۳

خواص اپتیکی

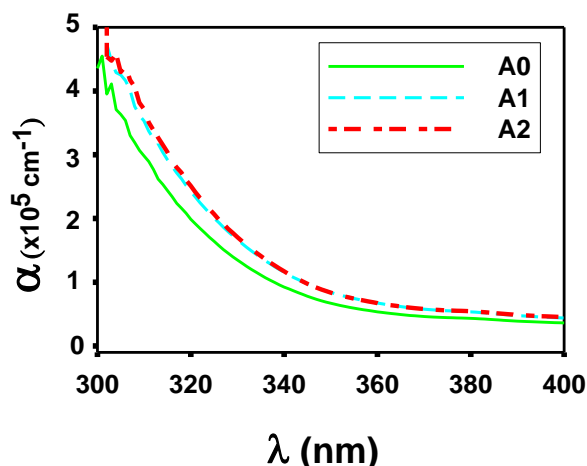
شکل 3 طیف های عبوری و بازتابی نمونه ها را در شرایط قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که در اثر بازپخت، نمونه از میزان شفافیت بالاتری برخوردار شده است، به طوری که عبور نور در ناحیه مرئی ($\lambda \approx 550 \text{ nm}$) برای نمونه A0 حدود 54 در صد، برای نمونه نمونه A1، 62 در صد و برای نمونه A2، 56 در صد می باشد. افزایش میزان عبور نمونه های

نتیجه گیری

ما در این تحقیق اثر بازپخت را بر خواص فیزیکی لایه نازک NiO که بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شده است مورد بررسی قرار داده ایم. تصاویر FESEM نشانگر تشکیل نانو جزیره هایی در سطح نمونه است که ابعاد آنها بعد از بازپخت در هوا بزرگتر از اندازه آنها پس از بازپخت در خلأ در شرایط یکسان شده اند. از نتایج مشخصه یابی ساختاری لایه ها ملاحظه شد که تمامی قله ها در فاز مکعبی با جهت گیری ترجیحی در امتداد (111) رشد پیدا کرده و با انجام بازپخت ابعاد بلورک ها در لایه، به ویژه در شرایط بازپخت در هوا، رو به افزایش گذارده اند. طیف عبور لایه ها حاکی از شفافیت آنها در ناحیه مرئی و فروسرخ بوده و پس از بازپخت شفافیت آنها بیشتر شده است. تغییرات گاف نواری نمونه ها با افزایش ابعاد بلورک ها پس از بازپخت از 3/85 eV در نمونه تازه رشد یافته به 3/83 eV در نمونه بازپخت شده در خلأ و 3/81 eV در نمونه بازپخت شده در هوا تنزل پیدا کرده است. این رخداد با وقوع محدودیت کوانتومی در این مواد سازگار است.

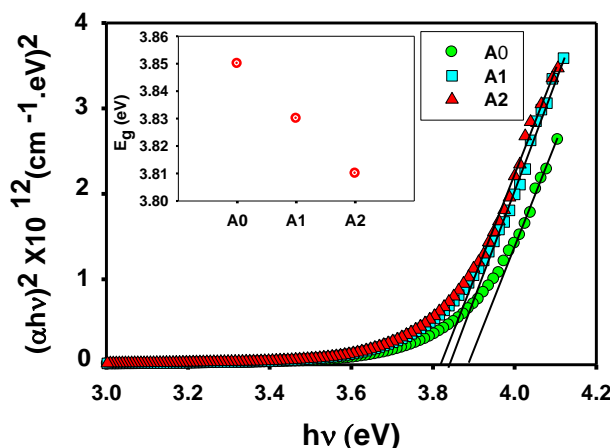
مراجع

- [1] B.A. Reguig, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Bernede; "Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process"; Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 4330-4334.
- [2] L. Barkat, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bernede; "Comparison of the physico-chemical properties of NiO thin films deposited by chemical bath deposition and by spray pyrolysis"; Mater. Chem. Phys. **89** (2005) 11-20.
- [3] D.S. Dalavi, M.J. Suryavanshi, D.S. Patil, S.S. Mali, A.V. Moholkar, S.S. Kalagi, S.A. Vanalkar, S.R. Kang, J.H. Kim, P.S. Patil; "Nanoporous nickel oxide thin films and its improved electrochromic performance"; Appl. Surf. Sci. **257** (2011) 2647-2656.
- [4] A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, A. Hosny; "Structure, Optical and electrochromic properties of NiO thin films"; Physica B **405** (2010) 3412-3420.
- [5] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernede; "Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions"; Applied Surface Science **254** (2008) 5814-5821.
- [6] B. Subramanian, M. Mohamed Ibrahim, V. Senthilkumar, K.R. Murali, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran; "Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films deposited by magnetron sputtering"; Physica B **403** (2008) 4104-4110.



شکل 4: ضریب جذب نمونه های A0، A1 و A2.

بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها را می توان از طریق برون یابی نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی بدست آورد (شکل 5).



شکل 5: منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه ها. تصویر ضمیمه تغییرات کاهشی گاف نواری مستقیم لایه ها را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد.

این داده ها نشانگر یک روند کاهشی در گاف نواری لایه هاست به طوری که برای نمونه A0 برابر 3/85 eV، برای نمونه A1، 3/83 eV و برای A2، 3/81 eV است. این تغییرات با توجه به تغییرات افزایشی ابعاد دانه های تشکیل دهنده جزایر مانند و نیز ابعاد بلورک ها با توجه به رخداد پدیده محدودیت کوانتومی امری طبیعی است.

Surf and download all data from SID.ir: www.SID.ir

Translate via STRS.ir: www.STRS.ir

Follow our scientific posts via our Blog: www.sid.ir/blog

Use our educational service (Courses, Workshops, Videos and etc.) via Workshop: www.sid.ir/workshop