



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## بررسی تأثیر حجم محلول بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نانوساختار اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

زهرا شعبان پور، حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود

چکیده- لایه های نازک اکسید نیکل ( $NiO$ ) بر روی زیر لایه شیشه به روش اسپری پایرولیز با حجم های محلول ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml تهیه شده اند. تصاویر  $FESEM$  نمونه ها نشانگر شکل گیری ساختارهای نانومتری و مشخصه یابی ساختاری آنها حاصل از طیف نگاری  $XRD$  بیانگر تشکیل ساختار بسپلوری مکعبی در لایه های رشد یافته با جهت گیری ترجیحی (۱۱۱) است. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که گاف نواری اپتیکی لایه ها با افزایش حجم محلول اسپری از حدود ۳/۶ به ۳/۴ eV کاهش یافته و همچنین ضریب جذب اپتیکی نمونه ها در ناحیه فرابنفش در گستره  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  است. تحلیل داده ها گویای آن است که نمونه تهیه شده در حجم ۱۰۰ ml از کوچکترین عمق نفوذ (کوچکتر از ۲۰۰ nm) در ناحیه فرابنفش برخوردار می باشد.

کلید واژه- اکسید نیکل، اسپری پایرولیز، نانو ساختار، خواص نوری، عمق نفوذ

## An Investigation on precursor volume effect on structural and optical properties of nano-structured NiO layers prepared by spray pyrolysis technique.

Zahra Shabanpour; Hosein Eshghi

Department of Physics, University of Shahrood, Shahrood, Iran

Abstract: Nickel oxide (NiO) thin films are deposited on glass substrate by spray pyrolysis method with various precursor volumes of 50, 75 and 100 ml. The FESEM images are indicated the formation of nano-metric structures, and the structural characterizations using XRD spectra showed the formations of cubic polycrystalline structures in the layers with (111) as the preferred direction. The optical characterizations also revealed that the optical band gaps of the layers are decreased from ~3.6 to 3.4 eV with the increment of the precursor volume, also the absorption coefficients of the layers in UV-range are about  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . The data analysis showed that the sample prepared with 100 ml precursor volume has the lowest penetration depth (less than 200 nm) in the UV-range.

Keywords: NiO, spray pyrolysis, nano-structure, optical properties, penetration depth

## ۱- مقدمه

لایه‌های اکسیدی شفاف رسانا از قبیل  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$  و ITO بطور وسیع بعنوان الکتروود شفاف، روکش‌های پنجره‌ای و در قطعات اپتوالکترونیک می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. در مقابل لایه‌های نازک اکسید نیکل (NiO) به دلیل برخورداری از خاصیت نیم‌رسانایی با رسانندگی نوع p و گاف نواری مستقیم و پهن در بازه  $3/5$  تا  $4$  eV همچنین بعنوان ماده‌ای نویدبخش برای قطعات الکتروکرومیک، لیزرها، ساخت الکتروودها در اتصالات p-n و لایه نوع p برای آشکارسازی نور UV توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. اکسید نیکل خالص دارای مقاومت ویژه  $10^{13}$  -  $10^{13}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  در دمای اتاق است، و هر چه نمونه به تناسب عنصری نزدیکتر شود ماده عایق‌تر می‌شود. این افزایش مقاومت به خاطر کاهش چگالی حفره‌ها است که در یک بلور خالص و کامل با گاف نواری پهن انتظار می‌رود [۳ و ۴].

هدف ما در این تحقیق سنتز لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پایرولیز و مطالعه تاثیر تغییرات حجم محلول بر خواص اپتیکی و فوتو رسانی در آنها می‌باشد.

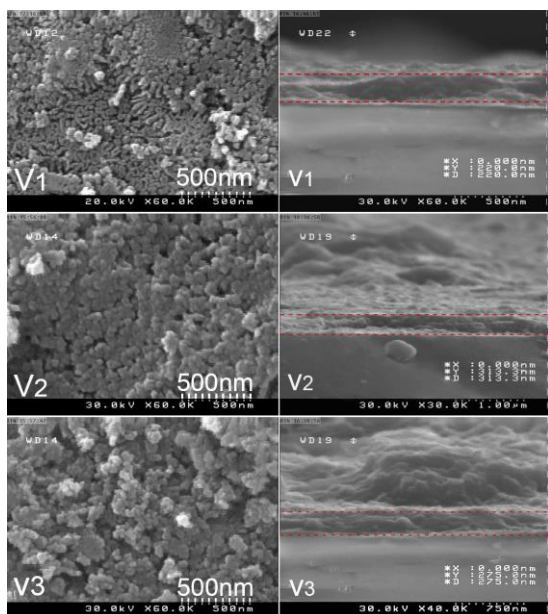
## ۲- جزئیات کارهای آزمایشگاهی

لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پایرولیز بر روی شیشه سنتز شدند. محلول مورد استفاده برای اسپری از پودر نیکل کلراید شش آبه با حجم‌های مختلف از آب دو بار یون زدایی شده تهیه شده است. در این تحقیق فاصله افشانه تا سطح صفحه داغ  $3.5$  cm، آهنگ لایه نشانی  $10$  ml/min، مولاریته محلول  $0.1$  M، دمای زیرلایه  $410$  °C و سه نمونه با حجم‌های  $50$ ،  $75$  و  $100$  ml با نام‌های V1، V2 و V3 تهیه کردیم. برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه Advance-Bruker XRD D8 وابسته به خط طیفی  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $0.15406$  nm و زاویه  $2\theta$  در گستره  $10$  -  $70$  درجه استفاده شده است. برای سنجش طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis.-Shimadzo-1800 در گستره  $300$  -  $1100$  nm استفاده کرده‌ایم. مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مورفولوژی لایه‌ها

شکل ۱ تصاویر بدست آمده از نمونه‌های V1، V2 و V3 را در مقیاس  $500$  nm از بالا (سمت چپ) و سطح مقطع (سمت راست)، به منظور تعیین ضخامت نمونه‌ها، نشان می‌دهد. چنانچه پیداست با افزایش حجم محلول اسپری نمونه‌ها از تخلخل سطحی بیشتر با دانه بندی های بزرگتر و همچنین ضخامت بیشتر (بترتیب ۲۲۰، ۳۱۳ و  $275$  nm) برخوردار شده اند.



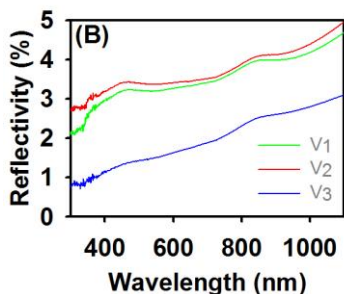
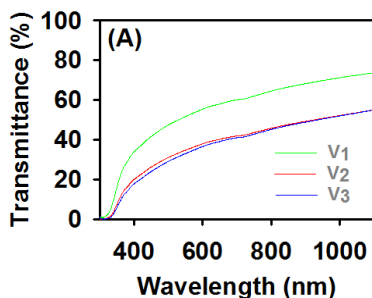
شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه‌های V1، V2، V3.

### ۳-۲- ویژگی‌های ساختاری

شکل ۲ طیف XRD نمونه‌های رشد یافته با حجم‌های متفاوت را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان دهنده آن است که هر سه نمونه تنها دارای فاز بسپلوری NiO با ساختار مکعبی بوده و در جهت ترجیحی (۱۱۱) رشد پیدا کرده اند.

جدول ۱ جزئیات مربوط به تحلیل طیف XRD نمونه‌ها را به همراه بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) ارائه می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش میزان حجم، پهنای طیفی قله (۱۱۱) کاهش یافته است، که می‌تواند ناشی از تغییرات در میزان ناراستی‌های بلوری در نتیجه‌ی تغییر ضخامت لایه‌ها در حین رشد باشد [۵].

بازتاب در ناحیه نور مرئی (در حدود ۱/۵ درصد) برخوردار است که امری قابل انتظار می باشد.



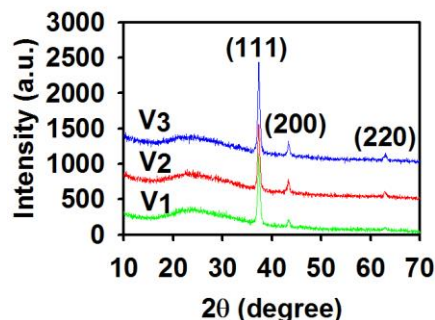
شکل ۳: (A) طیف عبور و (B) طیف بازتاب اپتیکی نمونه‌ها.

به منظور تعیین گاف نواری مستقیم ( $E_g$ ) نمونه‌ها می‌توان با استفاده از رابطه:

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g) \quad (2)$$

و رسم منحنی  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  و تعیین عرض از مبدا بر روی محور افقی به ازای جذب اپتیکی صفر ( $a=0$ ) در ناحیه انرژی بالا، مقدار گاف نواری را بدست آورد. شکل ۴-الف داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی لایه‌ها و شکل ۴-ب نتایج وابسته به این تحلیل (معادله ۲) و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تصویر ضمیمه در شکل ۴-ب نشانگر تغییرات گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها با افزایش حجم محلول است. چنانچه پیداست با افزایش حجم محلول اسپری از حدود ۳/۶ به ۳/۴ eV کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند با توجه به تغییر افزایشی ابعاد بلورکها (که با تصاویر FESEM نمونه‌ها نیز به خوبی سازگار است) که به کاهش تاثیر گذاری اثر محدودیت کوانتومی در نانوساختارهای این لایه‌ها منجر می‌شود، نسبت داده شود.

یکی از پارامترهای مهم در تعیین خواص اپتیکی مواد، عمق نفوذ نور به درون لایه می‌باشد که برابر با عکس ضریب جذب ( $\alpha$ ) در ماده است. به منظور تعیین این کمیت می‌توان از رابطه [۶]:



شکل ۲: طیف XRD نمونه‌های NiO نمونه‌های مورد بررسی.

ستون چهارم در این جدول نشان دهنده بزرگی ابعاد بلورکها در نمونه‌های رشد یافته است که می‌تواند با بکارگیری رابطه شرر به صورت:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

بدست آید. در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta$  بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه و  $\theta$  زاویه پراش براگ است.

جدول ۱: جزئیات داده‌های طیف XRD نمونه‌ها و تحلیل آنها با استفاده از رابطه شرر مربوط به قله (۱۱۱).

| نمونه          | FWHM (درجه) | $2\theta$ (درجه) | D (nm) |
|----------------|-------------|------------------|--------|
| V <sub>1</sub> | ۰/۴۹        | ۳۸/۲۸            | ۱۷/۲۶  |
| V <sub>2</sub> | ۰/۴۸        | ۳۸/۴۴            | ۱۷/۲۷  |
| V <sub>3</sub> | ۰/۴۶        | ۳۸/۲۴            | ۱۸/۱۲  |

با توجه به نتایج مربوط به ابعاد بلورکها در جدول ۱ ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم ابعاد بلورکها افزایش یافته است. این تغییرات چنانچه در ادامه آمده است بر خواص اپتیکی لایه‌ها تاثیر می‌گذارد [۴].

### ۳-۳ ویژگی‌های اپتیکی

شکل ۳ طیف‌های عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج تابشی نشان می‌دهد. مطابق داده‌های تجربی ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول طیف عبور لایه‌ها در ناحیه مرئی از حدود ۵۵٪ به حدود ۳۰٪ کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند عمدتاً متأثر از افزایش ضخامت در لایه‌های مورد مطالعه باشد. نتایج طیف بازتابی لایه‌ها نشانگر آن است که نمونه V<sub>3</sub> با بیشترین تخلخل سطحی از کمترین مقدار

$$\alpha = 2.3026 \frac{a}{t} \quad (3)$$

استفاده کرد، که در آن  $a$  جذب اپتیکی لایه و  $t$  ضخامت لایه مورد بررسی می باشد.

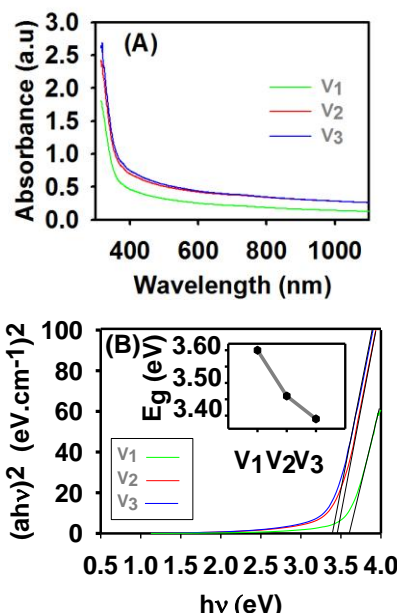
شکل ۵-ب نمودار تغییرات عمق نفوذ نمونه‌ها در دمای اتاق بر حسب تابعی از انرژی فوتون های فرودی نشان می دهد. چنانچه پیداست در گستره نور فرابنفش (طول موج های کوچکتر از 400 nm) عمق نفوذ لایه ها کوچکتر از 200 nm بوده که با توجه به ضخامت لایه ها انتظار می رود بخش عمده فوتون های مزبور قبل از خروج، در لایه جذب شوند. این امر در ساخت حسگر های نوری در طول موج مورد نظر از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به نتایج بدست آمده در مقایسه بین سایر نمونه ها، نمونه V3 دارای کمترین عمق نفوذ در گستره نور فرابنفش می باشد.

### نتیجه گیری

لایه های اکسید نیکل (NiO) به روش اسپری پایرولیز با حجم های مختلف ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml بر روی شیشه لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات حجم محلول اسپری بوده و طیف XRD حاکی از رشد بسببوری لایه ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) بوده می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورکها در نمونه V3 می باشد. گاف نواری نمونه هادر بازه ۳/۶ - ۳/۴ eV می باشد بطوریکه نمونه V3 دارای کمترین گاف نواری نسبت به سایر نمونه هاست ضریب جذب در گستره نور فرابنفش برای تمام لایه ها از مرتبه  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  بوده و نمونه V3 از کوچکترین مقدار عمق نفوذ در این گستره برخوردار است.

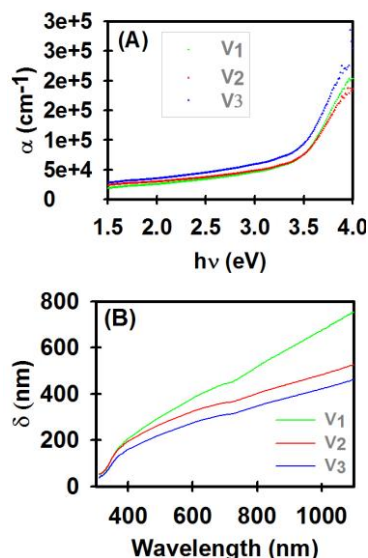
### مراجع

- [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] Hiromichi Ohta, Massao Kamiya, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, *UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO /n-ZnO*, **Thin Solid Films** 445 (2003) 317-321.
- [3] J.E. Keen and J.M. Honig, *Selected Electrical and Thermal Properties of Undoped Nickel Oxide*, pp2-3, 16, 1978.
- [4] S. A. Mahmoud, A. A. Akl, H. Kamal, K. Abdel-Hady, *Opto- structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis*, **Physica B** 311(2002) 366-375.
- [5] P. S. Patil, L.D. Kadam, *Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films*, **Applied Surface Science** 254 (2008) 5814-5821.
- [6] CH. S. S Pavan Kumar, R. Pandeewari, B. G. Jeyaprakash, *Structural, morphological and optical properties of spray deposited Mn-doped CeO<sub>2</sub> thin films*, **Journal of Alloys and Compounds** 602(2014) 180-186.



شکل ۴: (A) طیف جذب و (B) گاف نواری اپتیکی مستقیم مربوط به نمونه های مورد بررسی.

شکل ۵-الف منحنی های نظری مربوط به ضریب جذب این لایه ها حاصل از معادله (۳) را نشان می دهد. نتایج نشانگر آن است که هر سه نمونه در انرژی های بزرگتر از  $3.5 \pm 0.1 \text{ eV}$  در گستره نور فرابنفش از ضریب جذب بالایی ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) برخوردارند. این لایه جذب با توجه به مقادیر گاف نواری اپتیکی نمونه ها به خوبی در توافق می باشد.



شکل ۵: (A) ضریب جذب و (B) عمق نفوذ بر حسب طول موج.