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 شده‌اند. تصاویر *FESEM* نمونه‌ها نشانگر شکل گیری ساختارهای نانومتری و مشخصه‌یابی ساختاری آنها حاصل از طیف‌نگاری *XRD* بیانگر تشکیل ساختار بسبلوری مکعبی در لایه‌های رشد یافته با جهتگیری ترجیحی (۱۱۱) است. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان‌داد 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 $10^5\ cm^{-1}$ ~ 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 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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-19]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

لایه‌های اکسیدی شفاف رسانا از قبیل SnO_2، ZnO و ITO بطور وسیع بعنوان الکترود شفاف، روکش‌های پنجره‌ای و در قطعات اپتوالکترونیک می‌توانند 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 ۳/۵ تا ۴ eV همچنین بعنوان ماده‌ای نویدبخش برای قطعات الکتروکرومیک، لیزرها، ساخت الکترودها در اتصالات p-n و لایه نوعp برای آشکارسازی نور UV توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱و۲]. اکسید نیکل خالص دارای مقاومت ویژه 10^{-3}-10^{13} Ω.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 رسانایی در آنها می باشد.

۲- جزئیات کارهای آزمایشگاهی

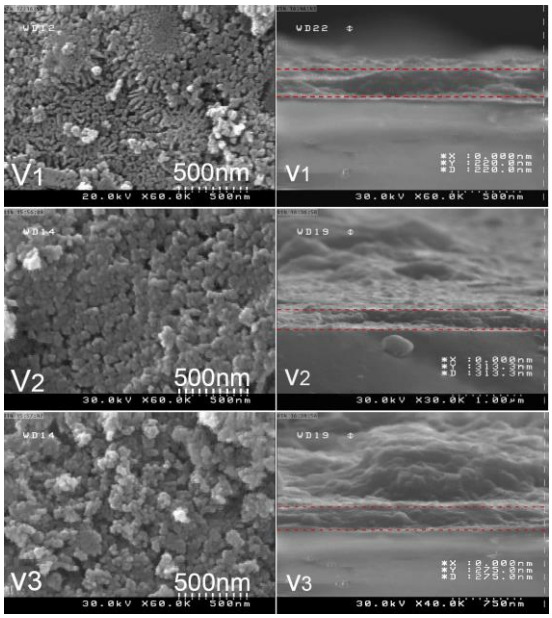
لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پایرولیز بر روی شیشه سنتز شدند. محلول مورد استفاده برای اسپری از پودر نیکل کلراید شش آبه با حجم‌های مختلف از آب دو بار یون زدایی شده تهیه شده است. در این تحقیق فاصله افشانه تا سطح صفحه داغ ۳۵ cm، آهنگ لایه نشانی ۱۰ ml/min، مولاریته محلول ۰/۱ M، دمای زیرلایه ^{0}C ۴۱۰ و سه نمونه با حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml با نام‌های V1، V2 و V3 تهیه کردیم.

برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه D8 Advance-Bruker XRD وابسته به خط طیفی CuKα با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه 2θ در گستره ۱۰-۷۰ درجه استفاده شده است. برای سنجش طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis.-Shimadzo-1800 در گستره ۳۰۰- ۱۱۰۰ 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 ۵۰۰ 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 ۲۷۵ nm) برخوردار شده اند.



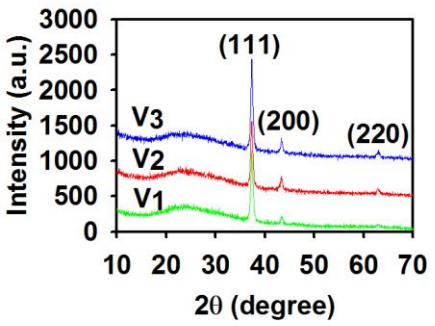
شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه‌های V_1، V_2، V_3.

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 بسبلوری NiO باساختار 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 می تواند ناشی از تغییرات در میزان ناراستی‌های بلوری در نتیجه‌ی تغییر ضخامت لایه‌ها در حین رشد باشد [۵].

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-19]



شکل ۲: طیف XRD نمونه‌های NiO نمونه های مورد بررسی.

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \qquad (۱)$$

بدست آید. در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه و θ زاویه پراش براگ است.

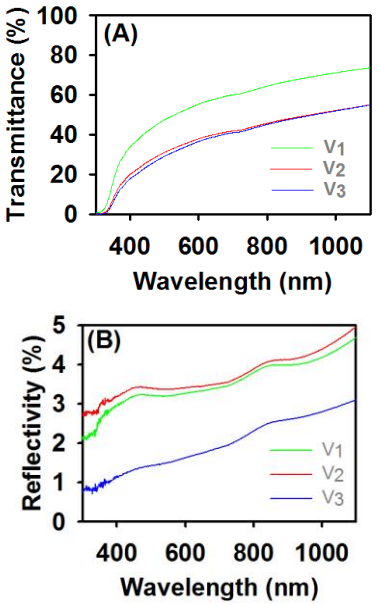
جدول ۱: جزئیات داده های طیف XRD نمونه‌ها و تحلیل آنها با استفاده از رابطه شرر مربوط به قله (۱۱۱).

نمونه	FWHM (درجه)	۲Θ(درجه)	D (nm)
V_1	۰/۴۹	۳۸/۲۸	۱۷/۲۶
V_2	۰/۴۸	۳۸/۴۴	۱۷/۲۷
V_3	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

شکل۳ طیف های 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 عمدتا متاثر از افزایش ضخامت در لایه‌های مورد مطالعه باشد. نتایج طیف بازتابی لایه ها نشانگر آن است که نمونه V_3 با بیشترین تخلخل سطحی از کمترین مقدار 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:

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (۲)$$

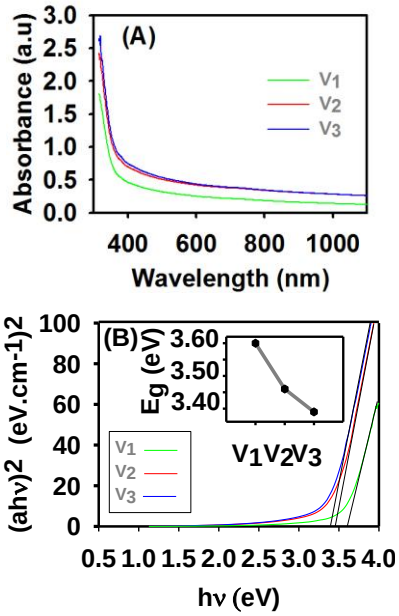
و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ برحسب hν و تعیین عرض از مبدا بر روی محور افقی به ازای جذب اپتیکی صفر (a=0) در ناحیه انرژی بالا، مقدار گاف نواری را بدست آورد. شکل ۴-الف داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی لایه‌ها و شکل ۴-ب نتایج وابسته به این تحلیل (معادله ۲) و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها را نشان می دهد. 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 می تواند 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 می شود، 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 (α) در ماده است. به منظور تعیین این کمیت می توان از رابطه [۶]:

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-19]

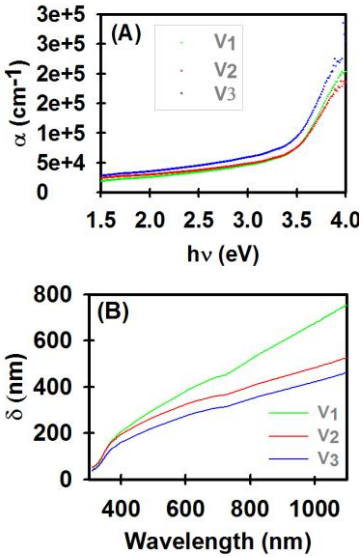
$$\alpha = 2.3026\frac{a}{t} \qquad (۳)$$

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



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

شکل ۵-الف منحنی های نظری مربوط به ضریب جذب این لایه‌ها حاصل از معادله (۳) را نشان می‌دهد. نتایج نشانگر آن است که هر سه نمونه در انرژی های بزرگتر از ۰/۱ eV ± ۳/۵~ در گستره نور فرابنفش از ضریب جذب بالایی (~ ۱۰^۵ cm^-۱) برخوردارند. این لبه 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.

شکل۵-ب نمودار تغییرات عمق نفوذ نمونه‌ها ($\delta = 1/\alpha$) را 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 بسبلوری لایه ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) بوده می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک‌ها در نمونه V_3 می باشد. گاف نواری نمونه‌هادر بازه eV ۳/۶ – ۳/۴ می‌باشد بطوریکه نمونه V_3 دارای کمترین گاف نواری نسبت به سایر نمونه‌هاست ضریب جذب در گستره نور فرابنفش برای تمام لایه‌ها از مرتبه ۱۰^۵ cm^-۱ بوده و نمونه V_3 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. Pandeeswari, B. G. Jeyaprakash, *Structural, morphological and optical properties of spray deposited Mn-doped CeO_2 thin films*, **Journal of Alloys and Compounds** 602(2014) 180-186.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-19]