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

اثرآلایش مس بر خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و فوتورسانایی لایه های اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

زهرا شعبان پور؛ حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود، شاهرود

چکیده: در این تحقیق لایه‌های اکسید نیکل خالص و آلایش یافته با مس (*NiO:Cu*) به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه سنتز شدند. تصاویر *FESEM* نمونه ها نشان دهنده شکل‌گیری دانه‌هایی با ابعاد *nm* ۵۰ است که با افزایش آلایش این ابعاد کوچکتر شده است. طیف های *XRD* لایه ها نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختارهای بسبلوری مکعبی با جهتگیری ترجیحی (۱۱۱) است. تحلیل داده ها نشانگر کاهش ابعاد بلورک‌ها و نیز افزایش میزان ناراستی های بلوری با افزایش تراکم ناخالصی است. این تغییرات می تواند دلیلی بر حساسیت نوری بالاتر نمونه خالص با گاف نواری *eV* ۳/۶ به نور فرابنفش در مقایسه با دیگر نمونه ها باشد.

کلید واژه: اکسید نیکل، آلایش مس، اسپری پایرولیز، نانو ساختار، خاصیت فوتو رسانایی.

The effect of copper doping on structural, optical, electrical and photoconductivity properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis technique.

Shabanpour, Zahra; Eshghi, Hosein

Department of Physics, University of Shahrood, Shahrood, Iran

Abstract: In this research, pure and various copper doped nickel oxide (NiO:Cu) thin films were prepared on glass substrate using spray pyrolysis technique. The FESEM images confirmed the formation of 50 nm grains that are reduced with increment of doping concentration. The XRD spectra showed all samples are polycrystalline cubic structure with (111) as preferred direction. The data analyses showed with increasing the impurity content the crystallite size of the films is decreased and the defect density is increased. These variations could be the reason for the higher optical sensitivity of the pure sample with a band gap of 3.6 eV to UV irradiation, compared to other doped samples.

Keywords: NiO, Cu-doped, spray pyrolysis, nano-structure, photoconductivity.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]

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

مقدمه

الکترود های شفاف اغلب در وسایل مختلف مانند دیودهای گسیل کننده نور، سلول‌های خورشیدی و پنجره‌های هوشمند مورد استفاده قرار می گیرند. اکسیدهای شفاف نه تنها شفافیت اپتیکی بالایی درناحیه مرئی نشان می‌دهند بلکه رسانندگی الکتریکی بالایی نیز دارند. نیم‌رساناهای لایه نازک نوع p توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند که اکسید نیکل (NiO) یکی از این مواد است. این ماده دارای خواص منحصر بفرد از نظر پایداری شیمیایی، خواص مغناطیسی و اپتیکی بوده واکسید نیکل آلایش نشده از گاف نواری پهن و مستقیم در محدوده ۳/۵ تا eV ۴ بهره‌مند است. این ماده در شرایط تناسب عنصری در دمای اتاق می‌تواند از مقاومت ویژه بالایی در حدود 10^{13} Ω.cm برخوردار باشد [۱]، لکن در لایه‌های نازک این ماده به‌علت عدم تناسب عنصری [۲] و ایجاد ترازهای شبه-پذیرنده در گاف نواری تا 10^{6} Ω.cm کاهش می‌یابد [۳].

هدف ما در این تحقیق مطالعه تاثیر آلایش مس بر ساختار بلوری، خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز می‌باشد.

جزئیات کارهای آزمایشگاهی

در این تحقیق از ml ۵۰ محلول شامل پودر نیکل کلرید هگزاهیدریت ($NiCl_2.6H_2O$) و مقادیر مختلف از کلرید مس ($CuCl_2$) که در آب یون زدایی شده حل شده است استفاده کرده‌ایم. مقدار آلایش به گونه‌ای است که نسبت اتمی [Cu]/[Ni] برابر: صفر، ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی (به ترتیب موسوم به نمونه‌های S_1، S_2، S_3 و S_4) است. سایر شرایط لایه‌نشانی عبارتند از:حجم محلول ml ۵۰، مولاریته محلول (۰/۱ M)، آهنگ لایه‌نشانی (ml/min ۱۰) و فاصله نازل تا زیرلایه cm ۳۵.

مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است. برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه D8 XRD Advance-Bruker وابسته به خط طیفی CuKα با طول موج nm ۰/۱۵۴۰۶ و زاویه 2θ در گستره ۱۰-۷۰ درجه استفاده شده است. برای سنجش طیف‌های عبوری و جذبی نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis.-Shimadzo-1800 در گستره ۳۰۰- nm ۱۱۰۰ استفاده کرده‌ایم.

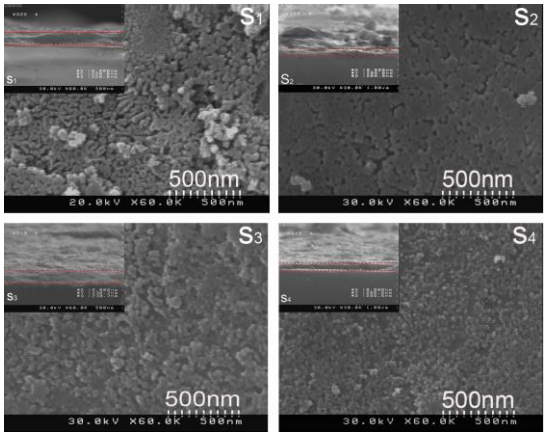
نتایج و بحث

۳-۱ مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر FESEM نمونه ها را درمقیاس ۵۰۰nm نشان می‌دهد. نمونه S_1 دارای نانو-ذراتی به اندازه nm ۵۰ می‌باشد. چنانچه آشکار است به طور کلی در مقایسه با نمونه خالص نمونه‌ها بر اثر آلایش از نانو ذراتی ریزتر تشکیل شده و سطحی یکنواخت تر را شکل داده اند. این تغییرات در شکل‌گیری مورفولوژی سطح لایه‌های اکسید نیکل می‌تواند منشا تغییرات در دیگر خواص فیزیکی لایه باشد که در بخش های بعدی بدان پرداخته‌ایم. چنانچه از تصاویر مقطعی ضمیمه شده پیداست ضخامت این لایه ها به ترتیب عبارتند از: ۲۲۰، ۲۰۰، ۲۳۰ و nm ۲۸۶.

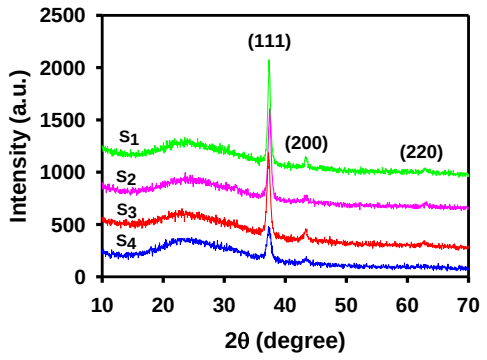
۳-۲ ویژگی‌های ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه‌ها از طیف‌های پراش پرتو X استفاده شد (شکل۲). از مقایسه این طیف‌ها ملاحظه می شود که جهتگیری ترجیحی برای اکسید نیکل خالص و آلایش یافته با مس همواره در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) بوده و با افزایش میزان مس شدت آن کاهش یافته است. همچنین مشاهده می شود در هیچ کدام از نمونه‌های آلایش یافته فازی وابسته به مس تشکیل نشده است.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه خالص و همچنین آلایش یافته با ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی مس. تصاویر ضمیمه شده نشانگر تصاویر سطح مقطع لایه هاست.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]



شکل ۲: طیف های XRD لایه‌های خالص و آلایش یافته با مس.

جزئیات بیشتر در مورد تحلیل مربوط به ساختار بلوری لایه‌ها از جمله ابعاد بلورک‌ها (D)، میزان کرنش (ε) و چگالی دررفتگی‌ها در واحد حجم بلور (δ) در جدول ۱ ارائه شده است. این کمیات را می توان به ترتیب توسط روابط (۱)-(۳) تعیین کرد [۲]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۱)$$

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan\theta \quad (۲)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (۳)$$

در این روابط λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است.

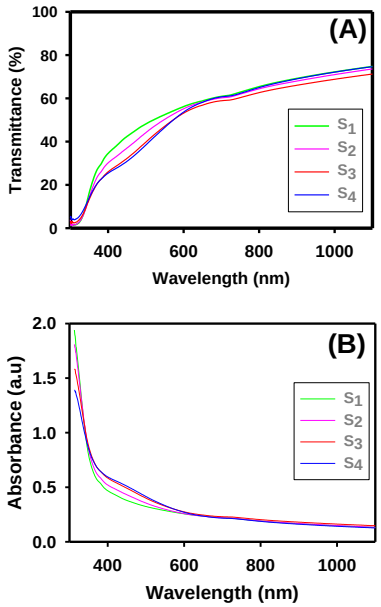
جدول ۱:جزئیات مربوط به طیف XRD نمونه‌ها.

نمونه	D (nm) ± ۰/۰۱	ε (×10^{-3}) ± ۰/۰۱	δ (×10^{-3} nm^{-2}) ± ۰/۰۱
S_1	۱۷/۲۶	۶/۱۲	۳/۳۶
S_2	۱۴/۸۹	۷/۰۵	۴/۵۰
S_3	۱۳/۵۸	۷/۷۷	۵/۴۰
S_4	۱۱/۷۵	۸/۹۴	۷/۲۴

با توجه به نتایج جدول ۱ مشاهده می‌شود که با افزوده شدن ناخالصی، اندازه بلورک‌ها رو به کاهش گذارده که روندی متناظر با گزارش موقه و همکاران [۴] می‌باشد. این نتایج همچنین با کوچک تر شدن ابعاد دانه ها در تصاویر SEM مطابقت دارد. علاوه بر این ملاحظه می شود که با افزایش میزان آلایش، کرنش و چگالی دررفتگی ها در لایه ها رو به افزایش گذارده اند که می تواند به معنی افزایش نواقص بلوری در ماده سنتز شده باشد. این تغییرات چنانچه در بخش (۳-۳) آمده است بر خواص اپتیکی لایه‌ها تاثیر می‌گذارد.

۳-۳ ویژگی‌های اپتیکی

شکل ۳-A طیف عبور اپتیکی این لایه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. رفتار کلی این داده‌ها حاکی از وابستگی ضریب عبور لایه‌ها به میزان ناخالصی اضافه شده است. این تغییرات بخوبی با تغییر ابعاد بلورک‌ها (جدول ۱) سازگار بوده به طوری که با کاهش اندازه بلورک‌ها، تراکم مرز دانه‌ها بیشتر شده و این خود منجر به کاهش عبور نور بر اثر پراکندگی فوتون ها گردیده است [۵].



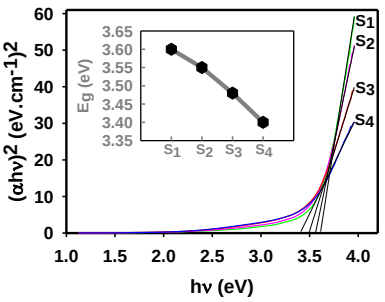
شکل ۳: (A) طیف عبور و (B) طیف جذب اپتیکی نمونه‌های مورد بررسی.

برای تعیین گاف نواری مستقیم اپتیکی (E_g) نمونه‌ها می‌توان با استفاده از رابطه [۶]:

$$(ahv)^2 = A\left(hv - E_g\right) \quad (۴)$$

و رسم منحنی $(ahv)^2$ برحسب hv و تعیین عرض از مبدا بر روی محور افقی به ازای جذب نوری صفر (a=0) مقدار گاف نواری را بدست آورد. شکل ۳-B داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی لایه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج وابسته به این تحلیل در شکل ۴ و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها در تصویر ضمیمه آن ارائه شده است. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش میزان مس، گاف اپتیکی نمونه‌ها از حدود ۳/۶ به eV ۳/۴ کاهش یافته است. علت این تغییرات می‌تواند متاثر از پهنای توزیع تراز های ناخالصی وابسته به اتم های مس و همچنین حضور ترازهای ناراستی های بلوری در گاف نواری ماده مورد نظر باشد [۶].

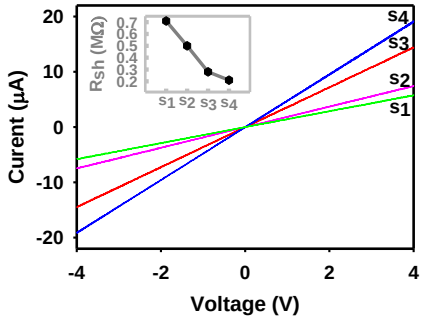
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]



شکل ۴: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها.

۳-۴ ویژگی‌های الکتریکی

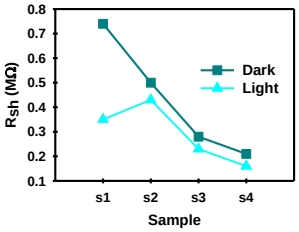
شکل ۵ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها در تاریکی و شکل ضمیمه تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) آنها را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش آلایش مس مقاومت ورقه ای لایه‌ها از حدود ۰/۷ به ۰/۲ MΩ/sq. کاهش یافته است که وقوع این روند با توجه به جایگزینی هر چه بیشتر اتم های مس در شبکه بلوری اکسید نیکل امری قابل انتظار است. این رفتار که متناظر با افزایش رسانندگی الکتریکی لایه ها بوده و به افزایش میزان نسبی فلز-گونی نمونه‌ها انجامیده است می تواند دلیل دیگری بر علت کاهش میزان عبور لایه‌ها (شکل ۳) با افزایش تراکم ناخالصی در نمونه‌ها باشد.



شکل ۵: تغییرات جریان - ولتاژ تاریکی در نمونه‌های مورد بررسی.

۳-۵ ویژگی‌های فوتو رسانایی

شکل ۶ تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) نمونه‌ها را در حالت تاریکی و در شرایط تابش با دیود نورگسیل UV با طول موج ۳۶۵ nm به مدت ۳ min نشان می‌دهد. این داده‌ها حاکی از آن است که نمونه خالص از بیشترین تغییرات مقاومت ورقه ای پس از قرار گیری در معرض تابش در حدود ۲/۱ برابر مواجه گردیده لکن این تغییرات در نمونه های آلایش شده بسیار کمتر بوده و تنها در حدود ۱/۴ برابر می باشد. بهبود خاصیت فوتو رسانایی در نمونه خالص در مقایسه با نمونه های آلایشی می تواند متاثر از بزرگی ابعاد بلورک‌ها، کوچکی مقدار کرنش ها و دررفتگی های بلوری، و سرانجام افزایش میزان تخلخل سطحی که به افزایش سطح برهمکنشی بیشتر با فوتون های فرودی منجر می گردد باشد.



شکل ۶: تغییرات مقاومت ورقه‌ای در نمونه های تحت بررسی در دو حالت تاریکی و در معرض نور فرابنفش.

نتیجه‌گیری

ما در این تحقیق لایه‌های نازک خالص NiO و آلایش یافته NiO:Cu را بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی کرده و خواص فیزیکی لایه‌ها را مورد بررسی قرار داده‌ایم. نتایج مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌ها حاکی از آن است که تمامی لایه‌ها بسبلوری، با ساختار مکعبی و با جهتگیری ترجیحی (۱۱۱) هستند. تحلیل این داده‌ها حاکی از کاهش نسبی اندازه بلورک‌ها و افزایش دررفتگیهای بلوری با افزایش میزان آلایش می‌باشد. این نتایج به همراه میزان تخلخل سطحی لایه ها نشانگر آن است که نمونه خالص از بیشترین حساسیت نوری در ناحیه فرابنفش برخوردار است.

مراجع

[1] J.D. Desai 1, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo; "Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions"; *Applied Surface Science* 253 (2006) 1781–1786.

[2] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Berne`de;"Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions"; *Applied Surface Science* 254 (2008) 5814–5821.

[3] P.S. Patil, L.D. Kadam; "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films"; *Applied Surface Science* 199 (2002) 211–221.

[4] Shweta Moghe, A. D. Acharya, Richa Panda, S. B. Shrivastava; Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films; *Renewable Energy* (2012) 1-6.

[5] I.A. Gardun, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodrguez-Fernandez, A. Ortiz; Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3276–3281.

[6] H. Azimi Juybari, M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi; Nickel-lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3276–3281.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]