



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

زهرا شعبان پور، حسين عشقي

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود

چکیده- لایه های نازک اکسید نیکل (NiO) بر روی زیر لایه شیشه به روش اسپری پایرولیز با حجم های محلـول ۵۸، ۷۵ و NiO) بر روی زیر لایه شیشه به روش اسپری پایرولیز با حجم های محلـول ۵۸، ۷۵ و NXD شدهاند. تصاویر FESEM نمونهها نشانگر شکل گیری ساختارهای نانومتری و مشخصهیابی ساختاری آنهـا حاصـل از طیـفنگـاری 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 ۲۰ ۳ کاهش یافته و همچنین ضریب جذب اپتیکی نمونـه ها در ناحیه فرابنفش در گستره ^{(-10 م} ۱۰۰ از کوچکترین عمـق نفوذ (کوچکتر از ۲۰۰ m) 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 \sim 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 10⁵ 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

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

۱– مقدمه

لایههای اکسیدی شفاف رسانا از قبیل 2nO، SnO₂ و ITO بطور وسیع بعنوان الکترود 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 q و گاف نواری مستقیم و پهن در بازه 7/۵ تا 4 همچنین بعنوان مادهای نویدبخش برای قطعات الکتروکرومیک، لیزرها، ساخت الکترودها در اتصالات p-n تا و لایه نوع برای آشکارسازی نور UV توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱و۲]. اکسید نیکل خالص دارای مقاومت ویژه Ω.cm ^{۲۰} ۱۰^{-۲} در دمای اتاق است، و هر چه نمونه به تناسب عنصری نزدیکتر شود ماده عایق تر 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 ۵۳ ۳۵، آهنگ لایه نشانی ۱۰ ml/min مولاریته محلول ۱۸ /۱۰، دمای زیرلایه ۲⁰ ۴۱۰ و سه نمونه با حجمهای ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml

برای مشخصهیابی ساختاری نمونهها از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه Advance-Bruker XRD ایکس توسط دستگاه وابسته به خط طیفی CuKα با طول موج ν/۱۵۴۰۶ او زاویه ۲۵ در گستره ۱۰۰–۷۰ درجه استفاده شده است. برای سنجش طیفهای عبوری و بازتابی نمونهها از برای سنجش طیفهای عبوری و بازتابی نمونوها از کستره ۰۳۰– ۱۱۰۰ استفاده کردهایم. مورفولوژی سطح نمونهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است.

۳- نتايج و بحث

۳-۱- مورفولوژی لایهها

شکل ۱ تصاویر بدست آمده از نمونههای ۷۱، ۷2 و ۷3 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



. V_3 ، V_2 ، V_1 نمونههای V_3 ، V_2 .

۲-۳- 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 [⁴].



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

ستون چهارم در این جـدول نشـان دهنـده بزرگـی ابعـاد بلورکـها در نمونههای رشد یافته اسـت کـه مـیتوانـد بـا بکارگیری رابطه شرر بهصورت:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \tag{1}$$

بدست آید. در ایـن رابطـه λ طـول مـوج پرتـو ایکـس، β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه و θ زاویـه پـراش بـراگ است.

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

نمونه	FWHM (درجه)	Θ۲(درجه)	D (nm)
V ₁	•/49	۳۸/۲۸	17/78
V ₂	•/۴٨	۳۸/۴۴	17/27
V ₃	•/۴۶	۳۲/۲۴	18/15

با توجه به نتایج مربوط به ابعاد بلورکها در جدول ۱ ملاحظه می شود که با افزایش حجم ابعاد بلورکها افزایش یافته است. این تغییرات چنانچه در ادامه آمده است بر خواص اپتیکی لایه اتاثیر می گذارد [۴].

۳-۳- ویژگیهای اپتیکی

شکل۳ طیف های عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج تابشی نشان می دهد. مطابق داده های تجربی ملاحظه می شود که با افزایش حجم محلول طیف عبور لایه ها در ناحیه مرئی از حدود ۵۵٪ به حدود ۳۰٪ کاهش یافته است. این کاهش می تواند عمدتا متاثر از افزایش ضخامت در لایه های مورد مطالعه باشد. نتایج طیف بازتابی لایه ها نشانگر آن است که نمونه ۷3 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.



به منظور تعیین گاف نـواری مسـتقیم (E_g) نمونـههـا می توان با استفاده از رابطه:

 $(ahv)^2 = A(hv-E_{\sigma})$ (٢) و رسم منحنی ² (ahv) بر حسب hv 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 نمونه ها 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 بلور کھا (که با تصاویر FESEM نمونهها نیز به خوبی سازگار است) که به کاهش تاثیر گذاری اثر محدودیت کوانتومی در نانوساختارهای این لايهها منجر مي 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]:

$$\alpha = 2.3026 \frac{a}{t} \tag{(7)}$$

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 لایه ها حاصل از معادله (۳) را نشان می دهد. نتایج نشانگر آن است که هر سه نمونه در انرژی های بزرگتر از ۱۰۰ ± ۰/۱ eV در گستره نور فرابنفش از ضریب جذب بالایی (^{۲-} ۲۰^۵ cm) برخوردارند. این لبه جذب با توجه به مقادیر گاف نواری اپتیکی نمونه ها به خوبی در توافق می باشد.



شكل ۵: (A) ضريب جذب و (B) عمق نفوذ بر حسب طول موج.

ش کل۵-ب نم ودار تغییرات عمق نفوذ نمونه ها $(\alpha - 1/\alpha)$ را در دمای اتاق بر حسب تابعی از انرژی فوتون های فرودی نشان می دهد. چنانچه پیداست در β مای نور فرابنفش (طول موج های کوچکتر از m 000 $(\alpha - 1)$ عمق نفوذ لایه ها کوچکتر از m 200 بوده که با توجه $(\alpha - 1)$ عمق نفوذ لایه ها تنظار 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 آمده در مقایسه بین سایر نمونه ها، نمونه ۷3 دارای آمده در مقایسه بین سایر نمونه ها، نمونه ۷3 دارای **نتجه گیری**

لایه های اکسید نیکل (NiO) به روش اسپری پایرولیز با حجم های مختلف ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ 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 ۷ می باشد. گاف نواری نمونههادر بازه ۷۶ ۲/۶ – ۲/۴ می باشد بطوریکه نمونه ۷ دارای کمترین گاف نواری نسبت به سایر نمونههاست ضریب جذب در گستره نور فرابنفش برای تمام لایه ما از مرتبه ^{۲۰}m ^۵ بوده و نمونه ای ا

مراجع

36.

- 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 CeO₂ thin films, Journal of Alloys and Compounds 602(2014) 180-186.