تقدیم به مهربان فرشتگانی که :

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم

مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به سرمایه های باارزش زندگیم

پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر

سپاس بیکران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

راز و رمز پویای علم و کشف معانی بدیع و تجلی جلوه های شهودی معرفت کیمیایی است که آسمان علم به برکت سیما و سیره ی نورانی نبی مکرم صلی الله علیه و آله و سلم، انسان دربند خاک را به معراج حضور می خواند. و چه خرم علمی که از چشمه ی معارف سیراب شود و چه زیبا دانشی که قبای پرنیانش به عطر و بوی گلستان محمدی معطر شود و چه معماری باشکوهی، بنایی که سنگ هویت و فرهنگ آن ریشه در مدینه النبی بیابد. و امروز کاخ آباد علم به سروش معنوی و مفهوم پیام او بیش از پیش محتاج راهنمایانی است که علاوه بر حفظ آبادانی آن در راه اعتلای آن به فرزندان خویش محبت نمایند.

بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر نادر قبادی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کارساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و تشکر نمایم.

و در پایان از سرکار خانم فهیمه خزائی به دلیل یاری و همراهی بی چشمداشت ایشان که بسیاری از سختیها را برایم آسانتر نمودند، سپاسگذارم.

شکر خدا که هر چه طلب کردم از خدا بر منتهای همت خود کامران شدم.

نام خانوادگی دانشجو : اکبری بدخشان نام : طاهره
عنوان پایان نامه : کنترل چینش لایه های نانوساختار نیمه رسانای NiSe با استفاده از تغییر دما
استاد راهنما : دکتر نادر قبادی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: فیزیک گرایش: حالت جامد دانشگاه ملایر-گروه: فیزیک تاریخ فارغ التحصیلی : شهریور ۱۳۹۲ تعداد صفحات:۷٤
کلید واژه : نانو ذرات نیمه رسانا- رسوب گیری به روش حمام شیمیایی- گاف انرژی نواری

چکیده:

در سال‌های اخیر، علم لایه‌های نازک در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه‌ای داشته است. در این پایان‌نامه، لایه‌های نازک نیکل سلنید با روش رسوب‌گیری از حمام شیمیایی (CBD)، تهیه شدند و با ضخامت‌های مختلف در دماهای متفاوت بر روی زیرلایه شیشه‌ای قرار گرفتند. پارامترهای ساختاری مختلف مانند اندازه‌ی دانه‌ها (D)، خواص نوری، ساختاری و گاف انرژی نانو ذرات نیکل سلنید بر اساس تغییرات زمان، دما و pH محلول رسوب‌گیری و عملیات باز پخت، توسط پراش اشعه X و طیف سنجی فرابنفش- مرئی (UV/Vis) مورد بررسی قرار گرفته است. مورفولوژی سطح این لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی به‌دست آمد.

فصل اول

مقدمه ای بر نانو ساختارها ۱

۱-۱) مقدمه ۲

۱-۲) مفهوم نانو ۳

۱-۳) نانو ساختارها ۳

۱-۳-۱) نانو ساختارهای کربنی ۳

۱-۳-۲) نانو ساختارهای متخلخل ٤

۱-۳-۳) نانو الیاف ٥

۱-۳-٤) نانو فناوری مولکولی ٥

۱-۳-٥) نانو ساختارهای آلی ٦

۱-۳-٦) ساختارهای خودآرا ٦

۱-۳-۷) نانو ساختارهای فلزی ۷

۱-۳-۸) نقاط کوانتومی ۸

۱-۳-۹) لایه‌های نازک ۹

۱-٤) خواص لایه‌های نازک ۱۰

۱-٤-۱) خواص مکانیکی ۱۰

۱-٤-۲) خواص الکتریکی ۱۰

۱-٤-۳) خواص مغناطیسی ۱۱

۱-٤-٤) خواص نوری ۱۲

۱-٤-٥) خواص شیمیایی ۱۳

۱-٤-٦) خواص حرارتی ۱۳

۱-٥) روش‌های ساخت لایه نازک ۱۳

۱-٥-۱) روش‌های فیزیکی برای ساخت لایه نازک ۱٤

۱-٥-۲) روش‌های شیمیایی برای ساخت لایه نازک ۱٥

۱-٥-۲-۱) روش انباشت شیمیایی بخار (CVD) ۱٥

۱-٥-۲-۲) روش لایه نشانی به کمک حمام شیمیایی (CBD)..... ۱٥

۱-٥-۳) روش‌های فیزیکی- شیمیایی برای ساخت لایه نازک..... ۱٦

۱-٦) مشخصه یابی نانو لایه‌ها ۱٦

۱-٦-۱) پراش پرتو ایکس XRD ۱۷

۱-٦-۲) میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ۱۹

۱-٦-۳) طیف سنجی فرابنفش و مرئی UV/VIS ۲۰

فصل دوم

مرور منابع ۲۲

۲-۱) مقدمه ۲۳

۲-۲) مروری بر مقاله‌های ساخت و مشخصه نگاری سلنید نیکل ۲۳

۲-۲-۲) بررسی مقاله اول ۲۳

۲-۲-۳) بررسی مقاله دوم ۲۷

فصل سوم

مواد و روش‌ها ۳۰

۳-۱) مقدمه ۳۱

۳-۲) فرآیند روش (CBD)..... ۳۲

۳-۳) روش آزمایشگاهی ۳۵

۳-۳-۱) تهیه محلول سدیم سلنو سولفات ۳٦

۳-۳-۲) تهیه محلول نیترات نیکل ۳٦

۳-۳-۳) آماده سازی زیر لایه ۳۷

۳-۳-٤) تهیه محلول نهایی ۳۷

۳-۳-٥) مواد آزمایشگاهی ۳۸

۳-۳-٦) دستگاه‌های به کار برده شده در آزمایشگاه ۳۹

۳-٤) پارامترهای مهم و مؤثر در فرآیند ۳۹

۳-٤-۱) مقدار pH محلول..... ٤۰

۳-٤-۲) دمای محلول ٤۰

۳-٤-۳) زمان رسوب گیری ٤۱

۳-٤-٤) غلظت واکنش دهنده‌ها ٤۲

۳-٥) مراحل مختلف رشد لایه ٤۲

۳-٥-۱) جذب فیزیکی ٤۲

۳-٥-۲) تشکیل خوشه ٤۳

۳-٥-۳) هسته سازی ٤۳

۳-٥-٤) تشکیل جزیره ٤٤

۳-٥-٥) انعقاد ٤٤

۳-٥-٦) تشکیل حفره و کانال ٤٥

۳-٦) مزایا و معایب روش (CBD) ٤٥

۳-٦-۱) مزایا ٤٥

۳-٦-۲) معایب ٤٦

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری ٤٧

٤-۱) مقدمه ٤٨

٤-۲) ویژگی‌های آنالیزهای انجام شده ٤٩

٤-۳) غلظت بهینه لایه‌ی نیکل سلنید..... ٥٠

٤-٤) بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiSe..... ٥١

٤-٤-۱) پراش اشعه ایکس ٥١

٤-٤-۲) میکروسکوپ الکترونی روبشی ٥٦

٤-٥) طیف سنجی لایه‌های نازک ٦١

٤-٥-۱) طیف بازتابی ٦١

٤-٥-۲) گاف انرژی ٦٤

٤-٦) بحث و نتیجه گیری ٦٩

٤-٧) پیشنهاداتی برای پیشبرد پژوهش در آینده ٧٠

منابع و مراجع

منابع و مراجع ٧٢

فصل چهارم

جدول ٤-١) اندازه نانو ذرات با استفاده از طرح پراش اشعه X ٥٥

جدول ٤-٢) گاف انرژی لایه‌های نازک NiSe تحت دمای رسوب گیری ٣٠،٣٥و٤٠ درجه سانتیگراد ٦٥

فصل اول

شکل ۱-۱) فرآیند خودآرایی مولکولی بر سطح بستر.....۹

شکل ۱-۲) پراش اشعهX از P صفحه محدود ۱۸

شکل ۱-۳) تغییرات چگالی حالات در سه حالت:

الف) مولکولی، ب) نانو بلوری، ج) توده‌ای.....۲۱

فصل دوم

شکل ۲-۱) تغییرات ضخامت بر حسب زمان رسوب‌گیری ۲٤

شکل ۲-۲) الگوی پراش اشعه ایکس (a) لایه‌ی شیشه‌ای و (b) لایه نازک NiSe ۲۵

شکل ۲-۳) تصویر SEM لایه نازک NiSe ۲۵

شکل ۲-٤) طیف جذبی لایه نازک و زیر لایه شیشه‌ای ۲٦

شکل ۲-۵) رسم $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ برای نانو ذرات NiSe ۲۷

شکل ۲-٦) تصویر SEM و TEM گرفته شده از نمونه NiSe ۲۸

شکل ۲-۷) نمودار XRD نانو ذرات NiSe ۲۹

شکل ۲-۸) طرح شماتیک ساخت نانو ذره NiSe ۲۹

فصل سوم

شکل ۳-۱) ابزارهای آزمایشگاهی مورد نیاز برای لایه نشانی حمام شیمیایی ۳۲

شکل ۳-۲) تهیه محلول نیترات نیکل ۳۶

شکل ۳-۳) تهیه محلول نهایی NiSe ۳۸

شکل ۳-٤) نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان ٤۱

فصل چهارم

شکل ٤-۱) تصویر الگوی ساختار کریستالی NiSe ۵۰

شکل ٤-۲) تصویر لایه‌های ساخته شده ۵۱

شکل٤-۳) الگوی استاندارد XRD نانوذره NiSe (نمونه no.1) ۵۲

شکل٤-٤) طرح پراش اشعه X در دمای رسوب گیری ۳۰°C ۵۳

شکل٤-۵) طرح پراش اشعه X در دمای رسوب گیری ۳۵°C ۵۳

شکل٤-٦) طرح پراش اشعه X در دمای رسوب گیری ٤۰°C ۵٤

شکل٤-۷) طرح پراش اشعه X از نمونه زیرلایه شیشه ۵٤

شکل٤-۸) تصویر SEM نمونه لایه نشانی شده در دمای رسوب گیری ۳۰°C ۵۷

شکل٤-٩) تصویر SEM نمونه لایه نشانی شده در دمای رسوب گیری ٤٠°C ٥٨

شکل٤-١٠) تصویر SEM نمونه لایه نشانی شده در دمای رسوب گیری ٤٠°C پس از ١٥ ساعت.....٥٩

شکل٤-١١) تصویر SEM نمونه لایه نشانی شده در دمای رسسوب گیری ٤٠°C پس از ٢١ ساعت ٦٠

شکل٤-١٢) نمودار طیف جذبی لایه نیکل سلنید در دمای رسوب گیری ٣٠، ٣٥ و ٤٠ درجه سانتیگراد.....٦٢

شکل٤-١٣)نمودار طیف جذبی لایه نیکل سلنید تحت دمای بازپخت ٣٠٠ درجه سانتیگراد.٦٢

شکل٤-١٤) نمودار طیف جذبی لایه نیکل سلنید در دمای رسوب گیری ٤٠ درجه ٦٣

شکل٤-١٥) نمودار طیف جذبی لایه نیکل سلنید در pH های متفاوت ٦٣

شکل ٤-١٦) گاف انرژی لایه نازک NiSe برای گذار مجاز دمای رسوب گیری ٤٠ درجه سانتیگراد ٦٦

الف)مستقیم، ب) غیر مستقیم

شکل٤-١٧) گاف انرژی لایه نازک NiSe برای گذار مجاز دمای رسوب گیری ٣٥ درجه سانتیگراد ٦٦

الف)مستقیم، ب) غیر مستقیم

شکل٤-١٨) گاف انرژی لایه نازک NiSe برای گذار مجاز دمای رسوب گیری ٣٠ درجه سانتیگراد ٦٦

الف)مستقیم، ب) غیر مستقیم

شکل٤-١٩) نمودار گاف نواری اپتیکی لایه‌های نیکل سلنید در دماهای ٣٠، ٣٥ و ٤٠°C ٦٧

شکل٤-٢٠) نمودار گاف نواری اپتیکی لایه‌های نیکل سلنید
در دماهای بازپخت متفاوت ٦٧

شکل٤-٢١) نمودار گاف نواری اپتیکی لایه‌های نیکل سلنید در دمای رسوب گیری ٤٠ درجه
سانتیگراد ٦٨

شکل٤-٢٢) نمودار گاف نواری اپتیکی لایه‌های نیکل سلنید در اثر تغییرات pH ٦٨

فصل اول

مقدمه‌ای بر نانوساختارها

۱-۱) مقدمه

علم و فناوری نانو توانایی به دست گرفتن کنترل ماده در ابعاد نانومتری و بهره برداری از خواص و پدیده‌های این بعد در مواد، ابزارها و سیستم‌های نوین است. بنابراین اگر بپذیریم که فناوری نانو، توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستم‌های جدید با در دست گرفتن کنترل در سطوح اتمی و مولکولی و استفاده از خواص آن سطوح است، آن‌گاه در خواهیم یافت که کاربردهای این فناوری در حوزه‌های مختلف اعم از الکترونیک، انرژی، کامپیوتر، تشخیص پزشکی، غذا، دارو، فناوری زیستی، ارتباطات و حمل و نقل خواهد بود [۱].

در این فصل ابتدا اشاره‌ای بر نانو ساختارها خواهیم داشت. سپس در مورد لایه‌های نازک بحث خواهیم کرد و روش‌های ساخت آن‌ها را بیان می‌کنیم. در ادامه به نحوه آنالیز و مشخصه یابی لایه‌های نازک می‌پردازیم.

۱-۲) مفهوم نانو

پیشوند نانو در اصل یک کلمه یونانی است. معادل لاتین این کلمه، «دوارف»[1] که به معنی کوتوله و قدکوتاه است. این پیشوند در علم مقیاس‌ها به معنی یک میلیاردم است. بنابراین یک نانومتر یک میلیاردم متر است. این مقیاس را با ذکر مثال‌هایی عینی، بهتر می‌توان حدس زد. یک تار موی انسان به طور متوسط قطری حدود ۵۰ هزار نانومتر دارد. یک سلول باکتری، قطری معادل چند صد نانومتر دارد. کوچک‌ترین اشیای قابل دید توسط چشم غیر مسلح اندازه‌ای حدود ۱۰ هزار نانومتر دارند. فقط حدود ۱۰ اتم هیدروژن در یک خط، یک نانومتر را می‌سازند [۲].

۱-۳) نانو ساختارها

۱-۳-۱) نانو ساختارهای کربنی

کربن (C) را می‌توان یک عنصر استثنائی در جدول تناوبی دانست. پیوند کوالانسی هر اتم کربن با انواع دیگر اتم‌ها یا اتم‌های کربن دیگر، ساختارهای نامحدود و بسیار متنوع را ایجاد می‌نماید. از جهت دیگر بسیاری از ترکیباتی که در طبیعت طی روش‌های طبیعی ساخته می‌شوند نیز از خانواده ترکیبات آلی (کربنی) هستند. گستره وسیعی از ترکیبات شامل ترکیبات متنوع نفتی تا مواد دارویی و بسپارهای آلی[2] زیر مجموعه ترکیبات کربن قرار می‌گیرند. در

[1] Dwarf
[2] Polymers

نانوفناوری نیز، ترکیبات کربنی دسته مهم و مشخصی را به خود اختصاص می‌دهند که با عنوان نانوساختارهای کربنی[1] خوانده می‌شوند [۳].

۱-۳-۲) نانو ساختارهای متخلخل

وقتی آرایه‌ای از مولکول‌ها در یک فضای محدود جای می‌گیرند، دچار فشار می‌شوند که در نتیجه آن از ساختارهای پایدار سینتیکی و ترمودینامیکی خود منحرف شده و انرژی تبدیلات و واکنش‌های شیمیایی آن‌ها دگرگون می‌شود. زمانی که یک مولکول خارجی (مولکول میهمان) وارد چنین فضاهایی می‌شود، با مولکول‌های سازنده فضا برهم‌کنش نموده و همین امر می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر جهت‌گیری، برهمکنش و انباشتگی آن‌ها بگذارد. در نتیجه می‌توانیم با ایجاد تغییر در شکل و مواد به کار رفته در دیواره فضاهای نانوساختار، رفتار و واکنش‌پذیری مولکول‌های میهمان را کنترل کنیم. فضاهای تقسیم شده توسط اتم‌ها و مولکول‌ها می‌توانند نقش جدیدی بر اساس شکل و خواص دینامیکی دنیای نانو ایجاد کنند [٤]. نسبت حجمی فضای خالی ماده به حجم کل ماده تخلخل[2] نامیده می‌شود. به موادی که تخلخل آنها بین ۰/۲ تا ۰/۹۵ باشد نیز مواد متخلخل[3] می‌گویند. حفره‌ای که متصل به سطح آزاد ماده است حفره‌ی باز نام دارد که برای صاف کردن، غشا، جداسازی و کاربردهای شیمیایی مثل کاتالیزور و کروماتوگرافی (جداسازی مواد با استفاده از رنگ آن‌ها) مناسب است. حفره‌ها دارای اشکال گوناگونی همچون کروی، استوانه‌ای، شیاری، قیفی شکل و یا آرایش شش گوش هستند [٥].

[1] Carbon Nanostructures
[2] Porousity
[3] Porous

۱-۳-۳) نانو الیاف

الیاف در یک جمله، رشته‌های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود بوده و کاربردهای متفاوتی دارند. الیاف به طور کلی به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم بندی می‌شوند. محدودیت‌هایی که از نظر تأمین منابع در مورد الیاف طبیعی وجود دارد، موجب جهت دهی دانشمندان به سمت تولید الیاف مصنوعی شده است. این الیاف معمولاً دارای قطری در محدوده پنج تا ۵۰۰ میکرومتر هستند، ولی در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، تولید الیاف با قطر نانومتری مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. نانوالیاف به صورت الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف می‌شوند و با دارا بودن یک بعد خارج از محدوده نانومتری، جزء دسته نانومواد تک بعدی قرار می‌گیرند. نسبت سطح به حجم بسیار بالا (این نسبت در مورد نانوالیاف تقریباً هزار برابر الیاف میکرونی است)، انعطاف بالا در عامل‌دار کردن سطوح و خواص مکانیکی عالی و استحکام کششی از خواص مورد توجه نانوالیاف در مقایسه با الیاف معمولی است. این خواص برجسته موجب شده است تا نانوالیاف گزینه مناسبی برای بسیاری از کاربردهای مهم باشند [٦].

۱-۳-٤) نانو فناوری مولکولی

در شیمی ابرمولکول، معمولاً یک مولکول به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل شده و تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان را می‌دهد. میزبان معمولاً یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی ساخته شده دارای حفره مرکزی با اندازه‌های مشخص (مثل قفل) می‌باشد. میزبان می‌تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد (مثل کلید). به عبارت بهتر، میزبان را یک مولکول دارای اتم‌های دهنده پیوند هیدروژنی و یا اتم‌های با خاصیت بازی لوئیس می‌توان در نظر گرفت و میهمان را به عنوان یک کاتیون فلزی با

خاصیت لوئیس اسیدی یا پذیرنده پیوند هیدروژنی دانست. از جمله کاربردهای مهم شیمی ابرمولکول‌ها، طراحی و ساخت کاتالیست‌ها و حسگرها اشاره نمود که در دانش امروز بسیار حائز اهمیت می‌باشد. از جهت دیگر شیمی ابرمولکولی پایه مباحث پیشرفته نانوفناوری مولکولی است [۷].

۱-۳-۵) نانو ساختارهای آلی

تلاش برای ساخت میسل‌های پلیمری متفاوت و پایدار، در اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ منجر به پیدایش پلیمرهایی با قابلیتهای سطح آب دوست و یک هسته آب گریز گردید. این ترکیبات ابتدا مولکول آبشاری، آربورول‌ها و در نهایت درخت سان‌ها نامیده شدند. در این مسیر تلاش برای ساخت درخت سان‌های گوناگون و بررسی معماری مولکولی آن‌ها شکل گرفت. در سال‌های اخیر با پیشرفت علوم، به ویژه علم نانو از قابلیت کاربردی درخت سان‌ها در زمینه‌هایی مانند: انتقال دارو، انتقال ژن، تصویر برداری تشدید مغناطیسی[1] و به عنوان کاتالیست، بهره گرفته شده است. مسلماً، نگاه و بررسی این ترکیبات از دریچه علم نانو بر جذابیت آن خواهد افزود [۸].

۱-۳-٦) ساختارهای خودآرا

فرآیند خودآرایی می‌تواند به صورت خود تجمعی هم‌زمان و گروهی اجزای تشکیل دهنده (مولکول‌ها) برای تشکیل یک ساختار فوق منظم مولکولی در دو یا سه بعد تعریف شود. این فرآیند تابع تعادل ترمودینامیکی تحت شرایط آزمایشگاهی می‌باشد و عواملی نظیر اثر متقابل

[1]Magnetic Resonance Imaging