

ابن حجر العسقلاني



دانشگاه شهید چمران اهواز
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش حالت جامد تجربی

عنوان:

مطالعه‌ی نانوساختارهای یک بعدی ZnO تهیه شده به روش الکتروانباشت

استاد راهنما:

دکتر ایرج کاظمی نژاد

استاد مشاور:

دکتر منصور فرید

نگارنده:

مریم قدسی

مهر ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

مقدسترین واژه‌ها در لغت نامه دلم،

مادر مهربانم

که زندگیم را مدیون مهر و عطوفت آن می‌دانم

پدر، مهربانی مشفق، بردبار و حامی

برادرانم همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم

و

همسرم

که نشانه لطف الهی در زندگی من است

سپاس بر یکتای بی همتا

سپاس بر او که نگین کوثر مادرم و اسطوره‌ی بزرگی پدرم را بر من تقدیم کرد تا همیشه با نگاه کردن بر چشمان پر فروغ آنها باز یادآور این نکته بر من باشند که زندگی در جریان است...

کاش می شد اما...

عمر ما آنقدر طولانی نیست که مسیر زندگی را یک بار برای کسب تجربه بیماییم و بار دیگر برای به کار بردن تجربه ها در زندگی. یا باید دل به دریا زده و با هراس قدم در جاده‌ی زندگی بگذاری و یا ابتدا خود را به چراغ روشن آگاهی مجهز نمایی و سپس با ایمان و اطمینان پا در راه بگذاری.

تشکر و سپاس از استاد راهنمای ارجمند و پر مایه ام جناب آقای دکتر ایرج کاظمی نژاد که از محضر پر فیض تدریستان، بهره ها برده ام .

با امتنان بیکران از مساعدت های بی شائبه ی جناب آقای دکتر منصور فرید که زحمت مشاوره‌ی این رساله را متقبل شدند.

با تشکر فراوان از خانواده‌ی عزیزم به ویژه پدر و مادر مهربانم که تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی‌م، مدیون حضور آنهاست.

از همسر عزیزم که سایه مهربانیش سایه سار زندگیم است، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

با سپاس بی دریغ خدمت دوستان مهربانم خصوصاً خانم آذر سعداله‌خانی که مرا صمیمانه در این راه یاری داده‌اند.

همچنین از ستاد توسعه‌ی فناوری نانو به دلیل حمایت مالی این پروژه صمیمانه تشکر می‌کنم.

مریم قدسی

مهر ماه ۹۲

نام خانوادگی دانشجو: قدسی	نام: مریم
عنوان پایان نامه: مطالعه‌ی نانوساختارهای یک بعدی ZnO تهیه شده به روش الکتروانباشت	
استاد راهنما: دکتر ایرج کاظمی نژاد	استاد مشاور: دکتر منصور فرید
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: فیزیک
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران	گرایش: حالت جامد
تاریخ فارغ التحصیلی: مهر ماه ۱۳۹۲	دانشکده: علوم
تعداد صفحات: ۱۲۳	
کلید واژه‌ها: الکتروانباشت، اکسید روی، نانومیل، فوتولومینسانس.	
Electrodeposition, Zinc oxide, Nanorod, Photoluminescence.	
چکیده:	
<p>الکتروانباشت از روش‌های مناسب و مقرون به صرفه برای تولید نانوساختارهای مختلف می‌باشد که در آن با استفاده از پارامترهای رشد، ابعاد نانوساختارها به آسانی قابل کنترل است. در این تحقیق از روش الکتروانباشت برای تولید نانومیل‌های اکسید روی استفاده شد. این بررسی در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی محلول الکترولیت $ZnCl_2$ + KCl و سه الکتروود شمارنده، مرجع و کار (زیرلایه FTO) که در یک حمام ترموستاتیک با قابلیت تنظیم دما قرار گرفته است، انجام شد. از جمله پارامترهای مؤثر در الکتروانباشت، ضخامت انباشت، ولتاژ، pH و دمای الکترولیت می‌باشند که در این تحقیق اثر این پارامترها مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط بهینه برای رشد نانومیل‌هایی با قطر حدود ۱۸۰ nm با ضخامت انباشت ۳۰۰ nm، pH=۶٫۲، ولتاژ ۱V- و دمای الکترولیت ۷۵ °C تعیین گردید. سپس به بررسی اثر آب اکسیژنه با غلظت‌های مختلف بر رشد این نانومیل‌ها پرداخته شد. ساختار و ماهیت نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، ریخت‌شناسی محصولات به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و گاف اپتیکی و میزان نواقص موجود در آن‌ها با به‌کارگیری طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد ارزیابی قرار گرفت.</p>	

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: کلیات

- ۱-۱ مقدمه‌ای بر نانوتکنولوژی ۲
- ۲-۱ تاریخچه و ویژگی‌های اکسید روی ۴
- ۳-۱ هدف از انجام این تحقیق ۶

فصل دوم: ویژگی‌ها و روش‌های ساخت نانو ساختارهای اکسید روی

- ۱-۲ مقدمه ۹
- ۲-۲ دسته‌بندی نانو ساختارها ۹
- ۳-۲ خواص نانو ساختارها ۱۰
- ۴-۲ نانو ساختارهای یک بعدی ۱۰
- ۵-۲ اکسید روی ۱۱
- ۶-۲ ساختار و پارامترهای شبکه ۱۲
- ۷-۲ ویژگی‌های گرمایی اکسید روی ۱۵
- ۱-۷-۲ ضرایب انبساط گرمایی ۱۶
- ۸-۲ خواص اپتیکی ۱۷
- ۹-۲ روش‌های مختلف ساخت نانو ساختارهای یک بعدی اکسید روی ۱۸
- ۱-۹-۲ روش بالا-پایین ۱۸

۱۹ ۲-۹-۲ روش پایین-بالا
۱۹ ۱-۲-۹-۲ روش سل-ژل
۲۰ ۲-۲-۹-۲ هیدروترمال
۲۱ ۳-۲-۹-۲ رسوبدهی شیمیایی بخار
۲۱ ۴-۲-۹-۲ رسوبدهی فیزیکی بخار
۲۲ ۱۰-۲ روش الکتروشیمیایی
۲۲ ۱-۱۰-۲ مقایسه واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی
۲۳ ۲-۱۰-۲ الکتروانباشت
۲۴ ۳-۱۰-۲ انواع الکترودها
۲۵ ۴-۱۰-۲ زیرلایه و خواص آن
۲۶ ۵-۱۰-۲ الکترولیت
۲۷ ۶-۱۰-۲ فرآیندهای انتقال جرم و مبادله‌ی الکترون
۲۷ ۷-۱۰-۲ فصل مشترک الکتروود-الکترولیت
۲۹ ۱۱-۲ الکتروانباشت لایه
۳۰ ۱۲-۲ فاکتورهای مؤثر بر الکتروانباشت
۳۰ ۱۳-۲ برخی مزایا و معایب روش الکتروانباشت
۳۱ ۱۴-۲ جمع‌بندی

فصل سوم: الکتروانباشت نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی

۳۳ ۱-۳ مقدمه
۳۳ ۲-۳ تهیه‌ی الکترولیت
۳۷ ۳-۳ آماده‌سازی الکترودها

۳۷FTO آماده‌سازی زیرلایه‌ی
۳۹ عملیات ماسک‌گذاری
۴۰ سلول الکتروشیمیایی
۴۱ ZnO نانوساختارهای
۴۲ CHC روش
۴۲ CHA روش
۴۳ مکانیسم الکتروانباشت اکسید روی
۴۴ آنالیزهای دستگاهی
۴۴ XRD دستگاه
۴۷ فوتولومینسانس (PL)
۵۰ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۳ جمع بندی

فصل چهارم: خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی تهیه شده به روش

الکتروانباشت

۵۵ مقدمه
۵۶ بررسی شرایط بهینه‌ی رشد
۵۶ ۱-۲-۴ بررسی اثر ضخامت انباشت
۵۷ ۱-۱-۲-۴ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس
۵۹ ۲-۱-۲-۴ نتایج حاصل از طیف PL
۶۰ ۳-۱-۲-۴ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۶۶ ۲-۲-۴ بررسی اثر pH الکترولیت

۶۸ ۱-۲-۲-۴ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس
۶۹ ۲-۲-۲-۴ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۷۱ ۳-۲-۴ بررسی اثر تغییر ولتاژ
۷۳ ۱-۳-۲-۴ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس
۷۳ ۲-۳-۲-۴ نتایج حاصل از طیف PL
۷۵ ۳-۳-۲-۴ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۷۹ ۴-۲-۴ بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت
۸۰ ۱-۴-۲-۴ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس
۸۱ ۲-۴-۲-۴ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۸۵ ۳-۴ بررسی اثر آب اکسیژنه
۸۵ ۱-۳-۴ بررسی غلظت آب اکسیژنه
۸۷ ۱-۱-۳-۴ نتایج حاصل از پراش سنج پرتو ایکس
۸۹ ۲-۱-۳-۴ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۹۰ ۲-۳-۴ بررسی اثر غلظت آب اکسیژنه در یک زمان ثابت
۹۱ ۱-۲-۳-۴ نتایج حاصل از پراش سنج پرتو ایکس
۹۳ ۲-۲-۳-۴ نتایج حاصل از طیف PL
۹۵ ۳-۲-۳-۴ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۹۸ ۴-۴ بحث و نتیجه گیری
۱۰۰ پیشنهادات
۱۰۱ منابع و مراجع
۱۰۷ چکیده انگلیسی

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

فصل اول: کلیات

شکل (۱-۱): شاخه‌های متمایز نانو تکنولوژی ۴

شکل (۲-۱): الف) بلور زینکات نارنجی، ب) یک بلور اکسید روی مصنوعی ۵

فصل دوم: ویژگی‌ها و روش‌های ساخت نانو ساختارهای اکسید روی

شکل (۱-۲): ساختارهای بلوری اکسید روی (الف) سنگ نمک (ب) بلند-روی (ج) ورتسایت هگزاگونال ۱۲

شکل (۲-۲): ساختار بلوری ZnO ورتسایت الف) در امتداد جهت $\langle 0001 \rangle$ ، ب) صفحه‌ی $\{10\bar{1}0\}$ ۱۳

شکل (۳-۲): نمودار تغییرات ضریب انبساط گرمایی به صورت تابعی از دما ۱۶

شکل (۴-۲): مقایسه‌ی روش‌های بالا-پایین و پایین-بالا ۱۹

شکل (۵-۲): شمای یک الکتروود جیوه ۲۵

شکل (۶-۲): لایه دوگانه هلمهولتز ۲۸

شکل (۷-۲): تغییرات پتانسیل نسبت به فاصله از سطح الکتروود ۲۹

فصل سوم: الکتروانباشت نانو ساختارهای یک بعدی اکسید روی

شکل (۱-۳): الکترولیت حاوی نمک‌های KCl و $ZnCl_2$ ۳۵

شکل (۲-۳): الگوی پراش پرتو ایکس زیرلایه‌ی FTO ۳۸

شکل (۳-۳): تصویر SEM زیرلایه‌ی FTO ۳۸

- شکل (۳-۴): الف) زیرلایه ب) چسب ضد اسید پانچ شده ج) زیرلایه ی ماسک زده شده همراه با اتصال الکتریکی ۳۹
- شکل (۳-۵): تصویر واقعی از زیرلایه ی FTO ماسک زده شده ۴۰
- شکل (۳-۶): نمایی از سلول الکتروشیمیایی به کار رفته در این تحقیق، درون یک حمام ترموستاتیک ۴۱
- شکل (۳-۷): سیستم الکتروانباشت به کار رفته در این تحقیق ۴۲
- شکل (۳-۸): بازتاب براگ از صفحات شبکه با فاصله ی d از هم ۴۵
- شکل (۳-۹): نمایی از دستگاه XRD مورد استفاده در این تحقیق ۴۶
- شکل (۳-۱۰): الگوی استاندارد پراش پرتو ایکس اکسید روی ۴۶
- شکل (۳-۱۱): نمای شماتیک فرآیند کلی PL ۴۸
- شکل (۳-۱۲): اجزای اصلی دستگاه اسپکتروفوتومتر ۴۹
- شکل (۳-۱۳): نمایی از دستگاه اسپکتروفلوریمتر استفاده شده در این تحقیق ۵۰
- شکل (۳-۱۴): اجزای اصلی دستگاه SEM به صورت شماتیک ۵۱
- شکل (۳-۱۵): اثرات ناشی از برخورد پرتو ایکس با نمونه ۵۲
- شکل (۳-۱۶): نمایی از دستگاه SEM مورد استفاده در این تحقیق ۵۳

فصل چهارم: خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی تهیه شده به روش

الکتروانباشت

- شکل (۴-۱): الگوهای حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه ها ۵۸
- شکل (۴-۲): نتایج طیف PL برای نمونه های با ضخامت مختلف ۵۹
- شکل (۴-۳): تصویر SEM نمونه ی D_1 ۶۱
- شکل (۴-۴): تصویر SEM نمونه ی D_2 ۶۱
- شکل (۴-۵): تصویر SEM نمونه ی D_3 ۶۲
- شکل (۴-۶): تصویر SEM نمونه ی D_4 ۶۲

- شکل (۷-۴): تصویر SEM نمونه‌ی D_5 ۶۳
- شکل (۸-۴): تصویر SEM نمونه‌ی D_1 ۶۳
- شکل (۹-۴): تصویر SEM نمونه‌ی D_7 ۶۴
- شکل (۱۰-۴): نمودار جریان-زمان نمونه‌های D_1, D_2, D_3 و D_4 ۶۶
- شکل (۱۱-۴): نمودار جریان-زمان نمونه‌ها با pHهای مختلف ۶۷
- شکل (۱۲-۴): الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های pH_1, pH_2 و pH_3 ۶۸
- شکل (۱۳-۴): تصویر SEM نمونه‌ی pH_1 ۶۹
- شکل (۱۴-۴): تصویر SEM نمونه‌ی pH_2 ۷۰
- شکل (۱۵-۴): تصویر SEM نمونه‌ی pH_3 ۷۰
- شکل (۱۶-۴): تصویر SEM نمونه‌ی pH_4 ۷۱
- شکل (۱۷-۴): نمودار جریان-زمان نمونه‌ها با ولتاژ مختلف ۷۲
- شکل (۱۸-۴): الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تحت ولتاژهای مختلف ۷۳
- شکل (۱۹-۴): نتایج طیف PL برای نمونه‌های با ولتاژ مختلف ۷۴
- شکل (۲۰-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_1 ۷۵
- شکل (۲۱-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_2 ۷۶
- شکل (۲۲-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_3 ۷۶
- شکل (۲۳-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_4 ۷۷
- شکل (۲۴-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_5 ۷۷
- شکل (۲۵-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_6 ۷۸
- شکل (۲۶-۴): تصویر SEM نمونه‌ی V_7 ۷۸
- شکل (۲۷-۴): نمودار جریان-زمان نمونه‌ها با دماهای مختلف ۸۰
- شکل (۲۸-۴): الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای مختلف ۸۱

- شکل (۴-۲۹): تصویر SEM نمونه‌ی T_1 ۸۲
- شکل (۴-۳۰): تصویر SEM نمونه‌ی T_2 ۸۲
- شکل (۴-۳۱): تصویر SEM نمونه‌ی T_3 ۸۳
- شکل (۴-۳۲): تصویر SEM نمونه‌ی T_4 ۸۳
- شکل (۴-۳۳): تصویر SEM نمونه‌ی T_5 ۸۴
- شکل (۴-۳۴): نمودار جریان-زمان نمونه‌ها در حضور آب اکسیژنه با غلظت‌های مختلف ۸۶
- شکل (۴-۳۵): الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های C_1 ، C_2 و C_3 ۸۷
- شکل (۴-۳۶): تصویر SEM نمونه‌ی C_1 ۸۸
- شکل (۴-۳۷): تصویر SEM نمونه‌ی C_2 ۸۹
- شکل (۴-۳۸): تصویر SEM نمونه‌ی C_3 ۸۹
- شکل (۴-۳۹): تصویر SEM نمونه‌ی C_4 ۹۰
- شکل (۴-۴۰): نمودار جریان-زمان نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه در زمان ثابت ۹۱
- شکل (۴-۴۱): الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها با غلظت مختلف و زمان یکسان ۹۲
- شکل (۴-۴۲): کارت استاندارد KCl ۹۳
- شکل (۴-۴۳): کارت استاندارد $ZnCl_2$ ۹۳
- شکل (۴-۴۴): نتایج طیف PL برای نمونه‌های با غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه ۹۴
- شکل (۴-۴۵): تصویر SEM نمونه‌ی C_{11} ۹۵
- شکل (۴-۴۶): تصویر SEM نمونه‌ی C_{12} ۹۶
- شکل (۴-۴۷): تصویر SEM نمونه‌ی C_{13} ۹۶
- شکل (۴-۴۸): تصویر SEM نمونه‌ی C_{14} ۹۷

فهرست جداول

صفحه

عنوان

فصل دوم: ویژگی‌ها و روش‌های ساخت نانوساختارهای اکسید روی

جدول (۱-۲): خواص فیزیکی ZnO توده ۱۵

فصل سوم: الکتروانباشت نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی

جدول (۱-۳): مواد مورد نیاز جهت تهیه‌ی الکترولیت ۳۴

جدول (۲-۳): حجم مورد نیاز از آب اکسیژنه برای غلظت‌های مورد نظر ۳۶

فصل چهارم: خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی تهیه شده به روش

الکتروانباشت

جدول (۱-۴): مشخصات ناحیه و عنصر انباشتی ۵۶

جدول (۲-۴): مقدار بار مورد نیاز برای انباشت در ضخامت‌های مختلف تحت پتانسیل ۱۷- و دمای الکترولیت 75°C ۵۷

جدول (۳-۴): گاف نواری نمونه‌های اکسید روی رشدیافته با ضخامت‌های مختلف ۶۰

جدول (۴-۴): اطلاعات مربوط به نمونه‌های تولید شده با ضخامت‌های مختلف ۶۵

جدول (۵-۴): pH‌های مختلف برای نمونه‌های با ضخامت 300nm ۶۶

جدول (۶-۴): اطلاعات مربوط به تغییرات ولتاژ برای نمونه 300nm ۷۲

جدول (۷-۴): گاف نواری نمونه‌های با ولتاژ مختلف ۷۴

- جدول (۴-۸): شکل هندسی و اندازه‌ی قطر نانومیله‌های رشدیافته با ولتاژ مختلف ۷۹
- جدول (۴-۹): اطلاعات مربوط به بررسی تغییر دمای الکترولیت ۸۰
- جدول (۴-۱۰): شکل هندسی و اندازه‌ی قطر نانومیله‌های رشدیافته تحت دماهای مختلف ۸۵
- جدول (۴-۱۱): جریان و زمان نمونه‌های رشدیافته با غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه ۸۶
- جدول (۴-۱۲): اطلاعات مربوط به زمان و جریان انباشت نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه ۹۰
- جدول (۴-۱۳): گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در حضور آب اکسیژنه ۹۴

فصل اول

کلیات

فصل اول: کلیات

۱-۱ مقدمه‌ای بر فناوری نانو

نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به‌طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان شیشه‌گران قرون وسطی را اولین نانو تکنولوژیست‌ها نامید، که شیشه‌هایی حاوی فلزات نانومقیاس می‌ساختند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی از نانو ذرات فلزی استفاده می‌کردند و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی به دست می‌آمد. رنگدانه‌های تزئینی جام مشهور لیکورگوس^۱ در روم باستان نیز مثالی برای استفاده از نانو ذرات فلزی می‌باشد. این جام بسته به جهت نور تابیده به آن رنگ‌های متفاوتی دارد. نور انعکاس یافته از آن سبز است، ولی اگر نوری از درون آن بتابد، به رنگ قرمز دیده می‌شود. این جام از شیشه‌ی آهکی کربنات سدیم ساخته شده است و حاوی نانوذرات طلا و نقره می‌باشد که حضور این نانوبلورها باعث رنگ ویژه جام لیکورگوس شده است [۱].

¹ Lycurgus

در سال ۱۸۵۷ مایکل فارادی^۱ مقاله‌ای منتشر کرد که چگونگی تأثیر ذرات فلزی بر رنگ پنجره‌های کلیساها را توضیح داد. سپس گستاو می^۲ در سال ۱۹۰۸ مقاله‌ای درباره‌ی وابستگی رنگ شیشه‌ها به اندازه و نوع ذرات فلزی منتشر نمود [۱].

ریچارد فاینمن^۳، دانشمند فیزیک نظری و دارنده جایزه نوبل، در کنفرانسی تحت عنوان "فضای زیادی در پایین وجود دارد"^۴ در سال ۱۹۵۹ به بحث در مورد قابلیت‌ها و امکان تولید مواد نانو ساختار پرداخت [۲].

با این وجود، واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی^۵ استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت وسایل دقیقی که دامنه‌ی تغییرات ابعادی آنها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد [۳].

در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کی اریک درکسلر^۶، دانشجوی رشته کامپیوتر، در کتابی تحت عنوان "موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو" بازآفرینی و تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عمیق‌تری در رساله دکتری خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان "نانوسیستم‌ها ماشین‌های مولکولی، چگونگی ساخت و محاسبات آنها" توسعه داد [۴].

سه جنبه‌ی متمایز فناوری نانو عبارتند از مفهوم مهندسی نانو، نانومواد و نانو ابزارها و کوچک کردن تدریجی. این سه جنبه در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

¹ Michel Faraday

² Gustav Mie

³ Richard Feynman

⁴ There is plenty of room in the bottom

⁵ Norio Taniguchi

⁶ K. Eric Drexler