بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

شماره پایان‌نامه: ۹۲۱۴۷۱۶۶

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد تجربی

عنوان :

ساخت نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با روش تبخیر حرارتی و بررسی خواص ساختاری و نوری آن‌ها

استاد راهنما:

دکتر ایرج کاظمی‌نژاد

استاد مشاور:

دکتر مرتضی زرگر شوشتری

نگارنده:

حبیب‌اله بشنام

مهرماه ۱۳۹۲

تقدیم به

«خانواده‌ی عزیزم»

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

برادران و خواهرم

به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

به ویژه برادرم اسلام

که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بوده و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودش مایه دلگرمی من می باشد.

سپاس نامه

سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست 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.

از استاد گرامیم جناب آقای **دکتر ایرج کاظمی نژاد** بسیار سپاسگزارم که بدون راهنمایی‌های ایشان اتمام این پایان نامه مقدور نبود.

از استاد بزرگوارم جناب آقای **دکتر مرتضی زرگر شوشتری** به پاس مشاوره‌های بی دریغشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از آقای دکتر سید ابراهیم موسوی قهفرخی و آقای دکتر پیمان امیری که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند، تشکر می نمایم.

از دوستان عزیزم

دانشجویان دکترا آقایان **محسن حیدری جولا، احمد عجرش** و خانم ها **آذر سعدالله خانی، آمنه آهنگر پور**

همکلاسی‌های خوبم **علی رضا محمدیان، فرزانه بازلی، ندا منحوش، غزال سیاح، علی رضا معتضدیان، سعید رجب زاده، الهه مرادیان، علی کارونی** و دیگر دانشجویان ورودی ۸۹، به دلیل یاری‌ها و راهنمایی‌هایشان که بسیاری از سختی‌ها را برایم آسانتر نمودند، تشکر می نمایم.

حبیب اله بشتام

مهرماه ۹۲

نام خانوادگی : بشنام	**نام:** حبیب اله	**شماره دانشجویی :** ۸۹۱۴۷۰۳
عنوان پایان نامه : ساخت نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با روش تبخیر حرارتی و بررسی خواص ساختاری و نوری آن‌ها		
استاد راهنما: دکتر ایرج کاظمی‌نژاد		
استاد مشاور: دکتر مرتضی زرگرشوشتری		
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	**رشته:** فیزیک	**گرایش:** حالت جامد تجربی
دانشگاه : شهید چمران اهواز	**دانشکده:** علوم پایه	**گروه :** فیزیک
تاریخ فارغ التحصیلی : مهرماه ۱۳۹۲	**تعداد صفحه:**	

کلید واژه‌ها : نانوسیم ZnO، نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور ، تبخیر حرارتی، پودر NaF ، آنالیز XRD، تصاویر SEM، طیف‌سنجی PL.

چکیده

با توجه به کاربرد وسیع نانوساختارهای نیم‌رسانای ZnO در ساخت وسایل اپتوالکترونیکی، حسگرها، ذخیره‌ی انرژی و هم‌چنین استفاده‌ی آن به‌عنوان کاتالیست، این موضوع انتخاب شد. آلایش ناخالصی در نیم‌رساناها با عناصر مختلف بر خواص فیزیکی مثل خواص الکتریکی، اپتیکی، مغناطیسی و ساختاری به شدت اثر می‌گذارد که برای کاربردهای عملی بسیار مهم است. به طور کلی عناصر مورد نظر که به عنوان آلایش در ZnO استفاده می‌شوند یا جانشین Zn و یا جانشین O می‌شوند. تاکنون روش‌های متنوعی برای ساخت نانوساختارهای ZnO با آلایش عناصر مختلف استفاده شده است ولی تبخیر حرارتی به عنوان روشی ساده و کم هزینه می‌تواند روشی مناسب برای رسیدن به این هدف باشد. ابتدا نانوسیم‌های ZnO خالص بر روی زیرلایه‌ی Si واقع در دمای ۴۰۰-۴۵۰^{o}C و فلوی ۵۰sccm با روش تبخیر حرارتی به‌خوبی رشد داده شد. به‌منظور تولید نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور از NaF به عنوان منبع فلوئور به دو روش در رشد نانوسیم‌ها استفاده شد. در روش اول پودر NaF را با پیش‌ماده‌ها (ZnO+C) مخلوط شد و نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه‌ی واقع در دمای ۴۰۰-۴۵۰^{o}C و فلوی ۵۰sccm رشد داده شدند. بررسی‌های حاصل از آنالیز الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای این حالت نشان داد که نانوسیم‌ها به‌خوبی رشد نکرده‌اند. بنابراین از روش دوم که در آن NaF و پیش‌ماده‌ها (ZnO+C) جدا از هم قرار داده می‌شوند، استفاده شد. آنالیز XRD، تصاویر SEM و طیف‌سنجی PL نشان داد که رشد نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور بر روی زیرلایه‌ی واقع در دمای ۴۰۰-۴۵۰ ^{o}C و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵ بهینه می‌شود.

پیش‌گفتار

ابتدای ورود فناوری نانو، مردم به‌دلیل عدم اطلاعات کافی از این فناوری و اینکه واقعاً نمی‌دانستند چه کاری برای آن‌ها انجام می‌دهد، در برابر آن مقاومت می‌کردند. اما وقتی این فناوری جدید خودش را اثبات نمود و در تولید ثروت و رفاه بشر ایفای نقش کرد، نزد مردم مورد پذیزش قرار گرفت. فناوری نانو همانند کامپیوتر در قرن بیستم جهان را در قرن بیست و یکم دچار تحول می‌کند. این فناوری پتانسیل بسیار زیادی در تولید محصولات ایمن، کوچک‌تر و با بازدهی بیشتر و سریع‌تر دارد.

امروزه محصولات صنعت نیم‌رسانا در سراسر جهان گسترش یافته‌اند و به‌طور گسترده در زندگی روزمره‌ی مردم نفوذ کرده‌اند. مطالعه بر روی ZnO به‌عنوان یک نیم‌رسانا با گاف نواری پهن سال‌هاست که مورد توجه محققین واقع شده است. اولین بررسی‌ها بر روی پارامتر شبکه توسط ام ال فاولر در سال ۱۹۲۹ و سی وی بانس در سال ۱۹۳۵ انجام شد. اما مسیر تحقیقات با مشکلاتی در تولید آلایش نوع p و بلور با کیفیت بالای مواد بلوری همراه شد. در طول دهه‌ی گذشته تحقیقات در مورد ZnO به سرعت رشد کرد. تعداد مقالات منتشر شده درباره‌ی این ماده هر سال افزایش می‌یافت طوری که در سال ۲۰۰۷ به‌عنوان محبوب‌ترین نیم‌رسانا بعد از Si شناخته شد. با ظهور فناوری نانو خواص الکتریکی، مکانیکی، شیمیایی، و نوری با کاهش اندازه و افزایش سطح مؤثر نسبت به حالت توده بیشتر مورد توجه قرار گرفت. ZnO در حالت توده (تک‌بلور و فیلم نازک) ده‌ها سال است که مورد بررسی محققان بوده است با این حال هنوز مسائل حل نشده‌ای در باره این ماده وجود دارد که توجه محققان را در سال‌های اخیر به خود معطوف کرده است. به خصوص نانوساختارهای ZnO که با روش‌های مختلف و در شکل‌های متنوع ساخته می‌شوند مورد توجه هستند. نانوساختارهای یک بعدی ZnO مثل نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانونوارها و غیره به‌دلیل اهمیت آن‌ها در بررسی پارامترهای فیزیکی و کاربرد بالقوه‌ی آن‌ها در نانوالکترونیک، نانومکانیک، نمایشگرهای صفحه‌ی مسطح توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب

کرده است. در این‌جا هدف استفاده از عنصر فلوئور به‌عنوان ماده‌ی آلایشی که تاکنون در نانوسیم‌های ZnO استفاده نشده است، می‌باشد. بنابراین در این تحقیق نانوسیم‌های ZnO که با روش تبخیر حرارتی که روشی مناسب از نظر تولید نانوسیم‌های با کیفیت، با هدف بهبود خواص این نیم‌رسانا ساخته شدند. در کارهای بسیاری مشاهده شد که آلایش ناخالصی در نیم‌رساناها با عناصر مختلف بر خواص فیزیکی مثل خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی و ساختاری به شدت اثر می‌گذارد. نتایج کلیه‌ی فعالیت‌های پژوهشی و تحقیقاتی این کار در چهار فصل و به شرح ذیل تدوین گردیده است:

در این پایان‌نامه در فصل اول کلیاتی درباره‌ی فناوری نانو، تاریخچه‌ی آن و انواع نانوساختارها گفته خواهد شد. در فصل دوم با نیم‌رسانا، به‌ویژه ZnO، خواص آن و نحوه‌ی آلایش آن با عناصر مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه روش آزمایشگاهی به‌کار رفته و دستگاه‌های آنالیز مورد استفاده در بررسی نمونه‌های تولید شده در فصل سوم توضیح داده خواهند شد. در نهایت در فصل چهارم نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های تولید شده در این تحقیق مورد تجزیه تحلیل قرار خواهند گرفت.

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات ۱

۱-۱ مقدمه‌ای بر فناوری نانو ۲

۱-۲ تاریخچه فناوری نانو ۳

۱-۳ آینده فناوری نانو ۵

۱-۴ نانوساختارها ۵

۱-۴-۱ دسته‌بندی نانوساختارها ۶

۱-۴-۲ خواص و کاربردهای نانوساختارها ۷

۱-۵ هدف از این کار ۸

فصل دوم: اکسید روی ۱۰

۲-۱ مقدمه ۱۱

۲-۲ نیم‌رسانا ۱۱

۲-۲-۱ گاف مستقیم و غیرمستقیم ۱۲

۲-۲-۲ اکسایتون ۱۳

۲-۳ خواص ZnO ۱۵

۲-۳-۱ ساختار بلوری ۱۸

۲-۳-۲ پارامترهای شبکه ۲۲

۲-۳-۳ خواص مکانیکی ۲۳

۲-۳-۴ خواص الکتریکی ۲۴

۲-۳-۵ خواص گرمایی ۲۵

۲-۳-۶ ساختار نواری ۲۷

۲-۳-۷ آلایش نیم‌رسانای ZnO ۳۰

۲-۳-۷-۱ هیدروژن و عناصر گروه I ۳۳

۲-۳-۷-۲ عناصر گروه II ۳۳
۲-۳-۷-۳ عناصر گروه III ۳۳
۲-۳-۷-۴ عناصر گروه IV ۳۴
۲-۳-۷-۵ عناصر گروه V ۳۴
۲-۳-۷-۶ عناصر گروه VI ۳۵
۲-۳-۷-۷ عناصر گروه VII ۳۵
۲-۳-۷-۸ آلایش ZnO با فلزات واسطه ۳۶
۲-۳-۸ اثر بارستین- ماس ۳۷
۲-۴ خواص نوری ۳۸
۲-۵ روش‌های رشد نانوساختارهای ZnO ۴۲
۲-۵-۱ رسوب بخار شیمیایی ۴۲
۲-۵-۲ برآراستی پرتو مولکولی ۴۴
۲-۵-۳ روش محلول شیمیایی ۴۵
۲-۵-۴ انتقال فاز بخار ۴۵
۲-۶ کاربردها ۴۸
فصل سوم: رشد نانوسیم‌های ZnO و شرح دستگاه‌های آنالیز ۵۰
۳-۱ مقدمه ۵۱
۳-۲ رشد نانوساختارهای ZnO خالص و آلایش یافته ۵۱
۳-۲-۱ سیستم و ساز و کار استفاده شده برای رشد نمونه‌ها ۵۱
۳-۲-۲ کالیبره کردن کوره ۵۴
۳-۲-۳ آماده سازی زیرلایه ۵۵
۳-۲-۴ آماده سازی پیش‌ماده‌ها ۵۶
۳-۲-۴-۱ نانوساختارهای خالص ۵۶

۳-۲-۴-۲ نانوساختارهای آلاییده شده به فلوئور ۵۷
۳-۳ روش‌های تحلیل نمونه‌های تولید شده ۵۹
۳-۳-۱ پراش اشعه‌ی ایکس ۵۹
۳-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۲
۳-۳-۳ فوتولومینسانس ۶۴
فصل چهارم: بحث و نتایج ۷۰
۴-۱ مقدمه ۷۱
۴-۲ رشد نانوسیم‌های ZnO خالص در دماهای متفاوت زیرلایه تحت فلوی ۵۰sccm گاز نیتروژن ۷۲
۴-۲-۱ نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر روی زیرلایه‌ی Si واقع در دمای ۴۰۰-۴۵۰°C ۷۲
۴-۲-۲ نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر روی زیرلایه‌ی Si واقع در دمای ۴۵۰-۵۰۰°C ۷۵
۴-۲-۳ نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر روی زیرلایه‌ی Si واقع در دمای ۵۰۰-۵۵۰°C ۷۸
۴-۲-۴ مقایسه‌ی نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده در دماهای متفاوت زیرلایه و فلوی ۵۰sccm . ۸۱
۴-۳ رشد نانوسیم‌های ZnO خالص در دماهای متفاوت زیرلایه تحت فلوی ۶۰sccm گاز نیتروژن ۸۳
۴-۴ رشد نانوسیم‌های آلاییده شده به فلوئور در حالت مخلوط نمودن NaF و پیش‌ماده ۸۷
۴-۵ رشد نانوسیم‌های ZnO آلاییده شده به فلوئور در حالت عدم مخلوط NaF و پیش‌ماده ۹۳
۴-۵-۱ رشد نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۵ ..... ۹۳
۴-۵-۲ رشد نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۰ ..... ۹۵
۴-۵-۳ رشد نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵ ..... ۹۷
۴-۵-۴ مقایسه‌ی رشد نانوسیم‌های ZnO خالص و آلاییده شده به فلوئور در حالت عدم مخلوط NaF و پیش‌ماده ۱۰۰
۴-۶ نتایج طیف‌سنجی PL ۱۰۳
۴-۷ نتیجه‌گیری ۱۰۶
۴-۸ پیشنهادها ۱۰۷

فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱: نوشتن حروف I-B-M با تک اتم‌ها ۵

شکل ۱-۲: دسته‌بندی مواد و چگالی حالت‌های آن‌ها بر حسب انرژی ۷

شکل ۲-۱: الف) گاف غیر مستقیم نیم‌رسانا ب) گاف مستقیم نیم‌رسانا. ۱۳

شکل ۲-۲: تصویر تک الکترونی وقتی که الکترون با جذب فوتون به نوار رسانش می‌رود و حفره در نوار ظرفیت باقی می‌ماند ۱۴

شکل ۲-۳: نحوه‌ی مقید بودن اکسایتون در بلور الف) اکسایتون فرنکل ب) اکسایتون وانیر ۱۵

شکل ۲-۴: ساختار بلوری ZnO الف) ورتسایت (B4) ب) مکعبی بلند روی (B3) ج) مکعبی نمک سنگی (B1). ۱۹

شکل ۲-۵: نمای شماتیک از ساختار ورتسایت ZnO با ثابت شبکه **A** در صفحه‌ی اصلی و **C** در جهت اصلی، پارامتر **U** طول پیوند یا نزدیک‌ترین همسایه تقسیم بر C، $\boldsymbol{\alpha}$ و $\boldsymbol{\beta}$ زاویه‌های پیوند و B_1'، B_2' و B_3' فاصله‌ی دومین همسایه‌های نزدیک هستند ۲۰

شکل ۲-۶: چگونگی نظم اتم‌ها و چرخش صفحات تنگ‌پکیده در ساختار ورتسایت و بلند روی ۲۱

شکل ۲-۷: ساختار نواری حالت کپه‌ای فاز ورتسایت ZnO با روش الف) SIC-PP ب) LDA ۲۸

شکل ۲-۸: نمایش شماتیک جداشدگی نوار ظرفیت ZnO به سه حالت زیر تراز A، B، C در ۴٫۲ K در اثر اندر کنش بلور- میدان و اسپین- مدار ۲۹

شکل ۲-۹: تشکیل ترازهای فرعی در ناحیه‌ی ممنوعه. ۳۰

شکل ۲-۱۰: جابه‌جایی استوکس ۳۱

شکل ۲-۱۱: اثر بارستین- ماس برای گاف نواری نیم‌رسانا الف) خالص ب) آلایش یافته ۳۸

شکل ۲-۱۲: نمودار طیف PL نانوساختار ZnO ۳۹

شکل ۲-۱۳: انواع نقص‌های بلوری (۱) بین‌نشینی اتم ناخالصی، (۲) دررفتگی لبه، (۳) بین‌نشینی اتم خودی، (۴) تهی‌جا، (۵) رسوب اتم‌های ناخالصی، (۶) جابجاشدگی ممتد ناشی از تهی‌جا، (۷) جابجاشدگی ممتد ناشی از بین‌نشینی، (۸) جانشین شدن اتم ناخالصی ۴۰

شکل ۲-۱۴: نمایی شماتیک از نشر نور مرئی ناشی از نقص‌های شبکه ZnO ۴۱

شکل ۲-۱۵: نمایی شماتیک از مراحل روش CVD ۴۳
شکل ۲-۱۶: شماتیک مراحل رشد نانوساختار ZnO در فرآیند VLS ۴۷
شکل ۳-۱: شماتیک سیستم تعبیه شده برای رشد نانوساختارهای ZnO..... ۵۳
شکل ۳-۲: کالیبره کوره برای دمای ^{o}C ۱۰۰۰، دما بر حسب فاصله از یک لبه‌ی کوره. ۵۴
شکل ۳-۳: الف) الگوی XRD سیلیکون و ب) کارت استاندارد آن..... ۵۵
شکل ۳-۴: الگوی XRD برای ZnO حجمی خریداری شده. ۵۷
شکل ۳-۵: مطابقت الگوی XRD نمونه اولیه ZnO با کارت استاندارد (JCDPDS No. 800074) ۵۷
شکل ۳-۶: نمای شماتیک از استقرار پیش‌ماده‌ها و زیرلایه درون لوله‌های کوارتز برای رشد نانوساختارهای ZnO الف) خالص و ب) آلاییده به فلوئور. ۵۸
شکل ۳-۷: تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده..... ۶۰
شکل ۳-۸: طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشیSEM ۶۲
شکل ۳-۹: فرآیند کلی PL برای نمونه خالص ۶۶
شکل ۳-۱۰: فرآیندهای بازترکیب تابشی: (۱) نوار به نوار، (۲) اکسایتون آزاد (FE)، (۳) اکسایتون مقید (BE)، (۴) نوار رسانش به پذیرند، (۵) دهنده به پذیرنده، (۶) دهنده به نوار ظرفیت و (۷) فرآیند بازترکیب ناخالصی در ترازهای عمیق..۶۷
شکل ۳-۱۱: طرحی از سطوح انرژی محاسبه شده نواقص در ZnO. V_{ZN}، V_{Zn}^{-} و V_{Zn}^{2-} به ترتیب معرف تهی‌جای روی ذاتی، باردار شده تکی و باردار دوتایی است. Zn_I^{O} و Zn_I به روی میان شبکه‌ای ذاتی، درحالی‌که Zn_I^{+} به روی میان شبکه‌ای باردار شده تکی اشاره می‌کند. V_O^{O} و V_O به تهی‌جای اکسیژن ذاتی در حالی که V_O^{+} به تهی‌جای اکسیژن باردار شده تکی اشاره می‌کند. O_Iمعرف یک اکسیژن میان شبکه‌ایست و$V_O\ Zn_I$ معرف ترکیبی از تهی‌جای اکسیژن و روی میان شبکه‌ای است..... ۶۸
شکل ۴-۱: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ^{o}C۴۵۰-۴۰۰ و فلوی sccm۵۰. ۷۳
شکل ۴-۲: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ^{o}C۴۵۰-۴۰۰ و فلوی sccm۵۰ با مقیاس µm۱. ..... ۷۴
شکل ۴-۳: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ^{o}C۴۵۰-۴۰۰ و فلوی

۵۰sccm با مقیاس ۲۰۰nm. ۷۵
شکل ۴-۴: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه Si واقع در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و ۵۰sccm. ۷۵
شکل ۴-۵: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۴۵۰–۵۰۰°C و فلوی ۵۰sccm. ۷۶
شکل ۴-۶: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه‌ی قرار داده شده در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۵۰sccm با مقیاس ۱µm. ۷۷
شکل ۴-۷: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه Si واقع در دمای ۴۵۰–۵۰۰°C و ۵۰sccm. ۷۷
شکل ۴-۸: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۵۰۰–۵۵۰°C و فلوی ۵۰sccm. ۷۸
شکل ۴-۹: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه‌ی قرار داده شده در دمای ۵۰۰–۵۵۰°C و فلوی ۵۰sccm با مقیاس ۲۰µm. ۷۹
شکل ۴-۱۰: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه‌ی قرار داده شده در دمای ۵۰۰–۵۵۰°C و فلوی ۵۰sccm با مقیاس ۲µm. ۸۰
شکل ۴-۱۱: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه با دمای ۵۰۰–۵۵۰°C و ۵۰sccm. ۸۰
شکل ۴-۱۲: الگوی XRD نانوسیم‌های خالص برای دماهای متفاوت زیرلایه و فلوی ۵۰sccm. ۸۱
شکل ۴-۱۳: تصویر SEM با مقیاس ۱µm نانوسیم‌های ZnO خالص تولید شده بر روی Si با فلوی ۵۰sccm و واقع در دمای الف) ۴۰۰–۴۵۰°C، ب) ۴۵۰–۵۰۰°C و ج) ۵۰۰–۵۵۰°C. ۸۲
شکل ۴-۱۴: الگوی XRD نانوسیم‌های خالص برای دماهای متفاوت زیرلایه و فلوی ۶۰sccm. ۸۴
شکل ۴-۱۵: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۶۰sccm با مقیاس ۱µm. ۸۴
شکل ۴-۱۶: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۴۵۰–۵۰۰°C و فلوی ۶۰sccm با مقیاس ۱µm. ۸۵

شکل ۴-۱۷: تصویر SEM نانوسیم‌های ZnO خالص رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۵۰۰–۵۵۰°C و فلوی ۶۰sccm با مقیاس ۲µm. ۸۶
شکل ۴-۱۸: الگوی XRD نانوسیم‌های آلایش یافته با نسبت‌های مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱:۶، ۱:۸، ۱:۱۰ و خالص رشد داده شده واقع در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۸۸
شکل ۴-۱۹: تصویر SEM با مقیاس ۱µm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی ۱:۶ (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۸۹
شکل ۴-۲۰: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری متوسط ذرات نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی ۱:۶ (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۸۹
شکل ۴-۲۱: تصویر SEM با مقیاس ۱µm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی ۱:۸ (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۹۰
شکل ۴-۲۲: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین سیم‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی ۱:۶ (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۹۱
شکل ۴-۲۳: تصویر SEM با مقیاس ۱µm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی ۱:۸ (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۹۱
شکل ۴-۲۴: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین سیم‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی ۱:۶ (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) وقتی که NaF پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب می‌شوند. ۹۲
شکل ۴-۲۵: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۵ در دمای ۴۰۰ – ۴۵۰°C زیرلایه و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF با پیش‌ماده مخلوط نشده است. ۹۳
شکل ۴-۲۶: تصویر SEM با مقیاس ۱µm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۵ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۴
شکل ۴-۲۷: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین سیم‌های تولید شده در دمای **۴۰۰–۴۵۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۵ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۵
شکل ۴-۲۸: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۰ در دمای ۴۰۰ – ۴۵۰°C

۴۰۰ زیرلایه و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF با پیش‌ماده مخلوط نشده است. ۹۵
شکل ۴-۲۹: تصویر SEM با مقیاس ۱μm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۵۰-۴۰۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۰ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۶
شکل ۴-۳۰: تصویر SEM با مقیاس ۲۰۰nm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۵۰-۴۰۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۰ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۶
شکل ۴-۳۱: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین سیم‌های تولید شده واقع در دمای **۴۵۰-۴۰۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۰ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۷
شکل ۴-۳۲: الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO آلاییده به فلوئور با نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵ در دمای $450^{o}C - 400^{o}C$ زیرلایه و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF با پیش‌ماده مخلوط نشده است. ۹۸
شکل ۴-۳۳: تصویر SEM با مقیاس ۱μm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۵۰-۴۰۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۸
شکل ۴-۳۴: تصویر SEM با مقیاس ۲۰۰nm نمونه‌های تولید شده در دمای **۴۵۰-۴۰۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۹
شکل ۴-۳۵: نمودار SPSS برای اندازه‌گیری قطر میانگین سیم‌های تولید شده در دمای **۴۵۰-۴۰۰°C** زیرلایه و فلوی ۵۰sccm برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵ وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم ترکیب نشده‌اند. ۹۹
شکل ۴-۳۶: مقایسه‌ی الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO خالص و آلایش یافته در دمای $450^{o}C - 400^{o}C$ و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم مخلوط نشده‌اند. ۱۰۰
شکل ۴-۳۷: مقایسه‌ی الگوهای XRD نانوسیم‌های ZnO خالص و آلایش یافته برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵. ..... ۱۰۱
شکل ۴-۳۸: مقدار جابه‌جایی قله‌های در الگوی XRD نانوسیم‌های ZnO آلایش یافته ((mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵) نسبت به نانوسیم‌های خالص. ۱۰۲
شکل ۴-۳۹: تصویر SEM با مقیاس ۲۰۰nm نانوسیم‌های ZnO الف) خالص ب) آلایش به فلوئور ((mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵). ۱۰۳

شکل ۴-۴۰: طیف PL نانوسیم‌های ZnO خالص و آلاییده به فلوئور رشد داده در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C زیرلایه و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها باهم مخلوط نشده‌اند. ۱۰۴

فهرست جداول

جدول ۲-۱: انرژی بستگی چند نیم‌رسانا ترکیبی ۱۵

جدول ۲-۲: پارامترهای اساسی ZnO ۱۷

جدول ۲-۳: خواص مکانیکی ZnO در ساختار ورتسایت در راستای محور c ۲۴

جدول ۲-۴: سطوح انرژی نقص‌های مختلف در شبکه‌ی ZnO ۴۱

جدول ۴-۱: ثابت‌های شبکه و اندازه ی ریزبلورک برای نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۵۰ sccm. ۷۳

جدول ۴-۲: ثابت‌های شبکه و اندازه ی ریزبلورک برای نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۵۰sccm. ۷۶

جدول ۴-۳: ثابت‌های شبکه و اندازه ی ریزبلورک برای نانوسیم‌های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه Si واقع در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۵۰sccm. ۷۹

جدول ۴-۴: ثابت‌های شبکه، اندازه‌ی ریزبلورک و اندازه‌ی قطر میانگین نانوسیم‌های ZnO برای دمای متفاوت زیرلایه و فلوی ۵۰sccm باشد. ۸۳

جدول ۴-۵: ثابت‌های شبکه و اندازه ی ریزبلورک برای نمونه‌های ZnO تولید شده در دمای متفاوت زیرلایه و فلوی ۶۰sccm باشد. ۸۶

جدول ۴-۶: اندازه ریزبلورک‌ها و ثابت‌های شبکه نانوسیم‌های ZnO خالص و آلایش یافته به فلوئور در دمای ۴۰۰–۴۵۰°C و فلوی ۵۰sccm وقتی که NaF و پیش‌ماده‌ها با هم مخلوط نشده‌اند. ۱۰۱

جدول ۴-۷: طول موج و انرژی گاف نواری نانوسیم‌های خالص و آلایش یافته. ۱۰۵

جدول ۴-۸: طول موج و انرژی قله‌های موجود در طیف PL نانوسیم‌های ZnO آلایش یافته به فلوئور برای نسبت مولی (mol_{ZnO}: mol_{NaF}) ۱: ۱۵. ..... ۱۰۵

فصل اول

کلیات

۱-۱ مقدمه‌ای بر فناوری نانو

به سختی می‌توان تعریف رسمی از فناوری نانو پیدا کرد و هر کسی تعریف خاصی از فناوری نانو دارد. نانو در یونان باستان و امروزه به‌صورت $۱۰^{-۹}$ تعریف می‌شود. این نشان می‌دهد فناوری نانو باید فناوری در مقیاس خیلی کوچک باشد. بر اساس تعریف مرکز فناوری نانو معتبر[1] (CRN)، فناوری نانو، مهندسی سیستم‌های کاربردی در مقیاس مولکولی است. این تعریف شامل مفاهیم و کاربرد است. بر اساس تعریف مجله‌ی اینترنتی نانوورک[2]، نانوساختارها یعنی طراحی، مشخصه‌یابی، تولید و کاربرد ساختارها، وسایل و سیستم‌ها با کنترل ساخت، اندازه و شکل در مقیاس نانومتر که ساختارها، وسایل و سیستم‌ها را حداقل با یک خصوصیت و توصیف جدید و بهتر تولید کند. مؤسسه‌ی فناوری ملی[3] (NNI) آمریکا فناوری نانو را فهمیدن و کنترل ماده در ابعاد بین ۱-۱۰۰nm جایی که هر پدیده کاربردی جدیدی خواهد داشت، تعریف می‌کند. مفهومی که در همه تعریف‌ها وجود دارد این است که فناوری نانو حوزه‌ای است که حداقل در یک بعد کوچک‌تر از ۱۰۰nm باشد. برای درک بهتر مقیاس نانو می‌توان به اندازه‌ی قطر موی انسان (۱۷۰۰۰-۱۸۱۰۰۰ nm) توجه کرد که ۱۰۰۰ مرتبه از فرآورده‌های در اندازه‌ی نانو ضخیم‌تر است [۲,۱].

۱-۲ تاریخچه فناوری نانو

اگرچه فناوری نانو را می‌توان در ۱۰۰ سال پیش یا حتی زمان‌های روم و زودتر از آن پیدا کرد ولی

[1] Centre for Responsible Nanotechnology
[2] Nanowerk
[3] National Nanotechnology Institut

نگرش بسیار جدیدی در علوم مختلف محسوب می‌شود. شیشه سازها بدون اینکه بدانند از فناوری نانو استفاده می‌کنند خواص تغییر رنگ فناوری نانو را برای تولید شاه‌کارهای خود به‌کار برده‌اند. فناوری نانو در حقیقت در سال ۱۹۵۹ وقتی که ریچارد فایمن[1] گفت: "آن پایین فضاهای خالی زیادی وجود دارد"، شروع شد. فایمن می‌خواست دایرةالمعارف بریتانیا را به‌طور کامل روی سر خودکار بنویسد. او می‌خواست این کار را با درست کردن تک اتم‌ها برای ایجاد کارخانه کوچکی که قادر خواهد بود هر چیز کوچکی روی سر یک سوزن بنویسد، انجام دهد. اگرچه فایمن هرگز فناوری نانو را در خلال سخنرانی به‌کار نبرد ولی بیشتر مردم این را شروع حوزه‌ی فناوری نانو می‌دانند.

هیچ آزمایشی در فناوری نانو تا قبل از سخنرانی فایمن انجام نشده بود و حتی تا سال‌ها بعد از آن نیز به‌دلیل عدم دسترسی به ابزار لازم نیز استفاده نشد. دانشمندان تا سال‌ها بعد قادر نبودند تک اتم‌ها را ببینند. در سال ۱۹۷۴ تانیگوچی[2] جمله‌ی " فناوری – نانو" برای اولین بار در مقاله‌ی خود درباره‌ی سازوکار یون– بیرون اندازی استفاده کرد. سپس در سال ۱۹۷۷ درکسلر[3] کار را در مؤسسه‌ی فناوری ماساچوست[4] (MIT) روی مفاهیم فناوری نانو مولکولی بدون به‌کار بردن در هیچ ابزار یا وسیله‌ای شروع کرد. گام بزرگ در سال ۱۹۸۱ با اختراع اولین میکروسکوپ تونلی روبشی[5] (STM) توسط گرد بینیگ[6] و هنریک روهر[1] برداشته شد که در سال ۱۹۸۶ برنده جایزه‌ی نوبل شدند. در سال ۱۹۸۱ اولین

[1] Richard Feynman
[2] Taniguchi
[3] Drexler
[4] Massachusetts Institute of Technology
[5] Scanning tunneling microscope
[6] Gerd Binnig

مقاله روی مهندسی سطوح اتمی دیده شد. در سال ۱۹۸۵ باکی‌بال‌ها[۲] کشف شدند. در سال ۱۹۸۶ اولین کتاب در زمینه فناوری نانو توسط درکسلر با عنوان " موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو " نوشته شد. میکروسکوپ نیروی اتمی[۳] (AFM) نیز در سال ۱۹۸۶ کشف شد. در سال ۱۹۸۷ اولین نشست دانشگاهی روی فناوری نانو در MIT برگزار شد و در سال ۱۹۸۸ درکسلر یک دوره‌ی ده هفته‌ای با عنوان " فناوری نانو و مهندسی اکتشاف" در استنفورد[۴] اولین کلاس‌های موضوع فناوری نانو را برگزار کرد. در سال ۱۹۸۹ حروف I-B-M با تک اتم‌ها مطابق شکل ۱-۱ نوشته شد. در سال ۱۹۹۰ اولین مجله به نام فناوری نانو پدیدار شد. در سال ۱۹۹۱ نانو لوله‌های کربنی توسط سامیو ایجیما[۵] ساخته شد. درکسلر واژه‌ی فناوری نانو را به شکل عمیق‌تری در رساله دکتری خود مورد بررسی قرار داده و در سال ۱۹۹۲ آن را در کتابی تحت عنوان "نانو سیستم‌ها: ماشین‌های مولکولی، چگونگی ساخت و محاسبات آن‌ها" توسعه داد. بعد از آن واقعاً فناوری نانو با اختراعات جدید و گام‌های بزرگ سال به سال پیشرفت کرد [۴,۳,۱].

[1] Heinrich Roher
[2] buckyball
[3] Atomic force microscope
[4] Stanford
[5] Sumio Iijima