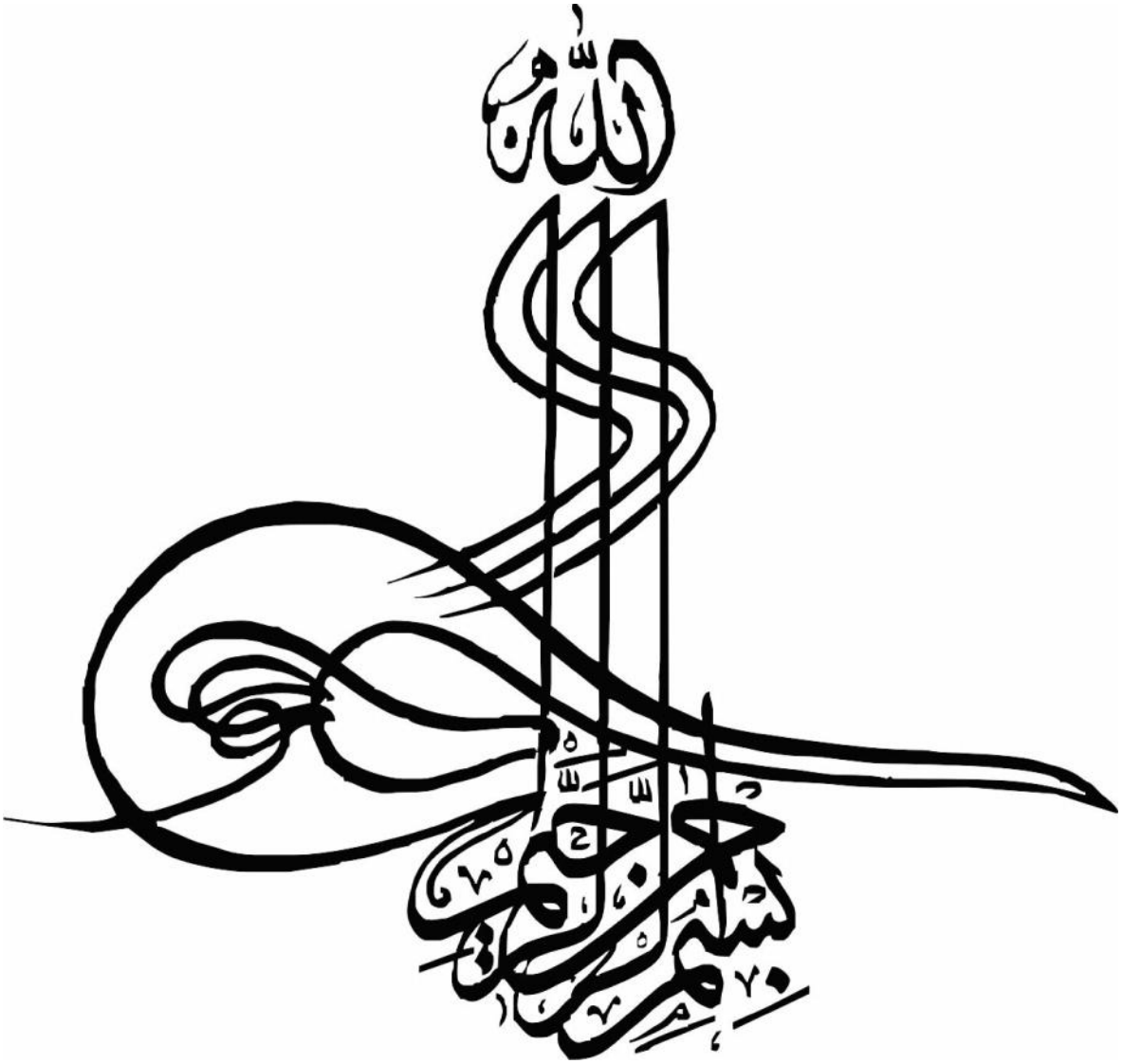
الله
بسم الله الرحمن الرحيم

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

نقایص ساختاری نانولایه‌های اکسید روی رشد داده شده به روش تبخیر حرارتی شیمیایی (CVD)

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک گرایش حالت جامد

نگارش

وحید واحدی

اساتید راهنما

دکتر محمد رضا خانلری

دکتر علی ریحانی

بهمن ماه ۱۳۹۰

تقدیم به **پدر و مادر** عزیزم،

آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر،

توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند،

سرو وجودشان، همیشه سرسبز و استوار باد.

چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید روی از طریق دو روشِ اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn و تبخیر حرارتی شیمیایی به طور موفقیت آمیزی رشد داده شدند. در روش اول، ابتدا با استفاده از تکنیک تبخیر در خلاء، لایه‌های نازک Zn با ضخامت‌های مختلف (۸۰nm تا ۱ میکرومتر) بر روی زیر لایه شیشه لایه نشانی گردیدند. جهت رشد لایه‌های نازک و نانوسیم‌های اکسید روی، فیلم‌های Zn لایه نشانی شده در بازه دمایی ۴۵۰°C تا ۶۵۰°C در مدت زمان‌های متفاوت در محیط هوا توسط یک کوره الکتریکی افقی اکسید شدند. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید و نتایج نشان داد که با افزایش دمای اکسیداسیون، ابعاد نانوسیم‌های اکسید روی افزایش می‌یابد و لایه نازک Zn اکسید شده در دمای ۶۰۰°C، دارای بیشترین میزان شکل‌گیری نانوسیم‌های اکسید روی می‌باشد. بررسی اثر ضخامت اولیه فیلم نازک Zn بر روی رشد نانوسیم‌ها نشان داد که با افزایش ضخامت، طول و قطر نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد و ضخامت ۵۰۰nm دارای بیشترین تراکم نانوسیم‌های اکسید روی است. همچنین با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون، طول نانوسیم‌ها به طرز چشم‌گیری افزایش یافت. نتایج حاصل از آنالیز XRD مشخص کرد که نانوساختارهای اکسید روی دارای ساختار ورتزایت با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) می‌باشند. طیف فتولومینسانس نانوساختارها به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها اندازه گیری شد و نتایج نشان داد که یک پیک قوی در ۳۷۷nm متناظر با نشر فرابنفش و یک پیک پهن در ۵۲۲nm متناظر با نشر سبز وجود دارد که نشان دهنده کیفیت کریستالی خوب و نقایص ساختاری کم نمونه‌ها می‌باشد. بررسی خواص اپتیکی با استفاده از طیف عبور همچنین نشان داد که گاف انرژی نانوساختارهای اکسید روی با افزایش ضخامت اولیه، کاهش می‌یابد.

در روش دوم، نانوساختارهای اکسید روی از طریق تکنیک تبخیر حرارتی شیمیایی (TCVD) با استفاده از پودر Zn به عنوان ماده چشمه بر روی زیرلایه کوارتز در دمای ۹۵۰°C رشد داده شدند. نتایج نشان داد که ساختارهای تشکیل شده در محیط هوا به صورت ذرات و در محیط اکسیژن به صورت نانومیله‌های هرمی هگزاگونال می‌باشند. طیف پراش اشعه ایکس نشان داد که هر دو نمونه دارای ساختار کریستالی هگزاگونال ورتزایت می‌باشند. در طیف فتولومینسانس نانومیله‌های هرمی یک پیک قوی مربوط به نشر فرابنفش مشاهده شد که نشان می‌دهد نانوساختارها دارای کیفیت کریستالی خوب و میزان نقایص ساختاری ناچیز می‌باشند. کیفیت و عناصر تشکیل دهنده نانومیله‌ها هرمی با استفاده از طیف FTIR تعیین گردید. پیک جذبی در اطراف $۵۱۰\ cm^{-۱}$ مربوط به باند جذبی Zn-O می‌باشد و مشخصه فاز هگزاگونال ورتزایت اکسید روی خالص است.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، اکسیداسیون حرارتی، تبخیر حرارتی شیمیایی، نانوسیم، لایه‌نازک، نقایص ساختاری، خواص اپتیکی و ساختاری.

تقدیر و تشکر

حمد و ستایش بی پایان خدای را که بار دیگر به بنده حقیر خود توفیق طی مرحله‌ای دیگر در را رسیدن به مدارج علمی بالاتر را عنایت فرمود.

برخود لازم می دانم از خانواده عزیزم به ویژه **پدر و مادر** بزرگوارم که همواره در تمام مراحل زندگی مشوق و پشتیبانم بوده اند ، تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد ارجمند جناب آقای **دکتر محمد رضا خانلری** که راهنمایی پایان نامه اینجانب را بر عهده داشتند و در طول این پروژه همواره از تجربیات، دانش علمی و عملی ایشان برخوردار بوده‌ام، کمال تشکر و قدردانی را می نمایم.

از زحمات و راهنمایی های با ارزش و حکیمانه جناب آقای **دکتر علی ریحانی** که راهنمایی پایان نامه اینجانب را بر عهده داشتند نهایت تشکر و قدردانی را دارم. ایشان علاوه بر استاد راهنما، الگوی پشتکار، انگیزه و اخلاق برای اینجانب بوده‌اند.

از جناب آقای **دکتر مجید مجتهد زاده** به عنوان داور خارج، جناب آقای **دکتر بابک محمد حسینی** به عنوان داور داخل و همچنین جناب آقای **دکتر محمد اخوی زادگان** به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی که قبول زحمت نمودند و پایان نامه اینجانب را مطالعه فرمودند، کمال تشکر را دارم.

از **جناب آقای دکتر نوزاد**، ریاست محترم پژوهشکده مواد سازمان انرژی اتمی ایران و پرسنل محترم آن پژوهشکده به جهت حمایت هایی که از این پروژه انجام دادند، کمال تشکر و قدردانی را می نمایم.

از سر کار خانم **سیده زهرا مرتضوی** به جهت راهنمایی ها، حمایت‌ها و ایجاد انگیزه مثبت در طی مدت انجام این پروژه سپاسگزارم.

از سرکار خانم **نسیم حسین خانی** به دلیل کمک های شایانی که در پیشبرد این پروژه داشتند و همچنین ویرایش و تایپ بخش هایی از این پایان نامه نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

عنوان **صفحه**

مقدمه..... ۱

فصل اول: روشهای رشد لایه نازک و نانوساختارهای اکسید روی

۱-۱- لایه نازک..... ۳
۱-۱-۱- فرآیند رشد لایه نازک..... ۳
۱-۲- نانو ساختار..... ۵
۱-۲-۱- نانومیله و نانو سیم..... ۶
۱-۲-۲- نانو تسمه..... ۷
۱-۲-۳- نانو فنر و نانو حلقه..... ۸
۱-۲-۴- نانوسیم‌های تک بلوری متخلخل..... ۹
۱-۲-۵- نانوقفسه..... ۱۰
۱-۳- مکانیزم‌های رشد..... ۱۰
۱-۳-۱- مکانیزم بخار- مایع- جامد (VLS)..... ۱۱
۱-۳-۲- مکانیزم بخار- جامد (VS)..... ۱۲
۱-۴- روش های رشد لایه نازک و نانوساختار اکسید روی..... ۱۳
۱-۴-۱- روش انباشت فیزیکی بخار..... ۱۳
۱-۴-۱-۱- روش‌های تبخیر..... ۱۵
۱-۴-۱-۲- زیرلایه‌ها و خواص آن‌ها..... ۱۶
۱-۴-۲- روش کندوپاش (اسپاترینگ) ۱۷
۱-۴-۳- روش سل- ژل..... ۱۸
۱-۴-۴- پوشش دهی به روش پالس لیزری..... ۱۸
۱-۴-۵- روش رسوب شیمیایی بخار..... ۱۹
۱-۴-۵-۱- انواع فرآیندهای رسوب شیمیایی بخار..... ۲۰
۱-۴-۵-۲- فرآیند رسوب شیمیایی بخار در حالت پایه..... ۲۱
۱-۴-۵-۳- کاربردها و معایب فرآیند رسوب شیمیایی بخار..... ۲۳
۱-۴-۵-۴- رسوب شیمیایی بخار در فشار کم و رسوب شیمیایی بخار در خلاء بسیار بالا..... ۲۴
۱-۴-۵-۵- رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما..... ۲۴
۱-۴-۵-۶- رسوب شیمیایی بخار با ایروسل..... ۲۵
۱-۴-۵-۷- رسوب شیمیایی بخار با تزریق مستقیم مایع..... ۲۵
۱-۴-۵-۸- رسوب شیمیایی بخار فلز- آلی..... ۲۵
۱-۴-۵-۹- تبخیر حرارتی شیمیایی با استفاده از پودر..... ۲۷

فصل دوم: تکنیک‌های آنالیز مواد و طیف‌سنجی

۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی ۳۱
۲-۱-۱- شرح دستگاه ۳۱
۲-۱-۱-۱- تفنگ الکترونی ۳۲
۲-۱-۱-۲- محفظه نمونه ۳۳
۲-۱-۲- ابعاد نمونه و آماده سازی ۳۳
۲-۱-۳- کاربردهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ۳۳
۲-۲- طیف سنجی تفکیک انرژی ۳۴
۲-۳- الگوی پراش پرتو ایکس ۳۵
۲-۳-۱- اجزای دستگاه پراش پرتو ایکس ۳۶
۲-۳-۲- شناسایی مواد به کمک پراش پرتو ایکس ۳۷
۲-۳-۳- تعیین اندازه ذرات ۳۸
۲-۳-۴- تعیین ثابت شبکه ۳۹
۲-۳-۵- اندازه‌گیری تنش باقیمانده در نمونه ۳۹
۲-۳-۶- کاربردهای پراش پرتو ایکس ۳۹
۲-۴- طیف فتولومینسانس ۴۰
۲-۴-۱- اجزای دستگاه فتولومینسانس ۴۲
۲-۵- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ۴۵
۲-۵-۱- تئوری ۴۵
۲-۵-۲- تجزیه کیفی ۴۶
۲-۵-۳- کاربردها ۴۷
۲-۶- طیف سنجی جذبی UV-Vis ۴۷

فصل سوم: اکسید روی: خواص، کاربردها و مروری بر منابع آن

۳-۱- اکسید روی ۴۹
۳-۱-۱- ساختار بلوری و پارامترهای شبکه ۴۹
۳-۱-۲- پارامترهای فیزیکی اساسی اکسید روی ۵۲
۳-۱-۳- خواص الکتریکی اکسید روی ۵۳
۳-۱-۴- خواص گرمایی اکسید روی ۵۳
۳-۱-۴-۱- ضریب انبساط گرمایی ۵۳
۳-۱-۴-۲- هدایت گرمایی ۵۴
۳-۱-۴-۳- گرمای ویژه ۵۴

۳-۱-۵- گاف نواری انرژی..... ۵۵
۳-۱-۶- خاصیت پیزوالکتریسیته اکسید روی..... ۵۷
۳-۲- نقایص ساختاری اکسید روی..... ۵۸
۳-۲-۱- چارچوب تئوری..... ۶۰
۳-۲-۲- ارزیابی میزان نقایص ساختاری در اکسید روی از طریق بررسی طیف فتولومینسانس..... ۶۱
۳-۲-۳- آلاییدن نانوساختارهای اکسید روی..... ۶۲
۳-۳- کاربردهای اکسید روی در تکنولوژی، صنعت و نظامی..... ۶۳
۳-۳-۱- ترانزیستورهای اثر میدان..... ۶۳
۳-۳-۲- نانو تیرک..... ۶۵
۳-۳-۳- حسگری گاز..... ۶۵
۳-۳-۳-۱- نانوساختارهای اکسید روی به عنوان ذخیره کننده و حسگر گاز هیدروژن..... ۶۶
۳-۳-۴- سلول‌های خورشیدی..... ۶۸
۳-۴- مروری بر تحقیقات انجام شده بر روی نانوساختارهای اکسید روی..... ۶۹
۳-۴-۱- مورفولوژی سطح نمونه‌ها..... ۶۹
۳-۴-۲- الگوی پراش اشعه ایکس..... ۷۳
۳-۴-۳- طیف عبور و گاف انرژی..... ۷۶

فصل چهارم: رشد نانوساختارهای اکسید روی از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn

۴-۱- رشد نانو لایه و نانوسیم‌های اکسید روی از طریق تکنیک اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn..... ۸۰
۴-۱-۱- ابزارها و دستگاه‌های آزمایش..... ۸۱
۴-۱-۱-۱- دستگاه لایه نشانی تبخیر در خلاء..... ۸۱
۴-۱-۱-۲- کوره الکتریکی..... ۸۲
۴-۱-۲- آماده سازی زیرلایه‌ها..... ۸۲
۴-۱-۳- لایه نشانی فیلم های نازک Zn فلزی از طریق تکنیک تبخیر در خلاء..... ۸۳
۴-۱-۴- فرآیند اکسیداسیون لایه‌های نازک Zn جهت دستیابی به نانو ساختارهای اکسید روی..... ۸۳
۴-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها..... ۸۵
۴-۳- نتایج و بحث..... ۸۵
۴-۳-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه‌های نازک Zn فلزی..... ۸۵
۴-۳-۲- طیف پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک Zn فلزی لایه نشانی شده در خلاء..... ۸۶
۴-۳-۳- طیف تفکیک انرژی (EDX) نانوساختارهای اکسید روی..... ۸۷
۴-۳-۴- اثر دمای فرآیند اکسیداسیون بر روی رشد نانو سیم‌های اکسید روی..... ۸۸
۴-۳-۴-۱- مورفولوژی سطح نمونه‌ها..... ۸۸
۴-۳-۴-۲- بررسی خواص ساختاری و طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها..... ۹۰

۴-۳-۵- اثر ضخامت اولیه لایه‌های نازک Zn فلزی بر روی رشد نانوسیم‌های اکسید روی..... ۹۴
۴-۳-۵-۱- مورفولوژی سطح نمونه‌ها..... ۹۴
۴-۳-۵-۲- بررسی خواص ساختاری و طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها..... ۹۷
۴-۳-۶- مکانیسم رشد نانوساختارهای اکسید روی..... ۱۰۱
۴-۳-۷- اثر مدت زمان فرآیند اکسیداسیون بر روی رشد نانو ساختارهای اکسید روی..... ۱۰۲
۴-۳-۷-۱- مورفولوژی سطح نمونه‌ها..... ۱۰۲
۴-۳-۷-۲- بررسی خواص ساختاری و طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها..... ۱۰۳
۴-۳-۸- طیف فتولومینسانس و بررسی نقایص ساختاری در نمونه‌ها..... ۱۰۵
۴-۳-۹- بررسی اثر ضخامت اولیه لایه‌های نازک Zn بر روی طیف عبور و گاف انرژی نانوساختارهای اکسید روی..... ۱۰۶

فصل پنجم: رشد نانوساختارهای اکسید روی از طریق تکنیک تبخیر حرارتی شیمیایی

۵-۱- روش آزمایش..... ۱۰۹
۵-۱-۱- سیستم تعبیه شده جهت فرآیند تبخیر حرارتی شیمیایی..... ۱۰۹
۵-۱-۲- آماده سازی زیرلایه‌ها..... ۱۱۰
۵-۱-۳- فرآیند رشد نانوساختارها..... ۱۱۰
۵-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها..... ۱۱۲
۵-۳- نتایج و بحث..... ۱۱۲
۵-۳-۱- مورفولوژی سطح نانوساختارهای اکسید روی..... ۱۱۲
۵-۳-۲- مکانیزم رشد..... ۱۱۴
۵-۳-۳- طیف پراش اشعه ایکس نانوساختارهای اکسید روی..... ۱۱۵
۵-۳-۴- طیف فتولومینسانس نانومیله‌های رشد داده شده در محیط اکسیژن..... ۱۱۷
۵-۳-۵- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانومیله‌های اکسید روی رشد داده شده در محیط اکسیژن..... ۱۱۸

فصل ششم: نتایج و پیشنهادات

۶-۱- نتایج..... ۱۲۰
۶-۲- پیشنهادات..... ۱۲۳
منابع..... ۱۲۴

فهرست جدول‌ها: **صفحه**

جدول ۳-۱: پارامترهای فیزیکی اساسی اکسید روی..... ۵۲

جدول ۴-۱: مقادیر اندازه طول و قطر نانوسیم های اکسید روی در دماهای اکسیداسیون $450^{\circ}C$- $450^{\circ}C$ ۶۵۰ حاصل از آنالیز SEM..... ۹۰

جدول ۴-۲: مقادیر ثابت‌های شبکه نانوساختارهای اکسید روی در دماهای اکسیداسیون متفاوت..... ۹۳

جدول ۴-۳: مقادیر اندازه طول و قطر نانوسیم‌های اکسید روی تهیه شده از لایه‌های نازک Zn با ضخامت‌های متفاوت..... ۹۷

جدول ۴-۴: مقادیر ثابت‌های شبکه نانوساختارهای اکسید روی با ضخامت اولیه لایه نازک Zn متفاوت..... ۱۰۰

فهرست شکل‌ها: **صفحه**

شکل۱-۱: نانو میله‌های اکسید روی رشد داده شده با استفاده از طلا به عنوان کاتالیست..... ۷

شکل۱-۲: تصویر TEM نانو تسمه های رشد داده شده اکسید روی..... ۸

شکل۱-۳: (a) مدلی از یک نانو تسمه قطبی، (b) یک نانو حلقه، (c) یک نانو مارپیچ و (d) یک نانو فنر اکسید روی و فرآیند تشکیل آنها..... ۹

شکل۱-۴: تصاویر نانو قفسه های رشد داده شده اکسید روی..... ۱۰

شکل ۱-۵: شماتیک مکانیزم رشد VLS را برای نانوسیم‌های اکسید روی..... ۱۲

شکل ۱-۶: انواع مختلف چشمه‌های تبخیری که از طریق مقاومت گرم می‌شوند..... ۱۶

شکل ۱-۷: شماتیک فرآیند پوشش‌دهی به روش انباشت فیزیکی بخار..... ۱۶

شکل ۱-۸: شماتیک فرآیند لایه نشانی به روش اسپاترینگ..... ۱۸

شکل ۱-۹: طرحی از یک سیستم پوشش دهی توسط پالس لیزر..... ۱۹

شکل۱-۱۰: شماتیک یک سیستم رسوب شیمیایی بخار فلز- آلی(MOCVD)..... ۲۷

شکل۱-۱۱: شماتیک دستگاه آزمایشگاهی رشد نانوساختار..... ۲۸

شکل ۱-۱۲: شماتیک سیستم تبخیر گرمایی شیمیایی با استفاده از کوره سه منطقه‌ای..... ۲۹

شکل ۱-۱۳: تصویر شماتیک سیستم تبخیر حرارتی شیمیایی با تزریق کننده گاز دو مرحله‌ای..... ۲۹

شکل ۱-۱۴: سیستم تبخیر حرارتی شیمیایی دو لوله‌ای با لوله داخلی یک سر بسته..... ۳۰

شکل۲-۱: طرح اجزای تشکیل دهنده یک میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۲

شکل ۲-۲: پراش پرتو ایکس توسط یک بلور..... ۳۶

شکل ۲-۳: شماتیک اجزای تشکیل دهنده دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۳۷

شکل ۲-۴: پهنای پیک در نصف ارتفاع..... ۳۸

شکل ۲-۵: اجزای اصلی دستگاه اندازه‌گیری طیف فتولومینسانس..... ۴۳

شکل ۲-۶: نمودار ساده یک طیف سنج نور مادون قرمز..... ۴۷

شکل ۳-۱: ساختار هگزاگونال ورتزایت اکسید روی..... ۵۰

شکل ۳-۲: ساختار نمک طعام (سمت چپ) و زینک بلاند (سمت راست) اکسید روی..... ۵۱

شکل ۳-۳: نمودار ضریب انبساط گرمایی اکسید روی ($\sim_{th}$) به عنوان تابعی از دما..... ۵۴

شکل ۳-۴: اطلاعات گرمای ویژه اکسید روی خالص (توده) و وریستور اکسید روی اندازه‌گیری شده در محدوده ۱/۷ تا ۲۵ درجه کلوین..... ۵۵

شکل ۳-۵: ساختار نواری LDA نمونه توده اکسید روی ورتزایت با استفاده از روش SIC-PP..... ۵۶

شکل ۳-۶: شماتیک نمودار نشان دهنده میدان- بلوری و تقسیم بندی اسپین مدار نوار ظرفیت اکسید روی به ۳ حالت زیر نوارهای A، B و C در ۴/۲K..... ۵۷

شکل۳-۷: بستگی فرکانسی ضریب پیزوالکتریک مربوط به حالت کپه‌ای و نانوتسمه اکسیدروی..... ۵۸

شکل ۳-۸: سطوح انرژی نقایص ذاتی در اکسید روی..... ۵۹

شکل ۳-۹: شیمی نقایص در اکسید روی..... ۶۰

شکل ۳-۱۰: طیف فتولومینسانس نانومیله‌های اکسید روی در دمای اتاق..... ۶۲

شکل ۳-۱۱: شماتیک ترانزیستور اثر میدان ساخته شده با استفاده از نانو سیم‌های اکسید روی..... ۶۴

شکل ۳-۱۲: منحنی مشخصه ترانزیستورهای اثر میدان..... ۶۵

شکل ۳-۱۳: مراحل پنج‌گانه مکانیسم حسگری (سنجش) گاز..... ۶۷

شکل ۳-۱۴ : شماتیکی از سلول خورشیدی پلیمری مبتنی بر اکسید روی نانو ساختار..... ۶۹

شکل ۳-۱۵: تصاویر SEM نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته بر روی زیرلایه سلیسیوم..... ۷۰

شکل ۳-۱۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ساختارهای اکسید روی. (a) نانوسیم‌های رشد یافته بر روی زیر لایه Si(۱۰۰) و (b) نانوسیم‌های رشدیافته بر روی زیر لایه شیشه..... ۷۱

شکل ۳-۱۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم‌های نازک اکسید روی با درصدهای متفاوت ترکیب گاز اکسیژن و آرگون: (a) ۱/۶٪ اکسیژن و ۹۸/۴٪ آرگون، (b) ۲٪ اکسیژن و ۹۸٪ آرگون، (c) ۴٪ اکسیژن و ۹۶٪ آرگون، (d) ۶٪ اکسیژن و ۹۴٪ آرگون، (e) ۸٪ اکسیژن و ۹۲٪ آرگون، (f) ۱۰٪ اکسیژن و ۹۰٪ آرگون..... ۷۲

شکل ۳-۱۸: طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های رشد یافته بر روی زیر لایه سیلیکون..... ۷۳

شکل ۳-۱۹: الگوی پراش اشعه ایکس (a) نانو سیم‌های اکسید روی رشد داده شده بر روی Si(100) در دمای ۴۵۰˚C، (b) نانو پرها بر روی زیرلایه شیشه در ۴۵۰˚C، (c) نانو میله‌ها بر روی Si(100) در دمای ۴۸۰˚C و (d) نانو میله‌ها بر روی شیشه در ۴۸۰˚C..... ۷۴

شکل ۳-۲۰: طرح پراش اشعه ایکس (a) فیلم نازک Zn، (b) بازپخت شده در ۵۰۰K، (c) بازپخت شده در ۵۷۳K، (d) بازپخت شده در ۶۳۳K..... ۷۵

شکل ۳-۲۱: طیف عبور فیلم‌های نازک اکسید روی در دماهای اکسیداسیون مختلف..... ۷۶

شکل ۳-۲۲: نمودار $(\sim h\vdash)^2$ برحسب $h\vdash$ جهت تعیین گاف انرژی فیلم‌های نازک اکسید روی..... ۷۷

شکل ۳-۲۳: طیف جذب اپتیکی فیلم نازک اکسید روی لایه نشانی شده با درصدهای متفاوت اکسیژن (a): ۱۰٪، (b): ۸٪، (c): ۶٪، (d): ۴٪، (e): ۲٪ و (f): ۱/۶٪..... ۷۸

شکل۳-۲۴: نمودار $(\sim h\vdash)^2$ برحسب $h\vdash$ برای فیلم‌های نازک اکسید روی رشد داده شده با درصدهای متفاوت اکسیژن..... ۷۹

شکل ۴-۱: تصویر دستگاه لایه نشانی تبخیر در خلاء..... ۸۳

شکل۴-۲: نمایی از سیستم اکسیداسیون و بوته مورد استفاده جهت رشد نانو ساختارهای اکسید روی..... ۸۴

شکل ۴-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه های نازک Zn فلزی (a) با بزرگنمایی ۱۵ هزار برابر، (b) با بزرگنمایی ۳۰ هزار برابر..... ۸۵

شکل۴-۴: طیف پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک Zn فلزی با ضخامت ۲۵۰ نانومتر..... ۸۷

شکل ۴-۵: طیف EDX نانوساختارهای اکسید روی رشد داده شده..... ۸۸

شکل ۴-۶: تصاویر SEM نانو سیم‌های اکسید روی رشد داده شده از طریق اکسیداسیون گرمایی فیلم نازک Zn در دماهای (a) ۴۵۰˚C، (b) ۵۰۰˚C، (c) ۵۵۰˚C، (d) ۶۰۰˚C، (e) ۶۰۰˚C با بزرگ نمایی بیشتر و (f) ۶۵۰˚C..... ۸۹

شکل ۴-۷: طیف پراش اشعه ایکس نانو سیم‌های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه نازک Zn در دماهای (a) ۴۵۰ ˚C، (b) ۵۰۰ ˚C و (c) ۵۵۰ ˚C..... ۹۱

شکل ۴-۸: طیف پراش اشعه ایکس نانو سیم‌های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه نازک Zn در دماهای (a) ۶۰۰˚C و (b) ۶۵۰˚C..... ۹۲

شکل ۴-۹: مقادیر اندازه دانه بدست آمده نمونه‌ها از تحلیل طیف پراش اشعه x در دماهای ۵۰۰˚C تا ۶۵۰˚C ۹۳

شکل ۴-۱۰: تصاویر SEM نانو ساختارهای اکسید روی تهیه شده از اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn با ضخامت (a) ۸۰nm، (b) ۱۲۵nm، (c) و (d) ۲۵۰nm با بزرگنمایی‌های متفاوت در دمای ۶۰۰ ˚C..... ۹۵

شکل ۴-۱۱: تصاویر SEM نانو سیم‌های اکسید روی تهیه شده از اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn با ضخامت (a) و (b) ۵۰۰nm با بزرگنمایی های متفاوت، (c) و (d) ۱ میکرون با بزرگنمایی‌های متفاوت در دمای

$600^{\circ}C$ ۹۶

شکل ۴-۱۲: طیف پراش اشعه x نانو ساختارهای اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه های (a): ۸۰ نانومتر، (b): ۱۲۵ نانومتر و (c): ۲۵۰ نانومتری Zn در دمای $600^{0}C$ ۹۸

شکل ۴-۱۳: طیف پراش اشعه x نانو سیم‌های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه‌های (a): ۵۰۰ نانومتر، (b): ۱ میکرون Zn در دمای $600^{0}C$ ۹۹

شکل ۴-۱۴: اندازه دانه بدست آمده از تحلیل طیف پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های اکسید شده در ضخامت‌های مختلف ۱۰۰

شکل ۴-۱۵: مکانیسم رشد نانوساختارهای اکسید روی از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn ۱۰۱

شکل ۴-۱۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم نانوساختارهای اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه نازک Zn در مدت زمان ۳۰ دقیقه ۱۰۲

شکل ۴-۱۷: تصاویر SEM نانو ساختارهای اکسید روی تهیه شده از اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn با ضخامت ۶۰۰nm در مدت زمان (a) ۳۰ دقیقه و (b) ۳ساعت در دمای $600^{\circ}C$ ۱۰۳

شکل ۴-۱۸: طیف پراش اشعه ایکس نانوساختارهای اکسید روی رشد داده شده از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn به مدت (الف): ۳۰ دقیقه، (ب): ۳ساعت در محیط هوا ۱۰۴

شکل ۴-۱۹: طیف فتولومینسانس نانوسیم های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه نازک Zn با ضخامت (a) ۲۵۰nm و (b) ۵۰۰nm ۱۰۶

شکل ۴-۲۰: طیف عبور نانوسیم‌های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه‌های نازک Zn با ضخامت‌های (الف) ۱۲۵ نانومتر، (ب): ۲۵۰ نانومتر و (ج) ۵۰۰ نانومتر در دمای $600^{\circ}C$ ۱۰۷

شکل ۴-۲۱: گاف انرژی نانوسیم‌های اکسید روی بدست آمده از لایه های نازک Zn با ضخامت‌های (الف): ۱۲۵nmو (ب): ۲۵۰nm ۱۰۸

شکل ۴-۲۲: گاف انرژی نانوسیم‌های اکسید روی بدست آمده از لایه های نازک Zn با ضخامت ۵۰۰nm ۱۰۸

شکل ۵-۱: سیستم تعبیه شده جهت رشد نانوساختارهای اکسید روی توسط تکنیک تبخیر حرارتی شیمیایی ۱۱۰

شکل ۵-۲: شماتیک سیستم رشد نانوساختارهای اکسید روی بر روی زیرلایه کوارتز ۱۱۱

شکل ۵-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ساختار ذره‌ای اکسید روی تهیه شده در محیط هوا با (a) مقیاس m» ۶، (b) مقیاس m» ۲ و (c) مقیاس m» ۱.....۱۱۳

شکل ۵-۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانو میله‌های هرمی هگزاگونال اکسید روی تهیه شده در محیط اکسیژن با (a) مقیاس m» ۵، (b) مقیاس m» ۳، (c) مقیاس m» ۲ و (d) مقیاس m» ۱.....۱۱۴

شکل ۵-۵: طیف پراش اشعه ایکس نانو ساختارهای اکسید روی رشد داده شده در (a) محیط هوا و (b) محیط اکسیژن.....۱۱۶

شکل ۵-۶: طیف فتولومینسانس (PL) نانومیله‌های هرمی اکسید روی رشد داده شده در محیط اکسیژن.....۱۱۸

شکل ۵-۷: طیف FTIR نانومیله‌های هرمی اکسید روی رشد داده شده در محیط اکسیژن.....۱۱۹

مقدمه

نانو مواد در واقع پلی بین عناصر و حالت کپه‌ای هستند. اصولاً نانوساختارها بر طبق ابعاد هندسی‌شان تعریف می‌شوند. یک تعریف محدود از نانوساختارها این است که آن‌ها ساختارهایی با حداقل دو بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر را شامل می‌شوند. یک تعریف جامع‌تر این است که این نوع ساختارها، یک بعد زیر ۱۰۰ نانومتر و دو بعد دیگر زیر میکرومتر دارند. با این تعریف لایه‌های بسیار نازک نیز نانوساختار به حساب می‌آیند. اندزه محدود این ساختارها، توزیع فضایی الکترون‌ها را محدود می‌کند و باعث ایجاد ترازهای انرژی گسسته می‌شود. این محدود شدن کوانتومی، کاربردهای زیادی را در حوزه‌های مختلفی به مانند نیم رساناها، اپتوالکترونیک، اپتیک غیرخطی و غیره میسر ساخته است. علاوه بر این ساختارهای هندسی به دست آمده در ابعاد نانو مثلاً نوک‌های تیز نانومتری، به موجب شکل و ریخت‌شناسی‌شان خواص جالبی از خودشان نشان می‌دهند. نانوساختارهای متنوعی تاکنون حاصل شده‌اند که می‌توان به نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانوتسمه‌ها و نانوقفسه‌ها اشاره نمود.

اکسید روی یک نیمرسانای ذاتی نوع n و جزء دسته اکسیدهای رسانای شفاف است که به دلیل خواص منحصر به فردش از جمله گاف نواری انرژی پهن و مستقیم (۳/۳۷ eV) و انرژی بستگی اکسایتونی بالا (۶۰ meV)، دارای کاربردهای فراوانی در صنعت، تکنولوژی، پزشکی و صنایع نظامی می‌باشد. لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید روی به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد و محدودیت‌های کوانتومی، کاربرد فراوانی در ساخت حسگرهای گازی، سلول‌های خورشیدی، دارو رسانی، ترانزیستورهای اثر میدان، الکترودهای رسانای شفاف و آشکارکننده‌های نور فرابنفش دارند.

تکنیک‌های مختلفی به مانند لایه نشانی لیزر پالسی، برآرایی پرتو مولکولی (MBE)، لایه نشانی بخار شیمیایی فلز-آلی، اسپاترینگ، سل– ژل و اسپری پیرولیزز برای رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید روی استفاده شده است. در این پژوهش دو روش نسبتاً ساده، مقرون به صرفه و البته کارآمدِ اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn و تبخیر حرارتی شیمیایی با استفاده از پودر Zn، جهت رشد نانولایه‌ها و نانوساختارهای اکسید روی به کار گرفته شده است.

در فصل اول، ابتدا به معرفی لایه‌های نازک و نانوساختارها می‌پردازیم و در ادامه، روش‌های رشد نانوساختارهای اکسید روی و مکانیزم رشد آن‌ها شرح داده می‌شود. سپس روش رشد انباشت شیمیایی بخار و تکنیک تبخیر حرارتی شیمیایی به عنوان یکی از زیر شاخه‌های آن، به تفصیل توضیح داده می‌شود.

در فصل دوم این پژوهش تکنیک‌های آنالیز مواد و طیف سنجی از جمله پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی تفکیک انرژی، فتولومینسانس و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل سوم این پژوهش به معرفی اکسید روی، خواص ساختاری، اپتیکی، گرمایی و مکانیکی آن و همچنین کاربردهای این ماده در صنعت و تکنولوژی اختصاص داده شده است. در ادامه این فصل نقایص ساختاری اکسید روی بحث شده و مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه، انجام شده است.

در فصل چهارم، کار تجربی صورت گرفته جهت رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید روی از طریق تکنیک اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn توضیح داده می‌شود و به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی و همچنین مکانیزم رشد نمونه‌ها پرداخته می‌شود.

در فصل پنجم این پژوهش، کار آزمایشگاهی و فرآیند رشد نانوساختارهای اکسید روی از طریق روش دوم که همان تبخیر حرارتی شیمیایی با استفاده از پودر Zn می‌باشد، توضیح داده می‌شود. نانوساختارهای رشد یافته از این روش نیز توسط سیستم‌های آنالیزی مورد بررسی قرار گرفته و مکانیزم رشد آن‌ها شرح داده می‌شود.

در فصل ششم نیز نتایج حاصل از این پژوهش و پیشنهاداتی برای فعالیت‌های آینده ارائه شده است.

فصل اول

روش‌های رشد لایه نازک و نانوساختارهای اکسید روی

۱- ۱- لایه نازک

زمانی یک جامد به شکل لایه نازک است که به صورت لایه‌ای با ضخامت کم بر روی یک زیر لایه از ابتدا به وسیله چگالش ذرات به صورت اتمی، مولکولی و یا یونی تشکیل شده باشد. این عمل ممکن است مستقیماً به وسیله یک فرآیند فیزیکی (تبخیر یا چگالش) و یا از طریق یک واکنش شیمیایی یا فیزیکی- شیمیایی صورت پذیرد. باید توجه داشت که فقط ضخامت کم این لایه ها نیست که خواص ویژه و منحصر به فردی به آن‌ها می‌دهد بلکه ریز ساختارهای آن‌ها که در طول تهیه لایه شکل می‌گیرد از اهمیت بیشتری برخوردار است. لایه‌هایی که مستقیماً با پاشیدن مواد و یا کشیدن مواد بر روی زیر لایه شکل می‌گیرد (صرف نظر از ضخامت آنها) یک لایه نازک به حساب نمی‌آید. بلکه لایه ضخیم نامیده می شود که خواص آنها با خواص لایه نازک همان ماده متفاوت است [۱].

خواص لایه نازک یک ماده همانند خواص همان ماده به شکل توده نیست زیرا در یک لایه نازک :

الف) ضخامت کم است.

ب) نسبت سطح به حجم آن خیلی زیاد است.

ج) دارای ساختار فیزیکی ویژه ای است که مستقیماً به فرآیند رشد لایه ها مربوط می شود.

هر فرآیند تشکیل لایه های نازک دارای سه مرحله است:

۱- تولید ذرات اتمی، مولکولی یا یونی مواد مربوطه؛

۲- انتقال این ذرات به سطح زیر لایه؛

۳- چگالش و تراکم بر روی زیر لایه برای تشکیل یک لایه جامد [۱].

۱-۱-۱- فرآیند رشد لایه نازک

تشکیل یک لایه نازک از طریق هسته سازی و فرآیندهای رشد صورت می‌گیرد. مراحل فرآیند رشد را می توان به صورت زیر بیان نمود: [۲]

۱- ذرات در برخورد با سطح زیر لایه سرعت خود را از دست داده و به طور فیزیکی جذب سطح می شوند (انرژی برخورد خیلی بالا نیست).