

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۹۷۸

# دانشگاه لیلال

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

(گرایش حالت جامد)

بررسی اثر شرایط سل روی خواص اپتیکی و مورفولوژیکی نانو فیلم های نازک

اکسید مس تهیه شده با روش سل-ژل

از:

سمیه سعادت نیاول

استاد راهنما:

دکتر فرهاد اسماعیلی قدسی

۱۳۸۹/۴/۲

جعفری  
دانشگاه  
متخصص  
شبکه



بهمن ۱۳۸۸

۱۴۱۴۶۷

تقدیم به

# روح پدرم

که مهرش بیدریغ بود و دلتنگیم برایش بی پایان

ای خدایی که به من جان داده ای، دلی سرشار از شکر به من عطا کن  
خدا را سپاس که مرا به راهی هدایت نمود که تجربه ای شیرین برایم در پی داشت و کسانی را در سر راهم قرار داد  
که سختی این راه را برایم آسان نمودند. سپاسگزارم از:  
خانواده عزیزم، به خاطر همه محبت‌ها، حمایت‌ها و تشویق‌هایشان.

استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر فرهاد اسمعیلی قدسی به خاطر راهنمایی‌های ارزشمندانه در طی انجام این  
پروژه.

استاد محترم جناب آقای دکتر صابر فرجامی شایسته داور این پایان‌نامه.

استاد محترم جناب آقای دکتر سید محمد روضاتی داور این پایان‌نامه.

استاد محترم جناب آقای دکتر حمید رحیم پور سلیمانی نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه.

استاد محترم جناب آقای دکتر علیرضا علی اکبر به خاطر راهنمایی‌های ارزشمندانه.

دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی ماده چگال خانم‌ها ساروی، برگ بیدی، کلاهی، معماریان، پیشدادیان،  
زارع نژاد، بازن، مرادی و آقایان پاکدل، راستگو، مظلوم، عبدالله زاده، گلشاهی، حسن زاده و دادر.

دوستان عزیزم در گروه‌های شیمی و بیو شیمی خانم‌ها گلعلی زاده، ولی پور، قاسمی، صادق زاده، شعبانی، نقدی  
و ترحمی.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

ز.....	چکیده فارسی .....
ژ.....	چکیده انگلیسی .....
۱.....	مقدمه .....

### فصل اول: نانومواد و کاربردهای آنها

۴.....	۱-۱- مقدمه ای بر نانوتکنولوژی .....
۴.....	۱-۱-۱- معرفی علم و فناوری نانو .....
۵.....	۱-۱-۲- دسته بندی نانو مواد و زمینه های مرتبط با آن .....
۷.....	۱-۱-۳- علل تغییر رفتار مواد در مقیاس نانومتری .....
۹.....	۱-۱-۴- جایگاه نانو مواد، مزایا و کاربردهای آنها .....
۱۰.....	۱-۱-۵- روش های کلی تولید نانو مواد .....
۱۱.....	۱-۲- پوشش ها، دسته بندی و روش های تهیه آنها .....
۱۱.....	۱-۲-۱- معرفی و تقسیم بندی پوشش ها .....
۱۲.....	۱-۲-۲- لایه نشانی و روش های آن .....
۱۲.....	۱-۳- پوشش های نانو ساختار و روش تهیه آنها .....
۱۳.....	۱-۲-۳-۱- انواع پوشش های نانو ساختار .....
۱۳.....	۱-۳-۳-۱- روش های تهیه پوشش های نانو ساختار .....
۱۴.....	۱-۳-۳-۲- روش رسوب پخار فیزیکی ( PVD ) .....
۱۴.....	۱-۲-۳-۳-۱- روش پاشش حرارتی .....
۱۴.....	۱-۳-۳-۳-۱- روش رسوب پخار شیمیایی( CVD ) .....
۱۵.....	۱-۴-۳-۳-۱- آبکاری .....

### فصل دوم: مفاهیم و کاربردهای روش سل-ژل

۱۸.....	۲-۱- فرایند سل-ژل .....
۱۹.....	۲-۲- مفاهیم سل-ژل .....
۲۱.....	۲-۳- فیزیک سل .....
۲۲.....	۲-۴- واکنش های شیمیایی سل-ژل .....
۲۲.....	۲-۴-۱- شیمی محلول های الکوکسید فلز .....
۲۳.....	۲-۴-۲- مکانیزم هیدرولیز و چگالش .....
۲۴.....	۲-۵- شیمی محلول های اکسید فلز .....
۲۴.....	۲-۵-۱- هیدرولیز .....
۲۶.....	۲-۵-۲- چگالش .....
۲۶.....	۲-۵-۳- الیشن .....
۲۷.....	۲-۵-۴- اکسیلیشن .....
۲۸.....	۲-۶- ژلاسیون .....

۳۰	۷-۲- ماندگی
۳۱	۸-۲- روش های لایه نشانی در فرایند سل- ژل
۳۱	۸-۲- روش لایه نشانی غوطه وری
۳۳	۸-۲- تشكیل فیلم
۳۴	۸-۲- خشک شدن
۳۵	۸-۲- لایه نشانی به روش چرخشی
۳۶	۹-۲- کاربردهای روش سل- ژل
۳۶	۹-۲- تهیه فیلم ها و پوشش ها
۳۶	۹-۲- مونولیت ها
۳۷	۹-۲- پودر ها و دانه ها
۳۷	۹-۲- فیبر ها
۳۷	۹-۲- کامپوزیت ها

### فصل سوم: روش های آنالیز فیلم های نازک

۳۹	۱-۳- مقدمه
۳۹	۲-۳- مشخصه یابی ساختاری
۴۱	۱-۲-۳- تعیین اندازه با معادله شرر
۴۱	۳-۳- میکروسکوپ رویی نیروی اتمی
۴۲	۱-۳-۳- حالت استاتیکی
۴۳	۱-۱-۳-۳- آشکار سازی موقعیت کانتی لیور
۴۴	۱-۲-۳-۳- حالت ارتفاع ثابت
۴۵	۱-۳-۳-۳- حالت نیروی ثابت
۴۵	۲-۳-۳- حالت دینامیکی
۴۶	۴-۳- میکروسکوپ الکترونی رویی
۴۷	۱-۴-۳- اساس کار در SEM
۴۸	۲-۴- ۳- کاربردهای عمدۀ میکروسکوپ های الکترونی رویی
۴۹	۵-۳- مشخصه یابی اپتیکی
۴۹	۳-۱-۵- طیف سنجی فوتولومینسانس

### فصل چهارم: بررسی خواص فیزیکی فیلم های نانو ساختار اکسید مس

۵۲	۴-۱- مواد نیمه رسانا
۵۲	۴-۲- گاف نواری
۵۲	۴-۲-۱- گاف نواری مستقیم
۵۳	۴-۲-۲- گاف نواری غیر مستقیم
۵۴	۴-۳- نانو ساختار های نیمه رسانا
۵۴	۴-۴- خواص اپتیکی نانو ساختار های نیمه رسانا
۵۵	۴-۵- اکسیتون ها
۵۷	۴-۶- ساختار کربستالی اکسید مس
۵۷	۴-۶-۱- $Cu_2O$

۵۷.....	CuO-۲-۶-۴
۵۸.....	Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub> -۳-۶-۴
۵۸.....	۴-۷- کاربرد های اکسید مس
۵۸.....	۴-۱-۷- اتصالات p-n
۵۸.....	۴-۲-۷- سیستم های فتوولتایی و سلول های خورشیدی
۵۹.....	۴-۳-۷- کاتالیست ها
۵۹.....	۴-۴-۷- سیستم های مغناطیسی
۵۹.....	۴-۵-۷- ابرساناهای دمای بالا
۵۹.....	۴-۶-۷- سنسور های گازی
۵۹.....	۴-۷-۷- سیستم های اپتیکی
۵۹.....	۴-۸- مروری بر مقالات

### فصل پنجم: تهیه و بررسی اثر شرایط سل روی خواص فیزیکی فیلم های نانو ساختار اکسید مس

۷۰.....	۱-۱- مقدمه
۷۰.....	۱-۲- ساخت لایه های نازک اکسید مس
۷۰.....	۱-۲-۱- آماده سازی سل اولیه
۷۱.....	۱-۲-۲- آماده سازی زیر لایه
۷۱.....	۱-۳-۲- لایه نشانی
۷۱.....	۱-۴-۲- خشک سازی
۷۲.....	۱-۵-۲- بازپخت
۷۲.....	۱-۳-۵- معرفی پارامتر های بررسی شده
۷۲.....	۱-۴-۵- تشریح آنالیز های انجام شده
۷۳.....	۱-۴-۵- روش بهینه سازی نامقید
۷۵.....	۱-۴-۵- روش تعیین گاف نواری فیلم ها
۷۵.....	۱-۵- بررسی اثر دمای بازپخت
۷۶.....	۱-۵-۵- اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری فیلم های نازک اکسید مس
۷۸.....	۱-۵-۵- اثر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس
۸۲.....	۱-۵-۵-۳- اثر دمای بازپخت بر خواص مورفولوژیکی فیلم های نازک اکسید مس
۸۵.....	۱-۶-۵- بررسی اثر دمای خشک سازی
۸۵.....	۱-۶-۵- اثر دمای خشک سازی بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس
۸۹.....	۱-۶-۵- اثر دمای خشک سازی بر خواص ساختاری فیلم های نازک اکسید مس
۸۹.....	۱-۶-۵-۳- اثر دمای خشک سازی بر خواص مورفولوژیکی فیلم های نازک اکسید مس
۹۱.....	۱-۷- بررسی اثر غلظت سل بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس
۹۶.....	۱-۸-۵- بررسی اثر pH سل
۹۶.....	۱-۸-۵-۱- اثر pH سل بر خواص مورفولوژیکی فیلم های نازک اکسید مس
۹۷.....	۱-۸-۵-۲- اثر pH سل بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس
۱۰۰.....	۱-۹-۵- بررسی اثر پلی اتیلن گلیکول بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس
۱۰۴.....	۱-۱۰-۵- بررسی اثر نوع پایدار ساز
۱۰۴.....	۱-۱۰-۵-۱- اثر نوع و نسبت پایدار ساز در زمان پایداری سل

۱۰۵-۲-۱۰-۵	- اثر نوع پایدار ساز بر خواص ساختاری فیلم های نازک اکسید مس	۱۰۶
۱۰۵-۳-۱۰-۵	- اثر نوع پایدار ساز بر خواص مورفولوژیکی فیلم های نازک اکسید مس	۱۰۸
۱۰۵-۴-۱۰-۵	- اثر نوع پایدار ساز بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس	۱۱۲
۱۰۵-۵-۱۰-۵	- اثر نوع پایدار ساز بر خواص نورتابی فیلم های نازک اکسید مس	۱۱۵
۱۰۵-۶-۱۰-۵	- اثر نوع پایدار ساز بر خواص الکتریکی فیلم های نازک اکسید مس	۱۱۷
۱۱۵-۱-۱۱-۵	- بررسی اثر افزایش آب بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس	۱۱۸
۱۲۵-۲-۱۲-۵	- بررسی اثر ماندگی سل بر خواص اپتیکی فیلم های نازک اکسید مس	۱۲۲
۱۲۵-۳-۱۳-۵	- نتایج	۱۲۵
۱۲۷-۴-۱۴-۵	- پیشنهادات	۱۲۷
۱۲۸-۵-۱۵-۵	- مراجع	۱۲۸

## فهرست شکل ها

عنوان

صفحه

	شکل(۱-۱): نمودار زمینه های علمی و کاربردی نانو
۵	
۸	شکل(۲-۱): افزایش فراینده اتم های سطحی با نانو کردن ذرات
۱۰	شکل(۱-۳): منحنی رشد نانو تکنولوژی
۱۵	شکل(۱-۴): تصویر شماتیکی از لایه نشانی به روش CVD
۱۹	شکل(۲-۱): رفتار پلیمریزاسیون سیلیکای آبی
۲۰	شکل(۲-۲): مسیر های مختلف تولید در روش سل-ژل
۲۱	شکل(۳-۲): ارتباط بین انرژی پتانسیل بین ذره ای و ساختار سوسپانسیون
۲۳	شکل(۴-۲): تشکیل پل بین دو الکوکسید
۲۳	شکل(۵-۲): مکانیزم هیدرولیز و چگالش الکوکسیدها (الکوکسیشن و اکسیلیشن)
۲۴	شکل(۶-۲): مکانیزم چگالش الکوکسیدها (الیشن)
۲۵	شکل(۷-۲): اثر بار و PH روی نوع لیگاند تشکیل شده
۲۶	شکل(۸-۲): واکنش الیشن
۲۷	شکل(۹-۲): واکنش اکسیلیشن وقتی که عدد همسایگی فلز غیر اشباع باشد
۲۷	شکل(۱۰-۲): واکنش اکسیلیشن وقتی عدد همسایگی فلز اشباع باشد
۲۹	شکل(۱۱-۲): تصویر SEM ساختار یک خوشه از ذرات در ژل
۲۹	شکل(۱۲-۲): تئوری نفوذ بر روی یک شبکه دو بعدی
۳۱	شکل(۱۳-۲): نمایش فرایند لایه نشانی به روش غوطه وری
۳۲	شکل(۱۴-۲): (a) نمایش روش غوطه وری در حالت پایا و همچنین مراحل شکل گرفتن ساختار فیلم در نتیجه تبخیر حلal. (b) نمایش جریان مایع در حین لایه نشانی
۳۵	شکل(۱۵-۲): نمایش نمادین لایه نشانی به روش چرخشی
۴۰	شکل(۱-۳): تصویری از طرح پراش اشعه ایکس برای تعداد محدودی از صفحات
۴۲	شکل(۲-۳): منحنی نیروی بین اتمی در برابر فاصله
۴۴	شکل(۳-۳): شماتیک اجزاء اپتیکی تعیین موقعیت کانتی لیور
۴۷	شکل(۴-۳): شکل نمادینی از اجزای اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۰	شکل(۳-۵): فرآیند آفرینش حالت الکترونی برانگیخته‌ی یگانه توسط جذب اپتیکی و گسل از طبق حالت یگانه‌ی $S_1$ (فلوئورسانس) یا حالت سه گانه‌ی $T$ (فسفورسانس)
۵۳	شکل(۴-۱): نمای گاف نواری مستقیم
۵۳	شکل(۴-۲): نمای گاف نواری غیر مستقیم
۵۵	شکل(۳-۴): نمایش گذارهای مختلف الکترونی در (a) یک نیمه رسانای بالکی و (b) یک ساختار کوانتمی
۵۶	شکل(۴-۴): (a) تصویر شماتیکی از سطوح انرژی اکسیتونی نسبت به نوار هدایت. (b) نمایش اکسیتون‌ها در حالت‌های اکسیتونی آزاد و مقید
۵۷	شکل(۴-۵): ساختار کریستالی $Cu_2O$
۵۸	شکل(۴-۶): ساختار کریستالی $Cu_2O$
۶۰	شکل(۷-۴): طرح XRD مربوط به فیلم‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیر لایه
۶۲	شکل(۸-۴): طرح XRD فیلم‌های $CuO$
۶۲	شکل(۹-۴): طیف رامان فیلم‌های نازک $CuO$

شکل(۱۰-۴): تصویر SEM فیلم های نازک CuO ..... ۶۳

شکل(۱۱-۴): طیف عبور و بازتاب اپتیکی فیلم های CuO انباشته شده بر زیرلايه کوارتز و تصویر داخل طرح XRD این فیلم ..... ۶۳

شکل(۱۲-۴): گاف نواری مستقیم فیلم های CuO ..... ۶۴

شکل(۱۳-۴): طرح XRD فیلم های انباشته شده در فشارهای مختلف اکسیژن: (a) ۰/۰۶۷ pa (b) ۰/۱۰۷ pa (c) ۰/۱۴۷ pa (d) ۰/۱۹۷ pa (e) ۰/۲۰۰ pa (f) ۰/۲۴۰ pa (g) ۰/۲۸۰ pa ..... ۶۴

شکل(۱۴-۴): تصاویر AFM فیلم های اکسید مس انباشته شده در فشارهای مختلف اکسیژن: (a) ۰/۱۴۷ pa (b) ۰/۲۰۰ pa (c) ۰/۲۴۰ pa (d) ۰/۲۸۰ pa (e) ۰/۲۸۰ pa ..... ۶۵

شکل(۱۵-۴): اثر فشار جزئی اکسیژن بر نوع و غلظت حامل های اکتریت در فیلم های نازک اکسید مس ..... ۶۵

شکل(۱۶-۴): واپستگی مقاومت الکتریکی و تحرک پذیری هال به فشار جزئی اکسیژن در فیلم های نازک اکسید مس ..... ۶۶

شکل(۱۷-۴): طیف عبور اپتیکی فیلمهای انباشته شده در فشارهای مختلف اکسیژن: (a) ۰/۰۶۷ pa (b) ۰/۱۰۷ pa (c) ۰/۱۴۷ pa (d) ۰/۱۹۷ pa (e) ۰/۲۰۰ pa (f) ۰/۲۴۰ pa (g) ۰/۲۸۰ pa ..... ۶۷

شکل(۱۸-۴): گاف نواری مستقیم فیلم های انباشته شده در فشارهای مختلف اکسیژن ..... ۶۷

شکل(۱۹-۴): تصاویر SEM (سمت راست) و AFM (سمت چپ) فیلم های نازک اکسید مس انباشته شده در فشار های ۰/۰۷۳ pa و ۰/۱۵ pa ..... ۶۸

شکل(۲۰-۴): الگوی پراش پرتو X فیلم های اکسید مس تهیه شده در دماهای بازیخت ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C ..... ۷۶

شکل(۲۱-۴): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای بازیخت ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C ..... ۷۹

شکل(۲۲-۴): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای بازیخت ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C ..... ۸۰

شکل(۲۳-۴): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای بازیخت ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C ..... ۸۰

شکل(۲۴-۴): نمودار گاف نواری اپتیکی فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای بازیخت ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C ..... ۸۱

شکل(۲۵-۴): تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای بازیخت ۳۰۰ و ۴۰۰°C ..... ۸۳

شکل(۲۶-۴): تصویر توزیع ارتفاع ذرات از سطح فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای بازیخت ۳۰۰ و ۴۰۰°C ..... ۸۴

شکل(۲۷-۴): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده در دماهای خشک سازی ۱۵۰، ۱۷۰ و ۲۰۰°C ..... ۸۶

شکل(۲۸-۴): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های CuO تهیه شده در دماهای خشک سازی ۱۵۰، ۱۷۰ و ۲۰۰°C ..... ۸۷

شکل(۲۹-۴): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های CuO تهیه شده در دماهای خشک سازی ۱۵۰، ۱۷۰ و ۲۰۰°C ..... ۸۷

شکل(۳۰-۴): نمودار گاف نواری اپتیکی فیلم های CuO تهیه شده در دماهای مختلف خشک سازی ۱۵۰، ۱۷۰ و ۲۰۰°C ..... ۸۸

شکل(۳۱-۴): الگوی پراش پرتو X فیلم های CuO تهیه شده در دماهای خشک سازی ۱۵۰ و ۲۰۰°C ..... ۸۹

شکل(۳۲-۴): تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی فیلم های نازک CuO تهیه شده در دو دماهی خشک سازی ۱۵۰ و ۲۰۰°C ..... ۹۰

شکل(۱۴-۵): تصویر توزیع ارتفاع ذرات از سطح فیلم های نازک CuO تهیه شده در دو دمای خشک سازی ۱۵۰ درجه C و ۲۰۰ درجه C.

شکل(۱۵-۵): طیف IR از سل مورد استفاده در لایه نشانی در غلظت های مختلف ۰.۲۵، ۰.۳۵ و ۰.۵۰ مولار.

شکل(۱۶-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با غلظت های ۰.۲۵، ۰.۳۵ و ۰.۵۰ مولار.

شکل(۱۷-۵): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با غلظت های ۰.۲۵، ۰.۳۵ و ۰.۵۰ مولار.

شکل(۱۸-۵): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با غلظت های ۰.۲۵، ۰.۳۵ و ۰.۵۰ مولار.

شکل(۱۹-۵): نمودار گاف نواری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با غلظت های مختلف ۰.۲۵، ۰.۳۵ و ۰.۵۰ مولار.

شکل(۲۰-۵): تصاویر SEM فیلم های pH1 و pH2 با بزرگنمایی ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰.

شکل(۲۱-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های pH1 و pH2.

شکل(۲۲-۵): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های pH1 و pH2 و pH3.

شکل(۲۳-۵): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های pH1 و pH2 و pH3.

شکل(۲۴-۵): نمودار گاف نواری فیلم های pH1 و pH2 و pH3.

شکل(۲۵-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با نسبت های مختلف PEG.

شکل(۲۶-۵): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با نسبت های مختلف PEG.

شکل(۲۷-۵): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با نسبت های مختلف PEG.

شکل(۲۸-۵): نمودار گاف نواری فیلم های نازک CuO تهیه شده از سل هایی با نسبت های مختلف PEG.

شکل(۲۹-۵): طرح پراش پرتو X فیلم های تهیه شده با پایدارسازهای مختلف.

شکل(۳۰-۵): تصاویر SEM فیلم های تهیه شده با پایدار ساز های مختلف و بزرگنمایی ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰.

شکل(۳۱-۵): تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی فیلم های تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۲-۵): تصویر توزیع ارتفاع ذرات از سطح فیلم های تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۳-۵): طیف IR از سل های مورد استفاده در لایه نشانی تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۴-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۵-۵): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۶-۵): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های نازک CuO تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۷-۵): نمودار گاف نواری فیلم های نازک CuO تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۸-۵): طیف فوتولومینسانس فیلم های نازک CuO تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.

شکل(۳۹-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های اکسید مس تهیه شده با نسبت های مختلف آب.

شکل(۴۰-۵): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های اکسید مس تهیه شده با نسبت های مختلف آب.

شکل(۴۱-۵): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های اکسید مس تهیه شده با نسبت های مختلف آب.

شکل(۴۲-۵): نمودار گاف نواری فیلم های اکسید مس تهیه شده با نسبت های مختلف آب.

شکل(۴۳-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های لایه نشانی شده در روزهای ۱، ۸، ۱۶ و ۲۴.

شکل(۴۴-۵): نمودار ضریب شکست تجربی و تئوری فیلم های لایه نشانی شده در روزهای ۱، ۸، ۱۶ و ۲۴.

- شکل(۴۵-۵): نمودار ضریب خاموشی تجربی و تئوری فیلم های لایه نشانی شده در روزهای ۱، ۸، ۱۶ و ۲۴..... ۱۲۳
- شکل(۴۶-۵): نمودار گاف نواری فیلم های لایه نشانی شده در روزهای ۱، ۸، ۱۶ و ۲۴ ..... ۱۲۴

## فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول(۱-۱): مثال هایی از نانومواد.....	۶
جدول(۴-۱): کد و ضخامت فیلم های نازک اکسید مس تهیه شده در دماهای مختلف.....	۶۰
جدول(۲-۴): اطلاعات ساختاری فیلم های نازک اکسید مس.....	۶۱
جدول(۱-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده برای ضریب ترکیب فیلم های نازک $CuO$ تهیه شده در دماهای مختلف بازیخت.....	۷۷
جدول(۲-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده برای اندازه دانه و چگالی نابجایی فیلم های نازک $CuO$ تهیه شده در دماهای مختلف بازیخت.....	۷۸
جدول(۳-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف بازیخت در $650\text{ nm}$ .....	۸۲
جدول(۴-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده از AFM فیلم های نازک اکسید مس تهیه شده در دماهای مختلف بازیخت.....	۸۵
جدول(۵-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف خشک سازی در $650\text{ nm}$ .....	۸۸
جدول(۶-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده از AFM در دو دمای خشک سازی $150^{\circ}\text{C}$ و $200^{\circ}\text{C}$ .....	۹۱
جدول(۷-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده در غلظت های مختلف سل در $650\text{ nm}$ .....	۹۵
جدول(۸-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده برای فیلم های تهیه شده از سل هایی با PH های مختلف در $650\text{ nm}$ .....	۱۰۰
جدول(۹-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده از نسبت های مختلف PEG به استات مس در $650\text{ nm}$ .....	۱۰۳
جدول(۱۰-۵): نام و مشخصات پایدارساز های مورد استفاده.....	۱۰۵
جدول(۱۱-۵): مقایسه نسبت و زمان پایداری سل های تهیه شده با پایدارسازهای مختلف.....	۱۰۵
جدول(۱۲-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده برای اندازه دانه و چگالی نابجایی فیلم های نازک $CuO$ تهیه شده با پایدارسازهای مختلف.....	۱۰۷
جدول(۱۳-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده از AFM فیلم های نازک $CuO$ تهیه شده با پایدار سازهای مختلف.....	۱۱۱
جدول(۱۴-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده برای فیلم های تهیه شده با پایدارساز های مختلف در $650\text{ nm}$ .....	۱۱۵
جدول(۱۵-۵): خواص الکتریکی فیلم های تهیه شده با پایدار ساز های مختلف.....	۱۱۷
جدول(۱۶-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده از نسبت های مختلف آب به استات مس در $650\text{ nm}$ .....	۱۲۱
جدول(۱۷-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده از فیلم های تهیه شده در روز های مختلف در $650\text{ nm}$ .....	۱۲۴

## چکیده

عنوان: بررسی اثر شرایط سل روی خواص اپتیکی و مورفولوژیکی نانو فیلم های نازک اکسید مس تهیه شده با

روش سل-ژل

سمیه سعادت نیاول

در این تحقیق فیلم های نازک نانو ساختار اکسید مس با روش غوطه وری سل-ژل بر روی زیر لایه های شیشه ای تهیه شدند. فیلم های اکسید مس با محلولی از استات مس یک آبه، در شرایط مختلف سل مانند تغییرات pH، غلظت، ماندگی سل و استفاده از پایدار سازهای مختلف، آب و پلی اتیلن گلیکول تهیه شدند. خواص فیزیکی فیلم ها در دماهای مختلف خشک سازی و بازپخت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان می داد که دمای خشک سازی و بازپخت بر روی ساختار کربستالی فیلم ها تأثیر گذار است. طیف عبوری فیلم ها با طیف سنج UV-Visible UV-Visible اندازه گیری شد و ثوابت اپتیکی و ضخامت آنها با روش الگوریتم بهینه سازی نا مقید در ناحیه مرئی تعیین شد. مورفولوژی سطح فیلم ها به وسیله میکروسکپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می داد که فیلم های اکسید مس تهیه شده در شرایط مختلف سل خواص اپتیکی، ساختاری و مورفولوژیکی متفاوتی نشان می دهند. تصاویر SEM حاکی از تغییر در اندازه دانه ها با تغییر pH و نوع پایدار ساز می باشد. شدت طیف فوتولومینیسانس فیلم ها ای تهیه شده با پایدار ساز مونو اتانول آمین بیشتر می باشد.

کلید واژه ها: اکسید مس، شرایط سل، سل-ژل، نانو فیلم های نازک، خواص اپتیکی، خواص مورفولوژیکی

## **Abstract**

**Title: Investigation of sol conditions effect on the optical and morphological properties of Copper oxide nano-thin films prepared by sol-gel process**  
**Somayeh Saadat Niavol**

In this investigation, Copper oxide nanostructured thin films have been prepared on glass substrate by sol-gel dip-coating method. Copper oxide thin films has prepared by solution of copper acetate mono hydrate with different condition of sols such as change in PH, concentration, sol aging and used from different stabilizer, water, poly ethylene glycol. Physical properties of thin films were investigated at different drying and annealing temperatures. The XRD results show that drying and annealing temperatures affect the crystallinity of thin films. Transmission spectra of films were measured by means of UV-Visible spectrophotometer. The optical constant and the thickness of the films were determined by Unconstraint Optimization Algorithm method using empirical transmittance spectra in the visible region range. The surface morphology of the films was studied by Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) analyses. The CuO nano-thin film were prepared at different condition of sols, showed that different optical, morphological and structural properties. SEM images represented in grain size change with various pH and kind of stabilizer. Intensity of PL spectra of films which prepared with monoethanolamine higher than other stabilizer.

**Key words:** Copper oxide, Sol condition, Sol-gel, Nano-thin films, Optical properties, Morphological properties

در سال های اخیر نانوتکنولوژی به عنوان علمی پیشرو در زمینه های مختلف تحقیق در رشته های فیزیک، شیمی، مهندسی و بیولوژی مطرح شده است و در آینده نزدیک شاهد پیشرفت های عظیمی در این علم خواهیم بود که جهت پیشرفت های تکنولوژیکی در گستره وسیعی از کاربردها را تغییر خواهد داد و مانند میکرو تکنولوژی در قرن گذشته باعث تحول روش زندگی انسان در قرون آتی خواهد شد. نانو تکنولوژی بر اساس این مفهوم که ذرات با ابعاد کمتر از  $100\text{ nm}$  یا نانوساختار، رفتار و خواص جدیدی را از خود نشان می دهند بنا شده است. برای مثال ساختار الکترونیکی، رسانندگی، واکنش پذیری، دمای ذوب و خواص مکانیکی یک سیستم زمانیکه اندازه ذرات آن به مقدار کمتر از طول مشخصه بحرانی برسد تغییر می کنند. این وابستگی به اندازه امکان مهندسی ویژگی های سیستم را می دهد یعنی با کنترل ابعاد می توان تغییرات تقریباً کنترل شده و دلخواهی را به وجود آورد. تحقیق در زمانه نانو ساختار ها با هدف بهبود در خواص ماکروسکوپیک صورت می گیرد. در این میان ویژگی های خاص نانو ساختار های نیمه رسانا و کاربرد های منحصر بفردشان مورد توجه بسیاری از دانشمندان و محققان علم و تکنولوژی نانو قرار گرفته است. خوش های کوچک اتم های نیمه رسانا یکی از جالب ترین و در عین حال جزء پیشرفت های فیزیک شاخه های فیزیک حالت جامد است. نیمه رساناهای نانوساختار به دلیل پدیده هایی چون محدودیت کوانتمی حاملهای بار و در نتیجه متعادل سازی خواص الکتریکی و اپتیکی مورد توجه قرار دارند. در این راستا نیمه رساناهای زیادی به شکل نقاط کوانتمی و فیلم های نازک ساخته و خواص مختلف آنها در مقایسه با حالت بالکی شان مطالعه شده است. فیلم های نانو ساختار یک مجموعه عمدی از نانو مواد با کاربرد های تکنولوژیکی بسیار زیاد می باشند. مواد بر پایه اکسید مس به دلیل کاربرد های فراوانشان در تکنولوژی بسیار جالب توجه هستند.  $\text{Cu}_2\text{O}$  به عنوان نیمه رساناهای نوع p شناخته شده است و به همین دلیل پتانسیل مناسبی برای ساخت قطعات پیوندگاه مانند دیود های پیوندی  $p-n$  و ترانزیستور ها را دارا می باشد. همچنین این ماده به عنوان کاتالیست ناهمگن برای فرایندهای زیست محیطی، سنسورهای گازی حالت جامد، سیستم های مغناطیسی و مواد عایق میکرو ویو مورد استفاده قرار می گیرد. از کاربرد های دیگر اکسید مس به قطعات فتوولتایی و الکترود باتری های لیتیمی اشاره کرد. در میان روش های متنوعی که برای ساخت فیلم های نانوساختار و جود دارد، روش های شیمیایی از اهمیت خاصی برخوردارند. اولین مزیت روش های شیمیایی همگن بودن آنهاست به طوری که این روش ها موجب تولید مولکولی مواد می گردند. با استفاده از شیمی مولکولی می توان در یافتن که چه ماده ای در مقیاس اتمی یا مولکولی تولید شده و اثرات آن را بر خواص ماده پیش بینی کرد، لذا می توان از شیمی مولکولی برای طراحی مواد جدید بهره گرفت. روش سل-زل نمونه چنین روشی می باشد. از این روش برای ایجاد نقاط کوانتمی نیز استفاده می شود. این روش به دلیل رعایت شرایط زیست محیطی و سادگی انباست یک روش مناسب برای تهیه فیلم های نازک نانو ساختار و نانو پودرها می باشد. علاوه بر این این روش به دلیل کنترل خوب بر ترکیب فیلم ها و ساختار میکروسکوپی آنها از اهمیت زیادی برخوردار

است. در این پژوهه نانو فیلم های نازک اکسید مس به روش سل-ژل با تکنیک غوطه وری در شرایط مختلف سل تهیه و با استفاده از روش های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) ، بیناب نمایی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) ... خواص ساختاری، مورفولوژیکی و اپتیکی این فیلم ها مشخصه یابی و اثر شرایط سل روی این خواص بررسی شده است. در فصل اول این پژوهه، ابتدا به معرفی نانو مواد و علل تغییر خواص این مواد در مقیاس نانومتری پرداخته شده است. سپس به معرفی لایه های نازک و تعدادی از روش های ساخت آنها اشاره شده است. در فصل دوم مفاهیم اولیه روش سل-ژل، تکنیک ها و کاربرد های مختلف آن به عنوان یک روش کارآمد در تهیه لایه های نازک بیان شده است. در فصول سوم و چهارم به ترتیب، تکنیک های مشخصه یابی فیلم های نازک و خواص فیزیکی فیلم های نانو ساختار اکسید مس مورد بررسی قرار گرفته است. سرانجام در فصل پنجم به بحث پیرامون خواص اپتیکی، ساختاری و مورفولوژیکی فیلم های نازک اکسید مس تهیه شده در شرایط مختلف سل پرداختیم.

# فصل اول

نانو مواد و کاربردهای آنها

## ۱-۱-۱- مقدمه ای بر نانوتکنولوژی

### ۱-۱-۱-۱- معرفی علم و فناوری نانو

نانو تکنولوژی تولید مواد، تجهیزات، سیستم ها و دستگاه ها در جهت بهره برداری از خواص و پدیده های جدید و برتر در مقیاس نانومتری می باشد. نانو مواد به خاطر رفتار و ویژگی های برجسته و کاربردهای مهم مبتنی بر این خواص به طور گسترده ای مورد تحقیق و بررسی می باشند. عبارت نانوتکنولوژی اولین بار در سال ۱۹۷۴ توسط تانی گوچی<sup>۱</sup> معرفی شد و از آن به عنوان تکنولوژی آینده صحبت به میان آمد [۱]. در حالی که عبارت نانوتکنولوژی، تسبتاً جدید است، وجود ساختار ها و افزارآلات نانومتری، جدید و نوبده و در واقع چنین ساختارهایی قدمتی به اندازه عمر زمین داشته اند. البته مشخص نیست که انسان چه زمانی برای اولین بار از مزایای مواد نانوئی استفاده کرده است. در قرن چهاردهم میلادی شیشه گرهای رومی شیشه هایی تولید می کردند که حاوی ذرات فلزی نانومتری بود. این شیشه ها زمانی که نور به آنها می تابید از سبز به قرمز پررنگ تغییر رنگ می دادند. در قرن های بعد استفاده از نانو ذرات در فیلم های عکاسی کیفیت این فیلم ها را به مراتب ارتقا داد. موارد این چنین زیاد بوده و از این رو می توان گفت تکنولوژی بر پایه مواد نانو جدید نمی باشد. در ادامه این مسیر در سال ۱۸۵۷ مایکل فاراده<sup>۲</sup> مقاله ای منتشر کرد که سعی داشت در آن تأثیر ذرات فلزی بر رنگ شیشه را تشریح کند. در سال ۱۹۰۸ گاستاو مای<sup>۳</sup> در یک مقاله برای اولین بار اثر اندازه ذرات و نوع فلز را بر رنگ شیشه تشریح کرد [۲].

ریچارد فایمن<sup>۴</sup> یکی از مشهور ترین فیزیکدانان دهه ۶۰ میلادی و برنده جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۶۵ ملقب به پدر نانوتکنولوژی است. ایشان در سال ۱۹۵۹ در یک سخنرانی که در انجمن فیزیک امریکا (تحت عنوان "فضاهای زیادی در عمق وجود دارد"<sup>۵</sup> [۳]) ارائه کرد، پتانسیل عظیم مواد نانوئی و یک انقلاب عظیم و همه گیر را پیش بینی کرد [۴-۵]. البته این پیش بینی در آن زمان در بین دانشمندان مورد توجه قرار نگرفت ولی امروزه به وضوح وقوع این پیش بینی ملاحظه می شود. این دانشمند در آن زمان لیتوگرافی با اشعه الکترونی را تصور می کرد که اکنون برای ساخت تراشه های سیلیکونی<sup>۶</sup> به کار می رود. همچنین پیشنهاد دستکاری<sup>۷</sup> اتم های معمول برای ساختن ساختارهای کوچک و جدید که خواص بسیار متفاوتی دارند را داده که در حال حاضر توسط میکروسکوپ های تونلی روبیشی<sup>۸</sup> انجام می شود. این محقق در آن زمان مدار های نانومتری که می توانند از اجزای کامپیوتر های بسیار پر قدرت باشند و همچنین بسیاری از تکنولوژی هایی که در حال حاضر وجود دارند تغییر کاربرد مواد نانوساختار در بیولوژی را تصور می کرد [۲]. در دو دهه اخیر تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام شده است و در

<sup>1</sup> Taniguchi

<sup>2</sup> Michael Faraday

<sup>3</sup> Gustav Mie

<sup>4</sup> Richard Feynman

<sup>5</sup> There is plenty of room at the bottom

<sup>6</sup> Silicon chips

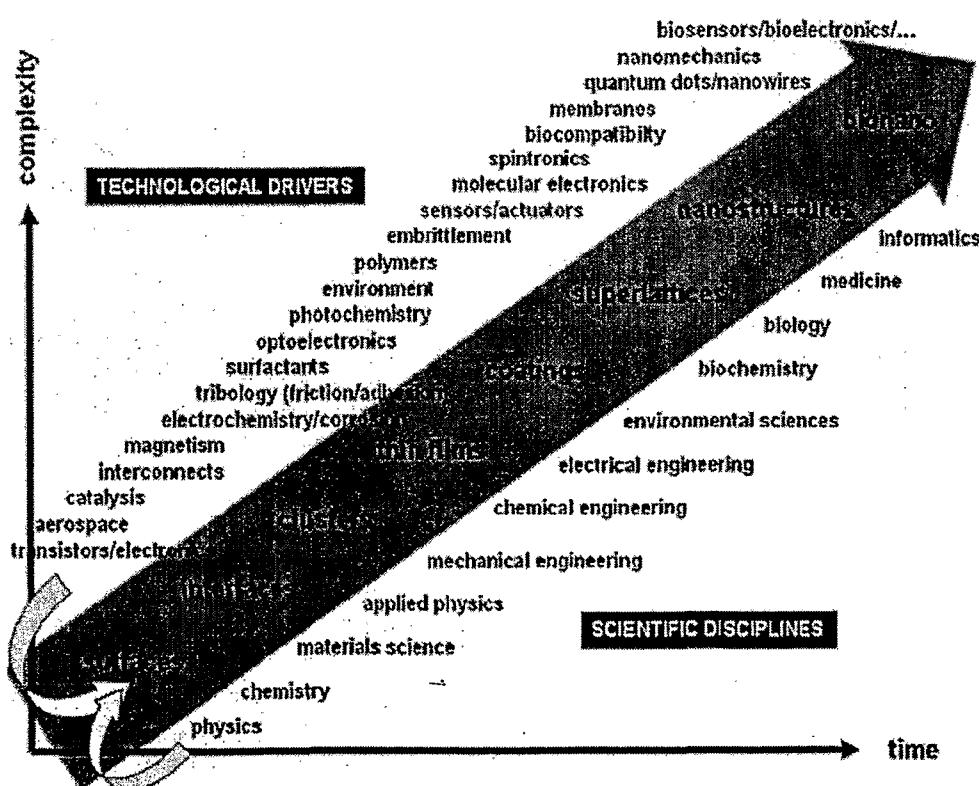
<sup>7</sup> Manipulating

<sup>8</sup> Scanning Tunneling Microscopes

حال حاضر نیز تحقیقات بسیاری در زمینه نانو در حال انجام است و محصولات نانوتکنولوژی نیز به تدریج در حال ورود به بازارها می باشند.

### ۱-۲- دسته بندی نانو مواد و زمینه های مرتبط با آن

یکی از مهمترین جنبه های نانو و نانوتکنولوژی ماهیت بین رشته ای آن می باشد این موضوع سبب می شود که تحقیقات نانو رشته های مختلفی را درگیر خود کند و به زمینه تخصصی خاصی بر نگردد. این امر رشد سریع این علم و تکنولوژی را نوید می دهد. از این روست که این موضوع مورد توجه متخصصین علم مواد، فیزیکدانان، شیمیدانان، مهندسین مکانیک، الکترونیک و شیمی قرار گرفته است. شکل (۱-۱) این موضوع را به خوبی نشان می دهد و در کنار این موضوع تعدادی از زمینه های کاربردی نانو تکنولوژی را به نمایش گذاشته است [۶]. این شکل نشان می دهد که حوزه نانوتکنولوژی بسیار گسترده و بین رشته ای می باشد. حوزه نانوتکنولوژی شامل زمینه های نانوتکنولوژی مولکولی، پودر ها و مواد نانو، نانوالکترونیک، نانو اپتیک و نانو فوتونیک بوده و شامل کاربرد هایی در زمینه رباتیک، بیولوژی و پزشکی، شبکه های ارتباطی از طریق فیبر نوری<sup>۱</sup>، تکنولوژی مواد پیشرفته، هواشناسی، مهندسی شیمی و... می باشد [۸-۷].



شکل(۱-۱): نمودار زمینه های علمی و کاربردی نانو

<sup>۱</sup> Fiber optic communication networks