دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی - دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک - گرایش حالت جامد

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

عنوان تحقیق:

بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی نانو ساختار لایه های نازک فتالوسیانین و بررسی خواص حسگری ان بر اثر اعمال گازها

استاد راهنما:

دکتر محمد اسماعیل عظیم عراقی

استاد مشاور:

دکتر ناصر زارع دهنوی

پژوهشگر:

محمد تقی سروش

بهمن - 1391

تقدیم با عشق به:

پدر و مادر نازنینم.....که عاشقشونم

و

خواهرهای مهربانم

'' سمیه'' و ''مهتاب''

و برادر عزیزم

''مهدی''

که عاشقونه دوستشان دارم.

با تشکر بسیار زیاد از استاد بزرگوار و گرانقدرم آقای دکتر "**عظیم عراقی**" که قبول زحمت فرمودند و راهنمایی مرا به عهده گرفتند و راه را به من نشان دادند و سپاس بی اندازه از زحماتی که ایشان در این راه برای من کشیدند و تشکر، گویا و جلوه گر آن نخواهد بود.

و نیز تشکر فراوان از آقای دکتر "**زارع**" که در این تحقیق مشاورت مرا به انجام رساندند و زحمات ایشان بی اندازه برای من ارزشمند بود.

و تشکر و قدرانی ویژه از دانشجویان و دوستان عزیز در **دانشگاه خوارزمی** که در این مدت بسیار به من کمک کردند و بدون کمک انها انجام این پروژه میسر نبود به خصوص خانم "**سلیمیان**" ، خانم "**کروتی**" و خانم "**ریاضی**" که کمک ها و راهنمایی شان برای من بی اندازه مفید و گرانبها و ارزشمند بود.

تعهد نامه اصالت پایان نامه کارشناسی ارشد

اینجانب محمد تقی سروش دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد نا پیوسته به شماره دانشجویی 88083826200 در رشته فیزیک که در تاریخ 1391/11/30 از پایان نامه خود تحت عنوان : *بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی نانوساختارهای لایه نازک فتالوسیانین و بررسی خواص حسگری ان بر اثر اعمال گازها* **با کسب نمره 17/50 و درجه خیلی خوب دفاع نموده ام بدینوسیله متعهد می شوم :**

1- این پایان نامه حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه ، کتاب ، مقاله و ...) استفاده نموده ام ، مطابق ضوابط و رویه های موجود ، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست ذکر و درج کرده ام .

2- این پایان نامه قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح ، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاهها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است .

3- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل ، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب ، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه داشته باشم ، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم .

4- چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود ، عواقب ناشی از آن را بپذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت .

نام و نام خانوادگی :

تاریخ و امضاء :

بسمه تعالی

درتاریخ : 1391/11/30

دانشجوی کارشناسی ارشد آقای / خانم محمد تقی سروش از پایان نامه خود دفاع نموده و با نمره 17/50 بحروف *هفده و پنجاه صدم* با درجه خیلی خوب مورد تصویب قرار گرفت .

امضاء استاد راهنما

فهرست عناوین:

فصل اول

1-1- جامدات.....2

1-2- ساختارهای بلوری.....4

1-3- نیروهای بین اتمی.....6

1-3-1- پیوند واندروالس.....6

1-3-2- پیوند یونی 6

1-3-3- پیوند کوالان 7

1-3-4- پیوند فلزی 7

1-3-5- پیوند هیدروژنی 8

1-4- نیمه رساناها.....10

1-5- باربرها در نیمه رساناها 10

1-6- نیمه رساناهای ذاتی و غیر ذاتی 10

1-7- پیوندها.....12

1-7-1- پیوند همگن 13

1-7-2- پیوندفلز- نیمه رسانا 13

1-7-2-1- اتصالات شاتکی.....13

1-7-2-2- اتصالات اهمیک 18

1-7-3- پیوند نا همگون 21

فصل دوم

2-1- نیمه رسانای الی 24

2-2- فتالوسیانین 27

2-3- خواص الکتریکی 29

2-3-1- رسانش 29

2-3-2- اثر فشار بر رسانش 30

2-3-3- اثر فرکانس بر رسانش 30

2-3-4- مقاومت رسانایی در فازهای α و β 30

2-4- کاربردهای فتالوسیانین 31

2-5- حسگرها ، قطعات نوری گسیل و ذخیره نوری 32

فصل سوم

3-1- مقدمه 35

3-2- تعریف حسگر و ویژگی های ان 37

3-3- تکنیک هایی در تولید حسگر 39

3-4- حسگرهای رسانا 40

3-5- حسگر های نیمه رسانا 40

3-6- مواد حسگری جدید 41

3-7- حسگر های گازی 42

فصل چهارم

4-1- روشهای شیمیایی در ساخت قطعات 45

4-1-1- روش رونشانی الکترولیتی کاتدی 45

4-1-2- روش رونشانی بدون الکترود 45

4-1-3- روش اکسایش اندی 45

4-1-4- روش رونشانی شیمیایی 46

4-1-5- روش براراستی 46

4-2- روشهای فیزیکی 47

4-2-1- تبخیر در خلا 47

4-3- اماده سازی قطعات 52

4-3-1- زیر لایه ها و اماده سازی انها 52

4-4- اندازه گیری ها 54

فصل پنجم

5-1- گرافهای SEM , UV , XRD 59

5-1-1- پراش پرتو X (XRD) 59
5-1-2- گراف UV 60
5-1-3- تصاویر SEM 61
5-2- خواص DC 62
5-2-1- نمودارهای جریان بر ولتاژ در دمای ثابت 62
5-2-2- نمودار های رسانش DC 67
5-2-3- نتایج و تحلیل های DC 70
5-3- خواص AC 73
5-3-1- نمودار های ظرفیت بر فرکانس در دمای ثابت 75
5-3-2- نمودار های ظرفیت بر دما در فرکانس ثابت 79
5-3-3- نمودار رسانش AC در فرکانس ثابت 83
5-3-4- نتایج و تحلیل های AC 85
نتیجه گیری و پیشنهاد 90
منابع 91

فصل اول

پیشگفتار و کلیات

1-1- جامدات

هدف فیزیک حالت جامد توضیح خواص مواد جامدی است که در زمین یافت می شوند و تقریبا در تمام موارد انتظار می رود که این خواص از معادله شرودینگر:

$$H\Psi=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})]\,\Psi=E\Psi \qquad \text{رابطه 1-1}$$

برای مجموعه ای از اتم ها والکترونها که به وسیله نیروی الکتر استاتیکی بر هم کنش می کنند پیروی نمایید.

با این توضیح که جامد های بلورین به جامدهایی گفته می شود که ساختاری مبتنی بر یک نقشه تکراری مرتب دارند. بسیاری از جامد های مهم هر چند در شکل خارجی انها اشکار نباشد در این دسته قرار می گیرند.

خود این جامدهای بلورین هم در رفتار کیفی تنوع زیادی دارند:

- عایق ها

- نیمه رساناها

- فلزات

- و ابر رساناها

که در اینجا بحث ما درباره نیمه رساناها خواهد بود ولی ابتدا بعضی از مفاهیم بنیادی جامدات. اگاهی بنیادی از بلور شناسی برای فیزک دانان حالت جامد منجر به توانایی بررسی کامل و بدون ابهام ساختار های بلوری می شود و اگاهی از طبقه بندی ساختارها در انواع گوناگون بلور بر اساس تقارن هایشان بسیار مفید و لازم است. همچنین در بررسی قطعات الکتریکی حالت جامد مطالعه رفتار الکتریکی جامدات بسیار مهم است البته لازم به ذکر است که در انتقال بار در یک فلز یا نیمه رسانا ارایش اتم ها هم علاوه بر ویژگی های الکترون بسیار حائز اهمیت است. همانطور که پیشتر گفته شد یک جامد بلوری دارای این ویژگی است که اتمهای تشکیل دهنده ان در شکلی تناوبی قرار گرفته اند به عبارت دیگر ارایش خاصی از اتمها در تمام جامد تکرار می شوند.

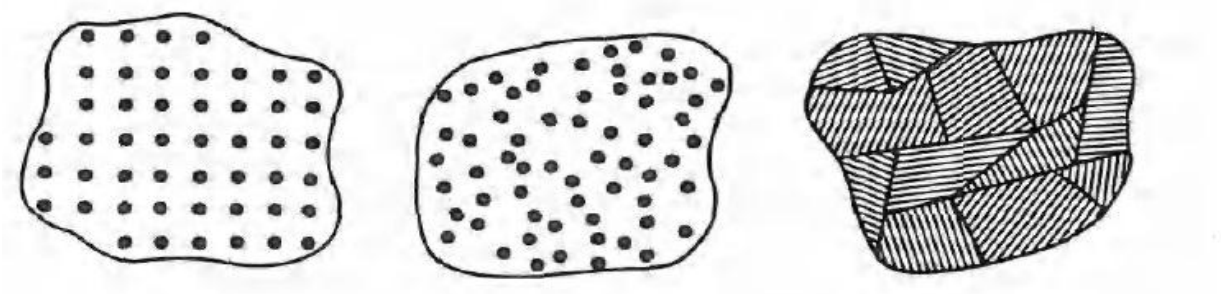
تمام جامدات بلورین نیستند که کلا سه نوع جامد بلوری از لحاظ ساختاری می شود دسته بندی کرد:

1 – بلورین[1]

2 – جامدات بی شکل[2]

3 – چند بلوری[3]

که ساختار هر کدام به ترتیب در شکل پایین امده است:



شکل 1 – 1 – از راست به چپ به ترتیب: چند بلوری –جامد بی شکل –جامد بلورین

[1] **crystal**
[2] **amorphous**
[3] **polycrystallin**

جامدات بی شکل اصولا فاقد ساختار تناوبی هستند و جامدات چند بلوری از تعداد زیادی بخش کوچک تک بلور تشکیل شده اند. ارایش متناوب اتمی در یک بلور شبکه نامیده می شود. در هر حالت شبکه دارای حجمی موسوم به سلول یکه می باشد که نماینده تمام شبکه بوده و به صورت منظم درون بلور تکرار می شوند.[1],[2]

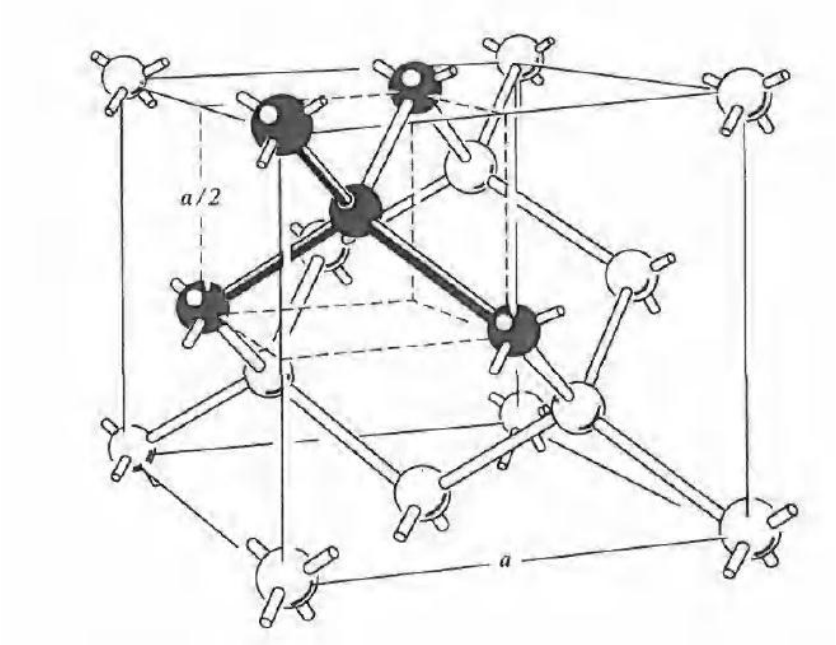
1-2- ساختار های بلوری

ساختار بلوری یک ماده به عوامل مختلفی مثل ماهیت نیرو های بین اتمی های ان بستگی دارد. در برخی جامدات مثل گازهای بی اثرو در اکثر فلزات این نیرو ها بسیار قوی هستند . در این موارد برای داشتن نیروی کمینه باید این نیروها تا حد امکان تنگ پکیده شوند. یک دنباله روی هم قرار گرفته به صورت ...ABCABCAB باعث ایجاد ساختار معرف به تنگ پکیده مکعبی (ccp) یا مکعبی مرکز سطحی (fcc) می شود. در این ساختار اتمها در گوشه و در مرکز هر وجه قرار دارند. برای مثال هایی با این ساختار می توان به الومینیم،مس،نقره،طلا و..اشاره کرد.

یاخته ویگنر–زایتس از چند وجهی های هم ارایی ساختار (fcc) که همه به نحوی روی هم انباشته می شوند که تمامی فضا رو پر می کنند ،ایجاد می شود.این یاخته برای یک شبکه عمومی به صورت کوچکترن چند وجهی تعریف می شود که بین صفحات عمودمنصف بردار ها و اصل یک نقطه شبکه با دیگر نقاط شبکه محصور می شود.

یک ترتیب متداول دیگر روی هم قرار گرفتن لایه های تنگ پکیده به صورت ..ABABAB است.که این ارایش ساختار تنگ پکیده شش ضلعی شش گوش(hcp) نامیده می شود.در این ساختار به این دلیل که محیط اطراف اتمهای صفحه A مانند است می توان این را به منزله نقاط شبکه در نظر گرفت.[1],[2],[4] ساختار مکعبی مرکز حجمی (bcc) یک ساختار مکعبی است که اندکی کمتر از (fcc) تنگ پکیده است. ساختار مکعبی ساده (sc) در ساده ترین ساختار شبکه سلول یکه مانند یک حجم مکعبی است که دارای یک اتم در هر گوشه است. ساختار الماسی ساختار شبکه پایه برای اغلب نیمه رسانا های مهم شبکه الماسی است که مشخصه Si و Ge است.ترکیبات نیمه رسانا های گروه سه و پنج مانند ارسنید گالیوم و GaAs و انتیمونیدایندیوم با ساختار سولفید روی ،Zns،متبلور می شوند که تنها تفاوت ای ساختار ها با ساختار

الماس در این است که به جای یک نوع از اتمهای کربن اتم روی و به جای نوع دیگر اتم گوگرد می نشیند.زیرا که ساختار سولفید روی هم بسیار ساختار مهم و پر کاربردی در نیمه رساناست.اکر دو اتم پایه مشابه باشند ساختار الماس گون و در صورت عدم تشابه روی گون است. ساختار الماس رو می توان به طور به این شکل بیان کرد: یک ساختار fcc در نظر گرفت که یک اتم اضافی در فاصله $\frac{a}{4}+\frac{b}{4}+\frac{c}{4}$ از هر یک از اتمهای fcc دارد.



شکل 1 – 2 – ساختار الماس که 4 تا نزدیکترین همسایه را نشان می دهد.

عدد هم ارایی کوچک کوچک ساختار الماسی نشانگر ان است که این ساختار با ساختار تنگ پکیده اختلاف فاحشی دارد و ماهیت نیرو های بین اتمی در ان در مقایسه با اکثر جامد های فلزی،یونی ..اختلاف فاحشی دارد.[1],[2],[3],[4],[5].

1-3- نیروهای بین اتمی

یکی از قوانین اساسی طبیعت این است که انرژی کل یک سیستم در حالت تعادل گرمایی خود کمترین مقدار خود را داراست. بر همکنش بین اتم ها برای تشکیل یک جامد ورسیدن به کمترین مقادر انرژی خود به اتم یا اتمها بستگی دارد.انرژی پیوندی در اکثر جامدات از کاهش انرژی الکترون های اتمی به علت

نزدیک شدن به اتم های مجاور نتیجه می شود.این پیوند ها را می توان به گونه های : واندروالس،یونی،کووالان،فلزی و هیدروژنی تقسیم کرد که هر کدام را به اختصار توضیح خواهم داد و می توان بیان کرد که همه پیوند ها نتیجه برهم کنش الکترواستاتیکی هسته ها با الکترون های تابع معادله شرودینگر هستند.

1-3-1- پیوند واندر والس

ساده ترین مثال گازهای بی شکل هستند.در حقیقت این پیوند ضعیف ترین پیوند شیمیایی است.جامد های تشکیل شده با این پیوند دمایذوب بسیار پایینی دارند اکثر مواقع در دمای اتاق در حالت گازی هستند.در یک گاز بی اثر انرژی بر هم کنش دو اتم تنها به فاصله بین انها بستگی دارد.

1-3-2- پیوند یونی

این نوع پیوند نیز مشابه پیوند واندروالس برای گاز بی اثر است.در جامد های یونی گرفتن یا از دست دادن ان به منظور تکمیل اخرین تراز انرژی باعث ایجاد یون های مثبت و منفی می شود.مثلا عناصر گروه یک مانند Na با از دست دادن الکترون بار دارای با مثبت و عناصر گروه VII مانند Cl با بدست اوردن الکنرون دارای بار منفی می شوندو در اثر نیروی کولنی همدیگر را جذب کرده و یک پیوند یونی تشکیل می دهند.

1-3-3- پیون کووالان

در این پیوند مدار الکترون های لایه های ظرفیت روی هم می افتند تا نیروی بین اتمی قدرتمندی به وجود اورند.در بلور هایی با پیوند کوالان نظیر الماس ،سیلیسوم و ژرمانیوم پیوند به مشارکت الکترونهای ظرفیت تغییر بارزی می کنند و هرگاه اتمی بیش از یک پیوند تشکیل دهد انرژی قویا به سمتگیری نسبی پیوند ها وابسته است.پس می توان این نوع پیوند جهت دار است.فلسفه جهت دار بودن این نوع پیوند به این معناست که انرژی بلوری با پیوند را نمی توان به صورت جمع ساده پتانسیل های بین اتمی ،زوج اتم های منزوی نوشت.

1-3-4- پیوند فلزی

نوعی نگاه به پیوند فلزی این است که انها را گونه ای از پیوند کوالان در نظر بگیریم که در بعضی از پیوند ها وجود ندارد.برای پیوند های حذف شده ترتیب های گوناگونی وجود دارد برای بلور جامد می توان تابع موج حالت پایه ای را متصور شویم که که خود ترکیب خطی تمامی راههای ممکن حذف کسر معینی از پیوند ها باشد.این نوع نگاه به طور طبیعی به مفهوم عدم جایگزینی الکترونها به گونه ای که برای رسانندگی الکتریکی منجر می شود ،است.به تعریفی دیگر پیوند فلزی به عنوان حالت حدی پیوند یونی که در ان یونهای منفی همان الکترون ها هستند در نظر گرفت. به عنوان توصیف کیفی پیوند فلزی می توان تصور کرد یون های فلزی مثبت در دریایی از الکترون های منفی محصور شده اند و توسط نیرو های الکتراستاتیکی همدیگه را جذب می کنند.

1-3-5- پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی به هنگامی که یک اتم هیدروژن معمولا به صورت ناحیه ای با بار مثبت از یک مولکول است بروز می کند که این اتم می تواند توسط جاذبه الکتراستاتیکی با یک ناحیه با بار منفی از مولکول دیگر یا همان مولکول پیوند ضعیفی را تشکیل دهد. این پیوند در یخ و بسیاری از بلورهای الی مهم است.شکل مارپیچی DNA ناشی از این پیوند بین قسمت های مختلف یک مولکول بلند است.[1],[2],[3],[4],[5].

1-4- نیمه رسانا ها

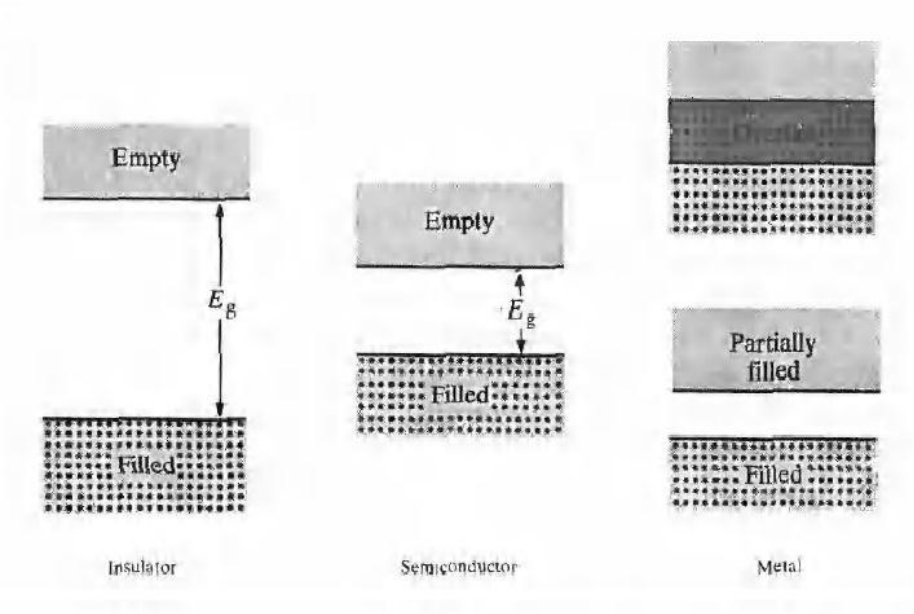
بسیاری از جامدات الکتریسیته را هدایت می کنند؛این نشانگر وجود الکترون هایی است که مقید به اتمها نیستند بلکه این توانایی را دارند که در سرتاسر بلور حرکت کنند.جامدات رسانا به دو دسته اصلی تقسم می شوند: فلزات و نیمه رسانا ها

مقاومت ویژه فلزات در دمای اتاق نوعا در گستره 10^{-6} تا $10^{-6}m\Omega$ است و معمولا با افزایش مقداری نا خالصی، افزایش می یابد. مقاومت ویژه نیمه رساناها در دمای اتاق بسیار بیشتر از فلزات است ولی با افزودن ناخالصی به شدت کاهش پیدا کرده و به حد فلزات می رسد.

نیمه رساناها گونه ای از مواد هستند که رسانایی الکتریکی انها بین فلزات و عایق ها قرار دارد.یعنی رسانایی دربین رنج (10^{-2}-10^{4} (siemens per cm^{-1}) دارند.نیمه رسانا ها و عایق ها از فلزات از مشخصات باندهای انها تشخیص داده می شوند به این معنی که در فلزات باند رسانش[4] تقریبا پراز الکترون است و باند ظرفیت[5] مقدار کمی الکترون در خود جای داده است. ویژگی مهم این مواد این است که رسانایی انها با تغییرات دما ،برانگیزش نوری،میزان ناخالصی به نحو قابل توجهی تغییر می کند. مواد نیمه رسانا در ستون چهارم و ستون های مجاور ان در جدول تناوبی قرار دارند. سلسیم و ژرمانیوم، نیمه رسانا های ستون چهارم نیمه رساناهای تک عنصری امیده می شوند زیرا از اتم های هم جنس تشکیل شده اند.

یکی دیگر از مهمترین مشخصات نیمه رسانا ها که انها را از عایق و فلزات جدا می کند انرژی شکاف باند[6] است.که این نوار در نیمه رسانا از عایق ها خیلی کوچکتر ودر مقایسه با فلزات بزرگتر است.که این تفاوت باعث می شود که در نیمه رساناها تعداد الکترون های موجود برای برای هدایت جریان با دما افزایش یابد.این ویژگی تعیین کننده طول موج هایی از نور است که توسط نیمه رسانا جذب یا گسیل میشوند. به عنوان مثال دو نیمه رسانای دو عنصری CdTe و ZnTe را بررسی می کنیم. شکاف انرژی CdTe حدودا 1.58 ev است که مربوط به طول موج های نوری نزدیک به زیر قرمز است و برای طول موج ZnTe ما عدد 2.25 ev را داریم که طول موج های قسمت سبز طیف را پوشش می دهد. مواد نیمه رسانا در 0 k مشابه مداد عایق رفتار می کنند ،زیرا در این حالت نوار انرژی ظرفیت کاملا پر و نوار هدایت کاملا خالی است.[3],[4],[5],[6],[7].

[4] conduction
[5] valance
[6] Band gap energy



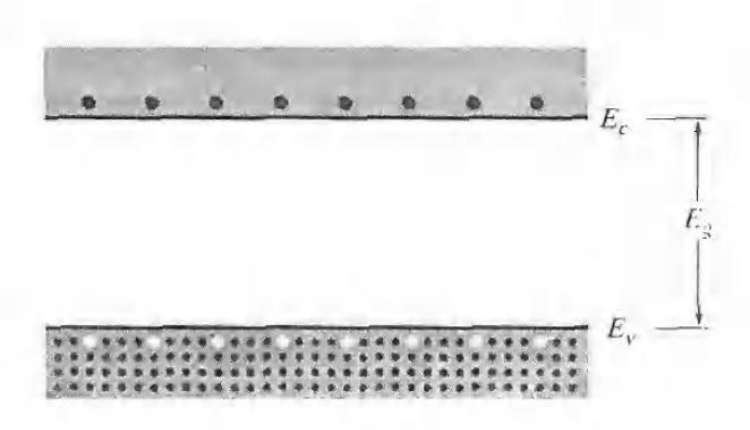
شکل 1 – 3- باند های انرژی به ترتیب فلز، نیمه رسانا و عایق

1-5- باربرها در نیمه رساناها

مکانیزم رسانش در فلزات بسیار ساده است به این صورت که اتمهای فلزی در دریایی از الکترونهای نسبتا ازاد فرو رفته اند و این الکترونها تحت تاثیر یک میدان الکتریکی می توانند به صورت گروهی حرکت کنند.بسیاری از خواص مهم هدایت در فلزات را می توان با همین مدل ساده توجیح کرد.اما برای نیمه رسانا ها به این دلیل که در صفر درجه کلوین دارای یک نوار ظرفیت کاملا پر و نوار هدایت کاملا خالی هستیم باید این مسئله که در اثر افزایش دما ما با افزایش در مقدار الکترون های نوار رسانش روبرو هستیم ، هم در نظر گرفته بشود.و البته پس از این برانگیزش الکترون ها به نوار رسانش ، باقی مانده الکترون ها در نوار ظرفیت هم قابلیت شرکت در هدایت را دارا هستند.و این موضوع مهم هم فراموش نشود که وارد کردن ناخالصی هم اثر مهمی بر روی ساختار نوار انرژی دارد. پس دیدیم که با افزایش دما در نیمه رسانا ها از صفر درجه کلوین برخی از الکترون های نوار ظرفیت انرژی کافی برای برانگیخته شدن به نوار هدایت را به دست می اورند.در نتیجه ما شاهد تعدادی الکترون در نوار رسانش و تعدادی جای اشغال نشده و خالی در نوار ظرفیت هستیم که به این جاهای خالی حفره گفته می شود.[6],[7],[8],[9].

1-6- نیمه رسانای ذاتی و غیر ذاتی

یک بلور نیمه رسانای کامل و فاقد هرگونه ناخالصی یا نقایص بلوری نیمه رسانای ذاتی است. در چنین ماده ای ما هیچ نوع باربری در صفر کلوین نداریم زیر نوار ظرفیت کاملا پر و نوار هدایت کاملا خالی است. اما در دما های بالاتر با برانگیزش گرمایی، الکترون های نوار ظرفیت به نوار هدایت از طریق شکاف نوار زوج های الکترون – حفره(electron- hole pair) تولید می شود. این EHP تنها باربر های موجود در نیمه رسانای ذاتی هستند. شکل (1-4)



شکل 1 - 4 –زوج الکترون –حفره در نیمه رسانا

به دلیل تولید زوجی الکترون – حفره ها ، تراکم n از الکترون های نوار هدایت (تعداد الکترون ها در هر cm^3) برابر با تراکم p از حفره ها در نوار ظرفیت (تعداد حفره ها در هر cm^3) است. هر یک از این تراکم باربر های ذاتی را با n_i نشان می دهند پس برای ماده ذاتی داریم :

$$n=p=n_i$$ رابطه 1-2

اما در ماده غیر ذاتی ما علاوه بر حامل های ذاتی تولید شده با گرما ،با وارد کردن و اضافه کردن ناخالصی به بلور ، باربرهای اضافی در نیمه رسانا به وجود می اید.این فرایند را الایش یا Doping گفته می شود.که متداول ترین روش برای تغییر رسانایی در نیمه رسانا هاست.با این روش می توان بلور را طوری تغییر داد