



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



اثر آرایش مس بر خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و فوتورسانایی لایه های اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

زهرا شعبان پور؛ حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود، شاهرود

چکیده: در این تحقیق لایه های اکسید نیکل خالص و آرایش یافته با مس ($NiO:Cu$) به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه سنتز شدند. تصاویر $FESEM$ نمونه ها نشان دهنده شکل گیری دانه هایی با ابعاد 50 nm است که با افزایش آرایش این ابعاد کوچکتر شده است. طیف های XRD لایه ها نشان دهنده شکل گیری ساختارهای بسبب لوری مکعبی با جهت گیری ترجیحی (۱۱۱) است. تحلیل داده ها نشانگر کاهش ابعاد بلورک ها و نیز افزایش میزان ناراستی های بلوری با افزایش تراکم ناخالصی است. این تغییرات می تواند دلیلی بر حساسیت نوری بالاتر نمونه خالص با گاف نواری 3.6 eV به نور فرابنفش در مقایسه با دیگر نمونه ها باشد.

کلید واژه: اکسید نیکل، آرایش مس، اسپری پایرولیز، نانو ساختار، خاصیت فوتو رسانایی.

The effect of copper doping on structural, optical, electrical and photoconductivity properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis technique.

Shabanpour, Zahra; Eshghi, Hosein

Department of Physics, University of Shahrood, Shahrood, Iran

Abstract: In this research, pure and various copper doped nickel oxide ($NiO:Cu$) thin films were prepared on glass substrate using spray pyrolysis technique. The FESEM images confirmed the formation of 50 nm grains that are reduced with increment of doping concentration. The XRD spectra showed all samples are polycrystalline cubic structure with (111) as preferred direction. The data analyses showed with increasing the impurity content the crystallite size of the films is decreased and the defect density is increased. These variations could be the reason for the higher optical sensitivity of the pure sample with a band gap of 3.6 eV to UV irradiation, compared to other doped samples.

Keywords: NiO, Cu-doped, spray pyrolysis, nano-structure, photoconductivity.

مقدمه

الکترودهای شفاف اغلب در وسایل مختلف مانند دیودهای گسیل کننده نور، سلولهای خورشیدی و پنجره‌های هوشمند مورد استفاده قرار می گیرند. اکسیدهای شفاف نه تنها شفافیت اپتیکی بالایی در ناحیه مرئی نشان می دهند بلکه رسانندگی الکتریکی بالایی نیز دارند. نیم رساناهای لایه نازک نوع p توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند که اکسید نیکل (NiO) یکی از این مواد است. این ماده دارای خواص منحصر بفرد از نظر پایداری شیمیایی، خواص مغناطیسی و اپتیکی بوده و اکسید نیکل آلاینش نشده از گاف نواری پهن و مستقیم در محدوده ۳/۵ تا ۴ eV بهره مند است. این ماده در شرایط تناسب عنصری در دمای اتاق می تواند از مقاومت ویژه بالایی در حدود $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ برخوردار باشد [۱]، لکن در لایه های نازک این ماده به علت عدم تناسب عنصری [۲] و ایجاد ترازهای شبه-پذیرنده در گاف نواری تا $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ کاهش می یابد [۳].

هدف ما در این تحقیق مطالعه تاثیر آلاینش مس بر ساختار بلوری، خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پايرولیز می باشد.

جزئیات کارهای آزمایشگاهی

در این تحقیق از ۵۰ ml محلول شامل پودر نیکل کلرید هگزاهیدریت ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و مقادیر مختلف از کلرید مس (CuCl_2) که در آب یون زدایی شده حل شده است استفاده کرده ایم. مقدار آلاینش به گونه ای است که نسبت اتمی $[\text{Cu}]/[\text{Ni}]$ برابر: صفر، ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی (به ترتیب موسوم به نمونه های S_1 ، S_2 ، S_3 و S_4) است. سایر شرایط لایه نشانی عبارتند از: حجم محلول ۵۰ ml، مولاریته محلول (۰/۱ M)، آهنگ لایه نشانی (ml/min) ۱۰ و فاصله نازل تا زیرلایه ۳۵ cm.

مورفولوژی سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است. برای مشخصه یابی ساختاری نمونه ها از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD D8 Advance-Bruker وابسته به خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه 2θ در گستره ۱۰-۷۰ درجه استفاده شده است. برای سنجش طیف های عبوری و

جذبی نمونه ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis- Shimadzu-1800 در گستره ۳۰۰-۱۱۰۰ nm استفاده کرده ایم.

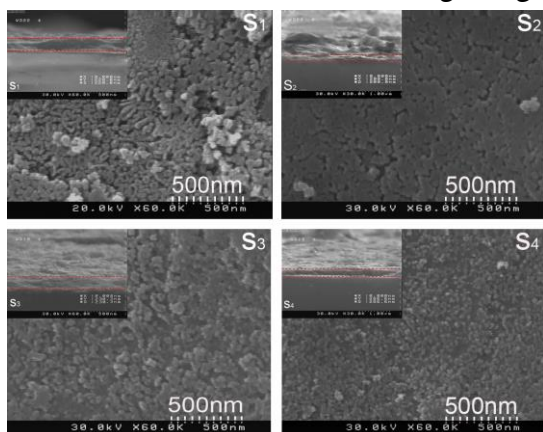
نتایج و بحث

۱-۳ مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر FESEM نمونه ها را درمقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد. نمونه S_1 دارای نانو-ذراتی به اندازه ۵۰ nm می باشد. چنانچه آشکار است به طور کلی در مقایسه با نمونه خالص نمونه ها بر اثر آلاینش از نانو ذراتی ریزتر تشکیل شده و سطحی یکنواخت تر را شکل داده اند. این تغییرات در شکل گیری مورفولوژی سطح لایه های اکسید نیکل می تواند منشا تغییرات در دیگر خواص فیزیکی لایه باشد که در بخش های بعدی بدان پرداخته ایم. چنانچه از تصاویر مقطعی ضمیمه شده پیداست ضخامت این لایه ها به ترتیب عبارتند از: ۲۲۰، ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۸۶ nm.

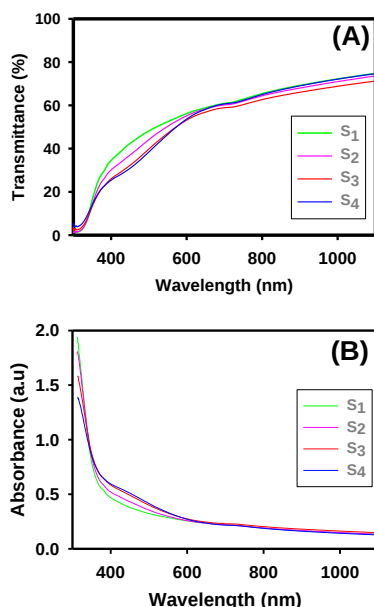
۲-۳ ویژگی های ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از طیف های پراش پرتو X استفاده شد (شکل ۲). از مقایسه این طیف ها ملاحظه می شود که جهت گیری ترجیحی برای اکسید نیکل خالص و آلاینش یافته با مس همواره در امتداد صفحه بلوری (۱۱۱) بوده و با افزایش میزان مس شدت آن کاهش یافته است. همچنین مشاهده می شود در هیچ کدام از نمونه های آلاینش یافته فازی وابسته به مس تشکیل نشده است.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه خالص و همچنین آلاینش یافته با ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی مس. تصاویر ضمیمه شده نشانگر تصاویر سطح مقطع لایه هاست.

حاکي از وابستگي ضريب عبور لايه‌ها به ميزان ناخالصي اضافه شده است. اين تغييرات بخوبي با تغيير ابعاد بلورک‌ها (جدول ۱) سازگار بوده به طوري که با کاهش اندازه بلورک‌ها، تراکم مرز دانه‌ها بيشتر شده و اين خود منجر به کاهش عبور نور بر اثر پراکندگي فوتون‌ها گرديده است [۵].

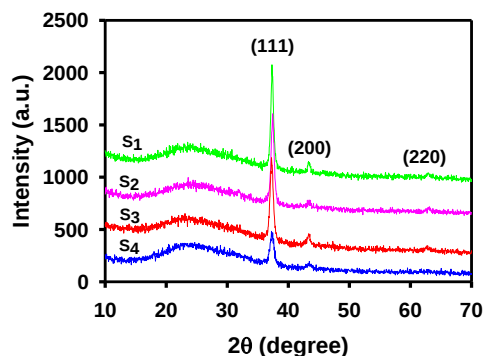


شکل ۳: (A) طيف عبور و (B) طيف جذب اپتيکي نمونه‌هاي مورد بررسي.

براي تعيين گاف نواري مستقيم اپتيکي (E_g) نمونه‌ها مي‌توان با استفاده از رابطه [۶]:

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g) \quad (4)$$

و رسم منحنی $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعيين عرض از مبدا بر روی محور افقی به ازای جذب نوری صفر ($a=0$) مقدار گاف نواری را بدست آورد. شکل ۳-B داده‌های تجربی مربوط به طیف جذبی لایه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج وابسته به این تحلیل در شکل ۴ و نحوه تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها در تصویر ضمیمه آن ارائه شده است. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش میزان مس، گاف اپتیکی نمونه‌ها از حدود $3/6$ به $3/4$ eV کاهش یافته است. علت این تغییرات می‌تواند متاثر از پهنای توزیع ترازهای ناخالصی وابسته به اتم‌های مس و همچنین حضور ترازهای ناراستی‌های بلوری در گاف نواری ماده مورد نظر باشد [۶].



شکل ۲: طيف هاي XRD لايه‌هاي خالص و آلايش يافته با مس. جزئيات بيشتر در مورد تحليل مربوط به ساختار بلوري لايه‌ها از جمله ابعاد بلورک‌ها (D)، ميزان کرنش (ϵ) و چگالي دررفتگي‌ها در واحد حجم بلور (δ) در جدول ۱ ارائه شده است. اين کميات را مي‌توان به ترتيب توسط روابط (۱)-(۳) تعيين کرد [۲]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\epsilon = \beta / 4 \tan \theta \quad (2)$$

$$\delta = I/D^2 \quad (3)$$

در اين روابط λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگي تمام پهنای در نیمه بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است.

جدول ۱: جزئيات مربوط به طيف XRD نمونه‌ها.

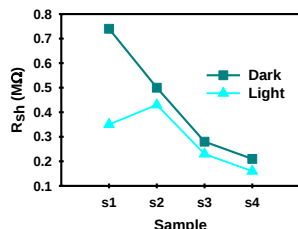
نمونه	D (nm) ± 0.01	$\epsilon (\times 10^{-3})$ ± 0.01	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$ ± 0.01
S ₁	۱۷/۲۶	۶/۱۲	۳/۳۶
S ₂	۱۴/۸۹	۷/۰۵	۴/۵۰
S ₃	۱۳/۵۸	۷/۷۷	۵/۴۰
S ₄	۱۱/۷۵	۸/۹۴	۷/۲۴

با توجه به نتایج جدول ۱ مشاهده می‌شود که با افزوده شدن ناخالصی، اندازه بلورک‌ها رو به کاهش گذارده که روندی متناظر با گزارش موقه و همکاران [۴] می‌باشد. این نتایج همچنین با کوچک تر شدن ابعاد دانه‌ها در تصاویر SEM مطابقت دارد. علاوه بر این ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلايش، کرنش و چگالي دررفتگي‌ها در لايه‌ها رو به افزایش گذارده اند که می‌تواند به معنی افزایش نواقص بلوری در ماده سنتز شده باشد. این تغییرات چنانچه در بخش (۳-۳) آمده است بر خواص اپتیکی لایه‌ها تاثیر می‌گذارد.

۳-۳ ویژگی‌های اپتیکی

شکل ۳-A طيف عبور اپتيکي اين لايه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. رفتار کلی این داده‌ها

حدود ۱/۴ برابر می باشد. بهبود خاصیت فوتو رسانایی در نمونه خالص در مقایسه با نمونه های آلایشی می تواند متاثر از بزرگی ابعاد بلورکها، کوچکی مقدار کرنش ها و دررفتگی های بلوری، و سرانجام افزایش میزان تخلخل سطحی که به افزایش سطح برهمکنشی بیشتر با فوتون های فرودی منجر می گردد باشد.



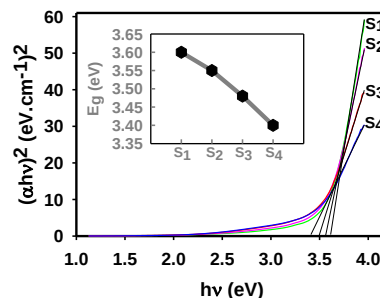
شکل ۶: تغییرات مقاومت ورقه‌ای در نمونه های تحت بررسی در دو حالت تاریکی و در معرض نور فرابنفش.

نتیجه‌گیری

ما در این تحقیق لایه‌های نازک خالص NiO و آلایش یافته NiO:Cu را بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پاپرولیز لایه نشانی کرده و خواص فیزیکی لایه‌ها را مورد بررسی قرار داده‌ایم. نتایج مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌ها حاکی از آن است که تمامی لایه‌ها بسبب بلوری، با ساختار مکعبی و با جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) هستند. تحلیل این داده‌ها حاکی از کاهش نسبی اندازه بلورک‌ها و افزایش دررفتگی‌های بلوری با افزایش میزان آلایش می‌باشد. این نتایج به همراه میزان تخلخل سطحی لایه‌ها نشانگر آن است که نمونه خالص از بیشترین حساسیت نوری در ناحیه فرابنفش برخوردار است.

مراجع

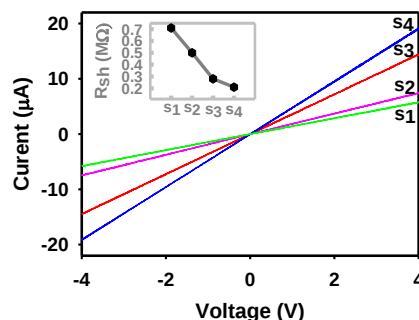
- [1] J.D. Desai 1, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo; "Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions"; *Applied Surface Science* 253 (2006) 1781–1786.
- [2] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Berne'de; "Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions"; *Applied Surface Science* 254 (2008) 5814–5821.
- [3] P.S. Patil, L.D. Kadam; "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films"; *Applied Surface Science* 199 (2002) 211–221.
- [4] Shweta Moghe, A. D. Acharya, Richa Panda, S. B. Shrivastava; Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films; *Renewable Energy* (2012) 1-6.
- [5] I.A. Gardun, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodriguez-Fernandez, A. Ortiz; Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3276–3281.
- [6] H. Azimi Juybari, M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi; Nickel-lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3276–3281.



شکل ۴: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها.

۴-۳ ویژگی‌های الکتریکی

شکل ۵ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها در تاریکی و شکل ضمیمه تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) آنها را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش آلایش مس مقاومت ورقه‌ای لایه‌ها از حدود ۰/۷ به ۰/۲ $M\Omega/sq$ کاهش یافته است که وقوع این روند با توجه به جایگزینی هر چه بیشتر اتم های مس در شبکه بلوری اکسید نیکل امری قابل انتظار است. این رفتار که متناظر با افزایش رسانندگی الکتریکی لایه‌ها بوده و به افزایش میزان نسبی فلز-گونی نمونه‌ها انجامیده است می تواند دلیل دیگری بر علت کاهش میزان عبور لایه‌ها (شکل ۳) با افزایش تراکم ناخالصی در نمونه‌ها باشد.



شکل ۵: تغییرات جریان - ولتاژ تاریکی در نمونه‌های مورد بررسی.

۴-۵ ویژگی‌های فوتو رسانایی

شکل ۶ تغییرات مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) نمونه‌ها را در حالت تاریکی و در شرایط تابش با دیود نورگسیل UV طول موج ۳۶۵ nm به مدت ۳ min نشان می‌دهد. این داده‌ها حاکی از آن است که نمونه خالص از بیشترین تغییرات مقاومت ورقه‌ای پس از قرار گیری در معرض تابش در حدود ۲/۱ برابر مواجه گردیده لکن این تغییرات در نمونه های آلایش شده بسیار کمتر بوده و تنها در