



## بررسی تاثیر شیوه خشک سازی بر خواص اپتیکی فیلم‌های نازک نانو ساختاری اکسید نیکل

سیده ماندانا حمزه ساروی، فرهاد اسمعیلی قدسی\*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۱۱، نسخه نهایی: ۹۱/۱۱/۱۸)

چکیده: فیلم‌های نازک نانو ساختاری اکسید نیکل با روش غوطه وری سل-ژل تهیه شدند. از سه روش (تابش فروسرخ، آون و مايكروفیر) برای خشک کردن فیلم‌ها استفاده شد. اثر روش خشک‌سازی روی خواص اپتیکی، مولکولی، الکتریکی، ساختاری و مورفولوژی فیلم‌ها به ترتیب به وسیله طیف سنج نوری مری-فرابینفش، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ، اثر هال، پراش پرتو X، میکروسکوپ نیروی اتمی، و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید نیکل با استفاده از رهیافت کمینه سازی نامقید نقطه گرا محاسبه شد. گاف نوار انرژی فیلم‌ها در روش‌های خشک سازی با تابش فروسرخ، فر، و مايكروفیر به ترتیب  $3.62 \text{ eV}$ ,  $3.59 \text{ eV}$ , و  $3.47 \text{ eV}$  به دست آمد. نقش پراش پرتو X نمونه‌ها نشان می‌دهد که فیلم‌های خشک سازی شده با تابش فروسرخ آمورف بوده در حالی که با دو روش دیگر بلوری هستند.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، اکسید نیکل، خشک سازی، خواص اپتیکی.

رسانای شفاف نوع- $p$  [۷]، ماده کاتدی برای قطعات نمایش الکتروکرومیک [۸]، لایه حسگر عملکردی برای حسگر شیمیایی [۹]، و لایه نوع- $p$  برای آشکارساز UV [۱۰] مورد استفاده قرار گرفته است. فیلم‌های اکسید نیکل را می‌توان با روش‌های مختلف همانند تبخیر در خلا [۱۱]، کندوپاش [۱۲، ۱۳]، نهشت شیمیایی بخار [۱۴]، فرایند نهشت الکتریکی [۱۵]، نهشت لیزر پالسی [۱۶]، اسپری پایرولیز [۱۷]، فرایند سل-ژل [۱۸]، و نهشت حمام شیمیایی (CBD) [۱۹] تهییه نمود. فرایند سل-ژل یک روش کم هزینه با مزایای مختلف مانند سهولت اضافه کردن آلاییدگی، کنترل ضخامت فیلم، تهییه فیلم‌های همگن و امکان پوشش بسترها بزرگ، و کنترل ریز ساختار فیلم است [۲۱]. پارامترهای مختلفی مانند

### مقدمه

فیلم‌های اکسید نیکل به علت محدوده دینامیکی خوب، بازگشت پذیری چرخه ای، دوام و رنگ خاکستری برای تکنولوژی پنجره های هوشمند توجه ویژه‌ای را به خود جلب نموده است [۳-۱]. اکسید نیکل نیمه شفاف دارای گاف نواری پهنهن (گاف نواری مستقیم در حدود  $3.7 \text{ eV}$  و نیمرسانای نوع- $p$  با نوارهای درآشامی ضعیف به دلیل گذار  $d-d$  پیکربندی الکترونی  $3d^4$  در ناحیه مری است [۴، ۵]. به عنوان یک کاندیدای نیمرسانای اکسیدی نوع- $p$ ، فیلم‌های نازک اکسید نیکل با ساختار نوع- $\text{NaCl}$  ناشی از پایداری شیمیایی فوق العاده و نیز خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی کاربردهای بسیار گسترده‌ای دارد [۶]. فیلم‌های اکسید نیکل به عنوان

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۳۱ (۳۲۲۳۰۳۱)، نامبر: ۰۱۳۱ (۳۲۰۶۶)، پست الکترونیکی: feghodsi@guilan.ac.ir



۲۵۰ وات) قرار گرفت و فیلم دیگر پس از هر بار لایه نشانی به مدت یک دقیقه و ۲۰ ثانیه در مایکروفر خشک شدند. در نهایت فیلم‌های خشک شده با روش‌های مختلف در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  بازپخت شدند.

#### مشخصه یابی نمونه

برای بررسی خواص اپتیکی فیلم‌های اکسید نیکل، طیف تراگسیل به طور عمود در بازه  $200\text{ nm}$  تا  $800\text{ nm}$  با استفاده از طیف سنج UV-VIS مدل CARY 100 اندازه گیری شد. با استفاده از طیف تراگسیل و رهیافت کمینه سازی غیرمقید نقطه‌گرا (PUMA)، ضربی شکست، ضربی خاموشی و ضخامت فیلم تعیین شدند. بررسی ساختاری فیلم با استفاده از آنالیز XRD به کمک دستگاه Philips PW-3710 انجام شد. همچنین اندازه دانه‌ها با استفاده از فرمول دبای - شرمناسبه شد. برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی در نمونه از طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) با استفاده از دستگاه Shimadzu مدل ۸۹۰۰ انجام شد. خواص الکتریکی فیلم‌های اکسید نیکل با روش وان در پاو<sup>۱</sup> با استفاده از دستگاه RH2010 Van der Pauw and Hall (Andrade-Hall effect) انجام شد. مورفولوژی سطح و میزان زبری سطحی فیلم‌های اکسید نیکل به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1430VP و میکروسکوپ PARK کاوه روبشی (SPM) مدل CP ساخت SCIENTIFIC INSTRUMENTS

#### بحث و نتایج

شکل ۱ نقش پراش پرتو X (XRD) فیلم‌های اکسید نیکل خشک سازی شده در فر، زیر تابش IR و مایکروفر را که در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت بازپخت شده‌اند، نشان می‌دهد. آنالیز XRD تغییرات ساختاری فیلم‌های اکسید نیکل را با تغییر در روش خشکسازی نشان می‌دهد. اندازه‌ی دانه‌ها با استفاده از فرمول دبای - شرمناسبه شد:

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

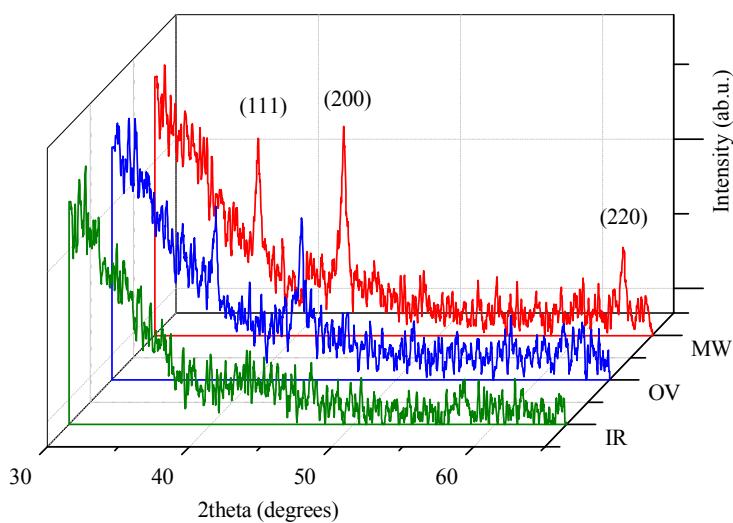
در این رابطه  $D$  اندازه دانه،  $\beta$  عرض قله در نیم بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو X است که  $154\text{ nm}$  است و  $\theta$  زاویه برآگ مربوط به قله ناشی از پراش است.

روش پوشش دهی [۲۲]، زمان ماندگی [۲۳]، دمای بازپخت [۲۴]، اسیدیته محیط سل [۲۵]، نسبت ترکیب [۲۶]، و روی خواص فیلم‌های نازک تهیه شده با روش سل - ژل موثر است. در این تحقیق، تاثیر شیوه خشکسازی را روی خواص اپتیکی، الکتریکی، مولکولی، ساختاری، و مورفولوژی فیلم‌های نازک اکسید نیکل مورد بررسی قرار خواهیم داد.

#### روش آزمایش

##### تهیه نمونه

شیوه خشک سازی به عنوان یکی از پارامترهای مهم و حساس در نهشت فیلم‌های نازک به روش سل - ژل و تکنیک غوطه وری است. به کار بردن بهترین شیوه برای تهیه فیلم‌ها، سبب بالابردن کیفیت آنها می‌شود. به همین منظور در این تحقیق، تاثیر شیوه خشکسازی بر خواص مختلف فیلم‌های نازک اکسید نیکل بررسی شده است. خشک سازی در فر (OV) و خشکسازی به وسیله مایکروفر (MW) از جمله شیوه‌های متعددی است که با آن می‌توان فیلم‌های نهشت شده با تکنیک غوطه وری سل - ژل را در فرایند خشک سازی قرار داد. برای نهشت فیلم ابتدا سل تهیه شد. سل مورد نظر با حل کردن پودر استات نیکل ۴ آبه  $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  به عنوان پیش ماده (تولید شرکت Aldrich)، در اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) به عنوان حلحل و مونو اتانول آمین ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) به عنوان پایدار ساز (هردو تولید شرکت Merck) تهیه شد. به این ترتیب که سل مورد نظر با حل کردن (۴/۰ gr) استات نیکل در ۴۰ ml اتانول تهیه شد. محلول به مدت یک ساعت و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  با هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس (۰/۹۹۷ ml) مونو اتانول آمین به محلول اضافه شد، به طوری که غلظت سل  $4/۰\text{ M}$  و نسبت  $\text{MEA} = \text{Ni}(\text{Ac})_2$  برابر یک بود. محلول به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیطی کنترل شده نگهداری شد. از بسترهای شیشه‌ای از جنس سودالایم برای نهشت فیلم نازک اکسید نیکل استفاده شد. فیلم‌ها به تعداد ۵ بار و با سرعت  $mm/min$  روی بسترهای شسته شده نهشت شدند. بعد از هر بار پوشش، فیلم‌ها با شیوه‌های مختلف تحت خشک سازی قرار گرفتند. یکی از فیلم‌ها پس از هر بار لایه نشانی به مدت ۲۰ دقیقه در آون و در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  خشک شد. فیلم دیگر پس از هر بار لایه نشانی به مدت ۲۰ دقیقه تحت تابش IR (با توان



شکل ۱ نقش پراش پرتو X برای فیلم‌های نازک اکسید نیکل که در فر (OV)، مایکروفر (MW) و زیر تابش فروسرخ (IR) خشک شده‌اند.

های مختلف خشک شده‌اند، نشان داده شد. قله‌های درآشامی مشاهده شده در  $2450\text{ cm}^{-1}$  تا  $2450\text{ cm}^{-1}$ ، به ارتعاش‌های کششی گروه O-H وابسته است. قله‌ی ضعیفی در گستره‌ی  $3000\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که به ارتعاش‌های کششی گروه C-H وابسته است. از طرفی ارتعاش‌های کششی گروه N-H (آمین) جذب در گستره‌ی  $3500\text{ cm}^{-1}$  تا  $3700\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهند. از آنجا که در تهیه‌ی سل مورد استفاده برای نهشت این فیلم‌ها از مونواتانول آمین استفاده شد، ولی لرزش‌های کششی گروه N-H (آمین) در گستره‌ی گفته شده مشاهده نشد. اما لازم نیز باشد که پیوندهای گروه Ni-N و گروه Ni-O سبب جابه‌جایی بسامدهای جذب شده مربوط به گروه-های N-H و O-H به سمت انرژی‌های بیشتر (طول موج-های کوتاه‌تر) می‌شود. به همین دلیل می‌توان نتیجه گرفت که قله‌ی در آشامی مشاهده شده در  $3734\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوند N-H و قله‌ی در آشامی در  $3845\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوند Ni-O-H وابسته است. قله مشاهده شده در  $2872\text{ cm}^{-1}$  وابسته به ارتعاش‌های کششی گروه C-H است. قله‌های در آشامی مشاهده شده در  $3532\text{ cm}^{-1}$  و  $3916\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی گروه O-H وابسته است. نکته‌ای که در اینجا باید اشاره کرد این است که، کاهش شدت قله‌های در آشامی مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای هیدروکسیلی اتانول و گروه آمینی مونواتانول آمین است که این خود نشان دهنده‌ی خروج بیشتر حللاه و مواد آلی از سطح فیلم و در نتیجه بهتر خشک شدن لایه‌ها با فر نسبت به IR

طرح پراش پرتو X فیلم‌های خشک شده با تابش فروسرخ (IR)، دستگاه مورد استفاده در پوشش‌دهی غوطه وری که مجهز به تابش IR بوده است، هیچ ساختار بلوری را نشان نداد. طرح پراش پرتو X فیلم‌های خشک شده با فر، ساختار مکعبی مرکز سطحی اکسید نیکل را برای قله‌های (111) و (200) به خوبی نشان داد ولی قله‌ی (220) به وضوح مشاهده نشد. در نهایت طرح پراش پرتو X فیلم‌های خشک شده با مایکروفر (MW)، نمایانگر ساختار مکعبی مرکز سطحی اکسید نیکل با قله‌های (111)، (200) و (220) بود. همچنین نمودار XRD نانو فیلم‌های اکسید نیکل که با مایکروفر خشک شده‌اند، قله‌ی (200) را شدیدتر از دو قله‌ی دیگر نشان می‌دهد که حاکی از جهت گیری نسبتاً ترجیحی است. نتایج نشان دادند که اندازه‌ی بلورک‌های فیلم‌های خشک شده با مایکروفر ( $31\text{ nm}$ )، کوچکتر از اندازه‌ی بلورک‌های فیلم‌های خشک شده با سودالایم ( $40\text{ nm}$ ) در راستای (200) بودند. لازم به یادآوری است که، در گستره‌های مورد بررسی انجام گرفت گزارشی در مورد رسیدن به ساختار بلوری فیلم‌های نازک اکسید نیکل که با روش سل - ژل و روی بستر شیشه‌ای سودالایم تهیه شده باشند، وجود نداشته است. این فیلم‌ها یا آمورف بوده [۲۷] و یا مواردی که طیف XRD فیلم‌ها با روش سل - ژل، ساختار مکعبی اکسید نیکل را نشان می‌دهد، نهشت روی بسترها ITO [۲۸]، و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [۲۹]، و یا لایه نشانی با روش‌های دیگر غیر از سل - ژل انجام شده است.

در شکل ۲ نمودار تراگسیل FTIR فیلم‌های نازک اکسید نیکل که روی بستر شیشه‌ای سودالایم نهشت شده و با روش-

روی این نمونه‌ها طیف تراگسیل نمونه‌ها اندازه گیری شد. با استفاده از طیف تراگسیل و با رهیافت کمینه سازی نامقید نقطه گرا، ضریب شکست، ثابت خاموشی و ضخامت فیلم‌های نازک NiO تعیین شدند. اساس کلی این روش بر این پایه استوار است که با توجه به گستره‌ی تغییراتی که برای ثابت‌های اپتیکی  $n$ ،  $k$  و  $d$  وجود دارد، برای هر طول موج خاص، یک جواب خاص با استفاده از معادله‌ی

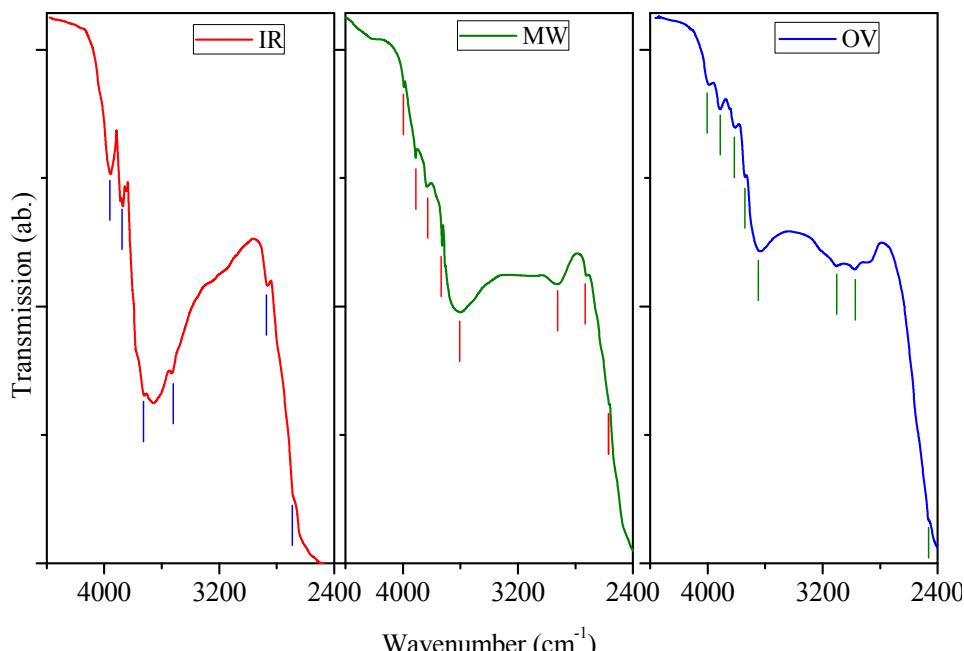
$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^{\gamma}} \quad (2)$$

به دست می‌آید. در اینجا  $A$ ،  $B$ ،  $C$ ،  $D$  پارامترهایی هستند که به ضریب شکست فیلم و بستر، ثابت خاموشی بستر در هر طول موج بستگی دارد.  $X$  نیز در آشامندگی فیلم است که تابعی است از درآشامی و ضخامت فیلم. در اینجا تراگسیل نظری را به صورت  $(T_{\text{theo}}(n_t, k_t, d_t, \lambda))$  در نظر می‌گیریم. سپس مجموعه جواب‌هایی را که به ازای آن‌ها عبارت زیر

$$\sum |T_{\text{exp}}(n_e, k_e, d_e, \lambda) - T_{\text{theo}}(n_t, k_t, d_t, \lambda)|^2 \quad (3)$$

کمترین مقدار داشته باشند، انتخاب می‌شوند. در عبارت اخیر  $T_{\text{exp}}(n_e, k_e, d_e, \lambda)$  مقدار تجربی تراگسیل مرتبه‌ی به طول موج وابسته است.

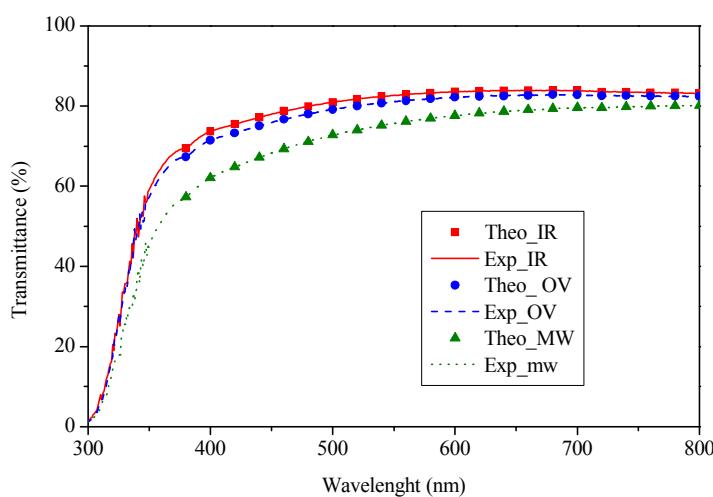
است. در مورد فیلم‌های خشک شده با مایکروفر نیز پیوندهای گروه  $\text{Ni}-\text{O}$  و  $\text{Ni}-\text{N}$  سبب جایه‌جایی بسامدهای جذب شده مربوط به گروه‌های  $\text{N}-\text{H}$  و  $\text{O}-\text{H}$  به سمت انرژی‌های بیشتر (طول موج‌های کوچکتر) می‌شود. در نتیجه قله درآشامی بسیار ضعیفی که در  $3730 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده، مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند  $\text{Ni}-\text{N}-\text{H}$  و قله‌ی جذبی ضعیف مشاهده شده در  $3846 \text{ cm}^{-1}$  وابسته به ارتعاش‌های کششی پیوند  $\text{H}-\text{O}$  است. با مقایسه‌ی این سه نمودار، مشاهده می‌شود که شدت قله‌های درآشامی مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند  $\text{H}-\text{O}$  و  $\text{Ni}-\text{N}-\text{H}$  در فیلم‌های خشک شده با مایکروفر کاهش خیلی زیادی نسبت به دو فیلم دیگر دارد و این نشان دهندهٔ خروج بیشتر گروه هیدروکسیلی اتانول و گروه آمینی مونواتانول آمین است که این خود دلیل خروج بیشتر حلال‌ها و مواد آلی از سطح فیلم است. در حقیقت کاهش شدت قله‌های یاد شده نشان دهندهٔ این است که فیلم تهیه شده به روش خشک سازی با مایکروفر، گروه‌های آمینی و الكلی کمتری در ساختار خود دارد و در نتیجه می‌توان گفت در این شیوه فیلم اکسید نیکل با خلوص بالاتر تهیه شده است. برای به دست آوردن اطلاعاتی در مورد خواص اپتیکی (ضریب شکست ( $n$ )، ضریب خاموشی ( $k$ )، ضخامت فیلم ( $d$ ) و ...) نمونه‌های تهیه شده و بررسی تاثیر شیوه‌ی خشک کردن



شکل ۲ نمودار درآشامی FTIR فیلم‌های خشک سازی شده با استفاده از مایکروفر (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فروسرخ (IR).

هستیم، کافی نیست. بنابراین جذب تابش فرو سرخ به طور گسترده‌ای به گونه‌های مولکولی محدود می‌شود که اختلاف انرژی کمی بین حالت‌های ارتعاشی و چرخشی مختلف آن‌ها وجود دارد. برای جذب تابش فرو سرخ، مولکول باید تغییر در گشتاور دو قطبی در نتیجه‌ی حرکت ارتعاشی یا چرخشی را تحمل کند [۳۰]. بنابراین، جذب پرتو فروسرخ می‌تواند انتقال سطح انرژی را در مقادیر کم و با سازوکار تغییر حالت ارتعاشی مولکول، امکان پذیر سازد [۳۱]. از طرفی میکرو موج، امواج رادیویی با طول موج کوتاه ( $10^{-3}$  تا  $10^{-1}$  متر) هستند که سبب نوسان در آمدن مولکول‌ها در حدود ۲۴۵ میلیون بار در ثانیه می‌شوند. این نوسانات باعث ایجاد اصطکاک قابل توجهی بین مولکول‌ها شده و نتیجه آن، تولید انرژی است. در نتیجه امواج میکرو موج باعث گردش و چرخش مولکولی ماده می‌شوند. در حقیقت جذب امواجی که در گستره‌ی امواج میکرو موج هستند، سبب برانگیختگی ماده می‌شود [۳۱]. همین امر سبب می‌شود که نتیجه بگیریم، گرچه، انرژی امواج فروسرخ از امواج میکرو موج بیشتر است، ولی به دلیل اینکه امواج فروسرخ سبب ایجاد ارتعاش و خمش مولکولی ماده می‌شوند ولی میکروموج‌ها باعث گردش و چرخش مولکولی ماده (ایجاد برانگیختگی در ماده) می‌شوند، در نتیجه در استفاده از میکروموج، ماده انرژی بیشتری را در زمان کمتری به دست می‌آورد و همین امر منجر به خروج بیشتر حللاً‌ها و مواد آلی موجود در ساختار فیلم می‌شود. در نتیجه ضخامت فیلم‌های خشک شده با مایکروفرازمه کمتر است.

شکل ۳ تغییرات طیف تراگسیل فیلم‌ها را با تغییر در شیوه خشک کردن نشان می‌دهد. چنانکه در نمودار دیده می‌شود، فیلمی که با IR خشک شده بیشترین تراگسیلندگی و فیلمی که با مایکروفرازمه خشک شده است کمترین تراگسیلندگی در ناحیه مریبی را نشان می‌دهد. از آنجا که فیلم خشک شده با IR در مقایسه با فیلم خشک شده با مایکروفرازمه ضخامت بیشتر (جدول ۱) و در عین حال دارای شفافیت بیشتر است، به نظر می‌رسد که در خشک کردن با MW، فرایند خشک کردن مناسب، حللاً‌ها مناسب‌تر است. در یک فرایند خشک کردن مناسب، حللاً‌ها و مواد آلی از سطح فیلم بخار می‌شوند، و این امر رشد دانه‌ها را به همراه خواهد داشت. از آنجا که در تهییه سل از مونواتانول آمین استفاده شده است، در خشک کردن با فر، دمای  $200^{\circ}\text{C}$  دمای مناسبی برای تبخیر و خروج مونواتانول آمین است و دلیل کاهش تراگسیلندگی نمونه‌ی خشک شده با فر در مقایسه با IR را می‌توان خشک کردن بهتر با فر دانست. زیرا بهتر خشک کردن لایه‌ها سبب پایداری بیشتر لایه برای مرحله‌ی بعدی نهشته می‌شود و این نیز منجر به افزایش پکیدگی و کاهش تخلخل فیلم ها خواهد شد. در نتیجه افزایش ضخامت و کاهش تراگسیل را در فیلم های خشک شده با فر در مقایسه با IR خواهیم داشت. کاهش ضخامت فیلم های خشک شده با مایکروفرازمه را می‌توان به عملکرد امواج میکرو موج ربط داد. گستره‌ی طول موج امواج IR برابر است با  $10^{-3}$  تا  $10^{-1}$  متر) و تابش IR، سبب ارتعاش و خمش مولکولی ماده می‌شود. تابش فرو سرخ انرژی برای ایجاد انواع انتقال‌های الکترونی که در تابش فرا بنفس، مریبی و پرتو-X با آن مواجه



شکل ۳ طیف تراگسیل فیلم‌های خشک شده با استفاده از مایکروفرازمه (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فروسرخ (IR). تجربی (Exp) و محاسبه شده به روش کمینه سازی نامقید نقطه گرا (Theo).

جدول ۱ مقایسه نتایج به دست آمده برای شیوه‌های مختلف خشک سازی.

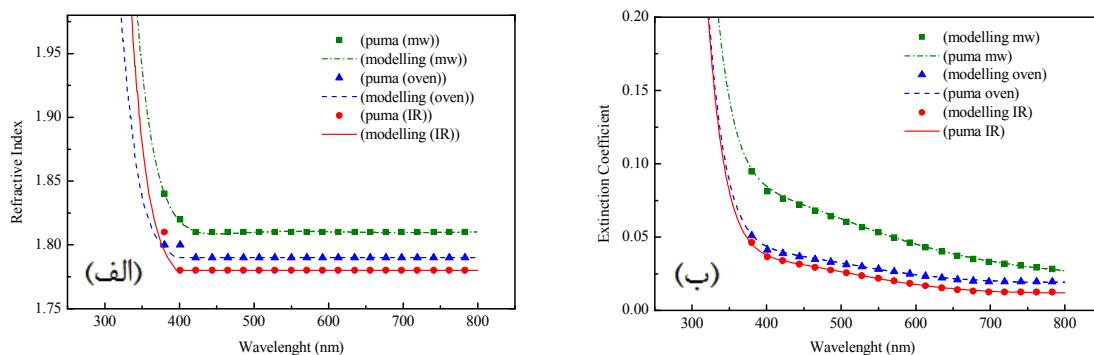
شیوه خشک سازی	تراسیل (%)	ضخامت (nm)	ضریب خاموشی	ضریب شکست	دانه (nm) (SEM)	گاف نواری (eV)	زبری متوسط (nm) (AFM)
IR	۸۲	۱۳۲	۰,۰۲۰	۱,۷۸	۴۷,۴	۲,۶۲	۹,۹۵۶
فر	۸۰	۱۳۶	۰,۰۲۸	۱,۷۹	۳۹,۵	۲,۵۹	۱۸,۷۰
مايكروفر	۷۵	۱۲۴	۰,۰۵۳	۱,۸۱	۴۰,۶	۲,۴۷	۶,۴۷۸

گاف نواری را محاسبه می‌کنیم. برای نیمرساناهای گذار مستقیم و مجاز،  $n$  برابر ۲ است. با رسم منحنی تغییرات  $(\alpha h\nu)^n$  بر حسب انرژی فوتون ( $h\nu$ ) و با توجه به رابطه‌ی  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  گاف نواری اپتیکی فیلم‌ها در گذارهای مستقیم مجاز با برونيابی بخش خطی منحنی در جذب صفر تعیین می‌شود. مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای سه نمونه که با استفاده از فروسرخ، فر و مايكروفر خشک سازی شده است به ترتیب  $3,62$ ،  $3,59$  و  $3,47$  الکترون ولت به دست آمدند. مقادیر به دست آمده با نتایج حاصل از پراش پرتو- $X$  و نتایجی که در بالا به آن اشاره شد، همخوانی خوبی دارد. ساختار اتمی در مرز دانه‌ها به دلیل قید کمتر متفاوت از ساختار اتمی در دانه‌هast که این مسئله منجر به غلظت حامل‌های آزاد بیشتر و وجود سد پتانسیل در مرز دانه‌ها می‌شود. بدین ترتیب، میدان الکتریکی شکل می‌گیرد و این امر باعث افزایش گاف نواری در مرز دانه می‌شود [۳۲]. از آنجا که نمونه‌ی خشک شده با فروسرخ، فر و مايكرو موج به ترتیب آمورف، دارای ساختار بلوری بدون سمت‌گیری ترجیحی و دارای ساختار بلوری با سمت‌گیری نسبتاً ترجیحی بوده، انتظار می‌رود که نمونه‌های خشک شده با مايكرومول، دارای مرز دانه‌های کمتر و در نتیجه گاف نوار نیز کاهش می‌یابد.

شکل ۴ (الف) و (ب)، به ترتیب نمودارهای ضریب شکست ( $n$ ) و ضریب خاموشی ( $k$ ) فیلم‌ها را بر حسب طول موج نشان می‌دهد. برآذش نمودارها با مدل کوشی صورت گرفته است. چنانکه در شکل ۴ (الف) مشاهده می‌شود، فیلم‌های خشک شده با مايكروفر دارای بیشترین ضریب شکست و فیلم‌های خشک شده با فروسرخ کمترین ضریب شکست را دارند. دلیل آن خروج بیشتر حلال‌ها و مواد آلی موجود و از بین رفتن تخلخل در فیلم با روش مايكروفر است که حاکی از کیفیت بهتر فیلم‌ها با استفاده از روش مايكروفر است که منجر به افزایش پکیدگی فیلم‌ها شده و افزایش ضریب شکست را به همراه خواهد داشت. همچنین از شکل ۴ (ب) پیدا است که ثابت خاموشی فیلم‌های خشک شده رفتاری مشابه با ضریب شکست دارند که علت آن را می‌توان به پکیدگی فیلم ربط داد.

فیلم‌های اکسید نیکل دارای گاف نواری محاسبه می‌کنند. برای محاسبه گاف نواری مستقیم فیلم‌های نازک اکسید نیکل در ناحیه جذب قوی، نخست ضریب درآشامی فیلم‌ها را از رابطه‌ی  $\frac{4\pi k}{\lambda}$  محاسبه می‌کنند. در اینجا  $k$ ، ضریب خاموشی و  $\lambda$  طول موج است. سپس با استفاده از رابطه‌ی تاواک که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$



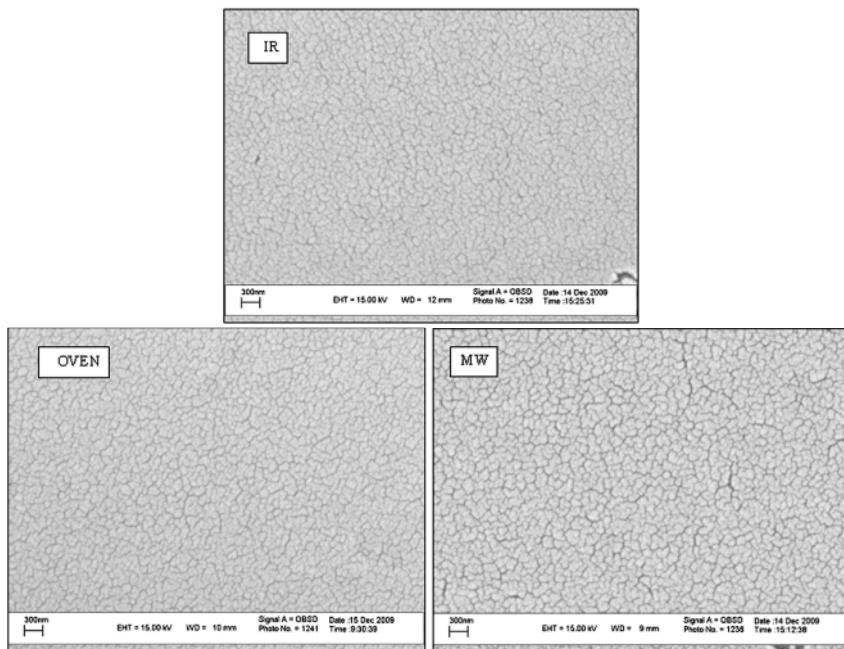
شکل ۴ (الف) ضریب شکست، (ب) ثابت خاموشی فیلم‌های خشک شده با استفاده از مايكروفر (MW)، گرما دهی در فر (OV) و فروسرخ (IR) محاسبه شده به روش کمینه‌سازی نامقید نقطه گرا (PUMA)، برآذش شده با مدل کوشی (Modelling)

در جدول ۱ دیده می شوند. چنانکه در از جدول ۱ مشاهده می شود، فیلم های اکسید نیکل که با مایکروفیر خشک شده اند کمترین زبری و فیلم های خشک شده با فر بیشترین زبری متوسط را دارند. نتایج AFM نیز نشان می دهند فیلم های نازک اکسید نیکل که با مایکروفیر خشک شده اند که با داشتن کمترین زبری متوسط، از نظر ریخت شناسی بهتر از دو فیلم دیگرند.

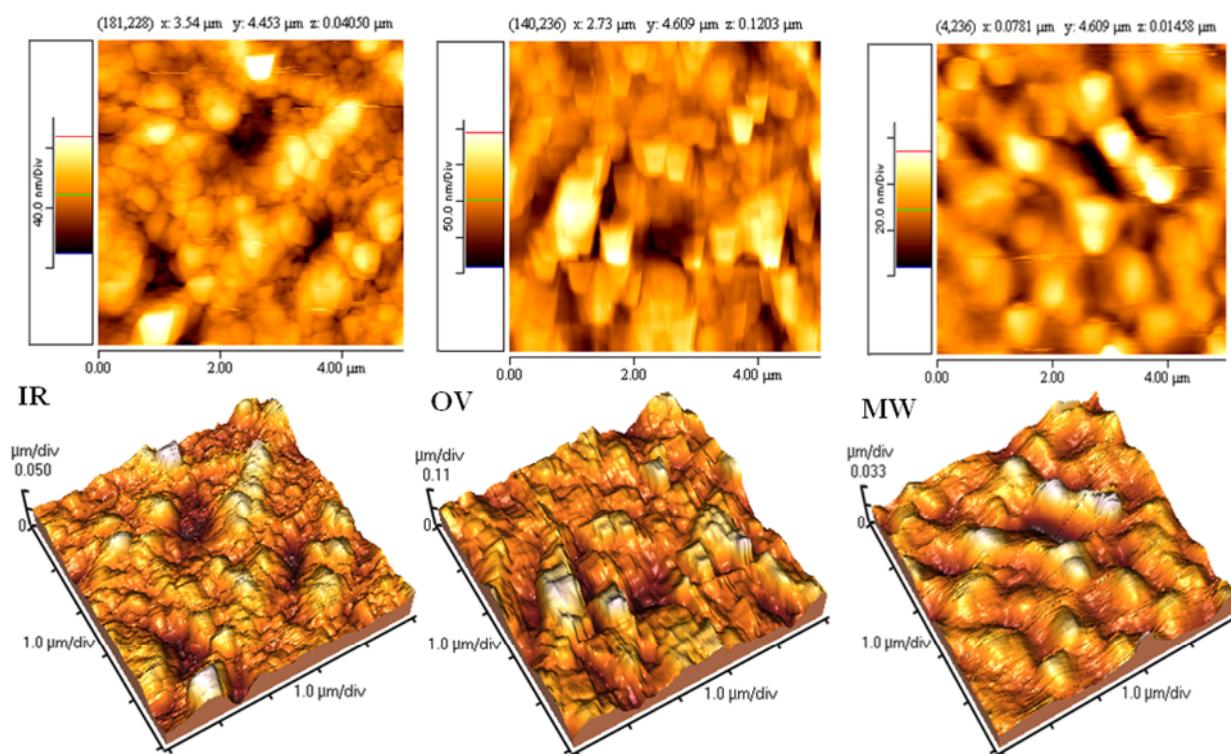
برای به دست آوردن مقاومت و خواص الکتریکی لایه ها، از روش اندازه گیری اثر هال استفاده شد. در این روش نخست بخشی از نمونه هی مورد نظر را در اندازه  $1 \times 1\text{ cm}$  برش داده و سپس با چسب نقره و سیم مسی به نگهدارنده نمونه وصل کردیم. سپس نمونه تهیه شده را در میدان مغناطیسی قرار دادیم. مقاومت سطحی، مقاومت ویژه، تراکم حامل ها و تحرك پذیری نمونه ها در جدول ۲ ارایه شده اند. نتایج حاصل از آزمایش هال، نشان داد که نانو فیلم های نازک اکسید نیکل، نیمرسانی نوع p است و این در با تمامی گزارش های ارائه شده در مقالات مربوط به اکسید نیکل همخوانی دارد [۳۳]. گرچه مقاومت سطحی و مقاومت ویژه این فیلم ها بالاست، ولی نتایج نشان دادند که فیلم های نازک اکسید نیکل که در مایکروفیر خشک شدند، مقاومت سطحی و مقاومت ویژه کمتر و نیز تحرك پذیری و تراکم حامل های بیشتری نسبت به فیلم های خشک شده به روش های دیگر دارند.

شکل ۵، تصاویر SEM فیلم های نازک اکسید نیکل را نشان می دهد که به روش های مختلف خشک شده اند. این تصاویر از فیلم ها در مقیاس ۳۰۰ نانومتر است. چنانکه از این تصاویر پیداست، اندازه هی دانه ها در هر سه شیوه خشک سازی در حدود چند ده نانومتر است. ولی با تغییر شیوه خشک کردن اندکی تغییر در اندازه هی دانه ها به وجود می آید. چنانکه از تصاویر SEM پیداست، اندازه هی دانه ها در فیلم خشک شده با فروسرخ، فر و میکرو موج به ترتیب در حدود  $39.5$ ،  $47.4$  و  $40$  نانومتر بدست آمدند. از مقایسه هی تصاویر مشاهده می شود که در خشک کردن با فروسرخ دانه ها به هم چسبیده اند و حالت انباشت در سطح فیلم نسبت به دو فیلم دیگر بیشتر است که این می تواند به دلیل آن باشد که تابش فروسرخ نمی تواند مونو اتانول آمین را از سطح فیلم خارج کند و در سطح فیلم غیر یکنواختی و جمع شدگی موضعی مشاهده می شود. غیر یکنواخت بودن انرژی تابشی رسیده (در تابش فروسرخ) به سطح فیلم ها می تواند منجر به هم چسبیدگی دانه ها و جمع شدگی فیلم شود. در خشک کردن با مایکروفیر، رشد دانه ها بهتر بوده و مرز دانه ها بهتر مشخص شده است.

تصاویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی AFM فیلم های اکسید نیکل که با سه روش مختلف خشک شده اند در شکل ۶ نشان داده شده است. این تصاویر در مقیاس  $500 \times 500$  نانومتر تهیه شده اند. زبری متوسط بدست آمده از AFM برای فیلم های نازک اکسید نیکل که با شیوه های مختلف خشک شده اند



شکل ۵ تصاویر SEM فیلم های خشک شده با استفاده از مایکروفیر (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فروسرخ (IR).



شکل ۶ تصاویر AFM دو بعدی و سه بعدی فیلم‌های خشک شده با استفاده از مایکروفر (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فروسرخ (IR).

جدول ۲ نتایج آزمایش هال برای فیلم‌های نازک اکسید نیکل خشک شد به روشهای مختلف خشک سازی.

تحرک پذیری $\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	تراکم حامل‌ها $p \times 10^{13}$ cm <sup>-3</sup>	مقاومت ویژه $\rho$ (Ω cm)	مقاومت سطحی $R_{sh}(\Omega \square)$	شیوه خشک سازی
۵,۸۱	۰,۲۳۷	$4,54 \times 10^4$	$3,44 \times 10^9$	فروسرخ
۱۱,۵	۳,۳۳	$1,62 \times 10^4$	$1,19 \times 10^9$	فر
۲۵,۴	۹,۴۴	$2,60 \times 10^3$	$2,1 \times 10^8$	مایکروفر

دادند که فیلم‌های خشک شده با فر و مایکروفر دارای اندازه دانه‌ها نسبتاً کوچکتری نسبت به فیلم‌های خشک شده با فروسرخ هستند. آنالیز FTIR فیلم‌های اکسید نیکل نشان دادند که کاهش شدت قله‌های یاد شده در فیلم‌های خشک شده با مایکروفر، نشان دهنده‌ی این است که فیلم تهیه شده به روش خشک با مایکروفر، گروه‌های آمینی و الکلی کمتری در ساختار خود دارند و در نتیجه می‌توان گفت که فیلم اکسید نیکل با خلوص بالاتر تهیه شده است. آزمایش هال نشان داد که فیلم‌های نازک اکسید نیکل که با مایکروفر خشک شدند، مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی کمتر و نیز تحرک پذیری و

برداشت

آنالیز UV-Visible و نتایج حاصل از روش کمینه‌سازی نامقید نقطه گرا در مورد تأثیر خشک کردن نشان می‌دهند که فیلم‌های نازک اکسید نیکل خشک سازی شده با مایکروفر دارای بیشترین ضربی شکست و ضربی خاموشی و کمترین گاف نواری و کمترین ضخامت هستند (جدول ۱). نقش پراش پرتو-X فیلم‌ها نشان می‌دهد که فیلم‌های اکسید نیکل خشک شده با فروسرخ، فر و مایکروفر به ترتیب آمورف و بلوری با ساختار مکعبی هستند. تصاویر SEM فیلم‌های خشک شده به هر سه روش شکل گیری بلورک‌ها را نشان می‌دهد. نتایج SEM نشان

- sequential surface chemical reactions”, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 1081-1083.*
- [10] Jeong M. C., Seongil I., “*Ultraviolet enhanced Si-photodetector using p-NiO films”, Appl. Surf. Sci. 244 (2005) 435-438.*
- [11] Velevska J., Riostova M., “*Electrochromic properties of NiOx prepared by low vacuum evaporation”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 73 (2002) 131-139.*
- [12] Urbano A., Ferreira F. F., de Castro S.C., Landers R., Fantini M.C.A., Gorenstein A., “*Electrochromism in lithiated nickel oxide films deposited by rf sputtering”, Electrochim. Acta 46 (2001) 2269-2273.*
- [13] Chen H. L., Lu Y.M., Hwang W. S., “*Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered Nickel oxide films”, Thin Solid Films 488 (2006) 361-365.*
- [14] Maruyama T., Arai S., “*The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 30 (1993) 257-262.*
- [15] Uplane M.M., Mujawar S.H., Inamdar A.I., Shinde P.S., Sonavane A.C., Patil P.S., “*Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide”, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9365-9371.*
- [16] Penin N., Rougier A., Laffont L., Poizot P., Tarascon J.M., “*Improved cyclability by tungsten addition in electrochromic NiO thin films”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 422-433.*
- [17] Reguig B. A., Khelil A., Cattin L., Morsli M., Berne`de J.C., “*Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process”, Applied Surface Science 253 (2007) 4330-4334.*
- [18] Park J.Y., Ahn K.S., Nah Y.C., Shim H.S., “*Electrochemical and electrochromic properties of ni oxide thin films prepared by a sol-gel method”, J. Sol-Gel Sci. Technol. 31 (2004) 323-328.*
- [19] Pejova B., Kocareva T., Najdoski M., Grozdanov I., “*A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films ”, Appl. Surf. Sci. 165 (2000) 271-278.*
- [20] Han S.Y., Lee D.H., Chang Y.J., Ryu S.O., Lee T.J., Chang C.H., “*The growth mechanism of nickel oxide thin films by room-temperature chemical bath deposition”, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) 382-386.*

تراکم حامل های بیشتری نسبت به فیلم های خشک شده به روش های دیگر دارند. با توجه به نتایج بدست آمده، فیلم های خشک شده با داشتن بهترین بلورینگی، کمترین زبری سطح، گاف نواری کمتر، مقاومت سطحی کمتر و نیز طول زمان خشک کردن کوتاه دارای بهترین شرایط‌اند. در این پژوهش نشان دایم که خشک کردن در مایکروویفر به عنوان بهترین روش خشک کردن برای فیلم نازک اکسید نیکل در مقایسه با دو روش دیگر خشک کردن (فر و فروسرخ) است.

#### مراجع

- [1] Ferreira F. F., Tabacniks M. H., Fantini M. C. A., Faria I. C., Gorenstein A., “*Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions”, Solid State Ion. 86 (1996) 971-976.*
- [2] Scarminio J., Urbano A., Gardes B. J., Gorenstein A., “*Electrochromism in nickel oxide films obtained by thermal decomposition”, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 562.*
- [3] Cerc Korosec R., Bukovec P., Pihlar B., Surca Vuk A., Orel B., Drazic G., “*Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiOx films made via the sol-gel route”, Solid State Ionics 165 (2003) 191– 200.*
- [4] Fujimori A., Minami F., “*Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds”, Phys. Rev. B. 30 (1984) 957-971.*
- [5] Ohta H., Kamiya M., Kamiya T., Hirano M., Hosono H., “*UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO ”, Thin Solid Films 445 (2003) 317-321.*
- [6] Hotovy I., Huran J., Spiess L., “*Characterization of sputtered NiO films using XRD and AFM”, J. MATER. SCI. 39 (2004) 2609 – 2612*
- [7] Sato H., Minami T., Takata S., Yamada T., “*Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering”, Thin Solid Films 236 (1993) 27-31.*
- [8] Kitao M., Izawa K., Urabe K., Komatsu T., Kuwano S., Yamada S., “*Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered NiO<sub>x</sub> Films Prepared in Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Atmosphere”, Jpn. J. Appl. phys. 33 (1994) 6656-6662.*
- [9] Kumagai H., Matsomoto M., Toyoda K., Obara M., “*Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with*

- [27] Ozkan Zayim E., Turhan I., Tepehan F.Z., Ozer, N. "Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications", Solar Energy Materials & Solar Cells 92, (2008) 164-169.
- [28] Xia X.H., Tua J.P., Zhang J., Wang X.L., Zhang W.K., Huang H., "Morphology effect on the electrochromic and electrochemical performances of NiO thin films", Electrochimica Acta 53 (2008) 5721-5724.
- [29] Park Y.R., Kim K.J., " Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and  $Ni_{1-x}Zn_xO$  thin films", Journal of Crystal Growth 258 (2003) 380-384.
- [۳۰] ناصر دلایی، علی اصغر ترابی، اصول تجزیه دستگاهی، انتشارات دانشگاه زنجان، (۱۳۸۳).
- [۳۱] فرهاد گلستانی فرد، روش های شناسایی و انتالیز مواد، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، (۱۳۸۷).
- [32] Bao D., Gu H., Kuang A, "Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films", Thin Solid films, 312 (1998) 37-39.
- [33] Lee Y.-M., Hsu C. H., Chen H. W., " Structural, optical, and electrical properties of p-type NiO films and composite TiO<sub>2</sub>/NiO electrodes for solid-state dye-sensitized solar cells", Applied Surface Science 255 (2009) 4658-4663.
- [21] Ghodsi F.E., Tepehan F.Z., Tepehan G.G., "Optical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited using the spin coating process", Thin Solid Films, 295 (1997) 11-15.
- [22] Tepehan F.Z., Ghodsi F. E., Ozer N., Tepehan G. G., "Determination of optical properties of amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by using spin- and dip-coating methods", Solar Energy Materials & Solar Cells, 46 (1997) 311-321.
- [23] Ghodsi F .E., Tepehan F .Z., Tepehan G.G., "Electrochromic properties of heat-treated thin films of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> prepared by sol-gel route", Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 (2008) 234-239.
- [24] Ghodsi F.E., Tepehan F.Z., Tepehan G.G., "Study of time effect on the optical properties of spin-coated CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, 68 (2001) 355-364.
- [25] Ghodsi F .E., Tepehan F .Z., Tepehan G.G., "Influence of pH on the optical and structural properties of spin coated CeO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process", Surface Science, 601 (2007) 4497-4501.
- [26] Abdolahzadeh Ziabari A., Ghodsi F.E., "Optoelectronic studies of sol-gel derived nanostructured CdO-ZnO composite films", J. of Alloys and Compounds 509 (2011) 8748-8755.