



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

سیده ماندانا حمزه ساروی، فرهاد اسمعیلی قدسی\*

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

(دریافت مقاله: ۹۱/۶/۱۱، نسخه نهایی: ۹۱/۱۱/۱۸)

**چکیده:** فیلم‌های نازک نانو ساختاری اکسید نیکل با روش غوطه وری سل-ژل تهیه شدند. از سه روش (تابش فرورسرخ، آون و مایکروفر) 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 مرئی-فرابنفش، طیف‌سنج تبدیل فوریه فرورسرخ، 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 خشک‌سازی با تابش فرورسرخ، فر، و مایکروفر به ترتیب ۳/۶۲، ۳/۵۹، و ۳/۴۷ eV به دست آمد. نقش پراش پرتو X نمونه‌ها نشان می‌دهد که فیلم‌های خشک‌سازی شده با تابش فرورسرخ آمورف بوده در حالی که با دو روش دیگر بلوری هستند.

**واژه‌های کلیدی:** سل-ژل؛ اکسید نیکل؛ خشک‌سازی؛ خواص اپتیکی.

### مقدمه

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 [۱۳، ۱۲]، نهشت شیمیایی بخار [۱۴]، فرایند نهشت الکتریکی [۱۵]، نهشت لیزر پالسی [۱۶]، اسپری پایرولیز [۱۷]، فرایند سل - ژل [۱۸]، و نهشت حمام شیمیایی (CBD) [۲۰، ۱۹] تهیه نمود. فرایند سل - ژل یک روش کم هزینه با مزایای مختلف مانند سهولت اضافه کردن آلاینده‌ها، کنترل ضخامت فیلم، تهیه فیلم‌های همگن و امکان پوشش بسترهای بزرگ، و کنترل ریز ساختار فیلم است [۲۱]. پارامترهای مختلفی مانند

فیلم‌های اکسید نیکل به علت محدوده دینامیکی خوب، بازگشت پذیری چرخه ای، دوام و رنگ خاکستری برای تکنولوژی پنجره‌های هوشمند توجه ویژه‌ای را به خود جلب نموده است [۳-۱]. اکسید نیکل نیمه شفاف دارای گاف نواری پهن (گاف نواری مستقیم در حدود ۳/۷ eV) و نیمرسانای نوع- $p$  با نوارهای درآشامی ضعیف به دلیل گذار  $d-d$  پیکربندی الکترونی  $3d^8$  در ناحیه مرئی است [۵، ۴]. 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: ۰۳۱۳۲۲۳۰۳۱ (۰۱۳۱)، نامبر: ۰۰۶۶۳۲۲۰ (۰۱۳۱)، پست الکترونیکی: feghods@guilan.ac.ir

Archive of SID

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 ۲۰۰ 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)، ضریب شکست، ضریب 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 - شرر محاسبه شد. برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی در نمونه از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FTIR) با استفاده از دستگاه Shimadzu مدل ۸۹۰۰ استفاده شد. خواص الکتریکی فیلم‌های اکسید نیکل با روش وان در پاول<sup>۱</sup> با استفاده از دستگاه RH2010 Van der Pauw and Hall ( اثر هال ) اندازه‌گیری اثر هال (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 کاوه روبشی (SPM) مدل CP ساخت PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS تعیین شدند.

#### 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 - شرر محاسبه شد:

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

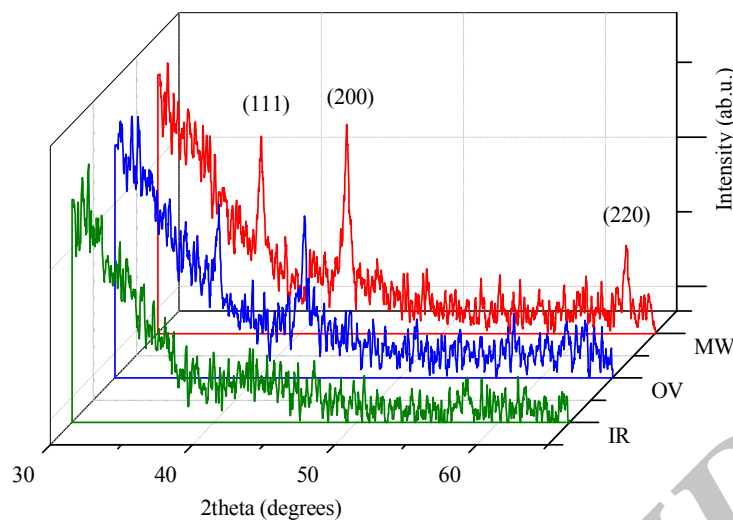
در این رابطه  $D$  اندازه دانه،  $\beta$  عرض قله در نیم بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو X است که  $0.154\text{ nm}$  است و  $\theta$  زاویه براگ مربوط به قله ناشی از پراش است.

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)، خشک سازی تحت تابش فرسوخ (IR) و خشک‌سازی به وسیله مایکروفر (MW) از جمله شیوه‌های متنوعی است که با آن می‌توان فیلم‌های نهشته 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  $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  به‌عنوان پیش ماده (تولید شرکت Aldrich)، در اتانول  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  به‌عنوان حلال و مونو اتانول آمین  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  به عنوان پایدار ساز (هر دو تولید شرکت Merck) تهیه شد. به این ترتیب که سل مورد نظر با حل کردن  $(4.06\text{ gr})$  استات نیکل در  $40\text{ ml}$  اتانول تهیه شد. محلول به مدت یک ساعت و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  با هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس  $(0.997\text{ ml})$  مونو اتانول آمین به محلول اضافه شد، به طوری که غلظت سل  $0.4\text{ M}$  و نسبت MEA به  $\text{Ni}(\text{Ac})_2$  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  $\text{mm/min}$  ۸۵ روی بسترهای شسته شده نهشته 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  $2450$  تا  $2550$   $\text{cm}^{-1}$ ، به ارتعاش‌های کششی گروه O-H وابسته است. قله‌ی ضعیفی در گستره‌ی  $2800$  تا  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که به ارتعاش‌های کششی گروه C-H وابسته است. از طرفی ارتعاش‌های کششی گروه N-H (آمین) جذب در گستره‌ی  $3500$  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 است به یادآوری که پیوندهای گروه Ni-N و گروه Ni-O سبب جابه‌جایی بسامدهای جذب شده مربوط به گروه‌های N-H و O-H به سمت انرژی‌های بیشتر (طول موج‌های کوتاه‌تر) می‌شود. به همین دلیل می‌توان نتیجه گرفت که قله‌ی درآشامی مشاهده شده در  $3734$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوند Ni-N-H و قله‌ی درآشامی 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 درآشامی مشاهده شده در  $3532$ ،  $3916$  و  $3996$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی گروه O-H وابسته است. نکته‌ای که در اینجا باید اشاره کرد این است که، کاهش شدت قله‌های درآشامی مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Ni-N-H و Ni-O-H نشان دهنده‌ی خروج بیشتر گروه هیدروکسیلی اتانول و گروه آمینی مونواتانول آمین است که این خود نشان دهنده‌ی خروج بیشتر حلال‌ها 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 غوطه‌وری 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 جهت‌گیری نسبتاً ترجیحی است. نتایج نشان دادند که اندازه‌ی بلورک‌های فیلم‌های خشک شده با فر (31nm)، کوچکتر از اندازه‌ی بلورک‌های فیلم‌های خشک شده با مایکروفر (40nm) 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 [27] و یا مواردی که طیف XRD فیلم‌ها با روش سل - ژل، ساختار مکعبی اکسید نیکل را نشان می‌دهد، نهشت روی بسترهای ITO [28]، و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [29]، و یا لایه‌نشانی 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 نهشته 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

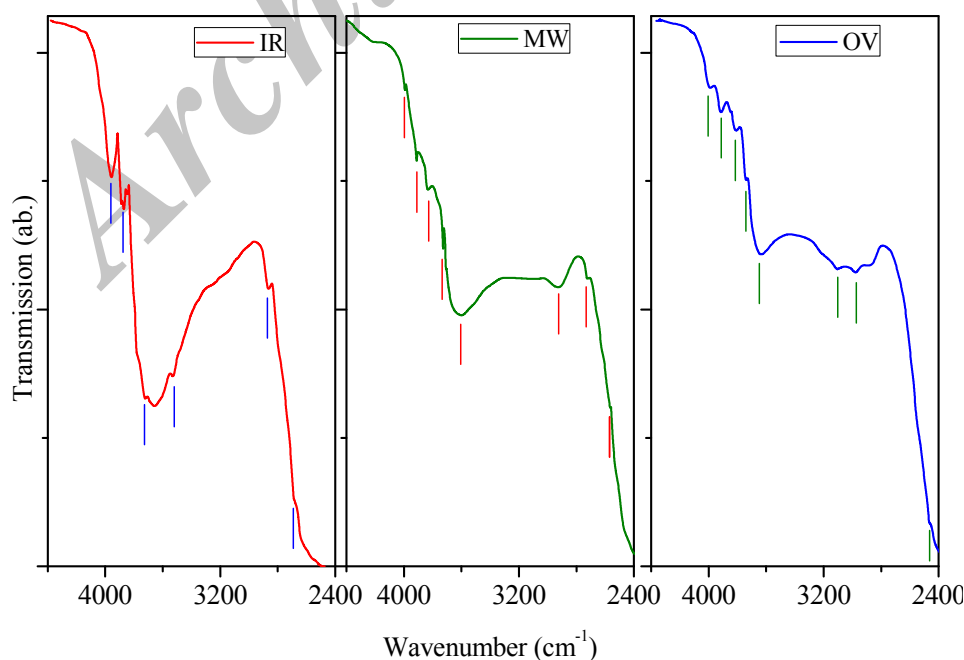
$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2)$$

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 درآشامندگی فیلم است که تابعی است از درآشامی و ضخامت فیلم. در اینجا تراگسیل نظری را به صورت  $T_{theo}(n_t, k_t, d_t, \lambda)$  در نظر می‌گیریم. سپس مجموعه جواب‌هایی را که به ازای آن‌ها عبارت زیر

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

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

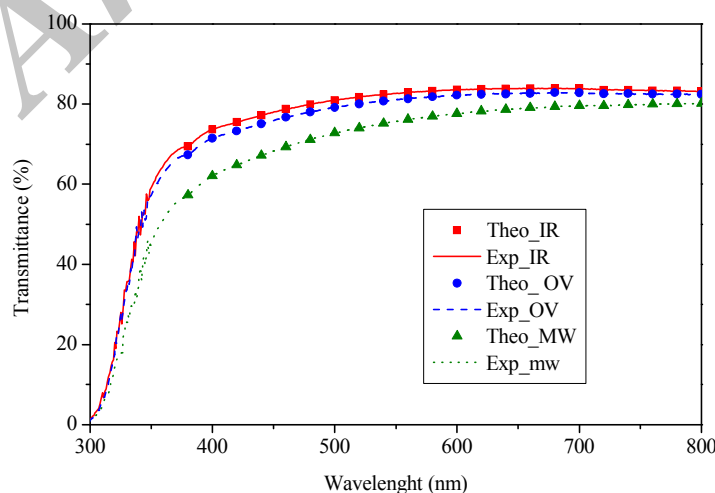
است. در مورد فیلم‌های خشک شده با میکروفر نیز پیوندهای گروه Ni-O و Ni-N سبب جابه‌جایی بسامدهای جذب شده مربوط به گروه‌های O-H و N-H به سمت انرژی‌های بیشتر (طول موج‌های کوچکتر) می‌شود. در نتیجه قله درآشامی بسیار ضعیفی که در  $3730 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده، مربوط به ارتعاش-های کششی پیوند Ni-N-H و قله‌ی جذبی ضعیف مشاهده شده در  $3846 \text{ cm}^{-1}$  وابسته به ارتعاش‌های کششی پیوند Ni-O است. با مقایسه‌ی این سه نمودار، مشاهده می‌شود که شدت قله‌های درآشامی مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند های Ni-O-H و Ni-N-H در فیلم‌های خشک شده با میکروفر کاهش خیلی زیادی نسبت به دو فیلم دیگر دارد و این نشان دهنده‌ی 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 دهنده‌ی این است که فیلم تهیه شده به روش خشک سازی با میکروفر، گروه‌های آمینی و الکلی 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 میکروفر (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فرسرخ (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 فرسرخ 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 به نوسان درآمدن 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 فرسرخ از امواج میکرو موج بیشتر است، ولی به دلیل اینکه امواج فرسرخ 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 حلال‌ها و مواد آلی موجود در ساختار فیلم می‌شود. در نتیجه ضخامت فیلم‌های خشک شده با مایکروفر از همه کمتر است.

شکل ۳ تغییرات طیف تراگسیل فیلم‌ها را با تغییر در شیوه‌ی خشک کردن نشان می‌دهد. چنانکه در نمودار دیده می‌شود، فیلمی که با IR خشک شده بیشترین تراگسیلندگی و فیلمی که با مایکروفر خشک شده است کمترین تراگسیلندگی در ناحیه مریی را نشان می‌دهد. از آنجا که فیلم خشک شده با IR در مقایسه با فیلم خشک شده با مایکروفر دارای ضخامت بیشتر (جدول ۱) و در عین حال دارای شفافیت بیشتر است، به نظر می‌رسد که در خشک کردن با MW، فرایند خشک کردن مناسب‌تر است. در یک فرایند خشک کردن مناسب، حلال‌ها و مواد آلی از سطح فیلم بخار می‌شوند، و این امر رشد دانه‌ها را به همراه خواهد داشت. از آنجا که در تهیه‌ی 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 فیلم‌ها خواهد شد. در نتیجه افزایش ضخامت و کاهش تراگسیل را در فیلم‌های خشک شده با فر در مقایسه با IR خواهیم داشت. کاهش ضخامت فیلم‌های خشک شده با مایکروفر را می‌توان به عملکرد امواج میکرو موج ربط داد. گستره‌ی طول موج امواج IR برابر است با  $(10^{-6}$  تا  $10^{-3}$  متر) و تابش IR، سبب ارتعاش و خمش مولکولی ماده می‌شود. تابش فرو سرخ انرژی برای ایجاد انواع انتقال‌های الکترونی که در تابش فرا بنفش، مریی و پرتو- X با آن مواجه



شکل ۳ طیف تراگسیل فیلم‌های خشک شده با استفاده از مایکروفر (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فرسرخ (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.

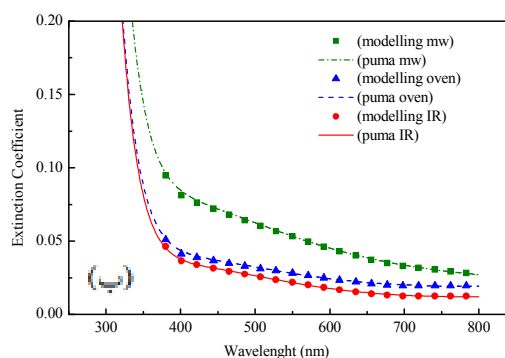
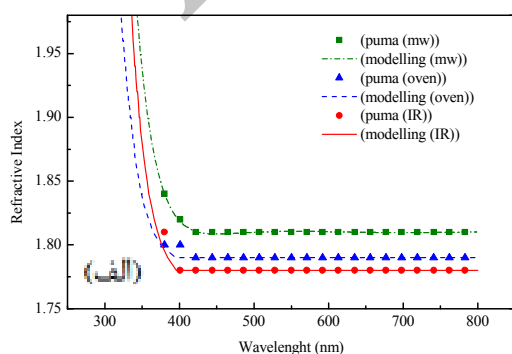
شیوه خشک سازی	تراگیل (%)	ضخامت (nm)	ضریب خاموشی	ضریب شکست	اندازه متوسط دانه (nm) (SEM)	گاف نواری (eV)	زبری متوسط (AFM) (nm)
IR	۸۲	۱۳۲	۰٫۰۲۰	۱٫۷۸	۴۷٫۴	۳٫۶۲	۹٫۹۵۶
فر	۸۰	۱۳۶	۰٫۰۲۸	۱٫۷۹	۳۹٫۵	۳٫۵۹	۱۸٫۷۰
مایکروفر	۷۵	۱۲۴	۰٫۰۵۳	۱٫۸۱	۴۰٫۶	۳٫۴۷	۶٫۴۷۸

گاف نواری را محاسبه می‌کنیم. برای نیم‌رساناهای گذار مستقیم و مجاز،  $n$  برابر ۲ است. با رسم منحنی تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون  $(hv)$  و با توجه به رابطه‌ی (۴) گاف نواری اپتیکی فیلم‌ها در گذارهای مستقیم مجاز با برون‌یابی بخش خطی منحنی در جذب صفر تعیین می‌شود. مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای سه نمونه که با استفاده از فرسرخ، فر و مایکروفر خشک سازی شده است به ترتیب ۳٫۶۲، ۳٫۵۹ و ۳٫۴۷ 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 دانه‌هاست 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 مرزدانه می‌شود [۳۲]. از آنجا که نمونه‌ی خشک شده با فرسرخ، فر و میکرو 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 میکروموج، دارای مرزدانه‌های 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. برازش نمودارها با مدل کوشی صورت گرفته است. چنانکه در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، فیلم‌های خشک شده با مایکروفر دارای بیشترین ضریب شکست و فیلم‌های خشک شده با فرسرخ کمترین ضریب شکست را دارند. دلیل آن خروج بیشتر حلال‌ها و مواد آلی موجود و از بین رفتن تخلخل در فیلم با روش مایکروفر است که حاکی از کیفیت بهتر فیلم‌ها با استفاده از روش مایکروفر 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 مستقیم‌اند. 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 می‌کنیم. در اینجا  $k$ ، ضریب خاموشی و  $\lambda$ ، طول موج است. سپس با استفاده از رابطه‌ی تاوک که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g) \quad (۴)$$

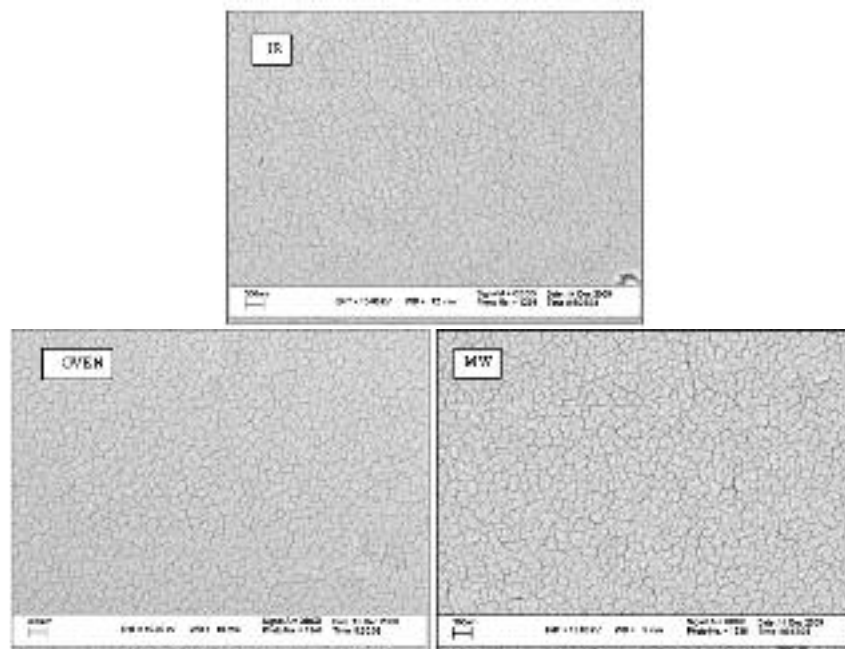


شکل ۴ (الف) ضریب شکست، (ب) ثابت خاموشی فیلم‌های خشک شده با استفاده از مایکروفر (MW)، گرما دهی در فر (OV) و فرسرخ (IR) محاسبه شده به روش کمینه‌سازی نامقید نقطه گرا (PUMA)، برازش شده با مدل کوشی (Modelling)

در جدول ۱ دیده می‌شوند. چنانکه در از جدول ۱ مشاهده می‌شود، فیلم‌های اکسید نیکل که با مایکروفر خشک شده‌اند کمترین زبری و فیلم‌های خشک شده با فر بیشترین زبری متوسط را دارند. نتایج AFM نیز نشان می‌دهند فیلم‌های نازک اکسید نیکل که با مایکروفر خشک شده‌اند که با داشتن کمترین زبری متوسط، از نظر ریخت‌شناسی بهتر از دو فیلم دیگرند.

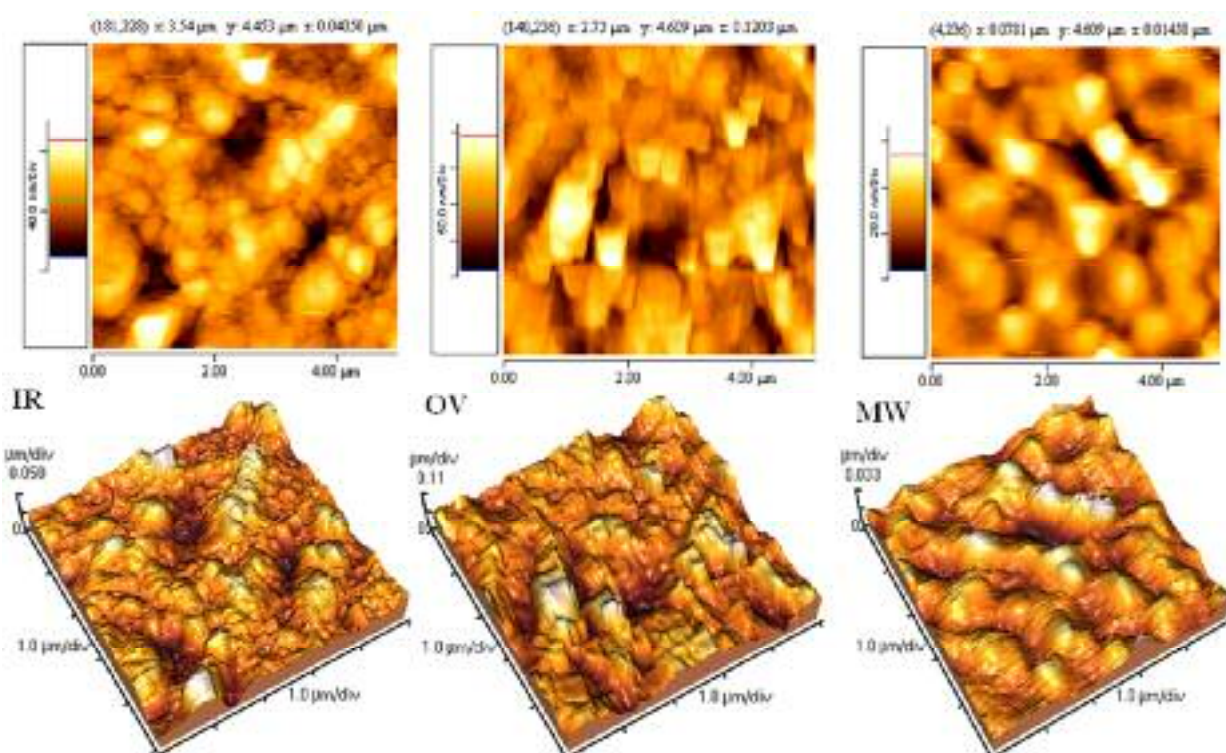
برای به دست آوردن مقاومت و خواص الکتریکی لایه‌ها، از روش اندازه گیری اثر هال استفاده شد. در این روش نخست بخشی از نمونه‌ی مورد نظر را در اندازه  $1 \times 1$  cm برش داده و سپس با چسب نقره و سیم مسی به نگهدارنده نمونه وصل کردیم. سپس نمونه تهیه شده را در میدان مغناطیسی قرار دادیم. مقاومت سطحی، مقاومت ویژه، تراکم حامل‌ها و تحرک پذیری نمونه‌ها در جدول ۲ ارایه شده‌اند. نتایج حاصل از آزمایش هال، نشان داد که نانو فیلم‌های نازک اکسید نیکل، نیمرسانای نوع p است و این در با تمامی گزارش‌های ارائه شده در مقالات مربوط به اکسید نیکل همخوانی دارد [۳۳]. گرچه مقاوت سطحی و مقاوت ویژه‌ی این فیلم‌ها بالاست، ولی نتایج نشان دادند که فیلم‌های نازک اکسید نیکل که در مایکروفر خشک شدند، مقاوت سطحی و مقاوت ویژه‌ی کمتر و نیز تحرک پذیری و تراکم حامل‌های بیشتری نسبت به فیلم‌های خشک شده به روش‌های دیگر دارند.

شکل ۵، تصاویر SEM فیلم‌های نازک اکسید نیکل را نشان می‌دهد که به روش‌های مختلف خشک شده‌اند. این تصاویر از فیلم‌ها در مقیاس ۳۰۰ نانومتر است. چنانکه از این تصاویر پیداست، اندازه‌ی دانه‌ها در هر سه شیوه‌ی خشک‌سازی در حدود چند ده نانو متر است. ولی با تغییر شیوه‌ی خشک کردن اندکی تغییر در اندازه‌ی دانه‌ها به وجود می‌آید. چنانکه از تصاویر SEM پیداست، اندازه‌ی دانه‌ها در فیلم خشک شده با فرسرخ، فر و میکرو موج به ترتیب در حدود ۴۷٫۴، ۳۹٫۵ و ۴۰٫۶ نانومتر بدست آمدند. از مقایسه‌ی تصاویر مشاهده می‌شود که در خشک کردن با فرسرخ دانه‌ها به هم چسبیده‌اند و حالت انباشت در سطح فیلم نسبت به دو فیلم دیگر بیشتر است که این می‌تواند به دلیل آن باشد که تابش فرسرخ نمی‌تواند مونواتانول آمین را از سطح فیلم خارج کند و در سطح فیلم غیر یکنواختی و جمع شدگی موضعی مشاهده می‌شود. غیر یکنواخت بودن انرژی تابشی رسیده (در تابش فرسرخ) به سطح فیلم‌ها می‌تواند منجر به به هم چسبیدگی دانه‌ها و جمع شدگی فیلم شود. در خشک کردن با مایکروفر، رشد دانه‌ها بهتر بوده و مرز دانه‌ها بهتر مشخص شده است. تصاویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی AFM فیلم‌های اکسید نیکل که با سه روش مختلف خشک شده‌اند در شکل ۶ نشان داده شده است. این تصاویر در مقیاس  $500 \times 500$  نانومتر تهیه شده‌اند. زبری متوسط به دست آمده از AFM برای فیلم‌های نازک اکسید نیکل که با شیوه‌های مختلف خشک شده‌اند



شکل ۵ تصاویر SEM فیلم‌های خشک شده با استفاده از مایکروفر (MW)، گرمادهی در فر (OV) و فرسرخ (IR).





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

جدول ۲ نتایج آزمایش حال برای فیلم های نازک اکسید نیکل خشک شد به روش های مختلف خشک سازی.

شیوه خشک سازی	مقاومت سطحی $R_{sh}(\Omega/\square)$	مقاومت ویژه $\rho (\Omega \text{ cm})$	تراکم حامل ها $p (\times 10^{12} \text{ cm}^{-3})$	تحرك پذیری $\mu (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
فروسرخ	$3,44 \times 10^9$	$4,54 \times 10^4$	0,237	5,81
فر	$1,19 \times 10^9$	$1,62 \times 10^4$	3,33	11,5
مایکروفر	$2,1 \times 10^8$	$2,60 \times 10^3$	9,44	25,4

### برداشت

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 حال نشان داد که فیلم‌های نازک اکسید نیکل که با مایکروفر خشک شدند، مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی کمتر و نیز تحرك پذیری و

آنالیز UV-Visible و نتایج حاصل از روش کمینه‌سازی نامقید نقطه‌گرا در مورد تأثیر خشک کردن نشان می‌دهند که فیلم‌های نازک اکسید نیکل خشک سازی شده با مایکروفر دارای بیشترین ضریب شکست و ضریب خاموشی و کمترین گاف نواری و کمترین ضخامت هستند (جدول ۱). نقش پراش پرتو-X فیلم‌ها نشان می‌دهد که فیلم های 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 شکل‌گیری 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 حامل‌های بیشتری نسبت به فیلم‌های خشک شده به روش‌های دیگر دارند. با توجه به نتایج به دست آمده، فیلم‌های 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 دادیم که خشک کردن در مایکروفر به عنوان بهترین روش خشک کردن برای فیلم نازک اکسید نیکل در مقایسه با دو روش دیگر خشک کردن (فر و فرسوخ) 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 دلالی، علی اصغر ترابی، اصول تجزیه دستگاهی، انتشارات دانشگاه زنجان، (۱۳۸۳).
- [۳۱] فرهاد گلستانی فرد، روش های شناسایی و آنالیز 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  $TiO_2/NiO$  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  $Ta_2O_5$  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  $Ta_2O_5$  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  $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$  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  $CeO_2-TiO_2$  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  $CeO_2 - TiO_2$  thin films prepared by sol-gel process", Surface Science, 601 (2007) 4497-4501.
- [26] Abdolazadeh 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.