

## اثر آلاینش روی بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری

### پایرولیز

محمد حسن معارج یونس الدیراوی<sup>۱</sup>، محمد رضا فدوی اسلام<sup>\*</sup>

۱-دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک

\*E-mail: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، اثر آلاینش روی (Zn) با غلظت‌های ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد مولی بر خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل (NiO) تهیه‌شده به روش اسپری پایرولیز بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه، حاکی از جانشینی موفق یون‌های  $Zn^{2+}$  در شبکه بلوری است. تغییر شدت و پهنای قله‌ها بیانگر تغییر در بلورینگی و اندازه نانوبلورک‌ها با افزایش آلاینش می‌باشد. تصاویر FESEM و AFM نشان داد که افزایش درصد آلاینش روی موجب تغییر ریختار سطح و افزایش زبری می‌شود. بررسی‌های اپتیکی نیز شفافیت مناسب لایه‌ها در ناحیه مرئی و تغییر انرژی گاف اپتیکی در بازه ۳٫۷۹ تا ۴٫۱۳ الکترون‌ولت را تأیید کرد.

کلیدواژه‌ها: اکسید نیکل، روی، اسپری پایرولیز

## Effect of Zinc Doping on the Physical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis

Mohammedhasan Maarij Younus Al-Diraw<sup>1</sup>, Mohammad Reza Fadavieslam<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> School of physics, Damghan University

E-mail of corresponding author: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

### Abstract

In this study, the effect of zinc (Zn) doping with molar concentrations of 0, 4, 8, 12, and 16% on the structural, morphological, and optical properties of nickel oxide (NiO) thin films prepared by the spray pyrolysis method was investigated. X-ray diffraction (XRD) results showed that all samples exhibit a cubic NiO crystal structure, and the absence of any secondary phase indicates the successful substitution of  $Zn^{2+}$  ions into the NiO crystal lattice. Variations in the intensity and broadening of the diffraction peaks reveal changes in crystallinity and nanocrystallite size with increasing dopant concentration. FESEM and AFM analyses demonstrated that increasing Zn content leads to noticeable modifications in surface morphology and a significant increase in surface roughness. Optical investigations further confirmed that the films possess good transparency in the visible region and that the optical band gap energy varies within the range of 3.79 to 4.13 eV.

**Keywords:** Nickel oxide, Zinc, Spray pyrolysis

## ۱- مقدمه

لایه‌های نازک در سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، ادوات ذخیره‌سازی انرژی و پوشش‌های عملکردی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. در این میان، لایه‌های نازک نیم‌رسانا به دلیل قابلیت تنظیم خواص الکتریکی و اپتیکی، توجه ویژه‌ای را در پژوهش‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند [۲]. اکسید نیکل (NiO) به‌عنوان یک نیم‌رسانای نوع p با گاف انرژی پهن، پایداری شیمیایی بالا و سمیت پایین، یکی از مواد اکسیدی پرکاربرد در ساخت حسگرهای گازی، ادوات الکتروکرومیک، الکترودهای شفاف و ادوات اپتوالکترونیکی محسوب می‌شود [۳، ۴]. خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO به‌شدت به ریزساختار، اندازه دانه‌ها و نقص‌های شبکه‌ای وابسته است که این عوامل تحت تأثیر روش تهیه و شرایط لایه‌نشانی قرار دارند [۵]. یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود و مهندسی خواص NiO، آلودگی با یون‌های فلزی دوزوفیتی است [۶]. در این راستا، آلودگی روی (Zn) به دلیل شعاع یونی نزدیک به  $Ni^{+2}$ ، می‌تواند به‌صورت جانشینی در شبکه بلوری NiO وارد شده و موجب تغییر در بلورینگی، ریختاری سطح و خواص اپتیکی گردد [۳]. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که آلودگی Zn منجر به تغییر گاف انرژی، افزایش عبور اپتیکی و بهبود عملکرد NiO در کاربردهایی نظیر حسگرها و ادوات اپتوالکترونیکی می‌شود [۶].

## ۲- مواد و روش تجربی

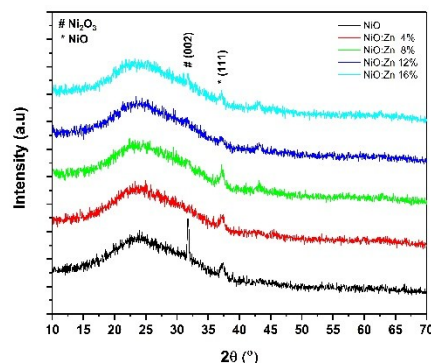
در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلوده شده با روی (NiO:Zn) به‌منظور بررسی اثر آلودگی بر ویژگی‌های فیزیکی، به روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. برای این منظور، محلول پیش‌ماده با حل کردن کلرید نیکل شش‌آبه ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) با مولاریته ۰/۱ مولار در آب دی‌یونیزه آماده شد. سپس استات روی به‌عنوان ناخالصی به محلول افزوده شد، به‌طوری‌که نسبت مولی روی به نیکل در محلول اسپری برابر با ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد تنظیم گردید. محلول‌ها پس از هم‌زدن کامل و حرارت‌دهی ملایم در دمای اتاق، به‌صورت یکنواخت و شفاف برای فرآیند اسپری آماده شدند.

لایه‌نشانی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انجام گرفت. فرآیند اسپری پایرولیز در دمای زیرلایه ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد، با فاصله نازل تا بستر ۳۰ سانتی‌متر، فشار گاز حامل هوا ۳ اتمسفر، آهنگ اسپری ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و سرعت چرخش صفحه داغ ۳۰ دور بر دقیقه انجام شد. تمامی نمونه‌ها تحت شرایط یکسان لایه‌نشانی تهیه شدند تا تنها اثر غلظت ناخالصی روی بر ویژگی‌های لایه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. این شرایط امکان تشکیل لایه‌های یکنواخت و چسبنده NiO و NiO:Zn را برای مطالعات بلورشناسی و کانی‌شناسی فراهم ساخت.

## ۳- بحث

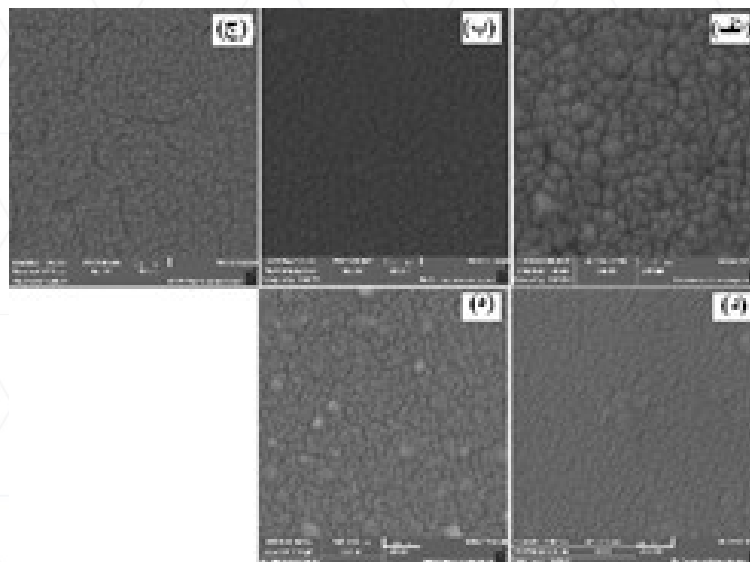
### ۳-۱- مشخصه یابی ساختاری

نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های نازک در شکل (۱) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی متناظر با فاز NiO هستند. در الگوهای پراش، قله‌های شاخص مربوط به صفحه (۰۰۲) فاز  $Ni_2O_3$  و صفحه (۱۱۱) فاز NiO مشاهده می‌شود و هیچ‌گونه قله‌ای متناسب با فازهای ثانویه نظیر ZnO یا ترکیبات نیکل-روی دیده نمی‌شود، که بیانگر جانشینی موفق یون‌های  $Zn^{+2}$  در شبکه بلوری NiO است. با افزایش درصد آلودگی روی، جابه‌جایی جزئی قله‌ها به سمت زوایای پراش کمتر مشاهده گردید که به افزایش پارامتر شبکه و ایجاد تنش کششی ناشی از اختلاف شعاع یونی  $Ni^{+2}$  و  $Zn^{+2}$  نسبت داده می‌شود. همچنین تغییر در پهنای قله‌ها و شدت آن‌ها نشان‌دهنده تغییر اندازه نانوبلورک‌ها و میزان بلورینگی نمونه‌ها است. برآورد اندازه بلورک‌ها با رابطه شرر حاکی از رفتار غیرخطی اندازه دانه‌ها با افزایش آلودگی بوده که نشان‌دهنده نقش مؤثر روی در مهار یا تسهیل رشد بلوری لایه‌های NiO می‌باشد.



شکل ۱: طیفهای مقایسه ای پراش پرتو ایکس نمونه ها

نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه ها در شکل (۲) نمایش داده شده است. بررسی این شکل نشان دهنده این است که ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور محسوسی تحت تأثیر میزان آلایش روی قرار دارد. لایه NiO خالص دارای سطحی نسبتاً یکنواخت، متراکم و متشکل از دانه‌های نانومتری با توزیع اندازه نسبتاً همگن است. با افزودن مقادیر کم روی، تغییراتی در اندازه و شکل دانه‌ها مشاهده شد و سطح لایه‌ها به سمت ساختارهای دانه‌ای مشخص‌تر با مرزهای واضح‌تر حرکت کرد. افزایش بیشتر درصد آلایش روی منجر به تجمع دانه‌ها، افزایش ناهمگنی و تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تر در سطح لایه‌ها گردید. در غلظت‌های بالاتر آلایش، زبری سطحی و تخلخل نسبی افزایش یافته که می‌تواند ناشی از افزایش نقص‌های ساختاری و تغییر مکانیزم رشد باشد. به‌طور کلی، نتایج FESEM نشان می‌دهد که آلایش روی نقش مؤثری در مهندسی ریزساختار و کنترل ریختاری سطحی لایه‌های نازک NiO ایفا می‌کند.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ SEM نمونه ها با مقیاس ۲۰۰ نانومتر برای نمونه های خالص و آلایش شده با روی، (الف) خالص، (ب)

ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪

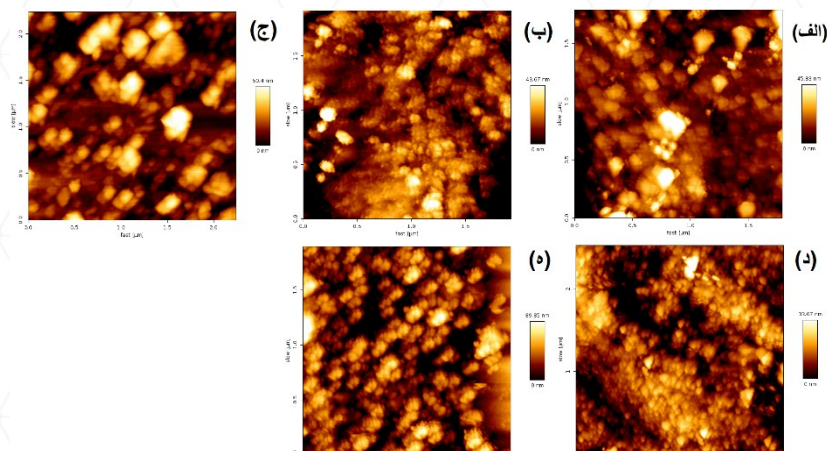
تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه ها به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که ریختار سطح و زبری لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر میزان آلایش روی قرار دارد. لایه NiO خالص دارای سطحی نسبتاً یکنواخت با زبری کم و توزیع همگن برآمدگی‌ها



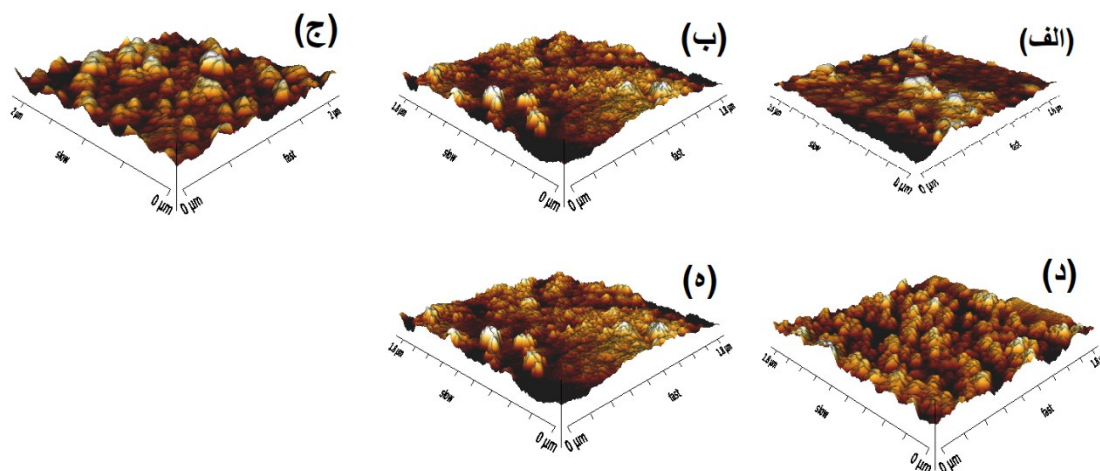
و فرورفتگی‌های سطحی است. با افزایش غلظت آلاینش روی، تغییرات محسوسی در ریختار سطح مشاهده شد، به‌طوری‌که اندازه دانه‌های سطحی افزایش یافته و ناهمواری‌ها برجسته‌تر شدند. در غلظت‌های میانی آلاینش، کاهش نسبی زبری سطح و یکنواخت‌تر شدن توزیع دانه‌ها مشاهده گردید که نشان‌دهنده بهبود فشردگی و نظم سطحی لایه‌ها است. با افزایش بیشتر درصد آلاینش، زبری سطح به‌طور چشمگیری افزایش یافت که می‌تواند به رشد دانه‌های درشت‌تر، تجمع ذرات و افزایش نقص‌های ساختاری نسبت داده شود. به‌طور کلی، نتایج AFM بیانگر آن است که آلاینش روی ابزاری مؤثر برای کنترل زبری سطح و مهندسی ریختاری لایه‌های نازک محسوب می‌شود.

طیف‌های مقایسه‌ای عبور اپتیکی نمونه‌ها در شکلهای (۵-الف) ارائه شده است. مطالعه عبور اپتیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که آنها از شفافیت اپتیکی بالایی در ناحیه مرئی برخوردار هستند. میزان عبور اپتیکی نمونه‌ها در گستره طول موج مرئی در حدود ۷۸ تا ۸۲ درصد اندازه‌گیری شد که بیانگر یکنواختی مناسب، کیفیت سطحی مطلوب و ضخامت نسبتاً همگن لایه‌ها است. با افزایش غلظت آلاینش روی، تغییر محسوسی در شکل کلی طیف‌های عبور مشاهده نشد و شفافیت بالا حفظ گردید؛ با این حال، جابه‌جایی جزئی لبه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر قابل تشخیص است. این رفتار به بهبود بلورینگی، کاهش مراکز پراکندگی نور و تغییر در ساختار الکترونی لایه‌ها نسبت داده می‌شود. علاوه بر آن آلاینش روی بدون افت شفافیت، قابلیت تنظیم خواص نوری لایه‌های نازک NiO را فراهم می‌سازد و آن‌ها را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی و لایه‌های شفاف مناسب می‌کند. گاف اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلاینش‌شده با روی با استفاده از رابط تاوک و با فرض گذار مستقیم محاسبه شد و نمودارهای مقایسه‌ای آن‌ها در شکل (۵-ب) ارائه شده است.

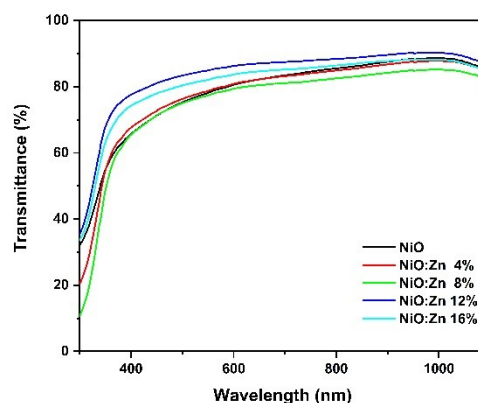
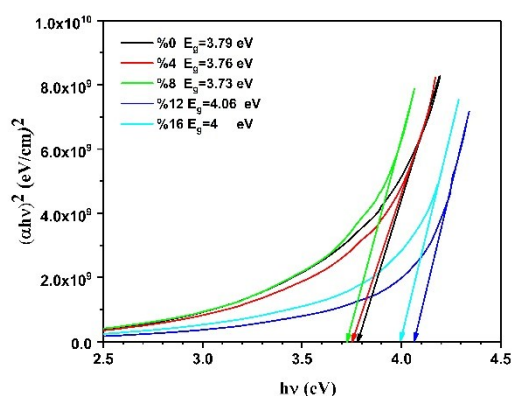
نتایج بررسی گاف اپتیکی نشان می‌دهد که انرژی گاف اپتیکی به‌طور غیرخطی به میزان آلاینش روی وابسته است. در غلظت‌های پایین آلاینش، کاهش گاف اپتیکی مشاهده گردید که به افزایش نقص‌های ساختاری، حالت‌های موضعی در گاف انرژی و بی‌نظمی شبکه‌ای نسبت داده می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت روی، مقدار گاف اپتیکی روند افزایشی پیدا کرد که می‌تواند ناشی از بهبود نظم بلوری، کاهش نقص‌های مؤثر نوری و اثر پرشدگی نوار رسانش باشد. جابه‌جایی لبه جذب به سمت انرژی‌های بالاتر نیز این تغییرات را تأیید می‌کند. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که آلاینش کنترل‌شده روی امکان مهندسی هدفمند گاف اپتیکی NiO را فراهم کرده و نقش مهمی در تنظیم ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک برای کاربردهای حسگری و اپتوالکترونیکی ایفا می‌کند.



شکل ۳: تصاویر دو بعدی میکروسکوپ AFM نمونه‌های خالص و آلاینش‌شده با روی، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪



شکل ۴: تصاویر سه بعدی میکروسکپ AFM نمونه های خالص و آرایش شده با روی، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪



شکل ۵: (الف) طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها بر حسب طول موج و (ب) نمودارهای گاف اپتیکی نمونه ها

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلایش‌شده با روی به روش اسپری پایرولیز تهیه و اثر آلایش روی بر ویژگی فیزیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه، بیانگر جانشینی موفق  $Zn^{+2}$  در شبکه بلوری است. جابه‌جایی قله‌ها و تغییر اندازه نانوبلورک‌ها به ایجاد تنش و نقص‌های شبکه‌ای نسبت داده شد. تصاویر FESEM و AFM نشان‌دهنده وابستگی شدید ریختاری و زبری سطح به میزان آلایش بود. بررسی‌های اپتیکی نیز شفافیت بالای لایه‌ها و تغییر غیرخطی گاف انرژی با افزایش درصد آلایش روی را تأیید کرد.

#### ۵- مراجع

- 1- R. Hussain, M.Y. Mehboob, M.U. Khan, M. Khalid, Z. Irshad, R. Fatima, A. Anwar, S. Nawab, M. Adnan, 2021. Efficient designing of triphenylamine-based hole transport materials with outstanding photovoltaic characteristics for organic solar cells. Journal of Materials Science 56, 5113-5131.
- 2- S.M. Sze, Y. Li, K.K. Ng, 2021. Physics of semiconductor devices. John wiley & sons
- 3- J. Wang, X. Wei, P. Wangyang, Gas-sensing devices based on Zn-doped NiO two-dimensional grainy films with fast response and recovery for ammonia molecule detection. 2015. Nanoscale research letters 10, 461.
- 4- K. Qi, Y. Xie, R. Wang, S.-y. Liu, Z. Zhao, Electroless plating Ni-P cocatalyst decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic water splitting for H<sub>2</sub> generation. 2019. Applied Surface Science 466, 847-853.
- 5- S. Dewan, M. Tomar, R. Tandon, V. Gupta, Zn doping induced conductivity transformation in NiO films for realization of pn homo junction diode. 2017. journal of applied physics 121.
- 6- M. Que, C. Lin, J. Sun, L. Chen, X. Sun, Y. Sun, Progress in ZnO nanosensors, Sensors. 2021. Sensors 21, 5502.