

بررسی تکامل ریزساختاری و خواص عملکردی لایه‌های نازک NiO آلاییده‌شده با آلومینیوم

تهیه‌شده به روش افشانه گرمایی

احمد عادل خلف الحلبوسی^۱، محمد رضا فدوی اسلام^{*}

۱- دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک

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

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلایش‌شده با آلومینیوم به روش اسپری پایرولیز و در شرایط یکسان بر روی زیرلایه شیشه‌ای تهیه شدند و اثر آلایش بر خواص ساختاری، ریزساختاری و اپتیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار چندبلوری با فاز غالب NiO بوده و با افزایش غلظت آلومینیوم، کاهش بلورینگی، افزایش پهن‌شدگی قله‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای مشاهده می‌شود. تصاویر FESEM و AFM بیانگر مهار رشد دانه‌ها، کاهش اندازه دانه‌ها و تغییرات محسوس در زبری سطح با افزایش درصد آلایش هستند. بررسی‌های اپتیکی نشان داد که لایه‌ها از شفافیت مناسب در ناحیه مرئی برخوردار بوده و گاف انرژی اپتیکی در گستره ۳/۷۹ تا ۴/۱۳ الکترون‌ولت به‌صورت غیرخطی تغییر می‌کند. این نتایج نشان می‌دهد که کنترل میزان آلایش آلومینیوم نقش مهمی در تنظیم خواص فیزیکی و اپتوالکترونیکی لایه‌های نازک NiO دارد.

کلیدواژه‌ها: اکسید نیکل، آلومینیوم، اسپری پایرولیز

Investigation of the Microstructural Evolution and Functional Properties of Aluminum-Doped NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method

Ahmed Adil Khalaf Al-Halboosi¹, Mohammad Reza Fadavieslam^{1*}

¹ School of physics, Damghan University

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

Abstract

In this study, pure and aluminum-doped nickel oxide thin films were prepared by the spray pyrolysis method under identical conditions on glass substrates, and the effect of doping on their structural, microstructural, and optical properties was investigated. X-ray diffraction results revealed that all samples exhibit a polycrystalline structure with NiO as the dominant phase. With increasing aluminum concentration, a reduction in crystallinity, peak broadening, and the development of lattice strain were observed. FESEM and AFM images indicate suppression of grain growth, a decrease in grain size, and pronounced changes in surface roughness as the doping level increases. Optical measurements showed that the films possess good transparency in the visible region, while the optical band gap varies nonlinearly in the range of 3.79–4.13 eV. These findings demonstrate that controlling the aluminum doping level plays a significant role in tuning the physical and optoelectronic properties of NiO thin films.

Keywords: Nickel oxide, Aluminum, Spray pyrolysis

۱- مقدمه

اکسیدهای نیم‌رسانا به دلیل ترکیب ویژگی الکترونیکی و شفافیت اپتیکی، مورد توجه گسترده در علوم مواد و فیزیک حالت جامد هستند. این مواد به‌ویژه در ساخت حسگرها، دیودهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی، ادوات حافظه و صفحات نمایشگر کاربرد دارند [۶]. یکی از مهم‌ترین این مواد، اکسید نیکل (NiO) است که به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع p با گاف نواری پهن حدود ۳٫۵ تا ۴ الکترون‌ولت و شفافیت نوری بالا شناخته می‌شود [۴]. رسانایی الکتریکی NiO در حالت ذاتی بسیار پایین است و این امر کاربردهای آن را محدود می‌کند [۱]. یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود خواص عملکردی NiO، آلیش این ماده با عناصر مناسب از جمله آلومینیوم است [۷]. در این پژوهش لایه نازک اکسید نیکل آلیش شده با آلومینیوم به روش افشانه گرمایی تهیه شدند.

۲- مواد و روش تجربی

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلیش‌شده با آلومینیوم (NiO:Al) به‌منظور بررسی اثر آلیش بر ویژگی‌های فیزیکی، به روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. برای این منظور، محلول پیش‌ماده با حل کردن کلرید نیکل شش‌آبه (NiCl₂·6H₂O) با مولاریته ۰٫۱ مولار در آب دی‌یونیزه آماده شد. سپس کلرید آلومینیوم به‌عنوان ناخالصی به محلول افزوده شد، به‌طوری‌که نسبت مولی آلومینیوم به نیکل در محلول اسپری برابر با ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد تنظیم گردید.

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 آلومینیوم بر ویژگی‌های لایه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. این شرایط امکان تشکیل لایه‌های یکنواخت و چسبنده NiO و NiO:Al را برای مطالعات بلورشناسی و کانی‌شناسی فراهم ساخت.

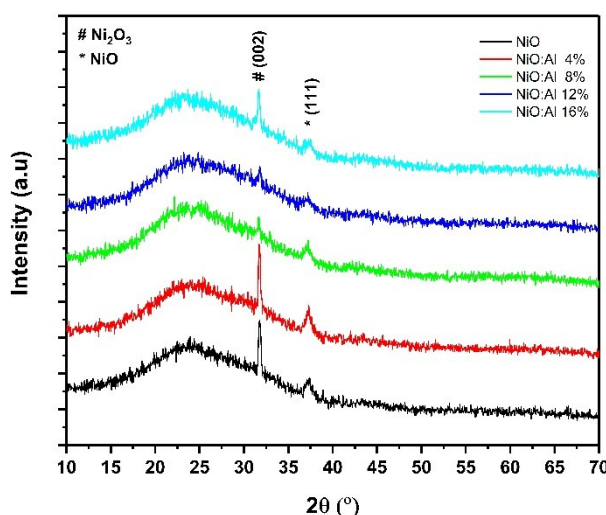
۳- بحث

۳-۱ مشخصه یابی ساختاری

شکل (۱) طیفهای مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار بکسل بلوری بوده و قله‌های اصلی در زوایای ۲۰ حدود ۳۱-۳۲ و ۳۷ درجه به صفحات بلوری (۰۰۲) و (۱۱۱) منتسب هستند که بیانگر حضور فازهای NiO و Ni₂O₃ می‌باشند. مشاهده هم‌زمان این دو فاز نشان‌دهنده هم‌زیستی فازی در لایه‌ها است که به شرایط اکسیداسیون و حضور یون‌های آلومینیوم نسبت داده می‌شود.

با افزایش درصد مولی آلومینیوم از صفر تا ۱۶ درصد، تغییرات محسوسی در شدت و پهنای قله‌های پراش مشاهده می‌شود. کاهش شدت قله‌ها و افزایش پهنای نیمه‌حداکثر (FWHM) نشان‌دهنده کاهش بلورینگی و افزایش میزان نقص‌های ساختاری در شبکه بلوری است. اندازه متوسط نانوبلورک‌ها که با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است، با افزایش میزان آلیش آلومینیوم روند کاهشی نشان می‌دهد که بیانگر محدود شدن رشد دانه‌ها در اثر جانشینی یون‌های Al³⁺ با شعاع یونی کوچک‌تر نسبت به Ni²⁺ است [۳].

همچنین تغییرات جزئی فاصله بین صفحه‌ای (d) مؤید ایجاد کرنش شبکه‌ای و اعوجاج ساختار بلوری در اثر آلودگی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که آلودگی آلومینیوم نقش مهمی در تنظیم ساختار بلوری لایه‌های نازک NiO ایفا می‌کند.

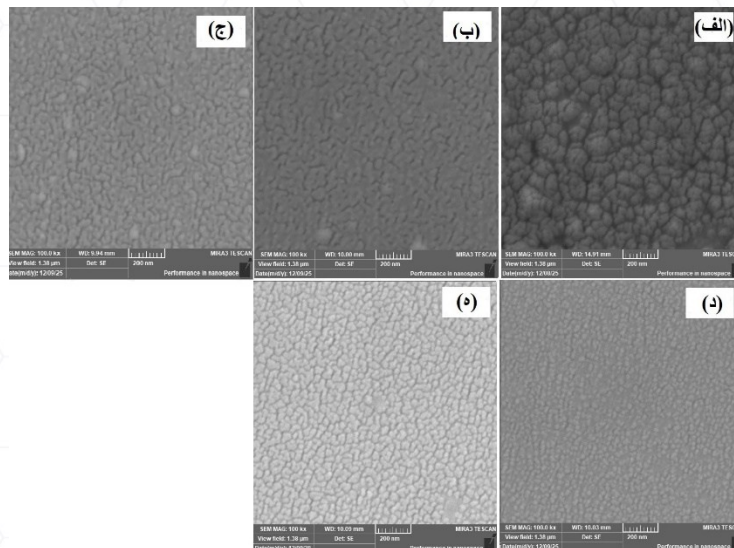


شکل ۱: طیفهای مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

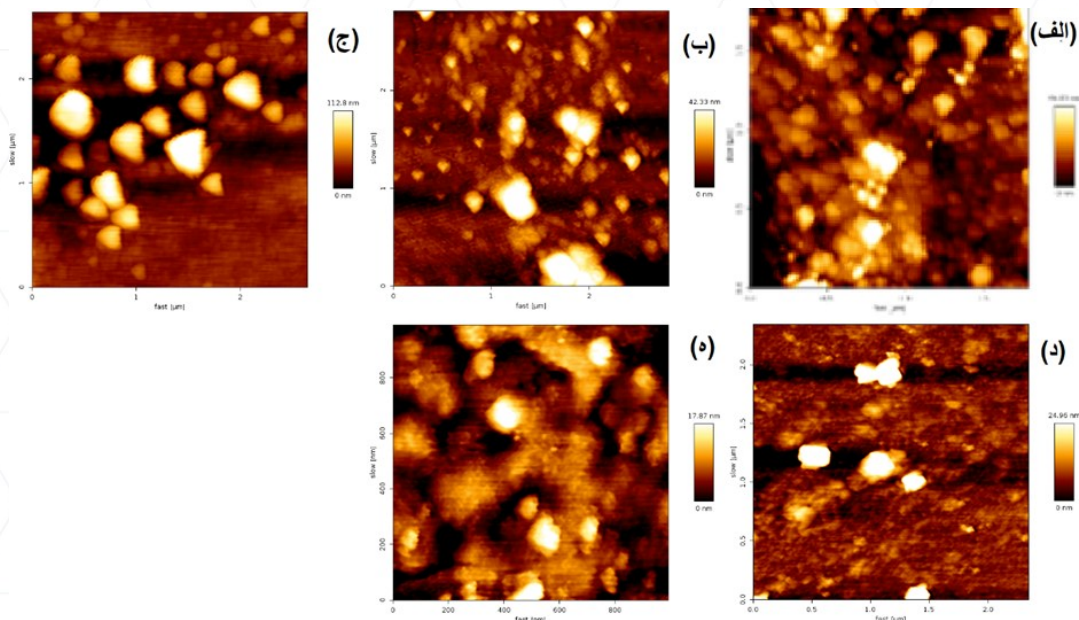
نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها در شکل (۲) نمایش داده شده است. بررسی این شکل نشان دهنده این است که ریختار سطح لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور محسوسی تحت تأثیر میزان آلودگی آلومینیوم قرار دارد. تصاویر FESEM نشان می‌دهند که لایه NiO خالص دارای دانه‌هایی نسبتاً درشت با مرزهای مشخص است که بیانگر رشد دانه‌ای آزاد در غیاب ناخالصی می‌باشد. با افزودن آلومینیوم، رشد دانه‌ها به تدریج مهار شده و اندازه متوسط دانه‌ها کاهش می‌یابد، به طوری که در نمونه‌های با آلودگی بالاتر، سطح لایه از دانه‌های ریزتر و متراکم‌تر تشکیل شده است. این رفتار به نقش یون‌های Al^{+3} به عنوان ناخالصی جانشینی و ایجاد کرنش شبکه‌ای نسبت داده می‌شود که مانع رشد ترجیحی دانه‌ها می‌گردد. یکنواخت‌تر شدن توزیع اندازه دانه‌ها با افزایش درصد Al نشان‌دهنده افزایش نرخ جوانه‌زنی و کاهش رشد دانه‌ای است. همچنین تصاویر FESEM حاکی از پیوستگی مناسب تمامی لایه‌ها و عدم وجود ترک‌های ماکروسکوپی است که کیفیت مناسب فرآیند لایه‌نشانی را تأیید می‌کند. افزایش مرزدانه‌ها و تخلخل نانومقیاس در نمونه‌های با آلودگی بالا با کاهش بلورینگی مشاهده شده در نتایج XRD همخوانی دارد. این اصلاح ریزساختار می‌تواند موجب افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه بهبود خواص الکتریکی و حسگری لایه‌های نازک NiO شود.

تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه‌ها 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 آلودگی آلومینیوم قرار دارد. سطح نمونه خالص نسبتاً یکنواخت بوده، در حالی که با افزایش درصد مولی Al، توزیع دانه‌ها و میزان ناهمواری سطح به‌طور محسوسی تغییر می‌کند. برای نمونه با ۴ درصد مولی آلومینیوم، زبری متوسط سطح برابر با ۶/۱۳۶ نانومتر اندازه‌گیری شده که بیانگر افزایش ناهمواری در اثر تشکیل هسته‌های جدید و رشد نامنظم دانه‌ها است. در غلظت ۸ درصد مولی، زبری سطح به مقدار ۶/۱۶ نانومتر کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده یکنواخت‌تر شدن سطح و بهبود فرآیند رشد لایه است. با افزایش آلودگی به ۱۲ درصد، زبری

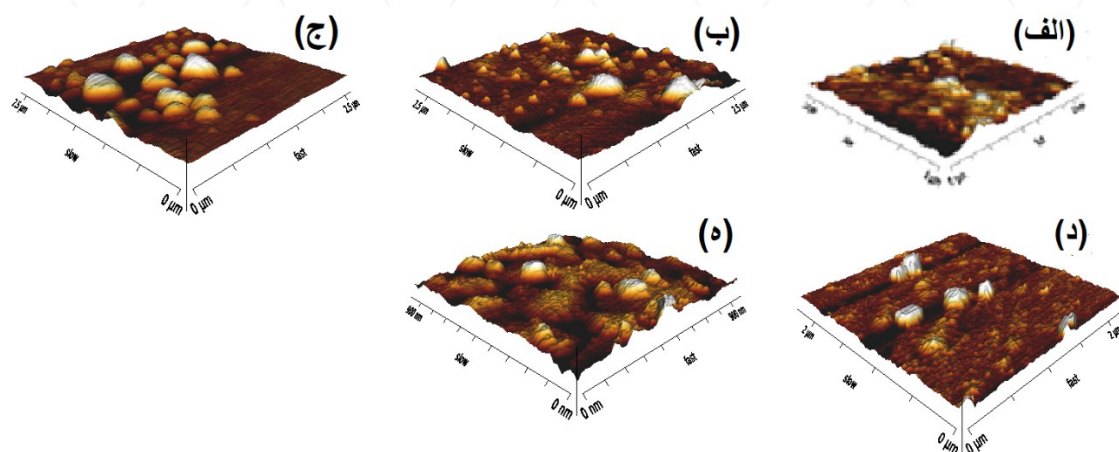
متوسط مجدداً به $3/118$ نانومتر افزایش یافته و ساختارهای خوشه‌ای بر روی سطح مشاهده می‌شود. بیشترین زبری سطح مربوط به نمونه با 16% درصد مولی آلومینیوم و مقدار $3/19$ نانومتر است که به ایجاد تنش‌های شدید شبکه‌ای و افزایش نقص‌های ساختاری نسبت داده می‌شود.



شکل ۲: تصاویر میکروسکپ SEM نمونه‌ها با مقیاس 200 نانومتر برای نمونه‌های خالص و آلوده با آلومینیوم، (الف) خالص، (ب) ناخالصی 4% ، (ج) ناخالصی 8% ، (د) ناخالصی 12% و (ه) ناخالصی 16%



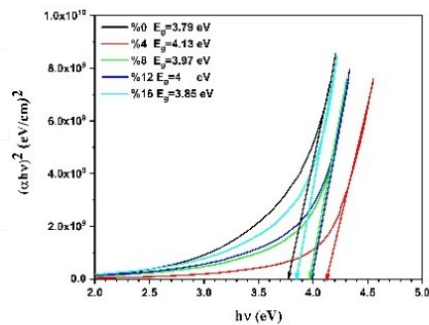
شکل ۳: تصاویر دو بعدی میکروسکپ AFM نمونه‌های خالص و آلوده با آلومینیوم، (الف) خالص، (ب) ناخالصی 4% ، (ج) ناخالصی 8% ، (د) ناخالصی 12% و (ه) ناخالصی 16%



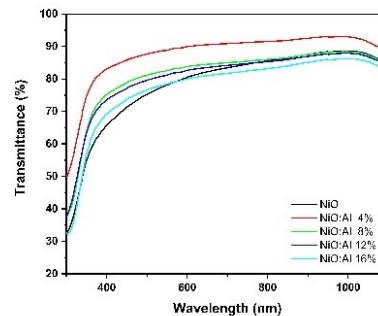
شکل ۴: تصاویر سه بعدی میکروسکپ AFM نمونه های خالص و آلوده شده با آلومینیوم، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۴٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪.

طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها در شکلهای (۵-الف) ارایه شده است. مطالعه عبور اپتیکی نمونه ها نشان می دهد که آنها از شفافیت اپتیکی بالایی در ناحیه مرئی برخوردار هستند. اما مقدار عبور با درصد آلودگی تغییر می کند. به طور کلی، نمونه های با آلودگی کم (مثلاً ۴۰٪) بیشترین عبور نوری (حدود ۹۰٪ در گستره ۸۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر) را دارند و عبور نمونه خالص NiO در همین ناحیه کمی پایین تر است. با افزایش بیشتر میزان آلودگی (۱۲٪ تا ۱۶٪)، عبور نوری به تدریج کاهش می یابد. این تغییر ناشی از چند علت است: اول اینکه آلودگی Al باعث کاهش جزئی پهنای باند انرژی NiO می شود که جابجایی لبه جذبی به سوی طول موج های بالاتر را در پی دارد و در نتیجه مقداری از نور مرئی بیشتر جذب می شود [۵]. دوم اینکه افزودن آلاینده ها کانال های جذب جدید (ترازهای میانی) ایجاد می کند که جذب نور را افزایش می دهد؛ به عنوان مثال در مطالعات دیگر نشان داده شده افزایش جذب پس زمینه (نتیجه آلودگی) منجر به کاهش عبور اپتیکی NiO می شود [۲]. به طور خلاصه، آلودگی اندک باعث حفظ شفافیت بالا می شود، اما آلودگی زیاد موجب افزایش جذب و پراکندگی نور و کاهش کلی عبور نوری می گردد.

گاف اپتیکی لایه های نازک اکسید نیکل خالص و آلوده شده با روی با استفاده از رابط تاوک و با فرض گذار مستقیم محاسبه شد و نمودارهای مقایسه ای آنها در شکل (۵-ب) ارایه شده است. نتایج بررسی گاف اپتیکی نشان می دهد که انرژی گاف اپتیکی به طور غیرخطی به میزان آلودگی روی وابسته است. گاف انرژی اپتیکی لایه های NiO:Al در گستره ۳/۷۹ تا ۴/۱۳ الکترون ولت تغییر می کند و رفتار غیرخطی آن با تغییرات ساختاری و ریزساختاری همخوانی دارد. از دیدگاه فیزیکی، آلودگی آلومینیوم با افزایش تراکم حفره ها، ایجاد حالت های انرژی جدید نزدیک باند ظرفیت و تغییر لبه جذب نوری، موجب تنظیم گاف اپتیکی می شود. در مجموع، نتایج نشان می دهد که کنترل میزان آلودگی آلومینیوم راهکاری مؤثر برای بهینه سازی خواص ساختاری و اپتوالکترونیکی لایه های نازک NiO در کاربردهای مختلف است.



(ب)



(الف)

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

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلاینش شده با آلومینیوم به روش اسپری پایرولیز تهیه و اثر آلاینش بر ویژگی‌های فیزیکی آنها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که با افزایش غلظت آلومینیوم، بلورینگی کاهش یافته و کرنش شبکه‌ای افزایش می‌یابد. تصاویر FESEM و AFM بیانگر مهار رشد دانه‌ها، کاهش اندازه دانه‌ها و تغییرات محسوس در زبری سطح با افزایش درصد آلاینش هستند. بررسی‌های اپتیکی نشان داد که لایه‌ها از شفافیت مناسب برخوردار بوده و گاف انرژی اپتیکی در گستره ۳/۷۹ تا ۴/۱۳ الکترون‌ولت تغییر می‌کند. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که کنترل میزان آلاینش آلومینیوم می‌تواند به‌عنوان راهکاری مؤثر برای تنظیم خواص فیزیکی و اپتوالکترونیکی لایه‌های نازک NiO مورد استفاده قرار گیرد.

۵- مراجع

- 1- Abbas S F, Ali H M, 2025. Improving the properties of NiO films by doping with copper nanoparticles (vol 3028): IOP Publishing) p 012044
- 2- Ahmed T Y, Saeed S R, Aziz S B, Abdullah O G, 2025. Enhancing electronic and optical properties of NiO using Cu-doping: a DFT approach for band gap reduction. Oxford Open Materials Science 5, 009
- 3- Bayahia D, Shirbeeney W, 2022. Dopant concentration influence on the optical properties of NiO thin films doped by Al and Nb deposited by DC and RF magnetron sputtering. Surface and Interface Analysis 54, 1078-86
- 4- Hoang L N, Le T, 2025. Correction: Structural, electrical, and optical properties of NiO films for surface-enhanced. Raman spectroscopy applications RSC advances 15, 22179-
- 5- Maaoui B, Aoun Y, Benramache S, Nid A, Far R, Touati A, 2020. Synthesis and characterization of physical properties of the NiO thin films by various concentrations. Advances in Materials Science 20, 79-87
- 6- Minami T, 2005. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. Semiconductor science and technology 20, S35
- 7- Tian Y, Gong L, Qi X, Yang Y, Zhao X, 2019. Effect of substrate temperature on the optical and electrical properties of nitrogen-doped NiO thin films. Coatings 9, 634