

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

رشد و مشخصه یابی لایه‌های نازک CdZnO

نگارش:

سمیرا ولی محمدی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۹۳

اثریست کوچک، خیلی کوچک و شاید هیچ!

امابه رسم ادب

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم:

سرمایه ارزشمند زندگی ام و روشنائی بخش وجودم

همسر مهربان:

که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است

خواهر و برادر عزیزم

کسانی که یاد و خاطرشان در زندگیم جاودانه است.

شکر و قدردانی

الهی

مراد و کن تادانش اندکم، نزدبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور

نه حلقه ای برای اسارت، نه دستبندی برای تجارت

بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران

پاس یکران پروردگار یکتار که، هستی مان، بخشید و به طریق علم و دانش، رهنمودمان کرد و به بهمنشینی رحروان علم و دانش مفتخرمان نمود. اکنون در آستانه ی راهی نو و به پاس نعمات بی حد پروردگار، بر خود لازم می دانم پاسکزار عزیزانی باشم که مراد این راه یاری می رسانند.

در ابتدا وظیفه خویش می دانم از اساتید راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی به پاس محبت، حمایت و صبر و حوصله فراوانشان که در تمام مراحل این پژوهش یاری کردند شکر کنم به امید آنکه بتوانم حق شاکردی ایشان را به جای آورم.

از استادشاور بزرگوارم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان بخاطر بهره مندی از نظرات، مساعدت و مشاوره های مفیدشان که گامی مؤثر در جهت بهبود کیفی این پژوهش به شمار می آمد شکر و قدردانی می نمایم.

از داوران بزرگوارم، جناب آقای دکتر محمد باقر رحانی و دکتر سعید حسامی پیلرودی که داوری پایان نامه بنده را به عهده گرفتند بحال پاسکزاری را دارم.

از تمامی دوستانم که در طول انجام این پایان نامه و در طی دوران تحصیل همراه و حامی من بودند نهایت پاسکزاری را دارم.

و در پایان بوسه میزنم بر دستان خداوند کاران مهر و مهربانی، پدر و مادر عزیزم که بعد از خداستایش میکنم وجود مقدسشان را و شکر می کنم از خواهر و برادر عزیزم که به پاس عاطفه و گرمای امید بخش وجودشان و همسر عزیزم، که در این سردترین روزگار انزیکیم، بهترین پشتیبانان من بودند.

تعهد نامه

اینجانب سمیرا ولی محمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه های نازک CdZnO تحت راهنمایی دکتر ایزدی فرد و دکتر قاضی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

با پیشرفت فناوری در سال‌های اخیر لایه‌های نازک اکسیدهای نیم‌رسانای شفاف (TCO) بر پایه اکسیدروی (ZnO) و اکسیدکادمیوم (CdO) نظیر آلیاژ سه‌تایی CdZnO بطور گسترده برای ساخت قطعات اپتوالکترونیکی مانند سلولهای خورشیدی، بازتاب‌کننده‌های گرمایی، ولایه‌های نازک فتوولتائی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این کار، ابتدا لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ به روش سل-ژل روی زیر لایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی انباشت شدند. نمونه‌های آماده شده تحت عملیات بازپخت در دماهای $450^\circ C$ و $500^\circ C$ به مدت یک ساعت قرار گرفتند. سپس خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها بررسی شدند. پراش اشعه x نشان داد که تمام لایه‌های رشد داده شده، بس بلوری و دارای ساختار ترکیبی مکعبی CdO و شش گوشه ZnO می‌باشند. نتایج به دست آمده نشان داد که دمای بازپخت $500^\circ C$ ، مناسب‌ترین دمای بازپخت برای تهیه لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ با کیفیت بالا می‌باشد. عبور اپتیکی این نمونه‌ها تابع غلظت کادمیوم و در ناحیه‌ی مرئی بین ۶۰٪ تا ۹۰٪ متغیر می‌باشد. گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌ها 3.32 eV و 1.56 eV به دست آمد. نتایج بررسی تأثیر غلظت کادمیوم در نمونه‌های رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای و سیلیکونی $Cd_xZn_{1-x}O$ نشان داد که برای نمونه‌های انباشت شده روی زیرلایه شیشه‌ای با افزایش درصد کادمیوم گاف نواری مستقیم از 2.86 eV به 1.97 و گاف نواری غیر مستقیم از 2.62 eV به 1.24 کاهش می‌یابد. همچنین عبور اپتیکی این نمونه‌ها با افزایش غلظت کادمیوم به حدود ۵۰٪ کاهش می‌یابد. نتایج این بررسی نشان داد که برای لایه‌های رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های سیلیکونی اندازه بلورک‌ها افزایش و ثابت شبکه کاهش می‌یابد. محاسبه گاف نواری نمونه‌های شامل ۵۰٪ کادمیوم نشان داد که گاف نواری مستقیم نمونه انباشت شده روی زیرلایه سیلیکونی بزرگتر از نمونه با زیرلایه شیشه‌ای است. همچنین برای لایه انباشت شده روی زیر لایه سیلیکونی بلورک‌ها کاهش و کرنش، تراکم و ثابت شبکه افزایش می‌یابد. برای تمام نمونه‌ها، ثابت‌های دی الکتریک، ضریب خاموشی و ضریب شکست محاسبه و رفتار آنها برحسب طول موج بررسی گردید.

کلید واژه‌ها: اکسیدهای نیم‌رسانای شفاف، آلیاژ سه‌تایی CdZnO، روش سل-ژل،

خواص اپتیکی و خواص ساختاری

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

(۱) ولی محمدی، سمیرا، ایزدی فرد، مرتضی، قاضی، محمد ابراهیم، بهرامیان، بهرام، "تأثیر

عملیات بازپخت بر ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه‌های نازک CdZnO

رشد داده شده به روش سل-ژل" پذیرفته شده در بیستمین کنفرانس اپتیک و

فوتونیک ایران به همراه ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه

شیراز، ۸ بهمن ۱۳۹۲

(۲) ولی محمدی، سمیرا، ایزدی فرد، مرتضی، قاضی، محمد ابراهیم، بهرامیان، بهرام،

"مطالعه اثر زیرلایه روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانومتری

CdZnO سنتز شده به روش سل-ژل" پذیرفته شده در دومین همایش ملی

فناوری نانو از تئوری تا کاربردی، موسسه آموزش عالی جامی، ۱ اسفند ۱۳۹۲

فهرست مطالب

۱ فصل اوّل خواص ساختاری و اپتیکی و کاربردهای اکسید روی و کادمیوم.....	۲
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ مروری بر فیزیک مواد نیمرسانا.....	۲
۱-۲-۱ طبقه‌بندی مواد جامد.....	۲
۲-۲-۱ مواد نیمرسانا.....	۳
۳-۱ خواص اکسید روی (ZnO) و اکسید کادمیوم (CdO).....	۶
۱-۳-۱ ساختار بلوری.....	۶
۲-۳-۱ ساختار الکترونی اکسید روی و اکسید کادمیوم.....	۱۱
۴-۱ کاربردهای اکسید روی و اکسید کادمیوم.....	۱۳
۲ فصل دوّم روش‌های رشد لایه‌های نازک.....	۱۶
۱-۲ مقدمه.....	۱۶
۲-۲ روش‌های رشد لایه نازک.....	۱۶
۱-۲-۲ روش سل-ژل.....	۱۷
۳-۲ مفاهیم اساسی در روش سل-ژل.....	۱۹
۱-۳-۲ پارامترهای شیمیایی.....	۲۱
۲-۳-۲ فرآیندهای فیزیکی تأثیر گذار بر روش سل-ژل.....	۲۵
۳ فصل سوّم روش‌های مشخصه‌یابی CdZnO.....	۳۶

۳-۱ مقدمه.....	۳۶
۳-۲ مشخصه یابی ساختاری.....	۳۶
۳-۲-۱ طیف پراش پرتو ایکس (XRD).....	۳۶
۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM).....	۴۰
۳-۳ مشخصه یابی اپتیکی.....	۴۲
۳-۳-۱ طیف عبور و بازتاب اپتیکی.....	۴۲
۳-۳-۲ ضریب جذب.....	۴۳
۳-۳-۳ ثوابت اپتیکی.....	۴۴
۳-۳-۴ گاف نواری.....	۴۷
۳-۳-۵ مشخصه یابی خواص الکتریکی.....	۴۹
۴ فصل چهارم مروری بر مقالات.....	۵۲
۴-۱ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی $Zn_xCd_{1-x}O$ آماده شده به روش اسپری و سل-ژل.....	۵۲
۴-۲ اثر بازپخت بر روی خواص لایه های $Zn_xCd_{1-x}O$	۵۵
۵ فصل پنجم مطالعه خواص فیزیکی لایه های $CdZnO$ رشد یافته به روش سل-ژل.....	
۵-۱ مقدمه.....	۶۴
۵-۲ آماده سازی زیرلایه.....	۶۴
۵-۲-۱ تهیه محلول.....	۶۵
۵-۳ بررسی تأثیر غلظت کادمیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک.....	

۶۷..... $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری

۶۸..... ۱-۳-۵ خواص ساختاری

۷۶..... ۲-۳-۵ خواص اپتیکی

۴-۵ بررسی تأثیر عملیات بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک

۸۲..... $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل چرخشی

۸۲..... ۱-۴-۵ خواص ساختاری

۸۹..... ۱-۴-۵ خواص اپتیکی

۵-۵ بررسی تأثیر غلظت کادمیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک

۹۵..... $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل چرخشی بر روی زیرلایه سیلیکون

۹۶..... ۱-۵-۵ خواص ساختاری

۱۰۵..... ۲-۵-۵ خواص اپتیکی

۶-۵ بررسی اثر زیر لایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$

۱۱۱..... آماده شده به روش سل-ژل چرخشی

۱۱۱..... ۱-۶-۵ خواص ساختاری

۱۱۸..... ۲-۶-۵ خواص اپتیکی

۱۲۴..... ۷-۵ نتیجه گیری

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: طرح شماتیک از نوارهای رسانش و ظرفیت در نیمرسانای آلاییده شده. ۴
- شکل ۲-۱: طرح شماتیکی از گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم. ۵
- شکل ۳-۱: شماتیک ساختار گاف نواری ۱- نیمرسانای بدون آلایش ۲- جابجایی برشتین-ماس
۳- اثر بس ذره‌ای. ۶
- شکل ۴-۱: ساختار بلوری وورتزایت اکسیدروی. ۷
- شکل ۵-۱: ساختار بلوری زینک بلند اکسیدروی. ۸
- شکل ۶-۱: ساختار نواری اکسید روی. ۹
- شکل ۷-۱: ساختار مکعبی اکسیدکادمیوم. ۱۰
- شکل ۸-۱: ساختار نواری اکسید کادمیوم. ۱۰
- شکل ۹-۱: سطوح انرژی پذیرنده و بخشنده الکترون مربوط به عیوب طبیعی در گاف انرژی
اکسید روی. ۱۳
- شکل ۱-۲: طرح واره فرآیند سل-ژل. ۲۱
- شکل ۲-۲: تصویر شماتیکی از فرآیند هیدرولیز. ۲۳
- شکل ۳-۲: تصاویر شماتیکی از فرآیند چگالش. ۲۳
- شکل ۴-۲: طرح واره‌ای از لایه نشانی به روش غوطه‌وری. ۲۶
- شکل ۵-۲: شماتیکی از لایه‌نشانی غوطه‌وری وابسته به زاویه. ۲۷
- شکل ۶-۲: طرح واره‌ای از لایه‌نشانی به روش غوطه‌وری چرخنده. ۲۷
- شکل ۷-۲: شماتیکی از لایه‌نشانی چرخشی. ۲۹
- شکل ۸-۲: وابستگی ضخامت به عوامل مختلف در روش لایه نشانی چرخشی. ۳۰
- شکل ۱-۳: بازتاب براگ از صفحات شبکه بلوری. ۳۷

- شکل ۳-۲: نمونه‌ای از طیف XRD اندازه‌گیری شده مربوط به لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ با درصدهای مختلف کادمیوم (الف) ۰/۲۵ (ب) ۰/۵ (ج) ۰/۷۵ ۳۸
- شکل ۳-۳: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی دانشگاه تهران (ب) نمایی از محفظه نمونه‌ها ۴۱
- شکل ۳-۴: تصاویر SEM لایه‌های نازک (الف) ZnO (ب) $Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$ (ج) $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ (د) $Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$ ۴۲
- شکل ۳-۵: (الف) دستگاه طیف سنج نوری مدل shimadzu -uv-1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه شاهرود (ب) جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد ۴۳
- شکل ۳-۶: (الف) طیف عبور (T) (ب) طیف بازتاب اپتیکی (R) لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ ۴۴
- شکل ۳-۷: نمودار نوعی تغییرات ضریب شکست لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ برحسب تابعی از طول موج ۴۵
- شکل ۳-۸: نمونه‌ای از تغییرات (الف) قسمت حقیقی و (ب) قسمت موهومی ثابت دی الکتریک لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ بر حسب تابعی از طول موج ۴۶
- شکل ۳-۹: نمودار انرژی فوتون $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ ۴۸
- شکل ۴-۱: طیف های XRD لایه نازک ZnO و CdO ۵۲
- شکل ۴-۲: اندازه دانه‌های ZnO و CdO در لایه‌های نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ ۵۳
- شکل ۴-۳: نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب غلظت برای لایه‌های $CdZnO$ ۵۳
- شکل ۴-۴: نمودار فتولومینسانسی لایه‌های نازک $Zn_{0.2}Cd_{0.8}O$ ۵۵
- شکل ۴-۵: طیف های XRD بدون بازپخت لایه نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ ۵۶
- شکل ۴-۶: طیف XRD لایه نازک $Zn_{1-x}Cd_xO$ بازپخت شده در دمای $500^\circ C$ ۵۶
- شکل ۴-۷: ثابت شبکه محور c لایه نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ ($0 < x < 0.77$) بدون بازپخت و بازپخت شده ۵۷

شکل ۴-۸: طیف‌های عبور لایه‌های نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت شده

..... ۵۷

شکل ۴-۹: نمودار تغییرات گاف نواری برحسب تغییر غلظت کادمیوم لایه نازک $Zn_{1-x}Cd_xO$

..... ۵۸

شکل ۴-۱۰: طیف‌های بازتاب نمونه‌ها در دماهای بازپخت مختلف ۵۹

شکل ۴-۱۱: طیف‌های XRD مربوط به $CdZnO$ (a) پودری (b) لایه نازک بازپخت شده در

..... ۳۵۰°C ۶۰

شکل ۴-۱۲: تصاویر SEM مربوط به $CdZnO$ (الف) پودری (ب) لایه نازک بازپخت شده در

..... ۳۵۰°C ۶۰

شکل ۴-۱۳: نمودار طیف عبور و بازتاب لایه نازک $CdZnO$ ۶۰

شکل ۴-۱۴: نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی مربوط به لایه نازک $CdZnO$ ۶۱

شکل ۴-۱۵: نمودار تغییرات ضریب حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک لایه نازک $CdZnO$

..... ۶۱

شکل ۵-۱: آماده سازی محلول اولیه (الف) CdO (ب) ZnO ۶۶

شکل ۵-۲: محلول‌های آماده شده برای ترکیب با نسبت مختلف کادمیوم ۶۷

شکل ۵-۳: محلول‌های رسوب کرده بعد از ۷۲ ساعت ۶۷

شکل ۵-۴: طیف‌های پراش پرتو X از لایه‌های نازک $CdZnO$ با غلظت‌های مختلف کادمیوم

..... $x=0/25, 0/50, 0/75$ ۶۸

شکل ۵-۵: نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نمونه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ (الف) $x=0.75$

..... $x=0.25$ (ب) $x=0.5$ (ج) ۷۳

شکل ۵-۶: نمودار نیلسون ریلی مربوط به نمونه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ (شامل الف) $x=0.75$ (ب)

..... $x=0.25$ (ج) $x=0.5$ ۷۴

شکل ۵-۷: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (الف) $x=0.75$ (ب) $x=0.5$ (ج)

۷۵ $x=0.25$

شکل ۵-۸: طیف تراگیسیل لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x=0.75$ ، $x=0.5$ ، $x=0.25$ ۷۷

شکل ۵-۹: طیف بازتاب لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x=0.75$ ، $x=0.5$ ، $x=0.25$ ۷۷

شکل ۵-۱۰: نمودار تغییرات $\alpha h\nu^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

با $x=0.75$ ، $x=0.5$ ، $x=0.25$ ۷۹

شکل ۵-۱۱: نمودار تغییرات $\alpha h\nu^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

با $x=0.75$ ، $x=0.5$ ، $x=0.25$ ۷۹

شکل ۵-۱۲: نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با

$x=0.75$ ، $x=0.5$ ، $x=0.25$ ۸۰

شکل ۵-۱۳: نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

با $x=0.75$ ، $x=0.5$ ، $x=0.25$ ۸۱

شکل ۵-۱۴: نمودار تغییرات قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ۸۱

شکل ۵-۱۵: نمودار تغییرات قسمت موهومی ثابت دی الکتریک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ۸۱

شکل ۵-۱۶: پراش پرتو x لایه‌های نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ ۸۳

شکل ۵-۱۷: نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ (الف)

50°C (ب) 450°C ۸۶

شکل ۵-۱۸: نمودار نیلسون ریلی مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ با بازپخت (الف) 50°C

(ب) 450°C ۸۷

شکل ۵-۱۹: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت

450°C (ج) 50°C ۸۸

شکل ۵-۲۰: طیف تراگیسیل بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای متفاوت لایه‌های

- ۹۰ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$
- شکل ۵-۲۱: طیف بازتاب بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۰
- شکل ۵-۲۲: نمودار تغییرات $\alpha h\nu^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۲
- شکل ۵-۲۳: نمودار تغییرات $\alpha h\nu^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۲
- شکل ۵-۲۴: نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۴
- شکل ۵-۲۵: نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۴
- شکل ۵-۲۶: نمودار تغییرات قسمت حقیقی ضرایب دی الکتریک بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۵
- شکل ۵-۲۷: نمودار تغییرات قسمت موهومی ضرایب دی الکتریک بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C ۹۵
- شکل ۵-۲۸: طیف‌های پراش پرتو x از لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکونی با غلظت‌های متفاوت الف) $0/25$ ب) $0/5$ ج) $0/75$ ۹۷
- شکل ۵-۲۹: نمودار ویلیامسون- هال مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ الف) $x=0.75$ ب) $x=0.5$ ج) $x=0.25$ ۱۰۱
- شکل ۵-۳۰: نمودار نیلسون ریلی مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ الف) $x=0.75$ ب) $x=0.5$ ج) $x=0.25$ ۱۰۲
- شکل ۵-۳۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ الف) $x=0.75$ ب) $x=0.5$ ج) $x=0.25$ ۱۰۳

- شکل ۵-۳۲: تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع و ضخامت نمونه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ ۱۰۴
- شکل ۵-۳۳: طیف بازتاب لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ با درصدهای کادمیوم متفاوت ۱۰۵
- شکل ۵-۳۴: تغییرات گاف نواری مستقیم لایه‌های $CdZnO$ با مقادیر مختلف کادمیوم ۱۰۶
- شکل ۵-۳۵: تغییرات گاف نواری غیر مستقیم لایه‌های $CdZnO$ با مقادیر مختلف کادمیوم ۱۰۷
- شکل ۵-۳۶: تغییرات ضریب شکست لایه‌های $CdZnO$ با مقادیر کادمیوم متفاوت ۱۰۸
- شکل ۵-۳۷: تغییرات ضریب خاموشی لایه‌های $CdZnO$ با مقادیر کادمیوم متفاوت ۱۰۸
- شکل ۵-۳۸: تغییرات قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ ۱۰۹
- شکل ۵-۳۹: تغییرات قسمت موهومی ثابت دی الکتریک لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ ۱۰۹
- شکل ۵-۴۰: تغییرات مقاومت بر حسب افزایش مقدار کادمیوم ۱۱۰
- شکل ۵-۴۱: پراش پرتو X لایه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ سنتز شده بر روی زیرلایه الف) سیلیکونی
(ب) شیشه‌ای ۱۱۲
- شکل ۵-۴۲: نمودار ویلیامسون-هال مربوط به لایه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ سنتز شده بر روی
زیرلایه ۱۱۵
- شکل ۵-۴۳: نمودار نیلسون ریلی مربوط به لایه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ سنتز شده بر روی زیرلایه
..... ۱۱۶
- شکل ۵-۴۴: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ بر روی زیرلایه الف) سیلیکونی
(ب) شیشه‌ای ۱۱۶
- شکل ۵-۴۵: تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع نمونه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ بر روی زیرلایه ۱۱۷
- شکل ۵-۴۶: طیف بازتاب لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه‌های سیلیکونی و شیشه‌ای ۱۱۸
- شکل ۵-۴۷: طیف تراگسیل لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای ۱۱۹
- شکل ۵-۴۸: الف) تغییرات گاف نواری مستقیم ب) تغییرات گاف نواری غیر مستقیم ۱۲۰
- شکل ۵-۴۹: تغییرات ضریب شکست لایه‌های انباشت شده بر روی زیر لایه الف) سیلیکونی ب)

شیشه‌ای..... ۱۲۱

شکل ۵-۵۰: تغییرات ضریب خاموشی لایه‌های انباشت شده بر روی زیر لایه الف) شیشه‌ای ب)

سیلیکونی..... ۱۲۱

شکل ۵-۵۱: تغییرات قسمت حقیقی ضرایب دی الکتریک نمونه‌های انباشت شده بر روی

زیر لایه ۱۲۲

شکل ۵-۵۲: تغییرات قسمت موهومی ضرایب دی الکتریک نمونه‌های انباشت شده بر روی

زیر لایه ۱۲۲

شکل ۵-۵۳: تغییرات مقاومت بر حسب تغییر زیر لایه ۱۲۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: دسته بندی جامدات ۳
- جدول ۲-۱: مشخصات فیزیکی ساختار اکسید روی و اکسید کادمیوم در دمای اتاق (۳۰۰k) ۱۱
- جدول ۱-۵: پارامترهای بررسی شده در این پایان نامه ۶۴
- جدول ۲-۵: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار شش گوشه ZnO ۶۹
- جدول ۳-۵: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار مکعبی CdO ۷۰
- جدول ۴-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۰) اکسید کادمیوم روی ۷۰
- جدول ۵-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) اکسید کادمیوم روی ۷۰
- جدول ۶-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۰۰۲) اکسید کادمیوم روی ۷۱
- جدول ۷-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۱) اکسید کادمیوم روی ۷۱
- جدول ۸-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) اکسید کادمیوم روی ۷۱
- جدول ۹-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) ۷۱

اکسید کادمیوم روی	۷۲
جدول ۵-۱۰: نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک، تراکم در رفتگی، کرنش و ثابت شبکه واقعی (میانگین) $Cd_xZn_{1-x}O$	۷۳
جدول ۵-۱۱: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم	۷۸
جدول ۵-۱۲: ثابت‌های شبکه ساختار شش گوشه ZnO محاسبه شده در راستاهای مختلف	۸۳
جدول ۵-۱۳: ثابت‌های شبکه ساختار بلوری صفحات CdO محاسبه شده در راستاهای مختلف	۸۴
جدول ۵-۱۴: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۰)	۸۴
اکسید کادمیوم روی	۸۴
جدول ۵-۱۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱)	۸۴
اکسید کادمیوم روی	۸۴
جدول ۵-۱۶: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۰۰۲)	۸۴
اکسید کادمیوم روی	۸۴
جدول ۵-۱۷: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۱)	۸۵
اکسید کادمیوم روی	۸۵
جدول ۵-۱۸: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰)	۸۵
اکسید کادمیوم روی	۸۵
جدول ۵-۱۹: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰)	۸۵
اکسید کادمیوم روی	۸۵
جدول ۵-۲۰: نتایج حاصل از برازش داده‌ها با رابطه ویلیامسون هال: اندازه بلورک، تراکم، کرنش و میانگین ثابت شبکه	۸۶

- جدول ۵-۲۱: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم ۹۱
- جدول ۵-۲۲: ثابت‌های شبکه مربوط به پراش از صفحات ساختار شش گوشه ZnO ۹۸
- جدول ۵-۲۳: ثابت‌های شبکه مربوط به پراش از صفحات ساختار مکعبی CdO ۹۸
- جدول ۵-۲۴: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۰) ۹۸
- اکسید کادمیوم روی ۹۸
- جدول ۵-۲۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) ۹۸
- اکسید کادمیوم روی ۹۹
- جدول ۵-۲۶: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۰۰۲) ۹۹
- اکسید کادمیوم روی ۹۹
- جدول ۵-۲۷: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۱) ۹۹
- اکسید کادمیوم روی ۹۹
- جدول ۵-۲۸: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) ۱۰۰
- اکسید کادمیوم روی ۱۰۰
- جدول ۵-۲۹: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) ۱۰۰
- اکسید کادمیوم روی ۱۰۰
- جدول ۵-۳۰: نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک، تراکم، کرنش و میانگین ثابت شبکه برای لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ ۱۰۱
- جدول ۵-۳۱: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم ۱۰۷
- جدول ۵-۳۲: مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه ۱۱۰
- جدول ۵-۳۳: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار شش گوشه ZnO ۱۱۲
- جدول ۵-۳۴: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار

مکعبی CdO ۱۱۳

جدول ۵-۳۵: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۰۰) ۱۱۳

جدول ۵-۳۶: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱) ۱۱۳

جدول ۵-۳۷: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) ۱۱۳

جدول ۵-۳۸: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۰۱) ۱۱۴

جدول ۵-۳۹: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۲۰۰) ۱۱۴

جدول ۵-۴۰: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۲۲۰) ۱۱۴

جدول ۵-۴۱: نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک، تراکم، کرنش و میانگین ثابت شبکه برای

لایه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ ۱۱۵

جدول ۵-۴۲: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم نمونه‌های تهیه شده روی

زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی ۱۲۰

فصل اوّل

خواص ساختاری و اپتیکی و

کاربردهای اکسید روی و کادمیوم

۱ فصل اول

۱-۱ مقدمه

اتم‌ها و یون‌ها در جامدات به دو شکل بلوری و آمورف آرایش می‌یابند. در شکل بلوری، آرایش اتم‌ها دارای یک نظم دوره‌ای هستند. به عبارت دیگر ساختار بلوری جامد دارای نظم بلند برد است. در حالی که در جامدات آمورف نظم کوتاه برد است. ساختارهای بلوری مشاهده شده در ترکیبات اکسیدی، متعدد و در مواردی پیچیده هستند. اغلب می‌توان آن‌ها را به صورت ساختارهای چندتایی که عموماً در ترکیبات اکسیدی دوتایی و سه‌تایی دیده می‌شوند، مشاهده نمود. ساختارهای عمومی تک اکسید فلزی (MO) که در آن M کاتیون فلزی است، به صورت وورتزایت^۱ و نمک طعام است. برخی از این اکسیدهای فلزی عبارتند از : CdO ، Ta_2O_5 ، Fe_2O_3 ، V_2O_5 ، Cr_2O_3 ، CuO ، WO_3 ، NiO ، TiO_2 ، ZnO [۱].

در حالت کلی اکثر اکسیدهای فلزی خاصیت نیمرسانایی دارند. نیمرساناهای AB که A و B عناصر گروه II-VI هستند، بسته به دما و فشاری که در آن قرار دارند، در ساختارهای هگزاگونال^۲ و وورتزایت، و زینک بلند^۳ مکعبی متبلور می‌شوند. از جمله این نیمرساناها می‌توان به ZnS ، MgSe ، CdSe ، MgO ، ZnSe و ZnO اشاره نمود. در این بخش خواص و کاربردهای اکسید روی (ZnO) و اکسید کادمیوم (CdO) بررسی می‌شود.

۲-۱ مروری بر فیزیک مواد نیمرسانا

۱-۲-۱ طبقه‌بندی مواد جامد

مواد جامد را از نظر رسانایی الکتریکی می‌توان به سه گروه کلی رسانا، نیمرسانا و عایق تقسیم بندی نمود. در جدول ۱-۱ دسته بندی مواد جامد بر اساس رسانایی آن‌ها آمده‌است.

^۱ Wurtzite

^۲ Hexagonal

^۳ Zinc blend

جدول ۱-۱: دسته بندی جامدات [۲]

ماده	رسانایی (Sm^{-1})
رسانا	$10^3 - 10^7$
نیمرسانا	$10^{-3} - 10^4$
عایق	$> 10^{-10}$

۲-۲-۱ مواد نیمرسانا

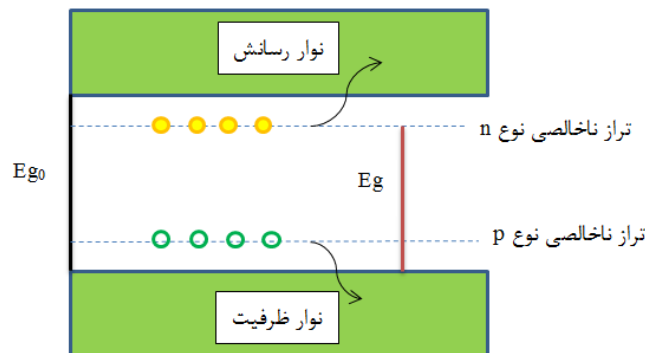
نیمرساناها گروهی از مواد هستند که رسانایی الکتریکی آنها بین فلزات و عایقها قرار دارد. نیمرساناها در مواردی چون وابستگی هدایت الکتریکی به دما، نور، غلظت حاملهای بار در واحد حجم و ساختار نواری با فلزات متفاوتاند [۳]. یکی از مهمترین مشخصه‌ی نیمرسانا که آنها را از فلزات و عایقها جدا می‌کند گاف انرژی آنها است. الکترون‌ها در داخل بلور در نوارهای انرژی مرتب می‌شوند (نوار ظرفیت و رسانش)، ناحیه‌هایی از انرژی که برای آنها هیچ اربیتال الکترونی موج گونه‌ای وجود ندارد این نوارها را از هم جدا می‌کند که به چنین نواحی ممنوعی گاف نواری یا گاف انرژی می‌گویند [۳].

نیمرساناها را بر اساس نوع حاملهای بار اکثریت، می‌توان به دو دسته نوع n و نوع p تقسیم بندی کرد. علاوه بر دسته بندی ذکر شده نیمرساناها را بر اساس گاف نواری نیز می‌توان به دو دسته با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم تقسیم بندی کرد.

الف. نیمرسانای نوع n و نیمرسانای نوع p

اگر یک نیمرسانا با عناصری که در لایه ظرفیت آن الکترونهای بیشتری نسبت به عناصر ماده اصلی وجود دارد آلايش شود، حاملهای بار الکترون‌ها هستند در نتیجه یک نیمرسانای نوع n نامیده

می‌شود که اتم‌های ناخالصی را دهنده^۱ گویند و ترازهای ناخالصی در این ماده زیر ته نوار رسانش قرار می‌گیرد. اگر نیمرسانا با عناصری که در لایه ظرفیت آن الکترون‌های کمتری نسبت به عناصر ماده اصلی وجود دارد آلوده شود، حامل‌های بار حفره‌ها هستند در نتیجه یک نیمرسانای نوع p نامیده می‌شود و اتم‌ها ناخالصی را پذیرنده^۲ گویند و ترازهای ناخالصی در این ماده بالای نوار ظرفیت قرار می‌گیرد. به طور کلی در نیمرسانایی که از هر دو نوع آلوده وجود داشته باشد نوع نیمرسانا به وسیله نوع حامل‌های بار غالب (الکترون یا حفره) تعیین می‌شود [۴]. در شکل ۱-۱ E_g ، E_{g0} به ترتیب گاف نواری اپتیکی نیمرسانای بدون آلوده و آلوده می‌باشد.



شکل ۱-۱: طرح شماتیک از نوارهای رسانش و ظرفیت در نیمرسانای آلوده شده.

غالباً آلوده نیمرساناها باعث تغییر خواص الکتریکی و اپتیکی آن‌ها نسبت به نمونه آلوده نشده می‌شود. یکی از این پارامترها گاف نواری اپتیکی نیمرسانا است که معمولاً با جابجایی برشتین-ماس [۵] و یا اثر بس ذره‌ای [۶] همراه است.

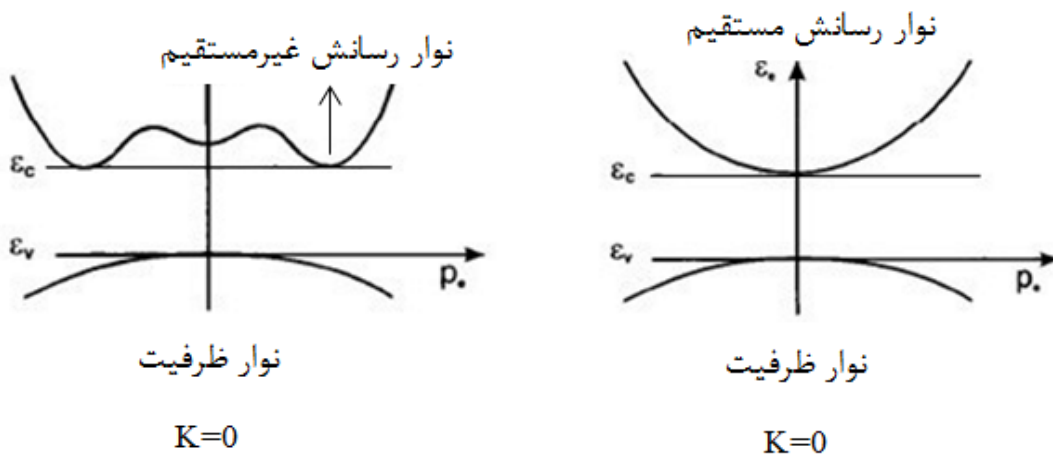
ب. گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم

اگر مینیمم نوار رسانش با ماکزیمم نوار ظرفیت در یک بردار موج رخ دهد این نیمرسانا یک نیمرسانای مستقیم نامیده می‌شود مانند GaAs و InP. در برخی دیگر از نیمرساناها بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در یک بردار موج رخ نمی‌دهد به این نیمرساناها نیمرسانای غیرمستقیم می‌گویند

^۱ Donor

^۲ Acceptor

مثل Si و AlAs که این پدیده تأثیر بسزایی در برانگیختگی الکترون و حفره (حامل‌های بار) در نیمرساناها خواهد داشت [۷]. در یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم حامل‌های بار تنها با جذب یک فوتون برانگیخته می‌شوند لیکن در نیمرسانای غیرمستقیم برانگیختگی حامل بار مستلزم تغییر بردار موج، علاوه بر جذب فوتون است، که با برهمکنش فونونی این اتفاق رخ می‌دهد [۸].



شکل ۱-۲: طرح شماتیکی از گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم.

ج. جا به جایی برشتین-ماس و پدیده بس ذره‌ای

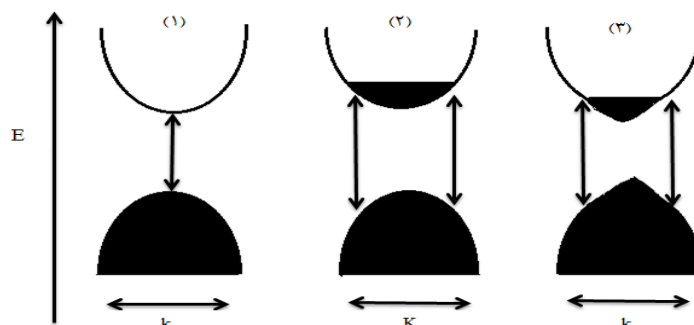
با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا، لبه رسانش توسط این الکترون‌ها اشغال می‌شود. بنابراین الکترون‌هایی که از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند، انرژی بیشتری نیاز دارند که این به معنی افزایش گاف نواری ماده است. این تغییر در بزرگی گاف نواری به جا به جایی برشتین-ماس معروف است که توسط رابطه ۱-۱ با تراکم الکترونی ماده رابطه دارد [۵]:

$$E_g - E_{g0} = \frac{h}{4\pi m_{vc}} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad 1-1$$

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad 2-1$$

که در رابطه بالا E_g, E_{g0} به ترتیب گاف نواری ماده در غیاب الکترون‌های آزاد و بعد از اضافه شدن الکترون‌های آزاد می‌باشد و h ثابت پلانک است. در این رابطه m_{vc} از رابطه ۱-۲ بدست می‌آید، که m_v و m_c به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می‌باشد [۵].

در پدیده‌ی بس ذره‌ای که در اثر افزایش ناخالصی در یک ماده اتفاق می‌افتد، ترازهای ناخالصی به صورت یک نوار در نزدیکی لبه رسانش (نیمرسانای نوع n) و یا لبه ظرفیت (نیمرسانای نوع p) نشان داده می‌شوند که وجود این نوارها باعث کاهش گاف نواری نمونه مورد نظر می‌شود.



شکل ۳-۱: شماتیک ساختار گاف نواری ۱- نیمرسانای بدون آلاینش ۲- جابجایی برشتین-ماس ۳- اثر بس ذره‌ای [۶]

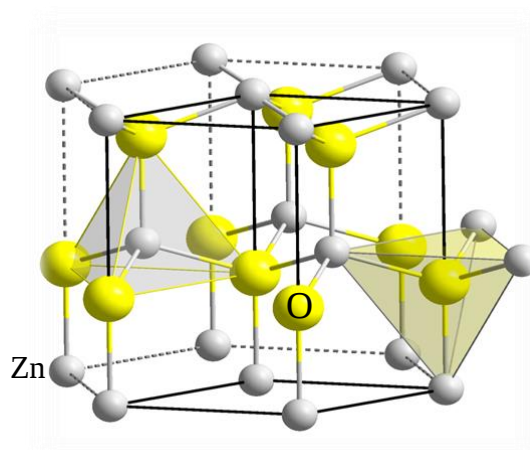
۳-۱ خواص اکسید روی (ZnO) و اکسید کادمیوم (CdO)

۱-۳-۱ ساختار بلوری

شبکه فضایی الماس نتیجه ظرفیت چهار برای اتم کربن است. در ترکیبات دوتایی که یک اتم، ظرفیتی بیش از چهار و دیگری به همان اندازه کمتر از چهار دارد، و در نتیجه برای هر اتم ظرفیت کل چهار وجود دارد، می‌توان انتظار ساختار مشابه الماس را داشت. اکثر نیمرساناهای دوتایی گروه II-VI از این گونه ترکیبات هستند و همانطور که گفته شد در ساختارهای وورتزیت، زینک بلند و شش گوشه تبلور می‌یابند. در این ساختارها هر آنیون با چهار کاتیون در گوشه‌های یک چهارگوش یا برعکس، احاطه شده‌اند. این ساختار چهار گوشه^۱ به طور نوعی دارای پیوند کووالانسی sp^3 می‌باشد. ولی به طور

^۱ Tetrahedral

کلی این مواد دارای یک ساختار یونی ذاتی نیز می‌باشند. اکسیدروی (ZnO) و اکسیدکادمیوم (CdO) جزء نیمرساناهای گروه II-VI می‌باشند که در دما و فشارهای مختلف در یکی از این سه نوع ساختار متبلور می‌شوند. در دما و فشار محیط، اکسیدروی دارای ساختار بلوری وورتزایت است که این شبکه متعلق به گروه فضایی (P6mc) می‌باشد. برای توصیف این شبکه به طور معمول می‌توان دو زیر شبکه^۱ (Zn^{2+}) و (O^{2-}) را در نظر گرفت که در یکدیگر فرو رفته‌اند، به گونه‌ای که هر کاتیون روی توسط یک چهار گوش که گوشه‌های آن آنیون‌های اکسیژن قرار دارد، احاطه شده‌است. ساختار بلوری اکسیدروی همانطور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود در یک شبکه شش گوشه و وورتزایت متبلور می‌شود که اتم‌های اکسیژن در یک شبکه به هم فشرده شش گوشه قرار گرفته‌اند و اتم‌های روی نیمی از مکان‌های چهار گوش شبکه را اشغال کرده‌اند.

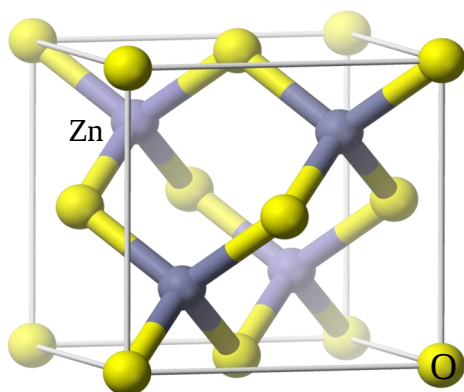


شکل ۴-۱: ساختار بلوری وورتزایت اکسیدروی [۹]

صفحات ساختار وورتزایت با ترتیب ... $A^O A^{Zn} B^O B^{Zn} A^O A^{Zn} B^O B^{Zn}$ به گونه‌ای که A و B موقعیت اتمی صفحات را نشان می‌دهد، توصیف می‌شوند. هر سلول واحد شش گوشه دارای چهار اتم، ۲ اتم اکسیژن و ۲ اتم روی، می‌باشد که اتم‌های O و Zn بصورت چهار گوشه در مجاورت یکدیگر قرار گرفته‌اند. بنابراین موقعیت آنها با هم برابر است، یعنی عدد همسایگی Zn و O در هر دو شبکه برابر

^۱ Sub lattice

۴ می باشد. ثوابت اصلی شبکه برابر با $a = 3.25 \text{ \AA}$ و $c = 5.21 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a = 1/6$ می باشد، که تقریباً کمی کوچکتر از مقدار تئوری آن یعنی $1/6.33$ در شبکه ایده آل، می باشد. فاصله بین اتم های Zn و O در جهت موازی با محور C برابر $1.922 \text{ \AA}$ و در سه جهت دیگر بلور شناختی $(\alpha_1, \alpha_3, \alpha_2)$ برابر $1.73 \text{ \AA}$ می باشد. حجم سلول واحد برابر $47.9 \text{ \AA}^3$ می باشد، که تقریباً $1/6$ برابر بزرگتر از حجم سلول واحد Zn خالص است. چگالی اکسیدروی برابر 5.606 g/cm^3 می باشد [۹]. همچنین دارای گاف نواری $3/3$ الکترون ولت می باشد. در جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی کامل ساختار وورتزایت اکسیدروی بطور خلاصه ارائه شده است. اکسیدروی می تواند با دو ساختار دیگر، زینک بلند متبلور شود.



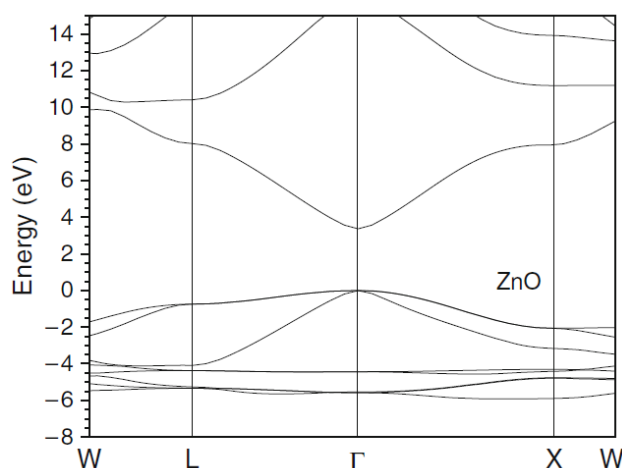
شکل ۱-۵: ساختار بلوری زینک بلند اکسیدروی (دایره های کوچک: روی و دایره های بزرگ: اکسیژن) [۹].

در ساختار زینک بلند، اکسیدروی تنها توسط رشد بر روی زیر لایه های مکعبی پایدار است، و ساختار نمک معدنی آن تنها در فشارهای نسبتاً بالا (حدود 10 GPa) به حالت شبه پایدار متبلور می شود. این ساختار مکعبی خواص الکتریکی خوبی از خود نشان می دهد [۱۰]. در شکل ۱-۵ ساختار زینک بلند اکسیدروی نشان داده شده است. این نوع ساختار باعث پیدایش برخی از ویژگی های خاص در این ماده شده است که از جمله می توان به خاصیت پیزوالکتریکی و قطبش خودبخودی آن اشاره نمود [۱۱].

اکسیدروی یک نیم رسانای با گاف نواری بزرگ می باشد. همانگونه که در شکل ۱-۴ دیده می شود. گاف انرژی مستقیماً در نقطه Γ قرار می گیرد بدین معنی که الکترون ها در نقطه Γ ، می توانند

به طور مستقیم تحریک شده و از تراز ظرفیت به تراز هدایت منتقل شوند. بنابراین برای تحریک الکترون‌ها در نقطه Γ نیاز به گسیل یا جذب فونون نمی‌باشد. گاف انرژی اکسید روی در حدود 3.4 eV ، متناظر با طول موج 378 nm ، می‌باشد [۱۲]. اکسید روی در دمای 1975°C به اکسیژن و بخار روی تجزیه می‌شود، که نشان دهنده پایداری نسبتاً بالای آن می‌باشد، این ماده یک اکسید آمفوتر است و می‌تواند هم بعنوان یک باز و هم بعنوان یک اسید عمل کند.

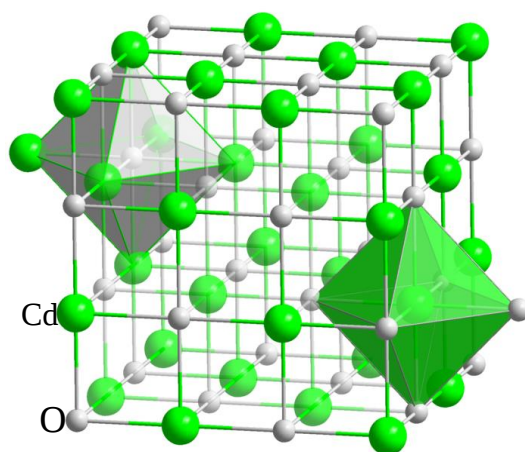
با توجه به آنکه اکسید روی آلاینده دارای کاربردهای فراوانی است، بنابراین کنترل کاستی‌ها و حامل‌های بار این ماده دارای اهمیت زیادی می‌باشد. اکسید روی علیرغم فرمول شیمیایی ساده آن دارای عیوب شیمیایی فراوانی است. ساختار اکسید روی نسبتاً باز می‌باشد، به گونه‌ای که اتم‌های روی نصف مکان‌های چهار وجهی را اشغال کرده‌اند و تمام مکان‌های هشت وجهی^۱ موجود در شبکه خالی می‌باشند. این امر موجب پیوستن ناخالصی‌های خارجی به داخل شبکه اکسید روی می‌گردد. ساختار باز همچنین تحت تأثیر عیوب طبیعی و ساز و کار نفوذ قرار می‌گیرد. تک بلورهای اکسید روی یک نوع هدایت نوع n را نمایش می‌دهند، زیرا اتم‌های اضافی روی به عنوان یک بخشنده الکترون عمل می‌نمایند.



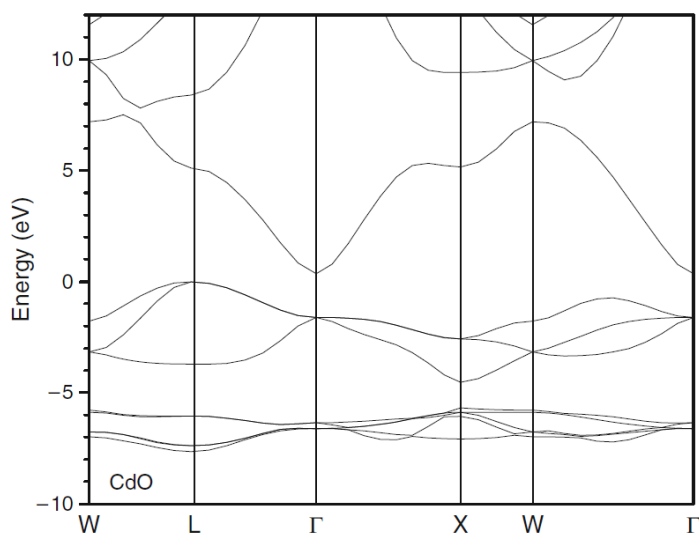
شکل ۱-۶: ساختار نواری اکسید روی [۱]

^۱ Octahedral

اکسیدکادمیوم دارای یک ساختار مکعبی از نوع NaCl (یونی) که در شکل ۷-۱ نشان داده شده است دارای یک گاف نواری باریک مستقیم (۲/۵۹eV) و یک گاف نواری غیر مستقیم (۲/۰۶eV) می باشد (شکل ۸-۱). که این شبکه متعلق به گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ می باشد.



شکل ۷-۱: ساختار مکعبی اکسیدکادمیوم [۹].



شکل ۸-۱: ساختار نواری اکسیدکادمیوم [۱].

جدول ۲-۱: مشخصات فیزیکی ساختار اکسید روی و اکسید کادمیوم در دمای اتاق (۳۰۰k)

کمیت واحد	CdO	ZnO
چگالی (g/cm^3)	۸/۶۵	۵/۶۰۶
جرم مولکولی (g/mol)	۸۱/۴۰۸	۸۱/۴۰۸
میزان حلالیت در آب (g/lit)	حل نشدنی	۱/۶
نقطه ذوب (k)	۱۸۳۲	۲۲۴۸
پارامتر شبکه a_0 ($\text{\AA}$)	۴/۶۹	۳/۲۴۶۹
پارامتر شبکه C_0 ($\text{\AA}$)	---	۵/۲۰۶۹
ضریب شکست (n)	۲/۴۹	۲/۰۰۴۱
شعاع یونی ($\text{\AA}$)	۰/۹۷	۰/۷۴
مقاومت ویژه (ΩCm)	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-4}$
جرم موثر الکترون (m_0)	۰/۰۹	۰/۲۴
تحرک پذیری الکترون (cm^2/Vs)	۵۳۱	۲۰۰
رسانندگی حرارتی (W/Kcm)	۰/۷	۰/۵۴

۲-۳-۱ ساختار الکترونی اکسید روی و اکسید کادمیوم

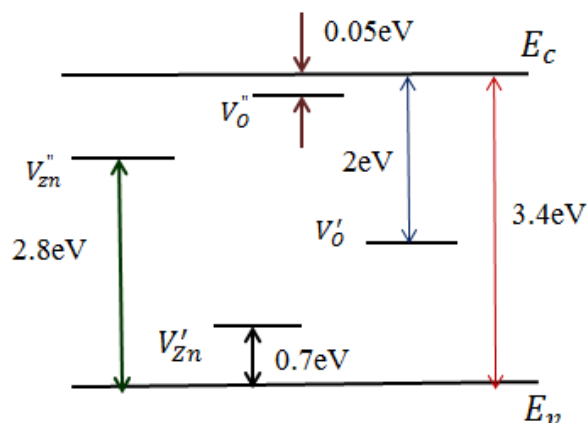
روی دارای عدد اتمی ۳۰ با آرایش الکترونی $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3d^{10} 3p^6, 4s^2$ ، کادمیوم با عدد اتمی ۴۸ با آرایش الکترونی $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3d^{10} 3p^6, 4s^2 4d^{10} 4p^6, 5s^2$ ، و اکسیژن دارای عدد اتمی ۸ با آرایش الکترونی $1s^2, 2s^2 2p^6$ می‌باشند. اکسیژن اتمی با خاصیت الکترون‌گاتیویته بالا می‌باشد و الکترون‌های تراز ظرفیت $4s$ اتم‌های روی و $5s$ اتم‌های کادمیوم را به سمت خود جذب

می‌نماید. آخرین لایه روی شامل اوربیتال‌های پر شده $3d$ است. تراز $3d$ اتم‌های روی از نظر انرژی درست در زیر تراز ظرفیت قرار گرفته‌اند. بنابراین بار منتقل شده الکترون‌های $4s$ از اتم‌های روی به اتم‌های اکسیژن جبران نمی‌شود و در نتیجه پیوند بین اتم‌های اکسیژن و روی حد واسط میان پیوند یونی و کووالانسی قرار می‌گیرند [۱۳، ۸]. در نتیجه اتم‌های اضافی روی باعث تشکیل ترکیب $Zn_{1+x}O$ و یک ساختار نامنظم می‌شوند. به طور کلی برای اکسید روی دو نوع عیب در نظر گرفته می‌شود: عیوب خارجی^۱ به دلیل وجود افزودنی‌ها در داخل شبکه اکسیدروی و عیوب ذاتی^۲ که شامل V_O'' ، Zn_i'' ، Zn_i' ، V_{Zn}'' ، V_{Zn}' ، V_O' (که البته در این میان اکسیژن بین نشین O_i' و O_i'' به عنوان عیوب اصلی در اکسیدروی در نظر گرفته نمی‌شوند) می‌باشند. انرژی یونش عیوب مختلف در بازه $(0.5 \text{ eV}$ تا $2/8 \text{ eV})$ وجود دارد که در شکل ۱-۹ نشان داده شده است. Zn ‌های میانین^۳ و حفره‌های اکسیژن به عنوان انرژی یونش عیوب یونی غالب شناخته شده‌اند. بنابراین در شرایطی که عیوب ذاتی ماده مسلط هستند، اکسید روی غیرآلاییده هنوز یک ماده مورد بحث است [۱۵، ۱۴]. ساختارهای نقص در اکسیدهای پایه‌گذاری شده بر روی CdO ، In_2O_3 یا SnO_2 نقش مهمی را در تعیین خواص اپتیکی، الکتریکی جدید بازی می‌کنند که کیفیت آن‌ها در بکار رفتن بعنوان رساناهای شفاف در انواع برنامه‌های کاربردی به خوبی شناخته شده است. هر کدام از این اجزاء سازنده اکسیدها، ترکیبات دو تایی پیچیده تر آن‌ها را تشکیل می‌دهند و محلول‌های جامد دو تایی/سه تایی که بر پایه‌ی آن‌ها آماده شده اند نوع n می‌باشند. بنابراین ما توجه مان را اغلب به مکانیسم‌های ناخالص سازی دهنده‌های هر دو ناخالص سازی خارجی و ذاتی که برای تولید حامل مورد استفاده قرار می‌گیرد محدود خواهیم کرد. در واقع اکسیدهای نیمرسانای شفاف نوع n بمنظور افزایش جمعیت الکترونی تحت نوعی کاهش درجه حرارت میانی هستند. بدیهی است که چنین کاهشی باعث افزایش عیوب ذاتی مانند تهی جا‌های اکسیژن می‌شود، که ممکن است بعنوان گونه‌های بخشنده در کنار عیوب خارجی وجود داشته باشند.

^۱ Extrinsic defects

^۲ Intrinsic defects

^۳ Interstitial



شکل ۹-۱: سطوح انرژی پذیرنده^۱ و بخشنده^۲ الکترون مربوط به عیوب طبیعی در گاف انرژی اکسید روی

کاستی‌های نقطه‌ای نه تنها جایگزین غلظت‌های حامل در اکسیدهای نیم‌رسانای شفاف می‌شوند بلکه همچنین تأثیر بسزایی در تحرک حامل‌ها به علت یونیزه شدن و پراکندگی ناخالصی بی طرف دارند [۱۵، ۱۴].

۴-۱ کاربردهای اکسید روی و اکسید کادمیوم

ZnO بعنوان یک ماده بسیار مهم برای ساختن قطعات اپتوالکترونیکی در ناحیه طول موج آبی بشمار می‌آید. انرژی بستگی اکسایتونی^۳ (۶۰ meV) در دمای اتاق برای این ماده بسیار بزرگتر از مواد اپتوالکترونیکی دیگر است. علاوه بر خواص مهم الکتریکی (پیزوالکتریسیته، وریستوری و الکترونوری) [۱۶] و نوری آن، اکسید روی آلانئیده با اتم‌های ناخالصی‌های مغناطیسی نظیر کبالت، منگنز و نیکل می‌تواند بعنوان گزینه مناسبی برای ساخت قطعات مورد کاربرد در اسپینترونیک به شمار می‌آید. بایستی توجه کرد که برای پیشرفت اساسی در اپتوالکترونیک اصلاح گاف نواری برای این ماده بسیار ضروری است، که آن را می‌توان با آلیاژهایی مانند Cd (با گاف انرژی کمتر از ۲/۸ eV) یا Mg (با گاف انرژی بیشتر از ۴ eV) اصلاح کرد [۱۷]. اتم‌های خارجی کادمیوم با روی هم الکترون است که این ماده می‌تواند کاندیدای ایده‌آلی برای کاهش گاف نواری اکسید روی باشد.

^۱ Acceptor

^۲ Donor

^۳ Exciton binding energy

اکسید روی به دلیل این ویژگی های جالب توجه، کاربرد های فراوانی در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی نظیر صفحات نمایش، دیودهای نور گسیل، ترانزیستورها، پنجره های حفاظتی گرما، سلول های خورشیدی و حسگرهای گازی دارد [۱۸]. همچنین اکسید کادمیوم به دلیل داشتن رسانایی الکتریکی خوب و عبور بالا در ناحیه مرئی به عنوان یک ماده مطلوب جهت ساختن قطعات اپتوالکترونیکی همچون حسگرهای گازی، سلول های خورشیدی و دیودهای نوری مورد توجه می باشد [۱۹]. نتیجه ترکیب این دو ماده یک آلیاژ سه تایی به نام $Cd_xZn_{1-x}O$ است، که این آلیاژ جزء اکسیدهای رسانای شفاف^۱ (TCO) می باشد. در سال های اخیر لایه های نازک نیمرسانای شفاف این آلیاژ بطور گسترده برای ساخت قطعات اپتوالکترونیکی مانند سلول های خورشیدی، بازتاب کننده های گرمایی و لایه های نازک فتوولتایی مورد توجه قرار گرفته اند. برای رشد لایه های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ از روش های متفاوتی نظیر الکتروانباشت^۲، انباشت بخار شیمیایی^۳، انباشت لیزر پالسی^۴، و سل-ژل^۵ استفاده می شود [۱۸].

^۱ Transparent conduction oxide

^۲ Electro deposition

^۳ Molecular beam epitaxy

^۴ Pulse laser deposition

^۵ Sol gel

فصل دوم

روش‌های رشد لایه‌های نازک

۲ فصل دوّم

۱-۲ مقدمه

روش رشد در رسیدن به لایه‌ای با خواص دلخواه نقش مهمی ایفا می‌کند. به طوری که لایه‌های رشد داده شده با روش‌های مختلف ممکن است خواص متفاوتی از خود نشان دهند. هر روش رشد دارای مزایا و معایبی است که می‌توان آن‌ها را با توجه به امکانات در اختیار و خواص مورد نظر انتخاب کرد. بعضی از این روش‌ها از نظر اجرا ساده و از نظر اقتصادی ارزان هستند و برخی دیگر از نظر اجرای عملیات رشد تا حدی پیچیده و از نظر امکانات مورد نظر گران می‌باشند.

۲-۲ روش‌های رشد لایه نازک

به طور کلی روش‌های رشد را می‌توان به سه دسته‌ی مهم طبقه‌بندی کرد:

(۱) روش‌های فیزیکی:

- ❖ تبخیر حرارتی فیزیکی^۱ (PVD)
- ❖ روآراستی با پرتو مولکولی (MBE)
- ❖ روش‌های پالس لیزری (PLD)
- ❖ کندوپاش

^۱ Physical vapor deposition

(۲) روش‌های شیمیایی:

❖ تبخیر حرارتی شیمیایی^۱ (CVD)

❖ لایه نشانی حمام شیمیایی^۲ (CBD)

❖ لایه نشانی اکسید فلزی^۳ (MOD)

❖ الکتروشیمیایی

(۳) روش شیمیایی- فیزیکی:

❖ تجزیه گرمایی افشانه‌ای^۴

❖ سل-ژل

در ادامه به بررسی روش رشد شیمیایی-فیزیکی سل-ژل که در این کار برای رشد نمونه‌های مورد نظر از آن استفاده شده است می‌پردازیم.

۱-۲-۲ روش سل-ژل

اولین گزارش از فرآیند سل-ژل در سال ۱۸۴۵ میلادی توسط ابل من و گراهام که بر روی سیلیکا ژل کار می‌کردند، گزارش شد. آن‌ها به طور اتفاقی مشاهده کردند که تتراکلرید سیلیکون که در ظرف رها شده بود، ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد [۲۰]. پس از آن در سال ۱۹۳۹ لایه‌های SiO₂ تهیه و در سال ۱۹۵۳ میلادی جهت استفاده در شیشه‌های اتومبیل به تولید رسیدند. روی^۵ و همکارانش در دهه ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ تعداد زیادی از ترکیبات جدید سرامیکی که شامل اکسیدهای آلومینیم، سیلیسیم، تیتانیم و غیره می‌باشد، را سنتز کردند. اولین تلاش سودمند جهت تشکیل لایه‌های

^۱ Chemical vapor deposition

^۲ Chemical bath deposition

^۳ Metal oxide deposition

^۴ Thermal analysis pyrolysis

^۵ Roy

منظم و یکپارچه و ثابت سازی آن‌ها با کمک روش سل-ژل در سال ۱۹۸۴ میلادی توسط دیوید لوی^۱ و دیوید آونیر^۲ انجام پذیرفت [۲۱]. این مسئله مقدمه‌ای برای مطالعات وسیع جهت دستیابی به یک مکانیزم پیشرفته در تولید مواد مرکب و گسترش کاربردهای آن در بسیاری از زمینه‌ها را فراهم کرد. از دهه ۸۰ تا به حال پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه سل-ژل و تولید پوشش‌های سرامیکی صورت گرفته است. سل-ژل یک تکنیک چند کاربردی فوق العاده برای ساختن مواد است. در این روش رفتارهای شیمیایی و فیزیکی مواد مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. این تکنیک به محققان اجازه می‌دهد که موقعیت و ساختار مواد را در مقیاس نانومتری تغییر داده و خواص فیزیکی مواد را کنترل کنند. در مجموع به کمک این فرآیند می‌توان پیش ماده‌های سل-ژل را به فرم‌های مختلفی مثل پودرهای کروی، لایه‌های نازک، فیبرهای سرامیکی، پوسته‌های آلی متخلخل، سرامیک‌ها^۳ و شیشه‌های یکپارچه تغییر داد. از جمله مزایای روش سل-ژل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۲]:

- (۱) این روش بطور قابل توجهی نیاز به دستگاه‌ها و تجهیزات کمتر و بالقوه کم خرج تر داشته و یک روش برای تهیه لایه‌های نازک می‌باشد.
- (۲) با این روش انواع ترکیبات را می‌توان با خلوص بسیار بالا لایه نشانی کرد. احتمال اینکه ناخالصی نیز روی زیر لایه بنشیند بسیار کم است، چون طی واکنش‌های شیمیایی با هم ترکیب می‌شوند و احتمال اینکه وارد واکنش شوند بسیار کم است.
- (۳) اشکال مختلط و سطوح بزرگ را می‌توان با این روش لایه نشانی کرد و نیازی به دماهای بسیار بالا نمی‌باشد.
- (۴) لایه‌هایی با یکنواختی قابل توجه را با این روش می‌توان رشد داد.

^۱ David Levy

^۲ David Avnir

^۳ ceramics

بعضی از معایب روش سل-ژل نیز عبارتند از:

❖ اتلاف مواد مورد استفاده روش زیاد است.

❖ هزینه خرید مواد خام مورد استفاده معمولاً زیاد و زمان‌های انجام فرآیند

نیز نسبتاً طولانی است.

❖ معمولاً منافذ بسیار ریزی بر روی لایه رشد داده شده به این روش ایجاد

می‌شود.

۳-۲ مفاهیم اساسی در روش سل-ژل

در شیمی سل-ژل، پیش ماده‌های مولکولی به ذراتی با ابعاد نانومتری تبدیل می‌شوند. عبارت سل-ژل برای توصیف گسترده‌ای از فرآیندها که در آن ژل‌ها از تعلیق کلوئیدی^۱ سل‌ها تولید می‌شوند به کار می‌رود. سل طبق تعریف به پخش ذرات کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات اطلاق می‌شود. سل-ژل روش شیمیایی-فیزیکی است که در آن عمل انباشت از فاز مایع صورت می‌گیرد و شامل گذار از فاز مایع (سل) به یک فاز جامد (ژل) می‌باشد [۲۳]. در حقیقت سل‌ها ذرات کلوئیدی ریزی (در ابعاد نانومتری) می‌باشند که در داخل سیال معلق بوده و دارای حرکت براونی می‌باشند. ژل فرم نیمه جامدی است که از تغلیظ و هیدرولیز ذرات کلوئیدی سل حاصل می‌شود. یک ساختار معمولی ژل، بطور مشخص یکنواخت و متخلخل است. بنابراین دارای مساحت سطحی بزرگ می‌باشد [۲۴]. تغییر فاز صورت گرفته برای تبدیل محلول اولیه به سل و سپس به ژل، بیشتر به صورت تغییرات فیزیکی مانند افزایش ابعاد ذرات صورت می‌گیرد.

برای تبدیل سل به ژل معمولاً دو مد وجود دارد که عبارتند از [۲۴]:

^۱ Keloid

(۱) **مد حجمی:** در این حالت، رفتار لازم برای تغییر فاز از سل به ژل، هفته‌ها و شاید ماه‌ها طول می‌کشد.

(۲) **مد لایه‌ای:** رفتار لازم برای تغییر فاز در این حالت، کوتاه است (در حدود چند ثانیه تا چند دقیقه).

زمانی که ژل در فاز مایع است آن را هیدروژل می‌نامند. پس از عملیات خشک‌سازی در شرایط متفاوت، ساختارهای متنوعی ایجاد می‌شوند که عبارتند از [۲۴]:

ایروژل^۱: اگر مایع در یک ژل خیس، تحت شرایط فوق بحرانی از بین برود، یک ماده متخلخل (میزلن تخلخل ۹۹,۹٪) با چگالی فوق‌العاده پایین به نام ایروژل به دست می‌آید. در حقیقت وزن یک ایروژل حدود یک میلی گرم در سانتیمتر مکعب است. بسیاری از مواد مفید از این فرم ساخته می‌شوند.

زیروژل^۲: این نام از واژه یونانی ایکسروز به معنای خشک و بی‌آب گرفته شده است. اگر ژل‌ها به آرامی در یک فرآیند تبخیر سیال قرار بگیرند، ساختار شبکه‌ای ژل‌ها فرو پاشیده و سبب تولید ماده‌ای با چگالی بالا و غیر متخلخل می‌شود. این خشک‌سازی تدریجی مانع از ترک خوردگی‌های شبکه جامد می‌شود.

فیبر^۳: ژل‌های فشرده شده‌ای که از محلول سل به دست می‌آیند را فیبر می‌نامند. فیبرها به آسانی می‌توانند به زیروژل‌ها تبدیل شوند که با کلوخه سازی^۴ بیشتر آن‌ها می‌توان شیشه‌های پیوسته و فیبرهای سرامیکی را تولید کرد.

مونولیت‌ها^۵: ژل‌های توده‌ای با ابعادی بزرگتر از یک میلی متر هستند که در دمای اتاق شکل

^۱ Aerogel

^۲ Xerogel

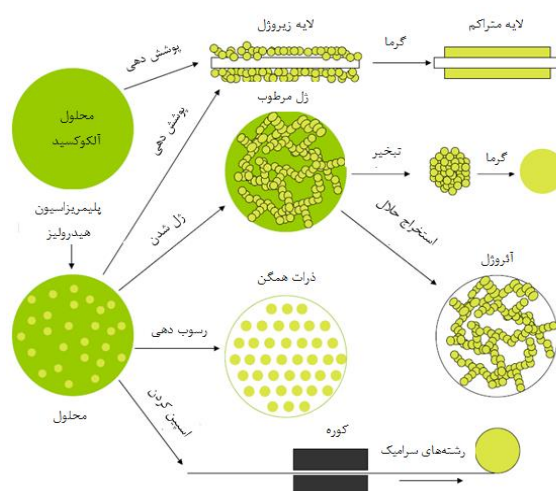
^۳ Fiber

^۴ Gel build

^۵ monolith

گرفته و در دماهای پایین تر ادغام می شوند.

کریوژل^۱: این مواد معمولاً از انجماد سریع ژل ها و خشک سازی آن ها در خلأ حاصل می شوند. معمولاً موادی که آب دوست هستند ممکن است به سرعت با آب واکنش داده و مجدداً به حالت اولیه خود یعنی قبل از مرحله انجماد و خشک سازی بازگردند. طرح واره فرآیند سل-ژل را نشان می دهد.



شکل ۱-۲: طرح واره فرآیند سل-ژل [۹]

تهیه ابروژل ها و زیروژل ها به طور مستقل به شرایط ژلاسیون، عمر سل و خشک سازی و برای مواد غیر متخلخل به شرایط ادغام وابسته است که در ادامه به تشریح کامل پارامترهای شیمیایی و فیزیکی مؤثر در روش سل-ژل می پردازیم.

۱-۳-۲ پارامترهای شیمیایی

پارامترهای شیمیایی مؤثر در این روش بیشتر در مراحل تهیه سل که متناسب با پیش ماده های اولیه مورد نظر است، وارد می شوند. عوامل شیمیایی مؤثر در تهیه سل شامل هیدرولیز، چگالش، غلظت سل و pH محلول می باشند.

^۱ kareogel

الف. تهیه سل

منظور از تهیه سل، این است که پیش ماده در طی یک سری واکنش‌های شیمیایی مانند هیدرولیز یا پلیمریزاسیون، قرار می‌گیرد و ذرات به صورت کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات پخش شوند برای تشکیل سل دو سیستم وجود دارد:

(۱) **سیستم سل کلوئیدی:** در محلول سل کلوئیدی تشکیل دهنده‌ها غالباً ذرات معلق کلوئیدی هستند. کلوئیدها در حدود $10 - 1000 \text{ \AA}$ می‌باشد، که هر ذره کلوئید حاوی 10^3 تا 10^6 اتم می‌باشند [۲۵].

(۲) **سیستم سل پلیمری:** در محلول سل پلیمری، تشکیل دهنده‌ها غالباً شاخه‌های معلق پلیمری هستند که بیشتر در اثر واکنش بین آلکوکسیدها بوجود می‌آید.

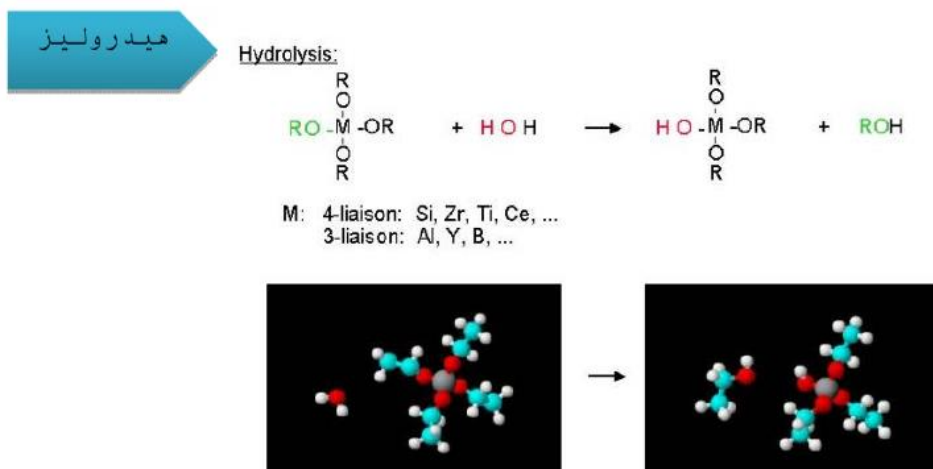
نهایت سل-ژل است که در طی خودآرایی و بهم پیوستگی آن نانو مواد تشکیل می‌شود. ویژگی این محلول شفاف بودن آن است، و دلیل آن پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانو در درون محلول می‌باشد. مواد اولیه در روش سل-ژل اغلب شامل فلزات و یون‌های فلزی هستند، ولی گاهی از عناصر دیگر که بوسیله یون‌ها و رادیکال‌های مختلف احاطه می‌شوند نیز استفاده می‌شود.

ب. ژلاسیون

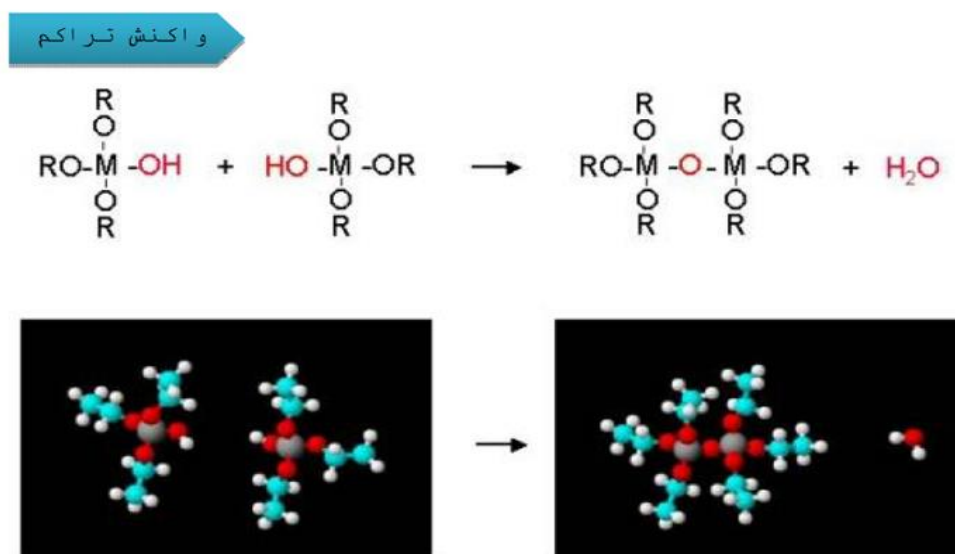
سل‌ها معمولاً با استفاده از آلکوکسایدهای فلزی تهیه می‌شوند. با توجه به اینکه ارگانیک‌های فلزی^۱ غیر قابل حل در آب هستند، آلکوکسایدها در الکل بدون آب حل می‌شوند. با اضافه کردن آب به سل، واکنش‌های پلی مریزاسیون آغاز می‌شود. این فرآیند به وسیله دو واکنش عمده هیدرولیز (شکل ۲-۲) و چگالش (شکل ۲-۳) انجام می‌شود [۲۶].

^۱Metal organic

این واکنش‌ها عبارتند از:



شکل ۲-۲: تصویر شماتیکی از فرآیند هیدرولیز [۹]



شکل ۳-۲: تصاویر شماتیکی از فرآیند چگالش [۹]

در واکنش‌های فوق M فلز و R از گروه آلکیل‌ها مانند متیل، اتیل، پروپیل و ... می‌باشد. واکنش هیدرولیز با اضافه کردن آب به سل اتفاق می‌افتد. در طی فرآیند هیدرولیز، گروه‌های آلکوکساید (OR) مرحله به مرحله به وسیله گروه‌های هیدروکسیل (OH) جایگزین می‌شوند. در اینجا، نسبت هیدرولیز به چندین فاکتور بستگی دارد که این واکنش به طور موفقیت آمیزی با افزایش در چگالی بار فلز، تعداد

یون‌های فلزی متصل شده هیدروکسو-لیگاند، اندازه گروه‌های آلکیل به وجود می‌آید. بر عکس زمانی که تعداد هیدروکسو-لیگاند، با هماهنگ کردن M افزایش می‌یابد یا زمانی که pH، دما یا غلظت آب و حلال به تسهیل واکنش کمک می‌کنند، می‌توان از واکنش جلوگیری کرد.

واکنش چگالش شامل گروه‌های هیدروکسیل و نتایج به هم پیوستگی‌های M-O-M است که به ترتیب یک شبکه سه بعدی (ژل) و افزایش درجه اتصال عرضی را نتیجه می‌دهد. سپس حالت ژل، به صورت یک ماده کشسان چسبنده، که ترکیبی از فازهای جامد و مایع است تبدیل می‌شود. این ساختار به طور قوی به میزان آب سیستم و اسیدی یا بازی که به عنوان کاتالیزور در سیستم به کار رفته است بستگی دارد. به طور کلی واکنش چگالش در حضور آب یا الکل انجام می‌شود. مورفولوژی ژل متأثر از دما، نسبت آب و الکل و مقدار اسید و بازی است که به عنوان کاتالیزور در سیستم به کار رفته است [۲۴]. کاتالیزورهای اسیدی ژل‌هایی با اتصال ضعیف ایجاد می‌کنند که به آسانی تحت عملیات خشک‌سازی، متراکم شده و به ساختار زیروژل قابل انعطافی با تخلخل پایین تبدیل می‌شوند.

در شرایط pH خنثی و بعد از خشک‌سازی، زیروژل‌های نسبتاً متخلخلی که به صورت خوشه‌های انعطاف‌ناپذیری در ابعاد کمتر از نانومتر هستند ایجاد می‌شوند. تحت شرایطی با کاتالیزورهای بازی و اسیدی-بازی، ژل‌ها ساختار طبقه‌ای و شبکه‌ای پیچیده‌ای خواهند داشت.

ج. طول عمر سل

طول عمر سل یک پیشروی در مرحله ژلاسیون است که شبکه ژل در طی پلیمریزاسیون بیشتر تثبیت می‌شود. دفع حلال‌ها به دلیل جمع شدگی ژل در این زمان رخ می‌دهد [۲۵].

د. اثر pH

pH فاکتوری مهم در فرآیند سل-ژل می‌باشد. در سل‌های بازی، ابتدا آب عامل بازی هیدروکسیل (OH^-) را تولید کرده و با جایگزین شدن این یون‌ها با گروه آلکوکسی (OR^-) واکنش

هیدرولیز رخ می‌دهد. این نوع ترکیبات دارای پیوند شاخه‌ای پلیمری بسیار زیاد می‌باشند. به علت افزایش ویسکوزیته محلول، لایه‌ها دارای ضخامت بالاتری هستند. در سل‌های اسیدی، سل‌های ساخته شده با کاتالیزورهای اسیدی، به علت وجود عامل اسیدی (H^+) گروه آلکوکسی به سرعت پروتون‌های H^+ را جذب کرده و چگالی ابر الکترونی M^+ کاهش می‌یابد و لذا شرایط برای پیوستن گروه هیدروکسیل (OH^-) به جای گروه آلکوکسی مساعد می‌شود. در این حالت بیشتر پیوندها به صورت پلیمری می‌باشند [۲۶].

۲-۳-۲ فرآیندهای فیزیکی تأثیر گذار بر روش سل-ژل

از پارامترهای مؤثر در این روش، می‌توان به روش انباشت، ویژگی‌های ساختاری زیرلایه، چسبندگی، خشک سازی، و عملیات بازپخت اشاره کرد.

الف. روش لایه نشانی

یکی از مزیت‌های روش سل-ژل این است که سل می‌تواند با روش‌های متفاوتی بر روی زیر لایه انباشت شود.

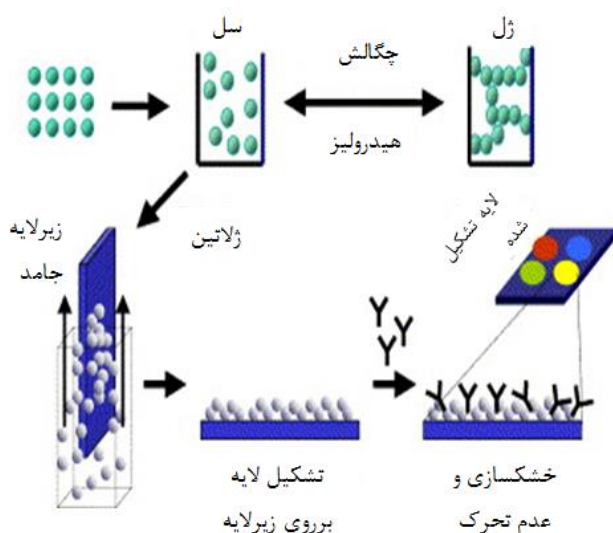
الف. لایه نشانی غوطه وری

۱) غوطه وری مستقیم

در این روش زیر لایه به آرامی به داخل ظرف شامل سل غوطه ور شده و با یک سرعت یکنواخت، تحت دما و شرایط جوی کنترل شده از آن بیرون کشیده می‌شود. ضخامت لایه‌ها به ویسکوزیته (چسبندگی) محلول، نرخ تبخیر حلال و سرعت بیرون کشیدن زیرلایه بستگی دارد. این وابستگی می‌تواند با استفاده از معادله لاندو-لویچ^۲ معادله (۱-۲) تعیین شود [۲۷، ۲۹]:

$$h = 0.094 \frac{(\eta v)^{2/3}}{(\gamma_{lv})^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (۱-۲)$$

در این رابطه h ضخامت لایه، η ویسکوزیته ی سل، v سرعت بیرون کشیدن، γ_{lv} کشش سطحی سطح مایع-بخار، ρ چگالی، g ثابت گرانش می باشد. شکل ۲-۴ طرح شماتیکی از مراحل مختلف فرآیند لایه نشانی غوطه وری سل-ژل را نشان می دهد، که شامل فرو بردن، بیرون آوردن و تشکیل یک لایه مرطوب بر روی مرزهای لایه و مرحله خشک سازی (تبخیر) می باشد. تبخیر به حلال مورد استفاده بستگی دارد و معمولاً در مراحل ابتدایی لایه نشانی، چکیدن مواد زیادی از لایه منجر به تراکم و ژل شدن لایه مرطوب (و ریزش ناگهانی) می شود و سرانجام یک لایه ی چگال بر روی زیرلایه باقی می ماند.

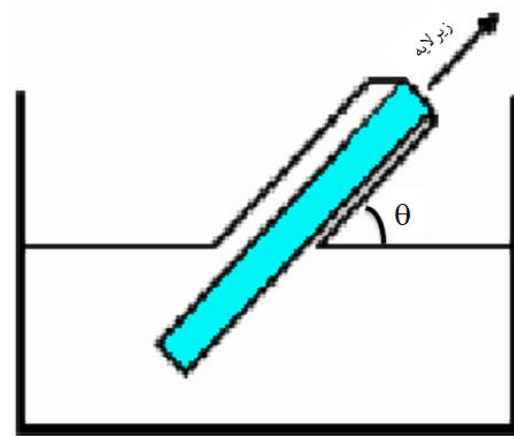


شکل ۲-۴: طرح واره ای از لایه نشانی به روش غوطه وری [۳۰]

۲) غوطه وری زاویه ای

در این روش زیرلایه با زاویه ی کاملاً مشخص (به جز زاویه ی عمود) به درون محلول فرو برده و تحت همان زاویه بیرون آورده می شود. در این روش هر دو سطح زیرلایه همزمان پوشانده می شوند و ضخامت لایه به زاویه بین زیرلایه و سطح مایع بستگی دارد. بنابراین ضخامت های مختلفی می تواند در هر یک از وجه های زیرلایه به دست آورد. این روش مزایایی در مقابل روش غوطه وری متداول دارد: تعداد لایه ها و یا

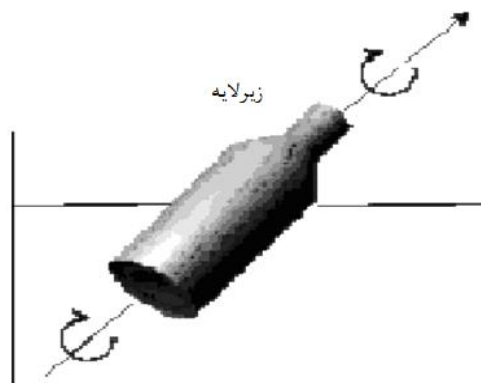
گام‌های لایه‌نشانی کمتری برای به‌دست آوردن لایه با خواص مطلوب لازم است
(شکل ۲-۵).



شکل ۲-۵: شماتیکی از لایه‌نشانی غوطه‌وری وابسته به زاویه [۲۷]

۳) غوطه‌وری چرخنده

در این روش زیرلایه با زاویه‌ی کاملاً مشخص و با یک سرعت چرخشی ثابت به درون محلول فرو برده و تحت همان زاویه بیرون آورده می‌شود. در این روش هر دو سطح زیرلایه همزمان پوشانده می‌شوند و ضخامت لایه به زاویه بین زیرلایه و سرعت چرخش و سطح مایع بستگی دارد (شکل ۲-۶).



شکل ۲-۶: طرح واره‌ای از لایه‌نشانی به روش غوطه‌وری چرخنده [۲۷]

ب. لایه نشانی چرخشی

لایه نشانی چرخشی^۱، برای بسیاری از کاربردها در حوزه‌های مختلف تکنولوژی مورد استفاده قرار می‌گیرد. لایه‌های نازک می‌توانند از قرار دادن قطره‌های محلول روی سطح یک زیرلایه‌ی تخت و سپس چرخاندن آن جهت رسیدن به یک لایه‌ی یکنواخت برای مراحل بعدی فرآیند و استفاده‌ی نهایی به دست آیند. مراحل تشکیل لایه در این فرآیند را به چهار مرحله تقسیم‌بندی می‌شوند:

(۱) **مرحله رسوب‌گذاری:** در این مرحله، سل مورد نظر با روشهای مختلف (بسته به ماده

مورد نظر) روی زیرلایه ته‌نشین می‌شود. در این مرحله اگر سل دارای خاصیت چرخشی باشد، کار ساده است.

(۲) **مرحله شروع چرخش:** در این مرحله سل به صورت شعاعی با نیروی مرکزگرا به

طرف بیرون شارش پیدا می‌کند. تا زمانی که به سرعت دلخواه برسیم تغییرات سرعت داریم.

(۳) **مرحله پایان چرخش:** حالتی است که به سرعت حدی مورد نظر رسیده‌ایم و در آن

سرعت، لایه را پوشش می‌دهیم. رفته رفته به حالتی می‌رسیم که ضخامت بسیار نازک بدست آید، ولی بازهم قطراتی وجود دارد. مایع اضافی بطرف اطراف جاری شده و افت پیدا می‌کند.

(۴) **مرحله تبخیر:** در این مرحله دیگر قطراتی از مایع بیرون نمی‌ریزد، البته امکان دارد

که مرحله تبخیر همزمان با شروع مرحله دوم نیز شروع شود. پس از این مرحله، بایستی مرحله خشک شدن نیز انجام شود. کلیه مراحل فوق در کمتر از چند دقیقه رخ می‌دهد. ضخامت‌های بدست آمده توسط این روش در گستره‌ای از چندین هزار نانومتر تا حدود ۱۰ میکرومتر متغیر است.

^۱ Spin coating

مایر هوفر^۱ ضخامت نهایی یک لایه تهیه شده با کمک تکنیک چرخشی را به وسیله رابطه

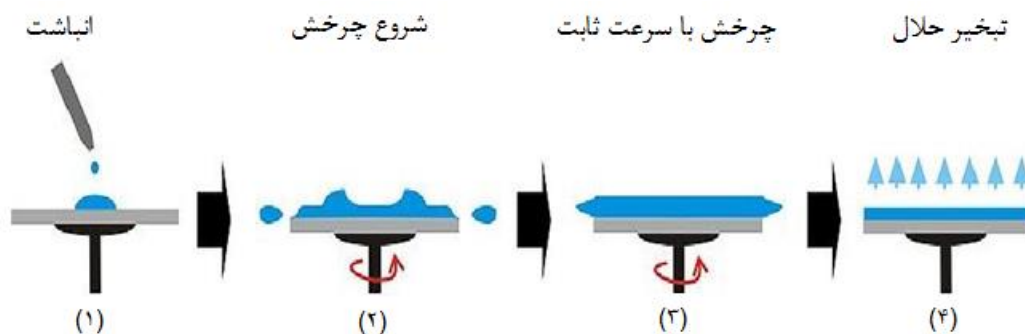
(۲-۲) تعیین می کند [۲۷]:

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A_0}}\right) \left(\frac{3 \eta \cdot m}{2 \rho_{A_0} \omega^2}\right)^{1/2} \quad (2-2)$$

که در این رابطه ρ_A چگالی حلال فرار، ρ_{A_0} مقدار اولیه ρ_A ، h ضخامت نهایی لایه، η چسبندگی مایع، ω سرعت زاویه ای چرخش زیر لایه، m هم سرعت تبخیر حلال می باشند. از آنجایی که m به طور تجربی تعیین می شود. می توان فرمول بالا را به شکل ساده زیر هم نوشت:

$$h = A \cdot \omega^{-B} \quad (3-2)$$

که در این رابطه A و B ثابت های تجربی هستند که باید به طریق تجربی تعیین شوند.



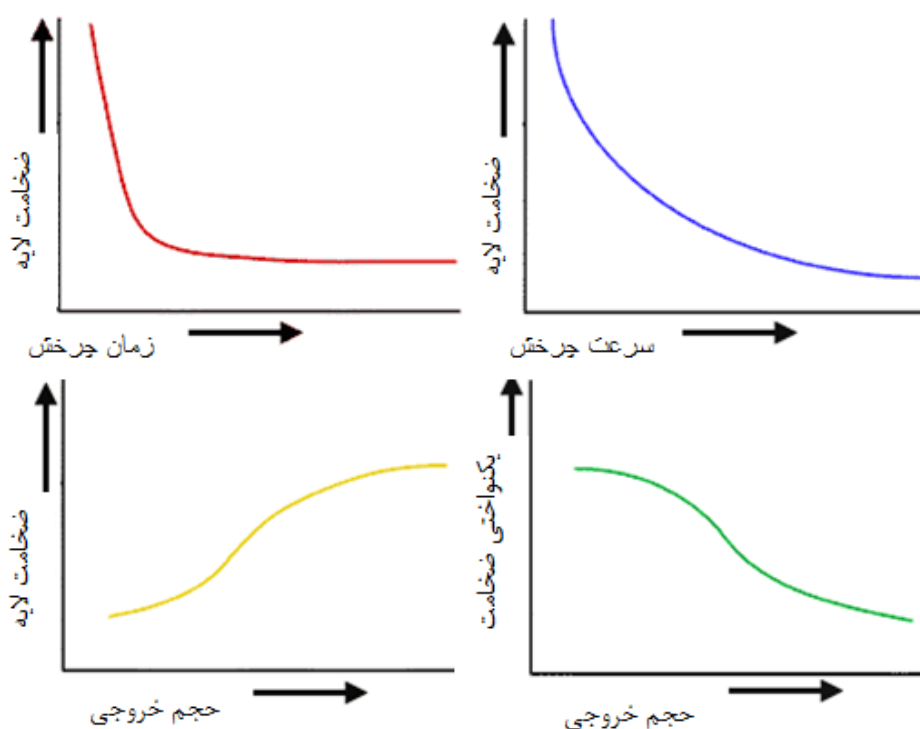
شکل ۲-۷: شماتیکی از لایه نشانی چرخشی [۹]

عوامل مؤثر در ضخامت لایه انباشت شده به روش چرخشی در شکل ۲-۸ نشان داده شده است.

ج. لایه نشانی روان شدگی (آبشاری)

در این روش با قرار دادن زیر لایه به صورت زاویه دار و ریختن محلول سل به روی آن، عمل لایه نشانی صورت می پذیرد. این روش برای پوشش دادن سطوح بزرگ، بسیار مؤثر و کاربردی می باشد.

^۱Mier hoffer



شکل ۲-۸: وابستگی ضخامت به عوامل مختلف در روش لایه نشانی چرخشی [۲۸]

عواملی که بر ضخامت لایه‌های بدست آمده در این روش مؤثر می‌باشند عبارتند از: زاویه شیب زیرلایه، میزان چسبندگی مایع سل و نیز سرعت تبخیر حلال. این تکنیک در حال حاضر برای مجهز کردن شیشه اتومبیل‌ها به پلی کربنات‌ها به کار می‌رود. امتیاز مهم این روش قابلیت بالای آن برای پوشش دهی سطوح بزرگ و غیر مسطح است. یکی از راه کارهای به کار رفته در این روش برای ایجاد لایه‌های با ضخامت همگن‌تر چرخاندن زیرلایه بلافاصله پس از عمل لایه‌نشانی است. اگر عمل چرخش را انجام ندهیم، ضخامت لایه ایجاد شده از بالای زیرلایه تا پایین کاهش خواهد یافت [۲۷].

د. لایه نشانی با کمک تکنیک موئینگی

یکی از مشخصه‌های بارز تکنیک چرخشی و غوطه وری این است که مواد پوششی را نمی‌توان به طور کامل بر روی زیرلایه آورد. در نتیجه مقدار زیادی از سل، هدر می‌رود. برای برطرف کردن این مشکل از تکنیکی به نام تکنیک موئینگی استفاده می‌شود که در آن هم امکان

دستیابی به پوشش‌هایی باکیفیت اپتیکی بالا و هم استفاده از تمام سل فراهم است. روش لایه‌نشانی به این شکل است که لوله توزیع کننده بدون هیچ تماس فیزیکی در زیرلایه چرخیده و مایع پوششی را در قسمت زیرین زیرلایه می‌نشاند [۲۷].

ه. لایه نشانی چاپی

رایج‌ترین کاربرد این روش در زمینه‌ی شیشه‌های دکوری و نیز چاپ بر روی پارچه‌های سیلک و صنعت خودروسازی است. ضخامت لایه‌هایی که با این روش تولید می‌شوند، در گستره‌ای از چند ده نانومتر تا چند صد نانومتر است [۲۷].

و. لایه نشانی الکتروفورز^۱

این تکنیک یک روش ساده برای به دست آوردن لایه‌های ضخیم در روش سل-ژل می‌باشد. تکنیک الکتروفورز با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی به محلول، باعث حرکت ذرات باردار معلق در داخل محلول می‌شود. در اثر اعمال میدان الکتریکی ذرات با توجه به بار آن‌ها در جهتی همسو و یا خلاف جهت میدان حرکت می‌کنند، و روی آند و یا کاتد عمل نهشتن صورت می‌گیرد. زیرلایه‌های به کار گرفته شده در این روش باید رسانا بوده که به عنوان الکتروود بتوان از آن‌ها استفاده کرد [۲۶].

ز. لایه نشانی ترموفورز^۲

از این تکنیک نیز برای تهیه لایه‌های ضخیم سل-ژل استفاده می‌شود. در این روش با اعمال یک گرادیان گرمایی، ذرات معلق باردار در داخل محلول حرکت می‌کنند و بر روی زیرلایه می‌نشینند. مزیت استفاده از این روش نسبت به الکتروفورز این است که در این روش لازم به استفاده از زیرلایه‌های رسانا نیست [۲۶]. که در این پایان نامه لایه نشانی به کمک روش

^۱ Electroforze

^۲ Termoforze

غوطه وری مستقیم و لایه‌نشانی چرخشی انجام شده است.

ب. زیر لایه

با توجه به لایه‌نشانی فیلم نازک بر روی زیرلایه و نوع کاربرد فیلم‌های نازک ایجاد شده، زیرلایه می‌تواند از مواد مختلفی چون شیشه، سرامیک، نیمرسانا، فلز و غیره انتخاب شود. زیرلایه‌ها دارای خواصی هستند که انتخاب مناسب آن‌ها باعث بالا رفتن کیفیت لایه‌های نازک رشد داده شده می‌شود، بنابراین اطلاع از خواص زیرلایه مورد نیاز می‌تواند در این انتخاب کمک بسزایی نماید.

ج. خواص زیر لایه

به طور کلی عوامل مهمی که می‌تواند در طی فرآیند رشد کیفیت لایه‌های نازک را تحت تأثیر قرار دهد به ویژگی‌های سطحی، حرارتی، شیمیایی، مکانیکی و حالت جامدی زیرلایه بستگی دارد که در ادامه در مورد هریک از آن‌ها به طور اجمالی توضیحاتی ارائه شده است.

الف) خواص سطحی: چون لایه بر سطح زیرلایه انباشت می‌شود لازم است که سطح

زیرلایه عاری از هرگونه آلودگی، ناخالصی و نایکنواختی باشد و میزان خلل و فرج این سطح به حداقل ممکن برسد. به همین منظور باید سطح زیرلایه قبل از لایه‌گذاری کاملاً تمیز و هموار گردد.

ب) خواص حرارتی: به منظور جلوگیری از پاره شدن و یا چروک شدن زیرلایه، ضریب

انبساط گرمایی لایه نازک و زیرلایه باید به هم نزدیک باشند. همچنین پایین بودن

ضریب انبساط گرمایی زیرلایه و مقاوم بودن آن در برابر شوک حرارتی از دیگر

ویژگی‌های حرارتی زیرلایه‌ها محسوب می‌شود.

ج) خواص شیمیایی: با توجه به اینکه احتمال وقوع واکنش شیمیایی بین لایه و

زیرلایه در هنگام لایه‌نشانی و همچنین پس از آن وجود دارد، بنابراین زیرلایه باید

چنان انتخاب شود که از لحاظ شیمیایی واکنشی با لایه‌ی روآراستی نداشته باشد.

د) خواص مکانیکی: چون زیرلایه بار مکانیکی لایه‌های پوششی را تحمل می‌کند باید

از استحکام مکانیکی بالایی برخوردار باشد. به علاوه لایه نازک و زیرلایه باید خاصیت

ارتجاعی نزدیک به هم داشته باشند. ترد و شکننده بودن زیرلایه باعث می‌شود که

فیلم‌های نازک تشکیل شده دستخوش تغییرات مکانیکی گردند. این تغییرات ممکن

است، بعد و یا در هنگام رشد لایه‌های نازک ایجاد شوند.

ه) خواص حالت جامدی: خواصی مانند جهت رشد زیرلایه، مد رشد لایه نازک و

اختلاف بین پارامترهای شبکه زیرلایه و لایه نازک که منجر به ایجاد کرنش در فصل

مشترک می‌شود، تأثیر بسزایی بر خواص و ساختار لایه نازک دارد [۳۱].

د. عملیات خشک‌سازی

برای بدست آوردن لایه‌های نازک یکنواخت باید حلال از ژل جدا شود. به همین منظور لایه‌ها

باید در دما و فشار ثابت حرارت داده شوند. اگر در این مرحله لایه‌ها به خوبی خشک‌سازی نشوند، در

مرحله بعدی لایه‌نشانی، هنگامی که لایه دوباره وارد محلول می‌شود در آن حل می‌گردد. این باعث

نازک شدن لایه نهایی خواهد شد. با انجام یک خشک‌سازی خوب هنگام عملیات بازپخت بخار مواد از

لایه‌های زیرین کمتر بوده و در پی آن لایه‌های سطحی یکدست‌تر و دارای حفره‌های کمتری تولید

می‌شوند. یک فرآیند خشک‌سازی مناسب می‌تواند باعث افزایش شفافیت و همچنین بهبود ساختار

بلوری شود [۳۲، ۳۳]. عملیات خشک‌سازی را می‌توان با دستگاه‌های مختلفی مانند کوره محفظه‌ای،

امواج میکروویو و کوره تیوپی الکتریکی انجام داد.

۵. عملیات بازیخت

پوشش‌های آماده شده به روش سل-ژل معمولاً با عملیات حرارتی در دمای بالا (معمولاً 500°C) و یا بازیخت کردن در دماهای پایین (کمتر از 200°C) و با استفاده از تابش IR و یا UV کلوخه‌ای می‌شوند. این کار باعث بدست آوردن سطحی هموارتر و منسجم‌تر، می‌شود. فرآیند کلوخه‌ای شدن به دلیل حذف حلال‌ها ($80-250^{\circ}\text{C}$)، احتراق مواد آلی ($250-300^{\circ}\text{C}$) و کاهش تخلخل (بیشتر از 300°C) منجر به کاهش ضخامت لایه می‌شود. اگرچه ضخامت لایه به دلیل تشکیل بلورها در دماهای بالا ممکن است افزایش یابد [۳۴].

فصل سوّم

روش‌های مشخصه‌یابی CdZnO

۳ فصل سوّم

۱-۳ مقدمه

خواص فیزیکی لایه‌های نازک را ترکیب شیمیایی، محتوا و نوع ناخالصی ساختار بلوری و چگالی نقص‌های ساختاری آن‌ها تعیین می‌کنند. بنابراین، در صورت امکان همه‌ی این پارامترها را باید شناخت و در فرآیند انباشت کنترل نمود [۳۵]. در فناوری‌های نوین و به خصوص فناوری نانو، تعیین مشخصات ماده مورد مطالعه از جمله موارد کلیدی و پراهمیت می‌باشد. به طوری که ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مواد، به ساختار میکروسکوپی و خواص مواد اولیه آن‌ها وابسته است. از طرفی برای مطالعه ریز ساختارها، نیاز بیشتری به ابزارهای شناسایی و آنالیز وجود دارد [۳۰]. علاوه بر این، میکروسکوپ الکترونی، ما را در مشاهده‌ی "درجای" فرآیند روشنائی، قادر می‌سازد. زیرلایه باید لایه نازکی باشد که نسبت به الکترون‌ها شفاف باشد و تبخیر باید مستقیماً در داخل محفظه شیئی انجام شود. این امر به این معنی است که فقط ترکیب‌های مشخصی از مواد را می‌توان مورد بررسی قرار داد. ضعف دیگر این روش، تغییر احتمالی خواص فیزیکی ماده زیرلایه توسط بمباران الکترونی (مثلاً تشکیل نقص‌های پرتویی، گرمایش) و حضور بارهای الکتریکی روی سطح است، که به طور قابل ملاحظه‌ای می‌توانند روی فرآیندهایی که انجام می‌شوند، اثر کنند [۳۵]. با توجه به اهمیت این دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری و مشخصه‌یابی توسط آن‌ها که در مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده در این پایان نامه استفاده شده است، می‌پردازیم.

۲-۳ مشخصه‌یابی ساختاری

۱-۲-۳ طیف پراش پرتو ایکس (XRD) ^۱

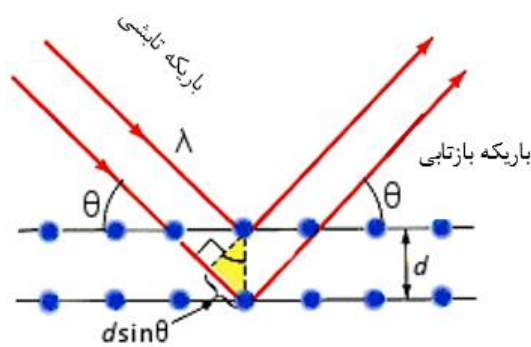
پرتو x در طیف امواج الکترومغناطیس در بازه‌ی طول موجی ۱-۰/۱ نانومتر قرار دارد. با

^۱ X-ray diffraction

استفاده از این ناحیه‌ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار بلوری و نیز تعیین درصد عناصر موجود در یک ترکیب به دست آورد. برخی از کاربردهای پراش پرتو x عبارتند از [۳۶]:

- (۱) تعیین ساختار بلوری مواد ناشناخته.
- (۲) تعیین مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، اندازه بلورک، کرنش و ترکیب فاز.
- (۳) اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چند لایه.

پدیده پراش یکی از خصوصیات امواج الکترومغناطیس است که در نتیجه عبور نور از یک روزنه و یا لبه یک مانع به وجود می‌آید. با کاهش ابعاد روزنه، اثرات پراش اشعه بیشتر خواهد شد. در سال ۱۹۱۳ میلادی براگ دریافت که موادی که ساختار میکروسکوپی آن‌ها بلوری است (برخلاف مایعات) الگوهای بخصوصی از تابش‌های x بازتاب شده را نشان می‌دهند [۳۷]. در مواد بلوری به ازای طول موج‌های تیز بخصوص و جهت‌های تابشی خاص، قله‌های با شدت زیاد از تابش پراکنده شده (موسوم به قله‌های براگ) مشاهده می‌شود. براگ برای توجیه این رفتار، بلور را به صورت صفحات اتمی در نظر گرفت که فاصله آن‌ها از یکدیگر d باشد (شکل ۱-۳). برای ظاهر شدن قله پراش باید تداخل بازتاب نور فرودی از صفحات اتمی سازنده باشد [۳۸، ۳۹].



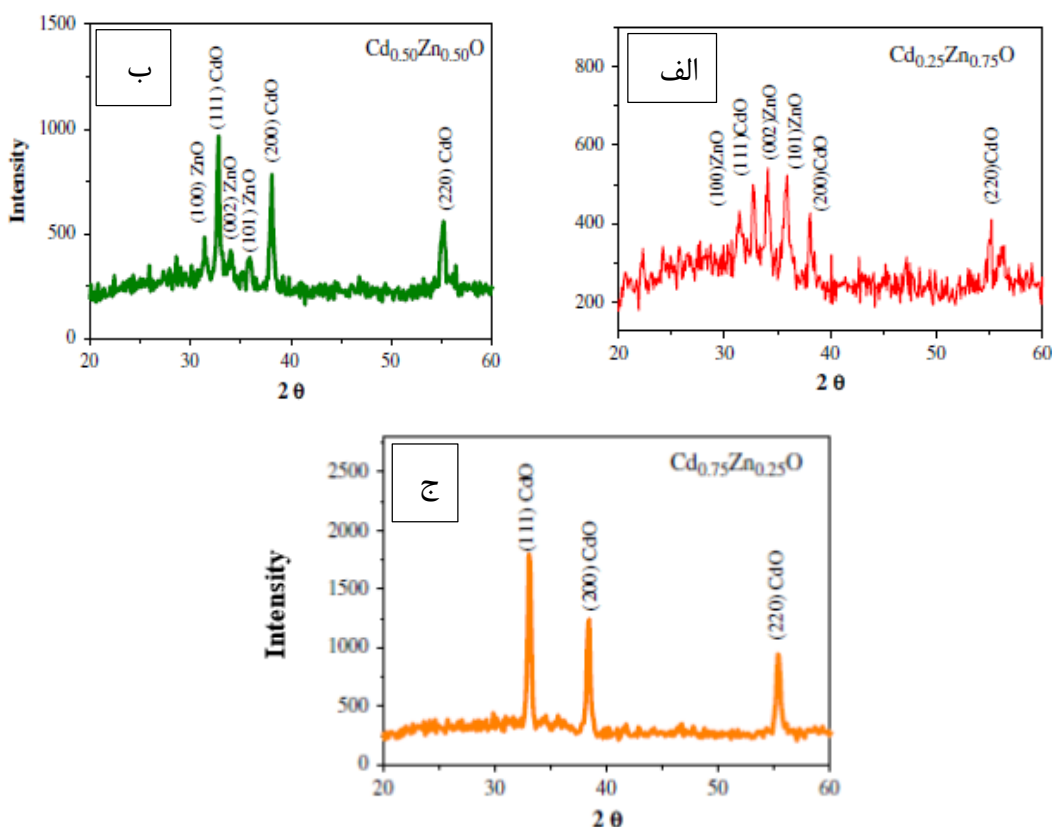
شکل ۱-۳: بازتاب براگ از صفحات شبکه بلوری [۳۵]

اختلاف راه پرتو x که به دو صفحه متوالی برخورد می‌کند، مضرب درستی از طول موج پرتوی

فرودی است و با رابطه براگ^۲ (۱-۳) داده می‌شود.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (۱-۳)$$

که در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین دو صفحه‌ی متوالی اتمی، θ زاویه‌ی پرتو فرودی و λ طول موج پرتوی x فرودی می‌باشد. به عنوان مثال در مطالعه ترکیب سه تایی $CdZnO$ ، اندازه‌گیری طیف پراش پرتو x برای بررسی ساختار آن بسیار مفید است. از آنجا که ZnO دارای ساختار وورتزایت و CdO دارای ساختار مکعبی است، وقتی این دو ماده با هم ترکیب می‌شوند، ساختار بلوری $Cd_xZn_{1-x}O$ ترکیبی از ساختار وورتزایت و مکعبی خواهد بود. سرانجام با افزایش غلظت Cd ساختار مکعبی غالب می‌شود. در شکل (۲-۳) نمونه‌ای از طیف پراش پرتو x مربوط به $CdZnO$ رشد داده شده به روش سل-ژل توسط گروه سالیها ایلکان^۱ و همکارانش نشان داده شده است [۴۰].



شکل ۲-۳: نمونه‌ای از طیف XRD اندازه‌گیری شده مربوط به لایه‌های نازک $Cd_xZn_{1-x}O$ با درصدهای مختلف

کادمیوم (الف) ۰/۲۵ (ب) ۰/۵ (ج) ۰/۷۵ [۴۰]

^۱ Saliha ilcan

اندازه بلورک‌ها و کرنش در یک ساختار بلوری را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون هال^۱ (۲-۳) به دست آورد [۴۲،۴۱]. این رابطه به شکل زیر است:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\varepsilon \sin \theta \quad (2-3)$$

در این رابطه λ طول موج اشعه x ، d اندازه دانه، A یک مقدار ثابت (معمولاً $A=1$)، β پهنای قله در نصف بیشینه (بر حسب رادیان) و θ زاویه پراش می‌باشد. همانطور که از نوع معادله مشخص است نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود نتیجه یک خط مستقیم خواهد بود که از روی شیب و عرض از مبدأ آن می‌توان مقدار کرنش و اندازه بلورک‌ها را تعیین کرد. همچنین تراکم دررفتگی از رابطه (۳-۳) به دست می‌آید.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3-3)$$

که در آن D اندازه بلورک می‌باشد. برای شبکه‌های بلوری مکعبی و وورتزایت اندازه ثابت شبکه را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی (۴-۳) و (۵-۳) محاسبه کرد [۴۳]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4-3)$$

$$a = d_{hkl} \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (5-3)$$

برای شبکه بلوری وورتزایت ثابت شبکه c را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی (۶-۳) محاسبه نمود:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (6-3)$$

که λ طول موج پرتو x و θ زاویه براگ می‌باشد. برای تعیین مقادیر حقیقی ثابت شبکه می‌توان از تابع تجربی نیلسون-ریلی (۷-۳) استفاده نمود [۴۴]:

$$NRF = \frac{\cos \theta^2}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (7-3)$$

^۱ Williamson hall

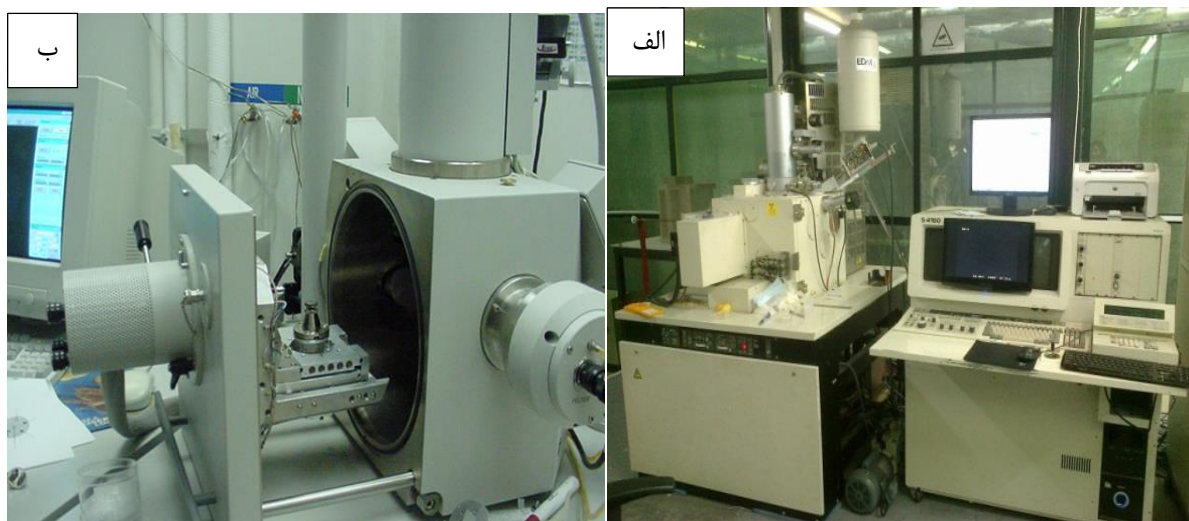
که در این رابطه θ زاویه‌ی براگ می‌باشد. اگر نمودار ثابت شبکه‌های به دست آمده از رابطه‌ی (۳-۴) و (۳-۵) را برحسب تابع نیلسون-ریلی (۳-۷) رسم کنیم، از عرض از مبدأ خط عبوری از این نقاط مقدار حقیقی ثابت شبکه‌ی بلوری به دست می‌آید. اندازه‌گیری‌های طیف پراش پرتو X نمونه‌های مطالعه شده در این پایان نامه توسط یک دستگاه xrd مدل (Burker Axs) - (B8-Advance) اندازه‌گیری شده است.

۲-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی، یکی از روش‌های تولید تصویر از طریق روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است. توسط این روش می‌توان تصاویر سه بعدی از ساختار نمونه به دست آورد. محققان در زیست، شیمی و فیزیک از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای مشاهده ساختارهای بسیار کوچک (کوچکتر از ۱nm) بر روی سطح سلول‌ها و مواد استفاده می‌کنند. FESEM میکروسکوپی است که از خصوصیت الکترون‌ها استفاده می‌کند. این الکترون‌ها بوسیله یک منبع گسیل میدانی آزاد شده‌اند. در این دستگاه یک نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر ۱۰۰ آنگستروم بمباران می‌شود. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) این پرتو با استفاده از گرم کردن فیلامان تنگستن در دماهای بالا (۲۸۰۰ درجه سانتیگراد) تولید می‌شود اما در میکروسکوپ‌های گسیل میدانی (FESEM) که از بزرگنمایی بهتری برخوردار هستند، پرتو الکترونی با چشمه‌ای که به نام چشمه سرد معروف است تولید می‌شود. در این روش یک سوزن باریک و نازک تنگستن در مقابل یک کاتد و سپس یک آند قرار داده شده است. باریکه الکترونی با عبور از ولتاژ بالای بین کاتد و آند حدود ۱۰۰۰ برابر نسبت به میکروسکوپ‌های معمولی باریکتر می‌شود و بنابراین تصویر بهتری را از سطح نمونه نشان خواهد داد. محفظه نگهدارنده نمونه در FESEM همیشه باید در خلأ باشد زیرا اگر نمونه در محیط پر از گاز قرار گیرد، به دلیل ناپایداری بالای پرتو، امکان تولید یا القای پرتو الکترونی وجود ندارد. برای

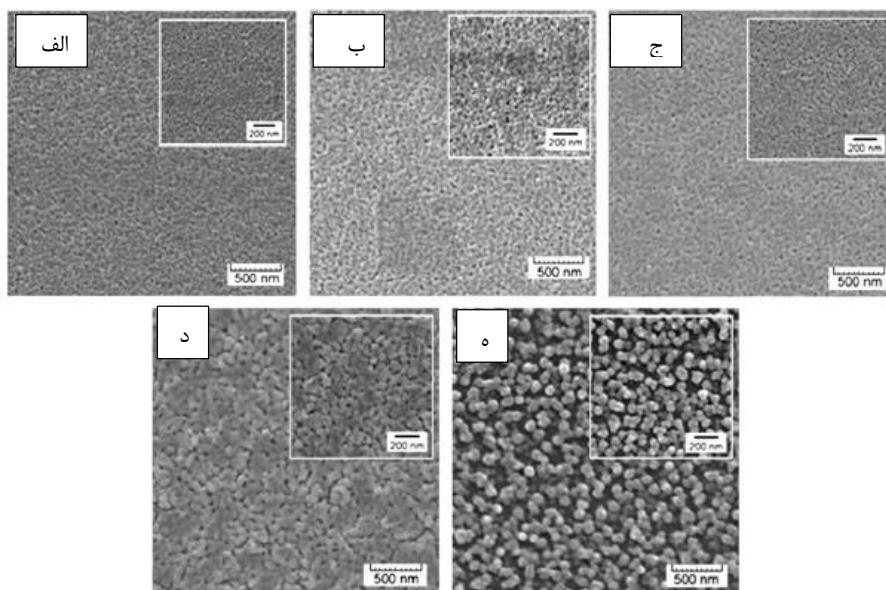
^۱ Scanning electron microscopy

تصویربرداری از سطح نمونه‌ها به روش FESEM، بهتر است که سطح نمونه رسانا باشد؛ زیرا اگر نمونه عایق باشد، سطح باردار شده و مسیر حرکت الکترون‌های برگشتی را تغییر خواهد داد و بنابراین، تصویر واضحی از سطح نمونه به دست نخواهد آمد. برای سطوح نارسانا مثل سطوح غیر فلزی، یک لایه‌ی نازک طلا یا گرافیت روی سطح انباشت می‌شود و بدین طریق، سطح رسانا می‌شود. همچنین نمونه‌های ریز (نظیر پودرها) باید روی یک فیلم رسانا نظیر آلومینیوم، پخش شده و کاملاً خشک شوند. علاوه بر این، نمونه‌ها بایستی عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی مانده باشند [۴۶،۴۵]. در شکل (۳-۳-ب) شمای میکروسکوپ FESEM مورد استفاده که در دانشکده فنی دانشگاه تهران (شکل ۳-۳) مستقر می‌باشد نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی دانشگاه تهران ب) نمایی از محفظه نمونه‌ها

نمونه‌ای از تصاویر SEM مربوط به لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ که توسط گروه عبدالله زاده و همکاران تهیه و بررسی شده‌اند، در شکل ۴-۳ نشان داده شده است [۴۷].



شکل ۳-۴: تصاویر SEM لایه‌های نازک الف) ZnO ب) $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ ج) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ د) $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$ ه) CdO [۴۷]

۳-۳ مشخصه یابی اپتیکی

۱-۳-۳ طیف عبور و بازتاب اپتیکی

به کمک اندازه‌گیری طیف عبور و بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک و روابط فیزیکی وابسته می‌توان به برخی از خصوصیات این لایه‌ها از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری، دنباله نواری و همچنین ضخامت لایه‌ها پی برد. این کار اغلب توسط دستگاه طیف سنج نوری^۱ انجام می‌گیرد. طیف سنج‌های نوری به دو دسته تک پرتویی و دو پرتویی تقسیم‌بندی می‌شوند. در طیف سنج نوری تک پرتویی، شدت پرتوی نور، قبل و بعد از نمونه‌ی مورد مطالعه، اندازه‌گیری می‌شود. در طیف سنج نوری دو پرتویی، شدت نور بین دو مسیر نوری، که شامل یک مسیر نوری مرجع است، مقایسه می‌شود. سپس میزان عبور، یا جذب و یا بازتاب نمونه را، نسبت به شاهد، برحسب طول موج اندازه‌گیری می‌کند. در این پایان نامه اندازه‌گیری‌های طیف تراکسیل نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از یک دستگاه طیف سنج نوری دو پرتویی شرکت shimadzu مدل uv-1800 استفاده شده است. در

^۱ Spectrophotometer

شکل ۳-۵ تصویری از این دستگاه نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: الف) دستگاه طیف سنج نوری مدل shimadzu -uv-1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه شاهرود
ب) جایگاههای قرارگیری نمونههای مرجع و شاهد

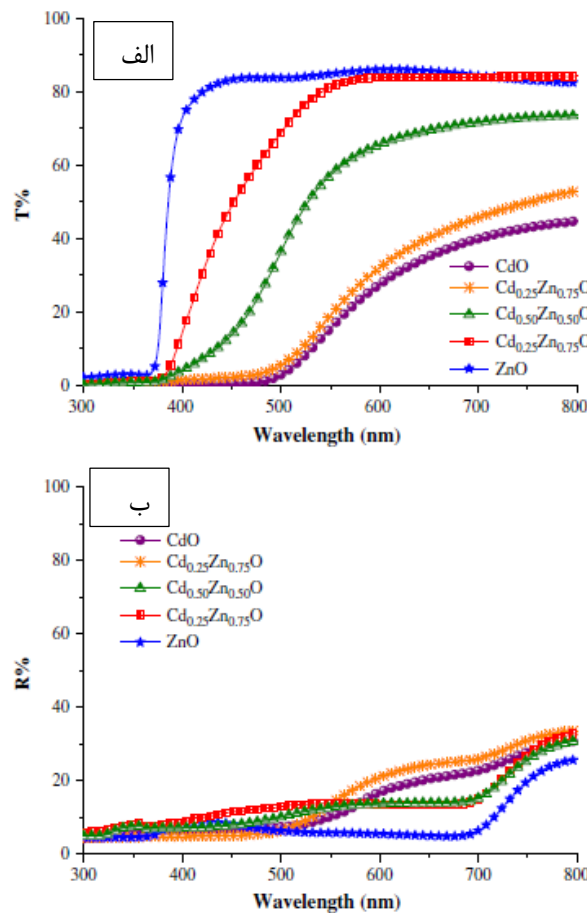
نمونه‌ای از نمودارهای طیف عبور و بازتاب مربوط به لایه‌های CdZnO که توسط گروه سالیها ایلپکان و همکارانش اندازه‌گیری شده در شکل ۳-۶ نشان داده شده است [۴۰].

۳-۳-۲ ضریب جذب

به کمک داده‌های طیف عبور و با داشتن ضخامت نمونه‌ها می‌توان ضریب جذب (α) نمونه‌ها را با استفاده از قانون لامبرت رابطه (۳-۸) بدست آورد [۴۰]:

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln(T) \quad (۳-۸)$$

در این رابطه t نشان دهنده ضخامت لایه و T معرف میزان عبور اپتیکی است.



شکل ۳-۶: الف) طیف عبور (T) اپتیکی ب) طیف بازتاب اپتیکی (R) لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [۴۰]

۳-۳-۳ ثوابت اپتیکی

ضریب شکست در محیط‌های رسانا به شکل رابطه (۳-۹) می‌باشد [۴۹، ۴۸].

$$\tilde{n} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (۳-۹)$$

به طوری که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است که بخش حقیقی آن ضریب شکست، $n(\omega)$ و قسمت موهومی آن ضریب خاموشی^۱، $k(\omega)$ نامیده می‌شود. ضریب خاموشی با ضریب جذب با رابطه

^۱Extinction coefficient

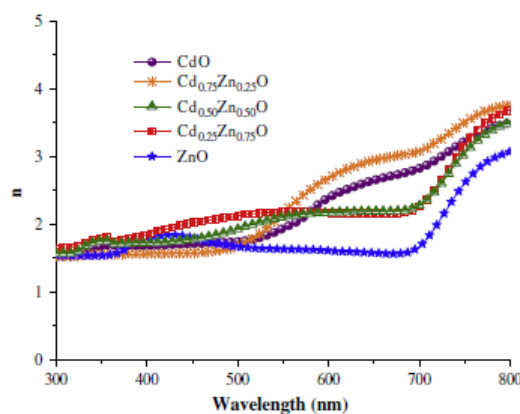
(۱۰-۳) به صورت زیر مرتبط است [۴۹,۴۸]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۱۰-۳)$$

در این رابطه λ طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد، در نتیجه ماده بر اثر افزایش تراکم الکترونی خاصیت فلز-گونه پیدا می‌کند. ضریب جذب و ضریب خاموشی با افزایش طول موج کاهش و در طول موج‌های بلند به یک مقدار تقریباً ثابت میل می‌کنند. ضریب شکست لایه‌ها را می‌توان با استفاده از طیف بازتاب آن‌ها از رابطه (۱۱-۳) محاسبه نمود [۵۱].

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (۱۱-۳)$$

که در این رابطه R طیف بازتاب لایه‌ها و K ضریب خاموشی است. ضریب شکست با افزایش طول موج کاهش پیدا می‌کند. نمونه‌ای از نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ که توسط گروه سالیها ایلکان و همکارانش بررسی شده است در شکل (۵-۳) نشان داده شده است [۴۰].



شکل ۷-۳: نمودار نوعی تغییرات ضریب شکست لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ بر حسب تابعی از طول موج [۴۰]

از تابع دی الکتریک می‌توان، برای مطالعه خواص نوری مواد استفاده نمود. ثابت دی الکتریک به

صورت معادله (۱۲-۳) تعریف می‌شود [۵۱]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (12-3)$$

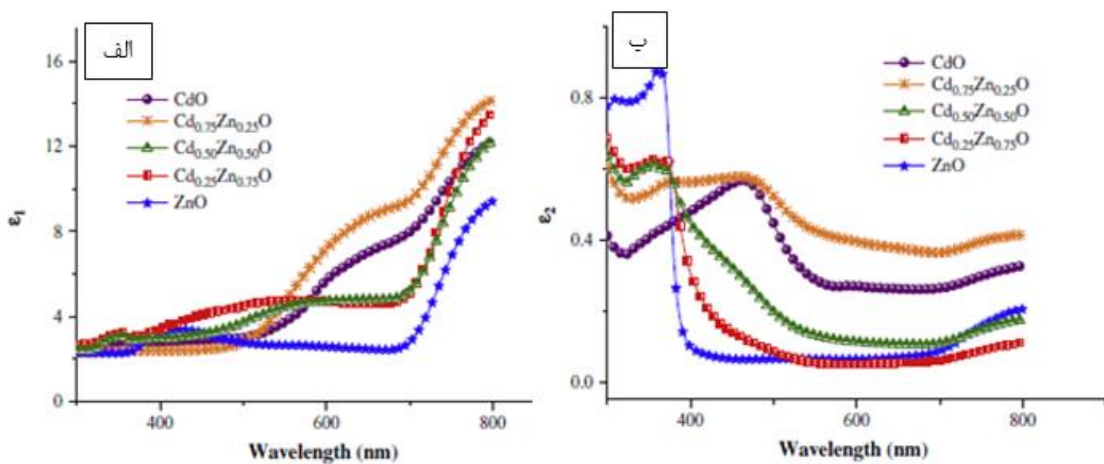
که در آن ε_1 و ε_2 به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک هستند، که با استفاده

از روابط (۱۳-۳) و (۱۴-۳) محاسبه می‌شوند:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (13-3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (14-3)$$

قسمت حقیقی تابع دی الکتریک، میزان بازتاب و قسمت موهومی آن میزان اتلاف در نمونه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. نمونه‌ای از تغییرات دی الکتریک ε_1 و ε_2 مربوط به لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ که توسط گروه سالیها ایلکان و همکارانش بررسی شده در شکل ۸-۳ نشان داده شده است [۴۰]. مقادیر ε_1 بزرگتر از مقادیر ε_2 هستند.



شکل ۸-۳: نمونه‌ای از تغییرات الف) قسمت حقیقی و ب) قسمت موهومی ثابت دی الکتریک لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ بر حسب تابعی از طول موج [۴۰]

۴-۳-۳ گاف نواری

هنگامی که نوری با فوتون‌هایی با انرژی $h\nu$ بر یک ماده‌ای نیم‌رسانا فرود می‌آید بسته به بزرگی انرژی آن ممکن است از نمونه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتون‌های فرودی بیشتر از گاف نواری باشد جذب و در صورتی که کمتر باشد عبور می‌کند فرآیند جذب در نیم‌رساناها تابع مستقیم و یا غیرمستقیم بودن گاف نواری ماده مورد نظر است. غالباً این پدیده توسط رابطه تائوس (۳-۱۵) به دست می‌آید [۵۱]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۳-۱۵)$$

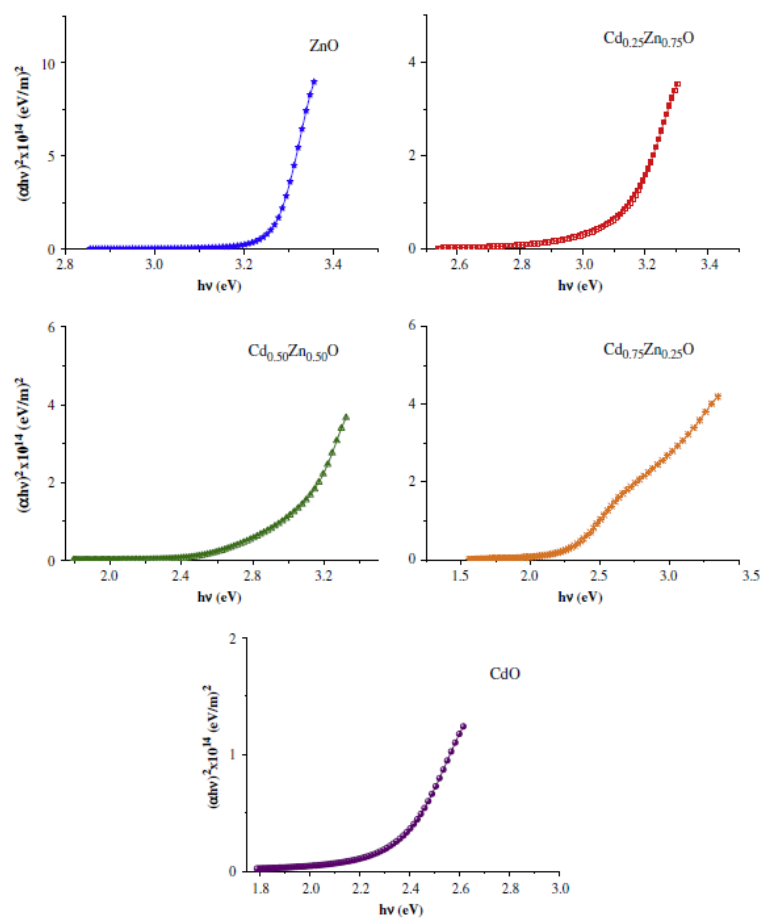
و در این رابطه E_g گاف نواری نمونه‌ها، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت می‌باشد. در صورتی که گاف نواری مستقیم لایه مورد نظر مستقیم، $m=2$ و در صورت غیرمستقیم بودن $m=1/2$ خواهد بود. از معادله (۳-۱۵) می‌توان در خصوص تعیین بزرگی گاف نواری و نیز نوع آن از طریق برون‌یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ در انرژی‌های بالا با محور افقی $h\nu$ استفاده کرد. همچنین گروه تحقیقاتی وانگ [۵۲] و همکارانش برای محاسبه گاف نواری در بررسی خواص اپتیکی لایه‌های ترکیباتی $Cd_xZn_{1-x}O$ رابطه تجربی (۳-۱۶) را پیشنهاد نمودند.

$$E_g(x) = 3.37 - 2.82x + 0.95x^2 \quad (۳-۱۶)$$

همچنین برای محاسبه گاف نواری با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری طیف بازتاب ضریب K را با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک (۳-۱۷) محاسبه می‌کنیم [۵۳، ۵۴]:

$$k = ((1 - R)^2 / 2R) \quad (۳-۱۷)$$

سپس گاف نواری نمونه‌ها را با رسم نمودار $(kh\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به دست می‌آوریم. در شکل ۳-۹ تصویر نمونه‌ای از گاف نواری لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ آماده شده به روش سل-ژل آورده شده است که توسط سالیها ایلیکان و همکارانش گزارش شده است [۴۰].



شکل ۳-۹: نمودار انرژی فوتون $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [۴۰]

۵-۳-۳ مشخصه یابی خواص الکتریکی

الف. دستگاه چهارپایانه^۱

این دستگاه شامل چهار سوزن که در فواصل یکسانی از یکدیگر قرار دارند، می باشد. با استفاده از یک مولد به دو پایانه^۱ آن جریان الکتریکی داده می شود و سپس در دو پایانه دیگر اختلاف پتانسیل اندازه گیری می شود. عددی که دستگاه به ما نشان می دهد، نسبت اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده به جریان اعمال شده است که همان مقاومت سطحی نمونه (R_s) می باشد. با توجه به ضخامت (d) لایه و صرف نظر کردن از طول و عرض نمونه ای که اندازه گیری روی آن انجام شده، می توان مقاومت ویژه را از رابطه (۱۸-۳) محاسبه نمود:

$$\rho = R_s d C_f \quad (18-3)$$

که در این رابطه C_f یک ضریب اصلاح کننده است [۸].

واحد مقاومت ویژه ای اندازه گیری شده $\Omega\text{-cm}$ می باشد.

^۱ Four Probe Point

فصل چهارم

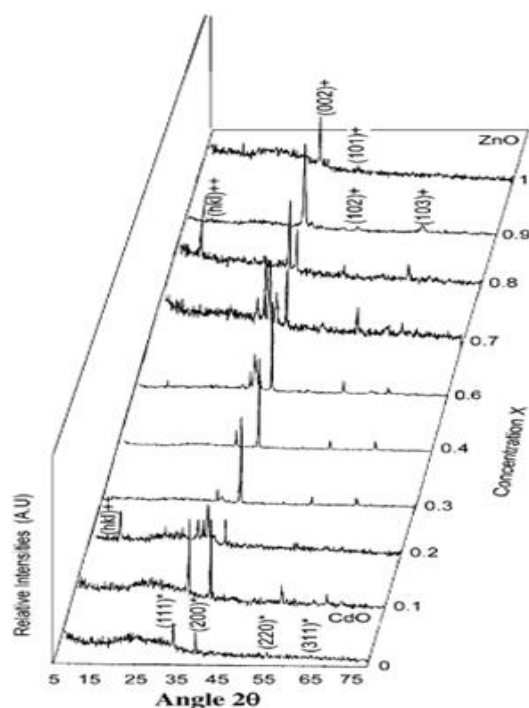
مروری بر کارهای انجام شده

۴ فصل چهارم

۱-۴ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی $Zn_xCd_{1-x}O$ آماده شده به روش اسپری

و سل-ژل

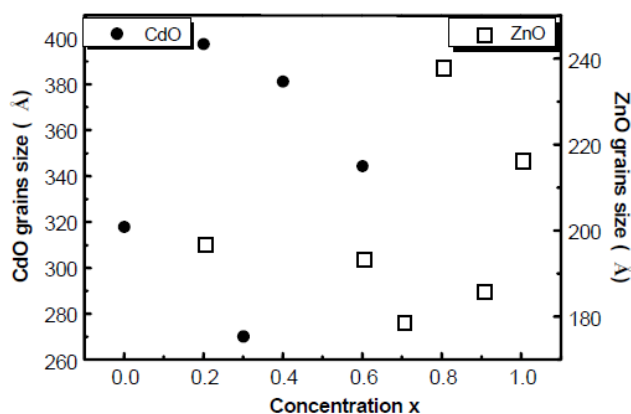
تابت دراز^۱ و همکارانشان [۵۵] لایه‌های نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ را بر روی زیرلایه شیشه‌ای با استفاده از روش اسپری لایه نشانی کردند. آن‌ها ۰/۱ مولار نیترات روی ۶ آبه را همراه نیترات کادمیوم ۴ آبه را بعنوان ناخالصی در آب مقطر حل کردند و با آهنگ ۱۰ mm/min اسپری کردند. طیف XRD مربوط به این لایه‌های نانو ساختاری در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. این تصاویر گویای ساختار ورتزایت بسببوری با جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) برای ZnO که نشان می‌دهد محور c بر سطح زیرلایه عمود است و جهت گیری ترجیحی (۲۰۰) برای CdO با ساختار مکعبی نمونه‌ها می‌باشد.



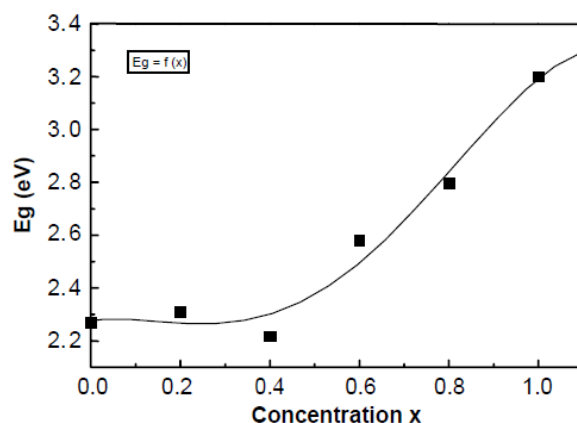
شکل ۱-۴: طیف‌های XRD لایه نازک ZnO و CdO [۵۵]

^۱ Tabet-Derraz

برای غلظت‌های میانی، فازهای دوتایی ترکیبی مشاهده می‌کنیم و افزایش در اندازه دانه وقتی Zn در اکسید کادمیوم ظاهر می‌شود شکل ۲-۴. لایه‌های ZnO بسیار شفاف هستند و دارای میانگین عبوری بالاتر از ۹۰٪ در ناحیه مرئی هستند وقتی غلظت کادمیوم افزایش می‌یابد. رنگ لایه‌ها تغییر می‌کند (از شفاف به زرد) و تغییر در میانگین عبور ۶۰-۷۰٪ برای لایه‌های نازک CdO را مشاهده می‌کنیم. با افزایش غلظت Zn گاف نواری از ۲/۲۹ eV تا ۳/۲۲ افزایش می‌یابد شکل ۳-۴. با افزایش غلظت Zn اندازه دانه‌های Cd افزایش پیدا می‌کنند.



شکل ۲-۴: اندازه دانه‌های ZnO و CdO در لایه‌های نازک $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ [۵۵]



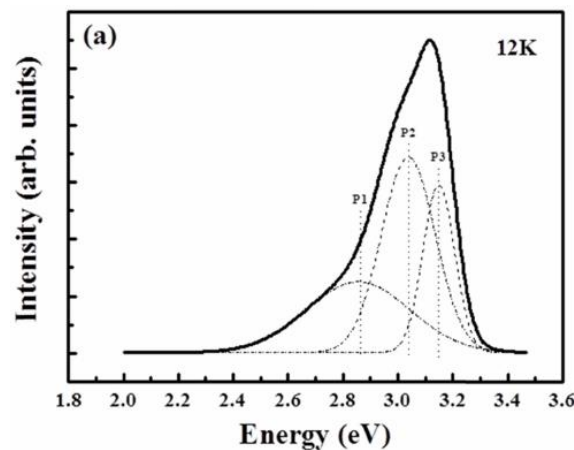
شکل ۳-۴: نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب غلظت برای لایه‌های CdZnO [۵۵]

نتایج XRD ویجایالاکشمی^۱ و همکارانش [۵۶] حاکی از جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۲) برای ساختار شش‌گوشی ZnO نتایج آنها نشان داد که گاف نواری با افزایش مقدار کادمیوم روندی کاهشی از ۳/۱۲ eV تا ۲/۹۶ دارد. طیف عبور نمونه‌ها تغییراتی را در لبه‌ی جذب به سمت ناحیه فرو سرخ دارد که نشان دهنده باریک شدن گاف نواری است.

یاسمین کاگلار^۲ و همکارانش [۵۷] لایه‌های نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ را به روش سل-ژل بر روی زیرلایه شیشه‌ای لایه نشانی و در دمای ۳۰۰°C خشک سازی و در ۵۰۰°C بازپخت انجام دادند. آنها گزارش کردند که اندازه دانه‌ها با افزایش غلظت کادمیوم از ۲۲ nm تا ۴۰ nm افزایش پیدا می‌کند. میزان عبور نمونه‌ها در ناحیه مرئی با افزایش غلظت کادمیوم از ۸۵٪ تا ۴۰٪ کاهش می‌یابد.

هیونگیل پارک^۳ و همکارانش [۵۸] لایه‌های بلوری آلیاژ سه‌تایی $Zn_xCd_{1-x}O$ را به روش سل-ژل غوطه‌وری بر روی زیرلایه سیلیکونی با جهت‌گیری (۱۰۰) لایه نشانی کردند. نتایج نشان داد قله‌ی فتولومینسانس لایه‌ها با افزایش غلظت کادمیوم کاهش پیدا می‌کند و قله‌ی فتولومینسانس گسیل لبه گاف نواری به سوی ناحیه فرو سرخ تغییر می‌کند. در اندازه‌گیری فتولومینسانسی وابسته به دما سه مولفه در ۲/۸۵، ۳/۰۳، ۳/۱۴ eV مشاهده می‌کنیم که اوج انتشار گسیل پیک‌های فتولومینسانسی مربوط به لایه نازک $Zn_{0.2}Cd_{0.8}O$ که در دمای ۱۲K مشاهده می‌شود (شکل ۴-۴).

^۱ Vijayalakshmi
^۲ Yasemin Caglar
^۳ Hyunggil Park

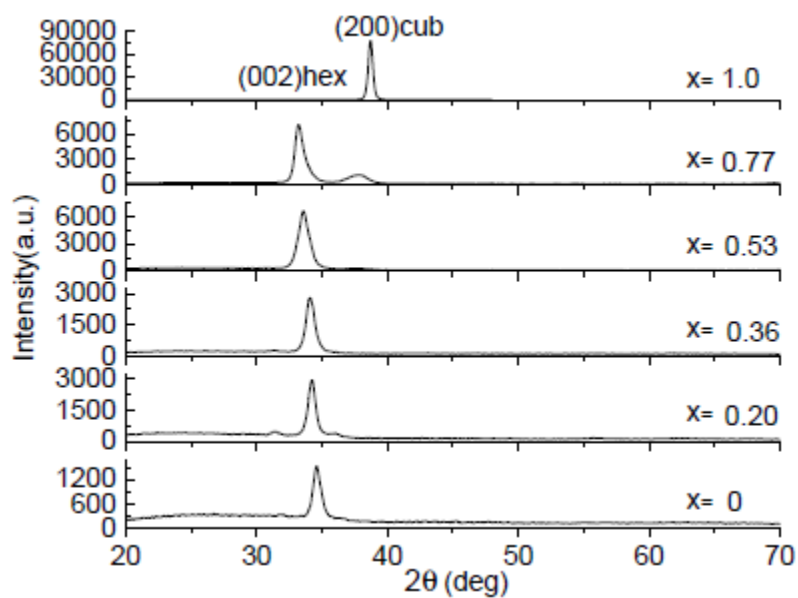


شکل ۴-۴: نمودار فتولومینسانسی لایه‌های نازک $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{O}$ [۵۸]

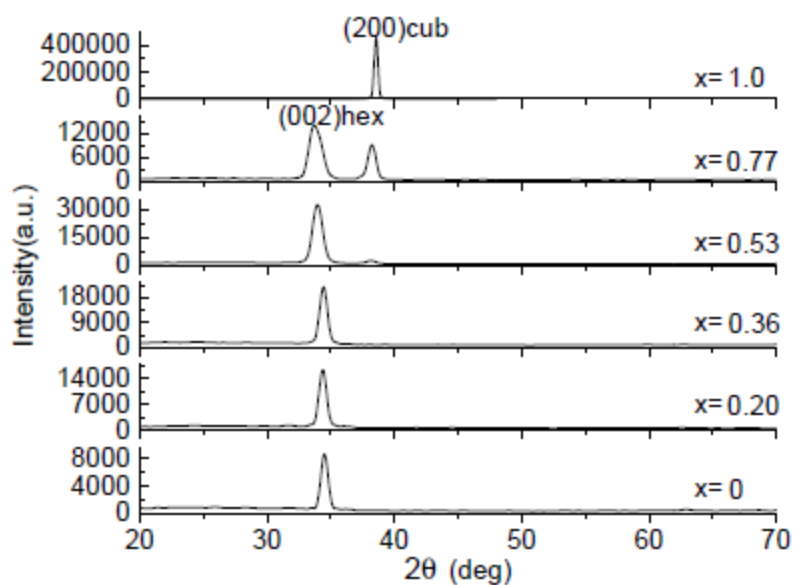
۲-۴ اثر بازپخت بر روی خواص لایه‌های $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$

دی دبلیو ما^۱ [۵۹] و همکارانشان لایه‌های بلوری آلیاژ سه تایی $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ را با جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش کند و پاش مگنترون Dc تهیه کرده و در معرض بازپخت در محیط O_2 قرار دادند. کیفیت بلوری در لایه‌ها بعد از بازپخت بسیار بهبود یافت. در شکل ۴-۵ بدون بازپخت و شکل ۴-۶ طیف‌های XRD نمونه‌ها بعد از بازپخت در 500°C نشان داده شده است. مشاهده شد که برای نمونه‌های با $x \geq 0.53$ ، فاز CdO جدا می‌شود. بنابراین برای لایه‌های با غلظت‌های کادمیوم بالاتر، برای جلوگیری از جدا شدن فاز CdO ، دمای بازپخت باید کمتر از 400°C درجه سانتیگراد و زمان بازپخت کمتر از یک ساعت باشد. ضخامت لایه‌ها در محدوده‌ی $300\text{--}400$ نانومتر تعیین شده است.

^۱ D.W MA



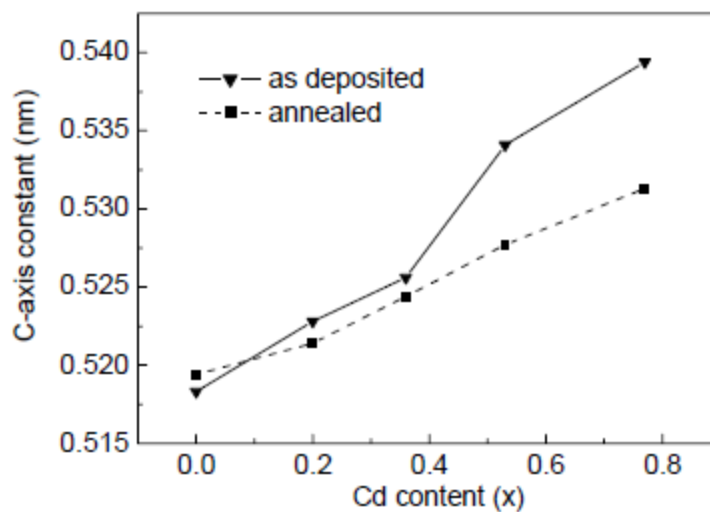
شکل ۴-۵: طیف های XRD بدون بازپخت لایه نازک Zn_xCd_{1-x}O [۵۹]



شکل ۴-۶: طیف XRD لایه نازک Zn_{1-x}Cd_xO بازپخت شده در دمای ۵۰۰°C [۵۹]

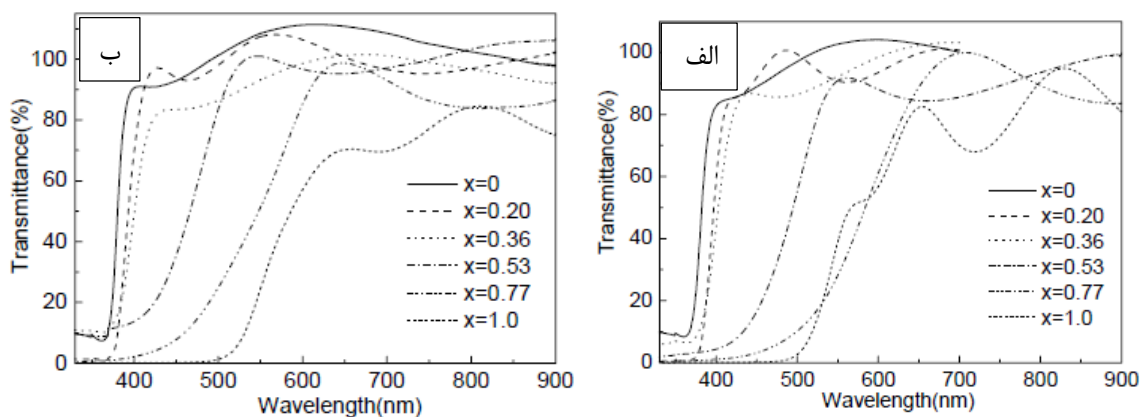
نمودار تغییرات ثابت شبکه لایه های نازک Zn_{1-x}Cd_xO ($0 < x < 0.77$) بدون بازپخت و بازپخت

شده در شکل ۴-۷ نشان داده شده است که با افزایش غلظت کادمیوم ثابت شبکه افزایش پیدا کرده است.



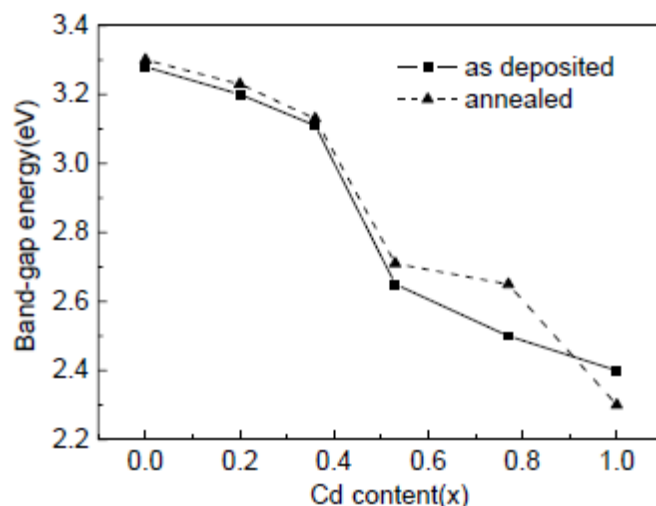
شکل ۷-۴: ثابت شبکه محور c لایه نازک $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0 < x < 0.77$) بدون بازپخت و بازپخت شده [۵۹]

نمودارهای طیف عبور برای لایه نازک $Zn_{1-x}Cd_xO$ در حالت بدون بازپخت و بازپخت شده در شکل ۸-۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت کادمیوم، عبور لایه ها کاهش پیدا می کند و به سمت طول موج قرمز تغییر می کند.



شکل ۸-۴: طیف‌های عبور لایه‌های نازک $Zn_xCd_{1-x}O$ (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت شده [۵۹].

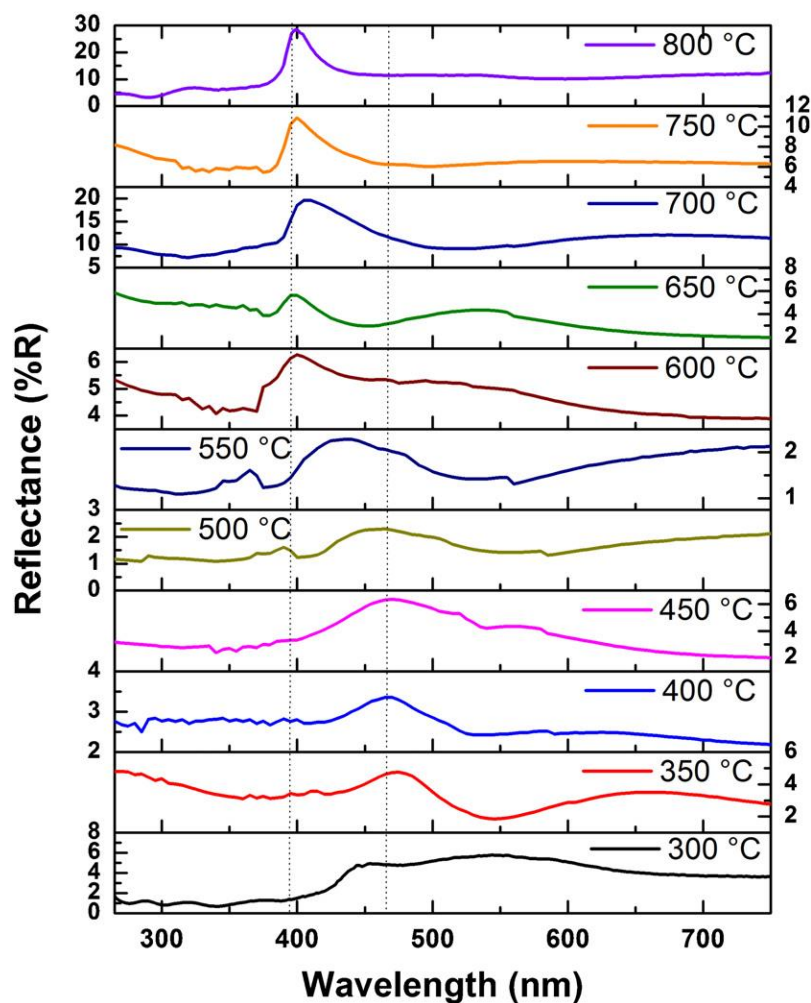
نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب تغییر غلظت کادمیوم این ترکیب در شکل ۹-۴ نشان داده شده است که بیانگر این است که با افزایش غلظت کادمیوم، گاف نواری کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۹: نمودار تغییرات گاف نواری برحسب غلظت کادمیوم لایه نازک $Zn_{1-x}Cd_xO$ [۵۹]

آمانپال سینگ^۱ و همکارانش [۶۰] لایه‌های نازک $Zn_{0.9}Cd_{0.1}O$ را به روش سل-ژل چرخشی بر روی زیرلایه سیلیکونی با جهت گیری (۱۰۰) لایه نشانی کردند. سپس برای بهبود ساختار لایه‌ها آن‌ها را در دماهای $300^{\circ}C$ تا $800^{\circ}C$ در حضور اکسیژن تحت بازپخت قرار دادند. نتایج XRD جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۲) برای ساختار شش گوشه ZnO را نشان داد. گاف نواری با افزایش دمای بازپخت روندی افزایشی از 3.09 eV تا 3.31 eV دارد. اندازه دانه‌ها نیز روندی افزایشی از 9 nm تا 32 nm دارند. قله گسیل اکسیتونی در طیف‌های بازتاب شکل ۴-۱۰ برای دماهای پایین‌تر از $500^{\circ}C$ در ناحیه مرئی دیده می‌شود که به سمت ناحیه مرئی تغییر می‌کند. با افزایش دمای بازپخت گاف نواری از 3.09 eV در دمای $300^{\circ}C$ به 2.96 eV کاهش پیدا می‌کند و اما در دماهای بالاتر گاف روندی افزایشی داشته و در دمای $800^{\circ}C$ به 3.31 eV می‌رسد.

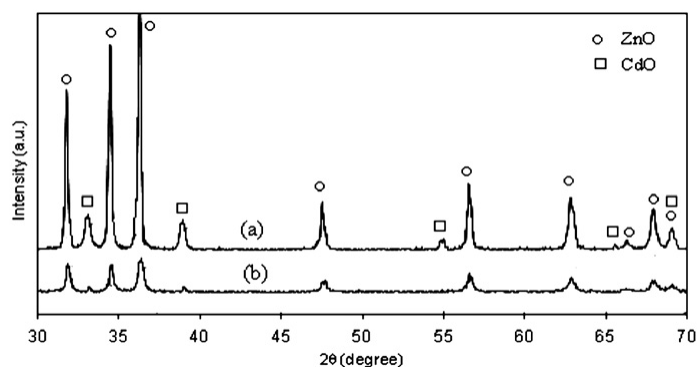
^۱ Amanpal singh



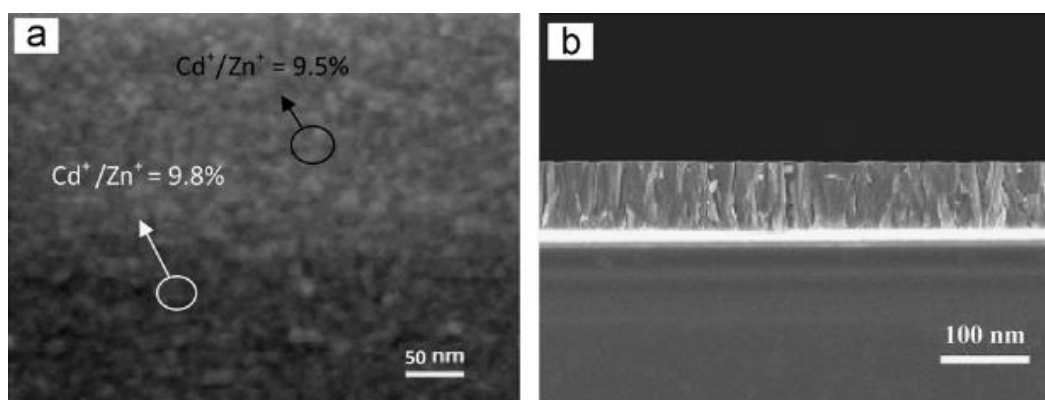
شکل ۴-۱۰: طیف‌های بازتاب نمونه‌ها در دماهای بازپخت مختلف [۶۰]

ولید ای محمود^۱ و همکاران [۶۱] لایه‌های نازک اکسید روی آلاش شده با کادمیوم را با استفاده از روش تجزیه حرارتی تهیه کرده و تأثیر کادمیوم را در خواص نوری خطی و غیر خطی آن بعنوان یک عامل آلاش یافته بر ساختار خواص نوری و غیر خطی آن مورد بررسی قرار دادند. طیف‌های XRD مربوط به این نمونه‌ها در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه‌های تشکیل شده مخلوطی از ساختار مکعبی (CdO) و هگزاگونالی (ZnO) است. میانگین اندازه بلورهای لایه نازک CdZnO حدود ۱۱/۲ nm و ضخامت لایه‌ها ۱۰۰ nm تخمین زده شد و اندازه ذرات نمونه پودری ۱۱±۱ nm اندازه‌گیری شد.

^۱ Waleed E.Mahmoud

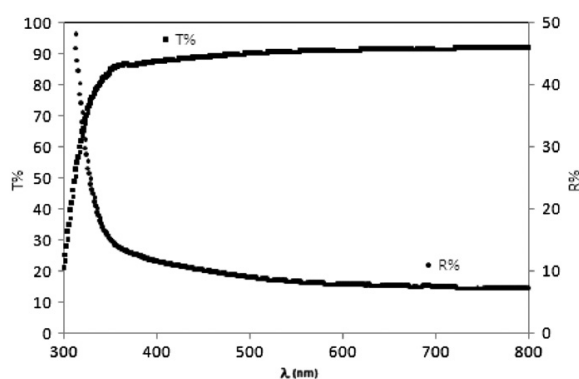


شکل ۴-۱۱: طیف‌های XRD مربوط به CdZnO (a) پودری (b) لایه نازک بازپخت شده در 350°C [۶۱]



شکل ۴-۱۲: تصاویر SEM مربوط به CdZnO (الف) پودری (ب) لایه نازک بازپخت شده در 350°C [۶۱]

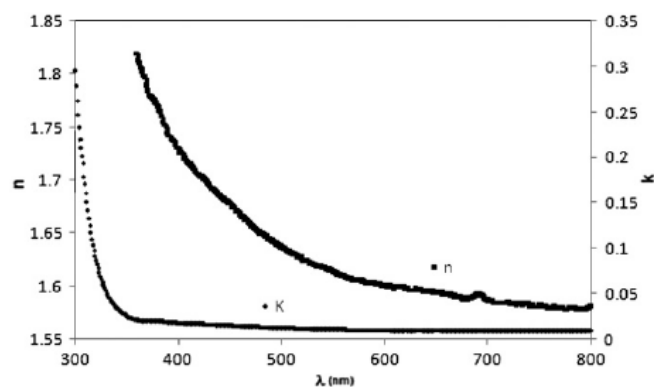
طیف‌های عبور و بازتاب لایه‌ها در بازه $300\text{--}800\text{ nm}$ اندازه‌گیری شده است، با افزایش طول موج، عبور افزایش و میانگین عبور حدود ۹۰٪ و بازتاب کاهش که حدود ۸٪ تخمین زده شده است. نمودار این تغییرات در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۳: نمودار طیف عبور و بازتاب لایه نازک CdZnO [۶۱]

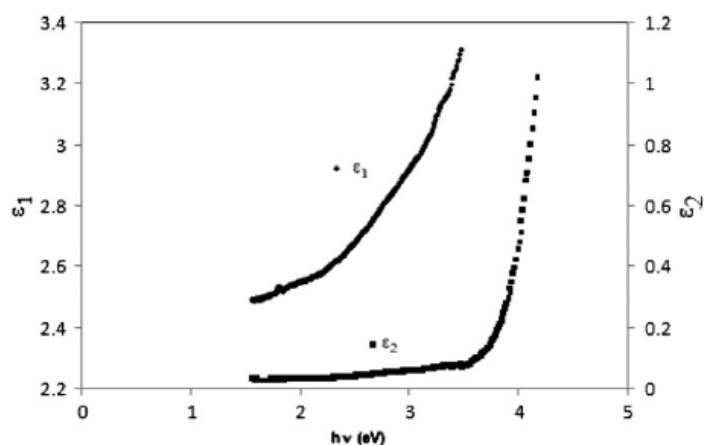
گاف نواری لایه نازک CdZnO حدود $3/2\text{ eV}$ گزارش شده است. نمودارهای ضریب شکست

و ضریب خاموشی و ثابت دی الکتریک (قسمت‌های حقیقی و موهومی) مربوط به لایه نازک CdZnO به ترتیب در شکل ۴-۱۴ و شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. خطوط ضریب شکست بین ۱/۵۸ و ۱/۸۴ در ناحیه مرئی است که دلیلش اختلاف بین ساختارهای دو تایی می‌باشد. کاهش مقادیر ضریب خاموشی از مرتبه 10^{-2} در ناحیه مرئی می‌باشد که می‌تواند نشانه‌ای از کیفیت بسیار خوب صافی و یکنواختی سطح لایه‌های نازک CdZnO می‌باشد.



شکل ۴-۱۴: نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی مربوط به لایه نازک CdZnO [۶۱]

همانطور که مشاهده می‌شود، قسمت‌های حقیقی و موهومی حداکثر وابستگی را به مقادیر جذب نشان می‌دهند.



شکل ۴-۱۵: نمودار تغییرات ضریب حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک لایه نازک CdZnO [۶۱]

فصل پنجم

مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های

نازک CdZnO رشد یافته به روش

سل-ژل

۵ فصل پنجم

۵-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی لایه‌های نازک اکسید کادمیوم روی (CdZnO) رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری و چرخشی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی پرداخته شده است. در این کار اثر غلظت کادمیوم، عملیات بازپخت و اثر زیرلایه روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CdZnO مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول ۵-۱: پارامترهای بررسی شده در این پایان نامه

دمای بازپخت	دمای خشک سازی (°C)	سرعت	غلظت کادمیوم (%)	نوع زیرلایه	روش رشد
۵۰۰	۳۰۰	۶۵mm/min	۲۵، ۵۰، ۷۵	شیشه‌ای	غوطه‌وری
۴۵۰-۵۰۰	۲۵۰	۳۵۰۰rpm	۵۰	شیشه‌ای	چرخشی
۵۰۰	۲۵۰	۳۵۰۰rpm	۲۵، ۵۰، ۷۵	سیلیکونی	چرخشی
۵۰۰	۲۵۰	۳۵۰۰rpm	۵۰	شیشه‌ای و سیلیکونی	چرخشی

۵-۲ آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام لایه نشانی، لازم است سطح زیر لایه‌ها از انواع آلودگی‌های سطحی پاک شود. فرآیند تمیز سازی به طور جداگانه برای زیر لایه‌های شیشه و Si شامل چند مرحله به شرح زیر است:

الف) : شیشه

۱. شستشوی زیر لایه‌ها با آب مقطر

۲. قرار دادن زیر لایه در محلول آب مقطر و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه

۳. آلتراسونیک در محلول استون و الکل به مدت ۱۵ دقیقه

۴. خشک کردن زیر لایه‌ها با گاز نیتروژن

(ب) : سیلیکون

در این تحقیق جهت از بین بردن آلودگی‌های سطحی و لایه‌ی اکسید بر روی زیر لایه

سیلیکون از روش ایکیتوشی و همکارانش [۱۹] استفاده شده است. که مراحل آن به شرح زیر است:

۱. آلتراسونیک در محلول استون و اتانول به مدت ۶ دقیقه

۲. فرو بردن در آب مقطر

۳. قرار دادن در محلول آب مقطر و HF به مدت ۲ دقیقه

۴. فرو بردن در آب مقطر

۵. قرار دادن در محلول آب مقطر و HNO_3 و جوشاندن به مدت ۲ دقیقه

۶. فرو بردن در آب مقطر

۷. قرار دادن در محلول آب مقطر و HF به مدت ۳۰ ثانیه

۸. فرو بردن در آب مقطر

۹. قرار دادن در محلول $\text{HCL}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (۱:۱:۴) و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه

۱۰. فرو بردن در آب مقطر

۱۱. خشک کردن با گاز نیتروژن

۵-۲-۱ تهیه محلول

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید کادمیوم روی از محلول اولیه به روش سل-ژل ابتدا محلولهای

نیم مولار استات روی $[\text{Zn}(\text{COOH}_3)_2]$ و استات کادمیوم $[\text{Cd}(\text{COOH}_3)_2]$ بطور جداگانه آماده شدند.

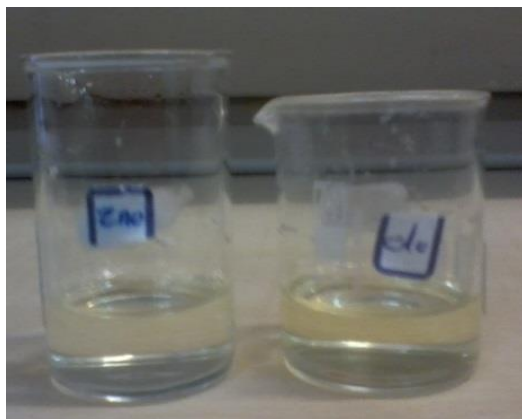
سپس این دو محلول با نسبت‌های 0.75، 0.5، 0.25 x ترکیب شده و توسط یک همزن مغناطیسی در دمای ۶۰°C هم‌خورد تا یک محلول همگن و شفاف حاصل گردد. بیشترین طول عمر سل مربوط به محلول با بیشترین غلظت کادمیوم که تقریباً ۷۲ ساعت است، می‌باشد و pH به دست آمده از این محلول‌ها به ترتیب برابر:

(X=0.75 pH = 7.9) ، (X=0.5 pH = 7.42) ، (X=0.25 pH = 7.33)

است. با استفاده از محلول به دست آمده، عملیات لایه‌نشانی به روش سل-ژل غوطه‌وری با طول عمر ۲۴ ساعت چهار بار روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با سرعت (mm/min) ۶۵ انجام شد. برای بررسی پارامتر دوم عملیات لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی با طول عمر ۲۴ ساعت چهار بار روی زیر لایه شیشه با سرعت چرخش ۳۰۰۰rpm انجام شد. برای خشک سازی لایه‌ها از امواج میکروویو، و بازپخت از یک کوره تیوپی استفاده شد. برای بررسی پارامتر تغییر غلظت کادمیوم بر روی زیر لایه سیلیکونی و بررسی تغییر زیر لایه به روش سل-ژل چرخشی با طول عمر ۲۴ ساعت چهار بار روی زیر لایه سیلیکونی با سرعت چرخش ۳۵۰۰rpm انجام شد، برای خشک سازی و بازپخت لایه‌ها از یک کوره محفظه‌ای استفاده شده است.



شکل ۵-۱: آماده سازی محلول اولیه الف) CdO ب) ZnO



شکل ۵-۲: محلول‌های آماده شده برای ترکیب با نسبت مختلف کادمیوم



شکل ۵-۳: محلول‌های رسوب کرده بعد از ۷۲ ساعت

۵-۳ بررسی تأثیر غلظت کادمیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های

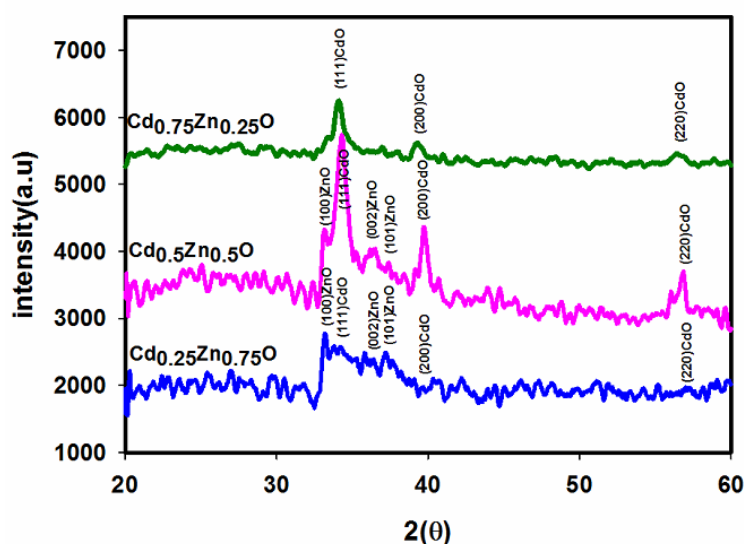
نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری

در این بخش به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با غلظت‌های مختلف کادمیوم ($x=0.25, 0.5, 0.75$) که بر روی زیرلایه‌های شیشه و به روش سل-ژل غوطه‌وری با سرعت 65mm/min تهیه و در یک کوره الکتریکی تیوپی در دمای 300°C خشک سازی شده‌اند، پرداخته شده است.

۵-۳-۱ خواص ساختاری

الف. پراش پرتو X

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها تهیه شده از اندازه‌گیری‌های طیف پراش اشعه x (XRD) استفاده شده است. در شکل ۴-۵ نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در بازه زاویه‌ای $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ نشان داده شده است. طیف‌های XRD بدست آمده برای تمام لایه‌ها نشانگر تشکیل لایه‌ی بلوری اکسید کادمیوم روی با ترکیبی از ساختارهای شش گوشه^۱ و مکعبی است. طیف‌ها دارای شش قله‌ی مشخصه پراش از صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) مربوط به ساختار شش گوشه ZnO و پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) مربوط به ساختار مکعبی CdO می‌باشد. بررسی طیف XRD برای نمونه شامل $x=0.75$ کادمیوم نشان می‌دهد که قله‌های پراش از صفحات مربوط به ساختار بلوری ZnO محو گردیده و فقط شاهد حضور قله‌های مربوط به پراش از صفحات ساختار مکعبی اکسید کادمیوم هستیم، این نتایج با گزارش گروه سالیها ایلکان و همکاران و همچنین گروه یاسمین کاگلار و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۵۷، ۴۷، ۴۰].



شکل ۴-۵: طیف‌های پراش پرتو X از لایه‌های نازک CdZnO با غلظت‌های مختلف کادمیوم ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵

^۱ Hexagonal

با استفاده از روابط (۴-۳)، (۵-۳) و (۶-۳) ثابت‌های شبکه ساختار بلوری CdZnO محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۲-۵ و جدول ۳-۵ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده برای ثابت شبکه CdZnO با نتایج گروه آمریتپال سینگ و همکارانش در توافق است [۶۲].

استفاده از رابطه‌ی براگ (۱-۳) فاصله‌ی بین صفحات (d) مربوط به ساختار بلوری ZnO و CdO در راستاهای مختلف محاسبه گردید. نتایج بدست آمده در جدول ۴-۵ الی جدول ۹-۵ گزارش شده است. مقادیر اختلاف بین d محاسبه شده از کارت‌های استاندارد^۱ (Δd) در هر راستا نیز در این جداول گزارش شده است. بیشترین خطای گزارش شده حدود ۴/۹٪ می‌باشد که مربوط به فاصله بین صفحات (۲۰۰) لایه $Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$ می‌باشد. نتایج به دست آمده با نتایج گزارش شده توسط گروه صالح و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی نیز در توافق می‌باشد [۶۵, ۶۴, ۴۰].

جدول ۲-۵: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار شش گوشه ZnO

نمونه	(۱۰۰)		(۰۰۲)		(۱۰۱)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$	----	----	----	----	----	----
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	۳/۳۰۴۵	۵/۷۴۷۲	۲/۹۰۲۶	۵/۰۴۸۳	۲/۷۷۳۲	۴/۸۲۳۳
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$	۳/۲۸۷۲	۵/۷۱۷۴	۲/۹۲۴۷	۵/۰۸۶۷	۲/۷۷۴۲	۴/۸۲۵۱

^۱ JCPDS

جدول ۳-۵: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار مکعبی CdO

نمونه	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)
	a (Å)	a (Å)	a (Å)
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	۴/۵۵۴۹	۴/۵۸۶۵	۴/۶۱۲۶
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۴/۴۹۰۵	۴/۴۹۲۸	۴/۵۷۳۴
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۴/۵۲۱۲	۴/۴۶۵۲	۴/۶۳۲۶

جدول ۴-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۰) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2 Θ)	2 θ (°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(\text{Å})}{d_{\text{standard}}} \times 100$
			[۴۶] استاندارد	محاسبه شده در این کار	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	----	----	----	----	----
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۰۲	۳۱/۰۹۷۸	۲/۸۱۵	۲/۸۷۵۹	۲/۱۶۳۵
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۲۹۱۳	۳۱/۲۶۴۸	۲/۸۱۵	۲/۸۶۱	۱/۶۳۴۲

جدول ۵-۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2 Θ)	2 θ (°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(\text{Å})}{d_{\text{standard}}} \times 100$
			[۴۶] استاندارد	محاسبه شده در این کار	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	۰/۷۴۹۹	۳۴/۰۹۳۸	۲/۷۱۳	۲/۶۲۹۸	۳/۰۶۶۸
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۳	۳۴/۵۹۸۱	۲/۷۱۳	۲/۵۹۲۶	۴/۴۳۷۹
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۵۸۲۵	۳۴/۳۵۵۷	۲/۷۱۳	۲/۶۱۰۳	۳/۷۸۵۴

جدول ۵-۶: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۰۰۲) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			[۴۶] استاندارد	محاسبه شده در این کار	
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$	----	----	----	----	----
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	۰/۱۵۵۳	۳۵/۵۳۶۷	۲/۶۴۴	۲/۵۲۶۲	۴/۴۵۵۳
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$	۰/۱۴۵۶	۳۵/۲۶۰۲	۲/۶۴۴	۲/۵۴۵۴	۳/۷۲۹۱

جدول ۵-۷: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۱) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			[۴۶] استاندارد	محاسبه شده در این کار	
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$	----	----	----	----	----
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	۲/۳۰۵۳	۳۷/۲۵۴	۲/۴۷۰	۲/۴۱۳۶	۲/۲۸۳۴
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$	۰/۲۹۱۳	۳۷/۲۴۰۳	۲/۴۷۰	۲/۴۱۴۵	۲/۲۴۶۹

جدول ۵-۸: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) اکسید کادمیوم روی

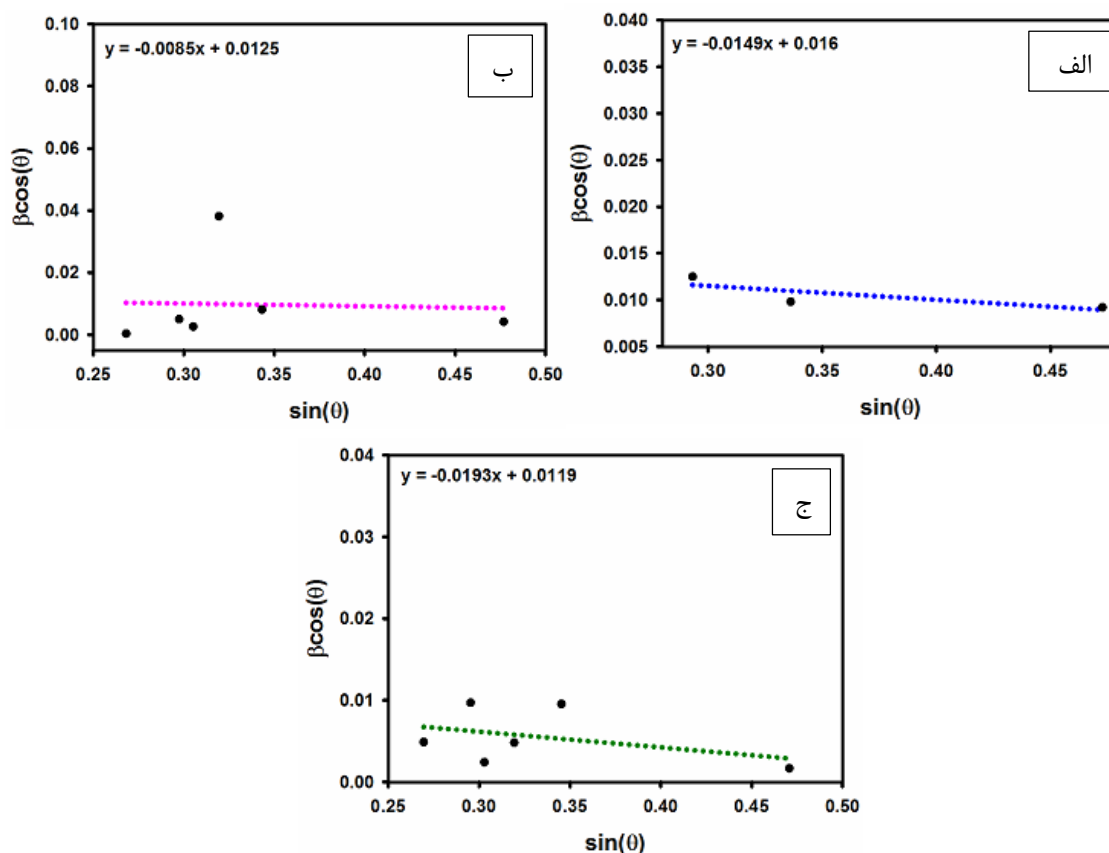
نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			[۴۶] استاندارد	محاسبه شده در این کار	
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$	۰/۵۹۷۱	۳۹/۲۸۷۸	۲/۳۴۷	۲/۲۹۳۲	۲/۲۹۲۲
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	۰/۴۹۳۵	۴۰/۱۴۲	۲/۳۴۷	۲/۲۴۶۴	۴/۲۸۶۳
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$	۰/۵۸۲۵	۴۰/۴۰۱۱	۲/۳۴۷	۲/۲۳۲۶	۴/۸۷۴۳

جدول ۵-۹: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$	۰/۵۹۹۵	۵۶/۴۲۳۳	۱/۶۶۰	۱/۶۳۰۸۲	۱/۷۵۹۰
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	۰/۲۶۹۳	۵۶/۹۵۰۹	۱/۶۶۰	۱/۶۱۶۹۶	۲/۵۹۶۳
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$	۰/۱۰۹۲	۵۶/۱۵۸	۱/۶۶۰	۱/۶۳۷۸۹	۱/۳۳۷۳

در ادامه بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، کرنش شبکه (ϵ)، اندازه بلورک‌ها (D) و تراکم در رفتگی‌ها (δ) در لایه‌های نازک با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه (۳-۲)) و (رابطه (۳-۳)) محاسبه شدند. برای این منظور نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$ رسم و با استفاده از شیب خط و عکس عرض از مبدأ پارامترهای فوق‌الذکر محاسبه شدند. نمودارهای مربوطه در شکل ۵-۵ نشان داده شده است. مقادیر (ϵ) و (D) و (δ) محاسبه شده در جدول ۵-۱۰ گزارش شده است.

این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت کادمیوم در نمونه‌ها اندازه بلورک‌ها حدود ۲۵٪ کاهش و تراکم دررفتگی‌ها حدود ۸۰٪ افزایش می‌یابد. میزان این تغییرات با افزایش غلظت کادمیوم تا ۵۰٪ کم (به ترتیب حدود ۵٪ و ۱۰٪) و سپس با افزایش آن تا ۷۵٪ به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین مقدار کرنش برای نمونه شامل ۵۰٪ کادمیوم از سایر نمونه‌ها کمتر است. که با نتایج به دست آمده توسط تابت. دراز و همکارانش در توافق است [۵۵].



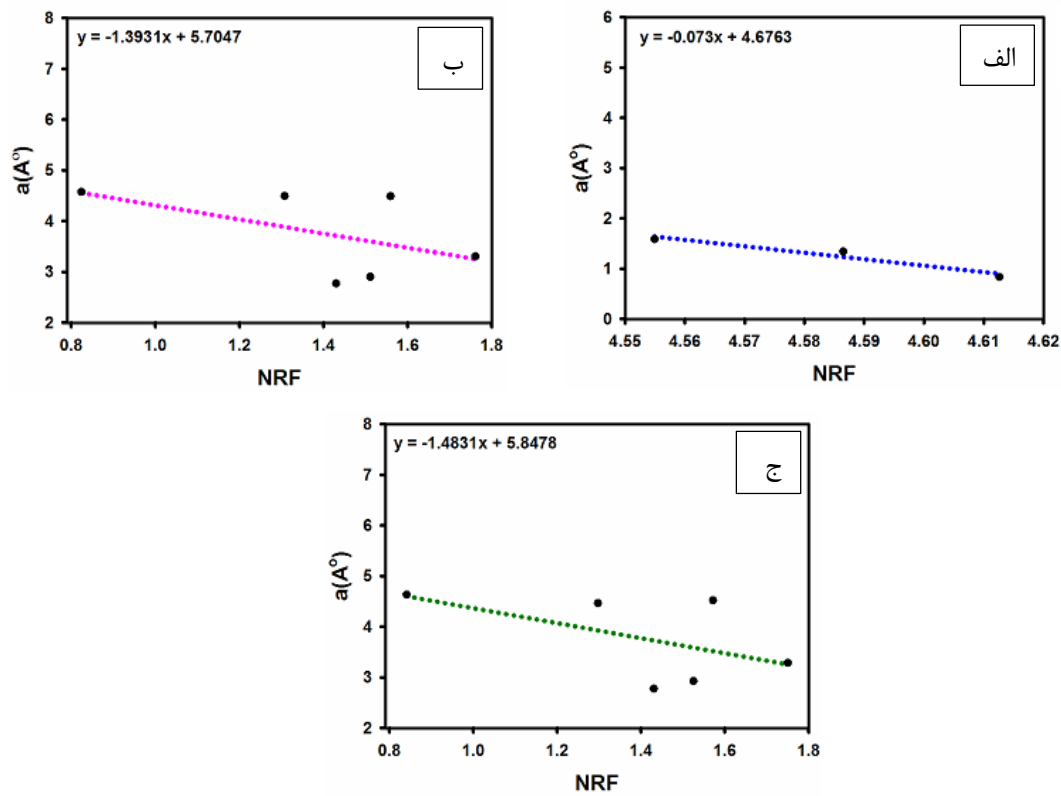
شکل ۵-۵: نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (الف $x=0.75$ ب $x=0.5$ ج $x=0.25$)

جدول ۵-۱۰: نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک، تراکم در رفتگی، کرنش و ثابت شبکه واقعی (میانگین) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

تغییر نسبت کادمیوم	اندازه بلورک $D(\text{nm})$	تراکم در رفتگی δ	$\varepsilon \times 10^{-3}$ کرنش	$a(\text{\AA})$ ثابت شبکه واقعی
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	۸/۶۶۲۵	۰/۰۱۳۳	-۷/۴	۴/۶۷۶۳
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۱۱/۰۸	۰/۰۰۸۱	-۴/۲	۵/۷۰۴۷
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۱۱/۶۴	۰/۰۰۷۳	-۹/۶	۵/۸۴۷۸

برای محاسبه ثابت شبکه واقعی (میانگین) لایه‌ها از رابطه (۷-۳) استفاده شد. در شکل ۵-۶ نمودارهای ثابت شبکه بر حسب تابع نیلسون-ریلی رابطه (۷-۳) ترسیم شده‌اند. عرض از مبدأ خطوط ترسیم شده مقدار واقعی ثابت شبکه را بدست می‌دهد. مقادیر ثابت‌های شبکه‌ی بدست آمده از این

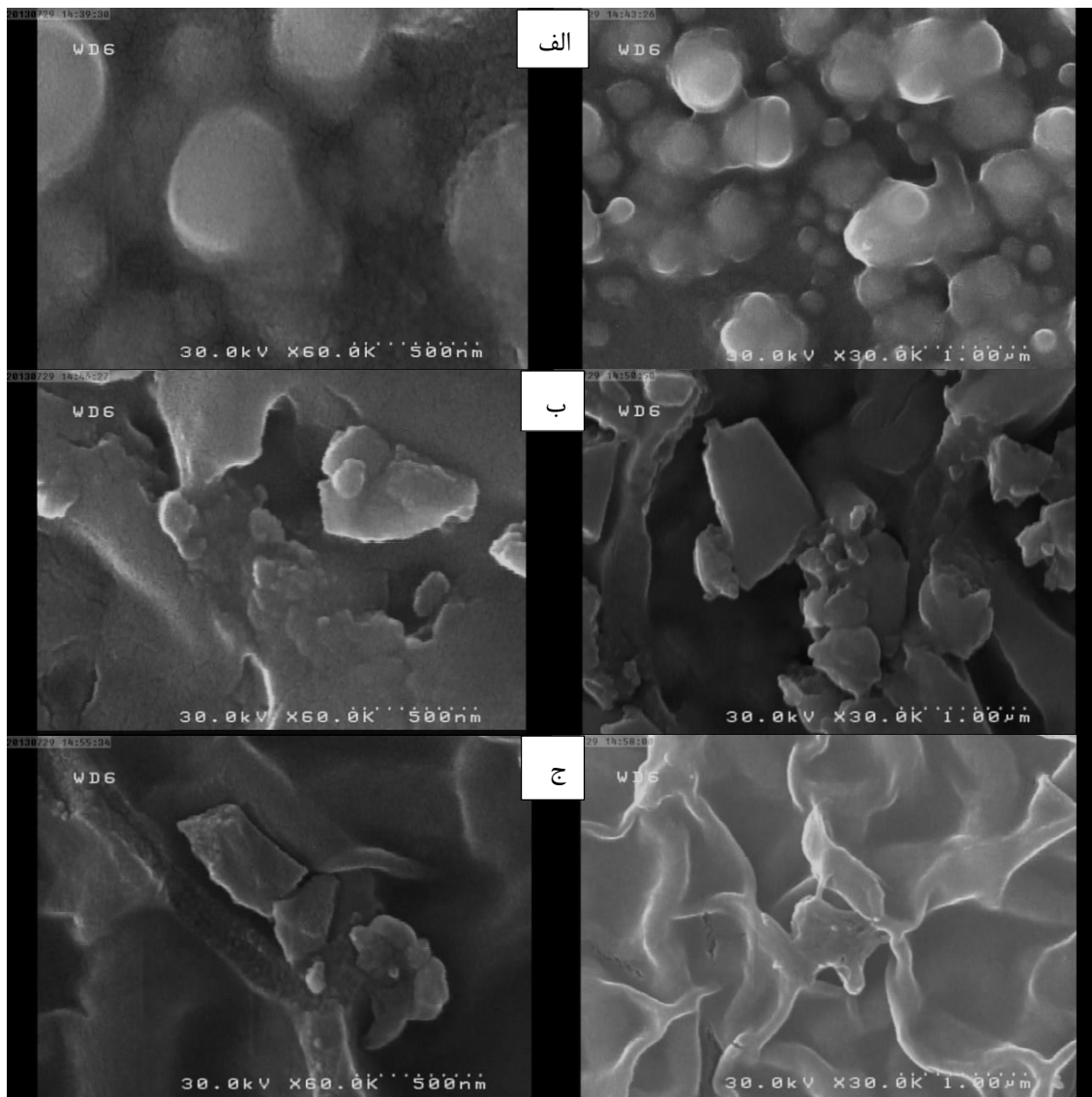
کار در جدول ۵-۱۰ گزارش شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که ثابت شبکه لایه‌ها با افزایش غلظت کادمیوم کاهش یافته و به سمت ثابت شبکه CdO ($a = 4.69 \text{ \AA}$) میل می‌کند.



شکل ۵-۶: نمودار نیلسون ریلی مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ شامل الف ($x=0.75$) ب ($x=0.5$) ج ($x=0.25$)

ب. مورفولوژی سطح لایه‌ها

در ادامه بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح لایه‌ها ثبت گردید که نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در شکل ۷-۵ نشان داده شده است. بررسی تصاویر SEM در مقیاس 500 nm نشان می‌دهد که الگوی ساختاری نمونه‌های شامل ۲۵٪ و ۵۰٪ کادمیوم شباهت بیشتری با یکدیگر دارند به گونه‌ای که سطح لایه‌ها قطعات نسبتاً بی شکل و کلوخه مانند پوشیده شده است. میزان نا یکنواختی سطح نمونه شامل ۵۰٪ کادمیوم از نمونه شامل ۲۵٪ کادمیوم



شکل ۷-۵: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (الف) $x=0.75$ (ب) $x=0.5$ (ج) $x=0.25$

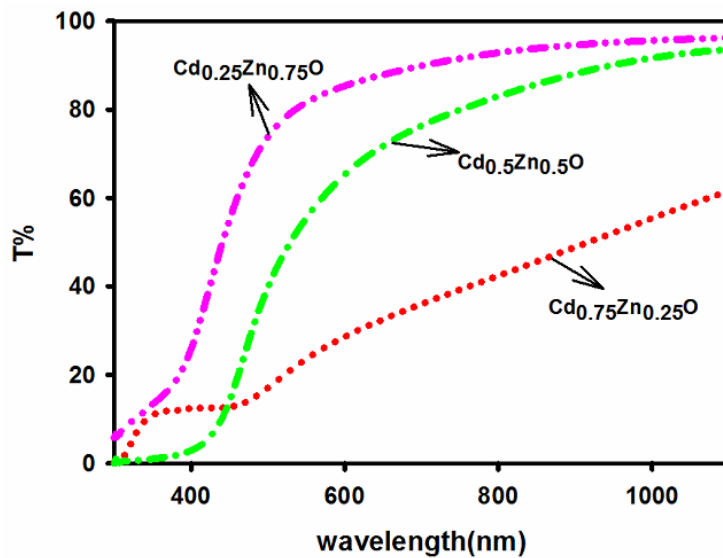
بیشتر است. با افزایش غلظت کادمیوم دانه‌ها تقریباً کروی شکل شده و سطح لایه از این دانه‌های کروی شکل با اندازه‌های متفاوت پوشیده شده است. مقایسه تصاویر SEM ثبت شده در مقیاس $1\text{ }\mu\text{m}$ نشان می‌دهد که الگوی ساختاری نمونه شامل ۲۵٪ کادمیوم کاملاً با نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم متفاوت است. در تصاویر نمونه شامل ۲۵٪ کادمیوم شامل حضور نوارهای نسبتاً پیوسته‌ای در تمام سطح لایه هستیم که این در نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم حضور دانه‌های کروی شکل با ابعاد متفاوت کاملاً مشهود می‌باشد. در واقع ساختار و جهت گیری بلوری بطور واضح تشکیل شده است.

۵-۳-۲ خواص اپتیکی

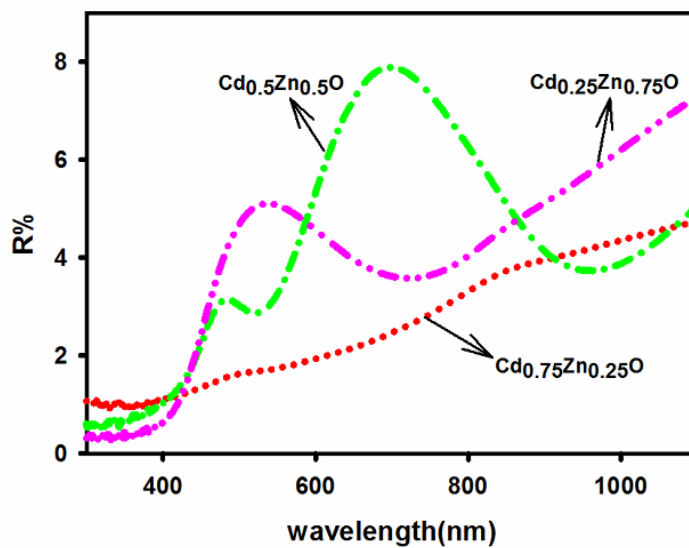
الف. عبور و بازتاب اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها طیف‌های تراگسیل آن‌ها در بازه طول موجی $1100\text{--}350\text{ nm}$ اندازه‌گیری شدند که نتیجه این اندازه‌گیری در شکل ۵-۸ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، برای تمام نمونه‌ها در طول موج‌های کمتر از 550 nm میزان جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. بیشترین میزان عبور در نمونه شامل ۲۵٪ کادمیوم مشاهده می‌شود (حدود ۹۰٪). همچنین با افزایش غلظت کادمیوم از ۲۵٪ تا ۷۵٪ میزان عبور در ناحیه طول موجی $550\text{--}1100\text{ nm}$ حدود ۵۰٪ کاهش می‌یابد. لایه‌های ZnO معمولاً در ناحیه مرئی شفاف و دارای میانگین عبور بالای ۸۰٪ می‌باشند [۶۴]. با افزایش غلظت کادمیوم در فرآیند محلول سازی برای سنتز نمونه‌ها مشاهده می‌شود که رنگ لایه‌ها از حالت شفاف به حالت زرد رنگ تغییر می‌کند که این خود می‌تواند عاملی برای کاهش میزان عبور موج فرودی در لایه‌های شامل کادمیوم بیشتر باشد. تغییرات آرام (نرم) طیف بازتاب در نزدیکی لبه جذب می‌تواند به دلیل شرکت گذارهای مستقیم و غیر مستقیم در این ناحیه طول موجی باشد [۶۵]. همانطور که مشاهده می‌شود تغییرات لبه‌ی جذب به غلظت کادمیوم لایه‌ها بستگی دارد که در بازه‌ی طول موجی $400\text{--}300\text{ nm}$ عبور کاهش و جذب می‌تواند به بالاترین مقدار برسد و به این معنی است که بیش از ۹۰٪ طول موج توسط لایه‌های $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$

جذب می‌شود[۶۶]. در ادامه بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها طیف‌های بازتاب از آن‌ها نیز در بازه طول موجی ۳۵۰nm - ۱۱۰۰ اندازه‌گیری شدند که نتایج این اندازه‌گیری‌ها در شکل ۵-۹ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود میزان بازتاب از سطح لایه‌ها کمتر از ۸٪ می‌باشد. همچنین بازتاب از سطح لایه‌های شامل ۲۵٪ و ۵۰٪ کادمیوم از نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم بیشتر است. این بررسی نشان می‌دهد که در نمونه‌هایی که میزان عبور کمتر است، میزان بازتاب نیز کمتر است.



شکل ۵-۸: طیف تراگسیل لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x = ۰.۲۵, ۰.۵۰, ۰.۷۵$



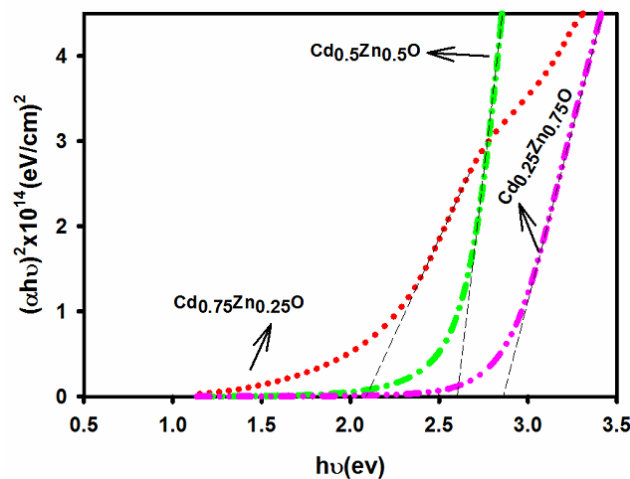
شکل ۵-۹: طیف بازتاب لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x = ۰.۲۵, ۰.۵۰, ۰.۷۵$

ب. گاف نواری لایه‌ها

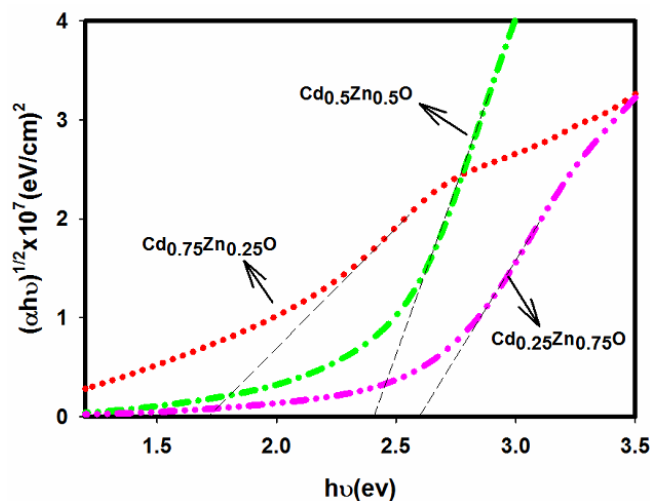
در ادامه با استفاده از داده‌های طیف تراگیسل و رابطه لامبرت (۳-۸) ضریب جذب لایه‌ها را محاسبه و سپس با استفاده از ترسیم تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی و استفاده از رابطه (۳-۱۵) مقادیر گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌ها که مربوط به تحریک الکترون از باند ظرفیت به باند رسانش است [۶۶]، به دست آمدند. برای محاسبه گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌ها به ترتیب نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شدند که نتایج در شکل ۵-۱۰ و شکل ۵-۱۱ نشان داده شده‌اند. مقادیر گاف‌های نواری بدست آمده در جدول ۵-۱۱ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که با افزایش غلظت کادمیوم در نمونه‌ها گاف‌های نواری مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب حدود ۳۱٪ و ۵۲٪ کاهش می‌یابند. با افزایش غلظت کادمیوم گاف نواری لایه به گاف نواری CdO (۲/۲eV) نزدیک می‌شود. با توجه به داده‌ها مشاهده می‌کنیم که تغییر گاف نواری به دست آمده از رابطه تجربی (۳-۱۶) تبعیت می‌کند. نتایج بدست آمده در توافق با گزارش گروه گوپتا و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی می‌باشد [۶۶, ۶۳, ۵۲, ۴۰] همچنین با افزایش غلظت کادمیوم ضخامت افزایش پیدا می‌کند که با نتایج به دست آمده توسط یاسمین کاگلار و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۷۰, ۵۷].

جدول ۵-۱۱: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم

نمونه	گاف نواری مستقیم (eV)	با استفاده از رابطه تجربی (۳-۱۶)	گاف نواری غیرمستقیم (eV)	ضخامت (nm)	نتایج دیگران [۶۹]
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	۱/۹۷	۱/۷۸۹	۱/۲۴	۲۳۵	۲/۵۲
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۲/۶۰	۲/۱۹۷	۲/۴۴	۲۳۷	۲/۴۹
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۲/۸۶	۲/۷۲۴	۲/۶۲	۲۱۴	۲/۸۰



شکل ۵-۱۰: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x = 0.25, 0.50, 0.75$

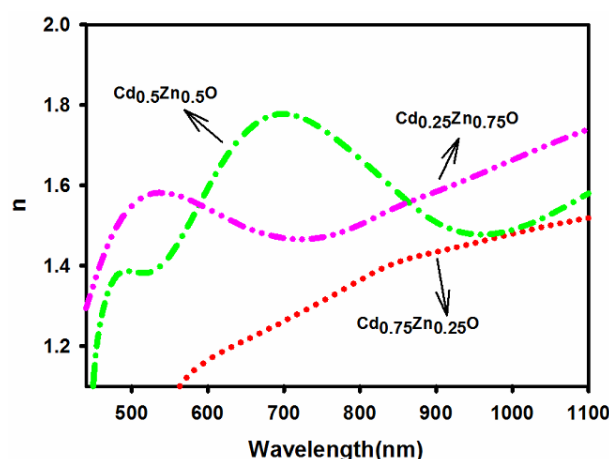


شکل ۵-۱۱: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x = 0.25, 0.50, 0.75$

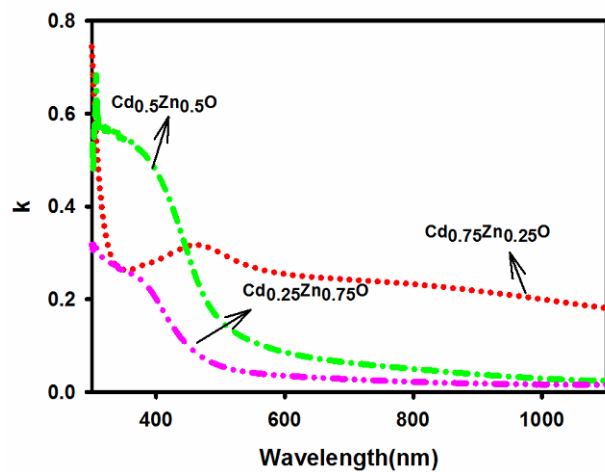
ج. ثابت‌های اپتیکی

با استفاده از داده‌های طیف عبور و روابط (۳-۹)، (۳-۱۰) و (۳-۱۱) ضرایب خاموشی و شکست و ثابت دی الکتریک نمونه‌ها محاسبه شدند. نمودار ضریب شکست (نمودار پاشندگی) بدست آمده برای لایه‌ها در شکل ۵-۱۲ نشان داده شده است. نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه‌ها نشان می‌دهند، تغییرات مقادیر ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه‌ها به غلظت روی و کادمیوم موجود در

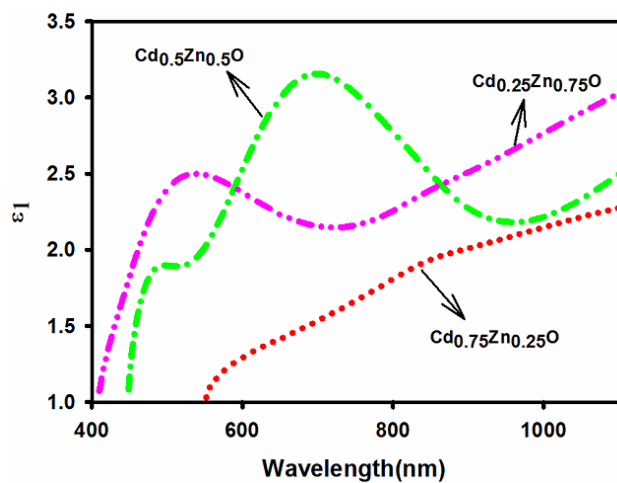
لایه بستگی دارد. به طور کلی ضریب شکست لایه‌ها برای نسبت ۰.۲۵٪ در طول موج ۴۴۰ nm از حدود ۱/۳ شروع و در طول موج حدود ۵۳۰ nm به مقدار ۱/۶ افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر طول موج حدود ۷۲۰ nm به مقدار ۱/۴۹ کاهش و با افزایش بیشتر طول موج افزایش پیدا می‌کند. برای نسبت ۰.۵٪ مقدار ضریب شکست برای این نمونه از حدود ۱/۱ شروع شده تا مقدار حدود ۱/۸ در طول ۵۰۰ nm افزایش می‌یابد و سپس مجدداً با افزایش طول موج تا محدوده ۹۵۰ nm کاهش و سپس افزایش می‌یابد. برای نمونه با نسبت ۰.۷۵٪ مقدار ضریب شکست از ۱/۱ در محدوده طول موجی ۵۶۰ nm شروع و با افزایش طول موج بطور ملایم افزایش می‌یابد. در حالیکه ضریب خاموشی برای لایه‌ها که در شکل ۵-۱۳ بر حسب طول موج نشان داده شده است در محدوده طول موج‌های بررسی شده به شدت کاهش و در طول موج‌های بالاتر تقریباً ثابت می‌شود. با نتایج گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۶۶,۶۵].



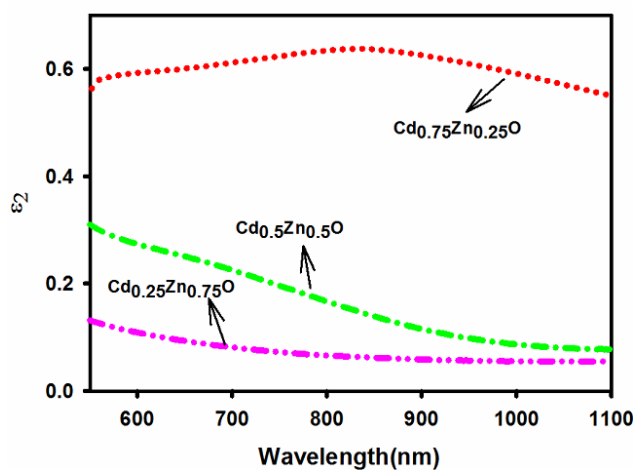
شکل ۵-۱۲: نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ با $x = ۰.۲۵, ۰.۵۰, ۰.۷۵$.
 با اندازه‌گیری ثابت‌های دی‌الکتریک قطبش پذیری لایه‌های $CdZnO$ با نسبت‌های مختلف کادمیوم مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵-۱۴ و شکل ۵-۱۵ تغییرات مقادیر ثابت‌های دی‌الکتریک بر حسب طول موج را نشان می‌دهند، بررسی این نمودارها نشان می‌دهد که برخی از فعل و انفعالات بین فوتون و الکترون‌ها در لایه‌ها در حال انجام است. مشاهده می‌شود بخش واقعی ثابت دی‌الکتریک بالاتر از بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک می‌باشد.



شکل ۵-۱۳: نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با $x = 0.25, 0.5, 0.75$



شکل ۵-۱۴: نمودار تغییرات قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$



شکل ۵-۱۵: نمودار تغییرات قسمت موهومی ثابت دی الکتریک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

۴-۵ بررسی تأثیر عملیات بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های

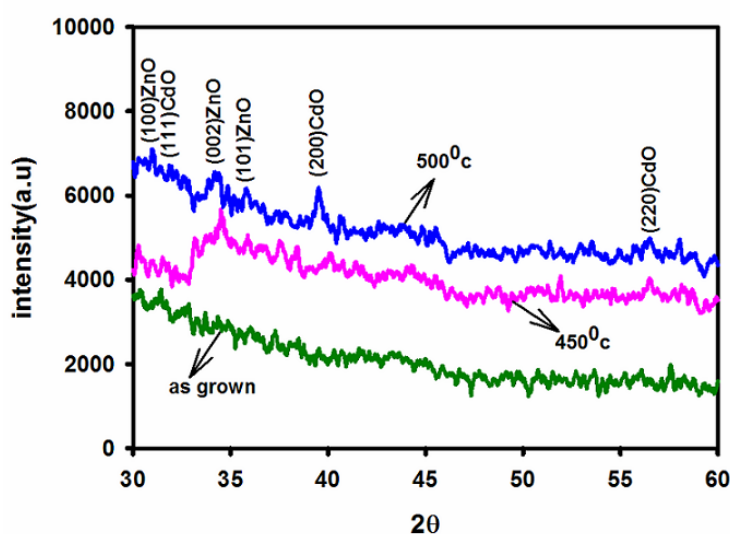
نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل چرخشی

در لایه نشانی به روش سل-ژل، دمای بازپخت می‌تواند یکی از مهمترین عوامل تأثیر گذار بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه‌های نازک باشد. لایه‌های نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ سنتز شده به روش سل-ژل چرخشی در دماهای مختلف 450°C ، 500°C توسط یک کوره الکتریکی تیپوی تحت عملیات بازپخت به مدت یک ساعت قرار گرفتند. خشک سازی لایه‌ها در دستگاه میکروویو در دمای 250°C انجام شد. شکل ظاهری لایه‌ها پس از اتمام خشک‌سازی کاملاً شفاف بودند، اما پس از عملیات بازپخت ظاهری زرد رنگ به خود گرفتند. هدف از انجام این کار تعیین دمای بازپخت مناسب برای تشکیل لایه‌هایی که دارای خواص ساختاری و اپتیکی بهینه باشند، بود.

۴-۵-۱ خواص ساختاری

الف. اندازه‌گیری‌های XRD

در شکل ۵-۱۶ نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های XRD روی لایه‌های نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 450°C و 500°C نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های بدست آمده نشان می‌دهد که نمونه بدون بازپخت دارای ساختار آمورف است ولی حضور قله‌های نه چندان قوی ظاهر شده روی طیف‌های XRD نمونه‌های بازپخت شده حاکی از تشکیل ساختار چند بلوری $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ می‌باشد. طیف XRD نمونه بازپخت شده در دمای 500°C دارای شش قله‌ی مشخصه ضعیف مربوط به پراش از صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) ساختار شش گوشه ZnO و صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) ساختار مکعبی CdO می‌باشد، این نتیجه با گزارش گروه تحقیقاتی یه و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی دیگر در توافق است [۶۹، ۵۹].



شکل ۵-۱۶: پراش پرتو X لایه‌های نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$

با استفاده از مجموعه روابط (۳-۴)، (۳-۵) و (۳-۶) ثابت‌های شبکه ساختار بلوری $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۵-۱۲ و جدول ۵-۱۳ گزارش شده است. با استفاده از رابطه‌ی براگ (۳-۱) فاصله‌ی بین هر یک از مجموعه صفحات (d)، (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) محاسبه گردید (جدول ۵-۱۴ الی جدول ۵-۱۹). در این جداول مقدار d محاسبه شده از مقادیر کارت‌های استاندارد^۱ در هر راستا نیز گزارش شده است مقادیر بدست آمده با نتایج گزارش شده توسط گروه‌های تحقیقاتی دیگر در توافق خوبی می‌باشد [۴۰، ۴۴، ۴۵، ۶۵].

جدول ۵-۱۲: ثابت‌های شبکه ساختار شش گوشه ZnO محاسبه شده در راستاهای مختلف.

نمونه	(۱۰۰)		(۰۰۲)		(۱۰۱)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
۵۰۰ °C	۳/۲۴۱۰	۵/۶۳۶۸	۲/۹۸۹۹	۵/۲۰۰۲	۲/۸۶۴۶	۴/۹۸۲۲
۴۵۰ °C	۳/۲۳۸۶	۵/۶۸۲۷	۲/۹۷۳۴	۵/۱۷۱۵	۲/۹۰۳۹	۵/۰۵۰۷

^۱ JCPDS

جدول ۵-۱۳: ثابت‌های شبکه ساختار بلوری صفحات CdO محاسبه شده در راستاهای مختلف

نمونه	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)
	a (Å)	a (Å)	a (Å)
۵۰۰ °C	۴/۵۴۷۹	۴/۶۹۳۶	۴/۷۰۱۸
۴۵۰ °C	۴/۶۹۹۷	۴/۶۹۴۸	۴/۶۸۲۲

جدول ۵-۱۴: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۰) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2θ°)	2θ(°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
۵۰۰ °C	۰/۱۴۵۶	۳۱/۷۲۲۴	۲/۸۲۰۸	۲/۸۱۵	۰/۲۰۲۴
۴۵۰ °C	۰/۱۴۵۶	۳۱/۷۴۶۷	۲/۸۱۸۷	۲/۸۱۵	۰/۱۲۷۸

جدول ۵-۱۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2θ°)	2θ(°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
۵۰۰ °C	۰/۱۴۵۶	۳۲/۹۳۴۶	۲/۶۲۵۸	۲/۷۱۳	۳/۲۱۴۲
۴۵۰ °C	۰/۲۵۴۹	۳۳/۰۱۲۴	۲/۷۱۳۵	۲/۷۱۳	۰/۰۱۴۸

جدول ۵-۱۶: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۰۰۲) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2θ°)	2θ(°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
۵۰۰ °C	۰/۱۰۹۲	۳۴/۴۶۵۹	۲/۶۰۲۳	۲/۶۴۴	۱/۵۷۷۲
۴۵۰ °C	۰/۱۴۵۶	۳۴/۶۶۳۵	۲/۵۸۷۹	۲/۶۴۴	۱۲/۴۵۸۳

جدول ۵-۱۷: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۱) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
$500^\circ C$	۰/۱۸۲۰	۳۶/۰۲۴۸	۲/۴۷۰	۲/۴۹۳۲	۰/۹۳۵۲
$450^\circ C$	۰/۲۵۴۹	۳۵/۵۲۰۱	۲/۴۷۰	۲/۵۲۷۵	۲/۳۲۳۸

جدول ۵-۱۸: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
$500^\circ C$	۰/۱۸۲۰	۳۸/۳۵۵۶	۲/۳۴۷	۲/۳۴۶۹	۰/۰۰۴۲
$450^\circ C$	۰/۱۰۹۲	۳۸/۳۴۵۵	۲/۳۴۷	۲/۳۴۷۵	۰/۰۱۷

جدول ۵-۱۹: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) اکسید کادمیوم روی

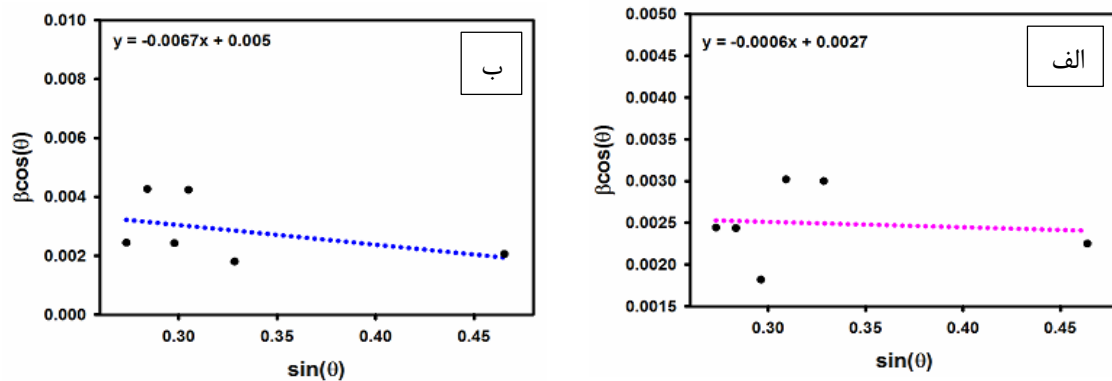
نمونه	FWHM($2\theta^\circ$)	$2\theta^\circ$	$d(A^\circ)$		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
$500^\circ C$	۰/۱۴۵۶	۵۵/۲۵۹۶	۱/۶۶۰	۱/۶۶۲۴	۰/۱۳۸۶
$450^\circ C$	۰/۱۳۳۲	۵۵/۴۶۱۶	۱/۶۶۰	۱/۶۵۵۵	۰/۲۷۱۱

بیشترین درصد خطای محاسبه شده حدود ۱۲/۵٪ می‌باشد که مربوط به فاصله بین صفحات (۰۰۲)

نمونه بازپخت شده در دمای $450^\circ C$ می‌باشد.

در ادامه بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، کرنش شبکه (ϵ) و اندازه بلورک‌ها (D) از رابطه ویلیامسون-هال رابطه (۲-۳) و تراکم در رفتگی‌ها (δ) از رابطه (۳-۳) محاسبه شدند. نمودارهای مربوطه در شکل ۵-۱۷ نشان داده شده است. با استفاده از شیب خط و عکس عرض از مبدأ پارامترهای فوق

الذکر محاسبه شده و در جدول ۵-۲۰ گزارش شده است. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای بازپخت اندازه بلورک‌ها حدود ۴۶٪ افزایش و کرنش حدود ۹۱٪ و تراکم دررفتگی‌ها حدود ۷۷٪ کاهش می‌یابد [۴۴].

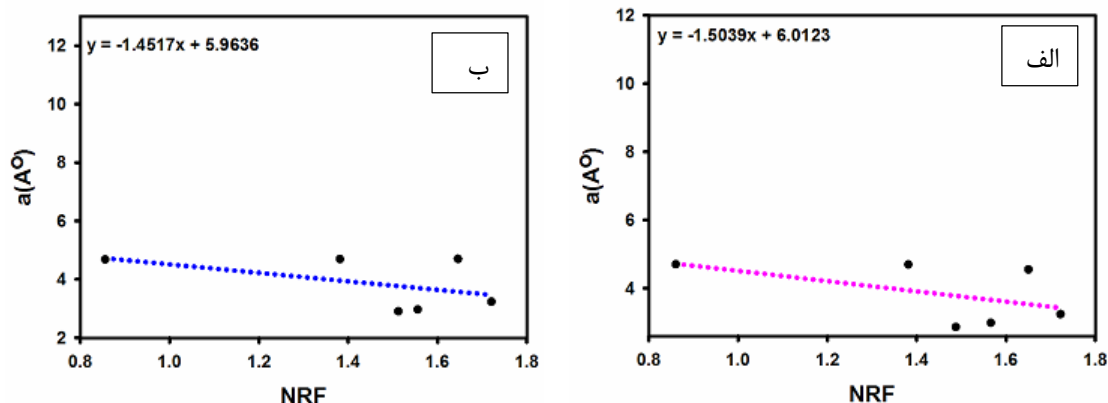


شکل ۵-۱۷: نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ (الف) 500°C (ب) 450°C

جدول ۵-۲۰: نتایج حاصل از برازش داده‌ها با رابطه ویلیامسون هال: اندازه بلورک، تراکم، کرنش و میانگین ثابت شبکه

دمای بازپخت	اندازه بلورک $D(\text{nm})$	تراکم دررفتگی δ	$\varepsilon \times 10^{-3}$ کرنش	$a(^\circ\text{A})$ ثابت شبکه واقعی
500°C	۵۱/۳۳	۰/۰۰۰۳	-۰/۳	۶/۰۱۲۳
450°C	۲۷/۷۲	۰/۰۰۱۳	-۳/۳۵	۵/۹۶۳۶

شکل ۵-۱۸ نمودارهای ثابت شبکه بر حسب تابع نیلسون-ریلی (۳-۷) را نشان می‌دهد. مقادیر ثابت شبکه‌ی واقعی نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ در جدول ۵-۲۰ آمده است. همانطور که از مقادیر جداول مشاهده می‌شود، ثابت شبکه با افزایش دمای بازپخت افزایش پیدا کرده است.

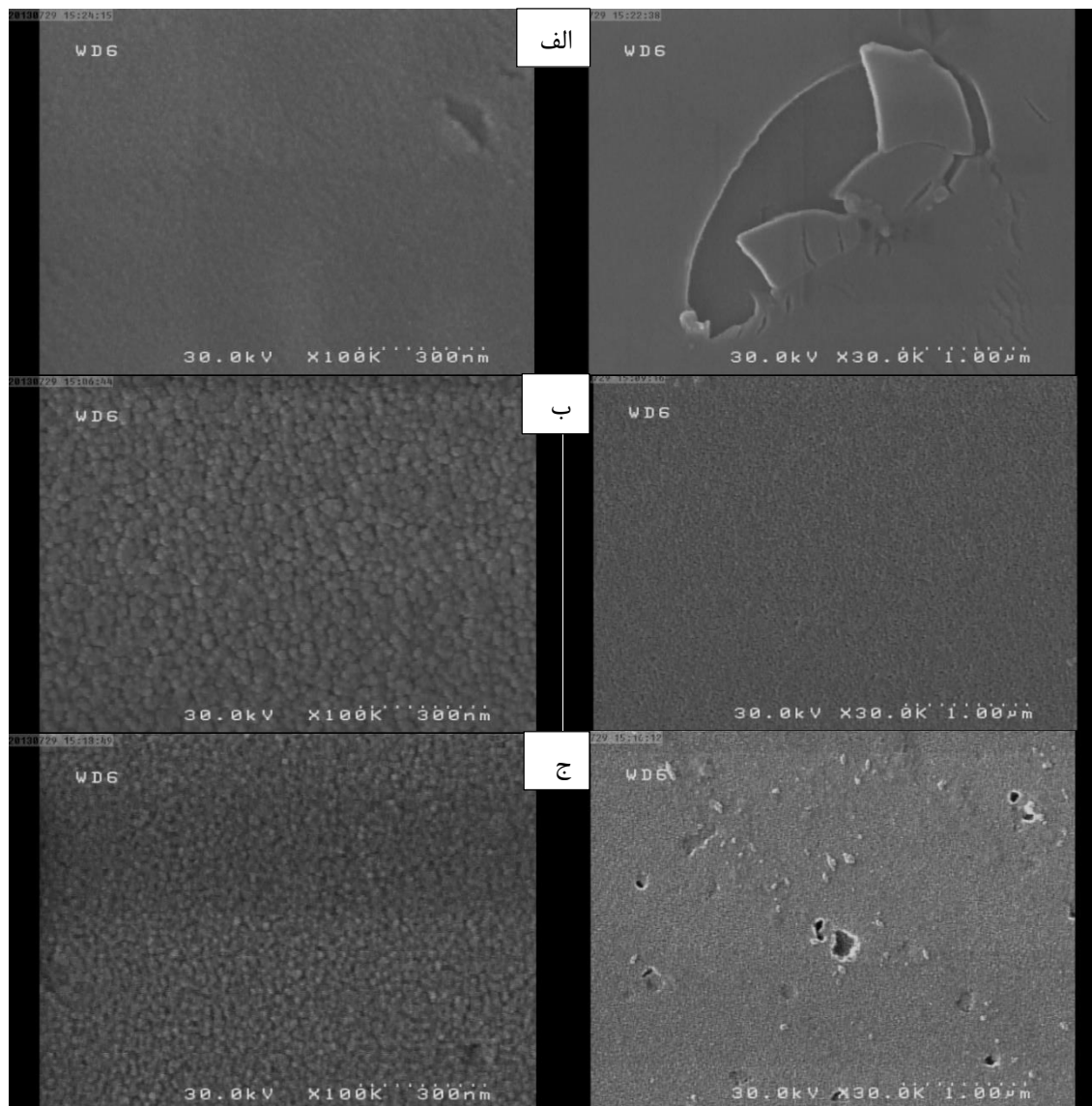


شکل ۵-۱۸: نمودار نیلسون ریلی مربوط به نمونه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$ با بازپخت الف) $500^\circ C$ (ب) $450^\circ C$

ب. بررسی مورفولوژی سطح

بررسی تصاویر SEM در مقیاس 300 nm (شکل ۵-۱۹) نشان می‌دهد که الگوی ساختاری نمونه‌های بدون بازپخت از سطحی کاملاً همگن و یکنواخت تشکیل شده که تقریباً دانه‌ها بطور کامل شکل نگرفته است، در واقع این نمونه آمورف است که با تصاویر به دست آمده از XRD در توافق است. اما همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های بازپخت شده دارای سطحی متشکل از اندازه دانه‌های کروی با ابعاد تقریباً یکسان و سطحی کاملاً همگن می‌باشند. ابعاد دانه‌ها و چینش آن‌ها با تغییر دمای بازپخت تغییر می‌کنند. با افزایش دمای بازپخت ابعاد دانه‌ها کوچکتر و سطح یکنواخت تر شده است. ابعاد متوسط دانه‌ها برای نمونه‌های بازپخت شده حدود 45 nm می‌باشد که در توافق با اندازه بدست آمده توسط رابطه ویلیامسون-هال (۲-۳) می‌باشد. مقایسه تصاویر SEM ثبت شده در مقیاس $1\text{ }\mu\text{m}$ نشان می‌دهد که الگوی ساختاری نمونه بدون بازپخت کاملاً با نمونه‌های بازپخت شده متفاوت است. نمونه بازپخت شده در دمای $450^\circ C$ دارای اندازه بلورکهای کروی یکسان با سطحی کاملاً همگن و یکنواخت می‌باشد اما در نمونه بازپخت شده در دمای $500^\circ C$ سطح بطور کامل همگن و یکنواخت نیست همانطور که مشاهده می‌شود حفره‌هایی بر روی سطح ایجاد شده است و علاوه بر این برخی از نقاط دانه‌های کروی به صورت کلوخه‌ای ظاهر شده است. نتایج این بررسی در توافق با تصاویر XRD و همچنین

طیف تراگسیل نمونه‌ها می‌باشد.

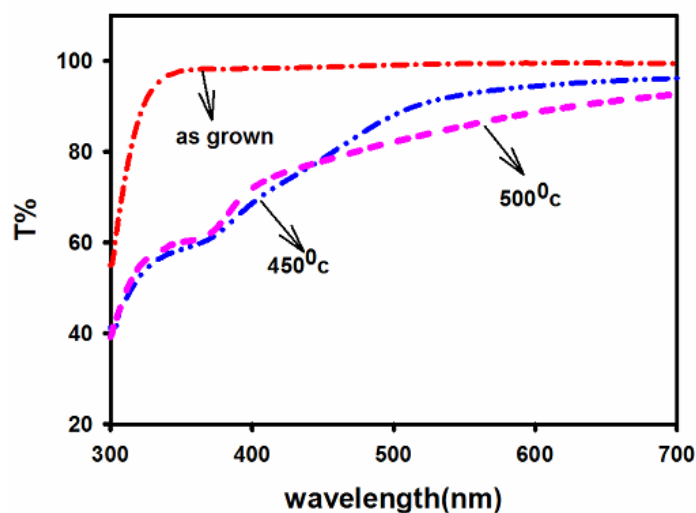


شکل ۵-۱۹: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت 450°C (ج) 500°C

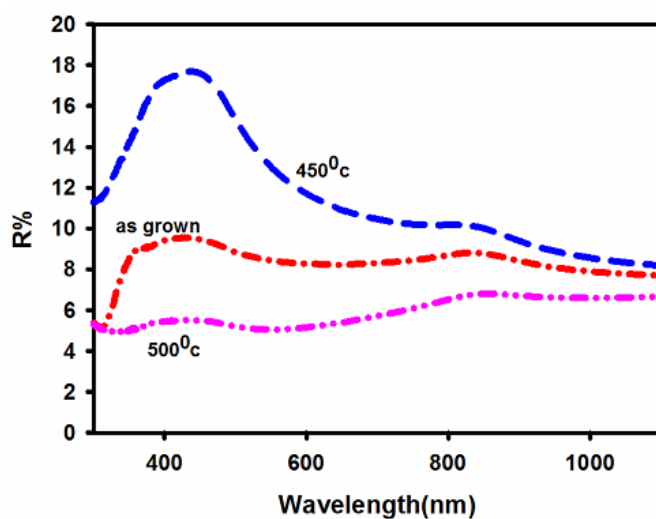
۵-۴-۲ خواص اپتیکی

الف. عبور و بازتاب اپتیکی

طیف تراگسیل اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 450°C و 500°C سنتز شده به روش سل-ژل چرخشی در شکل ۵-۲۰ نشان داده شده است. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها طیف تراگسیل آنها در بازه طول موجی $300\text{--}800\text{nm}$ ثبت شدند. همانطور که در این شکل دیده می‌شود افزایش دمای بازپخت باعث کاهش شفافیت نمونه‌ها می‌گردد، به طوری که در ناحیه طول موجی $500\text{--}800\text{nm}$ نانومتر برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C به ترتیب 90% و 85% می‌باشند. همانطور که در شکل ۵-۲۰ دیده می‌شود با تغییر دمای بازپخت شفافیت نمونه‌ها در ناحیه طول موجی $400\text{--}1100\text{nm}$ بین حدود 60% تا 90% تغییر می‌کند. مقایسه طیف‌های عبور نشان می‌دهد که عملیات بازپخت باعث کاهش درصد عبور از نمونه‌ها می‌گردد. کاهش شفافیت ممکن است به دلیل کدر شدن لایه‌ها و یا افزایش مراکز پراکننده در اثر عملیات بازپخت باشد. همچنین با تغییر دما لبه جذب در نمونه‌های بازپخت شده با افزایش طول موج به آرامی تغییر می‌کند که این می‌تواند به دلیل تأثیر گذارهای مستقیم و غیرمستقیم در فرآیند جذب باشد. همانطور که اندازه‌گیری‌های XRD نشان دادند افزایش دمای بازپخت باعث بهبود کیفیت ساختاری نمونه‌ها گردید که این مسئله می‌تواند با چگال‌تر شدن لایه‌ها همراه باشد. این مسئله نیز احتمالاً می‌تواند از عوامل دیگر کاهش درصد عبور از لایه‌ها با انجام عملیات بازپخت باشد. که طیف بازتاب این لایه‌ها در شکل ۵-۲۱ نشان داده شده است.



شکل ۵-۲۰: طیف تراگسیل بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای متفاوت لایه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$



شکل ۵-۲۱: طیف بازتاب بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C

ب. گاف نواری لایه‌ها

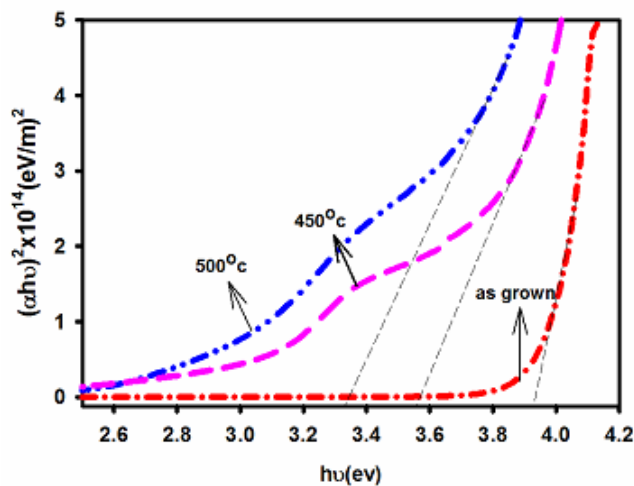
با استفاده از داده‌های طیف تراگسیل و رابطه لامبرت (۳-۸) ضریب جذب لایه‌ها محاسبه شدند و از آنجا با استفاده از رابطه (۳-۱۵) مقادیر گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌ها (شکل ۵-۲۲ و شکل ۵-۲۳) به دست آمدند. مقادیر گاف‌های نواری به دست آمده در جدول ۵-۲۱ گزارش شده است.

این نتایج نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت گاف نواری مستقیم حدود 24meV و گاف نواری غیرمستقیم 44meV کاهش یافته است [۴۴]. این نتیجه را می‌توان به نقص حرارتی ناشی از افزایش دما نسبت داد. نتایج به دست آمده در توافق با نتایج گروه یه و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی می‌باشد [۵۹,۴۴].

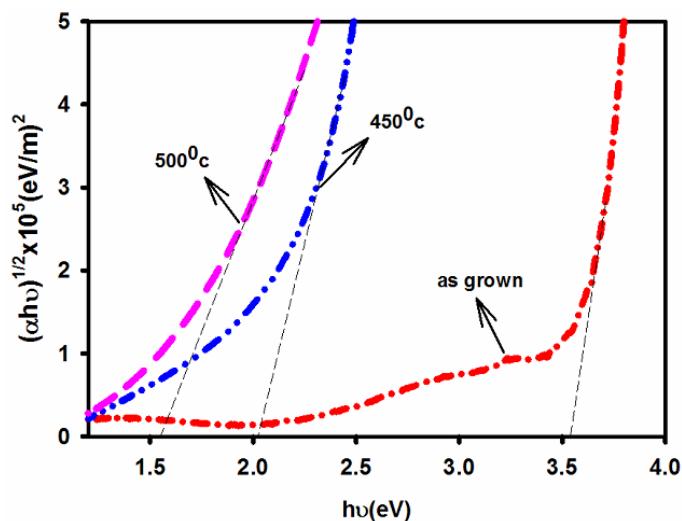
ضخامت لایه‌ها توسط نرم افزار پوما محاسبه شده است هرچه ضخامت بیشتر عبور کمتر و بالعکس با کاهش ضخامت لایه شفاف تر و عبور بیشتر که این نتایج در توافق با طیف عبور نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۵-۲۱: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم

تغییر دمای بازپخت (°C)	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)	ضخامت (nm)
۵۰۰	۳/۳۲	۱/۵۶	۱۹۰
۴۵۰	۳/۵۶	۲/۰۲	۱۶۵
بدون بازپخت	۳/۹۲	۳/۵۳	۱۵۰



شکل ۵-۲۲: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C



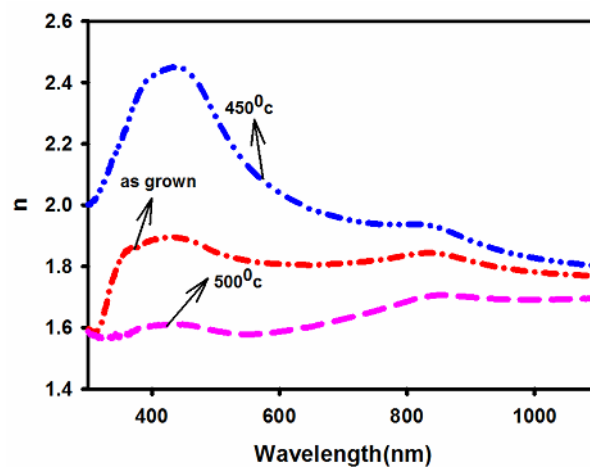
شکل ۵-۲۳: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C

ج. ثابت‌های اپتیکی

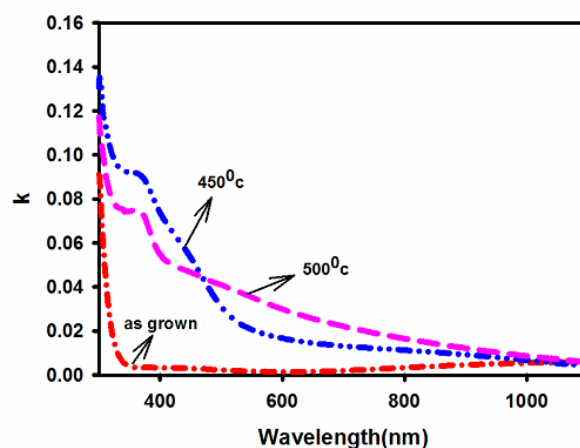
با استفاده از داده‌های طیف عبور و روابط $(3-10)$ ، $(3-11)$ و $(3-12)$ ضرایب خاموشی و شکست و ثابت دی الکتریک لایه‌ها محاسبه شدند. نمودار ضریب شکست (نمودار پاشندگی) بدست آمده برای لایه‌ها در شکل ۵-۲۴ نشان داده شده است. نمودارهای ضریب شکست نمونه‌ها نشان می‌دهند که تغییرات مقادیر ضریب شکست برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 450°C در

نزدیکی لبه جذب شدیدتر از سایر نواحی است. در نمونه بدون بازپخت مقدار ضریب شکست در طول موج ۳۰۰ nm از حدود ۱/۶ شروع و در طول موج حدود ۴۰۰ nm به مقدار ۱/۹ افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر طول موج مقدار ضریب شکست این نمونه تا حدود ۱/۸ کاهش و سپس با افزایش بیشتر طول موج تقریباً در همین مقدار ثابت می‌ماند. برای نمونه بازپخت شده در دمای 450°C تغییرات ضریب شکست در محدوده طول موجی بررسی شده شدیدتر است. مقدار ضریب شکست برای این نمونه از حدود ۲ شروع شده تا مقدار حدود ۲/۴ در طول موج ۴۰۰ nm افزایش می‌یابد و سپس مجدداً با افزایش طول موج به مقدار حدود ۱/۹ کاهش می‌یابد. برای نمونه بازپخت شده در دمای 500°C میزان تغییرات ضریب شکست در محدوده طول موجی اندازه‌گیری شده ملایم‌تر است برای این نمونه مقدار ضریب شکست از ۱/۶ شروع شده و سپس به طور آرام به مقدار ثابت ۱/۷ افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش دمای بازپخت شاهد کاهش ضریب شکست نمونه‌ها می‌باشیم. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای 450°C دارای ضریب شکست بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها بوده و بنابراین از سایر نمونه‌ها چگال‌تر است. نمودار ضریب خاموشی نمونه‌ها در شکل ۵-۲۵ نشان داده شده است. بررسی رفتار ضریب خاموشی نمونه‌ها نشان می‌دهد که این کمیت در محدوده طول موجی نزدیک به لبه جذب نمونه‌ها با تغییرات سریعی همراه می‌باشد. در سایر نواحی طول موجی جایی که فرآیند جذب در نمونه‌ها ضعیف است تغییرات ضریب خاموشی کم و مقدار آن نیز بسیار کوچک است. البته ضریب جذب نمونه‌های بازپخت شده رفتاری مشابه داشته و مقدار ضریب جذب آن‌ها از نمونه بدون بازپخت بزرگتر است و چون ضریب خاموشی یک ماده میزان جذب موج الکترومغناطیسی فرودی بر آن را مشخص می‌کند بنابراین مقایسه نمودارهای ضریب خاموشی نشان می‌دهد که میزان جذب در نمونه‌های بازپخت شده از نمونه بدون بازپخت بیشتر است. چون ضریب خاموشی با میرایی دامنه نوسان و میزان الکتریکی موج فرودی وابسته است بنابراین با افزایش طول موج مقدار آن کاهش می‌یابد. نمودارهای ضرائب دی الکتریک حقیقی و موهومی لایه‌ها که به ترتیب معرف میزان پاشندگی و تلف موج الکترومغناطیسی در آن‌ها است در شکل ۵-۲۶ و شکل ۵-۲۷ نشان داده شده است. همانطور که در

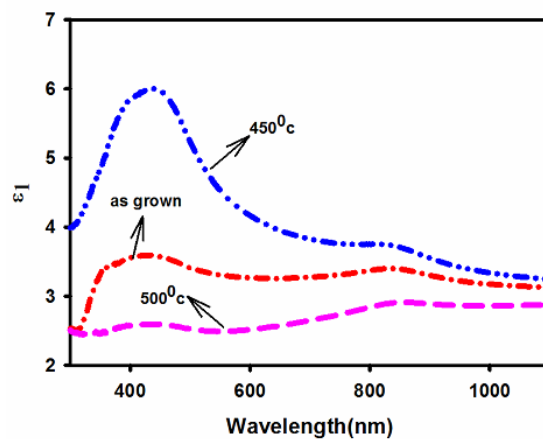
این شکل‌ها دیده می‌شود مقادیر ثابت دی الکتریک حقیقی و موهومی به ترتیب از حدود ۲/۵ تا ۶ و از حدود صفر تا ۰/۵ تغییر می‌کند. تغییرات ضریب دی الکتریک حقیقی و موهومی در محدوده طول موجی نزدیک به لبه جذب از سایر نواحی بیشتر است. مقایسه مقادیر ثابت دی الکتریک حقیقی نمونه‌ها نشان می‌دهد که پاشندگی با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. همچنین مقادیر ثابت دی الکتریک موهومی نشان می‌دهد که میزان اتلاف نیز در نمونه‌های بازپخت شده نسبت به نمونه بدون بازپخت بیشتر از میزان کلی اتلاف در نمونه بازپخت شده در دمای 450°C در محدوده طول موجی بررسی شده اندکی از نمونه بازپخت شده در دمای 500°C بیشتر است.



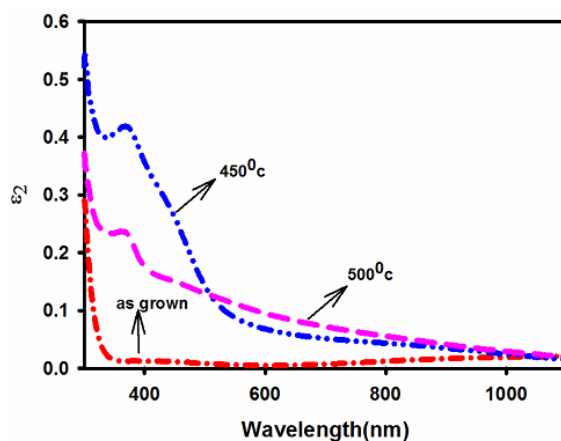
شکل ۵-۲۴: نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C



شکل ۵-۲۵: نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C



شکل ۵-۲۶: نمودار تغییرات قسمت حقیقی ضرایب دی الکتریک بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰°C و ۵۰۰°C



شکل ۵-۲۷: نمودار تغییرات قسمت موهومی ضرایب دی الکتریک بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰°C و ۵۰۰°C

۵-۵ بررسی تأثیر غلظت کادمیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های

نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل چرخشی بر روی زیرلایه

سیلیکون

در این بخش به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ با غلظت‌های

مختلف کادمیوم ($x=0.25, 0.5, 0.75$) رشد داده شده به روش سل-ژل چرخشی با سرعت ۳۵۰۰ rpm

بر روی زیرلایه سیلیکونی که در دمای ۲۵۰°C خشک‌سازی و در دمای ۵۰۰°C بازپخت شده‌اند

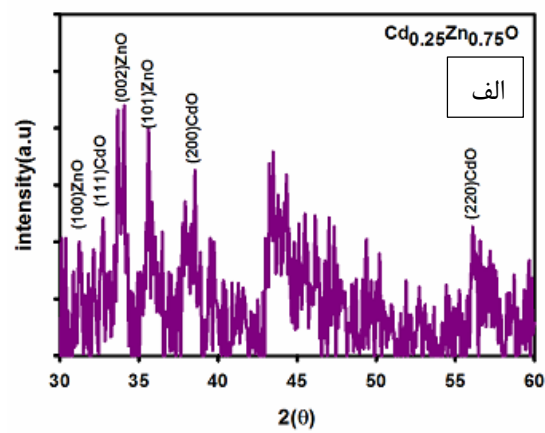
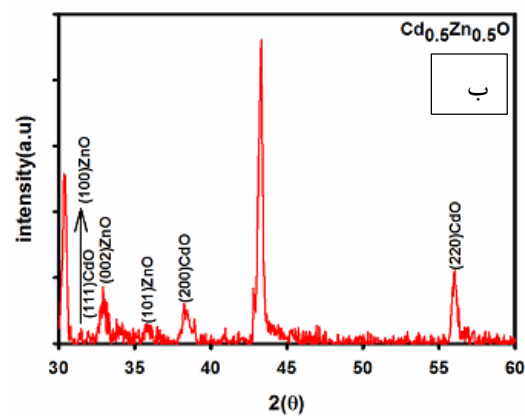
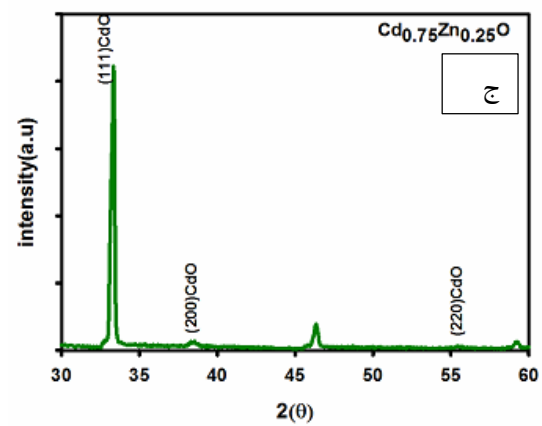
پردازته شده است.

۵-۵-۱ خواص ساختاری

الف. پراش پرتو x

در بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها طیف پراش پرتو x آن‌ها در بازه زاویه‌ای $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ اندازه‌گیری شدند. نتایج این بررسی در شکل ۵-۲۸ آمده است. طیف‌های XRD نمونه‌های شامل ۲۵٪، ۵۰٪ کادمیوم نشانگر تشکیل لایه‌های چند بلوری اکسید کادمیوم روی با ترکیبی از ساختارهای شش گوشه و مکعبی است، که دارای شش قله‌ی مشخصه (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه ZnO و (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی CdO می‌باشد. در طیف XRD نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم به دلیل افزایش قابل توجه قله‌های پراش از صفحات بلوری مربوط به تشکیل ساختار بلوری ZnO دیده نمی‌شود و فقط شاهد حضور قله‌های مربوط به پراش از صفحات ساختار مکعبی که شدت قله‌های آن نیز تغییر کرده است. این نتایج با گزارش گروه آمانپال سینگ و همکارانش در توافق است [۶۶]. با استفاده از داده‌های طیف‌های XRD و مجموعه روابط (۴-۳)، (۵-۳) و (۶-۳) و (۱-۳) ثابت‌های شبکه و فاصله بین صفحات ساختار بلوری CdZnO محاسبه شدند که نتیجه آن نیز در جدول ۵-۲۲ و جدول ۵-۲۳ گزارش شده است.

مقادیر ثابت‌های شبکه با نتایج گزارش شده توسط گروه آمریتپال سینگ و همکارانش و دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۷۲، ۶۰]. اختلاف بین مقادیر d استاندارد ممکن است ناشی از تشکیل نقص‌هایی باشد که در طی فرآیند انباشت تولید شده‌اند. بیشترین خطای گزارش شده حدود ۲/۳٪ می‌باشد که مربوط به فاصله بین صفحات (۱۱۱) لایه $Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$ می‌باشد. ثابت شبکه در هر راستا با افزایش غلظت کاهش پیدا کرده است که با نتایج دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۷۱].



شکل ۵-۲۸: طیف‌های پراش پرتو x از لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکونی با غلظت‌های متفاوت (الف) ۰/۲۵ (ب) ۰/۵ (ج) ۰/۷۵

جدول ۵-۲۲: ثابت‌های شبکه مربوط به پراش از صفحات ساختار شش گوشه ZnO

تغییر نسبت کادمیوم	(۱۰۰)		(۰۰۲)		(۱۰۱)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	----	----	-----	----	----	----
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۳/۲۱۸۷	۵/۶۰۲۶	۴/۹۹۴۹	۵/۲۱۳۲	۲/۸۵۸۰	۴/۹۷۴۸
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۳/۲۹۳۹	۵/۷۲۸۸	۳/۰۳۶۲	۵/۰۳۷۱	۲/۸۹۶۱	۵/۰۳۷۱

جدول ۵-۲۳: ثابت‌های شبکه مربوط به پراش از صفحات ساختار مکعبی CdO

نمونه	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)
	a (Å)	a (Å)	a (Å)
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	۴/۵۹۴۹	۴/۶۳۱۲	۴/۶۵۴۷
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۴/۷۱۵۲	۴/۷	۴/۶۴۶۵
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۴/۶۹۶۴	۴/۷۸۲۶	۴/۶۶۲۰

جدول ۵-۲۴: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۰) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2θ°)	2θ(°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(\text{Å})}{d_{\text{standard}}} \times 100$
			استاندارد [۴۶]	محاسبه شده در این کار	
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	----	----	----	----	----
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۰/۱۰۹۲	۳۱/۹۲۱۰	۲/۸۱۵	۲/۸۰۱۳	۰/۴۸۶۶
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۰/۳۲۷۷	۳۱/۱۹۹۴	۲/۸۱۵	۲/۸۶۶۸	۱/۸۴۰۱

جدول ۵-۲۵: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ ($^{\circ}$)	d(A $^{\circ}$)		$\frac{\Delta d(A^{\circ})}{d_{standard}} \times 100$
			استاندارد [۴۶]	محاسبه شده در این کار	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	۰/۱۴۵۶	۳۳/۱۵۳	۲/۷۱۳	۲/۶۵۲۹	۲/۲۱۵۲
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۵۰۹۷	۳۲/۸۷۳۰	۲/۷۱۳	۲/۷۲۲۴	۰/۳۴۲۷
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۳۲۷۷	۳۳/۰۳۶۴	۲/۷۱۳	۲/۷۱۱۵	۰/۰۵۵۲

جدول ۵-۲۶: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۰۰۲) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ ($^{\circ}$)	d(A $^{\circ}$)		$\frac{\Delta d(A^{\circ})}{d_{standard}} \times 100$
			استاندارد [۴۶]	محاسبه شده در این کار	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	----	----	----	----	-----
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۱۰۹۲	۳۴/۳۷۷۰	۲/۶۴۴	۲/۶۰۶۶	۱/۴۱۴۵
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۴۳۶۹	۳۳/۹۲۴۷	۲/۶۴۴	۲/۶۴۲۵	۰/۰۵۶۷

جدول ۵-۲۷: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۱۰۱) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ ($^{\circ}$)	d(A $^{\circ}$)		$\frac{\Delta d(A^{\circ})}{d_{standard}} \times 100$
			استاندارد [۴۶]	محاسبه شده در این کار	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	----	----	----	----	-----
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۱۴۵۶	۳۶/۰۸۰۰	۲/۴۷۰	۲/۴۸۷۴	۱/۳۳۷۸
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۲۹۱۳	۳۵/۶۱۸۸	۲/۴۷۰	۲/۵۲۰۶	۲/۰۴۸۵

جدول ۵-۲۸: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) اکسید کادمیوم روی

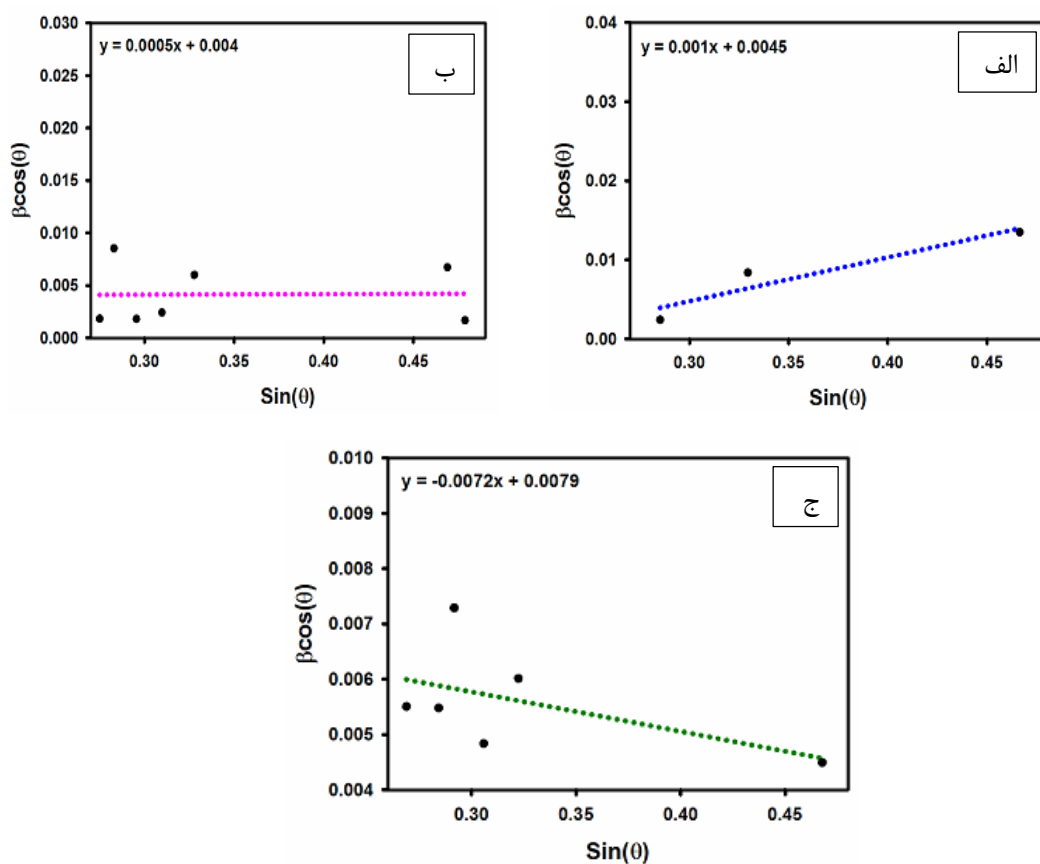
نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(A°)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	۰/۵۰۹۷	۳۸/۸۵۹۹	۲/۳۴۷	۲/۳۱۵۶	۱/۳۳۷۸
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۳۶۴۱	۳۸/۲۶۸۰	۲/۳۴۷	۲/۳۵	۰/۱۲۷۸
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۳۶۴۱	۳۷/۶۱۴۸	۲/۳۴۷	۲/۳۹۱۳	۱/۸۸۷۵

جدول ۵-۲۹: پارامترهای بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) اکسید کادمیوم روی

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(A°)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
Cd _{0.75} Zn _{0.25} O	۰/۲۹۱۳	۵۵/۸۱۶۴	۱/۶۶۰	۱/۶۴۵۷	۰/۸۶۱۴
Cd _{0.5} Zn _{0.5} O	۰/۴۳۶۹	۵۵/۹۲۴۰	۱/۶۶۰	۱/۶۴۲۸	۱/۰۳۶۱
Cd _{0.25} Zn _{0.75} O	۰/۲۹۱۳	۵۵/۷۷۱۸	۱/۶۶۰	۱/۶۴۸۳	۰/۷۰۴۸

در بررسی ساختار بلوری لایه‌ها مقادیر کرنش، تراکم در رفتگی‌ها و اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۳) محاسبه و نتایج آن در جدول ۵-۳۰ گزارش شده است. نمودارهای مربوط به رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های با غلظت‌های مختلف کادمیوم در شکل ۵-۲۹ نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که بطور کلی با انجام عملیات بازپخت اندازه متوسط بلورک‌ها حدود ۸۵٪ افزایش یافته است. البته افزایش اندازه متوسط بلورک‌ها برای نمونه شامل ۵۰٪ کادمیوم ۱۰۰٪ و برای نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم حدود ۷۵٪ می‌باشد. تراکم دررفتگی‌ها نیز به طور کلی با افزایش درصد کادمیوم کاهش می‌یابد. میزان کاهش تراکم دررفتگی برای نمونه شامل ۵۰٪ و ۷۵٪ کادمیوم به ترتیب ۷۵٪ و ۶۸٪ می‌باشد. کرنش شبکه بلوری نمونه‌های بازپخت شده در مقایسه با نمونه بدون بازپخت از حالت فشاری به حالت کششی تغییر می‌کند. همچنین میانگین میزان

کرنش در نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم از سایر نمونه‌ها بیشتر است.

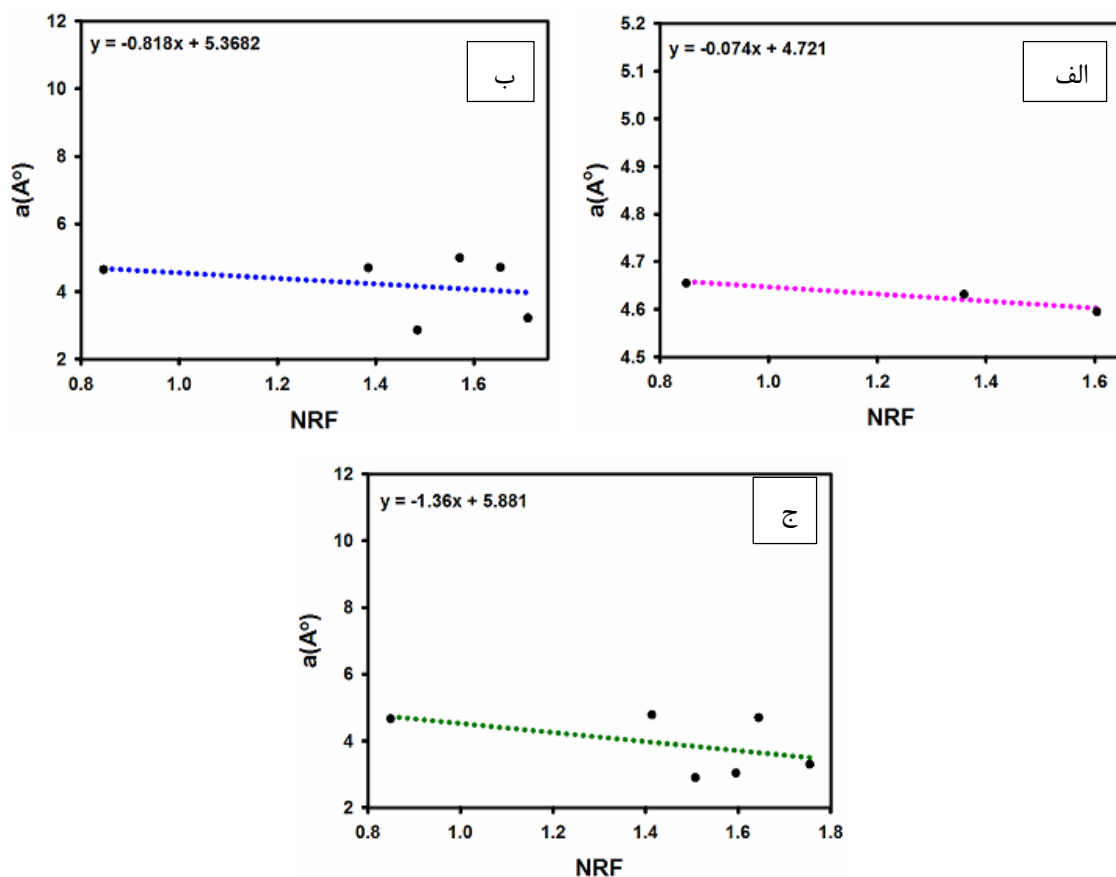


شکل ۵-۲۹: نمودار ویلیامسون- هال مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (الف) $x=0.75$ (ب) $x=0.5$ (ج) $x=0.25$

جدول ۵-۳۰: نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک، تراکم، کرنش و میانگین ثابت شبکه برای لایه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

نمونه	اندازه متوسط بلورک $D(\text{nm})$	تراکم δ	$\varepsilon \times 10^{-3}$ کرنش	$a(\text{\AA})$ ثابت شبکه
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	۳۰/۸	۰/۰۰۱۰	۹	۴/۷۲۱
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۳۴/۶۵	۰/۰۰۰۸	۰/۲۵	۵/۳۶۸۲
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۱۷/۵۴	۰/۰۰۳۲	-۳/۶	۵/۸۸۱

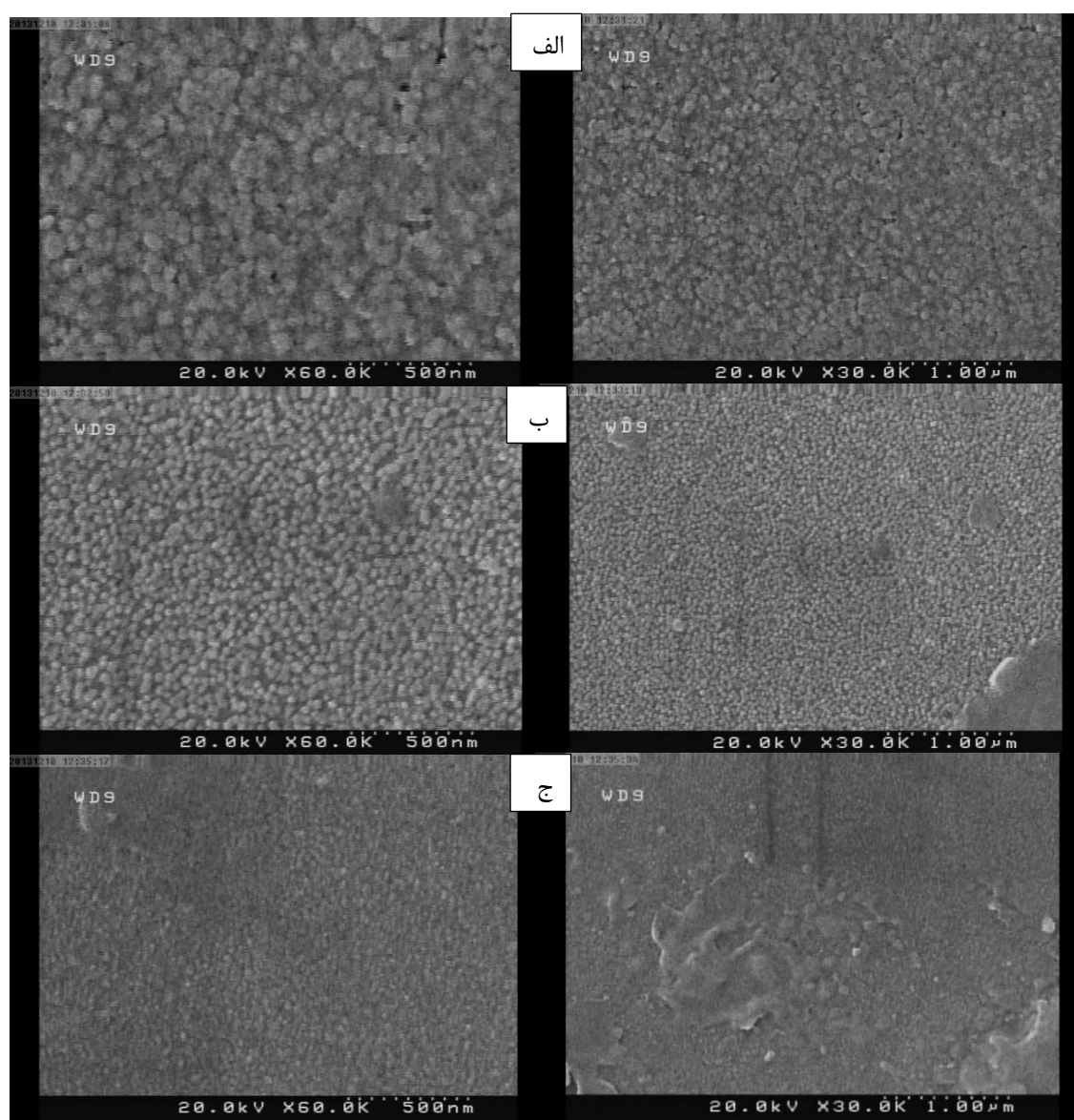
برای محاسبه ثابت شبکه میانگین نمونه‌ها از تابع نیلسون-ریلی رابطه (۷-۳) استفاده شد (شکل ۳۰-۵) مقادیر ثابت‌های شبکه میانگین نمونه‌ها در جدول ۵-۳۰ گزارش شده است. مقایسه مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد که مقدار میانگین ثابت شبکه لایه‌های CdZnO با افزایش غلظت کادمیوم کاهش می‌یابد.



شکل ۳۰-۵: نمودار نیلسون ریلی مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (الف) $x=0.75$ (ب) $x=0.5$ (ج) $x=0.25$

ب. بررسی مورفولوژی سطح

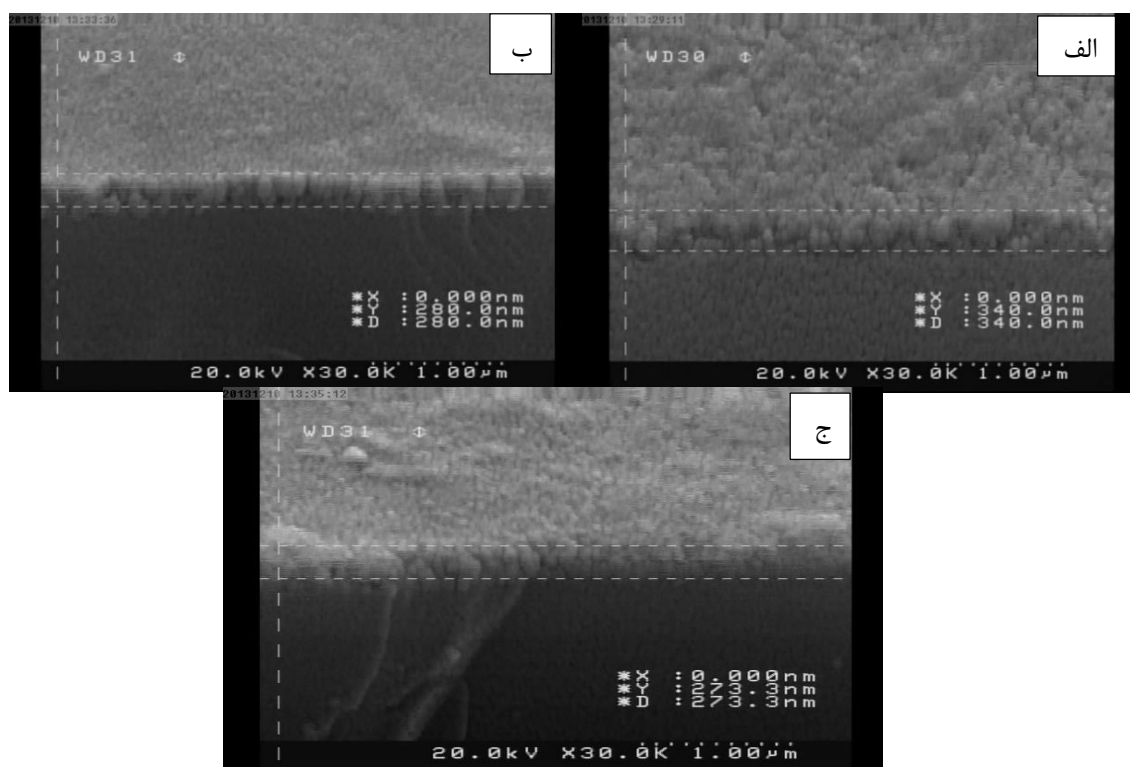
تعدادی از تصاویر SEM نوعی ثبت شده برای نمونه‌های مورد مطالعه که توپوگرافی و مورفولوژی سطوح نمونه‌ها را می‌تواند نشان دهد در شکل ۵-۳۱ نشان داده شده است. بررسی تصاویر نشان می‌دهد که سطح زیرلایه سیلیکونی در هر سه نمونه به طور نسبتاً یکنواختی با لایه CdZnO پوشیده شده است و اندازه دانه‌ها با افزایش درصد کادمیوم افزایش یافته است. با افزایش مقدار کادمیوم از ۲۵٪ به ۵۰٪ قطر دانه‌ها بزرگتر و سطح لایه یکنواخت‌تر شده است در صورتیکه با افزایش بیشتر کادمیوم تا ۷۵٪ دانه‌ها بزرگتر و یکنواختی سطح کاهش یافته است.



شکل ۵-۳۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (الف) $x=0.75$ (ب) $x=0.5$ (ج) $x=0.25$

بررسی دقیق تصاویر SEM ثبت شده از نمونه‌های شامل کادمیوم بیشتر نشان می‌دهد که هر دانه از چند بلورک با ابعاد تقریبی ۳۰ nm برای لایه شامل ۵۰٪ کادمیوم و ۲۵ nm برای لایه شامل ۷۵٪ تشکیل شده است. این نتایج با مقادیر به دست آمده از اندازه‌گیری‌های XRD (جدول ۵-۳۰) در توافق است.

تصاویر SEM مقطع تعدادی از لایه‌ها اندازه‌گیری شدند. این تصاویر ثبت شده در شکل ۵-۳۲ نشان داده شده است. این اندازه‌گیری نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌های شامل ۲۵٪، ۵۰٪، ۷۵٪ کادمیوم به ترتیب حدود ۲۷۰ nm، ۲۸۰ nm، ۳۴۰ nm است. بنابراین به نظر می‌رسد با افزایش درصد کادمیوم (با فرض یکسان بودن همه شرایط سنتز و دفعات لایه نشانی) ضخامت لایه‌ها حدود ۲۵٪ افزایش یافته است. مقادیر ضخامت لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ در جدول ۵-۳۱ نیز گزارش شده است.



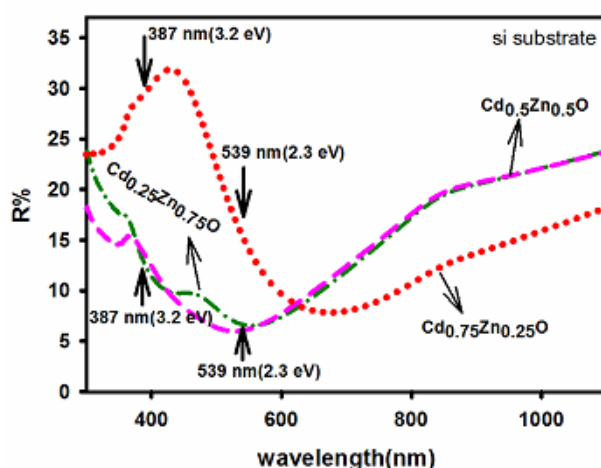
شکل ۵-۳۲: تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع و ضخامت نمونه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$

(الف) $x=0.75$ (ب) $x=0.5$ (ج) $x=0.25$

۲-۵-۵ خواص اپتیکی

الف. بازتاب اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها طیف‌های بازتاب آن‌ها اندازه‌گیری شدند. در شکل ۳۳-۵ طیف بازتاب لایه‌ها را برحسب تابعی از طول موج نور تابشی در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm نشان داده شده است. چون زیرلایه‌های سیلیکونی مات بودند لذا امکان اندازه‌گیری طیف عبور برای لایه‌های سنتز شده روی زیرلایه سیلیکونی وجود نداشت. همانطور که در شکل ۳۳-۵

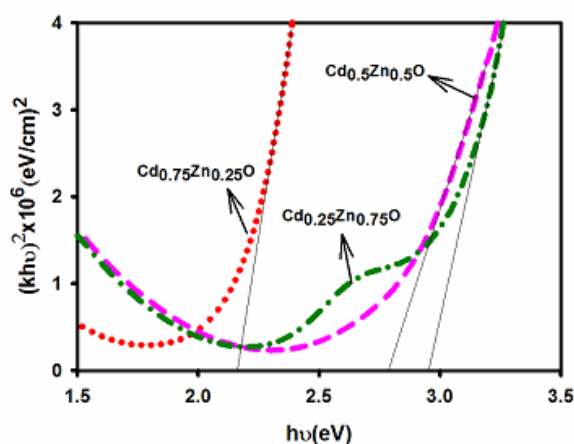


شکل ۳۳-۵: طیف بازتاب لایه‌های $Cd_xZn_{1-x}O$ با درصدهای کادمیوم متفاوت

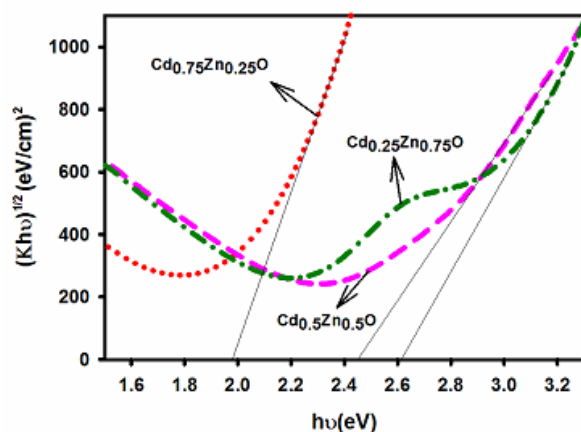
مشاهده می‌شود برای نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰-۴۵۰ nm بازتاب از حدود ۲۴٪ تا ۳۳٪ افزایش و سپس در بازه‌ی طول موجی ۴۵۰-۷۰۰ nm مجدداً تا حدود ۸٪ تا ۱۵٪ کاهش و در بازه طول موجی ۷۰۰-۱۱۰۰ nm نیز تا ۱۹٪ افزایش می‌یابد. رفتار طیف بازتاب برای نمونه‌های شامل ۵۰٪ و ۲۵٪ کادمیوم تقریباً مشابه است. میزان بازتاب با افزایش طول موج در محدوده طول موجی ۳۰۰-۵۸۰ nm از حدود ۲۴٪ تا ۶٪ کاهش و سپس با افزایش طول موج از ۵۸۰-۱۱۰۰ nm تا حدود ۲۴٪ افزایش می‌یابد. به طور کلی می‌توان گفت برای لایه‌های شامل ۵۰٪ و ۲۵٪ کادمیوم میزان بازتاب در محدوده طول موجی ۳۰۰-۶۰۰ nm که نزدیک لبه جذب ZnO و CdO است کاهش و سپس در بازه طول موجی ۶۰۰-۱۱۰۰ nm همانگونه که انتظار داریم مجدداً افزایش می‌یابد.

ب. گاف نواری لایه‌ها

برای محاسبه گاف نواری لایه‌های انباشت شده روی زیرلایه‌های سیلیکونی ابتدا با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری طیف بازتاب ضریب K با کمک رابطه کوبلکا-مانک (۳-۱۷) شد [۵۴,۵۳]. سپس گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌ها به ترتیب با رسم نمودار $(kh\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و $(kh\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $h\nu$ به دست آمدند. نمودارهای مربوطه در شکل ۵-۳۴ و شکل ۵-۳۵ نشان داده شده‌اند و مقادیر گاف نواری به دست آمده از این نمودارها در جدول ۵-۳۱ گزارش شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌ها با افزایش غلظت کادمیوم کاهش یافته است. با نتایج گزارش شده توسط لین و دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۷۴,۷۳,۷۲].



شکل ۵-۳۴: تغییرات گاف نواری مستقیم لایه‌های CdZnO با مقادیر مختلف کادمیوم



شکل ۵-۳: تغییرات گاف نواری غیر مستقیم لایه‌های CdZnO با مقادیر مختلف کادمیوم

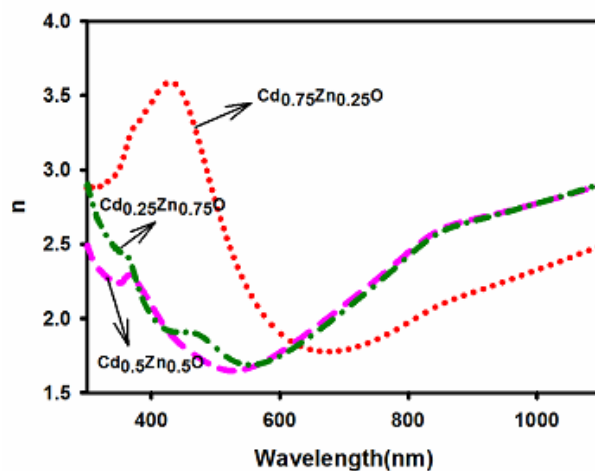
جدول ۵-۳: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم

نمونه	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)	ضخامت (nm)	نتایج کارهای دیگران [۷۰,۶۷] گاف مستقیم
$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$	۲/۱۷	۱/۹۸	۳۴۰	۲/۱۵
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	۲/۷۸	۲/۴۵	۲۸۰	۲/۶۹
$\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	۲/۹۶	۲/۶۲	۲۷۰	۲/۸۶

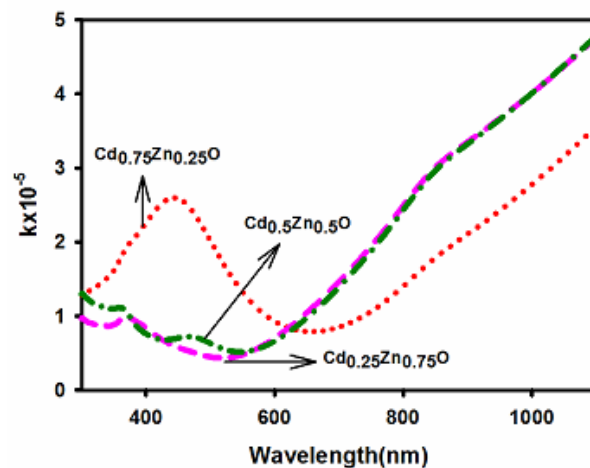
ج. ثابت‌های اپتیکی

با استفاده از داده‌های طیف عبور و روابط (۳-۱۰) و (۳-۱۱) مقادیر ضریب شکست لایه‌ها بین حداقل ۱/۶ تا حداکثر ۳/۵ تغییر می‌کند. ضرایب خاموشی و شکست لایه‌ها محاسبه و سپس با استفاده از روابط (۳-۱۳) و (۳-۱۴) ثابت‌های دی الکتریک نمونه‌ها محاسبه شدند. نمودار تغییرات ضریب شکست لایه‌ها برحسب طول موج فوتون فرودی در شکل ۵-۳۶ رسم شده است. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود رفتار ضریب شکست لایه‌ها در محدوده طول موجی حدود ۴۲۰-۱۱۰۰ nm نزولی است لیکن در محدوده طول موجی ۳۰۰-۴۲۰ nm این رفتار برای لایه شامل ۷۵٪ کادمیوم صعودی و برای نمونه‌های دیگر نزولی است. این رفتار ممکن است به دلیل فعال بودن گذارهای بین نواری در

نزدیکی لبه جذب ساختار بلوری CdZnO با توجه به میزان غلظت کادمیوم موجود در لایه‌ها باشد. رفتار ضریب خاموشی (شکل ۵-۳۷) در محدوده طول موجی اندازه‌گیری شده شبیه رفتار ضریب شکست لایه‌ها می‌باشد. مقایسه مقادیر ضرائب خاموشی نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان جذب در محدوده طول موجی ۳۰۰-۶۰۰ nm در لایه شامل ۷۵٪ کادمیوم از سایر نمونه‌ها بیشتر است و برعکس در ناحیه طول موجی ۶۰۰-۱۱۰۰ nm میزان جذب در این نمونه از دو نمونه دیگر کمتر است.



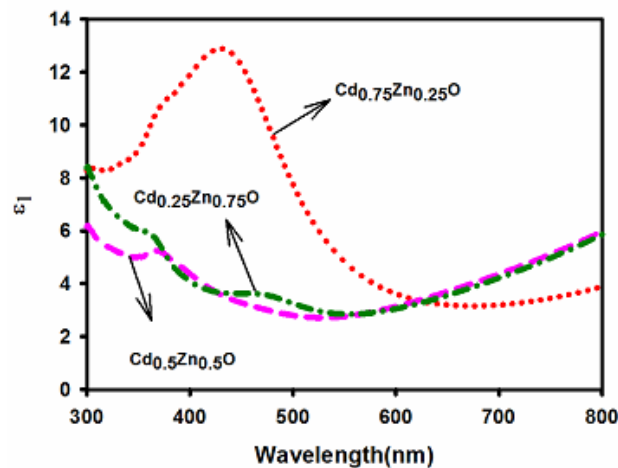
شکل ۵-۳۶: تغییرات ضریب شکست لایه‌های CdZnO با مقادیر کادمیوم متفاوت



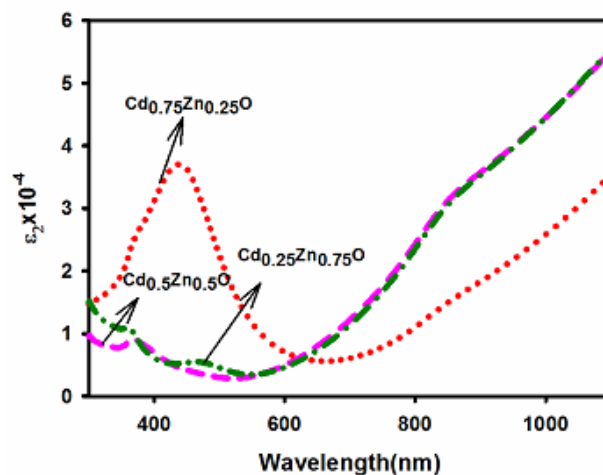
شکل ۵-۳۷: تغییرات ضریب خاموشی لایه‌های CdZnO با مقادیر کادمیوم متفاوت

تغییرات مقادیر ثابت‌های دی الکتریک (حقیقی و موهومی) برحسب طول موج در شکل ۵-۳۸ و شکل ۵-۳۹ نشان داده شده است. مقایسه مقادیر حقیقی و موهومی ضرائب دی الکتریک نشان می‌دهد که برای نمونه‌های دارای غلظت کادمیوم ۵۰٪ و ۲۵٪ رفتار این ضرائب هم در بخش حقیقی و هم در بخش

موهومی شبیه به یکدیگر می‌باشد. این بررسی نشان داد که میزان کلی پاشندگی در نمونه شامل ۷۵٪ کادمیوم از دو نمونه دارای درصد کادمیوم کمتر شدیدتر است. همچنین رفتار پاشندگی و اتلاف جز در محدوده طول موجی ۳۰۰-۴۲۰ nm یعنی محدوده نزدیک به شروع لبه جذب $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ در بقیه نواحی طول موجی با یکدیگر یکسان می‌باشد.



شکل ۳۸-۵: تغییرات قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

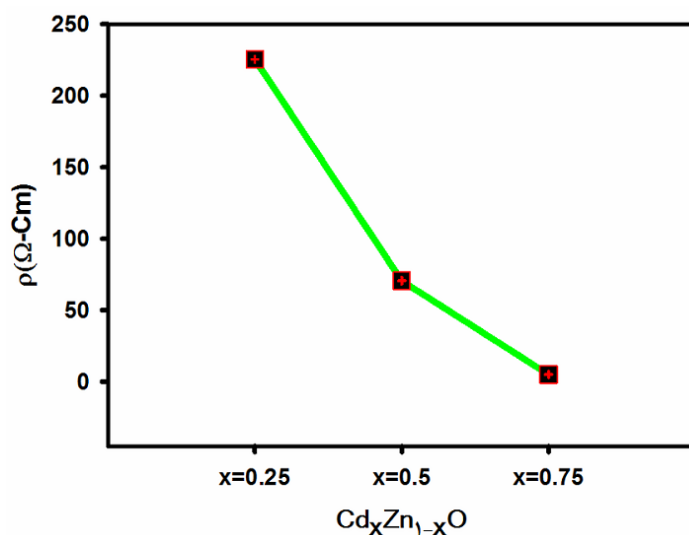


شکل ۳۹-۵: تغییرات قسمت موهومی ثابت دی الکتریک لایه‌های نازک $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

د. خواص الکتریکی

برای نمونه‌های CdZnO رشد داده شده روی زیرلایه‌های سیلیکونی، اندازه‌گیری سنجش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها نیز انجام پذیرفت. برای این کار مقاومت سطحی نمونه‌ها با یک

دستگاه مقاومت سنج چهارپایانه‌ای اندازه‌گیری شدند سپس با داشتن ضخامت لایه‌ها و استفاده از رابطه‌ی (۳-۱۸)، مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها به دست آمدند. نمودار تغییرات مقاومت سطحی نمونه‌ها برحسب دمای بازپخت در شکل ۵-۴۰ نشان داده شده است. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه نمونه‌ها در جدول ۵-۳۲ گزارش شده است. با نتایج گزارش شده توسط گروه سالیها ایللیکان و همکاران و دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است. [۴۰، ۶۵]. همانگونه که در این نمودار مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کادمیوم مقاومت ویژه نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۴۰: تغییرات مقاومت بر حسب افزایش مقدار کادمیوم

جدول ۵-۳۲: مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه

تغییر نسبت کادمیوم	$R_{(Sh)}$ (Ω /Cm ²)	ρ (Ω -Cm)
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}O$	$1/6898 \text{ e-}7$	۴/۹۷
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}O$	$1/9740 \text{ e-}6$	۷۰/۵۰
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}O$	$6/1564 \text{ e-}6$	۲۲۵/۵۱

۵-۶ بررسی اثر زیر لایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک

$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ آماده شده به روش سل-ژل چرخشی

در این بخش اثر زیرلایه روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ رشد داده شده به روش سل-ژل چرخشی با سرعت ۳۵۰۰ rpm (خشک‌سازی شده در دمای 250°C و بازپخت شده در دمای 500°C توسط یک کوره الکتریکی محفظه‌ای) بررسی شده است. لایه‌های مورد نظر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی انباشت شده‌اند.

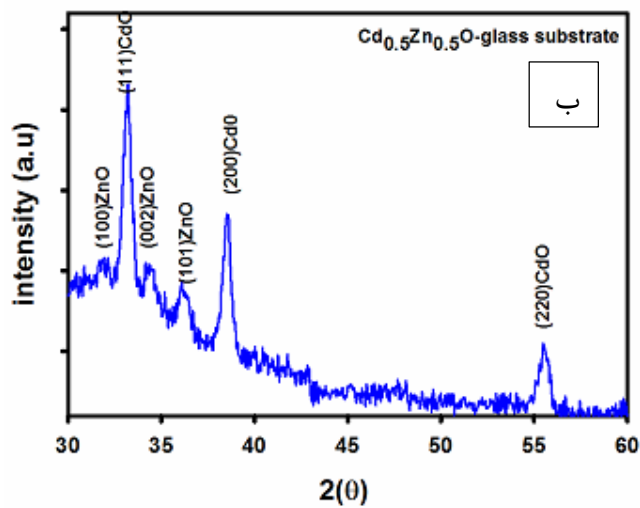
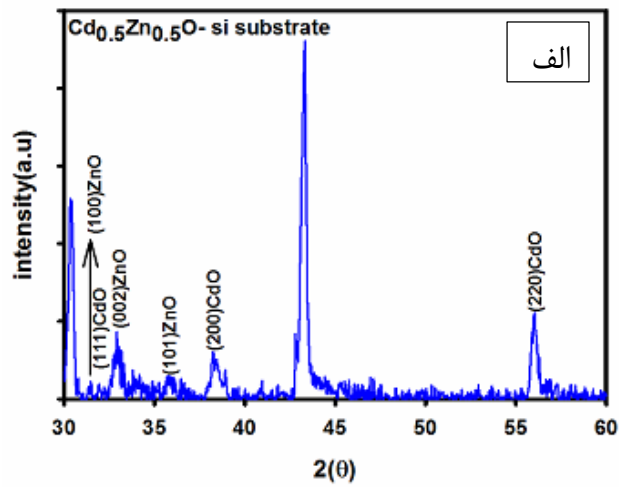
۵-۶-۱ خواص ساختاری

الف. پراش پرتو x

در شکل ۵-۴۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری طیف XRD پراش پرتو x نمونه‌ها نشان داده شده است. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که هر دو نمونه دارای ساختاری چند بلوری ترکیبی از ساختار شش‌گوشی و مکعبی است. قله‌های ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۰) مربوط به تشکیل ساختار شش‌گوشی ZnO و پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) مربوط به ساختار مکعبی اکسید کادمیوم در طیف XRD هر دو نمونه با زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی دیده می‌شوند. با استفاده از مجموعه روابط (۳-۴)، (۳-۵) و (۳-۶) ثابت‌های شبکه در راستاهای مختلف محاسبه و مقادیر آن‌ها در جدول ۵-۳۳ و جدول ۵-۳۴ گزارش شده است.

با استفاده از رابطه‌ی براگ (۳-۱) فاصله‌ی بین صفحات (d) مربوط به پراش از صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) ساختار شش‌گوشی ZnO و صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) ساختار مکعبی CdO محاسبه شدند. نتایج به دست آمده در جدول ۵-۳۵ الی جدول ۵-۴۰ گزارش شده است. مقادیر درصد خطای محاسبه شده d نیز در این جداول گزارش شده است [۴۰، ۴۷، ۵۷، ۶۶، ۶۷]. بیشترین خطای گزارش شده حدود ۱/۵۱٪ که مربوط به فاصله بین صفحات (۲۰۰) لایه‌ی انباشت شده بر روی

زیرلایه شیشه‌ای می‌باشد.



شکل ۵-۴۱: پراش پرتو X لایه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ سنتز شده بر روی زیرلایه الف) سیلیکونی ب) شیشه‌ای

جدول ۵-۳۳: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار شش گوشه ZnO

نوع زیرلایه	(۱۰۰)		(۰۰۲)		(۱۰۱)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
شیشه	۳/۲۳۶۹	۵/۶۲۹۸	۲/۹۹۳۸	۵/۲۰۶۸	۲/۸۶۰۵	۴/۹۷۵۱
سیلیکون	۳/۲۱۸۶	۵/۶۰۲۶	۴/۹۹۴۹	۵/۲۱۳۲	۲/۸۵۸۰	۴/۹۷۴۸

جدول ۵-۳۴: ثابت‌های شبکه بدست آمده با استفاده از داده‌های پراش از صفحات ساختار مکعبی CdO

نوع زیرلایه	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)
	a (Å)	a (Å)	a (Å)
شیشه	۴/۶۸۱۲	۴/۶۲۳۴	۴/۷۰۹۶
سیلیکون	۴/۷۱۵۱	۴/۷	۴/۶۴۶۵

جدول ۵-۳۵: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۰۰)

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
شیشه	۰/۵۴۶۱	۳۱/۷۶۳۰	۲/۸۱۷۲	۲/۸۱۵	۰/۰۷۸۱
سیلیکون	۰/۱۰۹۲	۳۱/۹۲۱۰	۲/۸۰۱۳	۲/۸۱۵	۰/۴۸۶۶

جدول ۵-۳۶: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
شیشه	۰/۵۰۹۷	۳۳/۱۴۶۷	۲/۷۰۲۷	۲/۷۱۳	۰/۳۷۹۶
سیلیکون	۰/۵۰۹۷	۳۲/۸۷۳۰	۲/۷۲۲۳	۲/۷۱۳	۰/۳۴۲۷

جدول ۵-۳۷: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲)

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(Å)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{sandard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
شیشه	۰/۳۶۴۱	۳۴/۴۲۰۱	۲/۶۰۵۶	۲/۶۴۴	۱/۴۵۲۳
سیلیکون	۰/۱۰۹۲	۳۴/۳۷۷۰	۲/۶۰۶۶	۲/۶۴۴	۱/۴۱۴۵

جدول ۵-۳۸: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۰۱)

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(A°)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
شیشه	۰/۳۲۷۷	۳۶/۰۷۷۶	۲/۴۷۰	۲/۴۸۹۶	۰/۷۹۳۵
سیلیکون	۰/۱۴۵۶	۳۶/۰۸۰۰	۲/۴۷۰	۲/۴۸۷۴	۰/۷۰۴۴

جدول ۵-۳۹: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۲۰۰)

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(A°)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
شیشه	۰/۵۸۲۵	۳۸/۹۶۰۶	۲/۳۴۷	۲/۳۱۱۷	۱/۵۰۴۰
سیلیکون	۰/۳۶۴۱	۳۸/۲۶۸۰	۲/۳۴۷	۲/۳۵۰۰	۰/۱۲۷۸

جدول ۵-۴۰: پارامترهای بدست آمده از داده‌های مربوط به پراش از صفحات (۲۲۰)

نمونه	FWHM(2 θ)	2 θ (°)	d(A°)		$\frac{\Delta d(A^\circ)}{d_{standard}} \times 100$
			محاسبه شده در این کار	[۴۶] استاندارد	
شیشه	۰/۲۵۴۹	۵۵/۱۵۹۰	۱/۶۶۰	۱/۶۶۵۱	۰/۳۰۷۲
سیلیکون	۰/۴۳۶۹	۵۵/۹۲۴۰	۱/۶۶۰	۱/۶۴۲۸	۱/۰۳۶۱

مقادیر کرنش و اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۳) به دست آمدند که

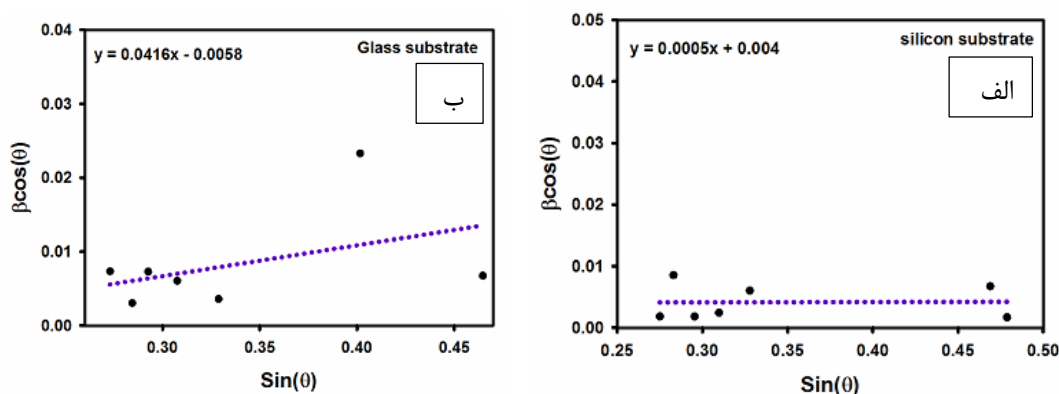
نتایج این محاسبات در جدول ۵-۴۱ گزارش شده است. نمودارهای مربوطه در شکل ۵-۴۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که با تغییر زیرلایه در نمونه‌ها اندازه بلورک‌های انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای حدود ۳۰٪ نسبت به زیرلایه سیلیکونی کاهش و تراکم در رفتگی‌ها حدود ۵۰٪ افزایش و کرنش حدود ۹۸٪ افزایش یافته است. نمودار تغییرات ثابت شبکه برحسب تابع نیلسون-ریلی (۷-۳) مربوط به هر دو نمونه در شکل ۵-۴۳ نشان داده شده است که با استفاده از عرض از مبدأ خطوط

ترسیم شده، مقدار میانگین ثابت‌های شبکه بدست آمدند. مقادیر میانگین ثابت‌های شبکه‌ی بلوری $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ برای هر دو نمونه رشد داده شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی در جدول ۴۱-۵ گزارش شده است. که با نتایج دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۷۲, ۷۱, ۶۰, ۵۵].

جدول ۴۱-۵: نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک، تراکم، کرنش و میانگین ثابت شبکه برای لایه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$

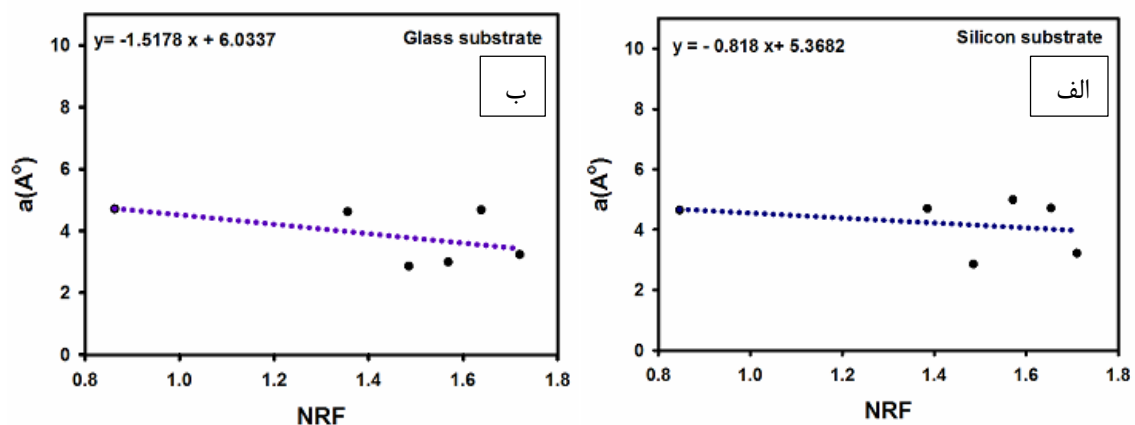
میانگین ثابت شبکه $a(\text{\AA})$	کرنش $\varepsilon \times 10^{-3}$	تراکم در رفتگی $\delta (\text{nm}^{-2})$	اندازه بلورک $D(\text{nm})$	نوع زیر لایه
۶/۰۳۳۷	۲۰/۸	۰/۰۰۱۷	۲۴	شیشه
۵/۳۶۸۲	۰/۲۵	۰/۰۰۰۸	۳۴/۶۵	سیلیکون

مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که میانگین ثابت شبکه لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای بزرگتر از لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه سیلیکونی است. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که لایه رشد داده شده روی زیرلایه سیلیکونی از نظر ساختار از کیفیت بهتری برخوردار است.



شکل ۴۲-۵: نمودار ویلیامسون-هال مربوط به لایه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ سنتز شده بر روی زیرلایه

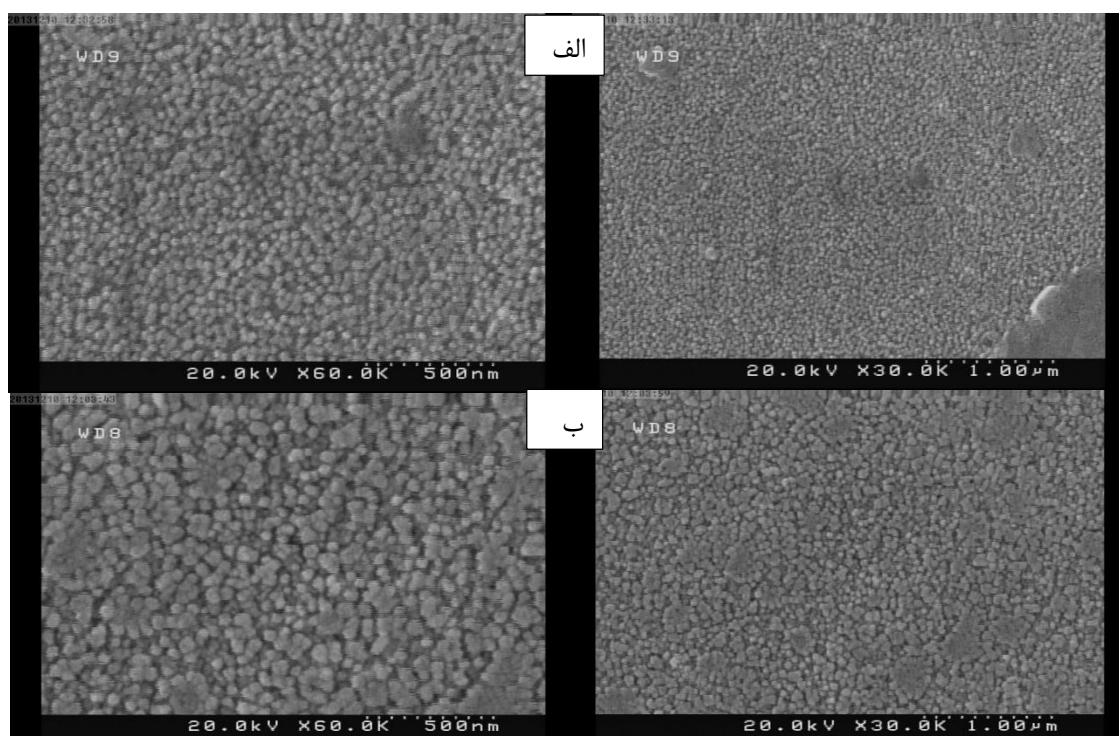
الف) سیلیکونی ب) شیشه‌ای



شکل ۴۳-۵: نمودار نیلسون ریلی مربوط به لایه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ سنتز شده بر روی زیرلایه

الف) سیلیکونی ب) شیشه‌ای

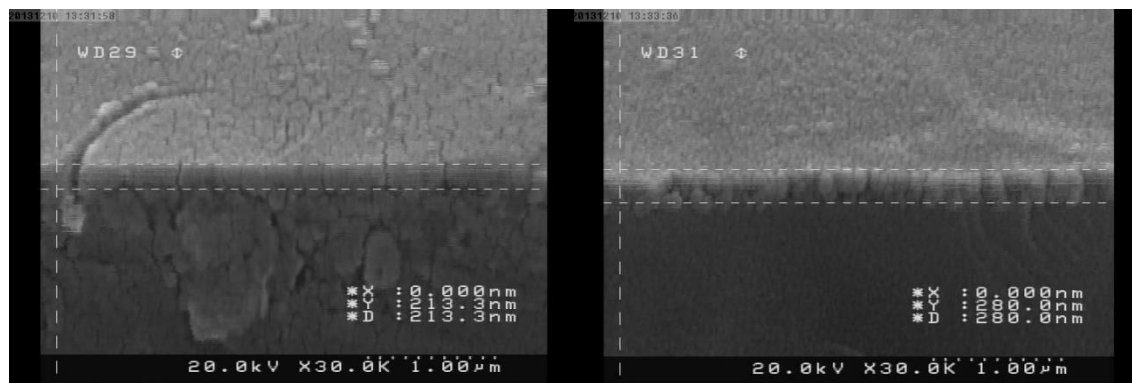
ب. بررسی تصاویر SEM



شکل ۴۴-۵: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ بر روی زیرلایه الف) سیلیکونی ب) شیشه‌ای

برای مقایسه بهتر ساختار لایه‌های تهیه شده تصاویر SEM از سطح آن‌ها ثبت شدند. نمونه‌ای از تصاویر ثبت شده از سطح لایه‌ها در شکل ۵-۴۴ نشان داده شده است. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد که لایه‌های انباشت شده روی زیرلایه سیلیکونی از ساختار دانه‌بندی یکنواخت‌تری نسبت به لایه دیگر برخوردار می‌باشد. اندازه متوسط دانه‌ها با استفاده از این تصاویر حدود ۴۰ nm برای زیرلایه سیلیکونی و حدود ۵۵ nm برای زیرلایه شیشه‌ای تخمین زده می‌شود. بررسی دقیق‌تر تصاویر SEM در مقیاس کوچک‌تر و نیز توجه به نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های XRD روی نمونه‌ها نشان می‌دهد آنچه در تصویر SEM نمونه $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ انباشت شده روی زیرلایه سیلیکونی دیده می‌شود همان بلورک‌های ساختاری چند بلوری این نمونه‌ها می‌باشد در حال که دانه‌های مشاهده شده در تصاویر SEM نمونه رشد داده شده روی زیرلایه شیشه‌ای خود شامل حداقل دو بلورک می‌باشند.

در بررسی ضخامت لایه‌ها از تصاویر SEM ثبت شده از سطح مقطع لایه‌ها استفاده گردید (شکل ۵-۴۵) همانگونه که در این تصاویر دیده می‌شود ضخامت نمونه سنتز شده روی زیرلایه سیلیکونی (۲۸۰ nm) بزرگتر از نمونه دیگر (۲۱۳ nm) می‌باشد. مقادیر ضخامت این لایه‌ها در جدول ۵-۴۲ نیز گزارش شده است.



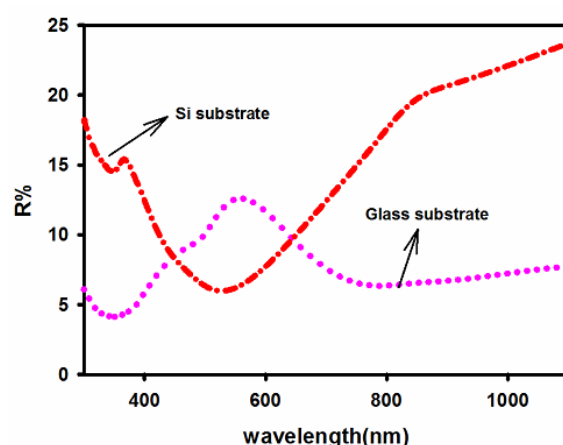
شکل ۵-۴۵: تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ بر روی زیرلایه

الف) سیلیکونی ب) شیشه‌ای

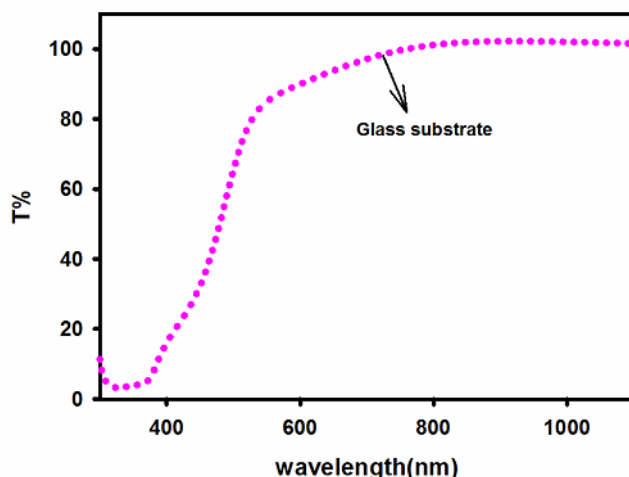
الف. بازتاب اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها طیف‌های بازتاب آن‌ها اندازه‌گیری شدند. در (شکل ۵-۴۶) طیف‌های بازتاب اندازه‌گیری شد.

لایه‌ها برحسب تابعی از طول موج نور تابشی در بازه $300-1100\text{ nm}$ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود طیف‌های بازتاب دو نمونه کاملاً بر خلاف یکدیگر رفتار می‌کنند در حالی که بازتاب از لایه انباشت شده روی زیرلایه سیلیکونی کاهشی است. بازتاب از لایه انباشت شده روی زیرلایه شیشه‌ای افزایشی است و بالعکس. اما به طور کلی می‌توان گفت که بازتاب از لایه با زیرلایه سیلیکونی در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده بیشتر از لایه با زیرلایه شیشه‌ای است. که این می‌تواند به دلیل کدر بودن زیرلایه سیلیکونی نسبت به زیرلایه شیشه‌ای باشد. کمترین بازتاب از لایه با زیرلایه شیشه‌ای در طول موج حدود 350 nm و برای لایه با زیرلایه شیشه‌ای در طول موج حدود 515 nm اتفاق می‌افتد.



شکل ۵-۴۶: طیف بازتاب لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه‌های سیلیکونی و شیشه‌ای



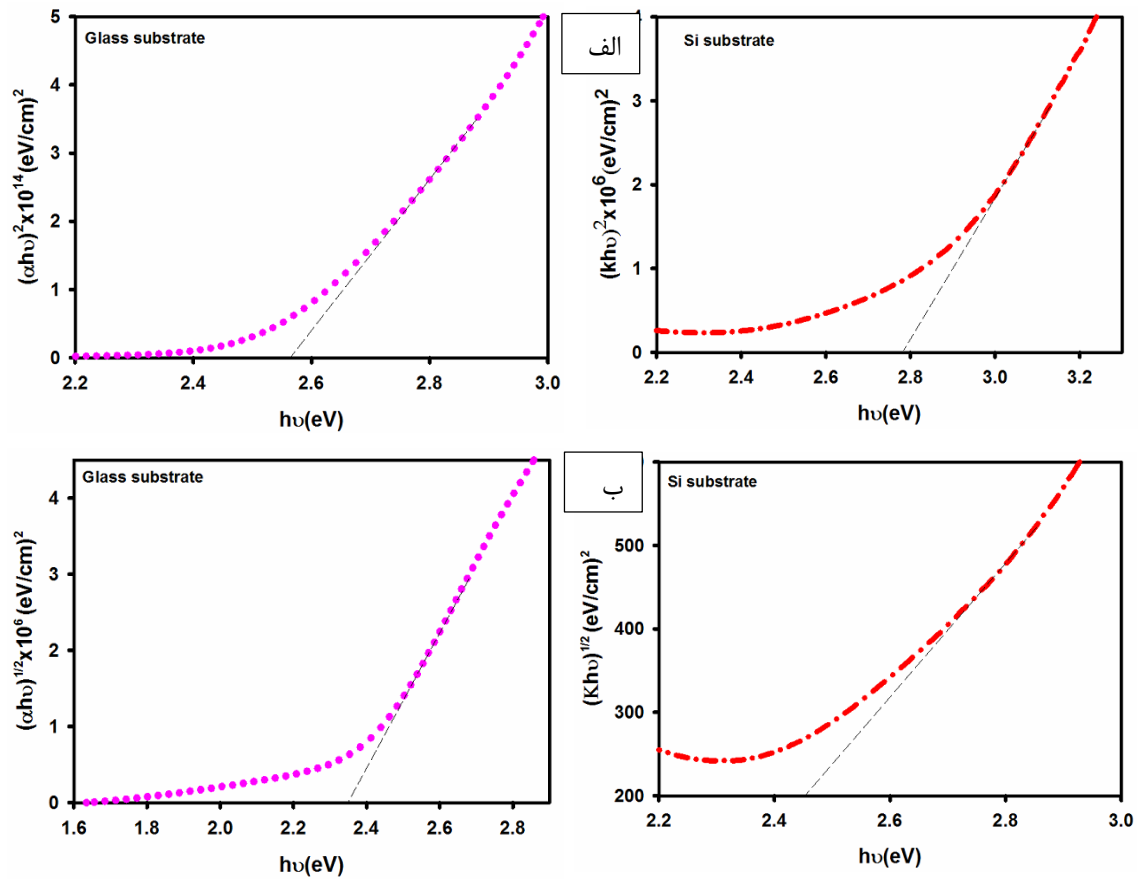
شکل ۵-۴۷: طیف تراگسیل لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای

همانگونه که قبلاً نیز اشاره گردید چون زیرلایه‌های سیلیکونی مورد استفاده در این کار مات بودند لذا امکان اندازه‌گیری طیف عبور برای لایه‌های سنتز شده روی زیرلایه سیلیکونی فراهم نگردید. لیکن برای لایه‌ی انباشت شده بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای فراهم است لذا برای این لایه‌ها طیف عبور نیز اندازه‌گیری شدند (شکل ۵-۴۷). برای لایه با زیرلایه سیلیکونی با افزایش طول موج در بازه‌ی ۵۸۰-۳۰۰ nm مقدار بازتاب از ۱۸٪ به ۶٪ کاهش و سپس با افزایش طول موج از ۵۸۰-۱۱۰۰ nm از ۶٪ به ۲۴٪ می‌یابد. در مورد لایه با زیرلایه شیشه‌ای به طور عکس در بازه طول موجی ۵۸۰-۳۰۰ nm از ۴٪ تا ۱۴٪ افزایش و سپس با افزایش طول موج از ۵۸۰-۱۱۰۰ nm ضریب بازتاب از ۱۴٪ به ۸٪ کاهش می‌یابد.

ب. گاف نواری لایه‌ها

برای محاسبه گاف نواری لایه با زیرلایه سیلیکونی ابتدا ضرایب K را با کمک رابطه کوپلکا-مانک (۳-۱۷) محاسبه شد و سپس گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌ها از رسم نمودارهای $(kh\nu)^2$ و $(kh\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) به دست آمدند. برای لایه با زیر لایه شیشه‌ای، گاف نواری، با استفاده از روابط لامبرت (۳-۸) و تاوس (۳-۱۵) بدست آمد [۷۰]. نتایج این بررسی‌ها در

شکل (شکل ۵-۴۸) نشان داده شده است.



شکل ۵-۴۸: الف) تغییرات گاف نواری مستقیم ب) تغییرات گاف نواری غیر مستقیم

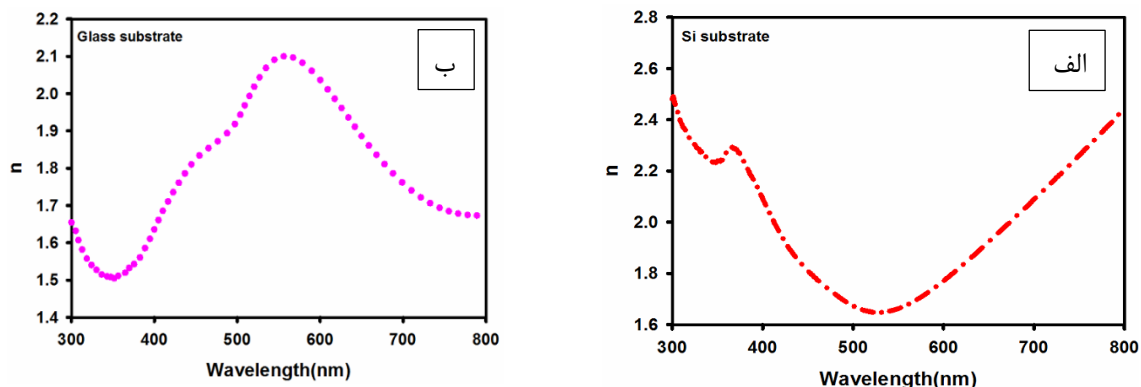
جدول ۵-۴۲: مقادیر گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم نمونه‌های تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی

نوع زیر لایه	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)	ضخامت (nm)
سیلیکون	۲/۷۸	۲/۴۵	۲۸۰
شیشه	۲/۵۶	۲/۳۵	۲۱۳

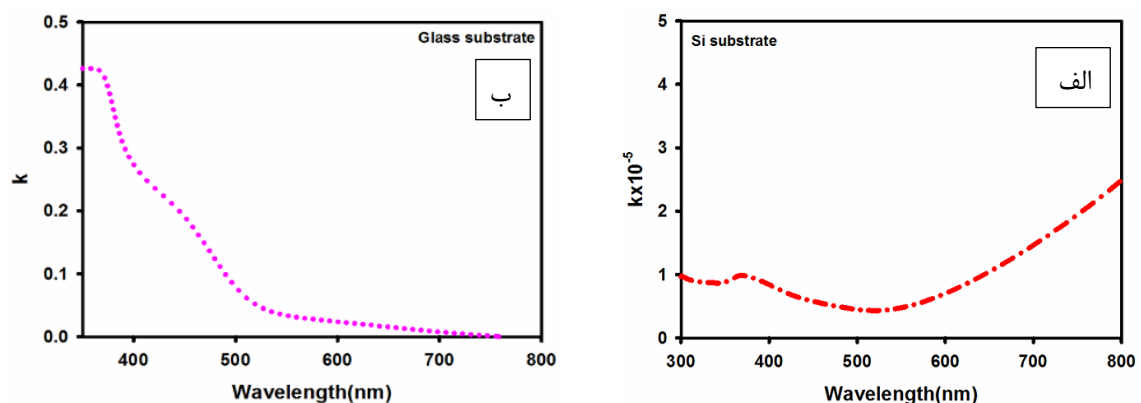
نتایج این بررسی نشان می‌دهد که گاف‌های نواری لایه‌ها تابع نوع زیرلایه بکار گرفته شده به طور متوسط حدود ۰.۶٪ تغییر می‌کنند. همچنین لایه انباشت شده روی زیرلایه سیلیکونی دارای گاف نواری بزرگتری خواهد بود اگر چه میزان این تغییرات همانگونه که اشاره گردید چیزی کمتر از ۰.۱٪ می‌باشد.

ج. ثابت‌های اپتیکی

با استفاده از داده‌های طیف عبور و بازتاب و روابط (۳-۱۰) و (۳-۱۱) ضرایب خاموشی و ضرایب شکست محاسبه و سپس با استفاده از این داده‌ها مقادیر ثابت‌های دی الکتریک حقیقی و موهومی نمونه‌ها با استفاده از روابط (۳-۱۳) و (۳-۱۴) محاسبه شدند.

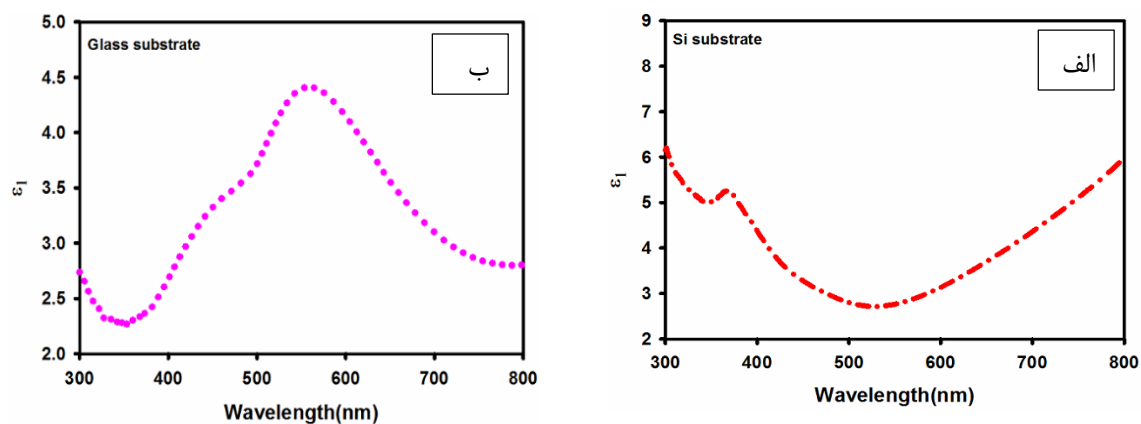


شکل ۴-۵: تغییرات ضریب شکست لایه‌های انباشت شده بر روی زیر لایه الف) سیلیکونی ب) شیشه‌ای



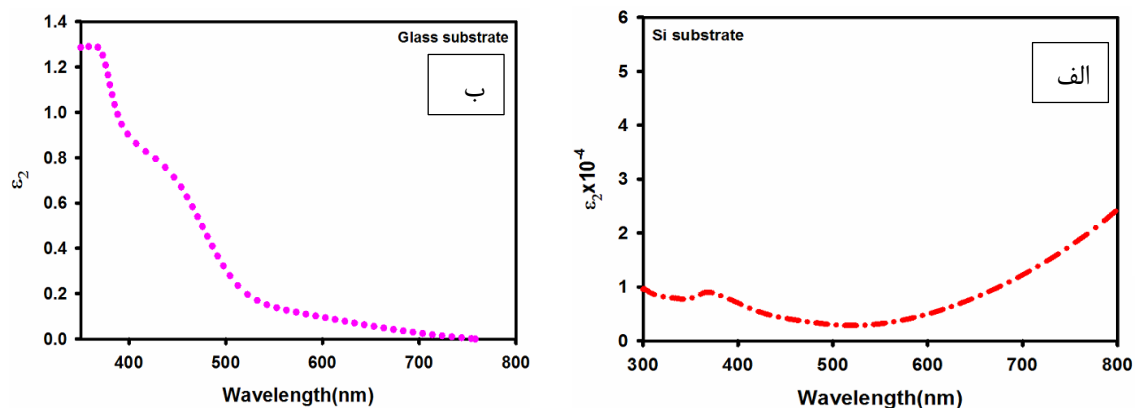
شکل ۴-۵: تغییرات ضریب خاموشی لایه‌های انباشت شده بر روی زیر لایه الف) شیشه‌ای ب) سیلیکونی

همانطور که در شکل ۵-۴۹ (قسمت الف) مشاهده می‌شود ضریب شکست لایه سیلیکونی با افزایش طول موج از ۵۸۰-۳۰۰nm افزایش و از ۱۱۰۰-۵۸۰nm کاهش می‌یابد تغییرات ضریب شکست بین ۲/۱-۱/۵ می‌باشد. همچنین شکل ۵-۴۹ (قسمت ب) مشاهده می‌شود ضریب شکست زیرلایه شیشه با افزایش طول موج از ۵۸۰-۳۰۰nm کاهش و از ۱۱۰۰-۵۸۰nm افزایش می‌یابد، تغییرات ضریب شکست بین ۲/۹-۱/۷ می‌باشد. شکل ۵-۵۰ نیز نشان می‌دهد ضریب خاموشی شیشه بزرگتر از سیلیکون می‌باشد و در بازه‌ی طول موج ۷۵۰-۳۰۰nm کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۵۱: تغییرات قسمت حقیقی ضرایب دی الکتریک نمونه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه

الف) سیلیکونی (ب) شیشه‌ای



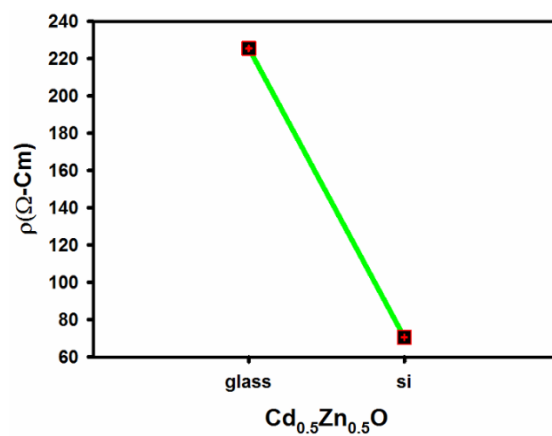
شکل ۵-۵۲: تغییرات قسمت موهومی ضرایب دی الکتریک نمونه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه

الف) سیلیکونی (ب) شیشه‌ای

شکل ۵-۵۱ و شکل ۵-۵۲ تغییرات مقادیر ثابت‌های دی الکتریک را نشان می‌دهند، که در زیرلایه شیشه‌ای باهم نسبت عکس دارند.

د. خواص الکتریکی

برای نمونه‌های $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ رشد داده شده روی زیرلایه‌های سیلیکونی و شیشه‌ای، اندازه‌گیری سنجش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها نیز انجام پذیرفت. برای این کار مقاومت سطحی نمونه‌ها با یک دستگاه مقاومت سنج چهارپایانه‌ای اندازه‌گیری شدند سپس با داشتن ضخامت لایه‌ها و استفاده از رابطه‌ی (۳-۱۸)، مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها به دست آمدند. نمودار تغییرات مقاومت ویژه‌ی نمونه برحسب تغییر زیرلایه در شکل ۵-۵۳ نشان داده شده است. که با نتایج گزارش شده توسط سالیها ایلکان و همکاران و دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۶۵،۴۰]. همانگونه که در این نمودار مشاهده می‌کنید، مقاومت ویژه زیر لایه سیلیکونی کمتر از مقاومت ویژه زیر لایه شیشه‌ای می‌باشد.



شکل ۵-۵۳: تغییرات مقاومت بر حسب تغییر زیرلایه

جدول (۴-۳) مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه

تغییر زیر لایه	$R_{(sh)} (\Omega/\text{Cm}^2)$	$\rho (\Omega\text{-Cm})$
شیشه	$7/4763 \text{ e-}6$	۳۵۱
سیلیکون	$1/9740 \text{ e-} 6$	۷۰/۵۰

۵-۷ نتیجه گیری

در این پایان نامه لایه‌های نازک اکسید کادمیوم روی CdZnO با غلظت‌های متفاوت کادمیوم (۰.۷۵٪، ۰.۵۰٪، ۰.۲۵٪) به روش سل-ژل غوطه‌وری و چرخشی روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی رشد داده شدند و سپس خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آن‌ها مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این کار به طور خلاصه به شرح زیر می‌باشد:

✓ نتایج اندازه‌گیری‌های XRD برای لایه‌های خشک‌سازی شده با میکروپو نشانگر تشکیل لایه‌هایی کاملاً آمورف می‌باشد در صورتیکه همین لایه‌های خشک‌سازی شده توسط کوره الکتریکی تیوپی تقریباً به حالت لایه‌های چند بلوری اکسید کادمیوم روی با ترکیبی از ساختارهای شش گوشه و مکعبی در آمده است، که دارای قله‌های مشخصه مربوط به ساختار شش گوشه ZnO و قله‌های مربوط به ساختار مکعبی CdO در طیف XRD نمونه‌ها رویت شدند. با افزایش غلظت کادمیوم تا ۰.۷۵٪ قله‌های مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه ZnO محو می‌شوند و در نتیجه به دلیل کاهش غلظت روی، ساختار ترکیبی شش گوشه و مکعبی نمونه به ساختار مکعبی خالص تغییر فاز می‌دهد.

✓ با افزایش غلظت کادمیوم در نمونه‌ها بر روی زیرلایه شیشه‌ای، اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش و تراکم در رفتگی‌ها افزایش و کرنش شبکه بلوری کاهش و برای لایه رشد داده شده بر روی زیرلایه سیلیکونی اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش و تراکم در رفتگی‌ها کاهش و کرنش شبکه بلوری افزایش و ثابت شبکه کاهش می‌یابد.

✓ با افزایش غلظت کادمیوم (در نمونه‌های بر روی زیرلایه شیشه‌ای) به دلیل تغییر رنگ نمونه‌ها از شفاف به زرد عبور در ناحیه مرئی از ۹۰٪ به ۶۰٪ کاهش و گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم روندی کاهشی دارد. برای زیرلایه سیلیکون نیز روندی کاهشی دارد.

✓ بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های رشد داده شده بر روی زیرلایه سیلیکونی با نسبت‌های مختلف کادمیوم نشان داد با افزایش غلظت کادمیوم مقاومت سطحی و مقاومت ویژه نمونه‌ها روندی کاهشی دارد.

از آنجا که عملیات حرارتی می‌تواند کیفیت لایه‌های CdZnO را بهبود بخشد، بعد از فرآیند خشک‌سازی این نمونه‌ها باید تحت عملیات بازپخت در دمایی بالاتر از دمای خشک‌سازی قرار گیرند. فرآیند بازپخت برای لایه‌های CdZnO با نسبت ۵۰٪ در دماهای 450°C و 500°C در یک کوره تیوپی به مدت یک ساعت انجام شد.

✓ نتایج XRD برای لایه‌های بازپخت شده در دمای 500°C کاملاً مشهود است.

✓ با افزایش دمای بازپخت اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش و تراکم کاهش، کرنش و ثابت شبکه نیز افزایش می‌یابد.

✓ با افزایش دمای بازپخت عبور در ناحیه مرئی از ۹۰٪ تا ۶۰٪ کاهش می‌یابد.

✓ تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم با افزایش دمای بازپخت روندی کاهشی دارد.

در نهایت به تأثیر تغییر زیرلایه شیشه‌ای و سیلیکونی برای لایه‌های CdZnO با نسبت ۵۰٪ بازپخت شده در دمای 500°C می‌پردازیم.

✓ نتایج XRD نشان داد ساختار بلوری CdZnO تشکیل شده بر روی زیرلایه سیلیکونی خواص ساختاری بهتری نسبت به زیر لایه شیشه‌ای دارد.

✓ تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها نشانگر وجود ساختار دانه‌ای و نسبتاً یکنواخت

لایه‌های انباشت شده بر روی زیر لایه سیلیکونی می‌باشد.

✓ تغییرات گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه سنتز شده روی زیرلایه سیلیکونی بزرگتر از نمونه دیگر می‌باشد.

✓ مقاومت الکتریکی ویژه زیرلایه سیلیکونی کمتر از زیر لایه شیشه می‌باشد.

پیشنهادهای جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی

۱- مطالعه و ساخت لایه نازک اکسید کادمیوم روی تهیه شده با زیر لایه‌های دیگر و

بررسی خواص فیزیکی آن.

۳- بررسی اثر بازپخت در حضور گازهای دیگر و همچنین خلاء بر خواص مختلف

لایه‌های اکسید کادمیوم روی.

۳- بررسی خواص حسگری گازی لایه‌های نازک اکسید کادمیوم روی و بررسی اثر

افزایش سرعت لایه نشانی و همچنین اثر روش رشد لایه‌ها بر روی آن.

مراجع

[1] J. Robertson and B. Falabretti, 2011. "**Handbook of Transparent Conductors**",...:springer science.

[2] Anon., n.d.(2014), Chapter 5: "**Defects and Nonstoichiometry**".University of Florida

[۳] چارلز کیتل، ۱۳۸۹، "آشنایی با فیزیک حالت جامد"، ترجمه اعظم پور قاضی، مرکز نشر دانشگاهی.

[۴] اچ. پی. مایرز، پاییز ۱۳۸۷، "مبانی فیزیک حالت جامد"، ویرایش دوم، ترجمه دکتر ناصر تجرّی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

[5] J I Pankove, "**Optical Processes in Semiconductors**", Dover (1971)

[6] R. A. ABRAM, G, J. REES and B. L. H. Wilson, "**Heavily doped semiconductors and devices**", Advances in physics, 1978, vol. 27, no. 6, 799-892.

[7] Jasprit. Singh, 1995, "**Semiconductor optoelectronics**", University of Michigan, Ann Arbor.pp.61 to 62

[۸] اچ. ام. روزنبرگ، ۱۳۷۶، ترجمه دکتر حسین عشقی و دکتر حسن عزیزی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول تهران.

[9] <http://www.Wikipedia.com>

[10] Özgür, Ü. et al., 2005. "**A comprehensive review of ZnO materials and devices**", Journal of Applied Physics, Volume 98, Issue 4, pp. 041301-041301-103.

[11] K. Prabakar, H. Kim, (2010), "**Thin solid Films**" , 518, pp 136-138

[12] Z. J. Wang, and I. Tanaka, 2009, "**Conduction-Band Structures of Wurtzite ZnO Solid Solutions by First Principles Calculations**", Materials Transactions, Vol. 50, No. 5, pp. 1067 to 1070

- [13] J. E. Jaffe, Ravindra Pandey, et al, 1990, "**structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO**", Volume 43, Number 17.
- [14] G. D. Mahan, (1983), "**Intrinsic defects in ZnO varistors**", Journal of Applied Physics, **54**, 3825.
- [15] S. B. Zhang, et al, (2001), "**Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO**", PHYSICAL REVIEW B, Volume 63, 075205
- [16] Xiulan Hu, et al, (2009), "**Low-temperature fabrication of porous and transparent ZnO films with hybrid structure by self-hydrolysis method**", Thin Solid Films, **518**, 638–641
- [17] P. D. C. King, et al, (2009), "**Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations**", Physical review, B **79**, 205205.
- [18] Keh-moh Lin *, Paijay Tsai, (2007), "**Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol–gel method for solar cells**", Materials Science and Engineering B **139** (2007) 81–87.
- [19] D.M. Carballeda-Galicia, (2000), "**High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel Method**", Thin Solid Films **371**. 105-108.
- [20] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, (2008), "**History of Sol-Gel Science and Thechnology**", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, **43**, 2, 181-192.
- [21] R. Reisfeld, (2014), "**Smart Optical Materials by Sol-Gel Method**", Dept. of Inorganic and Analytical Chemistry , The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel.
- [22] C. Jeffry Brinker, (1990), "**Sol-Gel Science**", sandia national labratoaries, boston San Diego New York.
- [23] Larryl. Hench, Jon K. West, (1990), "**Sol-Gel Process**", Chem. Rev., **90**. 33-72.
- [24] Michel. A. Aegerter, Martin . Mennig, (2004) "**Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**". kluwer academic publishers, springer, chapter 2. pp 104
- [25] R. Daniel Little and Kevin, D Moeler, (2002), "**Electrochemical Society Interface**", Winter **36-42**.

[۲۶] یونسی، محمد؛ " اثر آلایش عناصر واسطه روی خواص نانو لایه‌های نیمرسانا با گاف نواری

بزرگ " دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[27] H. Schmidt, M. Mennig, (2000), "**Wet Coating Technologies for Glass**", (INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany)

[28] Beijing Glichn S&T Development Co.,Ltd, "**Spin Coating Process**", China.

[29] C. J. Brinker, et al, (1991), "**Fundamental of Sol-Gel Dip Coating**", Thin solid Films, 201, pp 97-108

[30] <http://www.nano.ir/sub-nanoworld>

[۳۱] ذاکرین، مرجان، (۱۳۸۷)، پایان نامه ، "**ساخت و مطالعه نانو ساختارهای فیلم‌های بس**

ذره‌ای Co-Cu/Cu تهیه شده به روش الکتروانباشت" گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز.

[32] D. R. Uhlman, T. Surtwala, K. Davidson, J. M. Boulton, G. Teowee, (1997), "**Sol-Gel Derived Coatings on Glass**", Jornal of Non-Crystalline Solids 218, pp 113.

[33] J. Dutta, et al, (1994), "**Application of pyrosol deposition process for large-area deposition of flourine-doped tin dioxide thin films**", Thin solid films, 239, pp 150-155.

[34] Naji Al-Dahoudi, (2003), "**Wet chemical deposition of transparent conducting coatings made of redispersable crystalline ITO nanoparticles on glass and polymeric substrates**", Unterstützung des Deutschen Akademischen austauschdienstes.

[۳۵] لودمیلا اکرثوا، فیزیک لایه‌های نازک، (۱۳۸۵)، "**فیزیک لایه‌های نازک**"، چاپ اول، ویراست

دوم، مرکز نشر دانشگاهی.

[36] Dr. Sharon Mitchell, Prof. Javier Pérez-Ramírez, "**X-ray diffraction**", Surface Science and Methods in Catalysis, 529-0611-00L.

[37] Ashcroft, Neil W., Solid state Physics, 1976 saunders college publishing.

[38] B. D. Cullity, (1979), "**Elements of X-ray Diffraction**", Addison-Wesley, reading, massachusetts, pp 356.

[39] B. D. CULLITY, (1956), "**ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**", University of Notre Dame.

[40] Saliha Ilican, et al, (2009), "**Photovoltaic solar cell properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films prepared by sol-gel method**", International Journal of hydrogen energy, 34, pp 5201-5207

[41] K. Venkateswarlu, (2010), "**X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis**", Physica B 405 , pp 4256-4261.

[۴۲] وهاب راستار، "محاسبه ی اندازه دانه از روی الگوی پراش اشعه X استفاده از رابطه

ویلیامسون هال"، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[43] IBM Corporation, chapter 3, "**Crystal Structures and Crystal Geometry**".

[44] S. Aksoy, Y. Caglar, S. Ilican, and M. Caglar, (2009), "**Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol gel method,**" International Journal of Hydrogen Energy", vol. 34, no. 12, pp. 5191-5195.

[45] Geert-Jan Janssen, "**Information on the FESEM**" (Field-emission Scanning Electron Microscope) Radboud University Nijmegen", www.sem.com

[۴۶] مرعشی و همکارانش، (۱۳۸۳)، "اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین

آنالیز"، ابزار شناسایی دنیای نانو، تهران، چاپ اول.

[47] A. Abdolazadeh Ziabari, (2011), "**Synthesis and characterization of nanocrystalline CdZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating process**", Thin Solid Films 520, 1228-1232.

[48] Ernesto G. Birgin, "**Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization**", Department of Applied Mathematics, IMECC-UNICAMP, CP 6065, CEP 13081-970, Campinas - SP – Brazil

[49] Ernesto G. Birgin, (2003), "**Estimation of optical parameters of very thin films**", Applied Numerical Mathematics 47, 109-119

- [50] Yasemin Caglar,(2013), "**Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies**",Journal of Alloys and Compounds 560, pp 181–188
- [51] S. Ilcan*, Y. Caglar and M. Caglar, (2006), "**EFFECT OF THE SUBSTRATE TEMPERATURES ON THE OPTICAL PROPERTIES OF THE $\text{Cd}_{0.22}\text{Zn}_{0.78}\text{S}$ THIN FILMS BY SPRAY PYROLYSIS METHOD**", Physica Macedonica, 56, p. 43-48
- [52] X. J. Wang,et al, (2006), "**Band gap properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ alloys grown by molecular-beam epitaxy**", Applied physics letters 89,151909.
- [53] A.B. Murphy,(2007), "**Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting**", Solar Energy Materials & Solar Cells 91, 1326–1337.
- [54] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, (1996), "**Band gap energy of powder photocatalysts**", Phys. Status Solidi 15, p. 627.
- [55] H. Tabet-Derraz, (2002), "**Investigations on $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ thin films obtained by spray pyrolysis**", Solar Energy Materials & Solar Cells 73, pp 249–259.
- [56] S Vijayalakshmi, (2008),"**Characterization of cadmium doped zinc oxide (Cd : ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis method**", J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 245403 (7pp)
- [57] Yasemin Caglar, (2009), "**Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method**", J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 065421 (8pp)
- [58] Hyunggil Park, (2013), " **Photoluminescent Properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method**", Electronic Materials Letters, Vol. 9, No. 4, pp. 497-500.
- [59] D.W. Ma, Z.Z. Ye, (2004), "**Effect of post-annealing treatments on the properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ films on glass substrates**",Materials Science and Engineering B 111, 9–13.
- [60] Amanpal Singh, (2011), "**Effect of post annealing temperature on structural and optical properties of ZnCdO thin films deposited by sol–gel method**", Applied Surface Science 258, 1881– 1887.
- [61] Waleed E.Mahmoud, (2010), "**Synthesis of CdZnO thin film as a potential candidate for optical switches**", Optics & Laser Technology 42, 1134–1138.

- [62] Amritpal Singh, (2013), "**Structural, morphological and optical properties of sol gel processed CdZnO nanostructured films: effect of precursor solvents**", International Nano Letters, 3:57.
- [63] J. Podder, (2012), "**Deposition of Nano Fiber ZnO and $Zn_{1-x}Cd_xO$ Thin Films by a Simple Spray Pyrolysis and Characterizations for Optoelectronic Applications**", Advanced Materials Research Vol. 545, pp 100-104
- [64] Wasan R. Saleh, (2012), "**Synthesis Sol-Gel Derived Highly Transparent ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications**", Advances in Materials Physics and Chemistry, 2, 11-16
- [65] Fahrettin Yakuphanoglu, (2010), "**Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films**", Superlattices and Microstructures 47, 732-743.
- [66] R.K. Gupta, (2012), "**Structural and optical properties of nanostructure CdZnO films**", Molecular and Biomolecular Spectroscopy 95 (2012) 107-113
- [67] Z. Yang, L. Li, Z. Zuo, J.L. Liu, (2009), "**Temperature-dependent photoluminescence of CdZnO thin films grown by molecular-beam epitaxy**", Journal of Crystal Growth 312, 68-72.
- [68] Morasae Samadi, (2014), "**Role of CdO addition on the growth and photocatalytic activity of electrospun ZnO nanofibers: UV vs. visible light**", Applied Surface Science 298 (2014) 147-154.
- [69] M. Tortosa, (2007), "**Synthesis of ZnCdO thin films by electrodeposition**", Journal of Crystal Growth 304, 97-102.
- [70] L. Li, Z. Yang, (2010), "**Thermal stability of CdZnO thin films grown by molecular-beam epitaxy**", Applied Surface Science 256, 4734-4737.
- [71] R. Miloua, (2007), "**Theoretical study of phase separation in $Zn_{1-x}Cd_xO$ alloys**", Solid State Communications 144, pp 5-9.
- [72] Li. Lin, (2011), "**Cadmium Zinc Oxide Based Optoelectronics Materials and Devices**", Peer Reviewed.
- [73] Min Su Kim, (2012), "**ZnO Nanorods Grown on $Cd_xZn_{1-x}O$ Seed Layers with Various Cd Mole Fractions**", Bull. Korean Chem. So, Vol. 33, No. 1 189.
- [74] Zhizhen Ye, (2003), "**Structural and photoluminescent properties of ternary $Zn_{1-x}Cd_xO$ crystal films grown on Si(1 1 1) substrates**", Journal of Crystal Growth 256, 78-82.

Abstract

In this thesis, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films have been deposited by sol-gel method on to glass and silicon substrates. The prepared samples were annealed at 450°C and 500°C for 1 hour. Structural and optical properties of the sample have been investigated. The X-Ray patterns were showed that all of the layers, are polycrystalline and have the mix structure of cubic(CdO) and hexagonal(ZnO). The results were deminsterted that the annealing temperature of 500°C is suitable annealing temprature for the preparation of high qualy $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films. The optical transmittance of the samples, depending on the amount of Cd, that is between %60-%90 in visible wavelength range.

Direct and indirect gap of the samples were obtained 3.32eV and 1.56eV, respectively.

Effect of Cd concentration for the samples grown on glass and silicon substrates verified that for the samples grown on glass substrate as Cd content increases, the direct gap increases from 2.86eV to 1.97eV, and the indirect gap is decreases from 2.62eV to 1.24eV. The optical transmission of these samples with increasing of cadmium concentration was reduced by about %50. For layers grown on silicon substrates, the crystallite size and lattice parameter were increased and decreases, respectively.

Comparison of the results were showed that direct band gap of the samples grown on silicon substrates is greater than the samples grown on glass substrates.

For samples grown on silicon substrates crystalline size was decreases, but the strain, density and lattice parameters were increased. Dielectrice constants, extinction coefficient and refractive indexces of the samples were calculated.

Key word: Transparent conductive oxide, CdZnO ternary alloys, Sol-Gel technique, Optical properties, Structural properties



Shahrood University of Thechnology

Physics Department

Master of Science Thesis

Growth and Characterization of CdZnO thin Films

Samira vali mohammady

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

July 2014