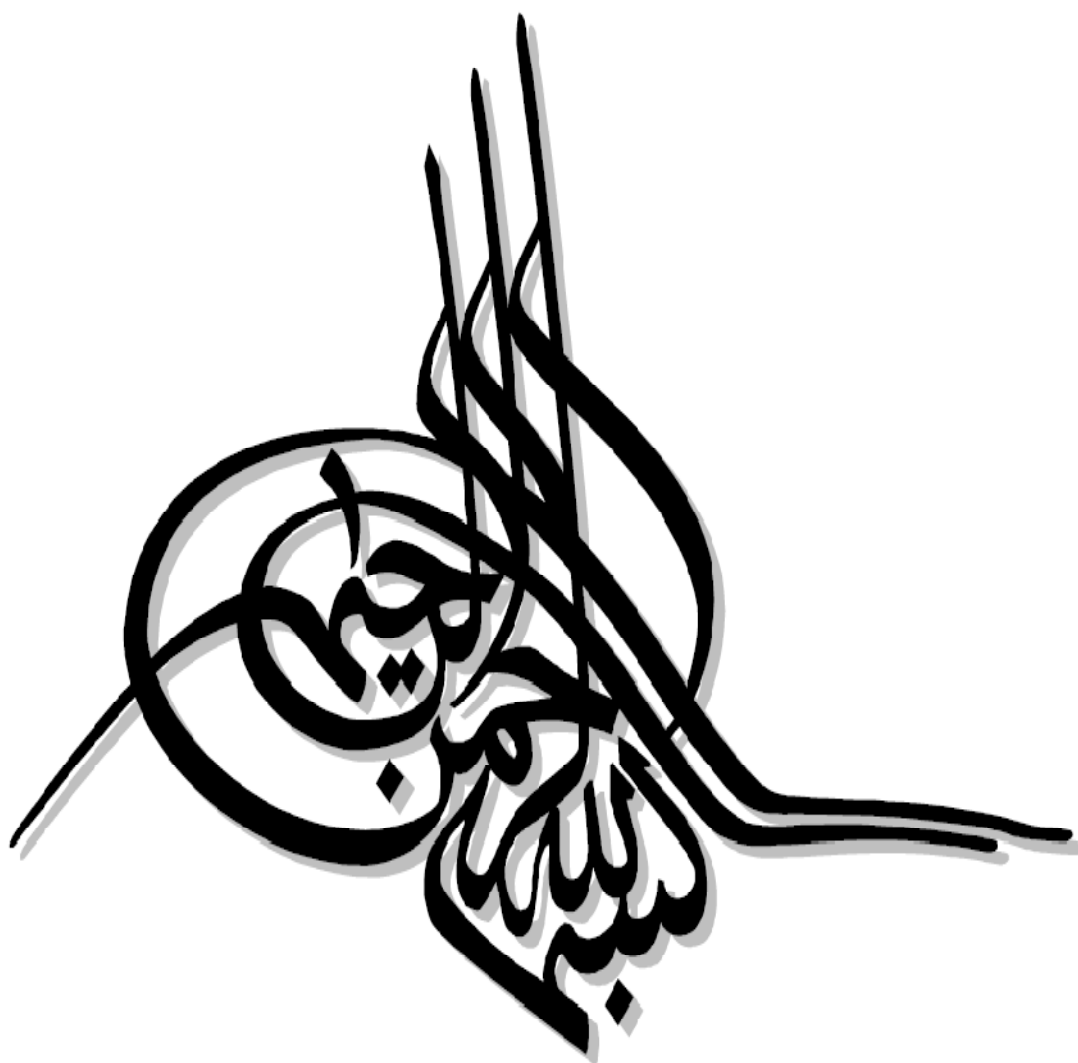






دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

مشخصه یابی لایه‌های نازک CdO رشد داده شده به روش سل-ژل

نگارش:

مهديه مصاحبه

اساتيد راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهيم قاضی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۸۹

تقدیم به:

روح سبز پدر که همواره یادش در ذهن و جانم جاری است

و

وجود نازنین مادر که دریای بی کران مهر و محبت است.

تقدیر و تشکر

سپاس خدای عز و جل را که مرا توفیق کسب علم داد و به واسطه‌ی رحمت بی‌انتهایش مرا را تا رسیدن به این مقطع تحصیلی یاری نمود.

شایسته است که از زحمات بی‌شائبه اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که با صبر و حوصله‌ی بسیار مرا از راهنمایی‌های مفیدشان بهره‌مند ساختند صمیمانه تقدیر نمایم و همچنین سپاس گزار زحمات استاد مشاور جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان باشم.

لازم می‌دانم از اساتید گرامی جناب آقای دکتر رشید ولی و جناب آقای دکتر سعید حسامی که داوری این پایان نامه را تقبل نموده‌اند و تمام اساتیدی که در این مدت از حضورشان بهره‌برده‌ام، تقدیر و تشکر نمایم.

همچنین وظیفه‌ی خود می‌دانم از جناب آقای رضا مسکنی و دوستان عزیزم به ویژه سرکارخانم سیده فاطمه طباطبایی زاده که با همکاری و همفکری‌های سازنده شان یاری ام نموده‌اند، تشکر نمایم.

در نهایت قدردان زحمات تمام اعضای خانواده‌ی خویش و خانواده‌ی محترم عاشوری، که هر یک به نحوی در تمام موفقیت‌های من سهیم بوده‌اند، می‌باشم. به امید روزی که بتوانم مهربانی‌هایشان را جبران نمایم.

چکیده

در سال‌های اخیر لایه‌های نازک اکسیدکادمیم (CdO) به دلیل داشتن رسانایی الکتریکی خوب و عبور بالا در ناحیه‌ی مرئی به عنوان ماده مطلوب جهت ساختن قطعات اپتوالکترونیکی همچون حسگرهای گازی، سلول‌های خورشیدی و دیودهای نوری مورد توجه قرار گرفته‌اند. CdO ذاتاً یک نیمرسانای نوع n با ساختار بلوری مکعبی است، که دارای گاف نواری مستقیم با انرژی $2.2-2.7\text{ eV}$ و گاف نواری غیرمستقیم با انرژی 1.98 eV می‌باشد. لایه‌های نازک CdO با استفاده از روش‌های متفاوت از جمله حمام شیمیایی، کندوپاش، تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای و سل-ژل رشد داده شده‌اند.

در این پایان نامه لایه‌های نازک CdO خالص و آلایش یافته با فلئورین بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای به روش‌های سل-ژل و تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای رشد داده شده‌اند. عملیات بازپخت نمونه‌ها در یک کوره‌ی الکتریکی تحت فشار جو انجام شده است. برای مشخصه‌یابی نمونه‌های مورد مطالعه، اندازه‌گیری‌های مختلفی به کار گرفته شد. پراش پرتو X برای تعیین فاز و ساختار هر فاز، اندازه‌گیری میزان عبور جهت تعیین تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج، میکروسکوپ روبشی الکترونی برای مشاهده توپولوژی سطح و مورفولوژی نمونه‌ها و دستگاه چهار پایانه‌ای برای تعیین مقاومت لایه‌ها. تمام لایه‌های رشد داده شده، بلوری و با ساختار مکعبی بودند. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد که دمای بازپخت 350°C درجه‌ی سانتی‌گراد دارای بیشینه ضریب بهینگی است و مناسب‌ترین دمای بازپخت برای تهیه‌ی لایه‌های نازک CdO با کیفیت بالا می‌باشد. برای این نمونه عبور اپتیکی در ناحیه‌ی مرئی به حدود 80% می‌رسد. گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم این نمونه به ترتیب 2.61 و 2.03 الکترون‌ولت و مقاومت ویژه‌ی آن $52\Omega\text{-cm}$ به دست آمد.

اگر چه پراش پرتو X نشان می‌داد که نمونه‌ی رشد یافته به روش تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای کیفیت ساختاری بهتری دارد، نمونه‌ی آماده شده به روش سل-ژل دارای عبور اپتیکی بالاتری است.

مطالعه تاثیر سرعت چرخش بر خواص اپتیکی لایه‌های CdO به روش سل-ژل چرخشی نشان داد که با افزایش سرعت چرخش از ۲۰۰۰ به ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب از ۲/۵۳ به ۲/۶۴ و ۱/۴۳ به ۱/۶۱ افزایش می‌یابد.

بررسی تاثیر آرایش فلئورین (تا ۲۰٪ اتمی) بر خواص فیزیکی لایه‌های CdO نشان داد که نمونه‌ی آرایش شده با ۱۵٪ فلئورین دارای ضریب بهینگی بیشینه می‌باشد. عبور اپتیکی این نمونه در ناحیه‌ی مرئی نزدیک به ۸۵٪ است. گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم این نمونه نیز به ترتیب ۲/۶۴ و ۱/۹۸ الکترون ولت محاسبه شد و مقاومت ویژه‌ی آن $5/6 \times 10^{-3} \Omega - cm$ به دست آمد. همچنین نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که با افزایش میزان فلئور، اندازه‌ی دانه کاهش می‌یابد.

کلید واژه‌ها: اکسیدهای رسانای شفاف، اکسیدکادمیم، سل-ژل، ناخالصی فلئور

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. مصاحبه، مهدیه، ایزدی فرد، مرتضی، محمد ابراهیم، قاضی، بهرامیان، بهرام، (۱۳۸۸)،
"مطالعه ی خواص ساختاری و نوری لایه‌های نازک CdO رشد داده شده به روش‌های سل-ژل
و تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای"، پذیرفته شده در شانزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران،
دانشگاه یزد.

۲. مصاحبه، مهدیه، ایزدی فرد، مرتضی، محمد ابراهیم، قاضی، بهرامیان، بهرام، (۱۳۸۹)،
"تاثیر عملیات بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی نانو لایه‌های CdO رشد داده شده به روش
سل-ژل"، ارسال شده به کنفرانس سالانه فیزیک ایران، همدان.

3. M. Mosahebeh, M. Izadifard, M. E. Ghazi, B. Bahramian, (2010), "OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF FLUORINE- DOPED CADMIUM OXIDE NANO FILMS GROWN BY SOL-GEL METHOD, Sent to International Congress on Nano Science and Nano Technology, Shiraz.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول-مقدمه ای بر اکسیدهای رسانای شفاف

۲	 ۱-۱-مقدمه
۲	 ۲-۱-اکسیدهای رسانای شفاف
۶	 ۳-۱-تاثیر آرایش برخواص فیزیکی اکسیدهای رسانای شفاف
۸	 ۱-۳-۱- جابه جایی برشتین-ماس
۹	 ۴-۱- کاربردهای اکسید های رسانای شفاف
۱۰	 ۱-۴-۱- پوشش های کم نشر و آینه ای گرمایی
۱۱	 ۱-۴-۲- حفاظ تابش های الکترومغناطیسی
۱۱	 ۱-۴-۳- الکترودهای شفاف
۱۲	 ۱-۴-۴- کنترلر های لمسی تخت
۱۲	 ۱-۴-۵- پوششهای الکترواستاتیکی
۱۳	 ۱-۴-۶- سنسورهای گازی

فصل دوم- روش های رشد و مشخصه یابی لایه های نازک

۱۵	 ۱-۲- مقدمه
۱۵	 ۲-۲- لایه نازک
۱۶	 ۲-۳- روشهای رشد لایه نازک
۱۷	 ۲-۴- تکنیک های لایه نشانی شیمیایی تر
۱۸	 ۲-۵- تجزیه ی گرمایی افشانه ای
۲۰	 ۲-۶- سل-ژل
۲۲	 ۲-۶-۱- پارامترهای شیمیایی

۲۲	 ۲-۶-۱-۱- تهیه سل
۲۳	 ۲-۶-۱-۲- ژلاسیون
۲۴	 ۲-۶-۱-۲-الف- ماندگی سل
۲۵	 ۲-۶-۱-۲-ب- واکنش چگالش
۲۵	 ۲-۶-۱-۳- اثر PH
۲۶	 ۲-۶-۲- فرآیندهای فیزیکی تاثیرگذار بر روش سل-ژل
۲۶	 ۲-۶-۱-۲- روش لایه‌نشانی
۲۶	 ۲-۶-۱-۲-الف- روش لایه‌نشانی غوطه‌وری
۲۷	 ۲-۶-۱-۲-ب- غوطه‌وری زاویه‌ای
۲۸	 ۲-۶-۱-۲-ج- روش لایه‌نشانی چرخشی
۳۰	 ۲-۶-۱-۲-د- تکنیک الکترو فورز
۳۱	 ۲-۶-۱-۲-ه- تکنیک ترموفورز
۳۱	 ۲-۶-۲-۲- زیرلایه
۳۲	 ۲-۶-۲-۲-الف- خواص زیرلایه‌ها
۳۳	 ۲-۶-۳- عملیات خشک‌سازی
۳۳	 ۲-۶-۴- عملیات بازپخت
۳۴	 ۲-۷-۷- روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید رسانا
۳۴	 ۲-۷-۱- مشخصه‌یابی خواص ساختاری
۳۴	 ۲-۷-۱-۱- پراش پرتو X
۳۸	 ۲-۷-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۱	 ۲-۷-۲- مشخصه‌یابی خواص اپتیکی
۴۱	 ۲-۷-۱- طیف عبور نوری
۴۱	 ۲-۷-۱-۲-الف- اسپکتروفتومتر

۴۲	 ۲-۲-۷- ضریب جذب
۴۳	 ۳-۲-۷-۲- گاف نواری اپتیکی ماده
۴۵	 ۴-۲-۷-۲- ضخامت لایه
۴۷	 ۴-۲-۷-۲- الف- نرم افزار پوما
۵۰	 ۳-۷-۲- مشخصه یابی خواص الکتریکی
۵۰	 ۱-۳-۷-۲- دستگاه چهار پایانه ای
۵۲	 ۴-۷-۲- ضریب بهینگی

فصل سوم- ویژگی های لایه های نازک اکسید کادمیم و مراحل آزمایشگاهی رشد آنها به روش سل-ژل و تجزیه ی گرمایی افشانه ای

۵۵	 ۱-۳- مقدمه
۵۵	 ۲-۳- ویژگی های لایه های نازک اکسید کادمیم
۶۰	 ۱-۲-۳- لایه های اکسید کادمیم در حضور ناخالصی
۶۱	 ۳-۳- مراحل لایه نشانی اکسید کادمیم به روش سل-ژل غوطه وری و چرخشی
۶۱	 ۱-۳-۳- تمیز کاری زیر لایه
۶۲	 ۲-۳-۳- تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی اکسید کادمیم خالص
۶۲	 ۳-۳-۳- آماده سازی دستگاه لایه نشانی سل-ژل غوطه وری
۶۳	 ۴-۳-۳- لایه نشانی به روش سل-ژل غوطه وری
۶۴	 ۵-۳-۳- آماده سازی دستگاه لایه نشانی سل-ژل چرخشی
۶۴	 ۶-۳-۳- لایه نشانی به روش سل-ژل چرخشی
	 ۴-۳- مراحل آماده سازی محلول برای لایه نشانی CdO به روش
۶۴	 تجزیه ی گرمایی افشانه ای
۶۵	 ۱-۴-۳- تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی اکسید کادمیم خالص
۶۵	 ۲-۴-۳- آماده سازی دستگاه تجزیه ی گرمایی افشانه ای
۶۶	 ۵-۳- تهیه محلول برای لایه نشانی اکسید کادمیم با ناخالصی فلوئورین

۶۷	 ۳-۵-۱- لایه نشانی CdO:F به روش سل-ژل غوطه‌وری
فصل چهارم - مطالعه ی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید کادمیم رشد یافته به روش‌های سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه‌ای	
۶۹	 ۴-۱- مقدمه
۶۹	 ۴-۲- خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های آماده‌شده به روش سل-ژل غوطه‌وری قبل از بازپخت
۷۱	 ۴-۳- بررسی تاثیر دمای بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید کادمیم
۷۱	 ۴-۳-۱- خواص ساختاری
۷۶	 ۴-۳-۲- ضخامت لایه‌ها
۷۷	 ۴-۳-۳- خواص اپتیکی
۷۷	 ۴-۳-۳-۱- عبور اپتیکی
۷۹	 ۴-۳-۳-۲- ضریب جذب لایه‌ها
۸۰	 ۴-۳-۳-۳- گاف نواری لایه‌ها
۸۲	 ۴-۳-۳-۴- ضرایب شکست و میرایی
۸۴	 ۴-۳-۴- خواص الکتریکی
۸۵	 ۴-۳-۵- ضریب بهینگی
۸۵	 ۴-۴- مقایسه‌ی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک CdO آماده شده به روش سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه‌ای
۸۵	 ۴-۴-۱- خواص ساختاری
۸۷	 ۴-۴-۲- خواص اپتیکی
۸۷	 ۴-۴-۲-۱- ضریب عبور اپتیکی
۸۸	 ۴-۴-۲-۲- ضریب جذب لایه‌ها
۸۹	 ۴-۴-۲-۳- گاف نواری لایه‌ها

۹۰	 ۴-۲-۴-۴- ضرایب شکست و میرایی
۹۱	 ۴-۴-۳- خواص الکتریکی
۹۲	 ۴-۵- خواص اپتیکی نمونه‌های آماده شده به روش سل-ژل چرخشی
۹۲	 ۴-۵-۱- عبور اپتیکی
۹۳	 ۴-۵-۲- ضریب جذب
۹۴	 ۴-۵-۳- گاف نواری
۹۵	 ۴-۶- تاثیر آلایندگی فلئوئورین بر روی خواص فیزیکی لایه‌های اکسیدکادمیم
۹۶	 ۴-۶-۱- خواص ساختاری
۹۶	 ۴-۶-۱-۱- پراش پرتو X
۱۰۱	 ۴-۶-۱-۲- مرفولوژی سطوح نمونه‌ها
۱۰۳	 ۴-۶-۲- خواص اپتیکی
۱۰۳	 ۴-۶-۲-۱- طیف عبور اپتیکی
۱۰۴	 ۴-۶-۲-۲- ضریب جذب لایه‌ها
۱۰۵	 ۴-۶-۲-۳- گاف نواری لایه‌ها
۱۰۸	 ۴-۶-۲-۴- ضرایب شکست و میرایی
۱۱۰	 ۴-۶-۳- خواص الکتریکی
۱۱۰	 ۴-۶-۴- ضریب بهینگی
۱۱۱	 ۴-۷- نتیجه‌گیری
۱۱۵	 مراجع

فهرست اشکال

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: نمودار $n-\mu$ برای طبقه‌بندی مواد از نظر رسانش الکتریکی	۴
شکل ۲-۱: عبور (T) و بازتاب (R) لایه‌های FTO	۸
شکل ۳-۱: طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری ماده‌ی نیمرسانا با افزایش تراکم حامل‌ها	۹
شکل ۱-۲: نمایی از لایه‌ی نازک	۱۵
شکل ۲-۲: طرح شماتیکی از دستگاه تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای	۱۹
شکل ۳-۲: طرح شماتیک فرآیند سل-ژل	۲۱
شکل ۴-۲: سیستم سل (الف) کلونیدی، (ب) پلیمری	۲۳
شکل ۵-۲: واکنش‌های هیدرولیز و چگالش	۲۴
شکل ۶-۲: شماتیکی از مراحل مختلف فرآیند لایه‌نشانی غوطه‌وری	۲۷
شکل ۷-۲: طرح شماتیک روش سل-ژل غوطه‌وری وابسته به زاویه	۲۸
شکل ۸-۲: مراحل لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی	۳۰
شکل ۹-۲: دستگاه‌های لایه‌نشانی به روش سل-ژل (الف) غوطه‌وری، (ب) چرخشی دانشگاه صنعتی شاهرود	۳۰
شکل ۱۰-۲: نمایی از سیستم لایه‌نشانی الکتروفرورز	۳۱
شکل ۱۱-۲: بازتاب براگ از صفحات شبکه‌ی بلوری	۳۵
شکل ۱۲-۲: طیف نوعی پراش پرتو X برای نمونه‌ی ZnO آماده شده به روش سل-ژل	۳۶
شکل ۱۳-۲: شماتیکی از دستگاه SEM	۴۰
شکل ۱۴-۲: دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160	۴۱
شکل ۱۵-۲: دستگاه اسپکتروفتومتر شرکت Shimadzo مدل (UV- 160)	۴۲

- شکل ۲-۱۶: طرح شماتیکی از عبور پرتو نور از ماده ۴۳
- شکل ۲-۱۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی لایه $\text{CdO}:\text{Ti}$ با درصدهای مختلف ناخالصی ۴۴
- شکل ۲-۱۸: شماتیکی از دستگاه چهارپایانه‌ای ۵۱
- شکل ۲-۱۹: تصویر دستگاه چهار پایانه‌ای شرکت (Jundel) مدل (AM3-AR) ۵۲
- شکل ۳-۱: سلولی از ساختار بلوری CdO ۵۵
- شکل ۳-۲: طیف پراش پرتو X لایه‌های بلوری CdO تهیه‌شده به روش سل-ژل غوطه‌وری ۵۶
- شکل ۳-۳: طیف تراگیل لایه‌های CdO آماده شده به روش سل-ژل ۵۸
- شکل ۳-۴: طیف تراگیل لایه‌های CdO آماده شده به روش تبخیر در خلأ ۵۸
- شکل ۳-۵: طیف تراگیل لایه‌های CdO آماده شده به روش MOCVD ۵۹
- شکل ۳-۶: ساختار نواری اکسیدکادمیم ۵۹
- شکل ۳-۷: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون لایه CdO تهیه شده به روش حمام شیمیایی ۶۰
- شکل ۴-۱: طیف XRD نوعی نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل غوطه‌وری قبل از بازپخت ۷۰
- شکل ۴-۲: طیف تراگیل نمونه‌ی آماده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری قبل از عملیات بازپخت و زیرلایه‌ی شیشه‌ای ۷۰
- شکل ۴-۳: پراش پرتو X از نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ۷۲
- شکل ۴-۴: نمودار $(\beta \cos \theta)/\lambda$ برحسب $(\sin \theta)/\lambda$ نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (°C) ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ ۷۵
- شکل ۴-۵: نمودار نیلسون-ریلی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (°C) ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ ۷۶
- شکل ۴-۶: تغییرات ضخامت محاسبه شده‌ی لایه‌ها برحسب دمای بازپخت ۷۷

- شکل ۴-۷: طیف تراگسیل ثبت شده برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت ۷۸
- شکل ۴-۸: تغییرات ضریب جذب نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت بر حسب انرژی فوتون فرودی ۷۹
- شکل ۴-۹: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C ۸۱
- شکل ۴-۱۰: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C ۸۱
- شکل ۴-۱۱: تغییرت گاف نواری مستقیم بر حسب دمای بازپخت ۸۲
- شکل ۴-۱۲: تغییرت گاف نواری غیرمستقیم بر حسب دمای بازپخت ۸۲
- شکل ۴-۱۳: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت ۸۳
- شکل ۴-۱۴: تغییرات ضریب میرایی بر حسب طول موج نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت ۸۳
- شکل ۴-۱۵: تغییرات مقاومت بر حسب دمای بازپخت نمونه‌ها ۸۴
- شکل ۴-۱۶: طیف پراش X نمونه‌ای آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای ۸۶
- شکل ۴-۱۷: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل ۸۷
- شکل ۴-۱۸: تغییرات ضریب جذب نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل ۸۸
- شکل ۴-۱۹: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فرودی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل ۸۹
- شکل ۴-۲۰: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فرودی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل ۹۰
- شکل ۴-۲۱: تغییرات ضریب شکست نمونه‌ها آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل ۹۱

- شکل ۴-۲۲: تغییرات ضریب میرایی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل ۹۱
- شکل ۴-۲۳: طیف تراگسیل نمونه‌های تهیه شده با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm ۹۳
- شکل ۴-۲۴: تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm ۹۳
- شکل ۴-۲۵: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های آماده شده با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm ۹۴
- شکل ۴-۲۶: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها آماده شده با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm ۹۵
- شکل ۴-۲۷: پراش پرتو X نمونه‌های آرایش شده با درصد متفاوت فلئور ۹۷
- شکل ۴-۲۸: نمودار $(\beta \cos \theta) / \lambda$ بر حسب $(\sin \theta) / \lambda$ برای نمونه های آرایش شده با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور ۱۰۰
- شکل ۴-۲۹: نمودار نیلسون-ریلی نمونه ها آرایش یافته با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور ۱۰۱
- شکل ۴-۳۰: تصاویر SEM نمونه‌های CdO:F آرایش یافته با درصدهای متفاوت فلئور (الف) ۰٪، (ب) ۱٪، (ج) ۵٪ و (د) ۲۰٪ ۱۰۲
- شکل ۴-۳۱: تغییرات اندازه بلورک و اندازه دانه به دست آمده از نتایج XRD و SEM بر حسب درصد ناخالصی فلئور موجود در نمونه‌ها ۱۰۳
- شکل ۴-۳۲: طیف تراگسیل نمونه‌های آرایش یافته با درصدهای مختلف فلئور ۱۰۴
- شکل ۴-۳۳: تغییرات ضریب جذب نمونه‌های آرایش یافته با درصدهای مختلف فلئور بر حسب انرژی فوتون فرودی ۱۰۵
- شکل ۴-۳۴: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها آرایش شده با درصدهای مختلف فلئور ۱۰۶
- شکل ۴-۳۵: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها آرایش شده با درصدهای مختلف فلئور ۱۰۷
- شکل ۴-۳۶: تغییرات گاف نواری مستقیم بر حسب درصد فلئور موجود در لایه ۱۰۷
- شکل ۴-۳۷: تغییرات گاف نواری غیرمستقیم بر حسب درصد فلئور در لایه ۱۰۸

- شکل ۴-۳۸: تغییرات ضریب شکست نمونه‌های آلایش یافته با درصدهای مختلف
فلوئور ۱۰۹
- شکل ۴-۳۹: تغییرات ضریب شکست نمونه‌های آلایش یافته با درصدهای مختلف
فلوئور ۱۰۹
- شکل ۴-۴۰: تغییرات مقاومت برحسب درصد فلوئور موجود در نمونه‌ها ۱۱۰
- شکل ۴-۴۱: تغییرات ضریب بهینگی برحسب درصد فلوئور موجود در نمونه‌ها ۱۱۱

فهرست جدول‌ها

جدول	صفحه
جدول (۱-۱): اکسیدهای رسانای شفاف متداول و ناخالصی‌ها آلاینش شده.....	۶
جدول (۲-۱): مقاومت سطحی مورد نیاز برخی از کاربردهای رسانای شفاف.....	۱۰
جدول (۱-۲): خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های CdO رشد یافته با روش‌های مختل.....	۱۷
جدول (۳-۲): مقادیر m در رابطه‌ی (۲-۱۴) با توجه به نوع گذار ماده.....	۴۴
جدول (۱-۳): مقادیر فاصله‌ی بین صفحات (d) در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱).....	۵۶
جدول (۲-۳): تنظیمات اعمال شده بر دستگاه تجزیه ی گرمایی افشانه ای جهت لایه‌نشانی.....	۶۵
جدول (۳-۳): تعداد مول‌های آمونیوم فلوراید مورد نیاز برای درصد‌های مختلف فلوئور در محلول حاوی ۱۵/۰ مول استات کادمیم دوآبه.....	۶۶
جدول (۱-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ازصفحه (۱۱۱) نمونه های بازپخت شده.....	۷۴
جدول (۲-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ازصفحه (۲۰۰) نمونه های بازپخت شده.....	۷۴
جدول (۳-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ازصفحه (۲۲۰) نمونه های بازپخت شده.....	۷۴
جدول (۴-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ازصفحه (۳۱۱) نمونه های بازپخت شده.....	۷۴
جدول (۵-۴): اندازه بلورک، کرنش و ثابت شبکه‌ی نمونه های بازپخت شده در دماهای (°C) ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰.....	۷۵
جدول (۶-۴): مقادیر ضریب بهینگی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت.....	۸۵
جدول (۷-۴): مقاومت سطحی و ویژه‌ی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.....	۹۲

جدول (۴-۸): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) نمونه های آلایش شده
با فلئور..... ۹۸

جدول (۴-۹): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) نمونه های آلایش شده
با فلئور..... ۹۸

جدول (۴-۱۰): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) نمونه های آلایش شده
با فلئور..... ۹۹

جدول (۴-۱۱): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۳۱۱) نمونه های آلایش شده
با فلئور..... ۹۹

جدول (۴-۱۲): اندازه دانه، کرنش و ثابت شبکه نمونه ها ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور..... ۱۰۰

فصل اول

مقدمه ای بر اکسیدهای

رسانای شفاف

۱-۱- مقدمه

اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)^۱ ترکیباتی دو و یا سه عنصری هستند که شامل یک و یا دو عنصر فلزی می‌باشند و از نظر فیزیکی خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. از این خصوصیات می‌توان به مقاومتی از مرتبه $10^{-3} \Omega$ و یا کمتر، متوسط عبور اپتیکی بالاتر از ۸۰٪ در ناحیه مرئی (۴۰۰-۸۰۰nm)، تراکم حامل‌هایی از مرتبه $10^{20} cm^{-3}$ ، تحرک الکترونی در حدود $40 cm^2 V^{-1} S^{-1}$ و گاف نواری با انرژی بزرگتر از ۳ الکترون ولت اشاره کرد [۱، ۲]. بادکر^۲ برای اولین بار در سال ۱۹۰۷ کشف کرد که لایه‌های نازک اکسیدکادمیم (CdO)^۳ دارای چنین مشخصه‌هایی می‌باشند [۳].

امروزه مطالعات گسترده‌ای بر روی موادی که دارای رسانندگی الکتریکی و عبور اپتیکی بالا و هزینه‌ی تولید مناسب می‌باشند، صورت گرفته است از کاربردهای این مواد می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد: الکترودهای شفاف، پوشش‌های کم نشر و گرمایی آینه‌ای، دیودهای ساطع کننده‌ی نور، حسگرهای گازی، لیزرهای نیمرسانا. در این فصل با TCO ها کمی بیشتر آشنا شده و برخی از کاربردهای این مواد را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۱-۲- اکسیدهای رسانای شفاف

رسانش الکتریکی در نیمرساناها و فلزات را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی بولتزمن^۴ (۱-۱) به دست آورد.

$$\sigma = ne\mu \quad (1-1)$$

که در آن n چگالی حامل‌های آزاد، e بار الکترون و μ تحرک حامل‌ها می‌باشد. همچنین تحرک حاملها را می‌توان با استفاده از رابطه (۱-۲) به دست آورد:

^۱ Transparent Conductive Oxides

^۲ Badeker

^۳ Cadmium Oxide

^۴ Boltzmann

$$\mu = \frac{e \tau}{m^*} \quad (2-1)$$

که در آن m^* جرم موثر حامل، e بار الکترون و τ زمان آزاد میانگین حامل‌های آزاد است. می‌توان مواد را از دیدگاه رسانش الکتریکی با استفاده از نمودار n - μ طبقه‌بندی کرد [۲].

چنانچه در شکل (۱-۱) مشاهده می‌کنید، با استفاده از این نمودار می‌توان مواد را به چهار دسته تقسیم کرد:

۱. موادی که در قسمت چپ، بالای نمودار قرار گرفته اند، نیم فلزات اند که چگالی حامل‌ها در آنها زیاد و تحرک حامل‌ها اندک است.

۲. موادی که در قسمت مرکزی، بالای نمودار قرار گرفته اند، فلزات اند که رسانش بالایی از خود نشان می‌دهند.

۳. موادی که در قسمت راست، پائین نمودار اند، نیمرساناهای متداول می‌باشند که چگالی حامل‌ها در آنها کم و تحرک حامل‌ها زیاد است.

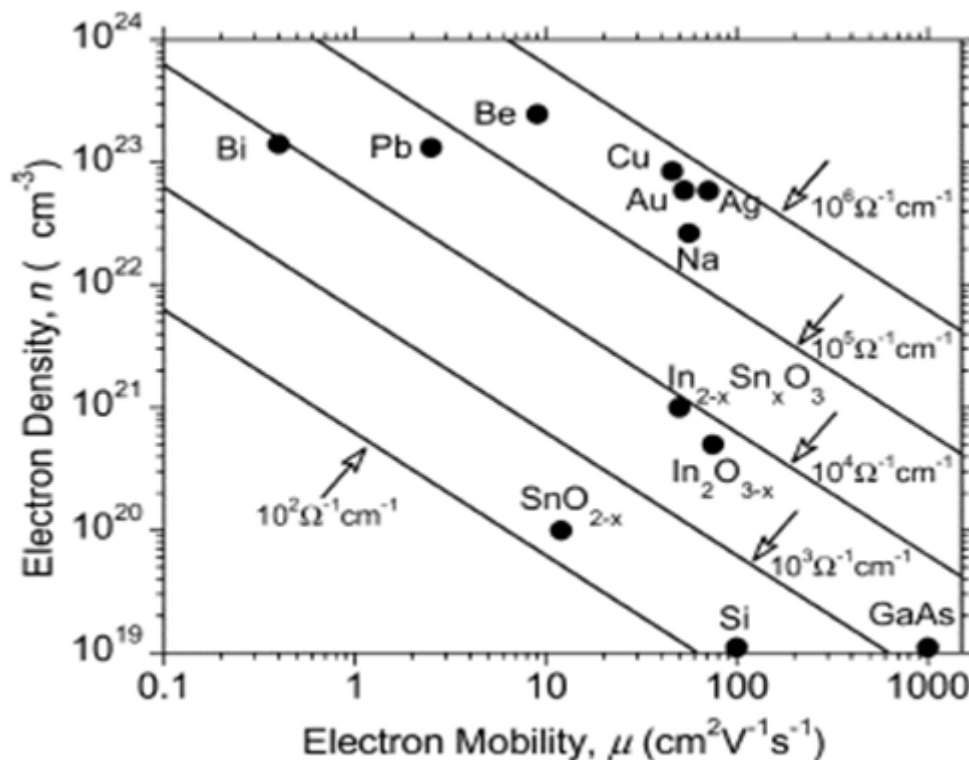
۴. گروه کلیدی این طبقه‌بندی اکسیدهای رسانای شفاف می‌باشند که خصوصیات بینابینی بین چگالی کم و تحرک بالای حامل‌ها در نیمرساناها و رسانش بالای فلزات عنصری را از خود نشان می‌دهند. از مواد مهم این گروه می‌توان به اکسید ایندیم^۱ (In_2O_3)، اکسید قلع^۲ (SnO_2) و اکسید ایندیم^۳ (ITO) اشاره کرد که دارای چگالی و تحرک الکترونی نسبتاً بالایی می‌باشند که دلیلی برای داشتن رسانش قابل توجه این مواد می‌باشد.

همانطور که در بالا آمده رسانش TCO ها تنها یک و یا دومرتبه از فلزات کمتر است و علی‌رغم اینکه انرژی گاف نواری این مواد (۲-۵eV) در محدوده‌ی انرژی گاف نواری مواد نیمرسانا می‌باشد، به آنها اکسیدهای رسانای شفاف می‌گویند.

¹ Indium oxide

² Tin oxide

³ Indium Tin oxide



شکل ۱-۱: نمودار n - μ برای طبقه‌بندی مواد از نظر رسانش الکتریکی. خطوط مستقیم رسم شده در نمودار منحنی‌های مقادیر رسانش ثابت می‌باشند [۲].

بیشتر نیمرساناهای متداول چون اکسید قلع ایندیم (ITO)، اکسید روی ^۱ (ZnO) و اکسید روی با ناخالصی آلومینیوم (AZO) نیمرسانای نوع n می‌باشند. اما در سال ۱۹۹۳، اکسید نیکل ^۲ (NiO) به عنوان اولین TCO نوع p معرفی شد. تاکنون ترکیباتی نظیر اکسید روی با ناخالصی منیزیم (ZnO:Mg)، اکسید روی با ناخالصی ایندیم (ZnO:In)، اکسید نیکل با ناخالصی لیتیم (NiO:Li)، اکسید مس آلومینیوم ^۳ (CuAlO₂) و اکسید مس گالیم ^۴ (CuGaO₂) به عنوان اکسیدهای رسانای شفاف نوع p معرفی شده‌اند. اگرچه بجز اکسید نیکل که در ساخت الکترودهای شفاف مورد استفاده می‌باشد، دیگر مواد TCOهای نوع p کاربردی نیستند [۱، ۴].

^۱ Zinc Oxide

^۲ Nickel oxide

^۳ Copper Aluminium oxide

^۴ Copper Gallium Oxide

حال از منظری دیگر اکسیدهای رسانای شفاف را بررسی می‌کنیم. این مواد معمولاً ترکیبات دو و یا سه عنصری اند. یکی از مزایای استفاده از ترکیبات دو عنصری به عنوان مواد TCO به شکل لایه‌های نازک، کنترل نسبی ترکیب شیمیایی عناصر در مقایسه با ترکیبات سه عنصری می‌باشد. تا کنون لایه‌های TCO متنوعی از ترکیبات دو عنصری چون اکسید ایندیم، اکسید قلع، اکسید روی و اکسید کادمیم، همچنین ترکیبات آلاش شده با ناخالصی هم چون $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ و $\text{ZnO}:\text{Al}$ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نیمرساناهای فوق، نیمرساناهای نوع n با تراکم الکترون آزاد از مرتبه 10^{20} cm^{-3} هستند. این تراکم الکترونی ناشی از دهنده‌های ذاتی چون تپی‌های اکسیژن و یا اتم‌های فلزی ناجایگزیده می‌باشد. اگر چه لایه‌های اکسیدی بدون آلاش، زمانی که در دماهای بالا استفاده می‌شوند، پایدار نیستند. به همین دلیل ترکیبات دوتایی بدون ناخالصی به عنوان الکترودهای شفاف قابل استفاده نیستند [۱].

علاوه بر ترکیبات دوتایی، ترکیبات سه‌تایی چون ایندات منیزیم $^1 (\text{MgIn}_2\text{O}_4)$ ، استنات کادمیم $^2 (\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$ ، استنات روی $^3 (\text{Zn}_2\text{SnO}_4)$ ، و استنات ایندیم $^4 (\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12})$ نیز ساخته شده است. اگرچه تعداد گزارشات کمی از تاثیر ناخالصی بر این ترکیبات، به دلیل نبود ناخالصی موثر، وجود دارد. لایه‌های TCO ساخته شده از این ترکیبات سه‌عنصری هنوز باید به صورت گسترده جهت استفاده‌های کاربردی مورد مطالعه قرار گیرند [۱، ۵]. در جدول (۱-۱) اکسیدهای رسانای شفاف متداول و ناخالصی‌های استفاده شده در مورد آنها آمده است.

¹ Magnesium indium oxide

² Cadmium stannate

³ Zinc stannate

⁴ Indium stannate

جدول (۱-۱): اکسیدهای رسانای شفاف متداول و ناخالصی‌ها آلاینش شده.

اکسید رسانا	ناخالصی آلاینش شده
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H
In_2O_3	Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg
CdO	In, Sn, Al, F
GaInO_3	Sn, Ge
CdSb_2O_3	Y

۱-۳- تاثیر آلاینش بر خواص فیزیکی اکسیدهای رسانای شفاف

رساناهای شفاف نقش بسیار مهم و رو به گسترشی در ابزارهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی بازی می‌کنند. به همین دلیل تلاش می‌شود که ناخالصی و آلاینده را به این مواد اضافه کنند. چون آنها می‌توانند رساناهای شفاف را نسبت به میدان‌های الکتریکی و روشنایی (ساطع کردن نور) فعال سازند [۶]. حال در این بخش تاثیر آلاینده‌ها را بر روی خواص الکتریکی و اپتیکی این لایه‌ها بررسی می‌کنیم.

رسانایی بالای لایه‌های اکسیدی خالص ناشی از تراکم بالای حامل‌ها (الکترون) می‌باشد. درحالی که تحرک حامل‌ها در این لایه‌ها نسبت به مواد کپه‌ای به صورت قابل توجهی کمتر است. تراکم بالای الکترونی ناشی از (۱) انحراف از استوکیومتری (یا نواقص) و (۲) اثر آلاینش که ظرفیت نیمرساناها را کنترل می‌کند، [۷-۹] می‌باشد. انحراف از استوکیومتری شاید به دلیل تهی‌جاها یا آنیون و یا کاتون‌های ذاتی اضافی باشد. طبیعت دقیق ساختار نقص‌ها در بیشتر موارد هنوز نامعین است [۷-۱۲]. برای انتخاب یون آلاینده باید به نکات زیر توجه کرد:

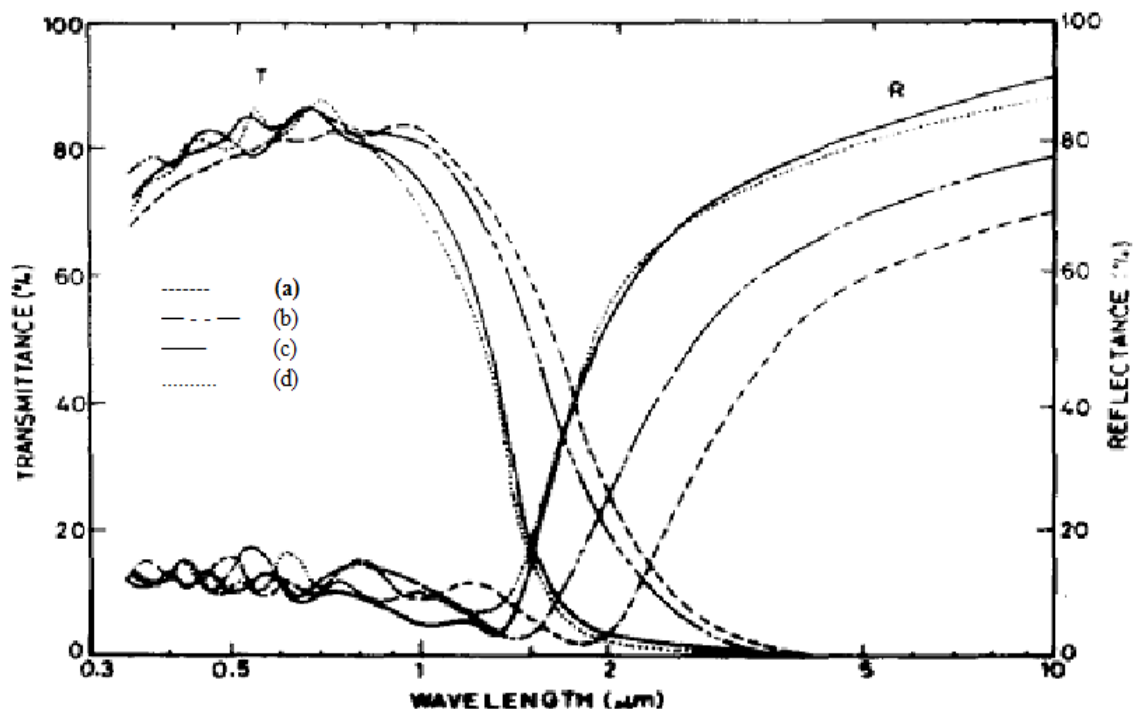
۱) کاتیون آلاینده باید ظرفیت بیشتری نسبت به کاتیون میزبان داشته باشد، برای مثال یون Sn^{+4} می‌تواند جایگزین یون In^{+3} در اکسیدایندیم شود. جایگزین شدن اتم فلز با کاتیون آلاینده با ظرفیت بیشتر، الکترونی آزاد می‌کند و این باعث افزایش رسانش نوع n می‌شود. در حالی که کاتیون ناخالصی با ظرفیت کمتر حفره ایجاد می‌کند و این حفره‌ها نقش دام را در نیمرساناهای نوع n ایفا می‌کنند. به همین دلیل رسانش آنها را کاهش می‌دهند. اگر آلاینده با ظرفیت بیشتر و یا کمتر در جایگاه آنیون‌ها قرار بگیرد، اثرهای مشابهی مشاهده می‌شوند [۷، ۸].

۲) شعاع یونی ناخالصی باید مشابه و یا کوچکتر از یون پذیرنده باشد تا اکسید ناخالصی با اکسید میزبان ترکیبی تشکیل ندهند.

۳) شعاع یون آلاینده باید مساوی و یا کوچکتر از یون پذیرنده باشد. در غیر این صورت مانند یک مرکز پراکندگی عمل می‌کند.

اصول لبه‌ی جذب لایه‌های اکسیدی خالص مشابه اصول مربوط به مواد کپه‌ای است. گاف اپتیکی با آلایش که همراه با جابجایی موس-برشتین^۱ است، افزایش می‌یابد. گذارهای اپتیکی در بیشتر موارد از نوع مستقیم است. در ناحیه‌ی مرئی، عبور برای لایه‌هایی که با هوا مرز دارند، با بازتاب سطحی (نزدیک به ۱۵٪-۱۰٪) و جذب اندکی ($\alpha \sim 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$) محدود می‌شود. در لایه‌های خوب می‌توان از اثر پراکندگی (نزدیک ۲٪-۱٪) صرف نظر کرد. ناحیه‌ی نزدیک IR به دلیل حضور الکترون‌های آزاد کمی جذب نشان می‌دهد. لبه‌ی جذب پلاسمایی که در IR مشاهده می‌شود، ناحیه‌ی بازتاب بالا را به همراه خواهد داشت. چنانچه در شکل (۱-۲) دیده می‌شود، آلایش می‌تواند موقعیت لبه‌ی جذب را جابجا کند [۶].

¹ Moss-Burstein shift



شکل ۲-۱: عبور (T) و بازتاب (R) لایه‌های FTO. (a)، $N = 2/5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ، $\lambda_p = 2/4 \mu\text{m}$ ؛ (b)، $N = 4/9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ، $\lambda_p = 1/6 \mu\text{m}$ ؛ (c)، $N = 3/7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ، $\lambda_p = 1/9 \mu\text{m}$ ؛ (d)، $N = 4/6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ، $\lambda_p = 1/5 \mu\text{m}$ [۶].

۱-۳-۱- جابه‌جایی برشتین-ماس

تراکم حامل‌های آزاد (n) علاوه بر رسانندگی، می‌تواند بزرگی گاف نواری مواد نیمرسانا را تغییر دهد. با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا، لبه‌ی رسانش^۱ توسط این الکترون‌ها اشغال می‌شود. بنابراین الکترون‌هایی که از نوار ظرفیت^۲ 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 جابه‌جایی برشتین-ماس معروف است که توسط رابطه‌ی:

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

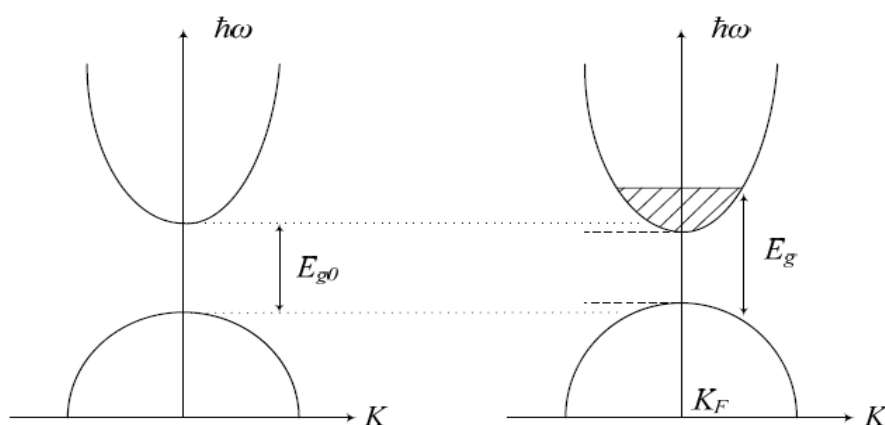
^۱Conduction band

^۲Valence band

با تراکم الکترونی ماده در ارتباط است [۱۳]. در این رابطه E_{g0} گاف نواری ماده در غیاب الکترون‌های آزاد، E_g گاف نواری بعد از اضافه شدن الکترون‌های آزاد و m_{vc} از رابطه‌ی:

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (۴-۱)$$

به دست می‌آید که در آن m_v و m_c به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می‌باشد. از آنجا که بزرگی گاف نواری به تراکم حامل‌های آزاد بستگی دارد، می‌توان لبه‌ی جذب را با تغییر تراکم حامل‌ها (مثلاً با اضافه کردن ناخالصی) جابجا نمود. طبق رابطه‌ی (۳-۱) با افزایش تراکم حامل‌ها، لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابجا می‌شود که به آن شیفت آبی^۱ می‌گویند.



شکل ۳-۱: طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری ماده‌ی نیم‌رسانا با افزایش تراکم حامل‌ها [۱۴].

۴-۱- کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف

محدوده‌ی کاربرد اکسیدهای رسانای شفاف گسترده است. برای هر یک از کاربردها مقادیر مقاومت سطحی متفاوتی مورد نیاز است. در جدول (۲-۱) مقاومت سطحی^۲ مورد نیاز برخی از کاربردها آمده است.

^۱ Blue shift

^۲ Sheet resistance

جدول (۱-۲): مقاومت سطحی مورد نیاز برخی از کاربردهای رسانای شفاف.

پوشش الکترواستاتیکی	پوشش های حفاظتی	اپتوالکترونیک	کاربرد
$10^2 - 10^4$	$10^1 - 10^2$	$\leq 10^2$	مقاومت سطحی لازم (Ω/sq)

در نتیجه هیچ ماده ی منحصر به فردی که با تمام تقاضاهای تجاری هماهنگ باشد، وجود ندارد. علاوه بر این معیارهای دیگری بر انتخاب مواد رسانای شفاف تاثیر می گذارند. در این میان می توان به عبور اپتیکی، اندازه ی فرکانس پلاسما، دوام مکانیکی و شیمیایی، قابلیت حکاکی، دمای لایه نشانی، سمی بودن و همچنین قیمت مواد اشاره کرد. در ادامه برخی از کاربرد های مهم این مواد را بررسی می کنیم.

۱-۴-۱- پوشش های کم نشر و آینه ای گرمایی:

پوشش های کم نشر، به خوبی پوشش های آینه ای گرمایی، انتقال گرما از پنجره را کاهش می دهند. آنها در تابستان گرمای خارجی را بازتاب و در زمستان گرمای داخلی را حفظ می کنند. این ویژگی را می توان با استفاده از مواد رسانای شفاف کم مقاومت که طیف مرئی را عبور می دهند و تابش های گرمایی با طول موج بلند را منعکس می کنند، بدست آورد. این کاربرد به پوشش دهی با رسانندگی بالا نیاز دارد [۱۵]. توجه به این پوششها در حوزه های سلول های خورشیدی، شیشه های مقاوم در برابر آتش، پوشش پنجره های ماشین جهت جلوگیری از تشکیل شبنم و یخ، ذخیره ی انرژی لازم جهت گرم کردن فیلمان لامپ های الیتهابی (دارای نور سفید) و کاهش تابش گرمای ناخواسته افزایش یافته است [۱۶، ۱۷]. لایه های خیلی نازک نقره ولایه های اکسیدقلع با ناخالصی فلوئور (FTO) به صورت گسترده برای شیشه های عایق مورد استفاده اند [۱۶].

۱-۴-۲- حفاظ تابش های الکترومغناطیسی

تابش های الکترومغناطیسی در محدوده ی فرکانسی از ۱۰۰ مگا هرتز (MHz) تا چند گیگا هرتز (GHz) از منابع زیادی در محیط ساطع می شوند که شاید باعث انواع زیادی از آسیب ها شود. پوشش های اکسید رسانا برای کاهش این تابش ها مورد توجه اند. این پوشش ها برای تجهیزات پزشکی، صفحات کامپیوتر و تجهیزاتی که با فرکانس بالا کار می کنند، لازم است. بازده حفاظت (SE) با واحد دسی بل به این صورت محاسبه می شود:

$$SE = 10 \log \left(\frac{\text{شدت ورودی/شدت عبوری}}{1} \right) \quad (5-1)$$

که این به مقاومت سطحی پوشش، نوع منبع تابش و فاصله منبع تا صفحه ی حفاظتی بستگی دارد. برای میدان های دور $(d > \lambda/2\pi)$ رابطه ی فوق به این صورت تخمین زده می شود [۱۶]:

$$SE = 20 \log \frac{Z_0}{R_{sq}} \quad (6-1)$$

Z_0 مقاومت موج خالص $(Z_0 = 377\Omega)$ و R_{sq} مقاومت سطحی است. معادلات فوق نشان می دهد که پوشش با مقاومت سطحی پایین، بازه حفاظتی بالاتری دارد. پوشش های ITO به طور گسترده برای رسیدن به این هدف مورد استفاده است.

۱-۴-۳- الکترودهای شفاف

لایه های رسانای شفاف به عنوان الکترودهای تزریق شده با حفره در خیلی از ابزارها مورد استفاده اند. کاربرد های آن عبارتند از: نمایشگرهای کریستال مایع (LCD)، نمایشگرهای تخت پلاسما (PDP)، شیشه های با میزان نور عبوری قابل کنترل که بر مبنای کریستال مایع است، مدول های فوتوولتائیک، سلول های الکتروکرومیک، دیودهای ساطع کننده ی نور و غیره. حکاکی فاکتور بسیار مهمی برای رسیدن به الکترودهای طراحی شده می باشد [۱۷-۲۰]. ITO, FTO و AZO موادی هستند که بیشترین کاربرد را در ساخت الکترودهای شفاف دارند. اما امروزه لایه هایی بر پایه

نقره هم مورد استفاده اند. یک الکتروود نمایشگر جدید عبوری بالاتر از ($>90\%$) و یک مقاومت کوچک کمتر از $5\Omega/sq$ [۲۱] لازم دارد که رسیدن به این مهم با استفاده از مواد TCO سخت است.

۱-۴-۴- کنترلر های لمسی تخت

قاب های لمسی و صفحات لمسی ابزارهای اپتوالکترونیکی اند که در آن اتصال الکتریکی (سوئیچ) با نزدیک کردن مکانیکی دو قطعه ی رسانا ساخته می شود. سوئیچ های شفاف به عنوان صفحه کلید الکترونیکی برای ساخت ابزارهای الکتریکی و الکترونیکی، دستگاه مربوط به عبور و مرور هوا، ترمینال های کنترل راه آهن، دستگاه های اتوماتیک (خودکار) فروش بلیط و در تجهیزات خانگی مورد استفاده است [۱۶]. پوشش ها بر روی ورقه های شیشه ای نازک با مقاومت سطحی کوچکتر از $1\Omega/sq$ و عبور بالاتر از 80% برای ساخت این تجهیزات مورد نیاز اند. مواد رسانای شفاف ارزان با دوام مکانیکی بالا و حکاکی آسان گزینه های خوبی برای این کاربردها می باشند.

۱-۴-۵- پوشش های الکترواستاتیکی

شیشه و پلاستیک عایق های الکتریکی هستند و سطح آنها با مالش، قرار گرفتن در معرض تابش های با انرژی، به آسانی باردار می شوند. پوشش های رسانای الکتریکی به راحتی می توانند ذرات باردار را از سطح جدا کنند و همچنین از تجمع گرد و غبار جلوگیری کنند. مقاومت سطحی از حد $M\Omega/sq$ برای جلوگیری از تجمع گرد و غبار روی سطح کافی است. اگر چه مقاومت سطحی $R_{sq} \leq 10K\Omega/sq$ برای جا به جا کردن ذرات باردار لازم است [۱۶]. دوام مکانیکی و شیمیایی فاکتورهای مهم دیگری است که باید در نظر گرفته شوند. این پوشش هادر لوله های پرتو کاتدی، لوله های تلویزیون، نمایشگرهای رایانه، پوشش نگه دارنده های غذا و دارو، محافظ پنجره های نمایشگر پلاستیکی و پوشش ترکیبات پلاستیکی تجهیزات مورد استفاده برای به دست گرفتن میکرو چیپس ها و دیگر ابزارهای حساس استاتیکی استفاده می شوند.

۱-۴-۶- سنسورهای گازی

تغییر مقاومت مواد رسانای شفاف زمانی که در معرض یک گاز خاص قرار می گیرند، آنها را ابزارهای جذابی برای آشکارسازی گازهای پر مخاطره می سازد. ZnO و SnO_2 به صورت گسترده به عنوان مواد حسگر مورد استفاده اند [۴].

اصول فیزیکی این اثر بدین قرار است هنگامی که گازهای قابل احتراق یا غیرقابل احتراق در تماس با سطح اکسید فلزی نیمرسانای گرم شده (برای مثال SnO_2) قرار می گیرند، واکنش شیمیایی بین گاز و اکسیژن در نیمرسانا بوجود می آید در نتیجه مقاومت الکتریکی نیمرسانا تغییر می کند.

تغییر در مقاومت بخاطر از دست دادن یا به دست آوردن الکترون های سطحی در نتیجه واکنش اکسیژن جذب شده با گاز هدف، ایجاد می شود. اگر اکسید نیمرسانای نوع n باشد، یک الکترون دهی یا کاهش الکترون ها از نوار هدایت وجود دارد. در نتیجه هنگامی که گازهای اکسنده مانند NO_2 و O_3 موجود هستند، اکسیدهای نوع n مقاومتشان افزایش می یابد. در حالی که گازهای کاهنده مانند CO ، CH_4 و C_2H_5OH موجب کاهش مقاومت می شوند. عکس این در مورد اکسیدهای نیمرسانای نوع P صادق می باشد.

اثر الکتریکی کل واکنش های سطحی را با اندازه گیری تغییر مقاومت به محض قرار گرفتن در معرض گاز مورد نظر ثبت خواهیم شد [۲۲].

فصل دوم

روش‌های رشد و مشخصه‌یابی

لایه‌های نازک

۲-۱- مقدمه

لایه‌های نازک^۱ خواص فیزیکی متفاوتی از همان ماده در حالت کپه‌ای^۲ از خود نشان می‌دهند. لایه‌های نازک انباشت شده روی زیرلایه‌های موردنظر در حالت کلی جهت ترجیعی را نشان می‌دهند که معمولاً شدت این جهت ترجیحی بستگی به روش انباشت، شرایط انباشت و جنس لایه‌ی نازک دارد. به همین دلیل بررسی خواص آن‌ها افق جدیدی را برای تولید لایه‌هایی با خواص دلخواه به منظور ساخت قطعات مورد نظر گشوده است.

در این فصل به بررسی خواص لایه‌های نازک و روش‌های رشد آن پرداخته شده است. همچنین مکانیزم روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک که در این پروژه استفاده شده اند، بیان می‌شوند.

۲-۲- لایه نازک

به طور کلی منظور از لایه‌ی نازک لایه‌ای است با ضخامت کمتر از زیرلایه‌ای^۳ که پوشش موردنظر روی آن انباشت می‌شود (شکل (۲-۱)). با تغییر ضخامت لایه نازک و نحوه‌ی نشاندن پوشش روی زیرلایه، می‌توانیم انواع پوشش‌های مورد نیاز برای کاربردهای خاص را به وجود آوریم.



شکل ۲-۱: نمایی از لایه‌ی نازک.

اگر لایه بسیار نازکی از یک ماده را در نظر بگیریم، با حالتی مواجه هستیم خواص فیزیکی لایه‌ی تشکیل شده کاملاً با خواص فیزیکی حالت کپه‌ای آن ماده متفاوت است. به دلیل کاهش فاصله‌ی بین سطوح، و برهم‌کنش متقابل آنها، با پدیده‌های کاملاً جدیدی روبرو هستیم. کاهش در

¹ Thin film

² Bulk

³ Substrate

یک بعد ماده تا مرتبه‌ی چند لایه‌ی اتمی حد فاصلی بین ماکروسیستم‌ها و سیستم‌های مولکولی پدید می‌آورد و به این ترتیب حالتی برای بررسی ماهیت میکروفیزیکی فرآیندهای گوناگون را در دسترس قرار می‌دهد.

دلیل دیگر هم برای رشد سریع فناوری لایه‌های نازک بلوری این است که امروزه با پیشرفت تکنولوژی، رشد لایه‌های نازک با کیفیت قابل قبول در ابعاد میکرومتری و نانومتری نسبتاً آسان می‌باشد. این وضعیت، لایه‌های نازک را به عنوان کاندیدای مناسبی برای کاربرد در صنایع میکروالکترونیک و اپتوالکترونیک نموده است.

از آنجایی که گاهی در استفاده از خواص لایه‌های نازک خصوصیات نظیر مقاومت ویژه‌ی آن‌ها مد نظر می‌باشد که مقادیری در حد حالت کپه‌ای ماده دارد. لذا نمی‌توان صریحاً^۱ به این سؤال پاسخ داد که ضخامت لایه را تا چه حدی باید نازک در نظر گرفت؟ به طور کلی می‌توانیم بگوییم که حد فیزیکی را عملاً خواص مورد نظر و نیز فناوری رشد تعیین می‌کنند. در فناوری لایه‌های نازک لایه‌هایی به ضخامت یک دهم نانومتر تا چندین میکرومتر مورد توجه می‌باشد [۲۳].

۲-۳- روشهای رشد لایه نازک

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 خود و خواص موردنظر 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 موردنظر گران می‌باشند. به طور کلی می‌توان روش‌های رشد را به دو دسته‌ی مهم روش‌های شیمیایی و فیزیکی طبقه بندی کرد. روش‌هایی چون تبخیر حرارتی شیمیایی^۱، روآرستی با لایه‌ی اتمی^۲، الکتروانباش^۳، تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای^۱ و

^۱ Chemical vapour deposition (CVD)

^۲ Atomic layer epitaxy (ALE)

^۳ Electro deposition

سل-ژل^۲ از جمله روش‌های شیمیایی می‌باشند. از روش‌های فیزیکی می‌توان به روش‌های پالس لیزری^۳، کندوپاش^۴، روآرستی با پرتو ملکولی^۵ و تبخیر حرارتی فیزیکی^۶ اشاره کرد.

جدول ۱-۲: خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های CdO رشد یافته با روش‌های مختلف [۲۴-۲۶]

تراکم حامل‌ها (cm ⁻³)	تحرک حامل‌ها (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	عبور اپتیکی در ناحیه مرئی (/.)	مقاومت ویژه (Ω-cm)	روش رشد
۱/۶-۳/۹×۱۰ ^{۲۱}	۰/۳-۳	۷۷	۱/۵۶-۵/۷۲×۱۰ ^{-۷}	تجزیه ی گرمایی افشانه ای
۱/۶-۲/۳۵×۱۰ ^{۲۰}	۵۷/۶۵-۱۰۰/۶۵	۸۵	۲/۶۵-۶/۶۴×۱۰ ^{-۴}	مگنترون اسپاترینگ
۶/۲۱×۱۰ ^{۲۰}	۱۹/۲	۷۰-۹۰	۵/۴۴×۱۰ ^{-۴}	DC اسپاترینگ

چنانچه بیان شد، روش رشد تاثیر بسزایی بر خواص فیزیکی و کیفیت لایه می‌گذارد. برای بررسی بیشتر، بعضی از خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ی CdO رشد یافته به روش‌های مختلف در جدول (۱-۲) آمده است.

در ادامه به بررسی روش‌های رشد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه می‌پردازیم.

۲-۴- تکنیک‌های لایه نشانی شیمیایی تر^۷

لایه‌نشانی شیمیایی تر، شامل روش‌هایی است که در آن موادی که برای لایه‌نشانی مورد نیازند، در محیط مایع پراکنده اند. این تکنیک‌ها دارای قابلیت تولید لایه‌های با کیفیت بالای اپتیکی بر روی زیرلایه‌های شفاف چون شیشه یا زیرلایه‌های پلیمری و همچنین لایه‌هایی همگن بر روی

¹ Spray pyrolysis

² Sol-gel

³ Pulsed laser deposition

⁴ Sputtering

⁵ Molecular beam epitaxy (MBE)

⁶ Physical vapour deposition (PVD)

⁷ Wet chemical deposition techniques

زیرلایه های غیرشفاف می باشند. لایه های بدست آمده را معمولاً باید در دماهای بالا حرارت داد اگرچه بهبود کیفیت آن ها در دمای پایین نیز ممکن است و به محلول های مورد استفاده بستگی دارد. روش های شیمیایی تر برای لایه نشانی پوشش های چند تابعی بر روی شیشه و زیرلایه های پلیمری مثل: پوشش های ضدآب [۲۷]، پوشش های ضدانعکاسی [۲۸]، پوشش های سخت بر روی پلاستیک [۲۹]، پوشش رساناهای شفاف [۳۰-۳۲]، فیلم های محافظ سطح، فیلم های متخلخل [۳۳] آئینه های فلزی و کاربردهای دیگری مورد استفاده اند.

به طور کلی برای به دست آوردن لایه های همگن با خواص اپتیکی مورد علاقه، محلول باید ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مشخصی داشته باشد [۳۴]. که آن ها را در سه شرط زیر بیان کرده ایم:

۱) حلالیت محلول ابتدایی بالا باشد و باید تمایل به کریستالی شدن حین تبخیر حلال را داشته باشد.

۲) محلول باید تحت شرایط خاص، دوام مناسبی داشته باشد. پایداری کلوئیدی فاکتور مهمی است که بر کیفیت لایه نشانی اثر می گذارد. دوام محلول لایه نشانی می تواند با استفاده از پایدارکننده ها افزایش یابد.

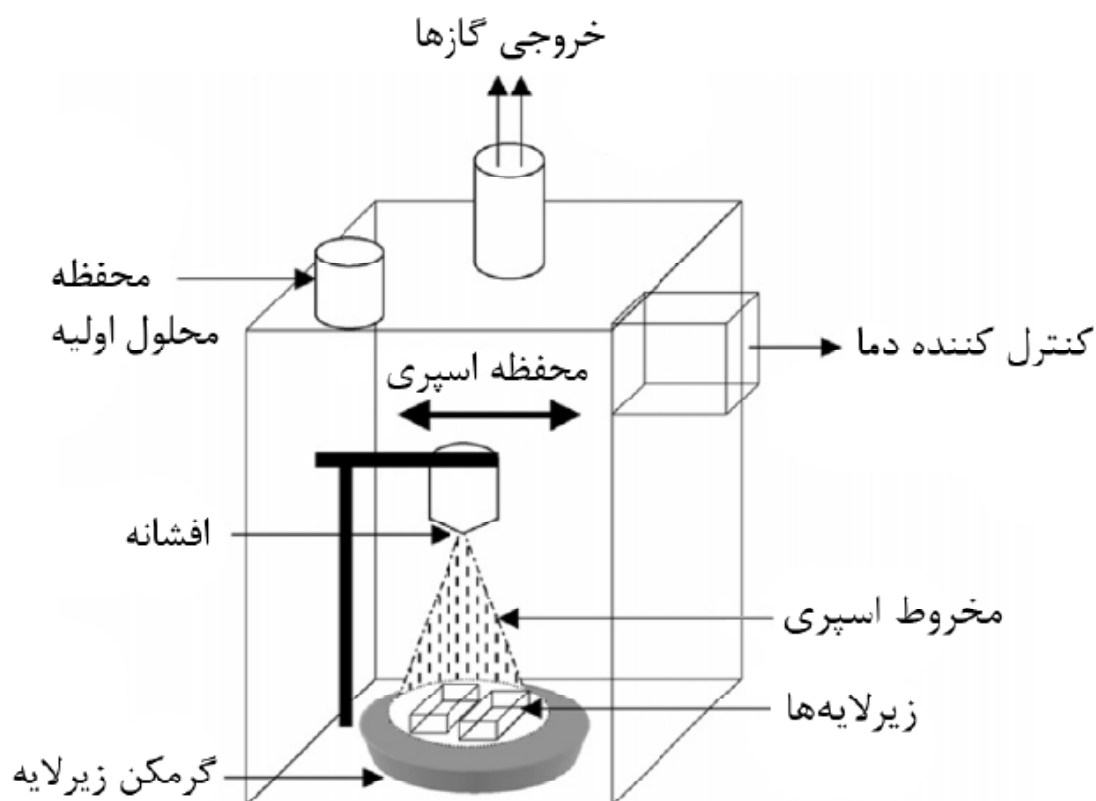
۳) فرآیند خشک سازی و حرارت دهی باید با دقت بالا جهت رسیدن به لایه ای همگن و جامد انجام شود.

روش های سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای از جمله روش های لایه نشانی شیمیایی تر می باشند که در ادامه به آن ها پرداخته ایم.

۲-۵- تجزیه ی گرمایی افشانه ای

روش تجزیه ی گرمایی افشانه ای یکی از روش های ساده و نسبتاً ارزان تهیه ی لایه های نازک به صورت تک لایه یا چند لایه می باشد. به دلیل اینکه در این روش نیازی به خلأ در تهیه ی لایه های نازک نمی باشد لذا از این روش می توان در ابعاد بزرگ و صنعتی برای پوشش دهی شیشه ها و تولید

سلول‌های خورشیدی استفاده نمود. اساس کار این روش بر این پایه استوار است که بایستی محلول مناسب شامل ماده‌ی موردنظر برای عملیات لایه‌نشانی را تهیه نمود. به گونه‌ای که این محلول پس از انجام یک واکنش گرماگیر بتواند منجر به تشکیل لایه‌ی موردنظر بدون همراه داشتن ناخالصی به روی زیرلایه انتخاب شده شود. در این فرآیند محلول آماده شده توسط هوای فشرده^۱، یا افشانه‌ی فراصوت^۲ و یا افشانه‌ی الکتروستاتیکی^۳ به پودر تبدیل شده و بر روی زیرلایه‌های مناسب که در فاصله معینی از افشانه قرار گرفته‌اند، گسیل شوند. اجزای اصلی این سیستم شامل محفظه‌ی اسپری، افشانه، گرمکن با قابلیت چرخش، هود و کنترل‌کننده‌ی دما می‌باشد. در شکل (۲-۲) طرح شماتیکی از دستگاه تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای نشان داده شده است.



شکل ۲-۲: طرح شماتیکی از دستگاه تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای [۱۴].

^۱ Air blast

^۲ Ultrasonic

^۳ Electrostatic

۲-۶- سل-ژل

یکی از روش‌های متداول و ارزان برای تهیه‌ی لایه‌های نازک روش سل-ژل است. این روش اولین بار در سال ۱۸۰۰ توسط ابل من^۱ و گراهام^۲ که بر روی سیلیکا ژل^۳ 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. روی^۴ و همکارانش در دهه‌ی ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ تعداد زیادی از ترکیبات جدید سرامیکی که شامل اکسیدهای آلومینیم، سیلیسیم، تیتانیم و غیره می‌باشد، را سنتز کردند [۳۵]. توانمندی این روش به‌مراه ارزان بودن آن باعث توجه روزافزون تحقیق برای تهیه‌ی لایه‌های نازک با استفاده از این روش شده است.

عبارت سل-ژل برای توصیف گستره‌ای از فرآیندها که در آن ژل‌ها از تعلیق کلوئیدی^۵ سل‌ها تولید می‌شوند به‌کار می‌رود. سل طبق تعریف به پخش ذرات کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات اطلاق می‌شود. سل-ژل روش شیمیایی-فیزیکی است که عمل انباشت از فاز مایع صورت می‌گیرد. فرآیند سل-ژل، فرآیندی قابل تغییر با استفاده از محلول‌های شیمیایی است. به طور کلی فرآیند سل-ژل شامل گذار سیستم از فاز مایع (سل) به یک فاز جامد (ژل) می‌باشد. این روش، تولید سرامیک یا مواد شیشه‌ای در شکل‌های متفاوت، پودرهای کره‌ای شکل و خیلی خوب، لایه‌نشانی فیبرهای سرامیکی و غشاهای معدنی (غیر آلی) میکرومتخلخل، سرامیک‌ها و شیشه‌های انعطاف پذیر (همگن) و مواد آئروژل^۶ را ممکن می‌سازد [۳۶].

به طور کلی تشکیل سل-ژل‌ها در پنج مرحله‌ی اصلی انجام می‌گیرد:

۱- تشکیل سل: محلول‌سازی (مخلوط کردن مواد). این مرحله شامل فرآیند هیدرولیز، تشکیل

کمپلکس‌ها و پلیمریزاسیون اولیه است.

¹ Ebelman

² Graham

³ Silica gel

⁴ Roy

⁵ Colloidal suspension

⁶ Aerogel

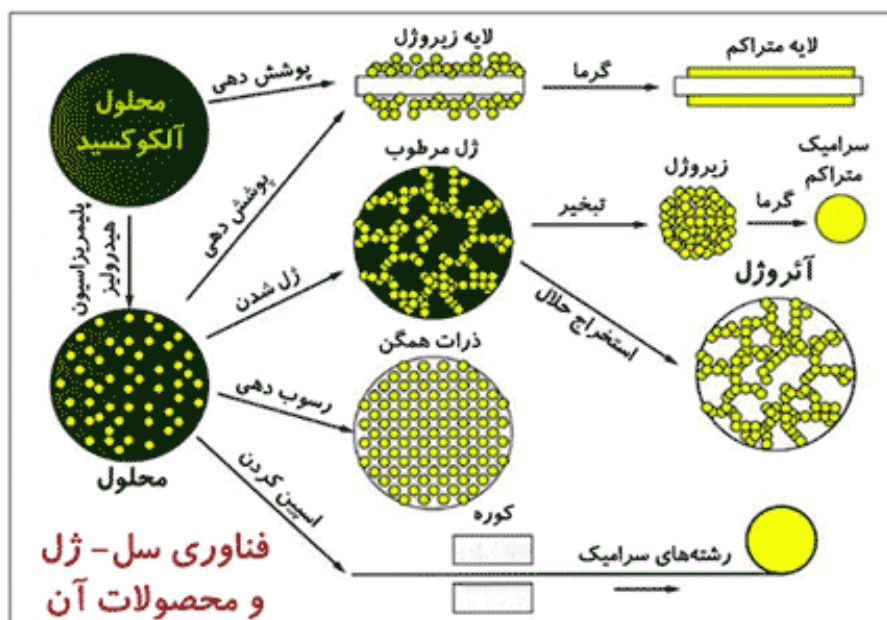
۲- گرمادهی اولیه و همزدن: برای چگالش و پلیمری کردن اولیه‌ی مونومرها^۱ برای تشکیل خوشه‌های ذرات.

۳- رشد خوشه‌های ذرات.

۴- چگالش ذرات که منجر به تشکیل شبکه‌هایی که در تمام محلول گسترش می‌یابند، می‌شود.

۵- گرمادهی و چگالش محلول تا تشکیل ژل

در شکل (۲-۳) به صورت شماتیک فرآیند سل-ژل نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: طرح شماتیک فرآیند سل-ژل [۳۷].

روش سل-ژل مزیت‌های زیادی برای سنتز لایه‌های نازک بسیار متنوع و پوشش‌دهی دارد.

برخی مزیت‌های آن عبارتند از:

(۱) ابزار انجام آن ساده است.

(۲) سرمایه‌گذاری اولیه آن کم و در عین حال کیفیت محصول بالاست.

¹ Monomers

(۳) خلوص محصول به دست آمده بالاست.

(۴) امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به دست آوردن ترکیب همگن وجود دارد.

(۵) فرآیند را می توان در دمای کم نیز ایجاد کرد.

همان طور که اشاره شد، روش سل-ژل شامل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مثل هیدرولیز، پلیمراسیون، خشک سازی و چگالش می باشد. در زیر این فرآیندها را با جزئیات بیشتری مورد بررسی قرار می دهیم.

۲-۶-۱- پارامترهای شیمیایی

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

۲-۶-۱-۱- تهیه سل

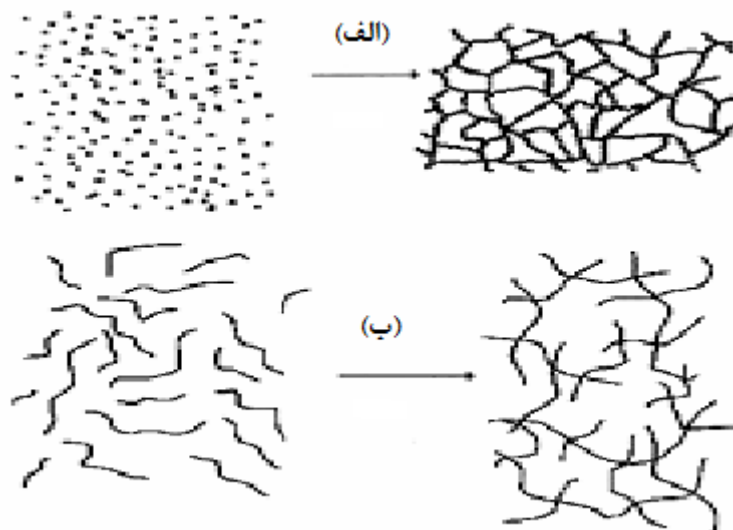
منظور از تهیه سل، این است که پیش ماده در طی یک سری واکنشهای شیمیایی مانند هیدرولیز یا پلیمریزاسیون، قرار می گیرد و ذرات به صورت کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات پخش شوند برای تشکیل سل دو سیستم وجود دارد:

(۱) سیستم سل کلوئیدی: در محلول سل کلوئیدی تشکیل دهنده ها غالباً ذرات معلق کلوئیدی هستند. کلوئیدها با قطری در حدود $1000-10 \text{ \AA}$ می باشند، که هر ذره کلوئید حاوی 10^3 تا 10^6 اتم می باشد [۳۸].

(۲) سیستم سل پلیمری: در محلول سل پلیمری، تشکیل دهنده ها غالباً شاخه های معلق پلیمری هستند. که بیشتر در اثر واکنش بین آلکاکسیدها بوجود می آید.

در نهایت سل، ژل است که در طی خودآرایی و به هم پیوستگی آن نانو مواد تشکیل می شود. ویژگی این محلول شفاف بودن آن است. و دلیل آن پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانو در درون

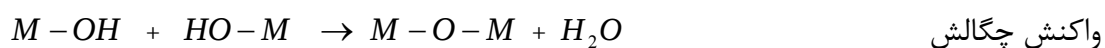
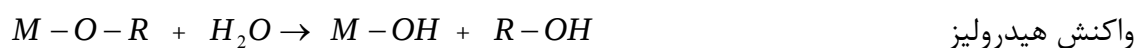
محلول می باشد. مواد اولیه در روش سل-ژل اغلب شامل فلزات و یون‌های فلزی هستند، ولی گاهی از عناصر دیگر که به وسیله یونها و رادیکالهای مختلف احاطه می‌شوند نیز استفاده می‌شود.



شکل ۲-۴: سیستم سل (الف) کلئیدی، (ب) پلیمری [۳۹].

۲-۶-۱-۲- ژلاسیون

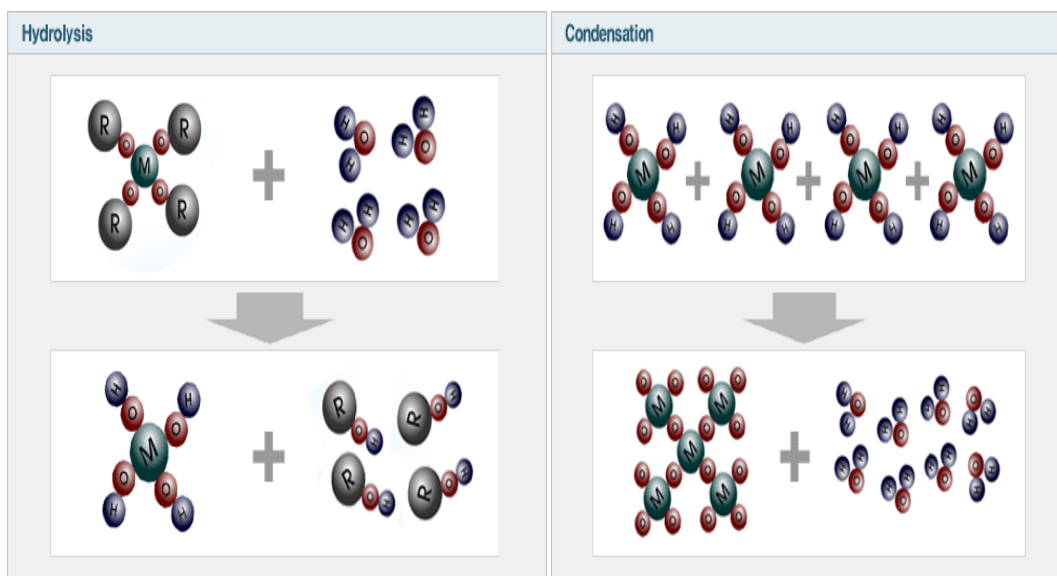
سل ها معمولا با استفاده از آلکوکساید های فلزی تهیه می شوند. با توجه به اینکه مواد آلی فلزی^۱ غیر قابل حل در آب هستند، آلکوکسایدها در الکل بدون آب حل می شوند. با اضافه کردن آب به سل، واکنش های پلیمریزاسیون آغاز می شود این فرآیند به وسیله دو واکنش عمده هیدرولیز^۲ و چگالش^۳ انجام می شود. این واکنش ها عبارتند از [۴۰]:



^۱ Metal organics

^۲ Hydrolysis

^۳ Condensation



شکل ۲-۵: واکنش های هیدرولیز و چگالش [۴۰].

فرآیندهای فوق در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. در واکنش های فوق R از گروه آلکیل ها مانند متیل، اتیل، پروپیل و... می باشد. واکنش هیدرولیز با اضافه کردن آب به سل اتفاق می افتد. در طی این فرایند، گروه های آلکوکساید (OR) مرحله به مرحله به وسیله گروه های هیدروکسیل (OH) جایگزین می شوند. در اینجا، نسبت هیدرولیز به چندین فاکتور بستگی دارد. در واقع واکنش می تواند به طور موفقیت آمیزی با افزایش در چگالی بار فلز، تعداد یون های فلزی متصل شده هیدروکسو- لیگاند و اندازه گروه های آلکیل به وجود بیاید. بر عکس زمانی که تعداد هیدروکسو- لیگاند، با هماهنگ کردن M افزایش می یابد یا زمانی که pH، دما یا غلظت آب و حلال به تسهیل واکنش کمک می کنند، می توان از واکنش جلوگیری کرد.

۲-۶-۱-۲-الف- ماندگی سل^۱:

یک عامل مهم در میزان ویسکوزیته (چسبندگی) ماندگی سل است. بررسی های انجام شده نشان داده که چسبندگی سل با گذشت زمان، افزایش می یابد. این عامل مهمی برای افزایش مرحله

^۱Aging

ژلاسیون است. شبکه ژل در طی پلیمریزاسیون بیشتر، تثبیت می شود و دفع حلال ها به دلیل جمع شدگی ژل در طول ماندگی سل رخ می دهد. و باعث ایجاد تراکم و چگالی بالاتر می شود.

۲-۶-۱-۲-ب- واکنش چگالش :

این واکنش شامل گروه های هیدروکسیل و نتایج به هم پیوستگی های M-O-M است که به ترتیب یک شبکه سه بعدی (ژل) و افزایش درجه اتصال عرضی^۱ را نتیجه می دهد. سپس حالت ژل، به شکل یک ماده کشسان چسبنده، که ترکیبی از فازهای جامد و مایع است تبدیل می شود. این ساختار به طور قوی به میزان آب سیستم و اسید 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 می شود. مورفولوژی ژل متأثر از دما، نسبت آب والکل و مقدار اسید و بازی است که به عنوان کاتالیزور در سیستم به کار رفته است [۳۹].

۲-۶-۱-۳- اثر PH

PH فاکتور مهم در فرآیند سل-ژل می باشد. در سل های بازی، ابتدا آب عامل بازی هیدروکسیل (OH^-) را تولید کرده و بعد با جایگزین شدن این یونها با گروه آلکوکسی (OR^-) واکنش هیدرولیز رخ می دهد. این نوع ترکیبات دارای پیوند شاخه ای پلیمری بسیار زیاد می باشد. به علت افزایش ویسکوزیته محلول، لایه ها دارای ضخامت بالاتری هستند. در سل های اسیدی، سل های ساخته شده با کاتالیزورهای اسیدی، به علت وجود عامل اسیدی (H^+) گروه آلکوکسی به سرعت پروتون های H^+ را جذب کرده و چگالی ابر الکترونی M^+ کاهش می یابد و لذا شرایط برای پیوستن گروه هیدروکسیل (OH^-) به جای گروه آلکوکسی مساعد می شود. در این حالت بیشتر پیوند ها به صورت پلیمری می باشد [۳۹].

^۱Cross linking degree

۲-۶-۲- فرآیندهای فیزیکی تاثیرگذار بر روش سل-ژل

از پارامترهای فیزیکی موثر بر این روش را می‌توان به روش انباشت، ویژگی‌های ساختاری زیرلایه، چسبندگی، خشک‌سازی، و عملیات بازپخت اشاره کرد.

۲-۶-۲-۱- روش لایه‌نشانی

یکی از مزیت‌های روش سل-ژل این است که سل می‌تواند با روش‌های متفاوتی بر روی زیر لایه انباشت شود. در ذیل ابتدا دو تکنیک پرکاربردتر سل-ژل غوطه‌وری و چرخشی را بررسی می‌کنیم. سپس دو تکنیک الکتروفوروز و ترموفوروز را معرفی می‌نماییم.

۲-۶-۲-۱-الف- روش لایه‌نشانی غوطه‌وری

تکنیک لایه‌نشانی غوطه‌وری^۱، روش مناسبی برای آماده‌سازی لایه‌های نازک با کیفیت اپتیکی بالا و همگن می‌باشد. این روش ساده و ارزان است و لایه‌نشانی شکل‌های پیچیده مثل زیر لایه‌های منحنی، لوله‌ها و حتی زیرلایه‌های بزرگ بر هر دو طرف در یک گام در دمای اتاق را مهیا می‌سازد. این روش به خلأ و ابزار پیچیده‌ای نیاز ندارد.

لایه‌نشانی غوطه‌وری فرآیندی است که در آن زیرلایه تمیز در مایع غوطه‌ور می‌شود و با یک سرعت ثابت تحت یک شرایط جوی کنترل‌شده، بیرون می‌آید این کار می‌تواند با بالا بردن زیرلایه از محلول لایه‌نشانی و یا پایین بردن محلول انجام شود. فرآیند بیرون کشیدن زیرلایه از محلول از نظر تجاری امکان‌پذیرتر است.

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:

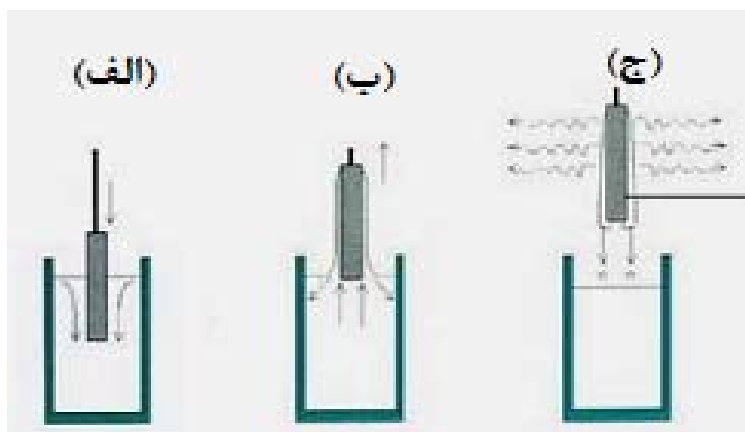
$$h = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{(\gamma_{LV})^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (1-2)$$

¹ Dip coating

² Landau-Levich

تعیین شود [۴۱]. که h ضخامت لایه، η ویسکوزیته ی سل، v سرعت بیرون آوردن، γ_{LV} کشش سطحی سطح مایع-بخار، ρ چگالی، g گرانش می باشد. شکل ۲-۶ طرح شماتیکی از مراحل مختلف فرآیند لایه‌نشانی غوطه وری را نشان می دهد، که شامل الف) فروبردن، ب) بیرون آوردن و تشکیل یک لایه مرطوب بر روی مرزهای لایه و ج) مرحله ی خشک‌سازی (تبخیر) می‌باشد.

تبخیر به حلال مورد استفاده بستگی دارد و معمولاً در مراحل ابتدایی لایه‌نشانی، چکیدن مواد زیادی از لایه منجر به تراکم و ژل شدن لایه‌ی مرطوب (و ریزش ناگهانی) می‌شود و سرانجام یک لایه‌ی چگال بر روی زیرلایه باقی می‌ماند.



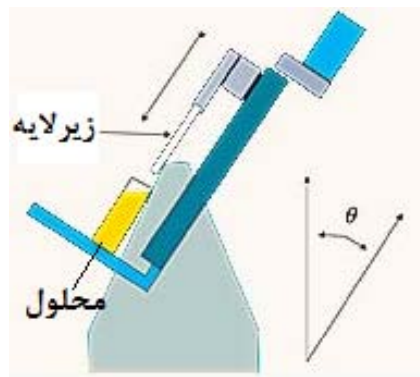
شکل ۲-۶: شماتیکی از مراحل مختلف فرآیند لایه‌نشانی غوطه وری.

۲-۶-۱-۲-ب- غوطه‌وری زاویه‌ای^۱

در این روش زیرلایه با زاویه‌ی کاملاً^۱ مشخص (به جز زاویه‌ی عمود) 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 سطح مایع بستگی دارد، بنابراین ضخامت‌های مختلفی می‌تواند در هر یک از وجه‌های زیرلایه (۲-۷) به دست آورد. این روش مزایایی در مقابل روش

^۱ Angel dependent dip coating (ADDC)

غوطه‌وری متدوال دارد: تعداد لایه‌ها و یا گام‌های لایه‌نشانی کمتری برای به‌دست آوردن لایه با خواص مطلوب لازم است.



شکل ۷-۲: طرح شماتیک روش سل-ژل غوطه‌وری وابسته به زاویه [۴۲].

۲-۶-۱-۲-ج- روش لایه نشانی چرخشی

لایه‌نشانی 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 لایه‌های نازک به این روش در زیر توصیف می‌شوند:

مرحله اول: نخستین مرحله با ریختن محلول صاف شده‌ی لایه‌نشانی بر روی زیرلایه شروع می‌شود. در این مرحله محلول باید سطح زیرلایه را کاملاً مرطوب کند.

مرحله دوم: دومین مرحله زمانی که به زیر لایه شتاب داده می‌شود تا به سرعت چرخش مطلوب برسد، شروع می‌شود. در این مرحله محلول رشد به دلیل نیروی مرکزگریز در راستای شعاع به سمت خارج جاری می‌شود.

^۱ Spin coating

مرحله سوم: در این مرحله زیرلایه با سرعت ثابت در مدت زمان تنظیم شده در حال چرخش خواهد بود. در این مرحله به دلیل نیروی چسبندگی محلول، میزان نازک شدن محلول رشد محدود می‌شود. در این مرحله اثرات لبه‌ای نیز معمولاً دیده می‌شوند زیرا مایع رشد به صورت غیر یکنواخت به سمت بیرون جریان دارد و در نتیجه ضخامت لایه‌ی تشکیل شده در محل لبه‌ها قدری افزایش می‌یابد.

مرحله چهارم: آخرین مرحله همزمان با تبخیر حلال رخ می‌دهد. در این زمان لایه به صورت موثر به ژل تبدیل می‌شود.

در شکل (۲-۸) طرح شماتیکی از مراحل لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی نشان داده شده است.

پس از اتمام این مراحل عملیات خشک‌سازی لایه در دمای موردنظر انجام خواهد شد. ضخامت لایه‌هایی که با روش لایه‌نشانی چرخشی آماده می‌شوند، غالباً به سرعت چرخش، زمان چرخش، ویسکوزیته (چسبندگی) و تراکم محلول رشد بستگی دارد. این رفتار توسط امسلی^۱، برونر^۲ و پک^۳ [۴۳] براساس تعادل بین نیروهای چسبندگی و مرکزگرا مدل‌بندی شده است. نرخ نازک شدن لایه با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

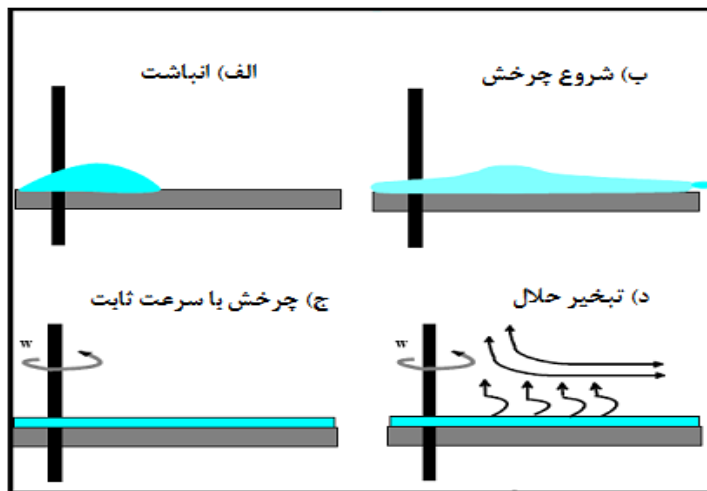
$$\left(\frac{dh}{dt}\right) = -\frac{\rho_s \omega^2 h^3}{2\eta_s(t)} - (E_v) \quad (2-2)$$

که h ضخامت فیلم مایع، t زمان چرخش، ω سرعت چرخش، ρ_s چگالی محلول، $\eta_s(t)$ گرانیروی محلول در زمان t ، E_v نرخ تبخیر است.

¹ Emslie

² Bonner

³ Peck



شکل ۲-۸: مراحل لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی.

در شکل (۲-۹) تصویر دستگاه‌های لایه‌نشانی غوطه‌وری و چرخشی که با استفاده از آن‌ها نمونه‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه آماده شده‌اند، نشان داده شده است.



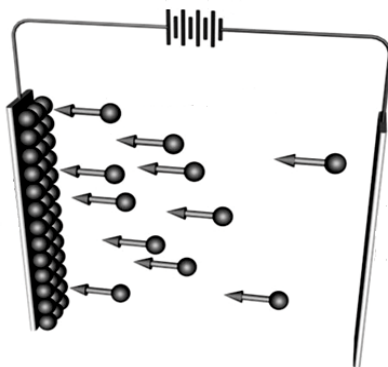
شکل ۲-۹: دستگاه‌های لایه‌نشانی به روش سل-ژل (الف) غوطه‌وری، (ب) چرخشی دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۶-۲-۱-۵- تکنیک الکترو فورز^۱.

این تکنیک یک روش ساده برای بدست آوردن لایه‌های ضخیم در روش سل - ژل می‌باشد. تکنیک الکترو فورز با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی به محلول، باعث حرکت ذرات

^۱ Electrophoresis technique

باردار معلق در داخل محلول می شود. در اثر اعمال میدان الکتریکی ذرات با توجه به بار آنها در جهتی همسو و یا خلاف جهت میدان حرکت می کنند. و روی آند و یا کاتد عمل نهشتن صورت می گیرد. زیر لایه های بکار گرفته شده در این روش باید رسانا بوده که به عنوان الکتروود بتوان از آنها استفاده کرد [۳۹].



شکل ۲-۱۰: نماهایی از سیستم لایه نشانی الکتروفورز.

۲-۶-۲-۱-۵- تکنیک ترموفورز^۱

از این تکنیک نیز برای تهیه لایه های ضخیم سل-ژل استفاده می شود. در این روش با اعمال یک گرادیان گرمایی، ذرات معلق باردار در داخل محلول حرکت می کنند و بر روی زیرلایه می نشینند. مزیت استفاده از این روش نسبت به الکتروفورز این است که در این روش لازم به استفاده از زیر لایه های رسانا نیست [۳۹].

۲-۶-۲-۲- زیرلایه

با توجه به لایه نشانی فیلم نازک بر روی زیرلایه و نوع کاربرد فیلم های نازک ایجاد شده، زیرلایه می تواند از مواد مختلفی چون شیشه، سرامیک، نیمرسانا، فلز و غیره انتخاب شود. زیرلایه ها

^۱ Thermophoresis technique

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.

۲-۶-۲-۲-الف - خواص زیرلایه‌ها

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

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.

خواص حرارتی: به منظور جلوگیری از پاره شدن و یا چروک شدن فیلم، 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.

خواص شیمیایی: با توجه به این که 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.

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.

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^۱ در فصل مشترک می‌شود، تاثیر بسزایی بر خواص و ساختار لایه نازک دارد [۴۴].

۲-۶-۲-۳- عملیات خشک سازی

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 خشک سازی نشوند، در مرحله‌ی بعدی لایه‌نشانی، هنگامی که لایه دوباره وارد محلول می‌شود در آن حل می‌گردد. این باعث نازک شدن لایه‌ی نهایی خواهد شد.

با انجام یک خشک سازی خوب هنگام عملیات بازپخت بخار مواد از لایه‌های زیرین کمتر بوده و در پی آن لایه‌های سطحی یکدست تر و دارای حفره‌های کمتری می‌باشند. یک فرآیند خشک سازی مناسب می‌تواند باعث افزایش شفافیت و همچنین بهبود ساختار بلوری شود [۲۸، ۴۵].

عملیات خشک‌سازی را می‌توان با دستگاه‌های مختلفی چون کوره‌ی الکتریکی، ماکروفر و لامپ IR انجام داد.

۲-۶-۲-۴- عملیات بازپخت

پوشش‌های آماده شده به روش سل-ژل معمولاً با عملیات حرارتی در دمای بالا (معمولاً 500°C) و یا بازپخت کردن در دماهای پایین ($T < 200^{\circ}\text{C}$) وبا استفاده از تابش IR و یا UV کلوخه‌ای می‌شوند. این کار باعث به‌دست آوردن سطحی هموارتر و منسجم‌تر، می‌شود. فرآیند کلوخه‌ای شدن به دلیل برداشتن حلال‌ها ($80-250^{\circ}\text{C}$)، احتراق مواد آلی ($250-300^{\circ}\text{C}$) و کاهش تخلخل ($T > 300^{\circ}\text{C}$) منجر به کاهش ضخامت لایه می‌شود. اگرچه ضخامت لایه به دلیل تشکیل بلورها در دماهای بالا ممکن است افزایش یابد [۴۶].

¹ Strain

اتمسفر استفاده شده در عملیات بازپخت فاکتور تعیین کننده‌ای است که برخواص فیزیکی و شیمیایی لایه اثر می‌گذارد. هنگامی که فرآیند بازپخت در خلأ و یا در حضور گازهای محافظ انجام می‌شود خواص اپتیکی و الکتریکی لایه بهبود می‌یابد. برای مثال لایه‌های TiO_2 بازپخت شده در دمای 500°C ضریب شکستی برابر $2/1$ دارند. در حالی که لایه‌های بازپخت شده در خلأ ضریب شکستی برابر $2/4$ دارند [۴۶]. استکل^۱ و همکارانش اثر اتمسفر محیط در بازپخت لایه‌های اکسید ایندیم قلع بررسی کرده‌اند [۴۷]. کاهش مقاومت سطحی و افزایش بازتاب فروسرخ لایه‌های رسانای شفاف ITO زمانی که لایه‌ها در اتمسفر خنثی و یا کاهشی بازپخت شدند، مشاهده شد.

۲-۷- روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید رسانا

بعد از رشد لایه‌های نازک رسانای شفاف موردنظر، کار بر روی بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این لایه‌ها متمرکز می‌شود. روش‌ها و ابزارهای مورد استفاده در مشخصه‌یابی لایه‌های نازک بایستی از دقت کافی برخوردار بوده و در حد امکان هزینه‌ی انجام آن‌ها پایین باشد. در ادامه بعضی از سیستم‌های مشخصه‌یابی که در این پایان‌نامه برای بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسیدکادمیم آماده شده به روش سل-ژل و تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای استفاده شده است، می‌پردازیم.

۲-۷-۱- مشخصه‌یابی خواص ساختاری

۲-۷-۱-۱- پراش پرتو X^2

در فیزیک لایه‌های نازک پراش الکترون بسیار بیشتر از پراش پرتو X به کار می‌رود اما معمولاً پراش پرتو X هنگامی که نیاز به اندازه‌گیری‌های دقیق پارامترهای شبکه باشد به کار می‌رود. چون عمق نفوذ پرتوهای X در ماده بیشتر است لکه‌های پراش X در مقایسه با پراش الکترون حدود ۱۰۰۰ بار ضعیف‌تر است. دلیل مناسب‌تر بودن پراش پرتو X برای نمونه‌های ضخیم‌تر قدرت نفوذ بیشتر آن

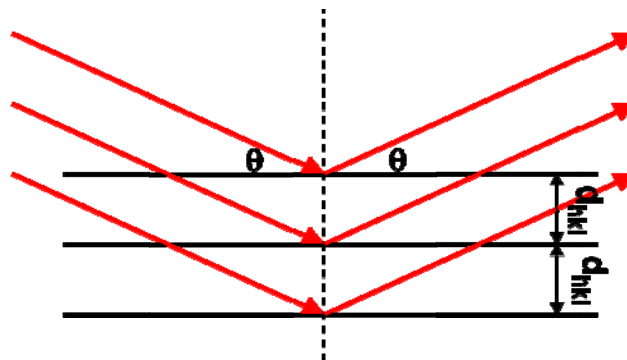
^۱ Steckl

^۲ X-ray diffraction

است. البته نقش پراش را حتی برای نمونه‌های در حدود چند نانومتر نیز می‌توان مشاهده کرد. اگر پرتوهای X به اندازه‌ی کافی در نمونه جذب شوند خط‌های مشخصه‌ی پرتو X عنصرهای موجود در نمونه برانگیخته می‌شوند. سطح مقطع موثر این برهم‌کنش برای عنصرهای سبک کوچک است. بنابراین این روش برای تعیین عنصرهای سنگین‌تر مناسب‌تر است [۲۳].

پرتو X در طیف امواج الکترومغناطیس در بازه‌ی طول‌موجی ۰/۱-۱ نانومتر قرار دارد. با استفاده از این ناحیه‌ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین درصد عناصر موجود در ترکیب به‌دست آورد. برخی از کاربردهای پراش پرتو X عبارتند از:

- ۱- اندازه‌گیری میانگین فواصل بین لایه‌ها یا سری‌های اتمی.
 - ۲- تعیین ساختار بلوری مواد ناشناخته.
 - ۳- تعیین مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، اندازه و شکل دانه، کرنش، ترکیب فاز و تنش داخلی مناطق کریستالی کوچک.
 - ۴- اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چند لایه
- از آنجا که طول موج پرتو X از مرتبه‌ی فواصل بین اتم‌ها در مواد بلوری می‌باشد، بنابراین این مواد برای این پرتو نقش توری را ایفا می‌کنند. در شکل (۲-۱۱) به طور شماتیک پراش پرتو X از لایه‌های مختلف اتمی نشان داده شده است.



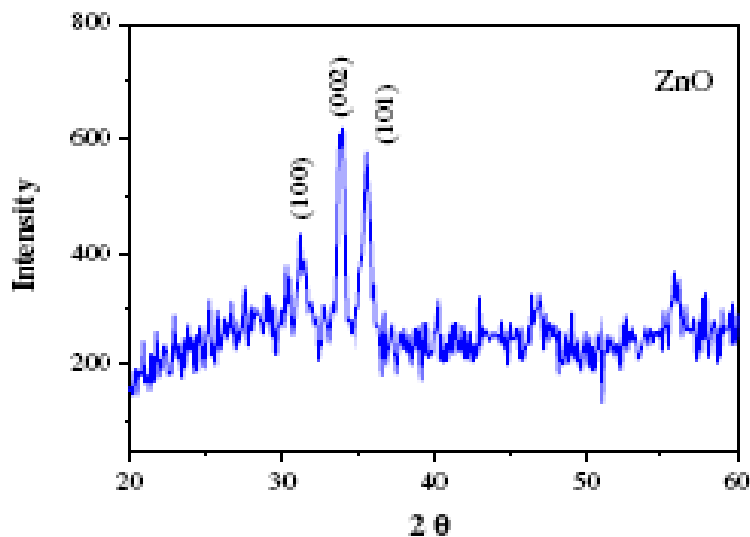
شکل ۲-۱۱: بازتاب براگ از صفحات شبکه‌ی بلوری.

اختلاف راه پرتو X که به دو صفحه‌ی متوالی برخورد می‌کند، مضرب درستی از طول موج پرتوی فرودی است و با رابطه‌ی براگ^۱ داده می‌شود [۴۸]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (۳-۲)$$

که در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین دو صفحه‌ی متوالی اتمی، θ زاویه‌ی پرتو فرودی و λ طول موج پرتوی X می‌باشد.

در شکل (۲-۱۲) یک طیف نوعی پراش پرتو X از نمونه‌ی ZnO رشد داده شده به روش سل-ژل نشان داده شده است. در زاویه‌های خاصی قله‌هایی مشاهده می‌شود که ناشی پراش از صفحات مختلف در شبکه‌ی بلور می‌باشد. با استفاده از طیف بدست آمده و اطلاعات ثبت شده در بانک اطلاعاتی دستگاه نوع ماده و جهت صفحات براگ مشخص می‌شود. بدین ترتیب جهت ترجیحی رشد را می‌توان تعیین کرد.



شکل ۲-۱۲: طیف نوعی پراش پرتو X برای نمونه‌ی ZnO آماده شده به روش سل-ژل [۳۷].

اندازه‌ی خرده بلورها در لایه‌های چندبلوری را می‌توان با استفاده از پهنای خطهای پراش به کمک رابطه‌ی شرر به دست آورد [۱]:

¹ Bragg law

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-2)$$

که در آن λ طول موج پرتو X ، θ زاویه‌ی براگ و β پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف شدت بیشینه است. β باید بر حسب رادیان در این رابطه قرار داده شود. به این ترتیب ممکن است ابعاد خرده بلورها را حتی در حد چند نانومتر به دست آورد.

همچنین می‌توان میزان کرنش و اندازه‌ی خرده بلورها لایه‌های چندبلوری را با استفاده از رابطه‌ی :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (5-2)$$

به دست آورد [۴۹، ۵۰] که در آن λ طول موج پرتو X ، θ زاویه‌ی براگ، β پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف شدت بیشینه، ε کرنش و D اندازه‌ی خرده بلورها است.

برای شبکه‌ی بلوری مکعبی می‌توان اندازه‌ی ثابت شبکه را با استفاده از رابطه‌ی:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6-2)$$

به دست آورد [۴۸]. A ثابت شبکه بلور، d_{hkl} فاصله‌ی بین دو صفحه‌ی متوالی اتمی و h ، k و l اندیسهای میلر هستند.

برای به دست آوردن مقادیر حقیقی ثابت شبکه می‌توان از تابع تجربی نیلسون-ریلی:

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

استفاده کرد [۴۸، ۵۰]. که در آن θ زاویه‌ی براگ می‌باشد. اگر نمودار ثابت شبکه‌های به دست آمده از رابطه‌ی (۶-۲) بر حسب تابع نیلسون-ریلی را رسم کنیم. از عرض از مبدأ خط عبوری از این نقاط مقدار حقیقی ثابت شبکه‌ی بلوری به دست می‌آید.

طیف پراش پرتو X نمونه‌های این پروژه توسط دستگاه (Burker Axs) مدل (B8-Advance) اندازه‌گیری شده است.

۲-۱-۷-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

میکروسکوپ‌های الکترونی یکی از ابزارهای مهم مشخصه‌یابی لایه‌های نازک می‌باشند. که از پرتوهای الکترونی پر قدرت با انرژی بالا برای مطالعه‌ی خواص مواد در مقیاس‌های بسیار کوچک استفاده می‌کنند. از این بررسی‌ها می‌توان اطلاعات قابل توجهی از توپوگرافی (خصوصیات سطحی) و مورفولوژی (شکل و اندازه‌ی دانه‌ها و بلورها) لایه‌های مورد مطالعه به دست آورد. روش‌های روبشی ویژگی مشترکی دارند که در آن‌ها کمیت فیزیکی مشخصی با قدرت تفکیک فضایی اندازه‌گیری شده، و بر حسب موقعیت سطح ثبت می‌شود. توزیع محلی این کمیت به روش الکترونیکی به دست می‌آید و روی صفحه نمایشگر اپتیکی، که معمولاً یک صفحه تلویزیون است، مشاهده می‌شود. از کاربردهای عمده‌ی SEM مطالعه‌ی ساختارهای سطحی و یا نزدیک به سطح نمونه و همچنین تهیه‌ی تصاویر توپوگرافیک است. SEM در تعیین مشخصه میکروساختارها در مقیاس به کوچکی ۱۰ آنگسترم اهمیت بسیاری دارند. علاوه بر توپوگرافی ساده سطح با SEM می‌توان به وسیله‌ی آن ترکیب شیمیایی سطح را به صورت محلی تحلیل کرد.

این روش بر اساس روبیدن یک باریکه الکترونی کانونی شده (با انرژی اولیه ۲ تا ۱۰ کیلو الکترون ولت) روی سطح مورد نظر و آشکارسازی همزمان الکترون‌های گسیل شده از سطح بنا شده است [۵۱].

در شکل (۲-۱۳) شماتیکی از دستگاه SEM آمده است. چنانچه مشاهده می‌کنید، باریکه‌ای از الکترون‌ها از فیلمانی که در تفنگ الکترونی قرار دارد، به سطح نمونه تابیده می‌شود. فیلمان نقش کاتد را ایفا می‌کند. آند که در پتانسیل مثبت‌تری نسبت به کاتد قرار دارد نیروی جاذبه‌ی قوی به الکترون‌ها اعمال می‌کند. این نیرو باعث می‌شود الکترون‌ها به سمت آند شتاب بگیرند و به نمونه تابیده شوند. سپس باریکه‌ی الکترونی توسط عدسی‌های متمرکز کننده^۲ متراکم می‌شود و عدسی

^۱ Scanning electron microscope

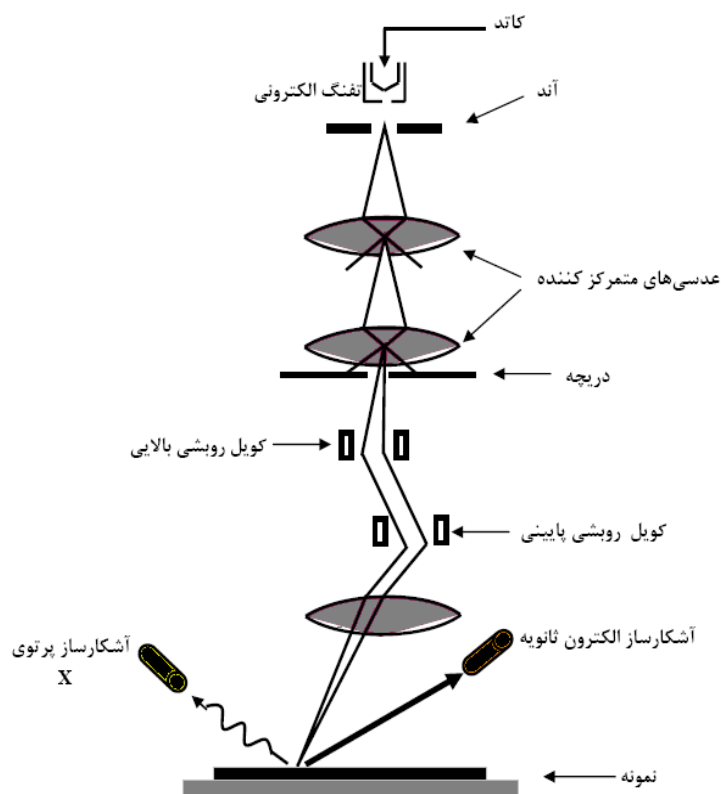
^۲ Condenser Lens

شیئی^۱ آن را به نقطه ای بسیار ریز روی نمونه تبدیل می کند. بین عدسی های دوم و سوم، باریکه به وسیله سیستم پیچه های منحرف کننده (کوئل روبشی) متناوباً منحرف می شود، در نتیجه باریکه ای الکترونی سطح مورد بررسی را جاروب می کند. وقتی باریکه با سطح برخورد کند، الکترون های ثانویه گسیل می شوند که به وسیله یک میدان الکتریکی به سمت آشکارساز کشیده می شوند. در هر لحظه، شدت جریانی که توسط آشکارساز ثبت می شود، با خواص گسیلی ناحیه ای که در برخورد درگیر شده، تعیین می شود. بسته به ولتاژهای اعمال شده، همه ی الکترون های ثانویه یا فقط الکترون هایی که به طور کشسان بازتابیده اند را می توان جمع کرد. این الکترون ها توسط یک آشکارساز ثانویه جمع آوری، به ولتاژ تبدیل و تقویت می شوند. ولتاژ تقویت شده معیاری از شدت نقطه نور است. تصویر از هزاران نقطه تشکیل شده است که شدت آن ها متفاوت است و این تصویر همان توپوگرافی نمونه است. که اساساً متناظر با توزیع ضریب گسیل ثانویه و شکل هندسی سطح است [۲۳].

همه میکروسکوپ های الکترونی در خلاء بالا کار می کنند. علت این موضوع به جلوگیری از تخلیه الکتریکی (جرقه) در تفنگ الکترونی، و حرکت آزادانه الکترون ها در دستگاه برمی گردد. از طرف دیگر خلاء ضعیف عمر چشمه گسیل الکترون را کوتاه می کند و بنابراین صرف هزینه در سیستم پمپ های خلاء معقول به نظر می آید و این عامل در کیفیت و قیمت یک دستگاه بسیار تعیین کننده است. سیستم هایی که از گسیل استفاده می کنند، به خلاء بسیار بالایی احتیاج دارند.

قدرت تفکیک میکروسکوپ الکترونی روبشی بسیار بالا است و در برخی از دستگاه های SEM به ۱ nm می رسد، اما اکثر دستگاه های موجود در کشور چنین قدرت تفکیکی ندارند و قدرت تفکیک نهایتاً تا ۱۰۰ nm است.

^۱ Objective Lens



شکل ۲-۱۳: شماتیکی از دستگاه SEM [۴۴].

نکته‌ای که باید به آن اشاره شود این است که نمونه‌های نارسا قبل از بررسی با SEM باید با لایه‌ی نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده شوند. زیرا هنگامی که نمونه توسط الکترون‌های پراثری بمباران شود به دلیل الکترون‌های ایجاد شده در سطح نمونه، این سطح باردار می‌شود که اگر الکترون‌ها به سوی زمین هدایت نشوند، این سطح باردار می‌تواند باعث دفع الکترون‌های ورودی شده که این می‌تواند موجب انحراف این الکترون‌ها از مسیر عادی آن‌ها شده و در نتیجه تصویری کج و معوج ایجاد خواهد شد. نمونه‌های مطالعه شده به روش SEM در این پایان‌نامه با لایه‌ای از طلا توسط دستگاه کندوپاش پوشش داده شدند.

شکل (۲-۱۴) تصویری از دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160 می‌باشد که تصاویر SEM نمونه‌های این پروژه توسط آن گرفته شده‌اند.



شکل ۲-۱۴: دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160.

۲-۷-۲- مشخصه یابی خواص اپتیکی

۲-۷-۲-۱- طیف عبور نوری

ثبت طیف تراگسیل اپتیکی در مشخصه یابی لایه های نازک شفاف بسیار مفید است. با استفاده از اطلاعات به دست آمده از طیف تراگسیل، می توان ضریب عبور و گاف نواری لایه ها را به دست آورد. در این قسمت ابتدا دستگاه اسپکتروفتومتر، که به کمک آن طیف عبور اپتیکی اندازه گیری می شود، را معرفی می کنیم. سپس نحوه ی به دست آوردن ضریب عبور و گاف نواری لایه ها را بیان می کنیم. در نهایت روش تعیین ضخامت لایه ها با استفاده از داده های طیف تراگسیل را شرح می دهیم.

۲-۷-۲-۱-الف- اسپکتروفتومتر^۱

اسپکتروفتومتر ابزاری است که از آن می توان برای اندازه گیری میزان عبور، جذب و بازتاب از یک نمونه مایع و یا جامد، استفاده کرد. اسپکتروفتومتر شامل دو دستگاه است: اسپکترومتر برای

¹ Spectrophotometer

تولید نور با طول موج انتخابی، و فتومتر برای اندازه‌گیری شدت نور برحسب طول موج. در این ابزار نمونه بین اسپکترومتر و فتومتر قرار می‌گیرد. میزان نور عبوری از نمونه با فتومتر اندازه‌گیری می‌شود. اسپکتروفتومترها به دو دسته تقسیم می‌شوند، تک پرتویی و دو پرتویی. در اسپکتروفتومتر تک پرتویی، شدت پرتوی نور، قبل و بعد از نمونه‌ی مورد مطالعه، اندازه‌گیری می‌شود. در اسپکتروفتومتر دو پرتویی، شدت نور بین دو مسیر نوری، یکی مسیر شاهد و دیگری که نمونه‌ی مورد مطالعه را در بر می‌گیرد، مقایسه می‌شود. سپس میزان عبور، یا جذب و یا بازتاب نمونه را، نسبت به شاهد، بر حسب طول موج اندازه‌گیری می‌کند. در این پایان‌نامه اندازه‌گیری‌های طیف تراگسیل نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از اسپکتروفتومتر دو پرتویی شرکت Shimadzu مدل های (UV-160) و (UV-1800) استفاده شده است. در شکل (۲-۱۵) تصویری از این دستگاه نشان داده شده است.

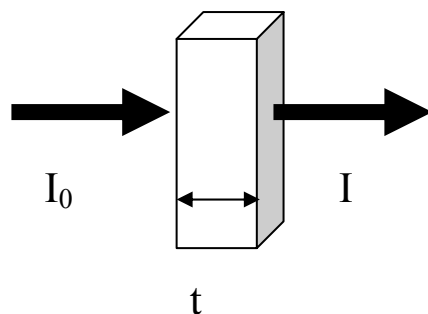


شکل ۲-۱۵: دستگاه اسپکتروفتومتر شرکت Shimadzu مدل (UV-160).

۲-۷-۲- ضریب جذب

هنگامی که پرتو نور به نمونه برخورد می‌کند، بخشی از آن بازتاب می‌شود، بخشی عبور می‌کند و قسمتی دیگر از آن جذب می‌شود. اگر پرتوی نوری با شدت I_0 به نمونه‌ای به ضخامت t

برخورد کند و I شدت پرتو در فاصله‌ی x از سطح ماده باشد، طبق قانون تجربی بیر-لمبرت ضریب جذب α را می‌توان از روابط زیر به‌دست آورد [۵۲]:



شکل ۲-۱۶: طرح شماتیکی از عبور پرتو نور از ماده. (۲-۸)

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (۲-۸)$$

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln T \quad (۲-۹)$$

که در آن عبور اپتیکی (T) با عبارت زیر مشخص می‌شود:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (۲-۱۰)$$

با توجه به رابطه‌ی (۲-۱۳) ضریب جذب را می‌توان به ازای عبور اپتیکی در هر طول موج و

ضخامت معین نمونه به‌دست آورد.

۲-۷-۳- گاف نواری اپتیکی ماده

هنگامی که انرژی فوتون فرودی با انرژی گاف نواری ماده برابر باشد، این فوتون جذب شده و

انرژی آن می‌تواند باعث برانگیختگی الکترونی از نوار ظرفیت به نوار رسانش شود. لذا با توجه به این

پدیده می‌توان گاف نواری ماده را به دست آورد. با فرض اینکه نوار ظرفیت و رسانش به صورت

سه‌می‌گون می‌باشند، گذار اپتیکی را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی زیر به‌دست آورد [۵۳]:

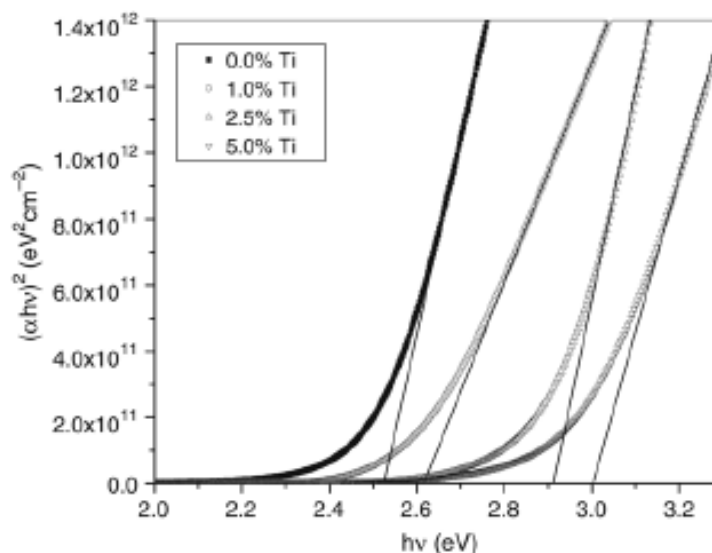
$$\alpha h \nu = A(h \nu - E_g)^m \quad (۲-۱۱)$$

به دست آورد. در این رابطه A ضریبی ثابت، α ضریب جذب و m معین کننده ی نوع گذار در ماده است. در جدول ۳-۲ مقادیر m و نوع گذار آمده است [۵۳].

جدول (۳-۲): مقادیر m در رابطه ی (۱۴-۲) با توجه به نوع گذار ماده.

نوع گذار	مستقیم مجاز	مستقیم غیرمجاز	غیرمستقیم مجاز	غیرمستقیم غیرمجاز
m	$1/2$	$3/2$	2	3

برای به دست آوردن گاف نواری به کمک رابطه ی (۱۴-۲) بایستی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم کرد. سپس از برون یابی قسمت خطی این نمودار با محور انرژی فوتون های فرودی، مقدار گاف نواری ماده را می توان به دست آورد. به عنوان نمونه در شکل (۱۷-۲) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های CdO آلایش شده با مقادیر مختلف ناخالصی Ti نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می کنید مقادیر گاف نواری مستقیم ماده از برون یابی قسمت خطی این نمودار با محور انرژی به دست می آید [۵۴].



شکل ۱۷-۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی لایه ی $\text{CdO}:\text{Ti}$ با درصدهای مختلف ناخالصی [۵۴].

۲-۷-۲-۴- ضخامت لایه

چنانچه طیف تراگسیل به دست آمده از فیلم‌های نازک دارای نقاط اکسترمم (ماکزیمم و مینیمم‌های متوالی) باشند، می‌توان از روش پوش منحنی (سوان پل^۱) برای محاسبه‌ی ضخامت، ضرایب شکست و میرایی استفاده کرد. در صورتیکه طیف تراگسیل فیلم دارای چنین نقاط اکسترممی نباشد، بایستی از روش دیگری برای تعیین ثوابت اپتیکی فیلم‌های نازک استفاده شود. یکی از مدل‌هایی که می‌توان در صورت عدم وجود نقاط اکسترمم در طیف تراگسیل فیلم، به منظور استخراج ثوابت اپتیکی یک فیلم نازک، استفاده کرد، روش بهینه‌سازی است که توسط چامبلیرون و همکارانش^۲، با در نظر گرفتن برخی محدودیت‌های فیزیکی که در مورد نیمرساناها و عایق‌ها در ناحیه‌ی پراکندگی معتبر است، ارائه شده است. بنابراین یک روش بهینه‌سازی نقطه‌ای برای حداقل برازش مربعی طیف‌های تراگسیل تجربی در برابر طیف‌هایی که از طریق محاسبه‌ی $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ به دست می‌آیند، صراحتاً برای ایجاد این محدودیت‌های صحیح گسترش یافته است. اساس کلی این روش بر این پایه استوار است که با توجه به محدوده‌ی تغییراتی که برای ضخامت (d) و ثوابت اپتیکی n و k وجود دارد، برای هر طول موج خاصی، یک جواب خاص با استفاده از معادله‌ی

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad \text{به دست می آید که به صورت } T(\lambda_i, n_i, s, d) \quad \text{در نظر می گیریم. سپس با در}$$

نظر گرفتن برخی از مدل‌های برازشی (مانند کوشی)، مجموعه جواب‌هایی را که به ازای آن‌ها عبارت

$$\sum_{i=1}^N [T_i - T(\lambda_i, n_i, s, d)]^2 \quad \text{کمترین مقدار را داشته باشد، انتخاب می‌شوند. در عبارت اخیر، } T_i \quad \text{مقدار}$$

تجربی تراگسیل مربوط به i امین طول موج است. روش ما در این پروژه بدین صورت است که پس از به دست آوردن طیف تراگسیل و مقدار عبور در هر طول موجی، مقادیر ضرایب شکست و میرایی در یک محدوده خاصی اختیار می‌شوند. با در نظر گرفتن یک ضخامت تقریبی، مقدار عبور را محاسبه کرده و نمودار آن را رسم می‌کنیم. دو منحنی تراگسیل تجربی و تئوری به دست آمده را با روابط

¹ Swanepole

² Chambouleyron and et al.

کوشی برازش کرده و با در نظر گرفتن کمترین خطا، مقدار دقیق ضخامت و سایر ثوابت اپتیکی در هر طول موج خاص به دست می‌آید. از روی داده‌های عبوری فیلم‌ها و با کمک اعمال قیود زیر بر روی داده‌های عبوری که در معادله (۲-۱۲) جایگزیده می‌شوند، مقادیر مربوط به ضخامت فیلم‌ها، ضرایب شکست و میرایی فیلم‌ها محاسبه می‌شوند. این قیود عبارتند از:

الف) برای تمام مقادیر طول موج ضریب شکست همواره مقداری بزرگتر یا مساوی با یک ($n(\lambda) \geq 1$) و ضریب میرایی مقداری بزرگتر یا مساوی صفر ($k(\lambda) \geq 0$) دارد.

ب) ضریب شکست و ضریب میرایی بر حسب طول موج همواره توابعی نزولی هستند.

ج) ضریب شکست همواره تابعی محدب بر حسب طول موج است.

د) بازه‌ی طول موج، همواره نقطه عطفی مانند λ_{infl} وجود دارد که به ازای طول موج‌های بزرگتر از آن ضریب میرایی تابعی محدب و به ازای مقادیر کوچکتر از آن ضریب میرایی تابعی مقعر است.

این قیود ذکر شده را بر روی معادله‌ی (۲-۱۲) اعمال می‌کنیم:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2-12)$$

که در آن

$$A = 16n_s(n^2 + k^2) \quad (2-13)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2] \quad (2-14)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)]^2 \cos \varphi - k[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]^2 \sin \varphi \quad (2-15)$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2] \quad (2-16)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda \quad (2-17)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2-18)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (2-19)$$

در روابط بالا d ، ضخامت لایه، n_s قسمت حقیقی ضریب شکست زیرلایه، n ضریب شکست لایه، α ضریب جذب و k ضریب میرایی است [۵۵]. لذا مشاهده می‌شود که با اعمال قیود مذکور به رابطه‌ی (۲-۱۲) که بر روی داده‌هایی که از روی طیف عبوری لایه‌ها به دست آورده ایم صدق می‌کند، قادر به مشخصه‌یابی نوری لایه‌های نازک CdO هستیم. خوشبختانه نرم افزار تحت عنوان پوما^۱، که توسط چامبلیرون و همکارانش طراحی شده است، وجود دارد که ساختار آن برای مشخصه‌یابی فیلم‌ها دقیقاً منطبق بر همین روشی است که برای مشخصه‌یابی فیلم‌ها ذکر شد.

تعیین ثابت‌های اپتیکی همچون ضرایب شکست و میرایی در لایه‌های نازک مسئله‌ی بسیار مهمی است. یکی از مزیت‌های نرم افزار پوما محاسبه‌ی تغییرات ضرایب شکست و میرایی بر حسب طول موج می‌باشد.

۲-۷-۲-۴-الف- نرم افزار پوما

برای کار با نرم‌افزار Puma باید یک سری اطلاعات اولیه در مورد لایه‌ی مورد نظر را برای آن تعریف کنیم. به همین دلیل دانستن محدوده‌ی پارامترهایی چون ضخامت، ضریب شکست، ضریب میرایی و داده‌های طیف عبور اپتیکی برای رسیدن به ضخامتی قابل قبول، مورد نیاز است. در ذیل به معرفی پارامترهای ورودی این نرم‌افزار می‌پردازیم [۵۶].

FNNAME: رشته‌ای می‌باشد که اسم لایه‌ی مورد مطالعه است. باید دقت کرد که فایل داده‌های ورودی به شکل FNNAME-dat.txt باشد. در این فایل در خط اول باید تعداد داده‌های ورودی را نوشت. از خط دوم به بعد در هر خط طول موج و عبور و یا بازتاب اپتیکی قرار دارد. عدد عبور باید بین ۰ و ۱ باشد. فایل خروجی به‌طور اتوماتیک به شکل FNNAME-inf.txt خواهد بود.

NLAYER: تعداد لایه‌ها است که عبارت است از لایه، زیرلایه، لایه‌ی ابتدایی و نهایی هوا.

پس به ازای یک فیلم چهار لایه داریم.

¹ Pointwise Unconstrained Minimization Approach (PUMA)

SUBSTRATE: عددی است که زیرلایه را توصیف می‌کند. برای زیرلایه‌ی شیشه‌ای کرنینگ ۷۰۵۹، عدد ۱۰، زیرلایه‌ی بلوری سیلیکون، عدد ۲۰، زیرلایه‌ی بلوری کوارتز، عدد ۳۰، زیرلایه‌ی لامپهای شیشه‌ای، عدد ۴۰ و زیرلایه‌ی بروسیلیکت، عدد ۵۰ باید وارد شود.

DATATYPE: نوع داده‌هایی ورودی را مشخص می‌کند. باید از T، برای داده‌های عبور اپتیکی، R، برای داده‌های بازتاب و B، برای هر دو سری داده استفاده کرد.

NOBS: تعداد نقاطی که برای فرآیند بهینه‌سازی استفاده می‌شود. برای اولین تجربه بهتر است ۱۰۰ نقطه را انتخاب شود.

LAMBDAmín: کران پایین بازه‌ای است که در آن ثوابت اپتیکی تخمین زده خواهد شد. طول‌موج انتخابی باید بزرگتر یا مساوی طول‌موج داده‌های اندازه‌گیری شده که در فایل FNAME-dat.txt آمده است، باشد.

LAMBDAmáx: کران بالای بازه‌ای است که در آن ثوابت اپتیکی تخمین زده خواهد شد. طول‌موج انتخابی باید کوچکتر یا مساوی طول‌موج داده‌های اندازه‌گیری شده که در فایل FNAME-dat.txt آمده است، باشد.

THICKNESSmin: ابتدای بازه‌ای است که می‌دانیم ضخامت واقعی لایه در آن بازه می‌باشد. به همین دلیل داشتن یک سری اطلاعات قبلی در مورد ضخامت برای تعیین این متغیر لازم است.

THICKNESSmax: انتهای بازه‌ای است که می‌دانیم ضخامت واقعی لایه در آن بازه می‌باشد.

THICKNESSstep: گام آزمایشی ضخامت است. هنگامی که سعی می‌کنیم ضخامت را در بازه‌ی [THICKNESSmin, THICKNESSmax] بیابیم، تمام مقادیر با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$THICKNESS = THICKNESSmin + w * THICKNESSstep, w = 0, 1, 2, \quad (20-2)$$

INFLEmin: کران پایین نقطه‌ی انحنای ضریب میرایی است. در روش پوما، تابع ضریب میرایی $k(\lambda)$ با تابعی تقریب زده می‌شود که در بازه‌ی [LAMBDAmín, INFLEPOINT] مقعر و در بازه‌ی

[INFLEPOINT, LAMBDAmix] محدب می‌شود. این متغیر و متغیر بعدی بازه ی

[INFLEmin, INFLEmax] را تعیین می‌کنند که نقطه‌ی واقعی انحنای آن قرار دارد. اگر هیچ

اطلاعات قبلی از جای نقطه‌ی نداریم، می‌توان از $\text{INFLEmin} = \text{LAMBDamin}$ استفاده کرد.

INFLEmax: کران پایین نقطه‌ی انحنای ضریب میرایی است. اگر هیچ اطلاعات قبلی از جای

نقطه‌ی نداریم، می‌توان از $\text{INFLEmax} = \text{LAMBDAmix}$ استفاده کرد.

INFLEstep: گام نقطه‌ی انحنای ضریب میرایی است. زمانی که تلاش می‌کنیم که نقطه‌ی

واقعی انحنای در بازه‌ی [INFLEmin, INFLEmax] بیابیم، تمام مقادیر با رابطه‌ی زیر داده می‌شوند:

$$\text{INFLEPOINT} = \text{INFLEmin} + w * \text{INFLEstep}, w = 0, 1, 2, \dots \quad (2-21)$$

MAXIT: بیشینه تعداد تکرار برای بهینه‌سازی است. برای هر ترکیب ضخامت و

INFLEPOINT مسئله‌ی بهینه‌سازی غیرخطی برای تخمین ثوابت اپتیکی $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ انجام

می‌شود. پیشنهاد می‌شود که برای آزمایش اول، از عدد ۳۰۰۰، برای آزمایش دوم، از عدد ۵۰۰۰ و

برای آخرین آزمایش، از عدد ۵۰۰۰۰ عدد استفاده شود.

QUAD: خطای درجه‌ی دوم بهترین تخمین ثوابت اپتیکی است که دارید. در آزمایش اول

پیشنهاد می‌شود که از عدد بزرگی چون $1e+100$ استفاده شود.

INIT: عدد صحیحی است که برای انتخاب بین اجرای تقریب نخستین (در این مورد ۰) و یا

استفاده از تقریب قبلی به عنوان حدس اولیه (در این مورد ۹) وارد می‌شود. هنگامی که INIT برابر ۹

قرار داده می‌شود، پارامترهای بعدی $N0ini, N0fin, N0step, Nfini, Nffin, Nfstep, K0ini, K0fin$

و $K0step$ نادیده گرفته می‌شوند.

$N0ini, N0fin, N0step, Nfini, Nffin, Nfstep$: به تقریب نخستین ضریب شکست اشاره

دارد. تخمین نخستین ضریب شکست، افزایش کامل توابع خطی که مقادیر آن بین $N0ini$ و $N0fin$ با

گام $N0step$ در LAMBDamin و بین $Nfini$ و $Nffin$ با گام $Nfstep$ در LAMBDAmix تغییر

می‌کند، را دارا است. پس افزایش کامل توابع خطی که به عنوان تخمین‌های نخستین $n(\lambda)$ مورد استفاده می‌باشند، توابع خطی هستند که در دو بازه‌ی زیر رخ می‌دهند:

$$(LAMBDA_{min}, N_0), (LAMBDA_{max}, NF)$$

که در آن:

$$N_0 = N_{0ini} + u * N_{0step}, u = 0, 1, 2, \quad (22-2)$$

$$NF = N_{fini} + v * N_{fstep}, v = 0, 1, 2, \dots \quad (23-2)$$

$$N_0 \text{ in } [N_{0ini}, N_{0fin}], NF \text{ in } [N_{fini}, N_{ffin}], \text{ and } N_0 > NF. \quad (24-2)$$

اطلاعات قبلی در مورد ضریب شکست مواد برای تنظیم کردن این متغیرها لازم است.

$K_{0ini}, K_{0fin}, K_{0step}$: به تخمین نخستین ضریب میرایی اشاره دارد. در این مورد تابع

خطی حوزه‌ای که مقادیر آن عبارتند از:

K_0 در $LAMBDA_{min}$ و

$K_0 * 0.1$ در $LAMBDA_{min} + 0.2 * (LAMBDA_{max} - LAMBDA_{min})$ و $K_0 * 10^{-10}$ در

$LAMBDA_{max}$

و K_0 مقادیر زیر را در بازه‌ی $[K_{0ini}, K_{0fin}]$ می‌گیرد:

$$K_0 = K_{0ini} + z * K_{0step}, \quad z = 0, 1, 2, \quad (25-2)$$

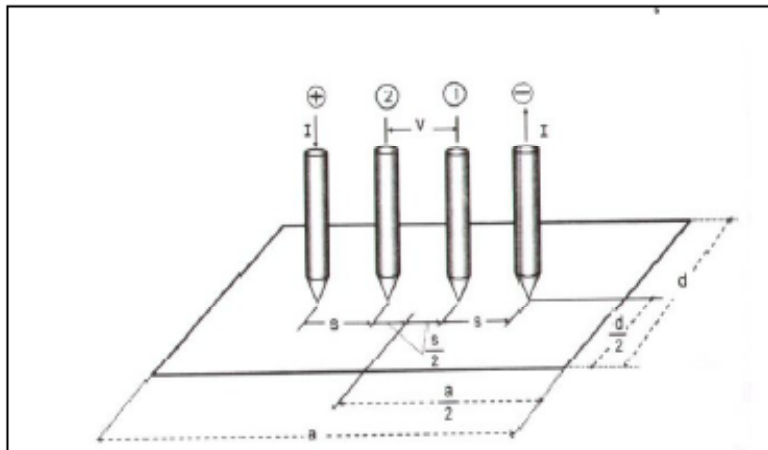
۲-۷-۳- مشخصه‌یابی خواص الکتریکی

۲-۷-۳-۱- دستگاه چهار پایانه‌ای^۱

متداولترین روش اندازه‌گیری مقاومت سطحی، استفاده از دستگاه چهار پایانه‌ای است. در

شکل ۲-۱۸، طرح شماتیکی از این دستگاه نشان داده شده است.

¹ Four point probe



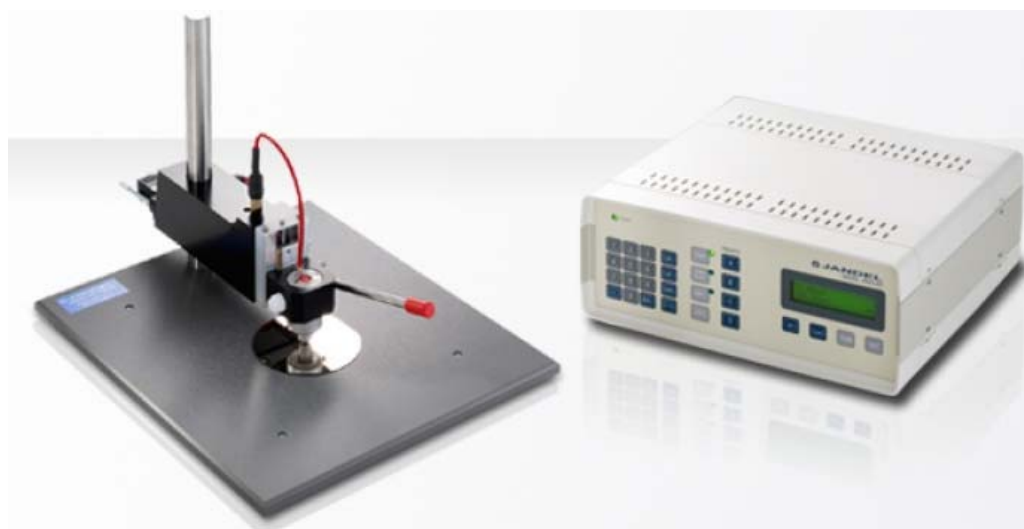
شکل ۲-۱۸: شماتیکی از دستگاه چهارپایانه‌ای.

دستگاه چهار پایانه‌ای برای اندازه‌گیری مقاومت مواد نیم‌رسانا ساخته شده است. به وسیله‌ی این دستگاه می‌توان مقاومت نمونه‌های حجمی و لایه‌های نازک را اندازه‌گیری کرد. این دستگاه شامل چهار سوزن که در فواصل یکسانی از یکدیگر قرار دارند، می‌باشد. این چهار سوزن قسمتی از بخش مکانیکی خودکار^۱ دستگاه که در حین اندازه‌گیری به بالا و پایین حرکت می‌کند، می‌باشند. با استفاده از منبع جریان، جریانی در دو پایانه‌ی بیرونی تولید می‌شود. سپس ولتاژ دو پایانه‌ی داخلی تر برای اندازه‌گیری مقاومت با یک ولت متر اندازه‌گیری می‌شود. آنگاه دستگاه نسبت ولتاژ اندازه‌گیری شده دو پایانه‌ی داخلی تر به جریان اعمال شده به دو پایانه‌ی بیرونی را به ما می‌دهد که همان مقاومت سطحی (R_s) نمونه با واحد ($\Omega/\square$ یا Ω/sq) می‌باشد. برای نمونه‌ی نیم‌رسانای نازکی به ضخامت W که خیلی کوچکتر از طول و عرض نمونه است، مقاومت ویژه از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot W \cdot Cf \quad (2-26)$$

^۱ auto-mechanical

که در آن $\frac{V}{I}$ مقاومت سطحی و Cf ضریب اصلاح کننده است. واحد مقاومت ویژه‌ی اندازه‌گیری شده $\Omega\text{-Cm}$ می‌باشد [۵۷]. در شکل (۱۹-۲) تصویر دستگاه چهار پایانه‌ای شرکت (Jundel) مدل (AM3-AR) که توسط آن مقاومت سطحی نمونه‌های مورد مطالعه در این پایان نامه اندازه‌گیری شده‌اند، آورده شده است.



شکل ۱۹-۲: تصویر دستگاه چهار پایانه‌ای شرکت (Jundel) مدل (AM3-AR).

۲-۷-۴- ضریب بهینگی^۱

چنانچه بیان شد لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف همچون مواد رسانا دارای رسانندگی الکتریکی نسبتاً بالا و مانند مواد دی‌الکتریک دارای عبور اپتیکی بالایی می‌باشند. اما معمولاً با افزایش یکی از این دو پارامتر دیگری کاهش می‌یابد. بنابراین برای آنکه شرایط بهینه بودن همزمان خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ی نازک را بیابیم، می‌توان از کمیتی که توسط هاگ^۲ به صورت:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{1.0}}{R_s} \quad (27-2)$$

^۱ Figure of merit

^۲ Haack

تعریف شده است [۵۸]، استفاده نمود. در این رابطه T عبور اپتیکی لایه‌ی نازک در طول موج ۵۵۰ نانومتر و R_s مقاومت سطحی لایه نازک است. بالا بودن مقدار ϕ_{TC} یک لایه‌ی نازک رسانای شفاف، نشانگر بهینه بودن همزمان خواص الکتریکی و اپتیکی لایه می‌باشد.

فصل سوم

ویژگی های لایه های نازک اکسید
کادمیم و مراحل آزمایشگاهی رشد
آنها به روش سل-ژل و تجزیه ی
گرمایی افشانه ای

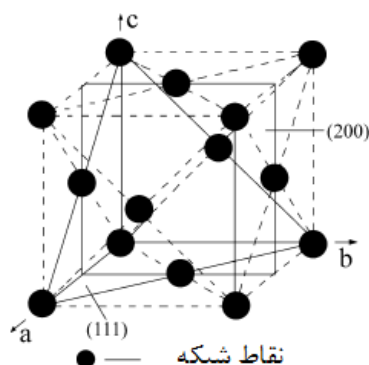
۳-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا ویژگی‌های لایه‌های نازک اکسیدکادمیم را مورد بررسی قرار می‌دهیم. سپس مراحل آماده‌سازی لایه‌نشانی اکسیدکادمیم (CdO) به روش سل-ژل غوطه وری و چرخشی را شرح می‌دهیم. در نهایت مراحل آماده‌سازی لایه‌های نازک اکسیدکادمیم به روش تجزیه ی گرمایی افشانه ای را بیان می‌نماییم.

۳-۲- ویژگی‌های لایه‌های نازک اکسیدکادمیم

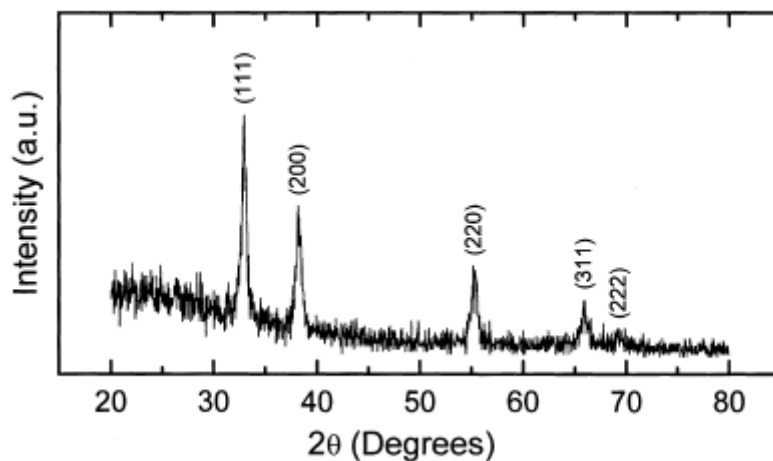
لایه‌ی اکسیدکادمیم (CdO) اولین لایه‌ی اکسید رسانای شفافی است، که توسط بادکر در سال ۱۹۰۷ تهیه شده است [۲۴، ۳]. او برای تهیه‌ی این لایه، ابتدا کادمیم را تبخیر کرد و سپس کادمیم در مجاورت هوا اکسید گشت. بدین ترتیب لایه‌ی اکسیدکادمیم تشکیل شد که از خود رسانندگی نشان می‌داد [۵۹]. لایه‌های اکسیدکادمیم به دلیل سمی بودن کادمیم و گاف نواری باریک آن ($E_g \approx 2.28 \text{ eV}$) در مقایسه با اکسیدهای رسانای شفاف متداولی همچون اکسید قلع ($E_g \approx 3.6 \text{ eV}$) و اکسید ایندیم ($E_g \approx 3 \text{ eV}$) کمتر مورد توجه بوده‌اند [۵۹].

CdO تنها نیمرسانای II-IV با ساختار بلوری مکعبی کلرید سدیم است [۶۰] که ثابت شبکه ثبت شده برای آن در بانک (JCPDS) ۴/۶۹۵۳ انگسترم می‌باشد [۵۰]. در شکل (۳-۱) سلولی از ساختار بلوری آن را مشاهده می‌کنید.



شکل ۳-۱: سلولی از ساختار بلوری CdO [۶۱].

در طیف پراش پرتو X لایه‌های بلوری CdO پنج قله‌ی مشخصه مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) دیده می‌شود. در روش‌های انباشت لایه‌های اکسیدکادمیم از قبیل تجزیه گرمایی افشانه‌ای [۶۲، ۶۳]، تبخیر گرمایی [۶۴-۶۶]، پالس لیزری [۶۷، ۶۸]، کندوپاش [۲۵، ۲۶، ۶۹] و سل-ژل [۵۰، ۷۰] راستای ترجیحی (۱۱۱) گزارش شده است. البته تشکیل لایه‌های چندبلوری اکسیدکادمیم با راستای ترجیحی (۲۰۰) نیز گزارش شده است [۵۳، ۶۲]. در شکل (۲-۳) نمونه‌ی نوعی طیف پراش پرتو X لایه‌های بلوری CdO تهیه‌شده به روش سل-ژل غوطه‌وری نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: طیف پراش پرتو X لایه‌های بلوری CdO تهیه‌شده به روش سل-ژل غوطه‌وری [۷۰].

مقادیر فاصله‌ی بین صفحات (d) در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) استخراج شده از بانک (JCPDS) در جدول (۱-۳) آورده شده است.

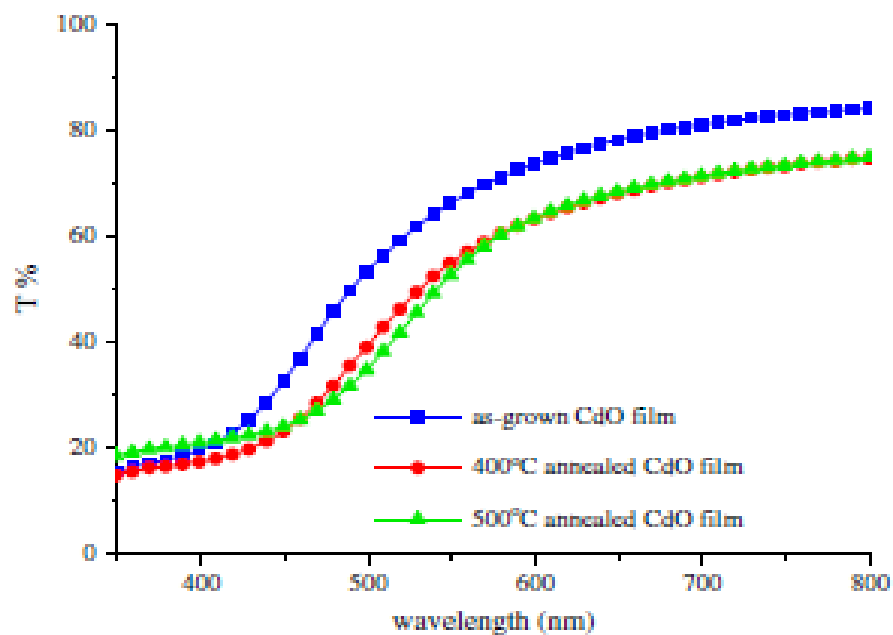
جدول (۱-۳): مقادیر فاصله‌ی بین صفحات (d) در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) [۷۱].

(hkl)	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)	(۳۱۱)
$d(\text{\AA})$	۲/۷۱۲	۲/۳۴۹	۱/۶۶۱	۱/۴۱۶

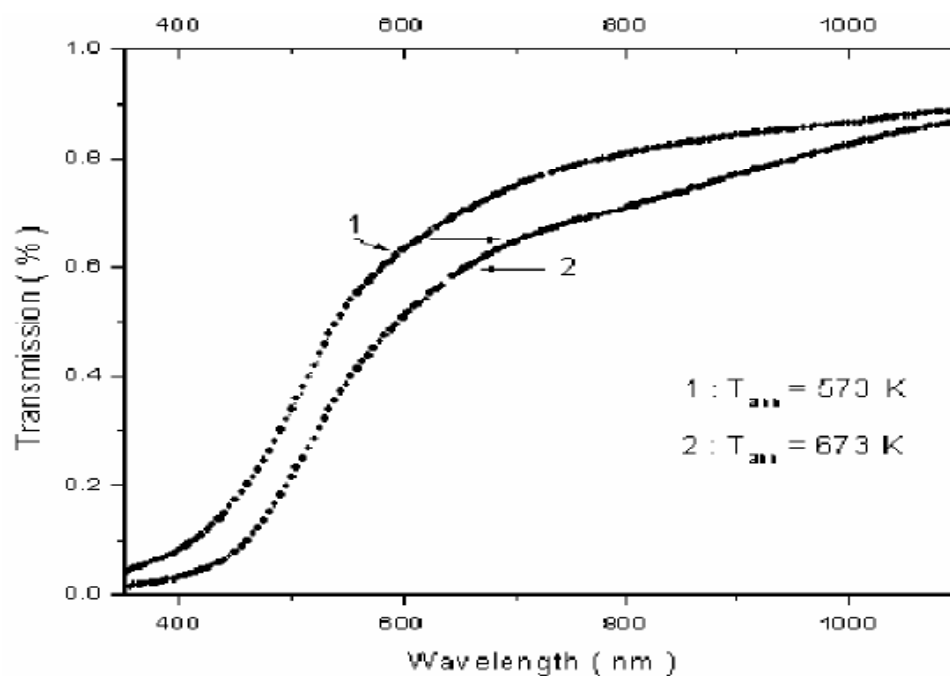
امروزه لایه‌های اکسید کادمیم به دلیل تحرک الکترونی بالا، رسانندگی الکتریکی خوب و جذب پایین در ناحیه‌ی مرئی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

لایه‌های اکسید کادمیم دارای تحرک الکترونی بالا ($\mu \approx 216 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [۷۲] ($\mu \approx 19/2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [۲۶] هستند که تقریباً ۵-۱۰ برابر تحرک الکترونی در TCOهای متداول است [۳]. اکسید کادمیم به صورت ذاتی یک نیمرسانای نوع n می باشد. تراکم حامل‌ها (10^{20} cm^{-3}) [۲۴] در آن حتی بدون اضافه کردن ناخالصی بسیار بالا است [۲۴، ۵۰]. رسانندگی الکتریکی بالای آن را به حضور دهنده‌های کم عمق ناشی از تهی‌جای‌های اکسیژن و یا اتم‌های کادمیمی که در جای خود قرار نگرفته‌اند، نسبت می‌دهند [۵۰]. برای لایه‌های اکسید کادمیم بسته به روش رشد مقاومت‌های مختلفی در بازه‌ی $10^{-6} - 10^{-3} \Omega - \text{cm}$ گزارش شده است [۲۴-۲۶، ۶۵، ۶۷، ۷۲].

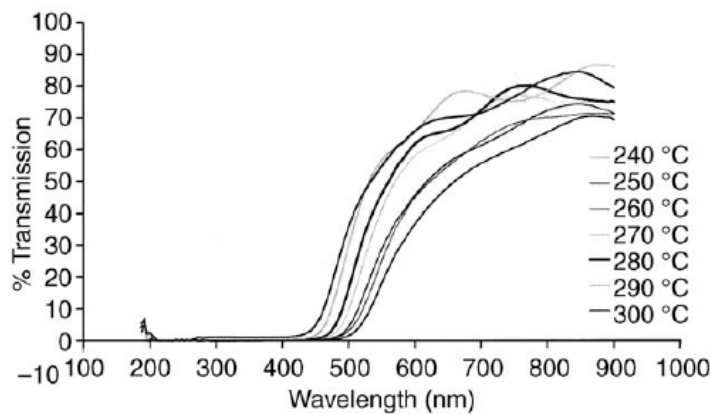
در طیف تراگیسیل لایه‌های نازک CdO به دست آمده از روش‌های مختلف معمولاً هیچ نقطه‌ی اکستریمی دیده نمی‌شود. به عنوان نمونه در شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳) طیف تراگیسیل لایه‌های نازک CdO تهیه شده به روش‌های سل-ژل، تبخیر در خلأ نشان داده شده است. اما چنانچه در شکل (۳-۵) مشاهده می‌کنید، طیف تراگیسیل لایه‌های نازک CdO تهیه شده به روش MOCVD دارای اکستریم‌هایی می‌باشد. عبور اپتیکی لایه‌های نازک CdO تهیه شده به روش‌های متفاوت در ناحیه مرئی ۴۵٪ تا ۹۰٪ گزارش شده است [۵۰، ۶۴، ۶۵، ۷۰، ۷۳].



شکل ۳-۳ : طیف تراگسیل لایه‌های CdO آماده شده به روش سل-ژل [۵۰].

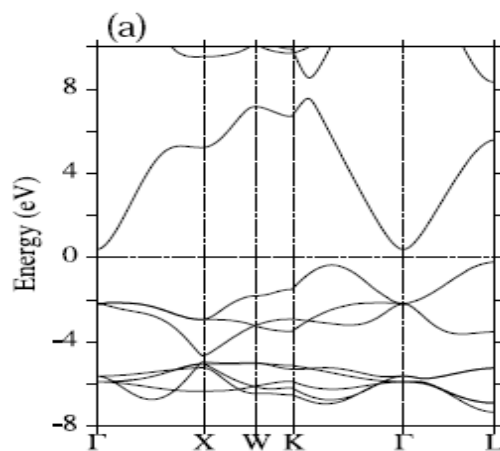


شکل ۳-۴ : طیف تراگسیل لایه‌های CdO آماده شده به روش تبخیر در خلأ [۶۳].



شکل ۳-۵: طیف تراکسیل لایه‌های CdO آماده شده به روش MOCVD [۳].

ساختار نواری اکسیدکادمیم محاسبه شده توسط مدودوا^۱ و فری من^۲ در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. آن‌ها برای CdO گاف نواری غیرمستقیم با انرژی ۱ الکترون ولت را گزارش کرده‌اند [۷۴].



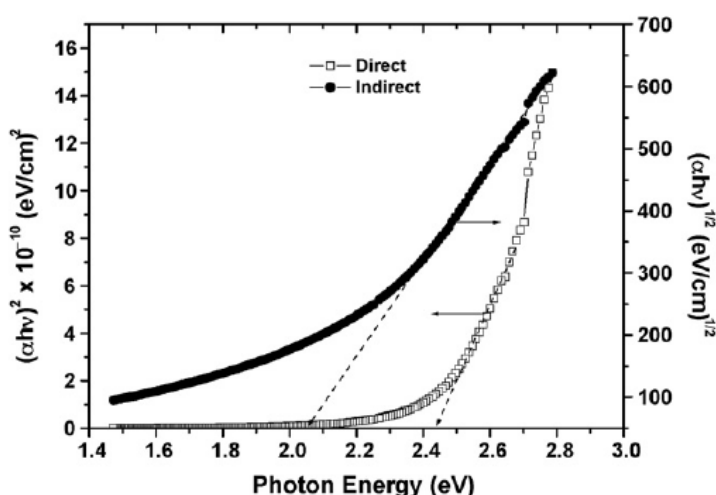
شکل ۳-۶: ساختار نواری اکسیدکادمیم.

لایه‌های نازک اکسید کادمیم دارای گاف نواری مستقیم با انرژی در محدوده $2.2 - 2.7$ eV و گاف نواری غیر مستقیم با انرژی 1.98 eV می‌باشند [۷۰]. البته برای گاف نواری غیرمستقیم مقادیر 2.06 [۷۰] و $1.83 - 1.92$ [۶۵] الکترون ولت هم گزارش شده است. به عنوان نمونه در شکل

¹ Medvedeva

² Freeman

(۷-۳) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون لایه‌ی نازک CdO تهیه شده به روش حمام شیمیایی آمده است. مشاهده می‌کنید که مقادیر گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۲/۴۲ و ۲/۰۴ الکترون ولت می‌باشد.



شکل ۷-۳: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون لایه‌ی CdO تهیه شده به روش حمام شیمیایی [۷۵].

می‌توان از لایه‌های نازک اکسید کادمیم در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی همچون سلولهای خورشیدی، نمایشگرهای تخت، آشکارسازهای نوری، سنسورهای گازی و پوشش‌های ضد بازتاب استفاده کرد [۶۵، ۶۷].

۳-۲-۱- لایه‌های اکسید کادمیم در حضور ناخالصی

چنانچه در بخش ۱-۲ اشاره شد، حضور ناخالصی‌ها بر خواص الکتریکی و اپتیکی لایه تاثیر می‌گذارد.

بیان شد که لایه‌ی اکسید کادمیم به دلیل دهنده‌های کم عمق ناشی از تهی جاهای اکسیژن و یا اتم‌های کادمیمی که در جای خود قرار نگرفته اند، رسانندگی خوبی از خود نشان می‌دهند.

ناخالصی‌ها هم دهنده‌هایی غیر ذاتی ایجاد می‌کند که نسبت به دهنده‌های ذاتی پایدارتر می‌باشند [۳۶]. به همین دلیل از آنها برای بالا بردن رسانندگی لایه‌ها استفاده می‌کنند.

ناخالصی می‌تواند عنصری باشد که جایگزین آنیون و یا کاتیون شود. گزارشاتی مبنی بر تشکیل اکسیدکادمیم در حضور ناخالصی فلزی (جایگزین کاتیون) به روش‌های متفاوت موجود می‌باشد. از جمله‌ی این فلزات می‌توان به آلومینیوم [۷۶]، قلع [۷۷، ۷۸]، تیتانیوم [۵۴، ۶۸] و ایندیوم [۷۹] اشاره کرد. تنها ناخالصی غیر فلزی (جایگزین آنیون) فلئور می‌باشد که به اکسیدکادمیم اضافه شده است [۴۹، ۸۲-۸۰]. این عنصر یک الکترون بیشتر از اکسیژن دارد و در نتیجه الکترون‌های اضافی در شبکه افزایش می‌یابد و این باعث بالا رفتن رسانش نوع n لایه‌های نازک CdO می‌شود [۴۹].

در بیشتر گزارشات افزایش میزان ناخالصی در لایه‌های نازک CdO با افزایش گاف نواری همراه بوده است [۴۹، ۷۷، ۸۱-۷۹]. البته در گزارش گروه میتی^۱ و همکارانش که از آلومینیوم به عنوان ناخالصی استفاده کرده اند، با افزایش درصد آلومینیوم گاف نواری کاهش یافته است [۳۷].

۳-۳- مراحل لایه‌نشانی اکسید کادمیم به روش سل-ژل غوطه وری و

چرخشی

لایه نشانی، لایه‌های نازک رسانای شفاف اکسیدکادمیم مورد مطالعه در این پایان نامه به روش سل-ژل غوطه وری و چرخشی انجام شده است. در این بخش به شرح جزئیات مراحل کار آزمایشگاهی جهت لایه نشانی می‌پردازیم.

۳-۳-۱- تمیز کاری زیرلایه

برای لایه نشانی از زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده کردیم. قبل از شروع لایه نشانی، برای رفع آلودگی از سطح زیرلایه، آنها را می‌توان به شرح زیر تمیز کرد.

¹ Maity

الف) می‌توان ابتدا لام‌ها را با مواد شوینده شستشو داد. سپس آنها را درون محلول حاوی آب مقطر، اتانول صنعتی و مقدار کمی اسید کلرید (HCl) گذاشته، حرارت دهیم. آنگاه آنها را از محلول فوق خارج کرده با آب مقطر شستشو داده و برای خشک‌سازی در معرض گاز ازت قرار دهیم.

ب) می‌توان ابتدا لام‌ها را با مواد شوینده شستشو داد و در محلول آب و مواد شوینده گذاشت. سپس آنها را حرارت داد. آنگاه آنها را از محلول فوق خارج کرده با آب مقطر شستشو داده و درون التراسونیک حاوی اتانول صنعتی قرار دهیم. در نهایت دوباره آنها را با آب مقطر شستشو داده و در معرض گاز ازت خشک کنیم.

۳-۳-۲- تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی اکسید کادمیم خالص

برای تهیه محلول، از استات کادمیم دوآبه ($Cd(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) به عنوان منبع کادمیم، متانول به عنوان حلال، گلیسرین برای شفاف‌سازی و تری‌اتیلن‌آمین به عنوان پایدارکننده استفاده شده است. برای محلول‌سازی، ۰/۳۴۵ مول متانول به ۰/۰۱۵ مول استات کادمیم اضافه و تا حل شدن کامل استات کادمیم با یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت هم زده شد. سپس ۰/۰۰۳ مول گلیسرین به محلول فوق اضافه شده و تا همگن شدن محلول همزدن ادامه پیدا کرد. حال محلول دیگری که حاوی ۰/۳۴۵ مول متانول و ۱/۰۴ مول تری‌اتیلن‌آمین بود، به محلول فوق افزوده شده و هم زدن ادامه پیدا کرد تا محلولی شفاف و همگن به دست آید. PH محلول ۸/۰۷ بود. از آنجا که محلول فوق غلظت کمی دارد به همین دلیل لایه نشانی را چند ساعت پس از آماده‌سازی محلول آغاز می‌کنیم.

۳-۳-۳- آماده‌سازی دستگاه لایه نشانی سل-ژل غوطه‌وری

دستگاه‌های مورد استفاده برای لایه نشانی به روش سل-ژل غوطه‌وری، یک جک مکانیکی با قابلیت تنظیم سرعت (شکل (۲-۹)) و یک کوره الکتریکی با قابلیت تنظیم دما است. برای شروع کار سرعت دستگاه باید روی سرعت مطلوب که معمولاً بین ۸ تا ۱۰ سانتی متر بر دقیقه است، تنظیم

شود و زیرلایه در جایگاه مخصوص دستگاه قرار داده شود. همچنین دمای کوره باید روی دمای مطلوب تنظیم شده و سپس آن را روشن کنیم تا به آن دما برسد.

۳-۳-۴- لایه نشانی به روش سل-ژل غوطه وری

ظرف حاوی محلول در قسمت زیرین زیرلایه قرار داده می شود. زیرلایه با سرعت ثابتی در محلول فرو می رود و با همان سرعت نیز بیرون آورده می شود. سپس این نمونه ها باید خشک سازی شوند.

در این مرحله باید مواد آلی موجود در سل، از سطح لایه زدوده شوند و از آنجایی که دمای بخارشدن متانول و تری اتیلن آمین به ترتیب $64/5$ و 90 درجه ی سانتی گراد می باشد. لذا برای خشک سازی اولیه لایه های CdO باید دمایی انتخاب شود که این مواد آلی بخار شوند. به همین منظور از لامپ IR، که دارای دمایی در حدود 80 درجه ی سانتی گراد است، و یک کوره ی الکتریکی، که دمای آن 100 درجه ی سانتی گراد تنظیم شده بود، استفاده شده است.

نمونه ها در مقابل لامپ IR در مدت زمان های 40 ، 50 و 60 دقیقه خشک سازی شدند. علی رغم اینکه این نمونه ها در ابتدا شفاف بودند اما پس از گذشت کمتر از 24 ساعت سفید می شدند. لایه های به دست آمده از این نمونه های سفید پس از عملیات بازپخت، غیریکنواخت و کدر بودند. این را می توان به پایین بودن دمای خشک سازی نسبت داد. به همین دلیل این روش خشک سازی را کنار گذاشتیم.

چنانچه بیان شد دمای بخار شدن تری اتیلن آمین 90 درجه ی سانتی گراد است به همین دلیل برای خشک سازی با کوره ی الکتریکی، دمای 100 درجه ی سانتی گراد انتخاب شد. نمونه ها به مدت 30 ، 40 ، 50 و 60 دقیقه خشک سازی شدند. تمام نمونه ها در ابتدا شفاف بودند. اما نمونه هایی که به مدت 30 و 40 دقیقه خشک شده بودند پس از گذشت زمان سفید می شدند. نمونه هایی که به مدت 50 و 60 دقیقه خشک شده بودند پس از گذشت زمان شفاف می ماندند. به همین دلیل تمام نمونه ها

پس از هر مرحله لایه‌نشانی به مدت یک ساعت در کوره‌ی الکتریکی با دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک‌سازی شده‌اند. این فرایند می‌تواند بین ۵ تا ۱۰ مرتبه تکرار شود.

۳-۳-۵- آماده‌سازی دستگاه لایه‌نشانی سل-ژل چرخشی

برای لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی ابتدا سرعت چرخش و زمان چرخش سیستم را تنظیم کرده و زیرلایه را در جایگاهش قرار می‌دهیم. در این هنگام پمپ خلأ را روشن می‌کنیم تا زیرلایه در حین چرخش در جایگاهش ثابت بماند.

۳-۳-۶- لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی

حال چند قطره از محلولی که در بخش ۳-۳-۲- نحوه‌ی تهیه‌ی آن شرح داده شده است، بر روی زیرلایه می‌ریزیم به طوری که سطح زیرلایه کاملاً مرطوب شود. با زدن دکمه‌ی شروع چرخش زیرلایه آغاز می‌گردد و لایه به طور یکنواخت بر روی زیرلایه پخش می‌گردد. پس از اتمام زمان تنظیم شده با قطع خلأ می‌توانیم نمونه را برداریم.

برای خشک‌سازی نمونه‌ها به مدت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه در کوره‌ی الکتریکی با دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از گذشت زمان، نمونه‌هایی که به مدت ۱۰ و ۲۰ دقیقه خشک‌سازی شده‌بودند، سفید شدند. به همین دلیل پس از هر مرحله لایه‌نشانی، تمام نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در کوره‌ی الکتریکی با دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک‌سازی شده‌اند. این فرایند می‌تواند چندین بار تکرار گردد.

۳-۴- مراحل آماده‌سازی محلول برای لایه‌نشانی CdO به روش

تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای

برای مقایسه نتایج بدست آمده از روش سل-ژل، لایه‌های نازک اکسیدکادمیم را به روش تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای هم آماده کرده‌ایم. در زیر به شرح مراحل آزمایشگاهی جهت لایه‌نشانی به این روش می‌پردازیم.

۳-۴-۱- تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی اکسید کادمیم خالص

از محلول آبی ۰/۱ مولار استات کادمیم دوآبه برای اسپری کردن استفاده کردیم. در زیر میزان استات کادمیم دوآبه لازم برای تهیه ۵۰ میلی لیتر از این محلول آمده است.

$$266/52 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 1 \left(\frac{mol}{l} \right) \times 0.05(l) = 1/3326g$$

استات کادمیم ۲ آبه را به مقدار محاسبه شده در بالا وزن کردیم. سپس آنقدر آب به آن اضافه کردیم تا به حجم ۵۰ میلی لیتر برسد. محلول آماده شده دارای محیطی اسیدی با PH ۶/۶۷ بود. از این حجم محلول ۴۵ میلی لیتر آن در سه مرحله اسپری شد. پس از هر مرحله اسپری کردن کمی صبر می کردیم تا دمای دستگاه به دمای تنظیم شده برسد.

۳-۴-۲- آماده سازی دستگاه تجزیه ی گرمایی افشانه ای

قبل از شروع ابتدا لام های تمیز شده را بر روی صفحه ی گرمکن دستگاه چیده می شود. سپس این صفحه را در حالت چرخان قرار می دهیم و با تنظیم دمای مورد نظر گرمکن را روشن می کنیم. بدین ترتیب دمای لام ها به آرامی افزایش می یابد و به دمای مطلوب می رسد. در این زمان گرمکن به طور خودکار به طور مداوم روشن خاموش می شود تا این دما ثابت بماند. حال می توان اسپری کردن را شروع کرد. گاز حامل در تمام مراحل کار هوای فشرده شده ای بود که توسط یک کمپرسور هوا آماده می شد. هوا قبل از ورود به دستگاه از یک صافی که از میزان چربی و رطوبت آن می کاهد، عبور کرده است. در جدول (۲-۳) تنظیمات اعمالی بر روی دستگاه تجزیه ی گرمایی افشانه ای آورده شده است.

جدول (۲-۳): تنظیمات اعمال شده بر دستگاه تجزیه ی گرمایی افشانه ای جهت لایه نشانی.

کمیت متغیر	فاصله ی نازل	فشار هوای نازل	سرعت شارش محلول	دمای گرمکن
مقدار اعمال شده	۳۰ cm	۲/۵ mbar	۵ml/min	۴۰۰°C

۳-۵- تهیه محلول برای لایه نشانی اکسید کادمیم با ناخالصی

فلوئورین

فلوئور با شعاع اتمی ۰/۰۵ نانومتر که کوچکتر از شعاع اتمی اکسیژن که (nm) ۰/۰۹۷ است و با یک الکترون اضافی در لایه‌ی آخر (ظرفیت) می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای بهبود کیفیت لایه‌های اکسید کادمیم باشد. از سوی دیگر برای بررسی تاثیر میزان ناخالصی بر روی کیفیت لایه‌ها بهتر است که شرایط آماده‌سازی محلول و شرایط لایه‌نشانی یکسان باشد. چنانچه در ذیل خواهد آمد، فلوئور ماده‌ای بود که این خواسته را برآورده می‌کرد.

برای تهیه محلول، همانند روش آماده‌سازی محلول برای لایه‌نشانی اکسید کادمیم خالص عمل می‌کنیم. تنها تفاوت آن اضافه کردن میزان مورد نظر آمونیوم فلوئوراید به محلول دوم که شامل متانول و تری‌اتیلن‌آمین بود، می‌باشد. پودر آمونیوم فلوراید (NH_4F) را با درصدهای اتمی ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ به محلول اضافه کردیم. برای مثال برای تهیه‌ی محلولی با ۱٪ ناخالصی به صورت زیر عمل می‌کنیم.

$$\frac{\text{molF}}{\text{molCd}^{+2}} = \frac{1}{100} \Rightarrow \text{molF} = 0.01 \text{molCd}^{+2}$$

$$\text{molCd}^{+2} = \text{molCd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

پس برای تهیه‌ی محلولی حاوی ۰/۰۱۵ مول استات کادمیم ۲آبه، $1/5 \times 10^{-4}$ مول آمونیوم فلوراید لازم است. در جدول (۳-۳) مقادیر لازم آمونیوم فلوراید برای افزودن به محلولی حاوی ۰/۰۱۵ مول استات کادمیم ۲آبه برای درصدهای مختلف فلوئور آمده است.

جدول (۳-۳): تعداد مول‌های آمونیوم فلوراید مورد نیاز برای درصدهای مختلف فلوئور در محلول حاوی ۰/۰۱۵ مول

استات کادمیم دوآبه.

درصد ناخالصی فلوئور	۱	۵	۱۰	۱۵	۲۰
تعداد مول‌های آمونیوم فلوراید	$1/5 \times 10^{-4}$	$7/5 \times 10^{-4}$	$1/5 \times 10^{-3}$	$2/25 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}

۳-۵-۱- لایه نشانی CdO:F به روش سل-ژل غوطه‌وری

برای لایه نشانی ظرف حاوی محلول در قسمت زیرین زیرلایه قرار داده می شود. زیرلایه با سرعت ثابتی در محلول فرو می‌رود و نیز با همان سرعت بیرون آورده می‌شود. سپس این نمونه ها برای خشک سازی درون کوره ی الکتریکی با دمای ۱۰۰ درجه ی سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار داده شده اند. این فرآیند می تواند بین ۵ تا ۱۰ مرتبه تکرار شود. حال نمونه‌های آماده شده با درصدهای مختلف ناخالصی در دمای ۳۵۰ درجه ی سانتی‌گراد بازپخت می‌شوند.

فصل چهارم

مطالعه‌ی خواص فیزیکی لایه‌های
نازک اکسید گادمیم رشد یافته به
روش‌های سل-ژل و تجزیه‌ی
گرمایی افشانه‌ای

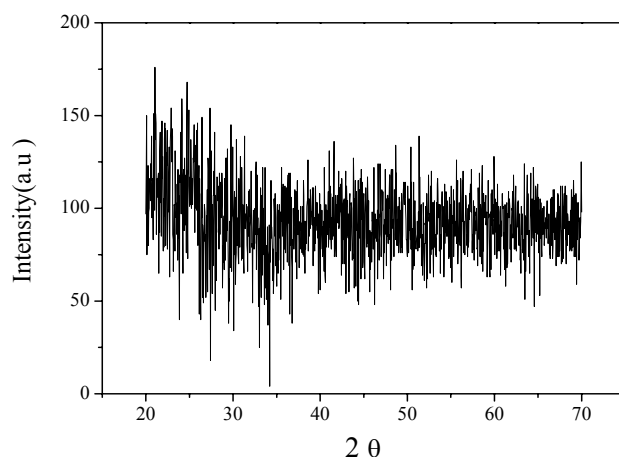
۴-۱- مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسیدکادمیم رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری، سل-ژل چرخشی و تجزیه گرمایی افشانه ای می‌پردازیم. ابتدا تاثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک CdO رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری را مورد بررسی قرار می‌دهیم. سپس به مقایسه‌ی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک‌های CdO آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل غوطه‌وری می‌پردازیم. سپس اثر سرعت چرخش بر خواص اپتیکی لایه‌های CdO رشد داده شده به روش سل-ژل چرخشی را بررسی می‌کنیم. در نهایت تاثیر ناخالصی فلوئور بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسیدکادمیم رشد یافته با روش سل-ژل غوطه‌وری را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

۴-۲- خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های آماده‌شده به روش سل-ژل

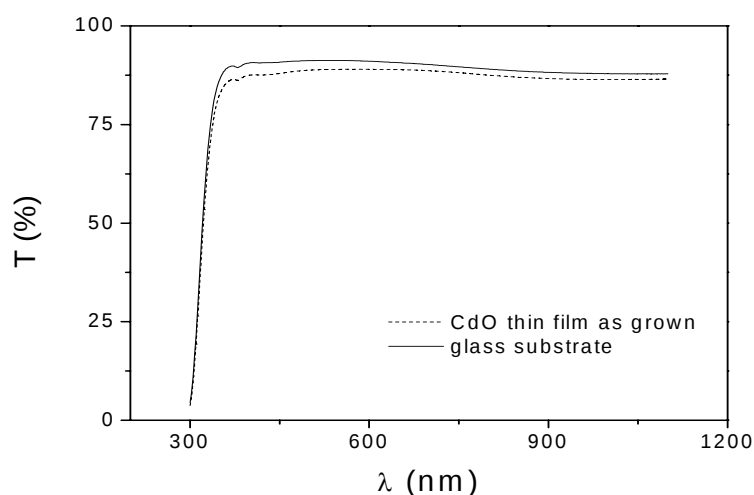
غوطه‌وری قبل از بازپخت

طیف XRD نوعی نمونه‌های آماده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری که در بخش ۳-۳- به آن‌ها اشاره شد، قبل از بازپخت در شکل (۴-۱) آمده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، هیچ قله واضحی که نشانگر تشکیل ساختار بلوری باشد، ایجاد نگردیده است و این نمونه‌ها آمورف می‌باشند.



شکل ۴-۱: طیف XRD نوعی نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل غوطه‌وری قبل از بازپخت.

در شکل (۴-۲) طیف تراکسیل نوعی این نمونه‌ها و زیرلایه‌ی شیشه‌ای مورد استفاده نشان داده شده است. طیف تراکسیل نمونه‌ها و زیرلایه‌ی شیشه‌ای رفتار کاملاً مشابهی دارند که می‌تواند نشانگر عدم تشکیل لایه‌ی CdO با ساختار بلوری باشد و این با نتایج XRD سازگار است. اندازه‌گیری مقاومت سطحی این نمونه‌ها نشان می‌دهد که لایه‌های آماده شده به روش فوق هیچ رسانندگی از خود نشان نمی‌دهند.



شکل ۴-۲: طیف تراکسیل نمونه‌ی آماده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری قبل از عملیات بازپخت و زیرلایه‌ی شیشه‌ای.

۴-۳- بررسی تاثیر دمای بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک

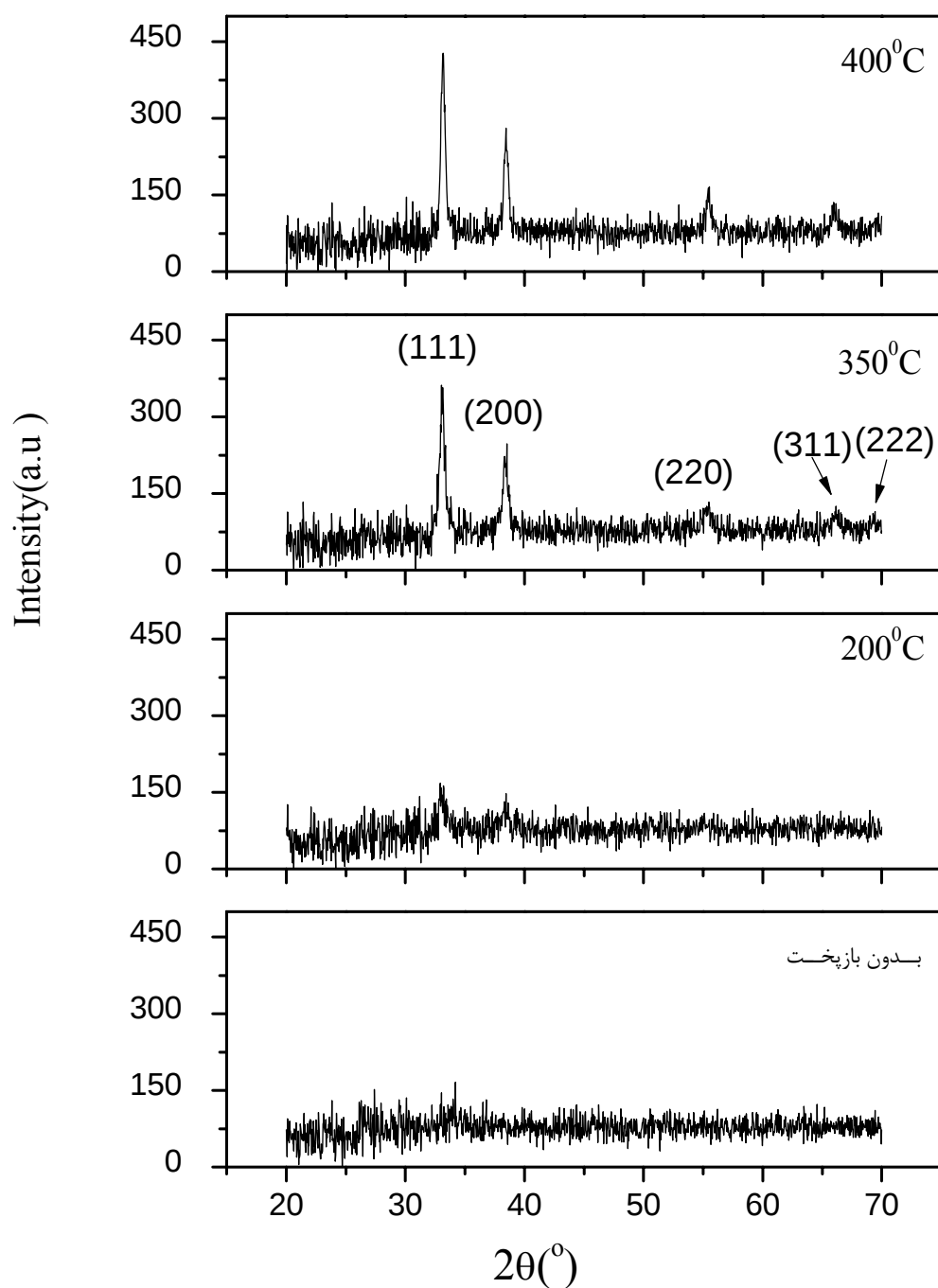
اکسیدکادمیم

همانطور که در قسمت قبل اشاره شد، نمونه‌های رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری قبل از بازپخت، آمورف هستند. از آنجایی که عملیات حرارت‌دهی می‌تواند بر روی کیفیت ساختاری و نوری لایه‌ها تاثیر داشته باشد، به همین منظور نمونه‌های آماده شده را تحت عملیات بازپخت قرار دادیم تا دمای بازپخت مناسب برای تشکیل لایه‌های بلوری که دارای خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی بهینه باشند، را به صورت تجربی به دست آوریم. به همین منظور سعی شد، لایه‌نشانی با ثابت نگاه داشتن تمام پارامترهای رشد (از قبیل تعداد لایه‌ها، دما و زمان خشک سازی اولیه و سرعت خارج کردن زیرلایه‌ها از سل) انجام شود. سپس نمونه‌های آماده شده در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت یک ساعت با یک کوره‌ی الکتریکی و در فشار جو بازپخت شدند.

۴-۳-۱- خواص ساختاری

در شکل (۴-۳) طیف‌های پراش پرتو X لایه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان داده شده است. ظهور قله‌هایی در نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در مقایسه با نمونه‌ی بدون بازپخت نشان می‌دهد که ساختار چندبلوری پس از عملیات حرارتی ایجاد شده است که این در توافق با گزارش ارائه شده توسط گروه کاربادالا-گالیسیا^۱ و همکارانش می‌باشد [۷۰].

¹ D.M. Carballada-Galicia



شکل ۴-۳: پراش پرتو X از نمونه‌های بدون بازیخت و بازیخت شده در دماهای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد.

به تدریج با افزایش دمای بازیخت شدت قله‌های مشخصه CdO افزایش یافته که نشان از بهبود ساختار بلوری نمونه‌ها با افزایش دمای بازیخت می‌باشد. روی طیف XRD پنج قله‌ی مشخصه

مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) نمونه‌های CdO که دارای ساختار چند بلوری مکعبی سدیم کلراید می‌باشند، به وضوح در دمای بازپخت ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قابل رویت می‌باشند. همانطور که در این شکل دیده می‌شود پراش از صفحه‌ی (۱۱۱) نسبت به سایر جهات برتری دارد. چنانچه در بخش (۲-۳) بیان شد، در روش‌های دیگر انباشت لایه‌های اکسیدکادمیم از قبیل تجزیه گرمایی افشانه‌ای، تبخیر گرمایی، پالس لیزری، کندوپاش نیز راستای ترجیحی (۱۱۱) گزارش شده است.

در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مواد آلی موجود در لایه‌ی انباشت شده (بجز گلیسیرین که دمای بخار شدن آن در حدود ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد) شروع به تبخیر شدن می‌کنند. در دماهای بازپخت بیش از ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گلیسیرین باقی مانده در سطح لایه نیز تبخیر شده و این می‌تواند بر کیفیت بلوری لایه تاثیرگذار باشد. بررسی طیف‌های XRD نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت از ۳۵۰ به ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قله‌ها تیزتر و شدت آن‌ها نیز بیشتر می‌شود که این می‌تواند نشانگر بهبود ساختار بلوری نمونه‌ها باشد.

با استفاده از رابطه‌ی براگ (۲-۳) فاصله‌ی صفحات (d) در راستاهای پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) به دست آمده است. Δd تفاوت مقدار d محاسبه شده از مقدار d استاندارد به دست آمده از کارتهای استاندارد JCPDS در آن راستا را نشان می‌دهد.

$$\Delta d = d - \text{محاسبه شده } d - \text{استاندارد} \quad (۱-۴)$$

مقادیر d و Δd به دست آمده (جداول (۱-۴) الی (۴-۴)) با گزارش گروه‌های تحقیقاتی دیگر تطابق دارد [۵۰، ۷۱]. همچنین با استفاده از رابطه‌ی (۲-۶) ثوابت شبکه در راستاهای پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) محاسبه شده است. مقادیر پهنای زاویه ای خط پراش در نصف شدت بیشینه، زاویه‌ی پراش (2θ)، d، Δd و ثابت شبکه در راستاهای پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، به ترتیب در جدول‌های (۱-۴)، (۲-۴)، (۳-۴) و (۴-۴) آمده است.

جدول (۱-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) نمونه های بازپخت شده.

دمای بازپخت (°C)	FWHM(°)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۲۰۰	۰/۶۴۴	۳۳/۰۹۷	۲/۷۰۴۸	۰/۰۰۷۲	۴/۶۸۴۳
۳۵۰	۰/۴۹۱	۳۳/۰۹۸	۲/۷۰۴۳	۰/۰۰۷۷	۴/۶۸۴۱
۴۰۰	۰/۴۰۷	۳۳/۱۶۱	۲/۶۹۹۴	۰/۰۱۲۶	۴/۶۷۵۴

جدول (۲-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) نمونه های بازپخت شده.

دمای بازپخت (°C)	FWHM(°)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۲۰۰	۰/۶۰۵	۳۸/۳۵۴	۲/۳۴۵	۰/۰۰۴	۴/۶۹۰۰
۳۵۰	۰/۵۵۰	۳۸/۴۰۵	۲/۳۴۲	۰/۰۰۷	۴/۶۸۴۰
۴۰۰	۰/۴۶۲	۳۸/۴۶۱	۲/۳۳۹	۰/۰۱	۴/۶۷۷۴

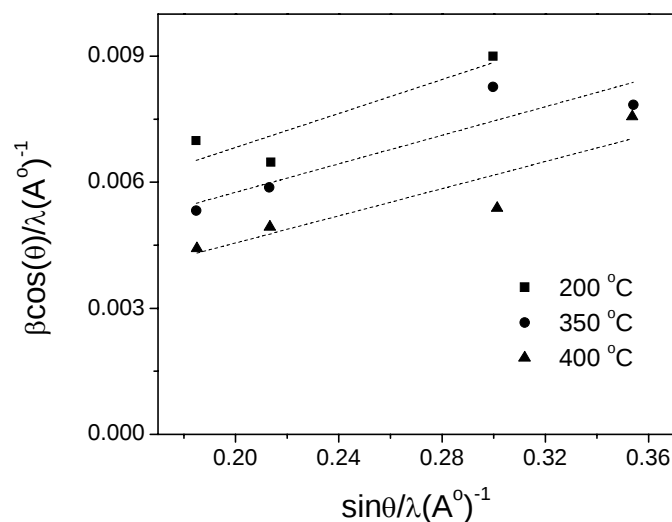
جدول (۳-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) نمونه های بازپخت شده.

دمای بازپخت (°C)	FWHM(°)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۲۰۰	۱/۷۷۵	۵۵/۰۳۰	۱/۶۶۷	-۰/۰۰۶	۴/۷۱۶۰
۳۵۰	۰/۸۲۳	۵۵/۳۵۵	۱/۶۵۸	۰/۰۰۳	۴/۶۹۰۵
۴۰۰	۰/۵۳۷	۵۵/۴۳۹	۱/۶۵۶	۰/۰۰۵	۴/۶۸۴۰

جدول (۴-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۳۱۱) نمونه های بازپخت شده.

دمای بازپخت (°C)	FWHM(°)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۲۰۰	—	—	—	—	—
۳۵۰	۰/۸۳۶	۶۶/۱۶۳	۱/۴۱۱	۰/۰۰۵	۴/۶۸۰۶
۴۰۰	۰/۷۹۷	۶۶/۰۶۷	۱/۴۱۳	۰/۰۰۳	۴/۶۸۶۶

برای محاسبه کرنش و اندازه بلورکها نمودار $(\beta \cos \theta)/\lambda$ برحسب $(\sin \theta)/\lambda$ برای صفحات پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. با توجه به رابطه‌ی (۲-۵)، از شیب خط و عکس عرض از مبدأ به ترتیب مقادیر کرنش و اندازه بلورک به دست می‌آید. مقادیر کرنش و اندازه بلورک‌های نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ در جدول (۴-۵) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد، با افزایش دمای بازپخت پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف شدت بیشینه برای همه‌ی راستاها کاهش و به طور کلی اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش و کرنش کاهش یافته است که این می‌تواند موید تشکیل لایه‌هایی با کیفیت بلوری بهتر باشد.

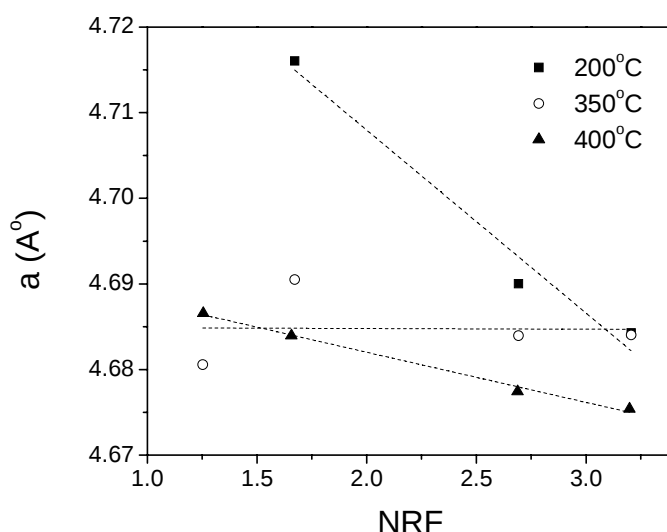


شکل ۴-۴: نمودار $(\beta \cos \theta)/\lambda$ برحسب $(\sin \theta)/\lambda$ نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ °C).

جدول (۴-۵): اندازه بلورک، کرنش و ثابت شبکه‌ی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ °C).

ثابت شبکه ($\text{\AA}$)	کرنش	اندازه بلورک (nm)	دمای بازپخت ($^{\circ}\text{C}$)
۴/۷۵۰۷	۰/۰۲۰۲	۳۶	۲۰۰
۴/۶۸۴۹	۰/۰۱۷	۴۲	۳۵۰
۴/۶۹۳۷	۰/۰۱۶۶	۷۶	۴۰۰

شکل (۴-۵) نمودار ثوابت شبکه بر حسب تابع نیلسون-ریلی (رابطه (۲-۷)) را نشان می‌دهد. عرض از مبدأ خطوط، مقدار واقعی ثابت شبکه را می‌دهد. مقادیر ثابت شبکه‌ی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در جدول (۴-۵) آمده است. همانطور که از مقادیر این جدول مشاهده می‌شود، توافق ثابت شبکه‌ی نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مقدار کارت های استاندارد (JCPDS) که ۴/۶۹۵۳ انگسترم می‌باشد، از همه بیشتر و کرنش به دست آمده از همه کمتر و اندازه‌ی بلورک‌های این ساختار نیز از همه بزرگتر است.

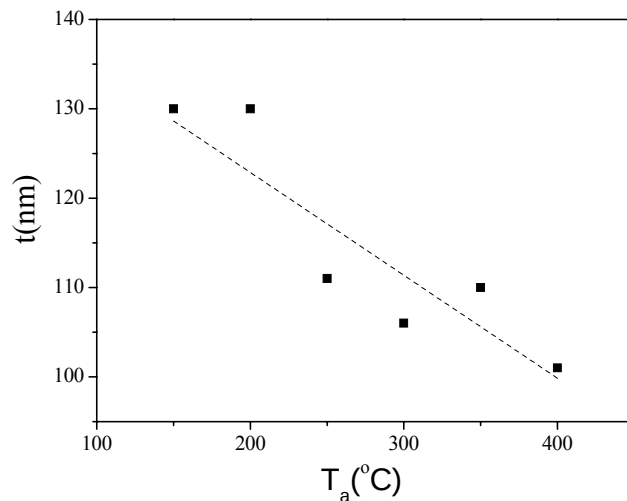


شکل ۴-۵: نمودار نیلسون-ریلی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (°C) ۲۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰.

۴-۳-۲- ضخامت لایه‌ها

باتوجه به اینکه طیف عبور لایه‌های اکسیدکادمیم نوسانی نیست نمی‌توان برای تخمین ضخامت لایه‌ها از روش‌های تئوری چون سوانپل که حداقل به دو ماکزیمم در طیف تراگیسیل نیاز دارند، استفاده کرد. به همین دلیل از روش چامبلیرون و همکارانش استفاده کردیم. نتیجه‌ی این محاسبات در شکل (۴-۶) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش

دمای بازپخت، احتمالاً به دلیل افزایش تبخیر مواد آلی از سطح لایه، ضخامت لایه‌ها کاهش می‌یابد، یعنی با افزایش دمای بازپخت ضخامت لایه‌ها روندی رو به کاهش دارد.



شکل ۴-۶: تغییرات ضخامت محاسبه شده‌ی لایه‌ها برحسب دمای بازپخت.

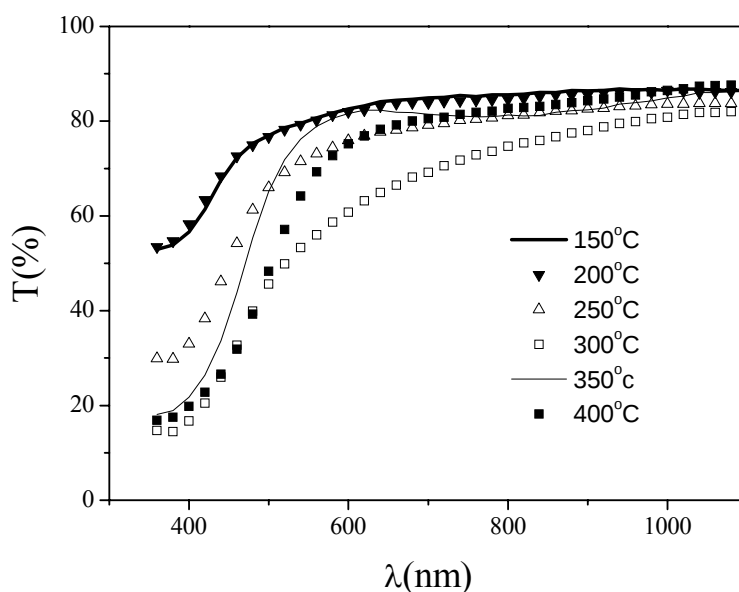
۴-۳-۳- خواص اپتیکی

۴-۳-۳-۱- عبور اپتیکی

طیف تراگسیل نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت در شکل (۴-۷) آمده است. چنانچه دیده می‌شود، برای تمام نمونه‌های بازپخت شده در طول موج‌های کمتر از ۴۵۰ نانومتر پدیده‌ی جذب مشاهده می‌شود. تغییرات درصد عبور در این بازه‌ی طول موجی با افزایش دمای بازپخت بیشتر می‌شود که این می‌تواند نشانگر تشکیل لایه‌هایی باکیفیت بلوری بهتر باشد. چنانچه دیده شد، این نتیجه در توافق با طیف‌های XRD ثبت شده می‌باشد.

چنانچه در شکل (۴-۷) دیده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت از ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد عبور در ناحیه‌ی مرئی از ۸۰٪ به ۷۰٪ کاهش می‌یابد. اما در دماهای بازپخت بیش از ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد میزان عبور در ناحیه‌ی مرئی به حدود ۸۰٪ افزایش می‌یابد. این را می‌توان به

حضور گلیسیرین در دماهای زیر ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در لایه نسبت داد که با افزایش دمای بازپخت به ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گلیسیرین از نمونه‌ها زدوده و لایه‌ها کیفیت بلوری بهتری پیدا می‌کنند. همچنین این را می‌توان به فعال شدن واکنش‌های سطحی و جذب اکسیژن از محیط در دماهای بیشتر از ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نسبت داد که با جذب اکسیژن، با توجه به نتایج جدول (۱-۴) اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته و در نتیجه ساختار بلوری لایه‌ها بهبود می‌یابد [۸۳]. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود طیف تراگسیل نمونه بازپخت شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در طول موج‌های بزرگتر از لبه‌ی جذب تقریباً حالت نوسانی پیدا کرده است که این رفتار ممکن است نشانگر این واقعیت باشد که زبری سطوح نمونه فوق (سطح و فصل مشترک) کاهش یافته و بنابراین نمونه فوق از کیفیت بهتری برخوردار شده است.



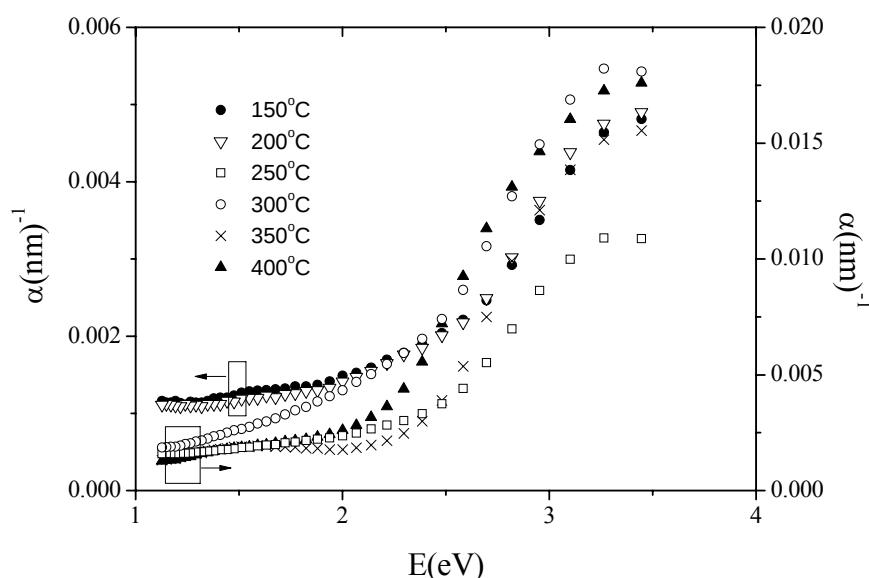
شکل ۴-۷: طیف تراگسیل ثبت شده برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت.

همچنین در شکل فوق دیده می‌شود که تغییرات درصد عبور اپتیکی در طول موج‌های بزرگتر از لبه‌ی جذب با شیب ملایم صورت می‌گیرد که این رفتار را می‌توان به جذب همزمان در گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیرمستقیم نمونه نسبت داد [۷۰].

دقت در رفتار طیف تراگیسل نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت و افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها، لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی کمتر) و به طور عکس با کاهش اندازه‌ی دانه به دلیل پدیده‌ی اثر حبس کوانتومی^۱ لبه‌ی جذب به سمت انرژی‌های بیشتر جابجا می‌شود. این نتیجه با گزارشات سایر گروه‌های تحقیقاتی دیگر در توافق می‌باشد [۷۲، ۷۱، ۵۰].

۴-۳-۲- ضریب جذب لایه‌ها

با استفاده از داده‌های طیف تراگیسل و رابطه لمبرت (۲-۹) می‌توان ضریب جذب لایه‌ها را به دست آورد. در شکل (۴-۸) تغییرات ضریب جذب نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، در محدوده‌ی انرژی ۲/۵ تا ۳/۵ الکترون ولت - موسوم به لبه‌ی جذب، به دلیل پدیده‌ی جذب بین نواری، - ضریب جذب در مقایسه با دیگر نواحی انرژی خیلی سریع تغییر می‌کند. رفتار تغییرات ضریب جذب نمونه‌ها با گزارش گروه داخل^۲ و همکارانش در توافق است [۶۴].



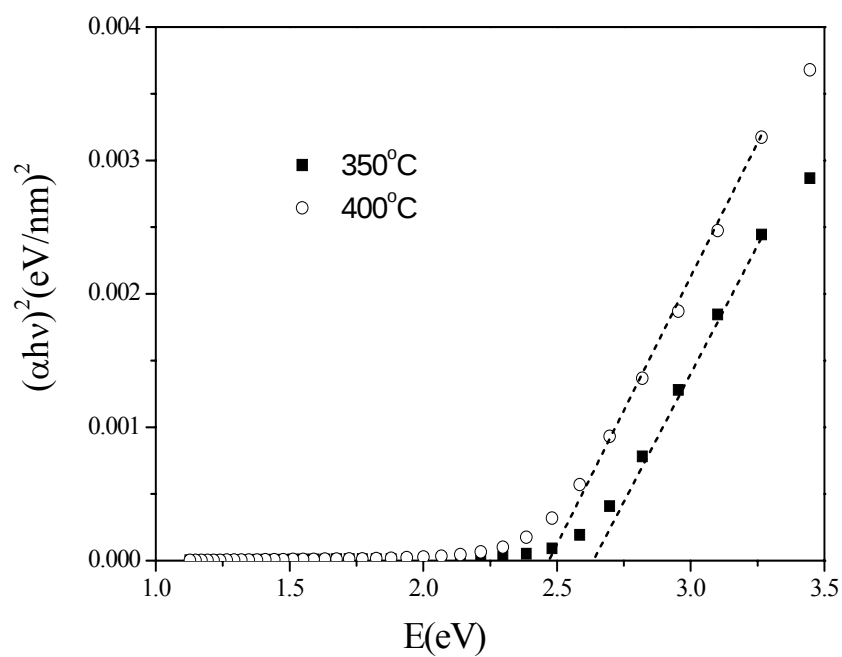
شکل ۴-۸: تغییرات ضریب جذب نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت بر حسب انرژی فوتون فرودی.

^۱ Quantum confinement effect

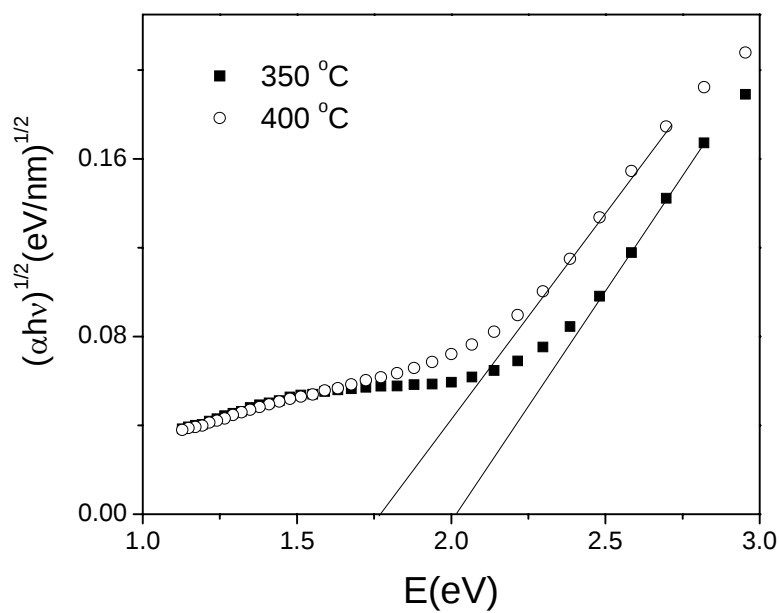
^۲ Dakhel

۴-۳-۳- گاف نواری لایه‌ها

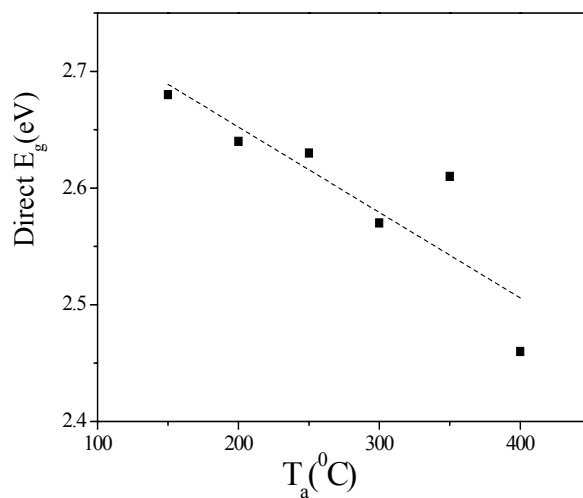
با استفاده از تغییرات ضریب جذب برحسب انرژی فوتون فرودی و با استفاده از رابطه‌ی (۱۱-۲) می‌توان مقادیر گاف نواری را به دست آورد. چنانچه در بخش (۳-۳-۳) بیان شد، انتظار داریم که این ماده هم گاف نواری مستقیم و هم گاف نواری غیرمستقیم داشته باشد. به همین منظور نمودار $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون‌های فرودی را برای نمونه‌های رشد داده شده مطالعه کرده ایم. در شکل‌های (۹-۴) و (۱۰-۴) نمونه‌ای از این نمودارها را برای دو لایه‌ی بازپخت شده در دمای ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد رسم شده‌اند. همانطور که در این شکل‌ها دیده می‌شود در هر دو نمودار در محدوده‌ای از انرژی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ به صورت خطی است و این نشان می‌دهد که پدیده‌ی جذب همزمان در گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم اتفاق می‌افتد. از برازش قسمت خطی این نمودارها در شکل‌های (۹-۴) و (۱۰-۴) می‌توان مقادیر گاف نواری را به دست آورد. شکل‌های (۱۱-۴) و (۱۲-۴) به ترتیب تغییرات انرژی گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به دست آمده برحسب دمای بازپخت را نشان می‌دهد. چنانچه در شکل (۱۱-۴) دیده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت گاف نواری مستقیم روندی تقریباً کاهشی دارد، چون با افزایش دمای بازپخت اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش می‌یابد لذا انتظار داریم گاف نواری کاهش یابد. در شکل (۱۲-۴) دیده می‌شود که در دماهای بازپخت بیش از ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، با تشکیل ساختار بلوری، با افزایش دمای بازپخت گاف نواری غیرمستقیم کاهش می‌یابد. اما گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد که ساختار آن‌ها کاملاً بلوری نمی‌باشد، از این الگو پیروی نمی‌کنند.



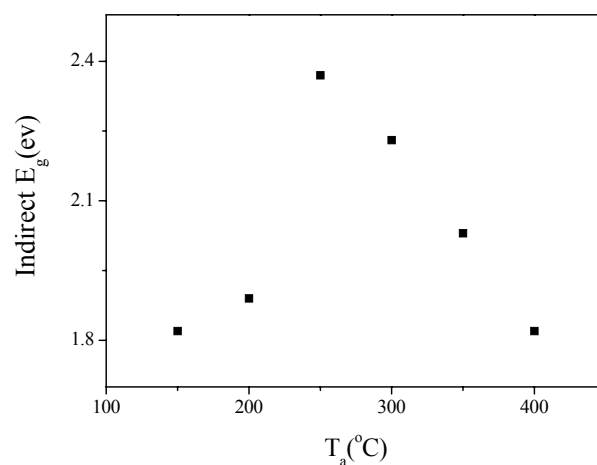
شکل ۴-۹: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C .



شکل ۴-۱۰: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C .



شکل ۴-۱۱: تغییرت گاف نواری مستقیم بر حسب دمای بازپخت.

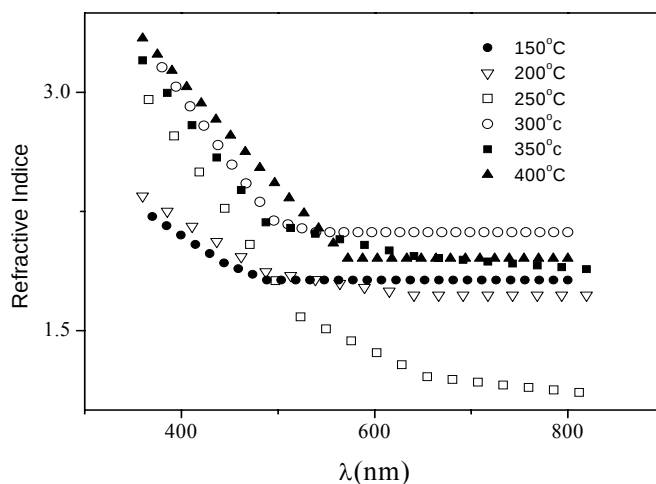


شکل ۴-۱۲: تغییرت گاف نواری غیرمستقیم بر حسب دمای بازپخت.

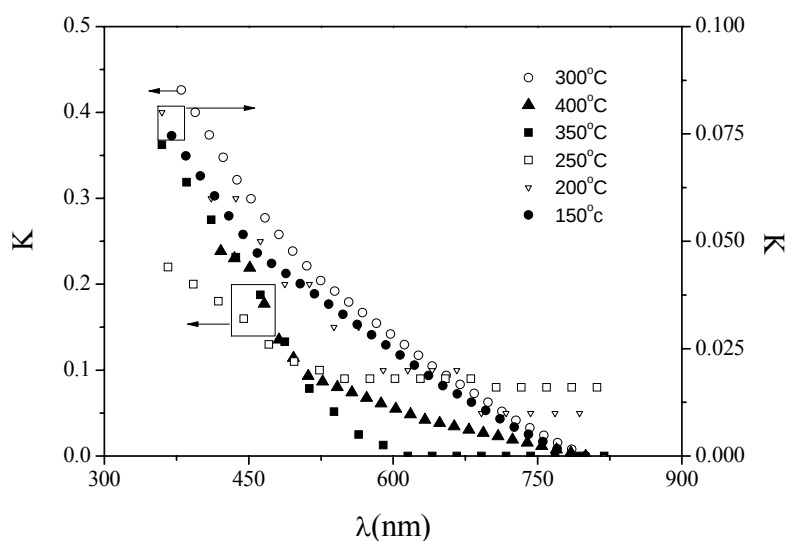
۴-۳-۳-۴- ضرایب شکست و میرایی

بیان شد که یکی از مزایای استفاده از نرم افزار پوما این است که می‌توان تغییرات ضریب شکست و ضریب میرایی بر حسب طول موج را از داده‌های خروجی آن استخراج کرد. در شکل‌های (۴-۱۳) و (۴-۱۴) به ترتیب تغییرات ضریب شکست و ضریب میرایی بر حسب طول موج برای لایه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف رسم شده است.

چنانچه در شکل (۴-۱۳) مشاهده می‌شود، برای تمام نمونه‌ها ضریب شکست با افزایش طول موج (کاهش انرژی)، روندی کاهشی دارد که این می‌تواند بیانگر این واقعیت باشد که پدیده‌ی پراکندگی در این نمونه‌ها به خوبی اتفاق می‌افتد [۸۴]. تغییرات ضریب شکست نمونه‌ها بین ۱/۲-۳ می‌باشد. همچنین شکل (۴-۱۴) نیز نشان می‌دهد با کاهش انرژی ضریب میرایی لایه‌های انباشته شده در دماهای بازپخت متفاوت کاهش می‌یابد.



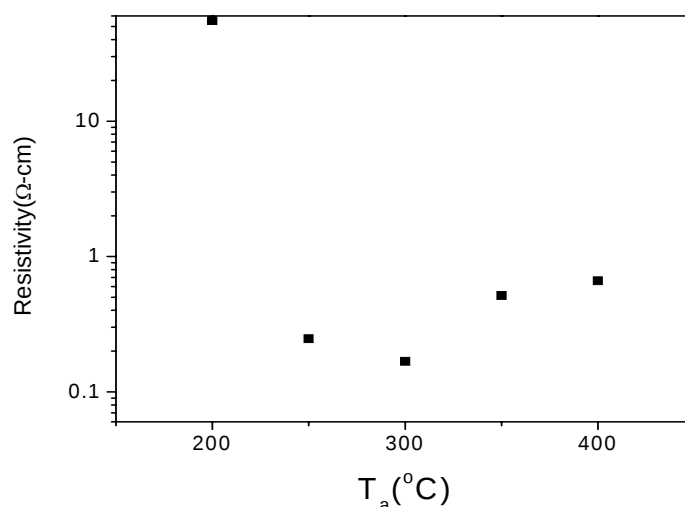
شکل ۴-۱۳: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت.



شکل ۴-۱۴: تغییرات ضریب میرایی بر حسب طول موج نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت.

۴-۳-۴- خواص الکتریکی

مقاومت سطحی نمونه‌ها با دستگاه چهار پایانه‌ای اندازه‌گیری شده است. با استفاده از ضخامت لایه‌ها و رابطه‌ی (۲-۲۶)، مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها به‌دست آمده است. در شکل (۴-۱۵) تغییرات مقاومت ویژه بر حسب دمای بازپخت نشان داده شده است. همانگونه که در این نمودار مشاهده می‌کنید، با افزایش دمای بازپخت از ۲۰۰ به ۳۰۰ درجه‌سانتی‌گراد کاهش قابل توجهی در مقاومت دیده می‌شود. کمترین مقاومت برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمده است. اما با افزایش دمای بازپخت از ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مقاومت اندکی افزایش یافته است. افزایش مقاومت ویژه‌ی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را می‌توان به فعال شدن واکنش‌های سطحی و جذب اکسیژن از محیط نسبت داد. به طوری که با جذب اکسیژن، تعداد تهی‌جا‌های اکسیژن در شبکه‌ی بلوری CdO کاهشی یافته و در نتیجه تراکم حامل‌ها نیز کاهش می‌یابد که این می‌تواند منجر به افزایش دوباره‌ی مقاومت ویژه‌ی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گردد [۸۵]. روند تغییرات مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها بر حسب دمای بازپخت با گزارشات دیگر بسیار نزدیک است [۷۲].



شکل ۴-۱۵: تغییرات مقاومت بر حسب دمای بازپخت نمونه‌ها.

۴-۳-۵- ضریب بهینگی

برای مقایسه‌ی کیفیت اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها، ضریب بهینگی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف با استفاده از رابطه‌ی (۲-۲۷) محاسبه و نتایج آن در جدول (۴-۶) ذکر شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده بیشترین مقدار ضریب بهینگی متعلق به نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد. پس دمای ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌تواند مناسب‌ترین دمای بازپخت برای به دست آوردن لایه‌ی CdO با کیفیت الکتریکی و اپتیکی بالا باشد.

جدول (۴-۶) : مقادیر ضریب بهینگی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت.

دمای بازپخت (°C)	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰
$\rho_{TC} \times (10^{-5} \Omega^{-1})$	۰/۰۰۲۵	۰/۱۴۶۶	۰/۰۱۴۶	۰/۱۶۷	۰/۰۲۲۹

۴-۴- مقایسه‌ی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک

CdO آماده شده به روش سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای

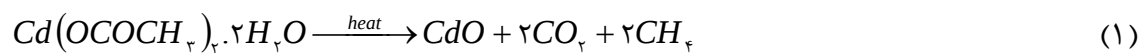
در این بخش به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک CdO رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای با دمای زیرلایه‌ی ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و مقایسه‌ی آن با نمونه‌ی تهیه شده به روش سل-ژل و بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌پردازیم.

۴-۴-۱- خواص ساختاری

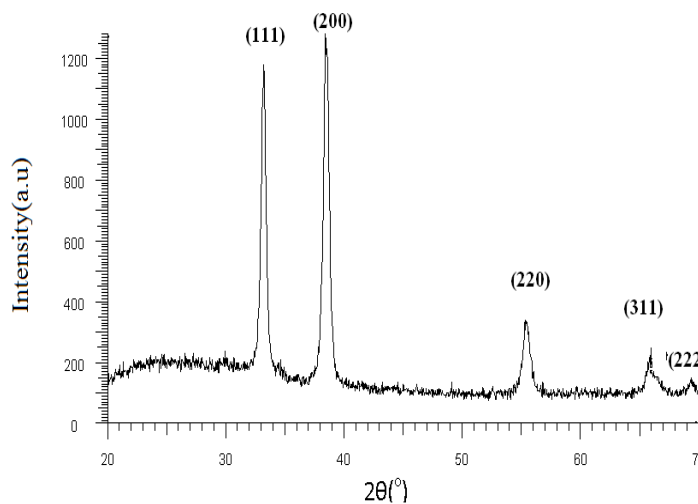
در شکل ۴-۱۶ پراش پرتو X نوعی یک نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای، نشان داده شده است. نتایج XRD به دست آمده برای این لایه‌ها نشان می‌دهد که لایه‌ی چندبلوری اکسیدکادمیم با ساختار مکعبی کلریدسدیم تشکیل شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود این طیف شامل ۵ قله‌ی مشخصه‌ی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) است. که

جهت (۲۰۰) بر جهت (۱۱۱) برتری نسبی و نسبت به سایر جهات برتری کامل دارد. که این نتیجه با گزارش کول^۱ و همکارانش در توافق می‌باشد [۸۶]. شدت قله‌ها در مقایسه با شدت قله‌های نمونه‌های آماده شده به روش سل-ژل و بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (شکل ۴-۳) بیشتر است که این می‌تواند نشانگر این واقعیت باشد که یا ضخامت لایه‌ی آماده شده به این روش بیشتر است و یا ممکن است به دلیل این باشد که اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها در این روش بیشتر است. در نتیجه کیفیت ساختاری نمونه‌های آماده شده به این روش نسبتاً بهتر است.

از آنجایی که بر اساس فرآیند زیر برای انجام واکنش مطلوب به گرما نیاز است:



نتیجه‌ی XRD به دست آمده نشان می‌دهد که دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرمای لازم برای انجام واکنش را به خوبی ایجاد کرده است. البته تشکیل لایه‌ی اکسید کادمیم به همین روش با دماهای زیرلایه کمتر از ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هم گزارش شده است [۶۳، ۲۴].



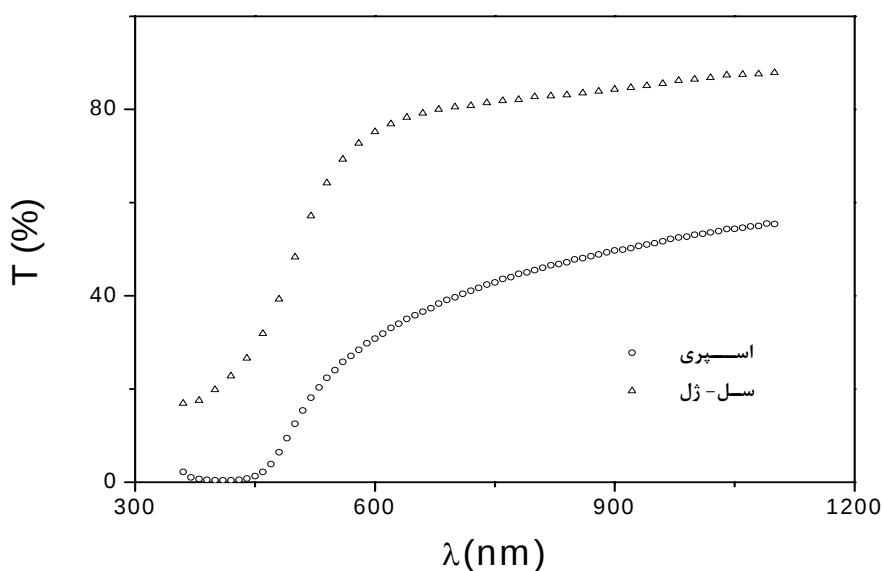
شکل ۴-۱۶: طیف پراش X نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای.

¹ Metin Kul

۴-۴-۲- خواص اپتیکی

۴-۴-۲-۱- ضریب عبور اپتیکی

در شکل (۴-۱۷) طیف عبور اپتیکی نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و نمونه‌ی آماده شده به روش سل-ژل و بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان داده شده است. چنانچه در این شکل دیده می‌شود طیف تراگیسل هر دو نمونه در محدوده‌ی طول موجی اندازه‌گیری شده رفتار یکسانی از خود نشان می‌دهند. متوسط عبور نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای در بازه‌ی طول موجی ۶۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر در حدود ۴۰٪ می‌باشد که در مقایسه با متوسط عبور نمونه‌ی آماده شده به روش سل-ژل در این بازه‌ی طول موجی که در حدود ۸۰٪ است، بسیار کمتر است. این ممکن است به دلیل ضخامت بیشتر لایه آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای باشد. ضخامت های محاسبه شده برای دو نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل با روش چامبلیرون و همکاران به ترتیب ۲۵۰ و ۱۰۱ نانومتر می‌باشد.

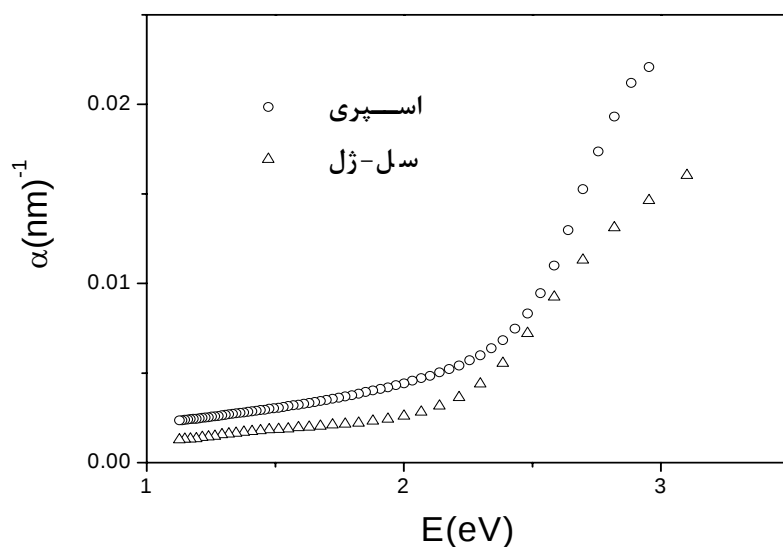


شکل ۴-۱۷: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.

همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود در طول موج‌های کمتر از ۴۵۰ نانومتر پدیده‌ی جذب رخ می‌دهد و درصد عبور نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای در طول موج ۴۵۰ نانومتر به صفر کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که پدیده‌ی جذب در این نمونه به طور کامل اتفاق افتاده است. که این ممکن است به دلیل تشکیل لایه با ساختار بلوری بهتر برای نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای باشد.

۴-۲-۲- ضریب جذب لایه‌ها

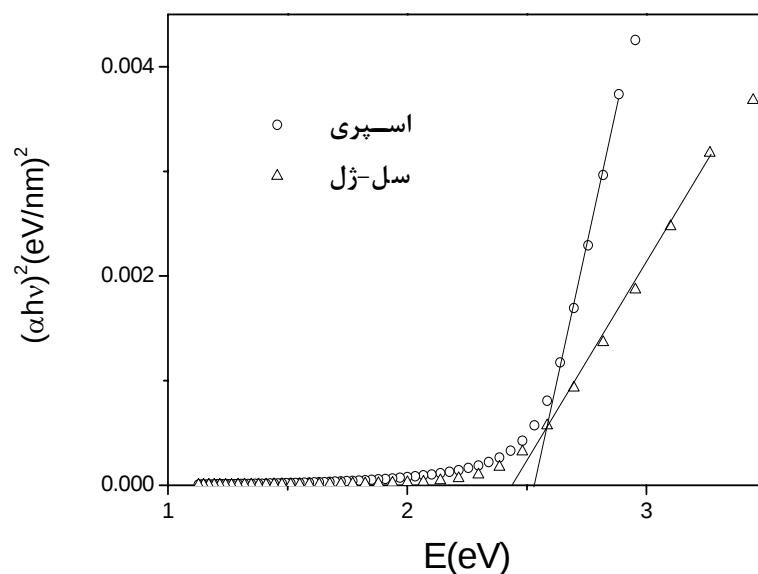
با استفاده از داده‌های طیف تراگسیل و ضخامت‌های محاسبه شده و با استفاده از روابط لمبرت (۲-۹) می‌توان ضریب جذب لایه‌ها رابه‌دست آورد. در شکل (۴-۱۸) تغییرات ضریب جذب این دو نمونه بر حسب انرژی فوتون فرودی نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، به دلیل پدیده‌ی جذب بین نواری در گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم، در محدوده‌ی انرژی ۲/۵ تا ۳/۲۵ الکترون ولت - موسوم به لبه‌ی جذب-تغییرات ضریب جذب سریع تر است و این تغییرات برای نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای اندکی بیشتر است.



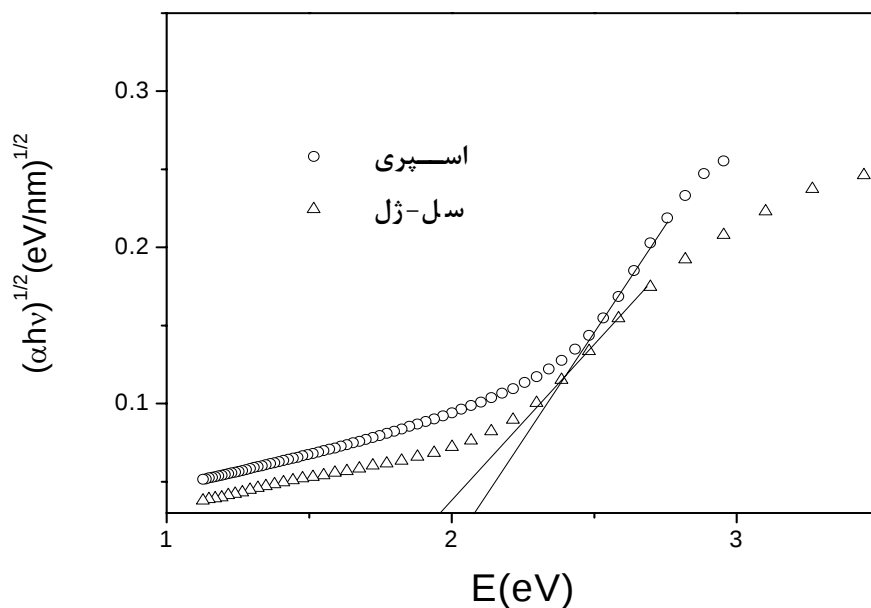
شکل ۴-۱۸: تغییرات ضریب جذب نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای و سل-ژل.

۴-۲-۳- گاف نواری لایه‌ها

در شکل‌های (۴-۱۹) و (۴-۲۰) به ترتیب نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون‌های فرودی برای نمونه‌ها آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود در هر دو نمودار در محدوده‌ای از انرژی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ به صورت خطی است و این نشان می‌دهد که پدیده‌ی جذب همزمان در گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم اتفاق می‌افتد. از برازش قسمت خطی نمودارها با محور انرژی مقادیر گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به دست می‌آید. گاف نواری مستقیم برای نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل به ترتیب ۲/۵۱ و ۲/۴۸ الکترون ولت به دست آمده است که مقادیر گاف‌های نواری به دست آمده در محدوده‌ی گزارشات دیگر گروه‌های تحقیقاتی می‌باشد [۲۴، ۵۰، ۷۰، ۸۶]. مقادیر گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل به ترتیب ۲/۱ و ۱/۹۵ الکترون ولت به دست آمده است که در توافق با مقادیر گزارش شده توسط دیگران می‌باشد [۶۵، ۷۰، ۷۵].



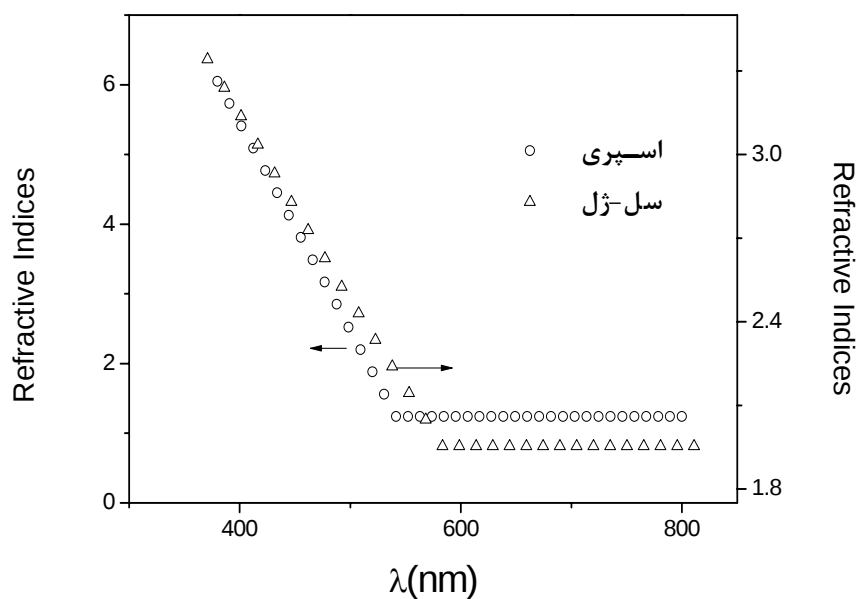
شکل ۴-۱۹: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فرودی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.



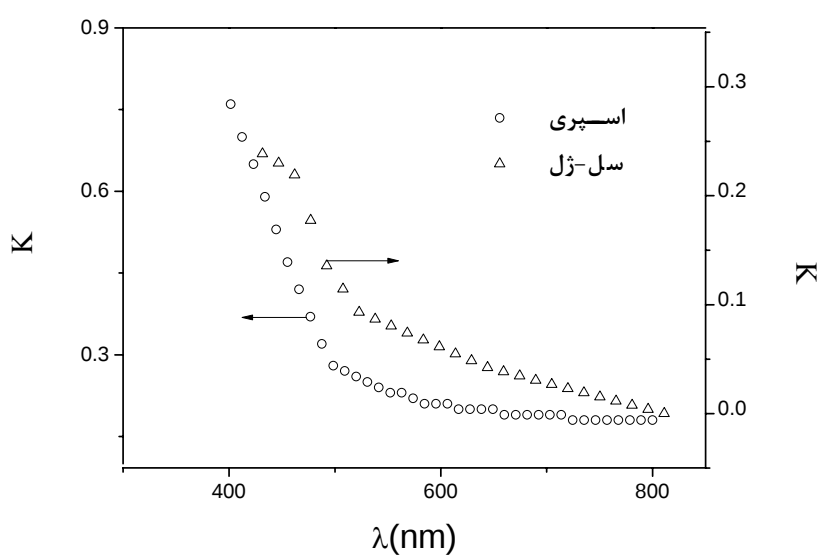
شکل ۴-۲۰: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فرودی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.

۴-۲-۴-۴- ضرایب شکست و میرایی

در شکل (۴-۲۱) و (۴-۲۲) به ترتیب تغییرات ضریب شکست و ضریب میرایی بر حسب طول موج آمده است. چنانچه در شکل (۴-۲۱) مشاهده می‌شود، برای دو نمونه ضریب شکست با افزایش طول موج، کاهش می‌یابد و از طول موج حدود ۶۰۰ نانومتر ثابت می‌شود. که می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که پدیده‌ی پراکندگی امواج نور این در این نمونه‌ها به خوبی اتفاق می‌افتد. تفاوت کمی در مقدار ضریب شکست دو نمونه وجود دارد که احتمالاً به ماهیت روش‌های لایه‌نشانی به کار رفته، مرتبط می‌باشد. همچنین در شکل (۴-۲۲) ضرایب جذب با افزایش طول موج (کاهش انرژی) در هر دو نمونه کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۲۱: تغییرات ضریب شکست نمونه‌ها آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.



شکل ۴-۲۲: تغییرات ضریب میرایی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.

۴-۳-۴- خواص الکتریکی

مقاومت سطحی نمونه‌ها توسط دستگاه چهار پایانه اندازه‌گیری شده و با استفاده از رابطه‌ی

(۲۶-۲) مقاومت ویژه‌ی آن‌ها به‌دست آمده است. در جدول (۴-۷) مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت

ویژه‌ی نمونه‌های آماده شده به روش سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای آمده است. چنانکه مشاهده می‌کنید، مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای بسیار کمتر است. این ممکن است به دلیل تشکیل ساختار بلوری بهتر و ضخامت بیشتر نمونه‌ی آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای باشد [۲۴].

جدول (۷-۴): مقاومت سطحی و ویژه‌ی نمونه‌های آماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل.

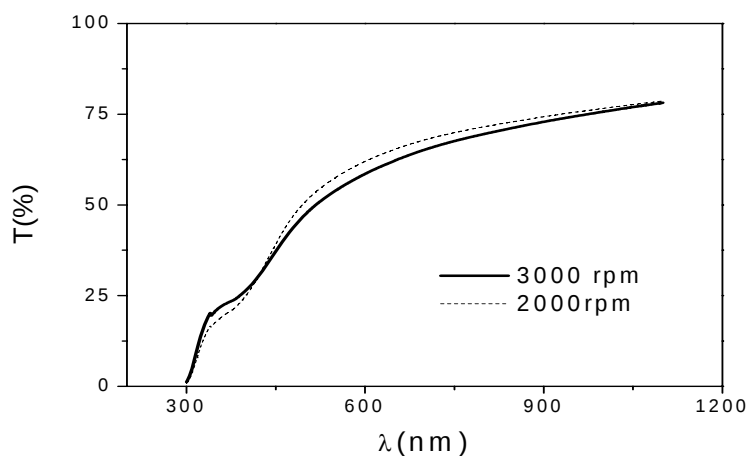
مقاومت ویژه ($\Omega\text{-cm}$)	مقاومت سطحی (Ω/sq)	روش رشد
$6/5 \times 10^{-3}$	۲۶	تجزیه گرمایی افشانه ای
۰/۶۶	۶۵۴۰۰	سل-ژل

۴-۵- خواص اپتیکی نمونه‌های آماده شده به روش سل-ژل چرخشی

در این بخش به بررسی تاثیر سرعت چرخش بر خواص اپتیکی نمونه‌های آماده شده به روش سل-ژل چرخشی می‌پردازیم. لایه‌گذاری نمونه‌ها به ترتیب با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) و زمان چرخش ۳۰ ثانیه انجام شده است. پس از هر مرحله لایه‌گذاری نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در یک کوره‌ی الکتریکی به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. این کار ۵ مرتبه تکرار شد. بازپخت نمونه‌های آماده شده در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در کوره‌ی الکتریکی و به مدت ۱ ساعت انجام شد.

۴-۵-۱- عبور اپتیکی

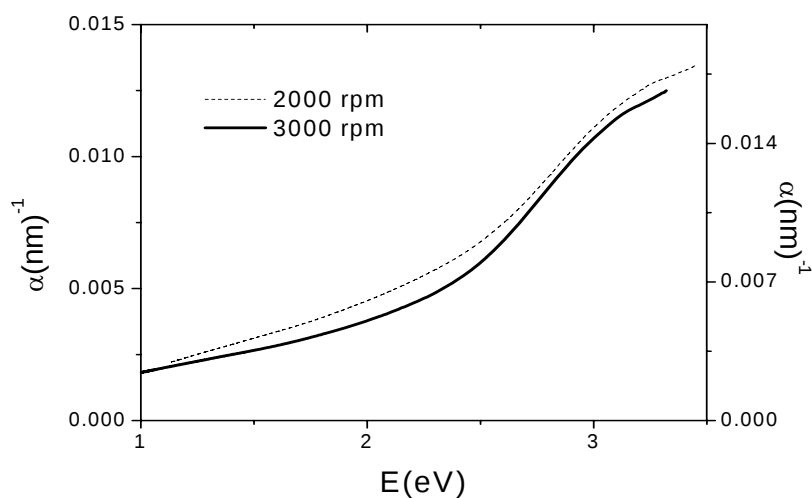
طیف تراگسیل نمونه‌ها در شکل (۴-۲۳) آمده است. مشاهده می‌کنید که طیف تراگسیل هر دو نمونه رفتاری یکسان دارد. میزان عبور نمونه با سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm در طول موج‌های بیشتر از ۴۵۰ نانومتر اندکی بیشتر است اما لبه‌ی جذب با افزایش سرعت چرخش از ۲۰۰۰ به ۳۰۰۰ دور بر دقیقه اندکی به سمت طول موج‌های بلندتر جا به جا شده است. همچنین میزان عبور پس از لبه‌ی جذب برای هر دو نمونه به آرامی افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۲۳: طیف تراگسیل نمونه‌های تهیه شده با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm.

۴-۵-۲- ضریب جذب

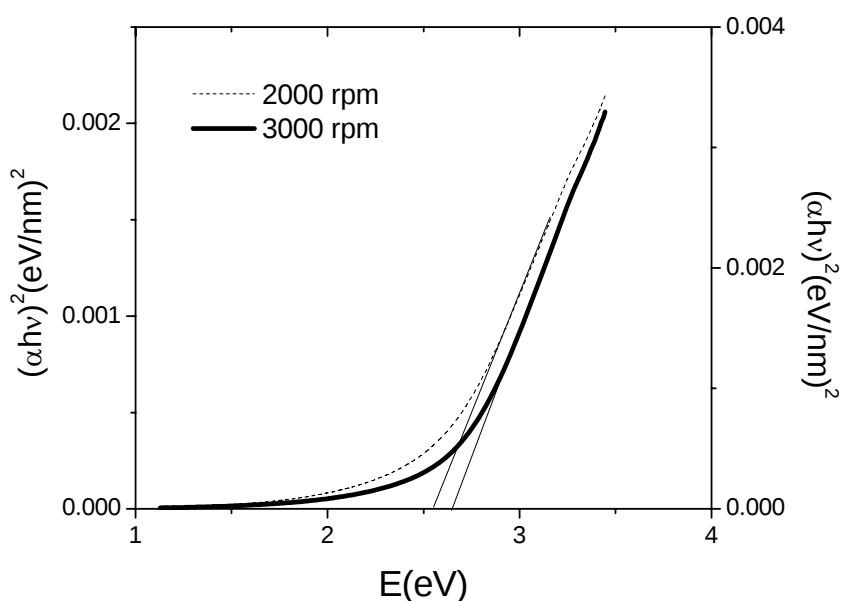
با استفاده از داده‌های طیف تراگسیل (شکل (۴-۲۳))، ضخامت لایه‌های تهیه شده با سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و ۳۰۰۰ rpm به ترتیب ۱۱۲ و ۹۹ نانومتر محاسبه شده و رابطه‌ی (۲-۹) ضریب جذب لایه‌ها به دست آمد. تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی نمونه‌ها در شکل (۴-۲۴) آمده است. مشاهده می‌کنید که در بازه‌ی ۲/۵-۳/۲۵ الکترون ولت ضریب جذب با سرعت تغییر می‌کند. این نشان می‌دهد که پدیده‌ی جذب در این بازه به خوبی اتفاق افتاده است.



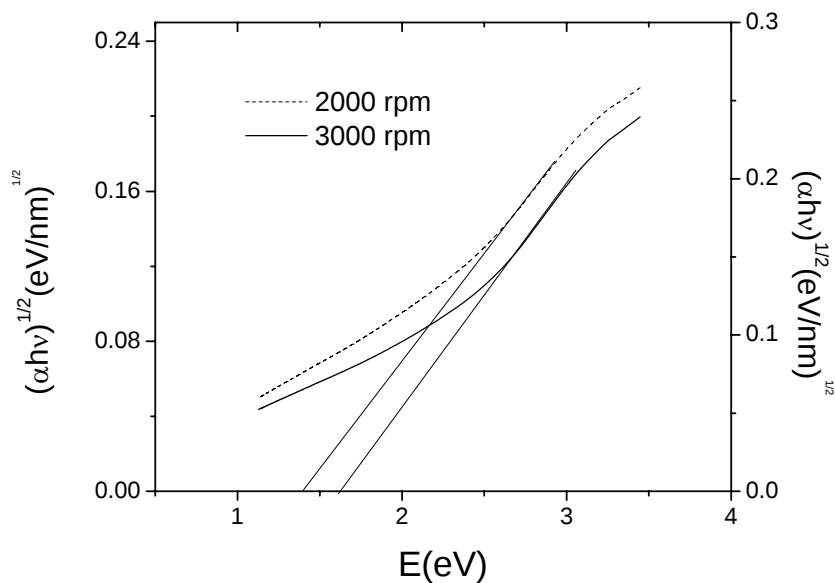
شکل ۴-۲۴: تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm.

۴-۵-۳- گاف نواری

در شکل‌های (۲۵-۴) و (۲۶-۴) به ترتیب نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون‌های فرودی برای نمونه‌ها آماده شده با سرعت چرخش از ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ دور بر دقیقه نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود در هر دو نمودار در محدوده‌ای از انرژی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ به صورت خطی است و این نشان می‌دهد که پدیده‌ی جذب همزمان در گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم اتفاق می‌افتد. از برازش قسمت خطی نمودارها با محور انرژی مقادیر گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به دست می‌آید. مشاهده می‌کنید که با افزایش سرعت چرخش از ۲۰۰۰ به ۳۰۰۰ دور بر دقیقه گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب از ۲/۵۶ به ۲/۶۴ و ۱/۴۳ به ۱/۶۱ الکترون ولت افزایش یافته است.



شکل ۴-۲۵: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌های آماده شده با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm



شکل ۴-۲۶: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها با سرعت چرخش ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ rpm.

۴-۶- تاثیر آلایندگی فلئوئورین بر روی خواص فیزیکی لایه‌های

اکسیدکادمیم

در قسمت ۴-۴- به تاثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید کادمیم اشاره شد. با توجه به ضرایب بهینگی به‌دست آمده برای نمونه‌های بازپخت شده، دمای ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به عنوان دمای بازپخت بهینه انتخاب شد. چنانچه در بخش (۳-۲) اشاره شد فلئور یک الکترون بیشتر از اکسیژن دارد و در نتیجه با آرایش نمونه با فلئور الکترون‌های اضافی در شبکه افزایش می‌یابد و این باعث بالا رفتن رسانندگی نوع n لایه‌های CdO می‌شود. همچنین فلئور می‌تواند بر سایر خواص فیزیکی نیز تاثیر بگذارد. به همین دلیل در این قسمت به تاثیر میزان ناخالصی فلئورین بر روی خواص فیزیکی لایه‌های اکسیدکادمیم در شرایط رشد یکسان و بازپخت شده به مدت یک ساعت در دمای ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌پردازیم. چنانچه در بخش ۳-۵- اشاره شد برای تهیه‌ی این نمونه‌ها به روش سل-ژل غوطه‌وری، از آمونیوم فلوراید به عنوان منبع ناخالصی استفاده کرده‌ایم و با

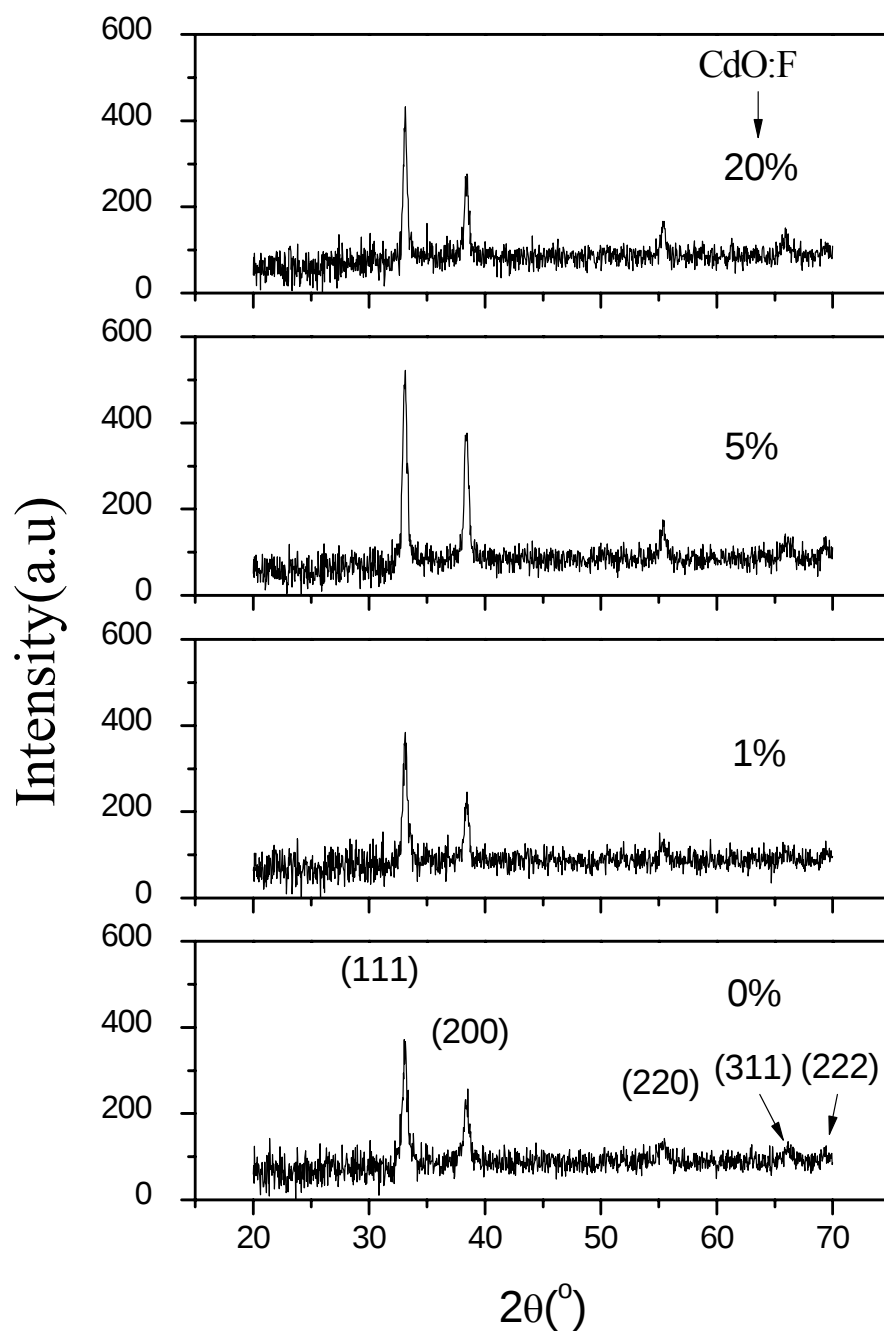
درصدهای اتمی ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ که در بخش (۳-۵-) به آن اشاره شد، به محلول اضافه شده اند.

۴-۶-۱- خواص ساختاری

۴-۶-۱-۱- پراش پرتو X

در شکل (۴-۲۷) طیف پراش پرتو X لایه‌های اکسید کادمیم خالص و همچنین آلایش یافته با ۱، ۵ و ۲۰ درصد ناخالصی فلئور آمده است. نتایج XRD برای تمام لایه‌ها در توافق با تشکیل لایه‌ی بلوری اکسید کادمیم با ساختار مکعبی سدیم کلرید است که دارای پنج قله‌ی مشخصه مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) می‌باشد. همانطور که دیده می‌شود برای تمام نمونه‌ها پراش از صفحه‌ی (۱۱۱) نسبت به سایر جهات برتری دارد. که این نتیجه با گزارش سایر گروه‌های تحقیقاتی نیز در توافق است [۴۹، ۸۱، ۸۲]. البته گزارشی مبنی بر تشکیل لایه‌ی اکسید کادمیم با ناخالصی فلئور وجود دارد که در آن جهت (۱۱۱) و (۲۰۰) نسبت به یکدیگر برتری ندارند [۸۰].

همانگونه که در شکل (۴-۲۷) ملاحظه می‌شود در طیف‌های پراش X نمونه‌ها هیچ فاز ثانویه ای مربوط به اتم‌های ناخالصی فلئور مشاهده نمی‌شود که شاید این مسئله را بتوان به تراکم اندک فلئور در لایه نسبت داد [۸۱].



شکل ۴-۲۷: پراش پرتو X نمونه‌های آلیش شده با درصد متفاوت فلوئور.

با استفاده از رابطه‌ی براگ (۲-۳) فاصله‌ی بین صفحات (d) مربوط به پراش از صفحات

(۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) به‌دست آمده است. Δd تفاوت مقدار d محاسبه شده را از مقدار d

استاندارد به دست آمده از کارتهای استاندارد JCPDS در آن راستا نشان می‌دهد. با استفاده از رابطه‌ی (۲-۶) ثوابت شبکه در راستاهای پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) محاسبه شده است. مقادیر پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف شدت بیشینه، زاویه‌ی پراش (2θ)، d ، Δd و ثابت شبکه در راستاهای پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نمونه‌ها با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلوئور به ترتیب در جداول (۸-۴)، (۹-۴)، (۱۰-۴) و (۱۱-۴) آمده است.

جدول (۸-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۱۱۱) نمونه‌های آلایش شده با فلوئور.

درصد فلوئور	FWHM	2θ	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۰	۰/۴۹۱	۳۳/۰۹۹	۲/۷۵۰۷	-۰/۰۳۹	۴/۷۶۴۳
۱	۰/۴۴۵	۳۳/۱۱۹	۲/۷۰۴۱	۰/۰۰۷۹	۴/۶۸۳۵۷
۵	۰/۴۲۵	۳۳/۰۹۲	۲/۷۰۶۲	۰/۰۰۵۸	۴/۶۸۷۲
۲۰	۰/۳۹۰	۳۳/۱۱۸	۲/۷۰۴۱	۰/۰۰۷۹	۴/۶۸۳۶

جدول (۹-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۲۰۰) نمونه‌های آلایش شده با فلوئور.

درصد فلوئور	FWHM($^{\circ}$)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۰	۰/۵۵۰	۳۸/۴۰۵	۲/۳۴۳۱	۰/۰۰۵۹	۴/۶۸۶۳
۱	۰/۴۴۲	۳۸/۴۲۱	۲/۳۴۲۲	۰/۰۰۶۸	۴/۶۸۴۴
۵	۰/۴۳۴	۳۸/۴۰۴	۲/۳۴۳۲	۰/۰۰۵۸	۴/۶۸۶۴
۲۰	۰/۴۲۶	۳۸/۴۱۳	۲/۳۴۲۷	۰/۰۰۶۳	۴/۶۸۵۴

جدول (۴-۱۰): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۲۲۰) نمونه های آلایش شده با فلئور.

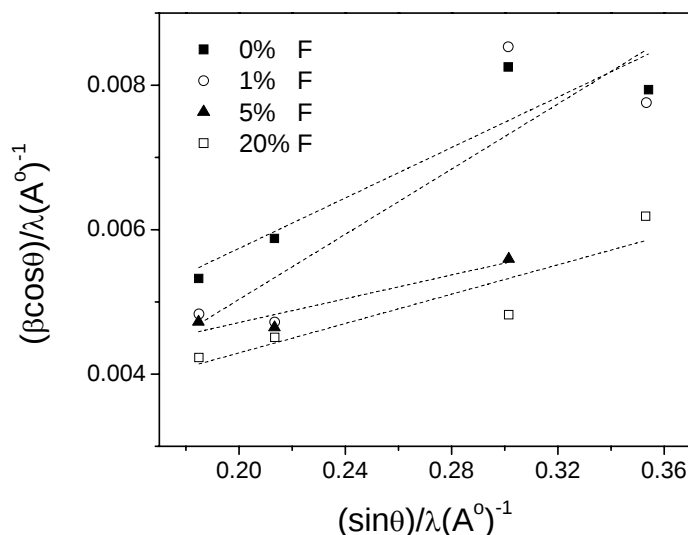
درصد فلئور	FWHM($^{\circ}$)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۰	۰/۸۲۳	۵۵/۳۵۵	۱/۶۵۹۱	۰/۰۰۱۹	۴/۶۹۲۷
۱	۰/۸۵۱	۵۵/۳۵۲	۱/۶۵۹۲	۰/۰۰۱۸	۴/۶۹۳۰
۵	۰/۵۵۸	۵۵/۳۸۹	۱/۶۵۸۳	۰/۰۰۲۷	۴/۶۹۰۳
۲۰	۰/۴۸۱	۵۵/۳۸۹	۱/۶۵۸۲	۰/۰۰۲۸	۴/۶۹۰۱

جدول (۴-۱۱): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X از صفحه (۳۱۱) نمونه های آلایش شده با فلئور.

درصد فلئور	FWHM($^{\circ}$)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
۰	۰/۸۳۶	۶۶/۱۶۲	۱/۴۱۱۹	۰/۰۰۴۱	۴/۶۸۲۷
۱	۰/۸۱۷	۶۶/۹۷۷	۱/۴۱۵۴	-۰/۰۰۰۶	۴/۶۹۴۴
۵	۰/۰۹۶	۶۶/۸۹۲	۱/۴۱۷۰	-۰/۰۰۰۲	۴/۶۹۹۷
۲۰	۰/۶۵۱	۶۶/۹۲۱	۱/۴۱۶۵	۰/۰۰۰۵	۴/۶۹۷۹

شکل (۴-۲۸) نمودار $(\beta \cos \theta) / \lambda$ بر حسب $(\sin \theta) / \lambda$ برای صفحات پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نمونه های آلایش شده با درصد های مختلف فلئور را نشان می دهد. با توجه به رابطه ی (۲-۵)، می توان از شیب خط و عکس عرض از مبدأ به ترتیب مقادیر کرنش و اندازه ی بلورک ها به دست می آید. مقادیر کرنش و اندازه بلورک نمونه های آلایش شده با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور در جدول (۴-۱۲) آمده است. مقادیر کرنش به دست آمده با گزارش سایر گروه های تحقیقاتی در توافق

است [۸۲، ۸۷]. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با نمونه‌های آلایش شده با فلئور اندازه ی بلورک ها بزرگتر می‌باشد.



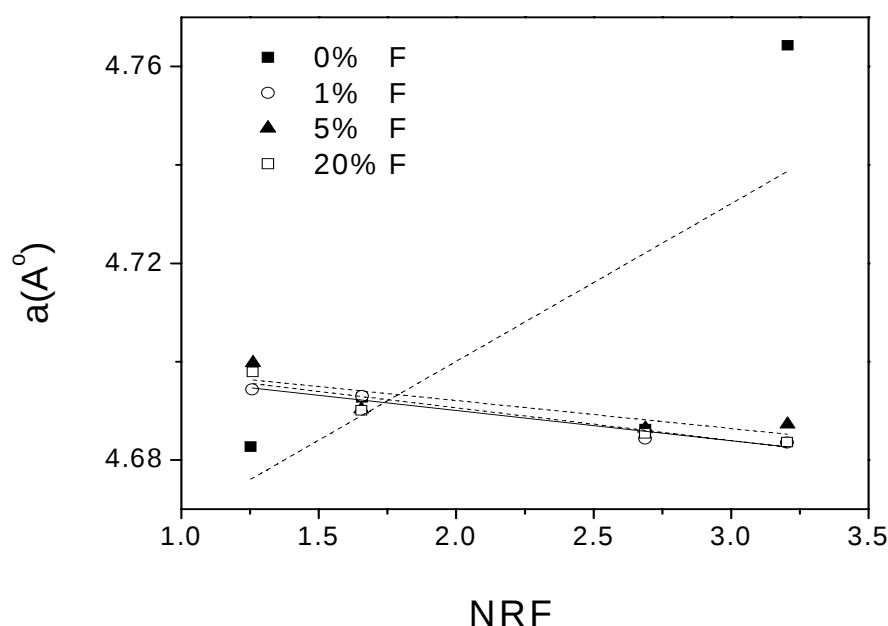
شکل ۴-۲۸: نمودار $(\beta \cos \theta) / \lambda$ بر حسب $(\sin \theta) / \lambda$ برای نمونه های آلایش شده با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور.

جدول (۴-۱۲): اندازه دانه، کرنش و ثابت شبکه نمونه ها ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور.

درصد فلئور	اندازه بلورک (nm)	کرنش	$a(\text{\AA})$
۰	۱۵	۰/۰۱۷۴۶	۴/۶۳۶۰
۱	۱۰۰	۰/۰۲۲۵۶	۴/۷۰۲۴
۵	۳۶	۰/۰۰۸۲۴	۴/۷۰۳۵
۲۰	۱۹	۰/۰۱۰۱۷	۴/۷۰۳۹

شکل ۴-۲۹ نمودار ثوابت شبکه بر حسب تابع نیلسون-ریلی (رابطه (۲-۷)) را نشان می‌دهد. از عرض از مبدأ خطوط می‌توان مقدار واقعی ثابت شبکه رابه دست آورد. مقادیر ثابت شبکه‌ی نمونه‌های آلایش شده با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلئور در جدول (۴-۱۱) ثبت شده است. به نظر می‌آید با آلایش ناخالصی فلئور روند تغییرات ثابت شبکه بر حسب تابع نیلسون ریلی مشابه می باشند.

مقادیر ثابت شبکه به دست آمده برای نمونه‌های آرایش شده با گزارش دوکاته^۱ و همکارانش تطابق خوبی دارد [۸۷]. توافق ثابت شبکه‌ی به دست آمده برای نمونه‌ی آرایش یافته با ۱ درصد فلوئور در مقایسه با مقدار حاصل از کارت های استاندارد JCPDS (۴/۶۹۵۳ انگسترم) از همه بیشتر است.



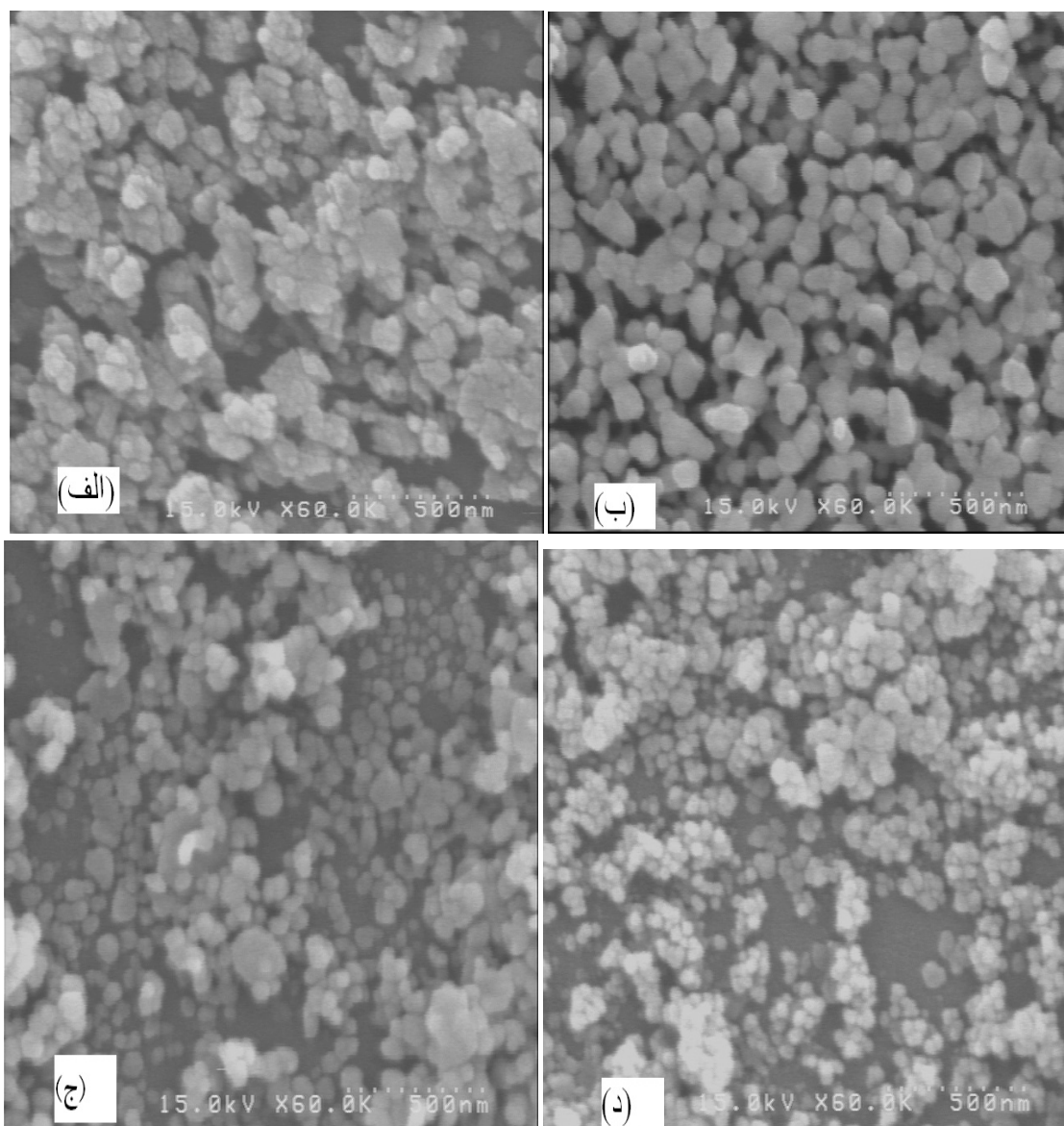
شکل ۴-۲۹: نمودار نیلسون-ریلی نمونه‌ها آرایش یافته با ۰، ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلوئور.

۴-۶-۱-۲- مرفولوژی سطوح نمونه‌ها

تعدادی از تصاویر SEM نوعی ثبت شده برای نمونه‌های مورد مطالعه که توپوگرافی و مرفولوژی سطوح نمونه‌ها را می‌تواند نشان دهد، در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. همانگونه که در این تصاویر دیده می‌شود به نظر می‌رسد با افزودن ۱ درصد فلوئور اندازه‌ی دانه‌ها افزایش یافته اما با افزایش درصد ناخالصی فلوئور تا حدود ۲۰ درصد اندازه‌ی دانه‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به این تصاویر، کاهش اندازه دانه با افزایش فلوئور از ۵ به ۲۰ درصد بسیار آشکارتر است. همچنین بررسی

^۱ Deokate

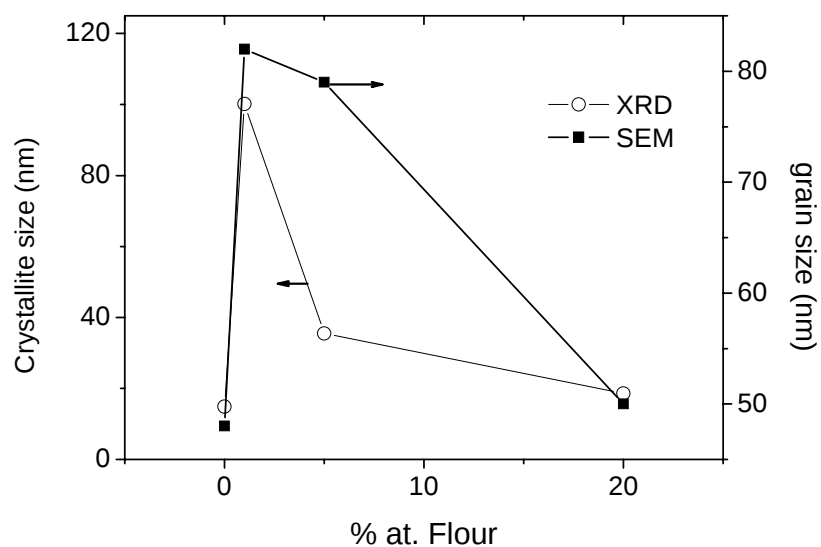
تصاویر SEM نشان می‌دهند که از نظر توپوگرافی، نمونه آلیش یافته با ۱٪ ناخالصی فلوئور سطح یکنواخت تری دارد.



شکل ۴-۳: تصاویر SEM نمونه‌های CdO:F آلیش یافته با درصدهای متفاوت فلوئور (الف) ۰٪، (ب) ۱٪، (ج) ۵٪ و (د) ۲۰٪.

شکل (۴-۳) جهت مقایسه نمودار تغییرات اندازه‌ی بلورک و اندازه‌ی دانه برحسب درصد ناخالصی فلوئور که از آزمایشات XRD و SEM به دست آمده، را نشان می‌دهد. این نمودار نشان

می‌دهد که روند تغییرات اندازه‌ی بلورک‌ها و اندازه‌ی دانه‌ی به دست آمده از تصاویر SEM با آرایش فلوئور یکسان می‌باشد.



شکل ۴-۳: تغییرات اندازه بلورک و اندازه دانه به دست آمده از نتایج XRD و SEM برحسب درصد ناخالصی فلوئور موجود در نمونه‌ها.

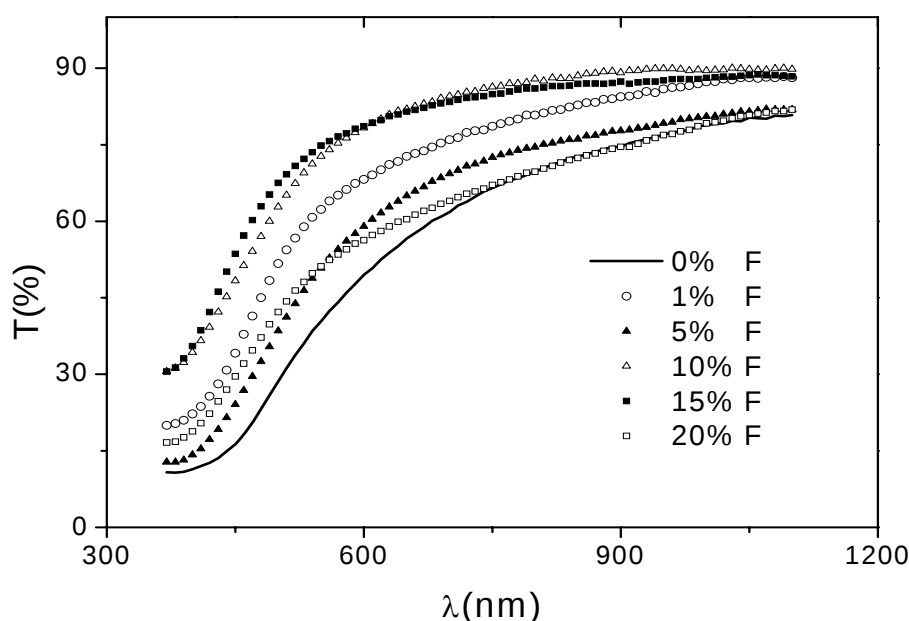
۴-۶-۲- خواص اپتیکی

۴-۶-۲-۱- طیف عبور اپتیکی

در شکل (۴-۳۲) طیف تراگسیل نمونه‌های آرایش یافته با ۰، ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد فلوئور نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود نمای کلی طیف نمونه‌ها با افزایش ناخالصی تغییری نکرده است. اما با افزایش درصد ناخالصی تا حدود ۱۵ درصد عبور نور در ناحیه‌ی جاروب شده از نمونه‌ها به طور کلی افزایش یافته است که این نتیجه با گزارش دیگر گروه‌های تحقیقاتی در توافق است [۴۹، ۸۷]. برای نمونه با ۲۰ درصد فلوئور طیف تراگسیل کاهش قابل توجهی یافته است. این رفتار نشان می‌دهد که کیفیت اپتیکی لایه‌ی آرایش شده با ۲۰٪ فلوئور

کاهش یافته است. زیرا در هنگام آماده سازی سل موردنظر برای انباشت لایه مشاهده کردیم که با افزایش ۲۰ درصد آمونیوم فلوراید به محلول، همگنی محلول تضعیف می شود و لایه بعد از عملیات بازپخت هم مانند سایر نمونه ها یکنواخت نبود.

همچنین با دقت در طیف تراگسیل مشاهده می شود که لبه ی جذب با افزایش درصد ناخالصی از ۰٪ تا ۱۵٪ تقریباً به سمت طول موج های کوچکتر (انرژی بیشتر) جا به جا می شود. مشابه این جا به جایی توسط گروه سنتس کروژ^۱ و همکارانش نیز گزارش شده است [۸۱]. در این گزارش اشاره شده است که اگر نمونه ها در اتمسفر خاصی نظیر گاز نیتروژن، آرگون و یا مخلوطی از نیتروژن و هیدروژن بازپخت شود، این جا به جایی افزایش می یابد.



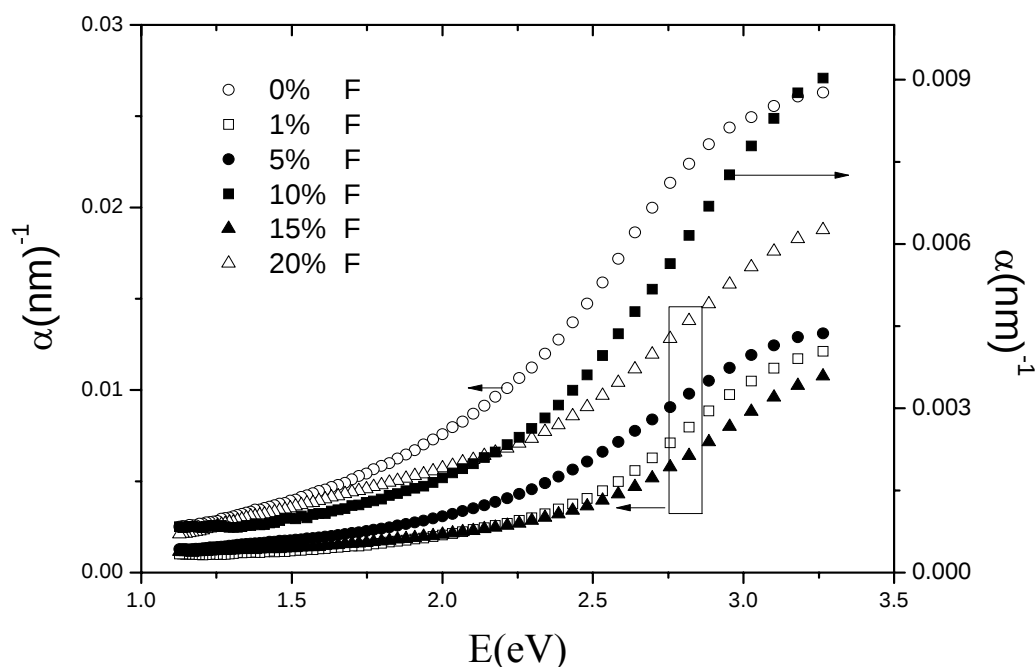
شکل ۴-۳۲: طیف تراگسیل نمونه های آلایش یافته با درصد های مختلف فلئور.

۴-۶-۲-۲- ضریب جذب لایه ها

با استفاده از داده های طیف تراگسیل و ضخامت های محاسبه شده و همچنین با استفاده از رابطه ی لمبرت می توان ضریب جذب لایه ها را به دست آورد. میانگین ضخامت لایه های مورد مطالعه

¹ J. Santos-Cruz

که توسط تئوری چامبلیرون به دست آمده است، ۱۲۰ نانومتر است. در شکل (۴-۳۳) تغییرات ضریب جذب نمونه‌های بدون آلاینش و آلاینش شده با ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد فلئور بر حسب انرژی فوتون فرودی نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود و قبلاً نیز برای نمونه‌های بدون آلاینش اشاره کردیم به جذب بین نواری، در محدوده‌ی انرژی ۲/۵ تا ۳/۲۵ الکترون ولت - موسوم به لبه‌ی جذب- تغییرات ضریب جذب سریع تر است. این رفتار ضریب جذب بر حسب انرژی با گزارش فررو^۱ و همکارانش در توافق است [۸۸].



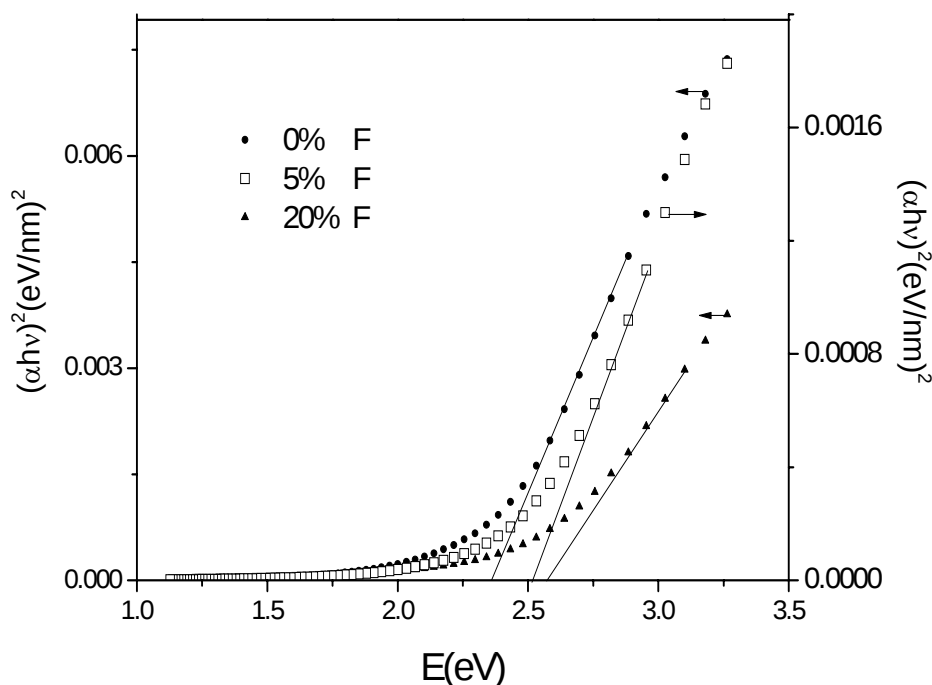
شکل ۴-۳۳: تغییرات ضریب جذب نمونه‌های آلاینش یافته با درصدهای مختلف فلئور بر حسب انرژی فوتون فرودی.

۴-۶-۲-۳- گاف نواری لایه‌ها

با استفاده از تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی و همچنین به کمک رابطه‌ی (۲-۱۴) می‌توان مقادیر گاف نواری را بدست آورد. همانگونه که در بخش (۴-۳-۳-۱) بیان شد، انتظار

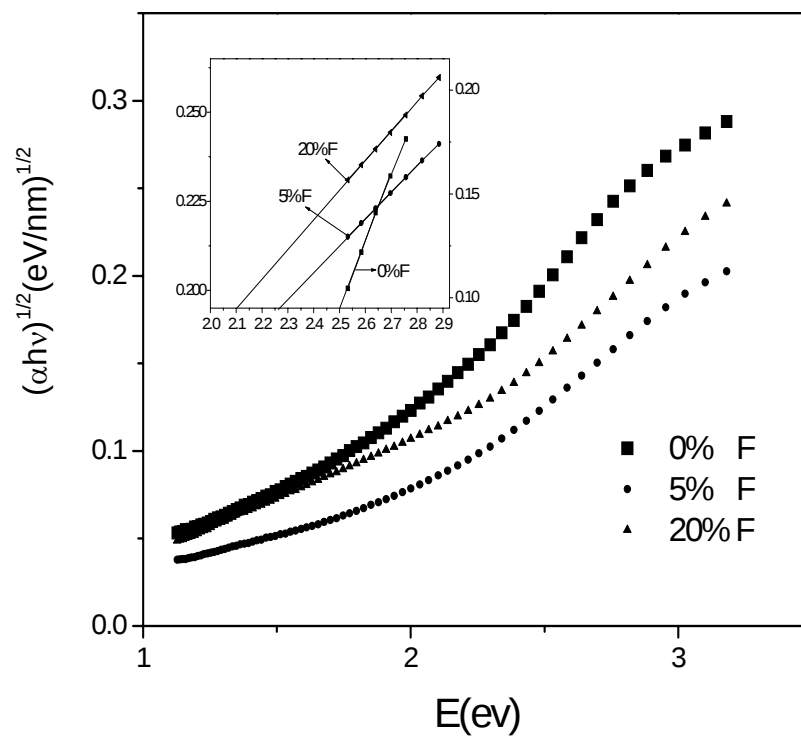
¹ Ferro

داریم که این ماده هم گاف نواری مستقیم و هم گاف نواری غیرمستقیم داشته باشد. به همین منظور نمودار $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب انرژی فوتون‌های فرودی لایه‌ها را رسم کردیم. (شکل‌های (۳۴-۴) و (۳۵-۴)) از برازش قسمت خطی نمودارها در شکل‌های (۳۴-۴) و (۳۵-۴) به ترتیب مقادیر گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم را بدست آورده‌ایم. برای رویت بهتر، قسمت خطی این ناحیه مجدداً به طور مجزا در نمودار ضمیمه‌ی شکل (۳۵-۴) نشان داده شده است.

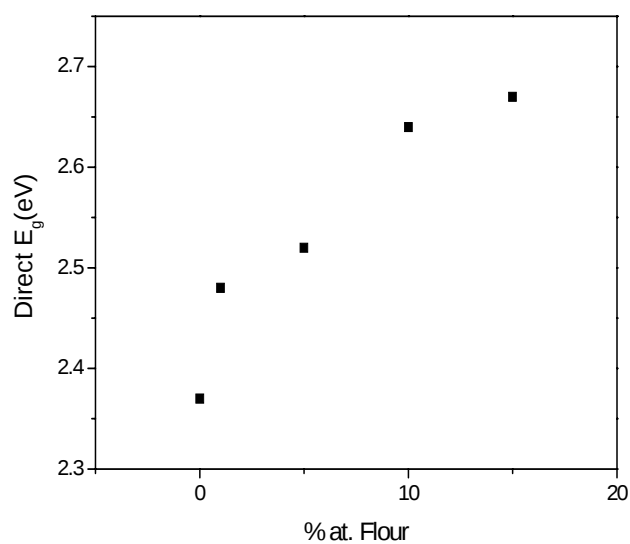


شکل ۴-۳: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها آرایش شده با درصد‌های مختلف فلوئور.

شکل (۳۶-۴) و (۳۷-۴) به ترتیب تغییرات انرژی گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم برحسب درصد فلوئور نمونه‌ها را نشان می‌دهد. چنانچه در شکل (۳۶-۴) مشاهده می‌کنید، گاف نواری مستقیم با افزایش درصد فلوئور افزایش یافته است. اما در شکل (۳۷-۴) دیده می‌شود، که افزایش درصد فلوئور با کاهش گاف نواری غیرمستقیم همراه است. با مقایسه‌ی نمودارهای شکل‌های (۳۶-۴) و (۳۷-۴) مشاهده می‌کنید، رفتاری عکس یکدیگر دارند.

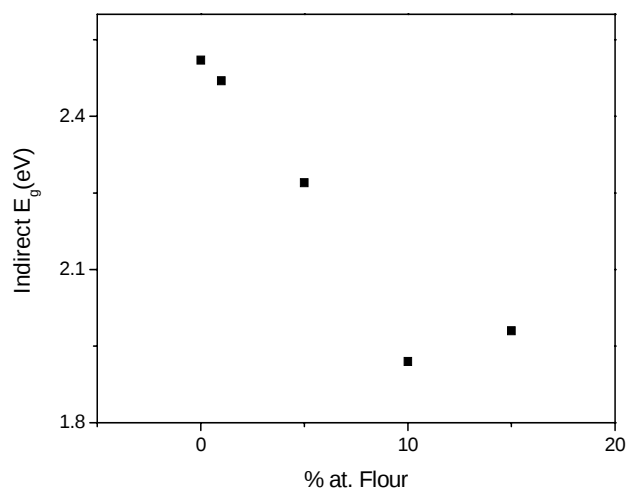


شکل ۴-۳۵: تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه‌ها آرایش شده با درصدهای مختلف فلوئور.



شکل ۴-۳۶: تغییرات گاف نواری مستقیم بر حسب درصد فلوئور موجود در لایه.

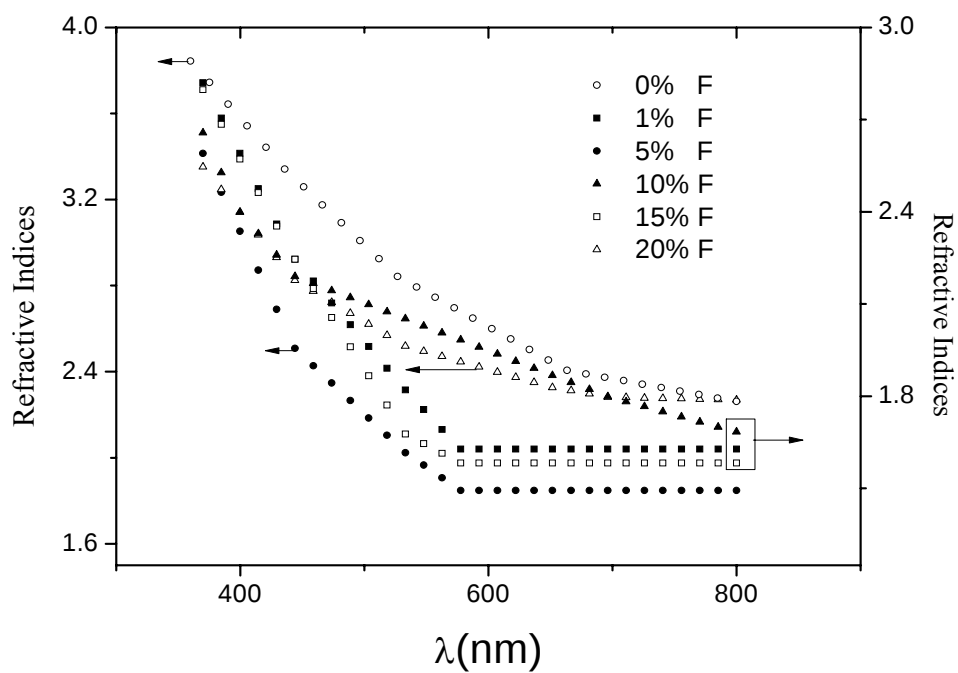
همانطور که در شکل (۴-۳۶) دیده می‌شود با افزایش درصد فلوئور به دلیل جابه جایی برشتین-ماس لبه‌ی جذب جابه جا شده و گاف نواری مستقیم نمونه‌ها افزایش یافته است [۸۱، ۸۷].



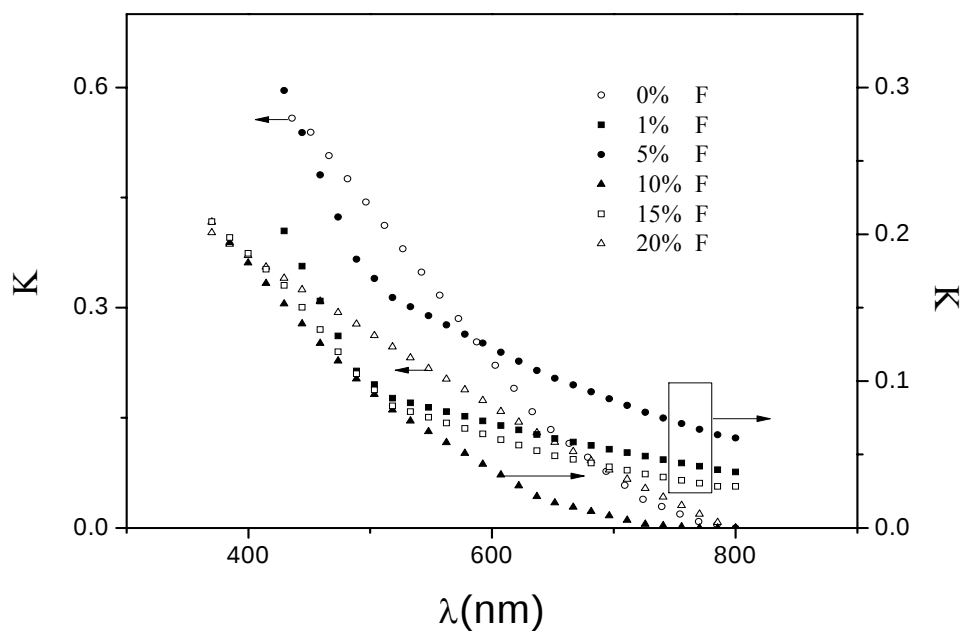
شکل ۴-۳۷: تغییرات گاف نواری غیرمستقیم برحسب درصد فلوئور در لایه.

۴-۲-۶-۴- ضرایب شکست و میرایی

تغییرات ضریب شکست و ضریب میرایی بر حسب طول موج را با استفاده از داده‌های خروجی پوما استخراج کرده‌ایم که نمودارهای (۴-۳۸) و (۴-۳۹) این نتایج نشان داده شده‌اند. همانگونه که در این نمودارها دیده می‌شود برای تمام نمونه‌ها با افزایش طول موج، ضریب شکست کاهش می‌یابد که می‌تواند نشانگر این واقعیت باشد که پدیده‌ی پراکندگی در این نمونه‌ها به طور طبیعی اتفاق افتاده است. همچنین برای تمام نمونه‌ها ضریب میرایی با افزایش طول موج کاهش می‌یابد.



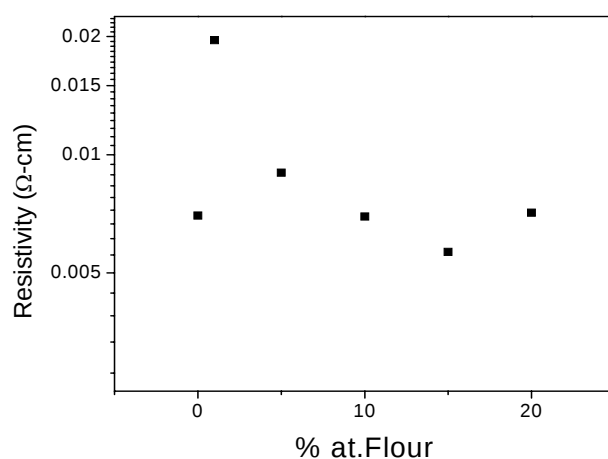
شکل ۴-۳۸: تغییرات ضریب شکست نمونه‌های آلایش یافته با درصدهای مختلف فلئوئور.



شکل ۴-۳۹: تغییرات ضریب شکست نمونه‌های آلایش یافته با درصدهای مختلف فلئوئور.

۴-۶-۳- خواص الکتریکی

در شکل (۴-۴۰) تغییرات مقاومت ویژه بر حسب درصد ناخالصی فلوئور موجود در نمونه‌ها ترسیم شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزودن ۱ درصد ناخالصی فلوئور مقاومت نمونه افزایش یافته است. در حالی که با افزایش فلوئور تا ۱۵ درصد چنانچه انتظار داریم مقاومت با روند کاهشی قابل ملاحظه‌ای همراه است. اما با افزایش میزان ناخالصی به ۲۰ درصد مقاومت افزایش یافته است. این روند تغییرات مقاومت بر حسب درصد ناخالصی فلوئور با گزارشات در تطابق است [۲۱]. این افزایش مقاومت بعد از ۲۰٪ ممکن است به حد حلالیت فلوئور در ترکیب برگردد. اتم‌های اضافی فلوئور جایگاه مناسبی در شبکه جهت افزایش تراکم حامل‌های آزاد پیدا نمی‌کند و همزمان باعث افزایش بی‌نظمی در ساختار شده که این در نهایت باعث افزایش مقاومت نمونه می‌شود [۸۹].

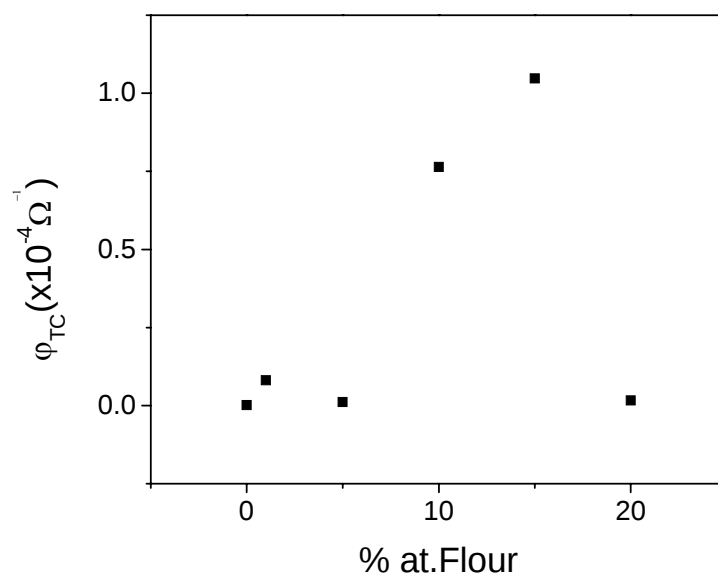


شکل ۴-۴۰: تغییرات مقاومت بر حسب درصد فلوئور موجود در نمونه‌ها.

۴-۶-۴- ضریب بهینگی

همانگونه که در بخش (۴-۷-۲) بیان شد، برای دستیابی به لایه‌ای با شرایط اپتیکی و الکتریکی بهینه باید ضریب بهینگی (۷-۲) را محاسبه کنیم. با استفاده از داده‌های طیف تراگسیل و

مقاومت سطحی، ضریب بهینگی نمونه‌های آلایش یافته با ۰، ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد ناخالصی فلوئور به دست آمده است. شکل (۴-۴۱) نمودار تغییرات ضریب بهینگی بر حسب درصد فلوئور را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش درصد فلوئور تا ۱۵٪ ضریب بهینگی روند افزایشی دارد اما با افزودن ۲۰٪ فلوئور ضریب بهینگی به شدت کاهش یافته است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که نمونه آلایش یافته با ۱۵٪ فلوئور دارای شرایط اپتیکی و الکتریکی بهتری می‌باشد.



شکل ۴-۴۱: تغییرات ضریب بهینگی بر حسب درصد فلوئور موجود در نمونه‌ها.

۴-۷- نتیجه‌گیری

در این رساله لایه‌های نازک اکسید کادمیم (CdO) به روش سل-ژل غوطه‌وری رشد داده شده‌اند. پس از عملیات لایه‌نشانی و خشک‌سازی اولیه، نتایج پراش پرتو X (XRD) و طیف عبور اپتیکی بیانگر این بود که لایه‌ی تشکیل شده بلوری نمی‌باشد. از آن‌جا که عملیات حرارتی می‌تواند کیفیت لایه‌ها را بهبود بخشد، نمونه‌ها را در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی

سانتی‌گراد را در یک کوره‌ی الکتریکی تحت عملیات بازپخت کردیم. نتایج به دست آمده بدین شرح می‌باشد:

- در طیف XRD نمونه‌ی بازپخت شده در دمای $(^{\circ}\text{C}) 200$ ، ظهور قله‌هایی مبنی بر تشکیل لایه‌ی CdO با ساختار بلوری می‌باشد.

- در طیف XRD نمونه‌ی بازپخت شده در دمای $(^{\circ}\text{C}) 350$ ، پنج قله‌ی مشخصه در راستاهای (111) ، (200) ، (220) ، (311) و (222) مربوط به ساختار بلوری لایه‌ی CdO به وضوح مشاهده می‌شود.

- با افزایش دمای بازپخت اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش و کرنش کاهش می‌یابد و این می‌تواند بیانگر بهتر شدن کیفیت لایه شود.

- با افزایش دمای بازپخت از ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد عبور اپتیکی در ناحیه‌ی مرئی از ۸۰٪ به ۷۰٪ کاهش و در دماهای بازپخت بیش از $(^{\circ}\text{C}) 300$ عبور اپتیکی در این ناحیه به حدود ۸۰٪ افزایش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به حضور گلیسیرین در لایه در دماهای بازپخت کمتر از $(^{\circ}\text{C}) 300$ ، فعال شدن واکنش‌های سطحی و جذب اکسیژن از محیط در دماهای بازپخت بیشتر از $(^{\circ}\text{C}) 300$ نسبت داد.

- تغییرات گاف نواری مستقیم با افزایش دمای بازپخت روندی کاهشی دارد. این روند برای دماهای بازپخت بیش از $(^{\circ}\text{C}) 250$ در گاف نواری غیرمستقیم نیز مشاهده می‌شود.

- مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت از ۲۰۰ به ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد اما در دماهای بازپخت بیشتر از $(^{\circ}\text{C}) 300$ مقاومت افزایش می‌یابد که این را می‌توان به فعال شدن واکنش‌های سطحی و جذب اکسیژن از محیط و در نهایت کاهش حامل‌ها نسبت داد.

▪ با توجه به ضرایب بهینگی محاسبه شده برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت، دمای 350°C به عنوان مناسب ترین دمای بازپخت برای رسیدن به لایه‌های CdO با کیفیت مناسب انتخاب شد.

برای مقایسه‌ی روش سل-ژل و روش تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای، لایه‌های CdO به روش تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای هم رشد داده شده‌اند. علی‌رغم کیفیت ساختاری و الکتریکی بهتر نمونه‌ی رشد یافته به روش تجزیه‌ی گرمایی افشانه‌ای، نمونه‌ی آماده شده به روش سل-ژل دارای عبور اپتیکی بهتری می‌باشد.

در مرحله‌ی بعد لایه‌های CdO به روش سل-ژل چرخشی آماده شده‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش سرعت چرخش از ۲۰۰۰ به ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب از $2/53$ به $2/64$ و $1/43$ به $1/61$ افزایش می‌یابد.

همچنین تاثیر فلوئور بر خواص فیزیکی لایه‌های CdO رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه‌وری را مورد بررسی قرار دادیم. نمونه‌ها با درصدهای ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد اتمی ناخالصی فلوئور آرایش یافته‌اند. نتایج به دست آمده بدین شرح می‌باشد:

- در طیف XRD نمونه‌ها هیچ فازی مربوط به اتم‌های ناخالصی فلوئور مشاهده نمی‌شود.
- در اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با ۱، ۵ و ۲۰ درصد فلوئور تغییرات زیادی مشاهده نمی‌شود. کمترین میزان کرنش برای نمونه‌ی آرایش شده با ۵ درصد فلوئور به دست آمده است.
- نتایج به دست آمده از تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش میزان فلوئور، اندازه‌ی دانه کاهش می‌یابد.

▪ با دقت در طیف تراگیسیل مشاهده می‌شود که لبه‌ی جذب با افزایش درصد ناخالصی فلوئور تقریباً به سمت طول موج‌های کوچکتر جابه‌جا می‌شود.

- با افزایش درصد ناخالصی فلئور گاف نواری مستقیم به دلیل جابه جایی برشتین-ماس افزایش و گاف نواری غیرمستقیم کاهش یافته است.
- کمترین مقدار مقاومت ویژه و بیشترین میزان ضریب بهینگی برای نمونه‌ی آرایش شده با ۱۵ درصد فلئور به دست آمده است.

- [1] Tadatsugu Minami, (2005),” Transparent conducting oxidesemiconductors for transparent electrodes”, **Semicond. Sci. Technol** 20,S35–S44.
- [2] P. P.Edwards, A. Porch, M.O.Jones, D.V. Morganb, R.M.Perks, (2004), “Basic materials physics of transparent conducting oxides”, **Dalton Trans**, pp 2995–3002.
- [3] D.M.Ellis, S.J.C.Irvine, (2004), “MOCVD of Highly Conductive CdO Thin Films”, **Journal of Materials science: Materials in Electronics** 15, pp 369-372.
- [4] Su Sheng¹, Guojia Fang, Chun Li, Sheng Xu, and Xingzhong Zhao, (2006), “p-type transparent conducting oxides” **phys. Stat. sol. (a)** 203, No. 8, pp 1891–1900.
- [5] Tadatsugu Minami, (2008), “Substitution of transparent conducting oxide thin films forindium tin oxide transparent electrode applications”, **Thin Solid Films** 516, pp 1314–1321.
- [6] K. L. Chopra, S. MajorD. K. Pandya, (1983), “Transparent Conductors—As Status Review”, **Thin Solid Films**, 102, pp 1-46.
- [7] F.A. Kroger, (1964), **Chemistry of Imperfect Crystals**, North-Holland, Amsterdam, , Chaps. 7, 16.
- [8] C.A. Vincent, (1972), “The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide” **J. Electrochem. Soc**119, pp.515, 518.
- [9] E.J.W. Verwey, in H. K. Henisch, (1951), “**Semiconducting Materials, Butterworths**”, London.
- [10] E. Leja, T. Pisarkiewicz and A. Kotodziej, (1980), “Electrical properties of non-stoichiometric tin oxide films obtained by the d.c. reactive sputtering method” **Thin Solid Films** 67,pp.45.
- [11] R.E. Aitchinson, (1954), “Transparent semiconducting oxide films”**Aust. J. Appl. Sci**, 5 , pp.10.
- [12] S. Samson and C. G. Fonstad, (1973), “Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals”, **J. Alappl. Phys.**, 44, pp.4618.
- [13] E. Burestein, (1954), “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb” **Phys. Rev.** 93.pp 632.

[۱۴] بی‌آرام، علیرضا، (۱۳۸۸)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانو و میکرومتری" گروه فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

- [15] N.Arfsen, (1984), "Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications" **J. Non-crystalline solids** 63,pp 243.
- [16] H.Gläser, (2000), "**Large Area Glass Coating**", 1st English edition. Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, Dresden.
- [17] K.Chopra, I. Kaur, (1983), "**Thin Film Device and Applications**", Plenum Press, New York
- [18] Y.Akao, T.Haranoh, (1997), "**Proc. Of the 1st International Conference on Coatings on Glass**", Saarbrücken, Germany.
- [19] P.Lemoine, D.Mariotti, J.McLaughlin, (2001), "Depth-sensitive analysis of a degraded tin oxide electrode surface in a plasma device application", **Thin solid films** 401, pp 196.
- [20] F.Zhu, K.Zhang, E.Guenther, C.Jin, (2000), "Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications" **Thin solid films** 363, pp 314.
- [21] Y.Aoshima, M.Miyazaki, K.Sato, Y.Akao, S.Takaki, K.Adachi, (2000), "Development of Silver-Based Multilayer Coating Electrodes with Low Resistance for Use in Flat Panel Displays", **Jpn. J. Appl. Phys.** 39 , pp 4884.
- [22] J. Cerda, A. Cirera, A. Vila, A. Cornet, and J. R. Morante, (2001), "Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH₄ high performance sensor". **Thin Solid Films**. 391, pp 265-269.

[۲۳] لودمیلا اکرتوا، "فیزیک لایه‌های نازک"، مترجم دکتر هادی سووالونی، مرکز نشر دانشگاهی.

- [24] L.C.S.Murthy, K.S.R.K.Rao, (1999), "Thickness dependent electrical properties of CdO thin films prepared by spray pyrolysis method", **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 22, No. 6, pp. 953-957.
- [25] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, SA.K. Narayandass, (1996), "Magnetron Sputtered Transparent Conducting CdO Thin Films", **Journal of Electronic Materials**, Vol. 25, No.4.

- [26] Qiang Zhou, Zhenguo Ji , BinBin Hu, Chen Chen, Lina Zhao, Chao Wang, **(2007)**, “Low resistivity transparent conducting CdO thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature”, **Materials Letters** 61, pp. 531–534.
- [27] T.Yoneda, T.Morimoto, **(1999)**, “Mechanical durability of water repellent glass”, **Thin solid films** 351, pp.279.
- [28] D. R.Uhlman, T.Surtwala, K.Davidson, J. M.Boulton, G.Teowee, **(1997)**, “Sol-Gel Derived Coatings on Glass”, **Journal of Non-Crystalline Solids** 218 , pp.113.
- [29] S.Sepeur, N.Kunze, B.Werner, H.Schmidt, **(1999)**, “UV curable hard coatings on plastics”, **Thin solid films**, pp 216.
- [30] K.Ramaiah, V.Raja, A.bhatnagar, R.Tomlinson, R.Pilkington, A.Hill, S.Chang, Y.Su, F.Juang, **(2000)**, “optical structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique”, **Semicond. Sci. Technol** 15, pp 676.
- [31] Y.Wang, C.Anderson, **(1999)**, “Formation of Thin Transparent Conductive Composite Films from Aqueous Colloidal Dispersions” **Macromolecules** 32, pp 6172.
- [32] T.Furusaki, J.Takahashi, K.Kodira, **(1994)**, “Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Method”, **J. of the Ceramic Society of Japan**, Int. Edition 102 , pp 202.
- [33] C.Goebbert, M.Aegerter, D.Burgard, R.Nass, H.Schmidt, **(1999)**, “Ultrafiltration conducting membranes and coatings from redispersable, nanoscaled, crystalline SnO₂:Sb particles”, **J. Mater. Chem** 9, pp 253.
- [34] H.Schröder, **(1969)**, “**Physics of thin films**”, Academic Press, New York.
- [35] Larry L, Hench, Jon K. West, **(1990)**, “The Sol-Gel Process”, **Chem. Rev** 90, 33-72.
- [36] C.Brinker, C.Scherer, **(1990)**, “**The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**”, Academic Press, San Diego.
- [37] http://www.nano.ir/sub_nanoworld.php?page=methods/soljel&title
- [38] I.M. Thom, **(2004)**, “**multicomponent Glass From The sol-gel Process**”, Springer Netherlands.

[۳۹] یونسی، محمد؛ (۱۳۸۸)، " اثر آرایش عناصر واسطه روی خواص نانولایه‌های نیم‌رسانا با گاف

نواری بزرگ " دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[40] N.Bradley, D.Camana, , (2001), "Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals", San Diego, CA: Academic Press Inc, pp 105-155

[41] L.Landau, B.Levich, (1942), *Acta Physiochem* 17, pp 42.

[42] http://www.holmarc.com/dip_coating_unit.html.

[43] A.Emslie, F.Bonner, L.Peck, (1958), "Flow of a viscous fluid on a rotating disk", *J. Appl. Phys.*29, pp 858.

[۴۴] ذاکرین، مرجان، (۱۳۸۶)، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، "ساخت و مطالعه‌ی نانوساختارهای

فیلم‌های بس لایه‌ای Co-Cu/Cu تهیه شده به روش الکتروانباشت" گروه فیزیک دانشگاه

شهید چمران اهواز.

[45] J.Dutta, P.Roubeau, T.Emeraud, J.Laurenst, A.Smith, F.Lebanc, J.Perrin, (1994), "Application of pyrosol deposition process for large-area deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films", *Thin solid films* 239 ,pp 150-155.

[46] 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

[47] A.Steckl, G.Mohammed, (1980), "The effect of ambient atmosphere in the annealing of indium tin oxide films", *J. Appl. Phys*51, pp 3890.

[48] B. D. Cullity, (1979), "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts pp 356.

[49] P.K. Ghosh, S. Das, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, (2005), "Effect of Fluorine Doping on Semiconductor to Metal-Like Transition and Optical Properties of Cadmium Oxide Thin Films Deposited by Sol-Gel Process" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 34, pp 173-179.

[50] S. Aksoy, Y.Caglar, S.Ilican, M.caglar, (2009), "Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol-gel method", *International of hydrogen Energy*34, pp 5191-5195.

[۵۱] دکتر هادی سوالونی، (۱۳۸۳) "مبانی علم سطح در نانوفناوری"، جلد دوم، انتشارات دانشگاه تهران.

[52] http://en.wikipedia.org/wiki/Beer-Lambert_law

[53] Antonino Gulino, Giuseppe Compagnini, and Alessandro A. Scalisi, (2003), "CdO thin films: a study of their electronic structure by electron spin resonance spectroscopy" **Chem. Mater** 15, pp 3332-3336.

[54] B. Saha, R. Thapa, K.K. Chattopadhyay, (2008), "Bandgap widening in highly conducting CdO thin film by Ti incorporation", **Solid State Communications** 145, pp 33-37.

[55] Ernesto G. Birgin, Ivan E. Chambouleyron, Jose Mario Martinez, Sergio D. Ventura, (2003), "Estimation of optical parameters of very thin films", **Applied Numerical Mathematics** 47, pp. 109-119.

[56] WWW.Puma's home page

[۵۷] جی-ام-زی، (۱۹۸۵) "فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا"، مترجم غلامحسین سدید عابدی، چاپ دوم، نشر آستان قدس رضوی، دانشگاه امام رضا(ع).

[58] G. Haacke, (1967), "New figure of merit for transparent conductors", **J. Appl. Phys** 47, pp 4086.

[59] X. Li, T. Gessert, C. Deltart, T. Barnes, H. Moutinho, D. Young, M. Young, J. Perkins and T. Coutts, (2001), "A Comparison of Composite Transparent Conducting Oxides Based on the Binary Compounds CdO and SnO₂", To be presented at the NCPV program Review meeting Lahewood, Colorado.

[60] Otried Madelung, "**Semiconductors Data Handbook**", Springer.

[61] Dewei Ma, Zhizhen Ye, Lei Wang, Jingyun Huang, Binghui Zhao, (2003), "Deposition and characteristics of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation", **Materials Letters**, pp 128-131.

[62] C. Sravani, K. T. R. Reddy, P. S. Reddy, P. Jayarama Reddy, (1994), "Characterization of sprayed CdO thin films", **Journal Of Materials Science Letters** 13, pp 1045-1047.

[63] B.G. Jeyaprakash, K. Kesavan, R. Ashok kumar², S. Mohan, A. Amalarani, (2010), "Analysis of Precursor Decomposition Temperature in the Formation of

- CdO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method”, **Journal of American Science** 6(2).
- [64] A. A. Dakhel and F. Z. Henari, (2003), “Optical characterization of thermally evaporated thin CdO films”, **Cryst. Res. Technol** 38, No.11, 979– 985.
- [65] C. Dant,us, G.G. Rusu, M. Dobromir, M. Rusu, (2008), “Preparation and characterization of CdO thin films obtained by thermal oxidation of evaporated Cd thin films”, **Applied Surface Science** 255 , pp 2665–2670.
- [66] R. S. Rusu, G. I. Rusua, (2005), “ON The Electrical And Optical Characteristics Of CdO Thin Films”, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials** Vol. 7, No. 2, pp 823 – 828.
- [67] Raid A. Ismail Bassam G. Rasheed, Evan T. Salm Mukram Al-Hadethy, (2007), “High transmittance–low resistivity cadmium oxide films grown by reactive pulsed laser deposition”, **J Mater Sci: Mater Electron** 18, 1027–1030.
- [68] R.K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P.K. Kahol, (2009), “Highly conducting and transparent Ti-doped CdO films by pulsed laser deposition”, **Applied Surface Science** 255, pp 6252–6255,
- [69] B. Saha, R. Thapa, K.K. Chattopadhyay, (2008), “Wide range tuning of electrical conductivity of RF sputtered CdO thin films through oxygen partial pressure variation”, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 92, pp 1077– 1080.
- [70] D.M.Carballeda-Galicia,R.Castanedo-Perez,O.Jimenez-,S.Jimenez-Sandoval,G.Torres-Delgado, C.I.Zuniga-Romero, (2000), “High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel, Method”,**Thin Solid Films** 371, pp 105-108.
- [71] P.K. Ghosh, S. Das and K.K. Chattopadhyay, (2005), “Temperature dependent structural and optical properties of nanocrystalline CdO thin films deposited by sol–gel process’, **Journal of Nanoparticle Research** 7, pp 219–225.
- [72] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Perez, S. Jime´nez-Sandoval, O. Jime´nez-Sandoval, C.I. Zu´niga-Romero, J. Ma´rquez Mari´n, O. Zelaya-Angel, (2005), “Dependence of electrical and optical properties of sol–gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature”, **Thin Solid Films** 493, pp 83 – 87,

- [73] Yasemin Caglar, Mujdat Caglar, Saliha Ilican¹, Aytunc Ates, **(2009)**, “Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared”, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 42, 065421 (8pp).
- [74] J. E. Medvedeva and A. J. Freeman, **(2004)**, “Combining high conductivity with complete optical transparency: A band-structure approach”, arxiv: Cond-mat/0405317v [cond-mat.mtrl-sci].
- [75] D.S. Dhawale, A.M. More, S.S. Latthe, K.Y. Rajpure, C.D. Lokhande, **(2008)**, “Room temperature synthesis and characterization of CdO nanowires by chemical bath deposition (CBD) method”, **Applied Surface Science** 254, pp 3269–3273.
- [76] R. Maity, K.K. Chattopadhyay, **(2006)**, “Synthesis and characterization of aluminum-doped CdO thin films by sol–gel process”, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 90, pp 597–606.
- [77] L.R. de León-Gutiérrez , J.J. Cayente-Romero , J.M. Peza-Tapia a, E. Barrera-Calva, J.C. Martínez-Flores, M. Ortega-López, **(2006)**, “Some physical properties of Sn-doped CdO thin films prepared by chemical bath deposition”, **Materials Letters** 60, pp 3866–3870.
- [78] Zhiyong Zhao, D.L. Morel, C.S. Ferekides, **(2002)**, “Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition”, **Thin Solid Films** 413, pp 203–211,
- [79] M.A. Flores, R.Castanedo, G.Torres, O.Zelaya, **(2009)**, “Optical, electrical and structural properties of indium-doped cadmium oxide films obtained by the sol–gel technique”, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 93, pp 28–32.
- [80] R. Ferro J.A. RodrõÁñez, **(1999)**, “Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis”, **Thin Solid Films** 347, pp 295-298.
- [81] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Perez, C.I. Zúñiga-Romero , O. ZelayaAngel, **(2007)**, “Optical and electrical characterization of fluorine doped cadmium oxide thin films prepared by the sol–gel method”, **Thin Solid Films** 515, pp 5381–5385.
- [82] P.K. Ghosh, R. Maity, K.K. Chattopadhyay **(2004)**, “Electrical and optical properties of highly conducting CdO:F thin film deposited by sol–gel dip coating technique”, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 81, pp 279–289.

- [83] R. L. Mishra, SHEO.K.Mishra, S. G. Prakash, **(2009)**, “Optical And Gas Sensing Characteristics Of Tin Oxide Nano-Crystalline Thin Film”, **Journal of Ovonic Research** Vol.5, No.4, pp 77–85.
- [84] Saliha Ilican, Yasemin Caglar, Mujdat Caglar, Mutlu Kundakci, Aytunc Ates, **(2008)**, “Photovoltaic solar cell properties of $Cd_xZn_{1-x}O$ films prepared by sol–gel method”, **International journal of hydrogen energy** xxx, pp 1 – 7.
- [85] Danick Briand, (2007), “Thermally Isolated Microelectronic Devices for Gas Sensing Applications”, Institut of Micro Technology, University of Neuchâtel, Switzerland.
- [86] Metin Kul, Muhsin Zor, Ahmet Senol Aybek, Sinan Irmak, Evren Turan, **(2007)**, “Electrical and optical properties of fluorine-doped CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis”, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 91, 882–887.
- [87] R.J. Deokate, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, V.S. Sawant, C.A. Pawar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpur, **(2008)**, “Spray deposition of highly transparent fluorine doped cadmium oxide thin films”, **Applied Surface Science** 254, pp 2187–2195
- [88] R. Ferro J.A. Rodríguez, **(2000)**, “Study of some optical properties of Cd:F Thin films”, **phy.stat.sol(b)** 220, pp 299.
- [89] E. Elangovan, K. Ramamurthi, **(2003)**, “Optoelectronic Properties Of Spray Deposited $SnO_2:F$ Thin Films For Window Materials In Solar Cells”, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol.5, No.1, pp. 45 - 54

Abstract

In the recent years cadmium oxide (CdO) thin films due to their high transparency in the visible region and high conductivity have been extensively studied. Because of these properties, it is very good candidate for optoelectronic devices such as gas sensors, solar cells and photodiodes. CdO is a n-type semiconductor with rock-salt crystal structure which has direct and indirect optical band gap of about 2.2-2.7 eV and 1.9 eV, respectively. CdO thin films have been grown using variety methods, such as chemical bath deposition, DC magnetron sputtering; spray pyrolysis and sol-gel.

In this thesis, pure and fluorine-doped CdO thin films were deposited on glass substrate, by sol-gel and spray pyrolysis techniques. The post-annealing treatments of the samples were performed in an electrical furnace under atmosphere ambient. For characterization of studied samples different measurements have been employed. X-ray diffractometry was used to identify the phases and the structure of each phase; transmittance measurements to determine the variation of the optical absorption coefficient versus wavelength, scanning electron microscopy to observe the surface topology and sample morphology and four point probe to determine the resistivity of the films.

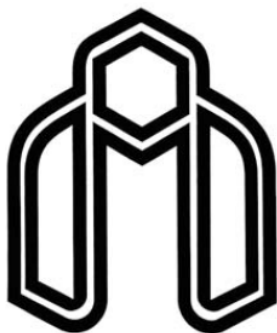
All films, which have been grown, were polycrystalline with cubic structure. We found that the films which were annealed in 350 °C, has maximum figure of merit. Thus, it can likely be the best annealing temperature to prepare high quality CdO thin films. Optical transmittance in visible region of this film was about 80%. Direct and indirect band gap values of the film were obtained 2.61 and 2.03 eV, respectively. The resistivity of the film was 0.52 Ω -cm. Although X-ray diffractometry showed that the sample was grown by spray pyrolysis has better structural quality, but the sample which was prepared by sol-gel method has higher optical transmittance.

Study on the effect of rotational speed on the optical properties of CdO thin films deposited by spin sol-gel route, was indicated by increasing of the speed from 2000 to 3000 rpm, the direct and indirect band gap increase from 2.53 and 1.43 eV to 2.64 and 1.61 eV, respectively.

Investigation of the effect of doping (up to 20 atomic percent) on optical properties of CdO films indicated the layer including of 15% fluorine content has a maximum figure of merit and optical transmittance in visible region of about 85%. The direct and indirect band gap values were calculated 2.64 and 1.98 eV, respectively. The

electrical resistivity of the film was $5.6 \times 10^{-3} \Omega - cm$. Scanning electron microscopy shown that by increasing of the fluorine concentration, the grain size of the film decreased.

Key words: Transparent conductive oxide, cadmium oxide, sol-gel, fluorine impurity



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Characterization of CdO thin films grown by sol-gel

Mahdieh Mosahebeh

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Advisor:

Dr. Bahram Bahramiyan

July 2010