





دانشکده: فیزیک

گروه: حالت جامد

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم

دانشجو: محمود زاهدی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

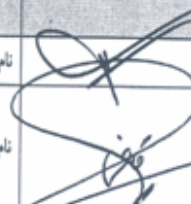
پایان نامه ارشد محمود زاهدی

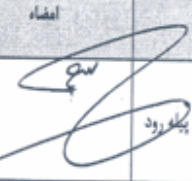
تحت عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک CdIn_2O_4

در تاریخ ۹۰/۶/۳۱ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با

درجه ^{بسیار} ~~مورد~~ پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور:	امضاء	اساتید راهنما:
	نام و نام خانوادگی: دکتر بهرام بهرامیان		نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدی فرد
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ابراهیم قاضی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور:
			نام و نام خانوادگی: دکتر سعید حسامی پیکر رود
	نام و نام خانوادگی: دکتر حسین توکلی عنبران		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد باقر رحمانی
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

به نام هستی بخش زیبا و زیبا بخش هستی

حمد خدائی را که اول همه آثار هستی اوست و قبل از او اولی نبوده، و آخر است بی آنکه پس از او آخری باشد.

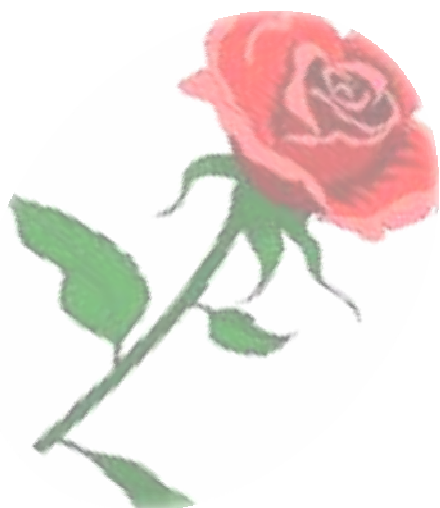
به نام خداوندی که پدر و مادر را منت و نعمت قرار داد و بر سر فرزندانشان ارزانی داشت،

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خود گذشتگی، به پاس عاطفه سرشار و کرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است، به پاس قلب های

بزرگشان که فریاد رس است و به پاس محبت های بی دریشان که هرگز فروکش نمی کند،

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم.

و تقدیم به همسر مهربانم که همواره حامی من بوده است و یاریگری صبور در کنارم.



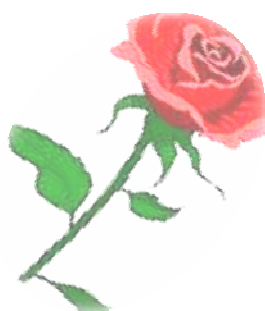
تقدیر و تشکر

نگارنده بر خود می‌داند از تلاش‌های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند اساتید گرامی جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و همچنین استاد مشاور جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان در راستای انجام این پایان نامه، تشکر و قدردانی نماید.

از همه اساتید بزرگواری که در این سالهای پر مشقت از محضرشان فیض برده و همچنین از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر رحمانی و دکتر حسامی که داوری این پایان نامه را تقبل نموده اند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

وقدردان همه دوستانی که مرا یاری نموده اند می‌باشم.

از درگاه خداوند منان برای همه این عزیزان عاقبت به خیری و عافیت، مسئلت دارم.



تعهد نامه

- اینجانب محمود زاهدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک-حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی و مشاوره دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم:
- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
 - مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
 - کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
 - حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
 - در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
 - در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق تجربی لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) بر روی زیرلایه های شیشه ای، به روش سل-ژل و با تکنیکهای غوطه وری و چرخشی و نیز با روش تجزیه گرمایی افشانه ای تهیه شده و همچنین نمونه های پودری به روش سل-ژل تهیه شدند. خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک و نمونه های پودری اکسید کادمیوم ایندیوم مورد بررسی قرار گرفت. برای آنالیز لایه ها و پودرهای به دست آمده از اندازه گیری پراش پرتو ایکس، بیناب نمایی نوری فرابنفش - مرئی و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان استفاده گردید.

لایه های نازک تهیه شده با تکنیکهای غوطه وری و چرخشی با تعداد دفعات متفاوت لایه نشانی تهیه و در دماهای مختلف 300°C تا 450°C به مدت یک ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. برای تهیه نمونه های پودری به روش سل-ژل نیز، عملیات بازپخت در دماهای 700°C تا 900°C برای مدت ۲ ساعت انجام پذیرفت. همچنین برای نمونه های رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای، اثر دمای بازپخت در دماهای متفاوت 350°C الی 450°C و اثر غلظت محلول مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از طیف پراش اشعه ایکس، برای همه نمونه ها تشکیل ساختار بلوری مکعبی با راستای ترجیحی (۳۱۱) نشان داده شد. همچنین طیف تراگسیل اپتیکی نمونه ها، به طور کل با افزایش دمای بازپخت، افزایش میزان عبور را نشان داد و با افزایش غلظت میزان عبور کاهش یافته است. همچنین عبور متوسط نمونه های خشک سازی شده توسط لامپ IR اندکی بیشتر از نمونه های خشک سازی شده با کوره الکتریکی بوده است. تصاویر ثبت شده از FESEM نشان داد که برای لایه های نازک رشد داده شده و نمونه های پودری، در دمای بهینه بلورینگی بهتر و نمونه یکنواخت تر می باشد.

کلید واژه ها: اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)، لایه نازک، پودر، سل-ژل، تجزیه گرمایی افشانه ای.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. محمود زاهدی، مرتضی ایزدی فرد، محمدابراهیم قاضی، بهرام بهرامیان "بررسی اثر دمای بازپخت برروی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم رشد داده شده به روش سل- ژل" نوزدهمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه گلستان(گرگان)، سال ۱۳۹۰

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: معرفی لایه نشانی به روش سل - ژل و کاربردهای آن
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۱-۲- مراحل تشکیل یک لایه نازک
۴	۱-۲-۱- رشد لایه به لایه
۴	۱-۲-۲- هسته بندی سه بعدی، تشکیل، رشد و به هم پیوستن جزیره ها
۴	۱-۲-۳- جذب سطحی تک لایه و بسته بندی بعدی روی این لایه
۵	۱-۳- روش های ساخت لایه های نازک
۷	۱-۴- مقدمه ای بر روش سل - ژل
۸	۱-۵- مفاهیم اساسی در روش سل - ژل
۱۱	۱-۵-۱- ژلاسیون
۱۴	۱-۵-۲- طول عمر سل
۱۴	۱-۵-۳- خشک سازی
۱۵	۱-۶- تکنیک های مختلف روش سل - ژل
۱۵	۱-۶-۱- تکنیک غوطه وری
۱۸	۱-۶-۲- تکنیک چرخشی
۲۰	۱-۶-۳- تکنیک اسپری
۲۱	۱-۶-۴- تکنیک روان شدگی (آبشاری)
۲۱	۱-۶-۵- لایه نشانی با کمک تکنیک موبینگ
۲۲	۱-۶-۶- تکنیک چاپی
۲۳	۱-۶-۷- تکنیک الکتروفورز
۲۴	۱-۶-۸- تکنیک ترموفورز
۲۴	۱-۷- کاربردهای روش سل - ژل
	فصل دوم: روشهای آنالیز و مشخصه یابی نمونه ها
۲۶	۲-۱- مقدمه
۲۶	۲-۲- مشخصه یابی ساختاری
۲۶	۲-۲-۱- طرح پراش اشعه ایکس (XRD)
۲۹	۲-۳- مشخصه یابی اپتیکی
۲۹	۲-۳-۱- مقدمه
۳۰	۲-۳-۲- روش توزین

- ۳۰-۳-۳-۲ روش های الکتریکی
- ۳۰-۴-۳-۲ روش های اپتیکی
- ۳۰-۱-۴-۳-۲ روش های مبتنی بر اندازه گیری ضریب جذب نور
- ۳۱-۲-۴-۳-۲ روش های تداخلی
- ۳۱-۳-۴-۳-۲ روش قطبش سنجی (بیضی سنجی)
- ۳۲-۵-۳-۲ اندازه گیری آهنگ رانشانی با استفاده از انتقال تکانه
- ۳۲-۶-۳-۲ روش های مخصوص دیده بانی ضخامت
- ۳۲-۷-۳-۲ پدیده های بنیادی دانش نور
- ۳۷-۱-۷-۳-۲ دامنه های امواج بازتابش و تراگیل
- ۴۰-۸-۳-۲ ضرایب عبور و بازتاب یک تیغه در هوا
- ۴۲-۹-۳-۲ تعیین ضرایب عبور و بازتاب سیستم لایه نازک - تیغه
- ۴۲-۱۰-۳-۲ روش های تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک با استفاده از اندازه گیری های تراگیل
- ۴۳-۱-۱۰-۳-۲ استفاده از دو اندازه گیری مستقل
- ۴۴-۲-۱۰-۳-۲ برازش روابط پراکندگی
- ۴۹-۳-۱۰-۳-۲ استفاده از اندازه گیری های مجازی
- ۵۱-۱۱-۳-۲ تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک با استفاده از روش پوش منحنی (سوان پول)
- ۶۰-۱۲-۳-۲ روش بهینه سازی چامبولیرون
- ۶۱-۴-۲ مورفولوژی
- ۶۱-۱-۴-۲ میکروسکوپ های الکترونی
- ۶۱-۱-۴-۲ میکروسکوپ های الکترونی عبوری
- ۶۲-۲-۱-۴-۲ میکروسکوپ های الکترونی روبشی
- ۶۵-۳-۱-۴-۲ ویژگی های میکروسکوپ های الکترونی TEM و SEM

فصل سوم: بررسی خواص اکسید کادمیوم ایندیوم

- ۶۷-۱-۳ مقدمه
- ۶۸-۲-۳ آشنایی با پیش ماده های اصلی CdIn_2O_4
- ۶۸-۱-۲-۳ کادمیوم و اکسید کادمیوم
- ۶۸-۲-۲-۳ ایندیوم و اکسید ایندیوم
- ۶۹-۳-۳ کاربردهای اکسید کادمیوم ایندیوم
- ۶۹-۱-۳-۳ سلول های خورشیدی
- ۷۱-۲-۳-۳ پنجره های اپتیکی
- ۷۱-۳-۳-۳ حسگرهای گازی

۷۲	۴-۳- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی اکسید کادمیوم ایندیوم
۷۲	۴-۳-۱- بررسی طیف های XRD در نمونه های CdIn_2O_4
۸۰	۴-۳-۲- بررسی تصاویر SEM در لایه های CdIn_2O_4
۸۴	۴-۳-۳- بررسی خواص اپتیکی لایه های CdIn_2O_4
	فصل چهارم: بررسی خواص فیزیکی نمونه های سنتز شده اکسید کادمیوم ایندیوم
۹۰	۴-۱- مقدمه
۹۰	۴-۲- رشد لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)
۹۰	۴-۲-۱- نقش زیرلایه در تهیه لایه های نازک و نحوه آماده سازی آن
۹۲	۴-۲-۲- نحوه محلول سازی و تهیه سل اولیه
۹۳	۴-۲-۳- روش تهیه لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)
۹۴	۴-۳- مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش چرخشی
۹۴	۴-۳-۱- بررسی خواص ساختاری
۹۶	۴-۳-۲- مورفولوژی نمونه ها
۹۸	۴-۳-۳- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها
	۴-۴- مطالعه خواص فیزیکی اثر بازپخت در دماهای متفاوت لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش چرخشی
۱۰۳	۴-۴-۱- بررسی خواص ساختاری لایه ها
۱۰۳	۴-۴-۲- بررسی مورفولوژی نمونه ها
۱۰۶	۴-۴-۳- بررسی خواص اپتیکی
۱۰۸	۴-۵- مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش غوطه وری
۱۱۲	۴-۵-۱- بررسی خواص ساختاری لایه ها
۱۱۲	۴-۵-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها
۱۱۴	۴-۶- مطالعه خواص فیزیکی اثر بازپخت در دماهای متفاوت لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش غوطه وری
۱۱۷	۴-۶-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه ها
۱۱۷	۴-۶-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها
۱۱۹	۴-۷- بررسی اثر فرآیند خشک سازی بر کیفیت اپتیکی و مورفولوژی نمونه ها
۱۲۲	۴-۸- چگونگی تهیه پودرهای اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)
۱۲۵	۴-۸-۱- بررسی خواص ساختاری پودرهای اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)
۱۲۶	۴-۸-۲- بررسی مورفولوژی پودرهای تهیه شده به روش سل - ژل
۱۲۷	۴-۹- تهیه لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) به روش تجزیه گرمای افشانه ای

۱۳۰	۴-۹-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه ها با استفاده از تصاویر FESEM
۱۳۲	۴-۹-۱-۱- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها
۱۳۴	۴-۹-۲- بررسی اثر تغییر غلظت بر خواص لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم
۱۳۶	۴-۹-۲-۱- مورفولوژی سطح لایه ها
۱۳۷	۴-۹-۲-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها
۱۴۱	۴-۱۰- نتیجه گیری
۱۴۵	مراجع

فهرست شکل ها

صفحه	فهرست عنوان
۳	شکل (۱-۱) - موقعیت های مختلف اتمها بر روی سطح
۳	شکل (۲-۱) - تغییرات انرژی برهمکنشی اتمها در سطح
۴	شکل (۳-۱) - رشد لایه به لایه
۴	شکل (۴-۱) - رشد جزیره ای
۴	شکل (۵-۱) - جذب سطحی تک لایه و هسته بندی بعدی روی این لایه
۶	شکل (۱-۵-۱) - تقسیم بندی روش های لایه نشانی براساس ضخامت
۹	شکل (۶-۱) - (الف) ژل کلئیدی، (ب) ژل پلیمری
۱۱	شکل (۷-۱) - طرح شماتیک فرایند سل-ژل
۱۲	شکل (۸-۱) - واکنش هیدرولیز
۱۳	شکل (۹-۱) - واکنش چگالش
۱۶	شکل (۱۰-۱) - نمایی کلی از مراحل مختلف تکنیک غوطه وری
۱۷	شکل (۱۱-۱) - حالت پایدار مراحل رسوب گذاری
۱۸	شکل (۱۲-۱) - نمایی از روش غوطه وری زاویه ای
۲۰	شکل (۱۳-۱) - مراحل مختلف تکنیک چرخشی
۲۰	شکل (۱۴-۱) - نمایی از لایه نشانی با کمک اسپری
۲۱	شکل (۱۵-۱) - نمایی از لایه نشانی به کمک تکنیک روان شدگی (آبشاری)
۲۲	شکل (۱۶-۱) - نمایی از لایه نشانی به کمک تکنیک موینگی
۲۳	شکل (۱۷-۱) - نمایی از لایه نشانی به کمک تکنیک چاپی
۲۳	شکل (۱۸-۱) - طرح شماتیکی از سیستم لایه نشانی به روش الکتروفورز
۲۷	شکل (۱-۲) - نمای شماتیک از طرح پراش
۲۸	شکل (۲-۲) - عکسی از دستگاه پراش پرتو X مدل B8-advance Bruker axis
۳۲	شکل (۳-۲) - نمایی از روش کار دستگاه مربوط به آنالیز بیضی سنجی
۳۵	شکل (۴-۲) - رابطه بین میدان های تابش و عبوری برای یک قطبگیر خطی
۳۶	شکل (۵-۲) - بردارهای موج برای نور تابشی بر مرز جدایی دو محیط نوری متفاوت
۳۶	شکل (۶-۲) - دستگاه مختصات برای تحلیل بازتابش و شکست در یک مرز تخت
۳۸	شکل (۷-۲الف) - بردارهای موج و میدان های مربوطه برای قطبش TE
۳۸	شکل (۷-۲ب) - بردارهای موج و میدان های مربوطه برای قطبش TM
۴۰	شکل (۸-۲) - پرتو های عبوری و بازتابی از یک تیغه قرار گرفته در هوا
۴۲	شکل (۹-۲) - پرتو های عبوری و بازتابی از سیستم لایه - زیرلایه
۵۲	شکل (۱۰-۲) - سیستم یک فیلم نازک جاذب روی یک زیر لایه شفاف متناهی ضخیم

- ۵۴ شکل (۱۱-۲) - نمایی از طیف عبور یاز فیلم و زیر لایه
- ۶۴ شکل (۱۲-۲) - (الف) نمایی از میکروسکوپ FESEM موجود در دانشکده فنی دانشگاه تهران
(ب) نمایی از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا محل نمونه
- ۶۵ شکل (۱۳-۲) - شماتیک کار میکروسکوپ الکترونی SEM
- ۶۵ شکل (۱۳-۲) - شماتیک کار میکروسکوپ الکترونی TEM
- ۶۷ شکل (۱-۳) - نمای شماتیک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)
شکل (۲-۳) - طرح پراش پرتو X برای نمونه های (CdIn_2O_4) (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت شده
- ۷۳
- شکل (۳-۳) - طرح پراش پرتو X لایه های نازک (CdIn_2O_4) بازپخت شده در دمای 400°C برای مدت ۶۰ دقیقه
- ۷۴
- شکل (۴-۳) - طیف پراش پرتو X نمونه های $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ با مقادیر x متفاوت
- ۷۵ شکل (۵-۳) - طیف پراش پرتو X نمونه های CdIn_2O_4 با $x=0/1$ بازپخت شده در دماها و زمانهای مختلف
- ۷۶
- شکل (۶-۳) - طیف پراش پرتو X نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده (الف) با دمای زیرلایه 250°C (ب) با دمای زیرلایه 160°C
- ۷۷
- شکل (۷-۳) - طرح پراش اشعه X از پودر (CdIn_2O_4) بازپخت شده در دمای های متفاوت
- ۷۹ شکل (۸-۳) - طیف XRD ترکیب اکسید کادمیوم با اکسید ایندیوم پس از بازپخت در دماهای متفاوت به مدت ۲ ساعت
- ۸۰
- شکل (۹-۳) - تصاویر SEM سطح نمونه های بازپخت شده در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد
- ۸۱
- شکل (۱۰-۳) - تصاویر SEM پودر CdO آمیخته با پودر In_2O_3 (الف) قبل از خشک سازی و بعد از خشک سازی در دماهای (ب) 650°C و (ج) 750°C و (د) 850°C
- ۸۲
- شکل (۱۱-۳) - (الف) - تصاویر SEM نمونه های بدون بازپخت با فاصله نازل تا زیرلایه (الف) ۲۶ cm (ب) ۲۸cm (ج) ۳۰cm (د) ۳۲cm
- ۸۳
- شکل (۱۱-۳) - (ب) - تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده با فاصله نازل تا زیرلایه (الف) ۲۶ cm (ب) ۲۸cm (ج) ۳۰cm (د) ۳۲cm
- ۸۳
- شکل (۱۲-۳) - طیف تراگیسل نمونه های $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ با مقادیر x متفاوت (در شکل ضمیمه میانگین عبور در ناحیه نور مرئی و مادون قرمز نشان داده شده است)
- ۸۴
- شکل (۱۳-۳) - طیف تراگیسل اپتیکی نمونه های اکسید کادمیوم ایندیوم بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۱۵ دقیقه
- ۸۵
- شکل (۱۴-۳) - طیف تراگیسل اپتیکی نمونه های اکسید کادمیوم ایندیوم بازپخت شده در دمای 300°C به مدت ۱۵ دقیقه
- ۸۶

- شکل (۳-۱۵) - طیف عبور نمونه های اکسید کادمیوم ایندیوم بدون بازپخت (NA) و بازپخت شده در خلاء (VA) ۸۷
- شکل (۳-۱۶) - منحنی های میزان عبور بر حسب طول موج نمونه های تهیه شده با فاصله های متفاوت نازل تا زیرلایه ۸۸
- شکل (۴-۱) - طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های 3S400، 5S400 و 7S400 ۹۴
- شکل (۴-۲) - نمودار ویلیامسون - هال برای نمونه های (الف) 3S400، (ب) 5S400 و (ج) 7S400 ۹۵
- شکل (۴-۳) - تصاویر FESEM نمونه ها ۹۷
- شکل (۴-۴) - طیف تراگیسیل اپتیکی نمونه ها در بازه طول موجی ۳۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر ۹۸
- شکل (۴-۵) - ضریب جذب برای نمونه ها ۹۹
- شکل (۴-۶) - تغییرات گاف نواری بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های 3S400، 5S400 و 7S400 ۱۰۱
- شکل (۴-۷) - نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های 3S40 ۱۰۱
- شکل (۴-۸) - نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج مربوط به نمونه های 3S400 ۱۰۲
- شکل (۴-۹) - طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت شده ۱۰۴
- شکل (۴-۱۰) - تصاویر FESEM نمونه های بازپخت نشده (unannealed) و بازپخت شده در دماهای متفاوت ۱۰۷
- شکل (۴-۱۱) - طیف تراگیسیل اپتیکی نمونه های بازپخت شده ۱۰۸
- شکل (۴-۱۲) - نمودار ضریب جذب نمونه های بازپخت شده ۱۰۹
- شکل (۴-۱۳) - تغییرات و مقادیر گاف نواری بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های بازپخت شده ۱۱۰
- شکل (۴-۱۴) - تغییرات ضریب شکست برای نمونه های 5S300، 5S350، 5S400 و 5S450 ۱۱۱
- شکل (۴-۱۵) - میزان تغییرات ضریب خاموشی برای نمونه های 5S300، 5S350، 5S400 و 5S450 ۱۱۱
- شکل (۴-۱۶) - طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های 3D400، 5D400 و 7D400 ۱۱۳
- شکل (۴-۱۷) - طیف های تراگیسیل اپتیکی نمونه های 3D400، 5D400 و 7D400 ۱۱۴
- شکل (۴-۱۸) - ضریب جذب لایه های انباشت شده به روش غوطه وری با تعداد دفعات متفاوت ۱۱۵
- شکل (۴-۱۹) - ضریب خاموشی لایه های انباشت شده به روش غوطه وری با تعداد دفعات متفاوت ۱۱۶
- شکل (۴-۲۰) - مقادیر گاف نواری لایه های انباشت شده به روش غوطه وری با تعداد دفعات متفاوت ۱۱۷
- شکل (۴-۲۱) - طیف پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد ۱۱۸

- ۱۱۹ شکل (۴-۲۲)- طیف های تراگسیل اپتیکی نمونه های 5D450 و 5D400، 5D350، 5D300
 شکل (۴-۲۳-الف)- ضریب جذب بر حسب طول موج نمونه های 5D400، 5D350، 5D300 و 5D450
- ۱۲۰
- ۱۲۱ شکل (۴-۲۳-ب)- $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی نمونه های 5D450 و 5D400، 5D350، 5D300
 شکل (۴-۲۴)- منحنی ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های 5D350، 5D300 و 5D400
- ۱۲۲
- ۱۲۳ شکل (۴-۲۵)- طیف تراگسیل عبوری مربوط به دو نمونه خشک سازی شده به روش لامپ IR و کوره
- ۱۲۴ شکل (۴-۲۶)- مقادیر گاف نواری نمونه های خشک سازی شده به روش لامپ IR و کوره
 شکل (۴-۲۷)- تصاویر FESEM مربوط به نمونه های خشک سازی شده به روش لامپ IR و کوره
- ۱۲۵
- ۱۲۶ شکل (۴-۲۹)- طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های پودری بازپخت شده در دماهای 700°C و 800°C (ج) و 900°C (د)
- ۱۲۷ شکل (۴-۳۰)- تصاویر FESEM نمونه های پودری بازپخت شده در دماهای 700°C و 800°C (ج) و 900°C (د)
- ۱۲۹
- ۱۳۱ شکل (۴-۳۱)- تصاویر FESEM نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت
 شکل (۴-۳۲)- طیف تراگسیل نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت
- ۱۳۲
- ۱۳۳ شکل (۴-۳۳)- ضریب جذب نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت
- ۱۳۴ شکل (۴-۳۴)- منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی و مقادیر گاف نواری نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت
- ۱۳۵ شکل (۴-۳۵)- تصاویر FESEM نمونه های بازپخت شده با غلظت های مختلف
- ۱۳۶ شکل (۴-۳۶)- طیف تراگسیل نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای با غلظت های متفاوت پس از بازپخت
- ۱۳۸ شکل (۴-۳۷)- ضریب جذب نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای با غلظت های $r=0/0.50$ ، $r=0/0.25$ ، $r=0/0.125$
- ۱۳۹ شکل (۴-۳۷)- میزان تغییرات گاف نواری در نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای با غلظت های $r=0/0.50$ ، $r=0/0.25$ ، $r=0/0.125$
- ۱۴۰

فهرست جداول

صفحه	فهرست عنوان
۹۶	جدول (۱-۴) - اندازه بلورکها و کرنش در نمونه ها که با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال محاسبه شده است.
۹۶	جدول (۲-۴) - ثابت شبکه نمونه ها با استفاده از روابط (۱-۲) و (۲-۲-الف) محاسبه شده است.
۹۹	جدول (۳-۴) - مقدار ضخامت t برای نمونه ها
۱۰۵	جدول (۴-۴) - اندازه بلورکها و کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال برای نمونه های بازپخت شده
۱۱۳	جدول (۵-۴) - اندازه بلورکها با استفاده از رابطه دبای شرر برای قله ناشی از پراش صفحات (۳۱۱) برای نمونه ها
۱۱۹	جدول (۶-۴) - اندازه متوسط بلورکها و میزان کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال برای نمونه های بازپخت شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد
۱۳۳	جدول (۷-۴) - میزان ضخامت نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت
۱۳۵	جدول (۸-۴) - مقادیر استات کادمیوم و استات ایندیوم با غلظت های متفاوت در محلول $CdIn_2O_4$
۱۳۹	جدول (۹-۴) - ضخامت نمونه های بازپخت شده با غلظت های متفاوت

فصل اول

معرفی لایه نشانی به روش سل-ژل و کاربردهای آن

۱-۱- مقدمه

به پوششی از یک ماده که بر روی یک زیر لایه سبب ایجاد خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی جدیدی می گردد، لایه گفته می شود. این خصوصیات به ماده حجمی تشکیل دهنده لایه و زیر لایه مربوط نمی شود [۱]. اگر لایه نازکی از یک ماده را در نظر بگیریم، با وضعی مواجه هستیم که در آن دو سطح آنقدر به هم نزدیکند که این می تواند تأثیر به سزایی روی خواص فیزیکی ماده داشته باشد که آنرا کاملاً از حالت کپه ای این ماده متمایز کند، لایه هارامی توان بر اساس ویژگی های فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی خود دسته بندی کرد، به عنوان مثال براساس میزان رسانندگی، لایه های نازک را می توان به سه دسته عمده تقسیم کرد [۱]، لایه های رسانا، لایه های نیمرسانا و لایه های عایق. از ابتدای این قرن ویژگی های الکتریکی لایه های نازک، از اندازه گیری رسانایی گرفته تا مطالعه ابررسانایی و همچنین گسیل الکترون از آنها مورد بررسی قرار گرفته است [۱]، این پژوهش ها در سالهای اخیر پیشرفت سریعی داشته اند.

همچنین بر اساس ضخامت، می توان لایه هارا به سه گروه تقسیم نمود [۱]:

الف) لایه های ضخیم که ضخامتی در حدود میلیمتر دارند.

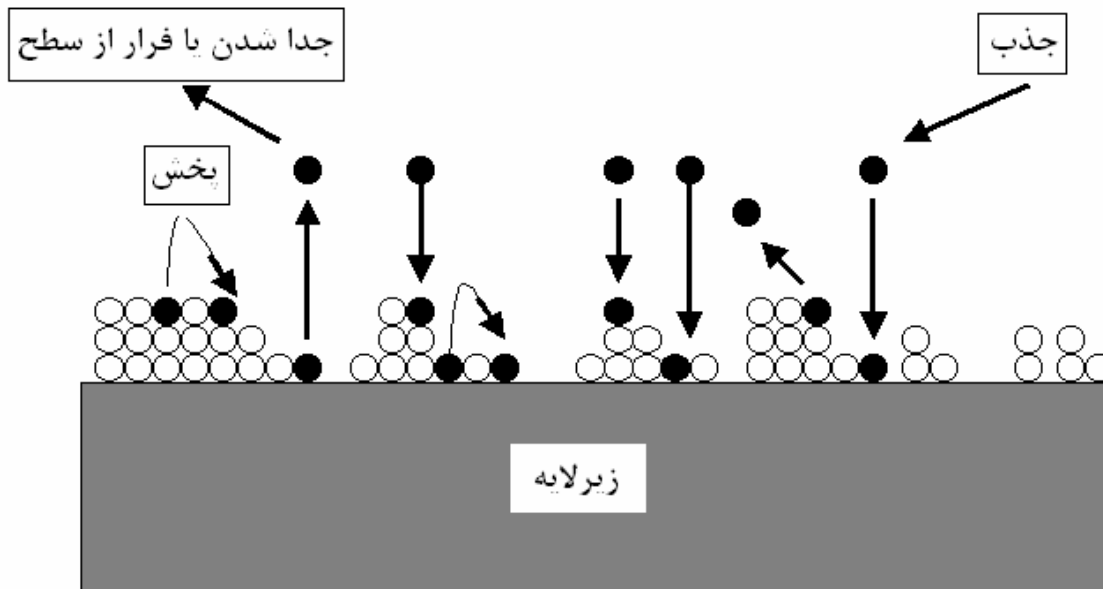
ب) لایه های نازک که ضخامتی در حدود میکرون دارند.

ج) لایه های خیلی نازک که ضخامت آنها در حدود هزارم میکرون است.

۱-۲- مراحل تشکیل یک لایه نازک

به منظور تشکیل یک لایه نازک در ابتدا باید اتم ها و یا مولکولهای ماده مورد نظر به طریقی از چشمه به زیر لایه منتقل شوند. همانطور که در شکل (۱-۱) بطور شماتیک نشان داده شده است. این اتم ها ممکن است روی زیر لایه در موقعیت های مختلفی قرار گیرند این اتم ها می توانند توسط سطح جذب شوند، در این حالت، ابتدا اتم ها مدتی بر روی سطح حرکت می کنند تا انرژی خود را به سطح داده و نهایتاً در مکانی متوقف شوند. همچنین می توانند پس از برخورد با سطح از روی سطح جدا

شوند. اتم هایی که روی سطح مستقر شده اند با یکدیگر تشکیل خوشه های بزرگتری را می دهند که البته این خوشه ها با بزرگتر شدن می توانند منجر به تشکیل هسته های پایداری شوند. در مرحله بعد هسته ها رشد کرده و جزایر را تشکیل می دهند [۱].

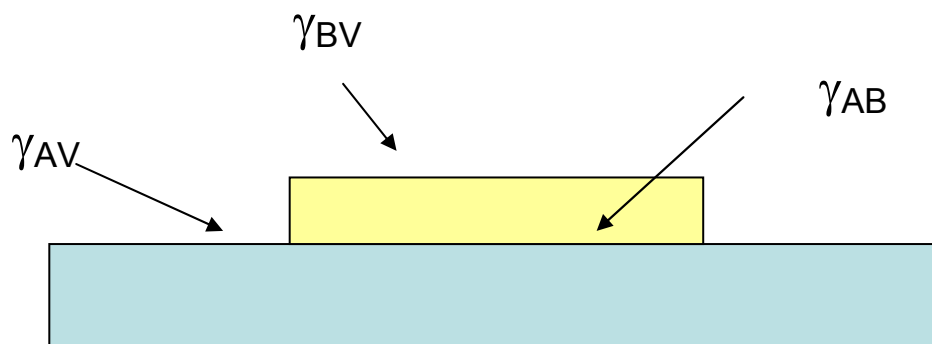


شکل (۱-۱) - موقعیت های مختلف اتمها بر روی سطح.

به طور کلی تغییرات انرژی برهمکنشی اتم ها در سطح را به صورت زیر می توان نشان داد [۱]:

$$\Delta G_{\text{interface}} \propto \gamma_{BV} - \gamma_{AV} + \gamma_{AB} \quad (1-1)$$

که در آن γ_{AV} کشش سطحی زیرلایه، γ_{AB} کشش سطحی لایه و زیرلایه و γ_{BV} کشش سطحی لایه می باشد.



شکل (۲-۱) - تغییرات انرژی برهمکنشی اتم هادر سطح.

عمدتاً سازوکارهای مختلف چگالش لایه نازک بستگی به شدت برهمکنش بین اتم های لایه های در حال رشد و بین اتم های لایه و زیرلایه دارد.

۱-۲-۱- رشد لایه به لایه

در این حالت برهمکنش بین اتم های زیرلایه و اتم های لایه بسیار قوی تر از اتم های لایه می باشد [۲]، یعنی:

$$\gamma_{AV} \gg \gamma_{BV} + \gamma_{AB} \quad (۲-۱)$$

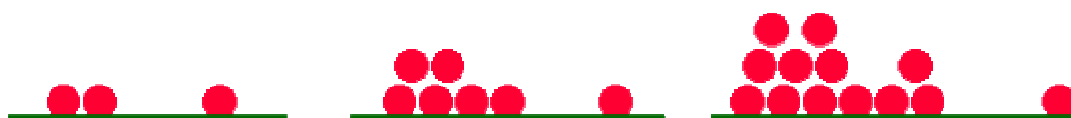


شکل (۱-۳)- رشد لایه به لایه.

۱-۲-۲- هسته بندی سه بعدی، تشکیل، رشد و به هم پیوستن جزیره ها

اگر انرژی برهم کنش بین اتم های لایه بزرگتر از انرژی بر هم کنش بین اتم های زیرلایه و لایه باشد رشد جزیره ای شکل می گیرد [۲]، یعنی:

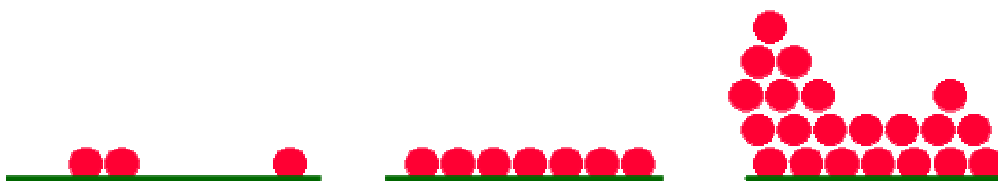
$$\gamma_{AV} < \gamma_{BV} + \gamma_{AB} \quad (۳-۱)$$



شکل (۱-۴)- رشد جزیره ای.

۱-۲-۳- جذب سطحی تک لایه و هسته بندی بعدی روی این لایه

دراین مدل ابتدا یک یا چند تک لایه تکمیل شده و سپس نوع رشد تغییر می کند و جزایر بر روی تک لایه های قبلی شروع به رشد می کنند [۲].



شکل (۱-۵)- جذب سطحی تک لایه و هسته بندی بعدی روی این لایه

رشد یک لایه را می توان به سه مرحله مشخص تقسیم کرد [۱]. این مراحل عبارتند از:

الف) هسته بندی، که در طی آن هسته های کوچک تشکیل می شوند و به طور تصادفی بر روی سطح زیر لایه توزیع می شوند.

ب) رشد هسته ها و تشکیل جزیره های بزرگتر که اغلب شکل خرده بلورکها را دارند.

ج) به هم پیوستن جزیره ها و تشکیل شبکه ای کم و بیش متصل که دارای کانالهای خالی است.

فرایند هسته بندی و رشد و به هم پیوستن جزیره های مجزا، اهمیت بنیادی در تشکیل ساختار

یک لایه یعنی اندازه بلورکها، جهت آنها و غیره دارند.

۱-۳- روش های ساخت لایه های نازک

تکنیکهای متعددی جهت رشد لایه های نازک وجود دارد. در هر روش ریزساختارها و خواص و حتی ناخالصیهای متفاوتی را خواهیم داشت که همین مطلب خواص متفاوتی را برای لایه مورد نظر ایجاد می کند. با توجه به تکنیک لایه نشانی، نوع زیر لایه می تواند تأثیر بسیار مهمی در خواص لایه های انباشته شده داشته باشد.

در یک نوع دسته بندی ، روشهای انباشت را می توان به سه دسته کلی تقسیم کرد [۳]:

الف) روشهای فیزیکی:

- لایه نشانی فیزیکی بخار (PVD)^۱

- روش لایه نشانی به کمک باریکه یونی^۲

- روآراستی با پرتو مولکولی (MBE)^۳

- لایه نشانی توسط پالس لیزر (PLD)^۴

^۱ Physical Vapor Deposition

^۲ Ion Assisted Beam Deposition

^۳ Molecular Beam epitaxy

^۴ Pulsed Laser Deposition

ب) روشهای شیمیایی:

- روش لایه نشانی شیمیایی بخار (CVD)^۱

- روش لایه نشانی شیمیایی بخار به کمک پلاسما

- روش لایه نشانی شانی حمام شیمیایی (CBD)^۲

- روش لایه نشانی اکسید فلزی (MOD)^۳

- روش الکترولیز

- تبخیر فلزات در حضور اکسیژن

ج) روش شیمیایی - فیزیکی:

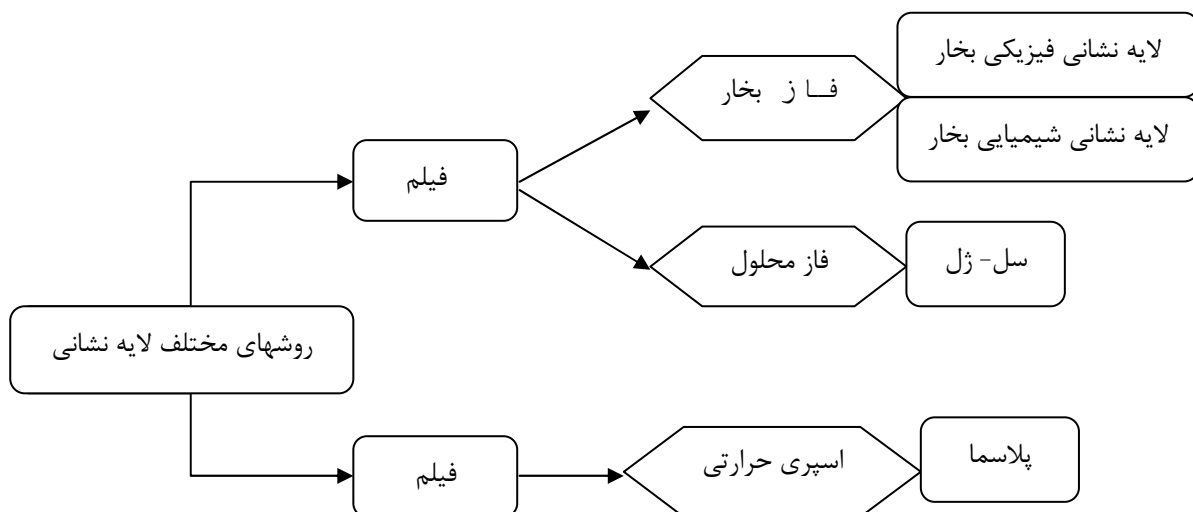
- روش سل - ژل^۴

- تجزیه گرمایی افشانه ای^۵

درمراجع [۴] و [۵] هر یک از این روشها به طور مبسوط تشریح شده اند.

در دسته بندی دیگری می توان روشهای مختلف لایه نشانی را بر اساس ضخامت لایه های تولید

شده تقسیم بندی کرد:



شکل (۱-۵-۱) - تقسیم بندی روش های لایه نشانی براساس ضخامت

^۱Chemical Vapor Deposition

^۲Chemical Bath Deposition

^۳Metal Oxide Deposition

^۴Sol-Gel

^۵Spray pyrolysis

در این میان به بررسی روش سل-ژل می پردازیم.

۱-۴- مقدمه ای بر روش سل-ژل

اولین گزارش از فرایند سل-ژل در سال ۱۸۴۶ از هیدرولیز و چگالش اکسید سیلیکا بود [۶]. پس از آن در سال ۱۹۳۹ لایه های SiO_2 تهیه و در سال ۱۹۵۳ جهت استفاده در شیشه های اتومبیل به تولید رسیدند. پوشش های غیر انعکاسی نیز در سال ۱۹۶۴ ساخته شدند. اولین تلاش سودمند جهت تشکیل لایه های منظم و یکپارچه و ثابت سازی آنها با کمک روش سل-ژل در سال ۱۹۸۴ توسط دیوید لوی^۱ و دیوید آونیر^۲ انجام پذیرفت [۷]. این مسئله مقدمه ای برای مطالعات وسیع تر، جهت دستیابی به یک مکانیزم پیشرفته در تولید مواد مرکب و گسترش کاربردهای آن در بسیاری از زمینه ها را فراهم کرد. از دهه ۸۰ تا به حال پیشرفت های قابل توجهی در زمینه سل-ژل و تولید پوشش های سرامیکی صورت گرفته است. سل-ژل یک تکنیک چند کاربردی فوق العاده برای ساختن مواد است. در این روش رفتارهای شیمیایی و فیزیکی مواد مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. این تکنیک به دانشمندان اجازه می دهد که موقعیت و ساختار مواد را در مقیاس نانومتری تغییر داده و خواص فیزیکی مواد را کنترل کنند. در مجموع به کمک این فرایند می توان پیش ماده های^۳ سل-ژل را به فرم های مختلفی مثل پودرهای کروی، لایه های نازک، فیبرهای سرامیکی، پوسته های غیر آلی متخلخل، سرامیک ها^۴ و شیشه های یکپارچه تغییر داد.

از جمله علل مورد توجه قرار گرفتن روش سل-ژل می توان به موارد زیر اشاره کرد [۸]:

- ۱- این روش بطور قابل توجهی نیاز به دستگاه ها و تجهیزات کمتر و بالقوه کم خرج تر دارد و یک روش بسیار ساده است.

¹David levy

²David avnir

³Precursor

⁴Monolithic

۲- انواع ترکیبات را می توان با خلوص بسیار بالا لایه نشانی کرد. احتمال اینکه ناخالصی نیز روی زیرلایه بنشیند بسیار کم است ، چون طی واکنشهای شیمیایی با هم ترکیب می شوند و احتمال اینکه وارد واکنش شوند بسیار پایین است.

۳- توانایی کنترل دقیق و اساسی ریز ساختارهای لایه های انباشت شده مانند اندازه و حجم ، مساحت بیرونی و وجود دارد.

۴- اشکال مختلط و سطوح بزرگ را می توان با این روش لایه نشانی کرد و نیازی به دما های بسیار بالا نمی باشد.

۵- لایه هایی با یکنواختی قابل توجه را با این روش می توان بدست آورد.

معایب روش سل- ژل نیز عبارتند از:

۱- دورریز این روش زیاد است.

۲- هزینه مواد خام مورد استفاده و همچنین زمانهای انجام فرایند بالا است.

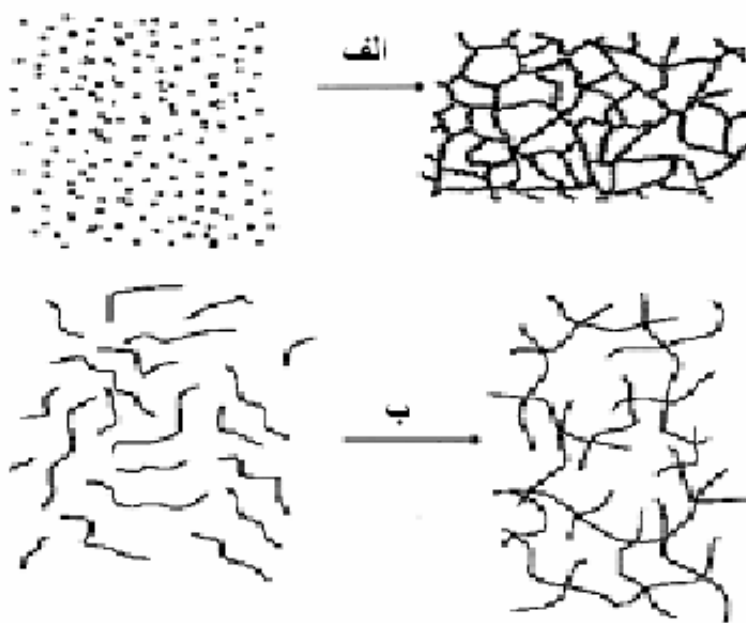
۳- منافذ بسیار ریزی بر روی لایه تشکیل شده باقی می ماند.

۴- انقباض بیشتری در طول فرایند وجود دارد.

۱-۵- مفاهیم اساسی در روش سل-ژل

در شیمی سل-ژل، پیش ماده های مولکولی به ذراتی با ابعاد نانو متری تبدیل می شوند. این فرم سوسپانسیون کلوئیدی یا سل، منجر به تشکیل شبکه های ژل می شود. ژل به کمک تکنیک های متنوع خشک سازی، تبدیل به مواد مختلفی با خواص متفاوت می شود. پیش ماده، ماده ابتدایی برای تهیه سل است که معمولاً به صورت نمک های غیر آلی فلزی یا ترکیبات آلی فلزی؛ مانند آلکوکساید های^۱ فلزی می باشد. با تغییر فاز محلول اولیه، سل تهیه می شود.

¹Alkoxide



شکل (۶-۱) - (الف) ژل کلئیدی، (ب) ژل پلیمری [۹].

در حقیقت سل ها ذرات کلئیدی ریزی (در ابعاد نانو متری) می باشند که در داخل سیال معلق بوده و دارای حرکت براونی^۱ می باشند. ژل فرم نیمه جامدی است که از تغلیظ و هیدرولیز ذرات کلئیدی سل حاصل می شود. یک ساختار معمولی ژل، به طور مشخص یکنواخت و متخلخل است. بنابراین دارای مساحت سطحی بزرگی می باشد [۹].

تغییر فاز صورت گرفته برای تبدیل محلول اولیه به سل و سپس به ژل، بیشتر به صورت تغییرات فیزیکی مانند افزایش ابعاد ذرات می باشد. به طور کلی سل ها دارای دو فرم کلئیدی و ماکرومولکولی (پلیمری) می باشند. سل های کلئیدی شامل ذرات معلق کلئیدی در سیستم های آبی هستند که در نتیجه رشد خطی ذرات حاصل می شوند. در سل های پلیمری، تشکیل دهنده ها غالباً شاخه های معلق پلیمری در سیستم های آبی می باشند. هنگامی که ژلاسیون رخ می دهد، این ذرات به شکل پلیمرهای خطی رشد می کنند. این سل ها از اثر واکنش الکوکساید ها با آب به وجود می آیند.

برای تبدیل سل به ژل معمولاً دو حالت وجود دارد که عبارتند از [۹]:

^۱ Brownian

۱- حالت حجمی: در این حالت، رفتار لازم برای تغییر فاز از سل به ژل، هفته ها و شاید ماه ها طول می کشد.

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

زمانی که ژل در فاز مایع است آن را هیدروژل می نامند. پس از عملیات خشک سازی در شرایط متفاوت، ساختارهای متنوعی ایجاد می شوند که عبارتند از [۱۰]:

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

زیروژل^۲: این نام از واژه یونانی Xeros به معنای خشک و بی آب گرفته شده است. اگر ژل ها به آرامی در یک فرایند تبخیرسیال قرار بگیرند، ساختار شبکه ای ژل ها فرو پاشیده و سبب تولید ماده ای با چگالی بالا و غیر متخلخل می شود. این خشک سازی تدریجی مانع از ترک خوردگی های شبکه جامد می شود.

فیبر^۳: ژل های فشرده شده ای که از محلول سل به دست می آیند را فیبر می نامند. فیبرها به آسانی می توانند به زیروژل ها تبدیل شوند که با کلوخه سازی^۴ بیشتر آن ها می توان شیشه های پیوسته و فیبرهای سرامیکی را تولید کرد.

مونولیت ها^۵: ژل های توده ای با ابعادی بزرگ تر از یک میلی متر هستند که در دمای اتاق شکل گرفته و در دماهای خیلی پایین تر ادغام می شوند.

¹Aerogel

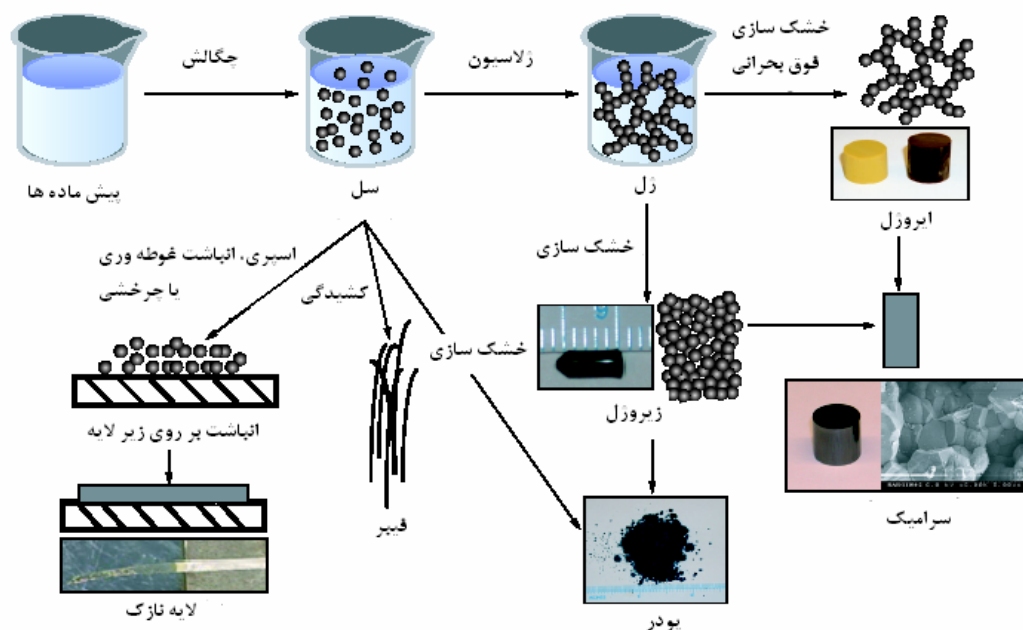
²Xerogel

³Fiber

⁴Sintering

⁵Monolith

کریوژل^۱: این مواد معمولاً از انجماد سریع ژل ها و خشک سازی آن ها در خلاء حاصل می شوند. معمولاً موادی که آب دوست هستند ممکن است به سرعت با آب واکنش داده و مجدداً به حالت اولیه خود یعنی قبل از مرحله انجماد و خشک سازی بازگردند. در شکل (۷-۱) فرایند سل-ژل و عملیات خشک سازی به طور شماتیک نشان داده شده است.



شکل (۷-۱) - طرح شماتیک فرایند سل-ژل [۱۰].

تهیه ایروژل ها و زیروژل ها به طور مستقل به شرایط ژلاسیون، عمر سل و خشک سازی و برای مواد غیر متخلخل به شرایط ادغام وابسته است که در ذیل به تشریح این مراحل می پردازیم [۱۰]:

۱-۵-۱- ژلاسیون

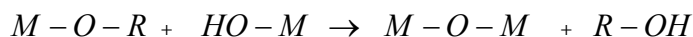
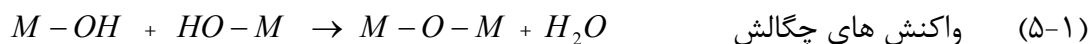
سل ها معمولاً با استفاده از آلکوکساید های فلزی تهیه می شوند. با توجه به اینکه ارگانیک های فلزی^۲ غیر قابل حل در آب هستند، آلکوکسایدها در الکل بدون آب حل می شوند. با اضافه کردن آب به سل، واکنش های پلی مریزاسیون آغاز می شود.

^۱ Cryogel

^۲ Metal organics

این فرایند به وسیله دو واکنش عمده هیدرولیز و چگالش انجام می شود. این واکنش ها عبارتند

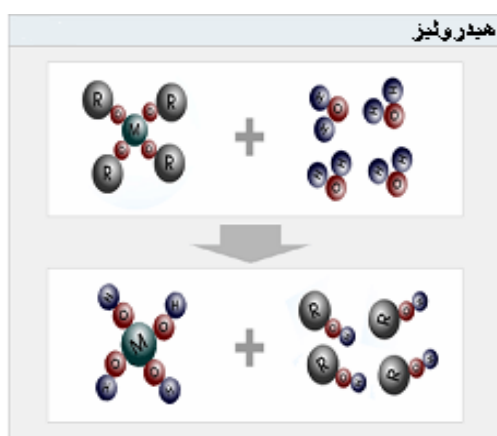
از:



در واکنش های فوق M فلز و R از گروه آلکیل ها مانند متیل، اتیل، پروپیل و... می باشد.

(۱) واکنش هیدرولیز:

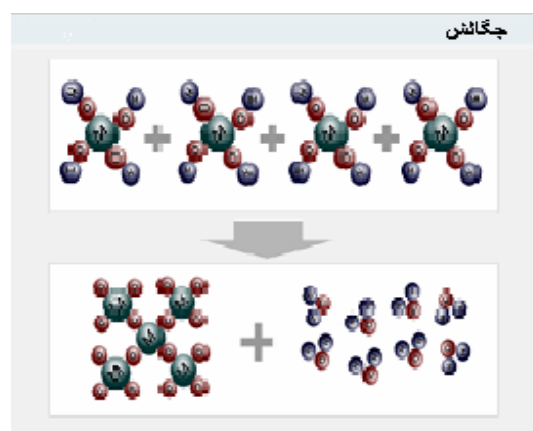
این واکنش با اضافه کردن آب به سل اتفاق می افتد. در طی این فرایند، گروه های آلکوکساید (OR) مرحله به مرحله به وسیله گروه های هیدروکسیل جایگزین می شوند. در اینجا، نسبت هیدرولیز به چندین فاکتور بستگی دارد. در واقع واکنش می تواند به طور موفقیت آمیزی با افزایش در چگالی بار فلز، تعداد یون های فلزی متصل شده 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.



شکل (۸-۱) - واکنش هیدرولیز

۲) 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 صورت 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.



شکل (۱-۹) - واکنش چگالش

مورفولوژی ژل متأثر از دما، نسبت آب والکل و مقدار اسید و بازی است که به عنوان کاتالیزور در سیستم به کار رفته است [۱۱].

کاتالیزورهای اسیدی ژل هایی با اتصال عرضی ضعیف ایجاد می کنند که به آسانی تحت عملیات خشک سازی، متراکم شده و به ساختار زیروژل قابل انعطافی با تخلخل پائین تبدیل می شوند. در شرایط pH خنثی و بعد از خشک سازی، زیروژل های نسبتاً متخلخلی که به صورت خوشه های انعطاف ناپذیری در ابعاد کمتر از نانومتر هستند ایجاد می شوند.

تحت شرایطی با کاتالیزور های بازی و اسیدی- بازی، ژل ها ساختار طبقه ای و شبکه پیچیده ای خواهند داشت.

^۱Cross linking degree

۱-۵-۲- طول عمر سل^۱

طول عمر سل یک پیشروی در مرحله ژلاسیون است که شبکه ژل در طی پلیمریزاسیون بیشتر، تثبیت می شود. دفع حلال ها به دلیل جمع شدگی ژل در این زمان رخ می دهد [۱۰].

۱-۵-۳- خشک سازی^۲

فرایند خشک سازی شامل جداسازی آب از سیستم ژل است که همزمان با فروپاشی ساختار ژل می باشد. این فرایند تحت شرایطی که دما، فشار و رطوبت ثابت است انجام می پذیرد [۱۰]. به هر حال ژل آخرین ماده تهیه شده نیست. برای بدست آوردن پوششها، پودر های سرامیکی و یا نمونه های یکپارچه، ژل آمورف بایستی خشک شده و در دماهای بالا بصورت بلوری در بیاید. بیشترین دشواری ها در مرحله خشک کردن ایجاد می شود و عمدتاً بوسیله جابجایی مقادیر زیادی از حلال در شبکه پلیمری بوجود می آید. در واقع ژل برای انقباض در یک مقدار بزرگ آماده می شود و نیروهای موین^۳ موجب تشکیل شکستگی ها می شوند. برای کم کردن این تاثیرات، ژل ها بطور طبیعی بوسیله تبخیر آرام خشک می شوند. مراحل تهیه یک لایه نازک با روش سل- ژل بصورت زیر می باشد:

۱- رقیق کردن پیش ماده هایی که بصورت پودر هستند با الکل ها و استفاده از یک کاتالیزور مناسب برای تهیه سل.

۲- عملیات پوشش زیر لایه ها با تکنیک های مختلف سل- ژل و تهیه لایه خیس.

۳- عملیات خشک کردن لایه خیس به منظور بدست آوردن لایه های نازک مورد نیاز.

پارامترهای موثر در روش سل- ژل را می توان به دو دسته تقسیم بندی کرد:

الف- پارامترهای فیزیکی مانند روش انباشت کردن، ویژگی سطح زیر لایه، چسبندگی، دمای

خشک سازی و دمای عملیات باز پخت.

¹ Aging

² Drying

³ Capillary

ب- پارامترهای شیمیایی مانند تغییر در نسبت الکل ، تغییر در نسبت آب و الکل، گرمای واکنش و اسیدی که بعنوان کاتالیزور بکار می رود.

۱-۶- تکنیک های مختلف روش سل-ژل

این تکنیک ها عبارتند از:

۱-۶-۱- تکنیک غوطه وری

(الف) غوطه وری مستقیم: در این روش زیرلایه به آرامی به داخل ظرف شامل سل غوطه ور شده و با یک سرعت یکنواخت ، تحت دما و شرایط جوی کنترل شده از آن بیرون کشیده می شود [۱۲]. اسکریون^۱ این فرایند را مطابق شکل (۱-۱۰) به پنج مرحله تقسیم بندی کرده است که عبارتند از:

۱- مرحله غوطه ور شدگی^۲ یا فرو بردن زیرلایه به داخل سل. در این قسمت سرعت فرو بردن اهمیتی ندارد.

۲- مرحله شروع بالا آوردن زیرلایه از داخل سل^۳.

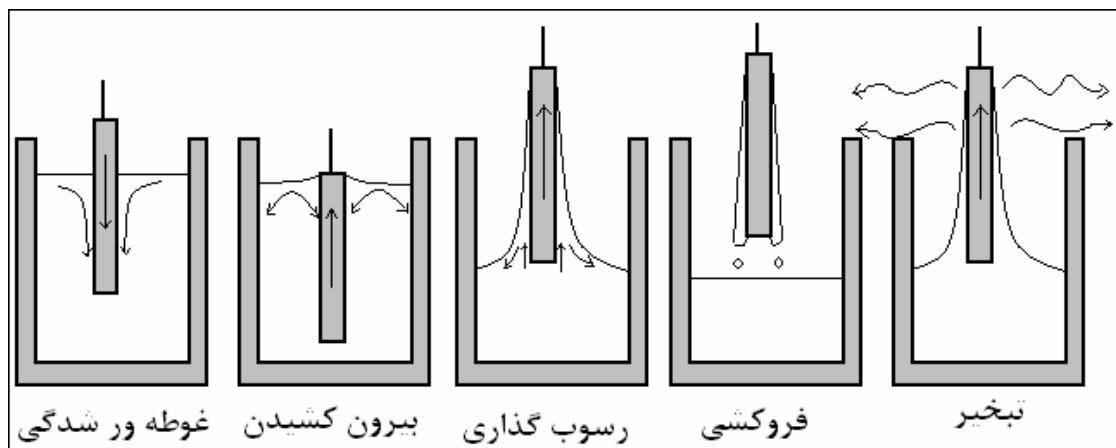
۳- مرحله رسوب گذاری، مرحله شروع انباشت است. در این مرحله سل به آرامی بر روی زیرلایه ته نشین می شود.

۴- مرحله فروکشی^۴، مرحله است که در آن زیرلایه بطور کامل از داخل سل بیرون کشیده می شود.

۵- مرحله تبخیر، برای از بین بردن مایعات (سل های) اضافی است.

لازم به ذکر است که عمل تبخیر از مرحله سه آغاز می گردد و باعث خشک شدن لایه بر روی زیر لایه می گردد.

¹Scriven
²Immersion
³Start-up
⁴Drainage



شکل (۱-۱۰) - نمایی کلی از مراحل مختلف تکنیک غوطه وری [۱۲].

زمانی که زیرلایه از درون محلول پوششی بیرون کشیده می شود یک سطح مرزی، لایه قرار گرفته بر روی زیرلایه را به دو بخش تقسیم می کند. یکی از این لایه ها به زیر لایه چسبیده و لایه دیگر به طرف پایین حرکت می کند و به محلول پوششی اضافه می شود. بنابراین ضخامت لایه متناسب با موقعیت حد فاصل بین لایه های حرکت کننده به طرف بالا و پایین می باشد. در مرحله رسوب گذاری، نیروهای اساسی ای که ضخامت لایه را تحت تاثیر قرار می دهند عبارتند از:

۱- نیروی چسبندگی به طرف بالا بر روی مایع که ناشی از حرکت زیرلایه است.

۲- نیروی گرانش که به طرف پایین است.

۳- نیروی برآیند بین کشش سطحی و حالت موینگی که به طرف پایین است.

۴- نیروی لخت لایه مرزی مایع به وجود آمده در ناحیه رسوب گذاری.

۵- گرادیان کشش سطحی.

۶- فشار ترکیب کننده یا پراکننده که برای لایه هایی به ضخامت کمتر از $(1\mu m)$ اهمیت دارد.

با به کارگیری تمام این نیروها به رابطه تجربی زیر می رسیم. این رابطه برای حالتی است که

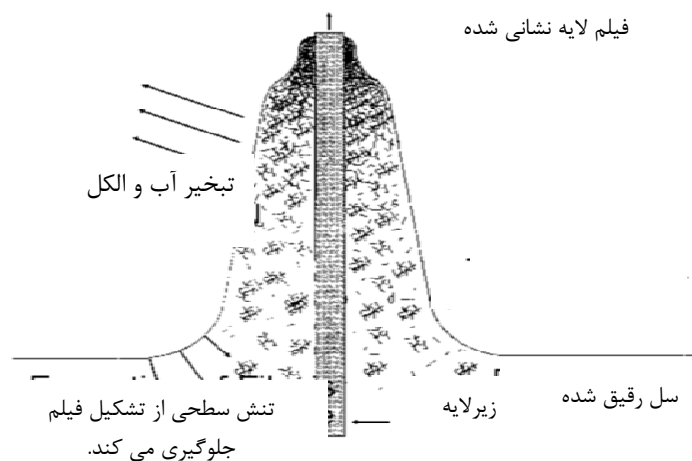
چسبندگی و سرعت زیرلایه به اندازه کافی زیاد باشد [۱۲].

$$h = c_1 \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۱-۶)$$

در این رابطه h ضخامت، C_1 ثابت تناسب (در حدود $0/8$ برای مایعات نیوتنی)، η چسبندگی، V سرعت بالابری زیرلایه، ρ چگالی محلول (مایع) و g شتاب گرانشی می باشد. زمانی که سرعت حرکت زیرلایه و چسبندگی مایع به اندازه کافی زیاد نباشد، به طوری که اغلب در فرایندهای سل-ژل اتفاق می افتد، تعادل موجود بین نیروها به وسیله میزان مقاومت چسبندگی و تنش سطحی بین مایع و بخار یعنی γ_{LV} تغییر می کند. بر این اساس رابطه زیر که توسط لاندائو^۱ و لویچ^۲ [۱۲] به دست آمده است، استفاده می شود:

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

این رابطه به قانون توان دوسوم ضخامت مشهور است، همچنین اندازه و وسعت پیش ماده های محلول قبل از رسوب گذاری لایه و میزان نسبی تبخیر و تراکم در طول رسوب گذاری لایه، می توانند باعث کنترل حجم و اندازه منافذ و سطح بیرونی لایه نهایی شوند. شکل (۱-۱۱) حالت پایدار مراحل رسوب گذاری را در فرایند غوطه وری نشان می دهد.



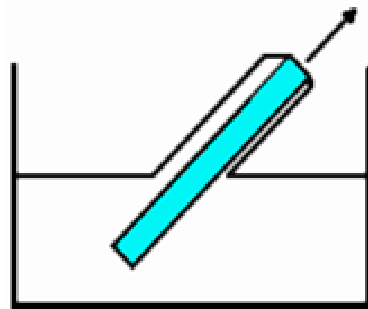
شکل (۱-۱۱) - حالت پایدار مراحل رسوب گذاری [۷].

مواد رقیق، غیر برهمکنشی و پلیمری محلول سل-ژل بر روی زیرلایه، به وسیله فروکشی گرانشی، تبخیر و واکنش های پرچگال متراکم می شوند. مطابق شکل فروکشی گرانشی و تبخیر آب و

¹Landau
²Levich

الکل در طرفین وجود دارد. یکبار که لایه به طور کامل فروریزش می کند، لایه نازک متراکم باقی می ماند. این فرایند غلظت را افزایش داده و ذرات کلوئیدی را به حرکت در می آورد. در نتیجه چسبندگی به علت افزایش غلظت ذرات کلوئیدی و پیوستگی واکنشهای چگالش، افزایش می یابد.

(ب) غوطه وری زاویه ای: در این روش، فرو بردن زیر لایه به درون محلول و نیز بیرون کشیدن آن، در زاویه ای خاص (غیر از حالت عمود) رخ می دهد. امتیاز این روش هم، امکان بیشتر برای کنترل ضخامت لایه است که به کمک آن می توان خواص اپتیکی لایه ها را به راحتی کنترل کرد. در شکل (۱-۱۲) هم می توان نمایی از تکنیک غوطه وری زاویه ای را مشاهده کرد.



شکل (۱-۱۲) - نمایی از روش غوطه وری زاویه ای [۷].

۱-۶-۲- تکنیک چرخشی

در این روش مقدار مشخصی از محلول پلیمری بر روی زیرلایه قرار می گیرد و سپس زیرلایه شروع به چرخش می کند. برونساید^۱ و همکارانش [۱۳] این فرایند را به چهار مرحله تقسیم بندی کرده اند که عبارتند از:

۱- مرحله رسوب گذاری: در این مرحله، سل مورد نظر با روشهای مختلف (بسته به ماده مورد نظر) روی زیرلایه ته نشین می شود. در این مرحله اگر سل دارای خاصیت چرخشی^۲ باشد، کار ساده است.

^۱ Brown side

^۲ Spinable

۲- مرحله شروع چرخش^۱: در این مرحله سل به صورت شعاعی با نیروی مرکزگرا به طرف بیرون

شارش پیدا می کند. تا زمانی که به سرعت دلخواه برسیم، تغییرات سرعت داریم.

۳- مرحله پایان چرخش^۲: حالتی است که به سرعت حدی مورد نظر رسیده ایم و در آن سرعت،

لایه را پوشش می دهیم. رفته رفته به حالتی می رسیم که ضخامت بسیار نازک بدست آید، ولی باز

هم قطراتی وجود دارد. مایع اضافی بطرف اطراف جاری شده و افت پیدا می کند.

۴- مرحله تبخیر: در این مرحله دیگر قطراتی از مایع بیرون نمی ریزد. البته امکان دارد که مرحله

تبخیر همزمان با شروع مرحله دوم نیز شروع شود. پس از این مرحله، بایستی مرحله خشک شدن نیز

انجام شود. کلیه مراحل فوق در کمتر از چند دقیقه رخ می دهد. ضخامت های به دست آمده توسط

این روش در گستره ای از چندین هزار نانومتر تا حدود ۱۰ میکرومتر متغیر است. مایرهوفر^۳ ضخامت

نهایی یک لایه تهیه شده با کمک تکنیک چرخشی را به وسیله رابطه زیر شرح داد:

$$h = (1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A_0}}) \cdot (\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A_0} \cdot \omega^2})^{\frac{1}{2}} \quad (8-1)$$

که در این رابطه، ρ_A چگالی حلال فرار، ρ_{A_0} مقدار اولیه ρ_A ، h ضخامت نهایی لایه، η

چسبندگی مایع، ω سرعت زاویه ای چرخش زیرلایه و m هم سرعت تبخیر حلال می باشند. از

آنجایی که m به طور تجربی تعیین می شود، می توان فرمول بالا را به شکل ساده زیر هم نوشت:

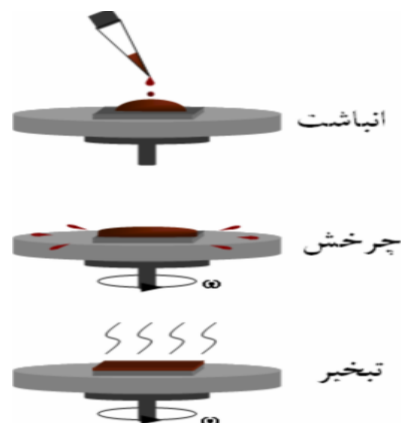
$$h = A \cdot \omega^{-B} \quad (9-1)$$

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

¹ Spin-up

² Spin-off

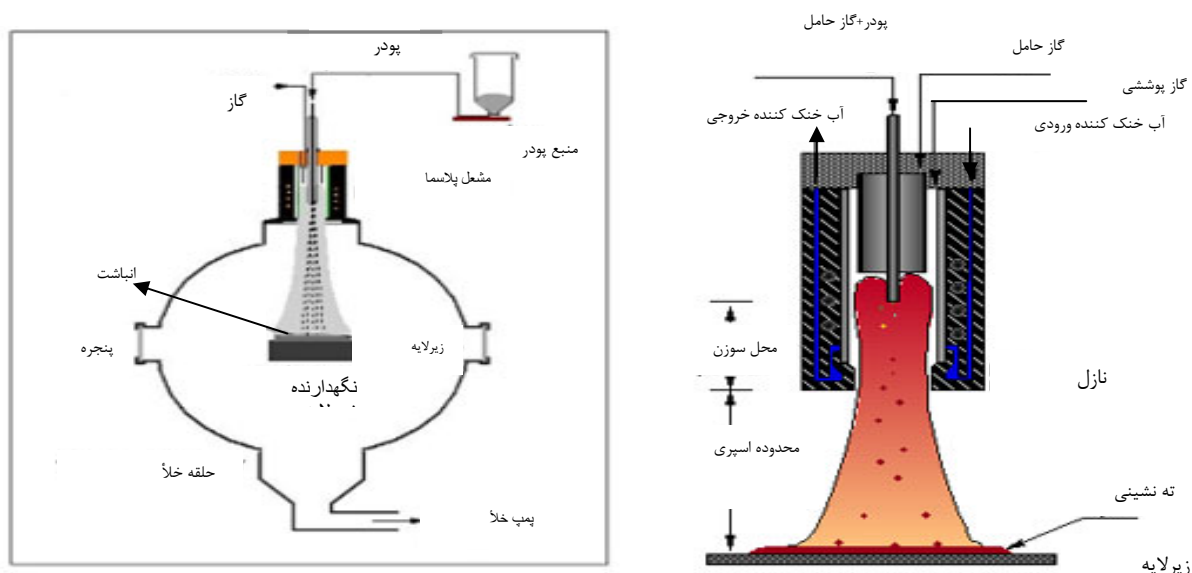
³ Meyerhuffer



شکل (۱-۱۳) - مراحل مختلف تکنیک چرخشی [۱۴].

۱-۶-۳- تکنیک اسپری^۱

برای لایه نشانی زیرلایه های دارای اشکال نامنظم، لامپ ها و ظروف شیشه ای، تکنیک اسپری روشی قابل استفاده است. کمپانی فیلیپس^۲ برای لایه نشانی صفحات تلویزیون های تولیدی خود، از روش سل-ژل و ترکیب دو تکنیک چرخشی و اسپری استفاده کرده است [۱۵]. البته این روش اسپری در ابعاد صنعتی، برای پوشش دادن سطوحی که به عنوان پوشش اپتیکی به کار برده خواهند شد و باید تغییرات ضخامتی در سرتاسر آن کمتر از ۰.۵٪ باشد، کاربرد ندارد.



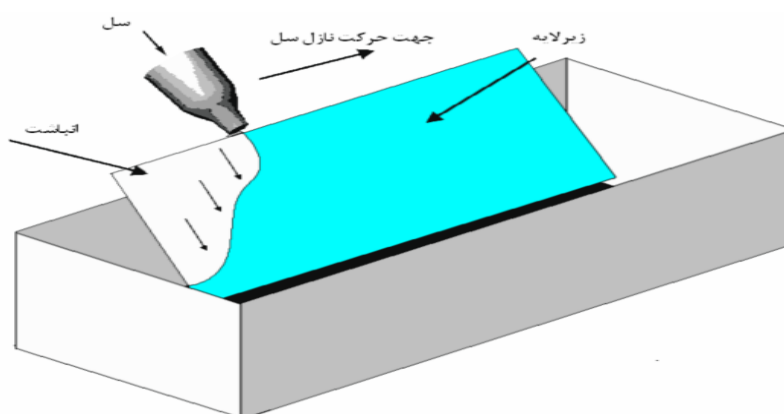
شکل (۱-۱۴): نمایی از لایه نشانی با کمک تکنیک اسپری [۱۵].

^۱Spray technique

^۲Philips company

۱-۶-۴- تکنیک روان شدگی (آبشاری)^۱

همانطور که در شکل (۱-۱۵) هم دیده می شود، اساس کار در این تکنیک، ایجاد یک جریان روان از سل روی زیرلایه مورد نظر است. در این روش، با قرار دادن زیر لایه به صورت زاویه دار و ریختن محلول سل به روی آن، عمل لایه نشانی صورت می پذیرد. این روش برای پوشش دادن سطوح بزرگ، بسیار مؤثر و کاربردی می باشد.



شکل (۱-۱۵) - نمایی از لایه نشانی با کمک تکنیک روان شدگی (آبشاری) [۷].

عواملی که بر ضخامت لایه های به دست آمده در این روش مؤثر می باشند عبارتند از: زاویه شیب زیرلایه، میزان چسبندگی مایع سل و نیز سرعت تبخیر حلال ها هستند. این تکنیک در حال حاضر برای مجهز کردن شیشه پنجره اتومبیل ها به وسیله پلی کربنات ها بسیار به کار می رود. امتیاز مهم این روش قابلیت بالای آن برای پوشش دهی سطوح بزرگ و غیر مسطح است. یکی از راه کارهای به کار رفته در این روش برای ایجاد لایه های با ضخامت های همگن تر، چرخاندن زیرلایه بلافاصله پس از عمل لایه نشانی است. اگر عمل چرخش را انجام ندهیم، ضخامت لایه ایجاد شده از بالای زیرلایه تا پایین آن کاهش خواهد یافت.

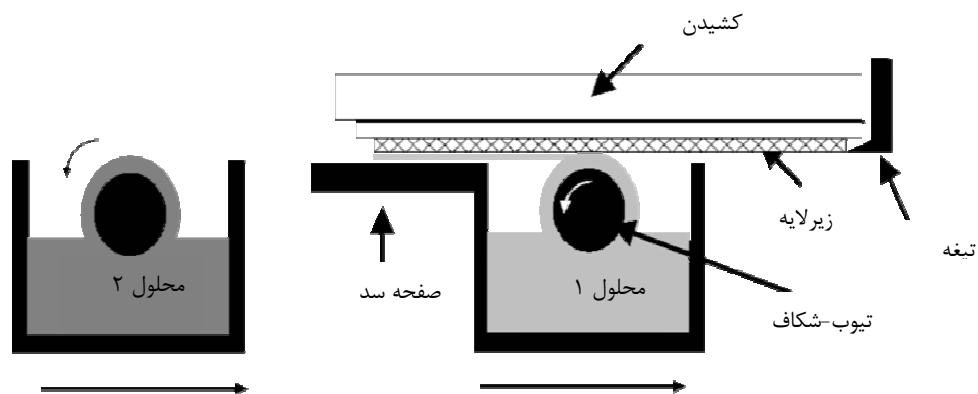
۱-۶-۵- لایه نشانی با کمک تکنیک موینگی^۲

یکی از مشخصه های بارز تکنیک های اسپری و چرخشی این است که در این دو روش، مواد پوششی را نمی توان کاملاً بر روی زیرلایه آورد. در این دو روش مقدار زیادی از سل، هدر می رود. در

^۱Flow coating technique

^۲ Capillary coating technique

مورد دو تکنیک غوطه وری و روان شدگی هم این موضوع صادق است. برای برطرف کردن این مشکل از تکنیکی به نام تکنیک موئینگی استفاده می شود که در آن واحد هم امکان دستیابی به پوشش هایی با کیفیت اپتیکی بالا و هم استفاده از تمام سل را برای ما فراهم می کند. در شکل (۱-۱۶) می توان نمایی از این روش را مشاهده کرد.



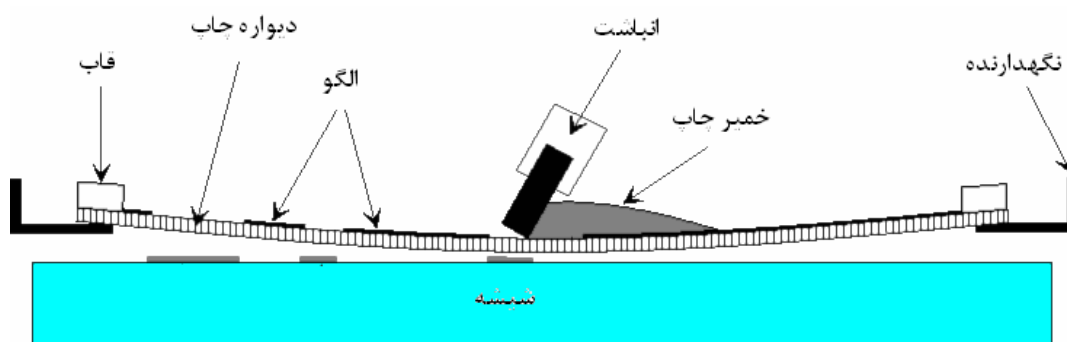
شکل (۱-۱۶) - نمایی از یک لایه نشانی با کمک تکنیک موئینگی [۷]

روش لایه نشانی هم به این صورت است که لوله توزیع کننده بدون هیچ تماس فیزیکی در زیر زیرلایه چرخیده و مایع پوششی را در قسمت زیرین زیرلایه می نشاند.

۱-۶-۶- تکنیک چاپی^۱

رایج ترین کاربرد این روش در زمینه شیشه های دکوری و نیز چاپ بر روی پارچه های سیلک و صنعت خودرو سازی است. ضخامت لایه هایی که با کمک این روش تولید می شوند، در گستره ای از چند ده نانومتر تا چند صد نانومتر است. در شکل (۱-۱۷) هم نمایی از روش لایه نشانی با کمک تکنیک چاپی [۱۶] را می توان مشاهده کرد.

^۱Printing technique



شکل (۱۷-۱) - نمایی از لایه نشانی به کمک تکنیک چاپی [۷].

۱-۶-۷- تکنیک الکتروفورز^۱

در این تکنیک عمل لایه نشانی با کمک حرکت ذرات باردار از بین مایع تحت تاثیر یک میدان الکتریکی خارجی به کار رفته در امتداد تعلیق انجام می شود. ذرات یا پلیمرها بسته به نوع بار الکتریکی شان در جهت مخالف یا موازی جریان خارجی حرکت می کنند و روی آند یا کاتد لایه نشانی می شوند. پس واضح است که روش الکتروفورز تنها محدود به زیرلایه های رسانا است که قادر به ایفای نقش آند و کاتد می باشد. اما این روش توانایی پوشش دهی سطوح با شکل هندسی پیچیده و غیر مسطح را دارد. بر خلاف تکنیک غوطه وری، در روش الکتروفورز ذرات در مسیرهای خطی حرکت کرده و با حداکثر سرعت با سطح زیرلایه که در حال سکون است، برخورد می کنند، که البته مقدار این سرعت وابسته به میدان الکتریکی خارجی به کار رفته و نیز بار الکتریکی ذرات است [۱۷].

در شکل (۱۸-۱) نمایی از تکنیک الکتروفورز را ملاحظه می کنیم.



شکل (۱۸-۱) - طرح شماتیکی از سیستم لایه نشانی به روش الکتروفورز [۱۸].

^۱Electrophoresis technique

۱-۶-۸- تکنیک ترموفورز^۱

این تکنیک، لایه نشانی به کمک حرکت ذرات لایه از میان سل با استفاده از یک گرادیان حرارتی است. گرادیان حرارتی سبب می شود تا ذرات متحمل یک نیروی شبکه در جهت کاهش دما بشوند. و در نهایت و در اثر همین حرکت روی زیرلایه لایه نشانی می شوند. ویژگی اساسی لایه های به دست آمده در این روش، چگالتر بودن آنها نسبت به لایه هایی است که در تکنیک غوطه وری تولید می شوند [۱۷].

۱-۷- کاربردهای روش سل-ژل

کاربردهای روش سل-ژل، مستقیماً وابسته به شکل های خاص و متنوع به دست آمده از حالت ژل است. اما پاره ای از مهمترین کاربردهای روش سل-ژل عبارتند از [۱۹]:

۱- پوشش های اپتیکی

۲- لایه های الکترونیکی

۳- لایه های محافظتی

۴- لایه های متخلخل

۵- مونولیت ها

۶- پودر ها و دانه ها

۷- فیبرها

۸- کامپوزیت ها

¹Thermophoresis technique

فصل دوم

روشهای آنالیز و مشخصه یابی نمونه ها

۲-۱ - مقدمه

بررسی مشخصات و خواص مواد مورد مطالعه از جمله موارد مهمی است که برای این امر به ابزارهای شناسایی و آنالیز نتایج احتیاج می‌باشد. در این بخش به معرفی برخی دستگاه‌ها و نحوه آنالیز، مشخصه یابی و اصول اولیه محاسبات مربوط به آنالیز آنها می‌پردازیم.

۲-۲ - مشخصه یابی ساختاری:

۲-۲-۱ - طرح پراش اشعه ایکس (^1XRD)

با استفاده از پراش اشعه ایکس که در اثر برخورد فوتون با ماده مورد مطالعه، طرح پراش حاصل می‌گردد می‌توان با بررسی آن طرح، ساختار بلوری و نوع آن (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد $^2\text{JCPDS}$)، ابعاد بلورکها و فازهای تشکیل شده در ماده و ثابتهای شبکه را مشخص نمود.

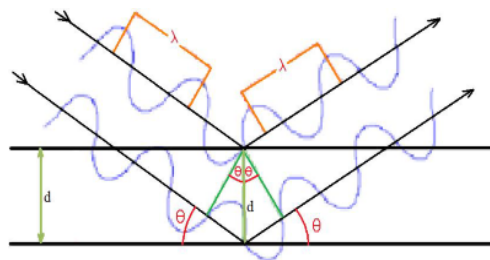
در پراش اشعه X ، پرتو فرودی، ماده مورد مطالعه و آشکارساز در یک وضعیت هندسی خاصی نسبت به هم قرار می‌گیرند، بطوریکه پرتو فرودی که با زاویه θ به ماده برخورد می‌کند با پرتو پراشیده شده از ماده زاویه 2θ بسازد، تا این پرتو پراش مستقیماً وارد آشکارساز شود و با داشتن طول موج اشعه ایکس (λ) و زاویه پراش (θ) و با استفاده از رابطه (۲-۱) که به رابطه براگ معروف است می‌توان فاصله بین صفحات شبکه بلوری (d_{hkl}) را محاسبه نمود [۲۰].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (۲-۱)$$

¹ X-Ray Diffraction

² Joint Committee of Powder Diffraction

که در این رابطه n مرتبه پراش، λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش، d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در شبکه در راستای hkl (شکل ۱-۲) می‌باشند.



شکل (۱-۲)-نمای شماتیک از طرح پراش [۱۸]

حال با داشتن d_{hkl} و اندیس های میلر قله مشاهده شده می‌توان ثابتهای شبکه را با استفاده از روابط زیر (۲-۲) محاسبه نمود [۲۱].

ساختمار مکعبی :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + K^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (۲-۲)$$

ساختمار شش گوشه :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

که در این رابطه a و c پارامترهای شبکه می باشند.

همچنین با داشتن طول موج اشعه ایکس (λ)، زاویه پراش (θ) و با استفاده از رابطه (۳-۲) که به رابطه ویلیامسون- هال^۱ معروف است می‌توان اندازه متوسط بلورکها و کرنش را محاسبه نمود [۲۲].

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (۳-۲)$$

^۱ Williamson- Hall

که در آن D اندازه بلورکها، β پهنای قله مورد نظر در نصف ماکزیمم ($FWHM^1$)، ε کرنش، λ طول موج اشعه ایکس و K ثابت شرر که بین ۱ و ۰/۹ می باشد، می باشد. در این جا با رسم بهترین خط گذرنده از مجموعه نقاط منحنی $\beta \cos \theta$ بر حسب $2\varepsilon \sin \theta$ مربوط به هر نمونه می توان با محاسبه شیب (ε) و عرض از مبدا ($K\lambda / D$) مقادیر متوسط کرنش و اندازه متوسط بلورکها را برای هر نمونه بدست آورد.

طیف پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در این پایان نامه با استفاده از دستگاه پراش پرتو X مدل B8-advance Bruker axs دارای خط تابش $CuK\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ تهیه شده است که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲)-عکسی از دستگاه پراش پرتو X مدل B8-advance Bruker axs.

¹ Full Width at Half Maximum

۲-۳- مشخصه یابی اپتیکی

۲-۳-۱- مقدمه

دستگاه های طیف سنج عبور اپتیکی بر اساس مقایسه امواج عبوری از نمونه و زیر لایه به عنوان شاهد، طیف ترا گسیل مربوط به ماده مورد نظر را می دهد. از طریق طیف تراگسیل لایه های نازک و روابط فیزیکی مربوط، می توان ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری، دنباله نواری و نیز ضخامت نمونه رامحاسبه نمود که در زیر به روشهای تعیین این ثوابت می پردازیم.

یکی از مهمترین پارامترهای لایه نازک ضخامت است، زیرا عمدتاً خواص لایه ها خیلی وابسته به ضخامت می باشد. بنابراین می توانند برای اندازه گیری ضخامت به کار روند. ضخامت واقعی لایه به روش اندازه گیری بستگی دارد یا به طور دقیق تر، روش های مختلف اندازه گیری ممکن است نتایج متفاوتی را به دست دهند و در نتیجه ضخامت های مختلفی برای یک لایه اندازه گیری شوند [۲۳]. معمولاً یک لایه نازک کاملاً صاف نیست و بنابراین در مکان های مختلف ضخامت های مختلفی خواهد داشت. اگر روشی که به کار می بریم جرم در واحد سطح را اندازه گیری کند، که از آن میانگین ضخامت را با استفاده از چگالی جرمی محاسبه می کنند، آن گاه ضخامت به دست آمده را ضخامت جرمی می نامیم. بعضی از روش ها را تنها می توان برای لایه های انباشت شده استفاده کرد، در حالی که روش های دیگر را می توان برای اندازه گیری ضخامت لایه در خلال فرایند واقعی تشکیل لایه به کار برد. روش های اندازه گیری روش های بسیار ارزشمندی هستند، زیرا تهیه لایه های نازک را با ضخامت های معین ممکن می سازند. علاوه بر این، با استفاده از این روش ها می توان با اندازه گیری افزایش ضخامت در واحد زمان، آهنگ رانشانی را اندازه گیری کرد. روش های اندازه گیری ضخامت را می توان به چند گروه تقسیم کرد که شامل روش های توزین اپتیکی، الکتریکی و روش های دیگر (مثلاً روش هایی که بر گسیل و جذب پرتو، تحلیل شیمیایی و غیره) پایه ریزی شده اند. روش های اندازه گیری ضخامت و آهنگ رانشانی لایه های نازک عبارتند از:

۲-۳-۲- روش های توزین

این روشها عبارتند از روش میکرو ترازو و روش کوارتز ارتعاشی [۲۳].

۳-۳-۲- روش های الکتریکی

این روشها عبارتند از: ۱) اندازه گیری مقاومت الکتریکی، ۲) اندازه گیری ظرفیت، ۳) اندازه گیری تغییر عامل Q، ۴) روش های یونشی [۲۳].

۴-۳-۲- روش های اپتیکی

این روشها عبارتند از:

۲-۳-۴-۱- روش های مبتنی بر اندازه گیری ضریب جذب نور

اگر نور ناشی از چشمه ای به شدت I_0 از لایه نازکی که نور را جذب می کند عبور کند، شدت نور عبوری I طبق رابطه زیر [۲۳] کاهش می یابد:

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \implies \alpha = -1/t \ln(I/I_0) \quad (۴-۲)$$

که در آن t ضخامت لایه، α ضریب جذب لایه برای پرتو تابیده شده است و چون ضریب عبور، T، برابر است با نسبت بین پرتو گسیل یافته به پرتو فرودی بنابراین در رابطه (۴-۲) می توان T را که بجای I/I_0 قرارداد. بدیهی است که از معادله بالا می توان برای اندازه گیری ضخامت لایه استفاده کرد [۲۳].

۲-۳-۴-۲- روش های تداخلی

برای اندازه گیری ضخامت لایه های نازک روش های اپتیکی بسیاری که مبتنی بر تداخل نور در لایه های نازک هستند، وجود دارند. نور مرئی یک موج الکترومغناطیسی با طول موج هایی در گستره تقریباً ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر است بعضی از آرایشهایی که برای اندازه گیری ضخامت به کار می روند عبارتند از [۲۳]:

الف) اندازه گیری ضخامت با استفاده از رنگ های تداخلی

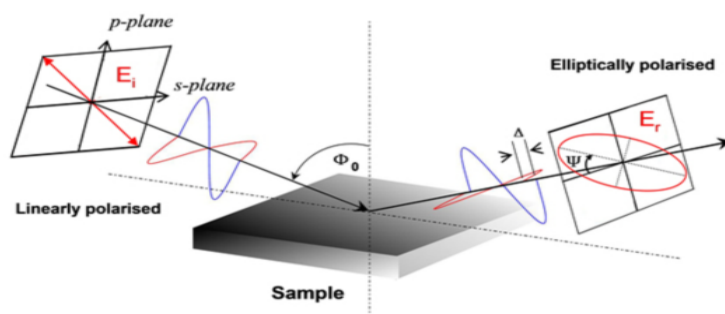
ب) روش هایی که از تداخل فریزهایی با ضخامت های برابر استفاده می کنند.

ج) روش های تداخلی با استفاده از میکروسکوپ تداخلی

۲-۳-۴-۳- روش قطبش سنجی (بیضی سنجی)

یک لایه نازک تقریباً یا کاملاً شفاف روی تیغه فلزی صیقل شده، بیضویت نور بازتابیده را متأثر می سازد. این روش مبتنی بر اندازه گیری نسبت دامنه نور بازتابیده قطبیده در امتداد صفحه فرودی به دامنه نور بازتابیده قطبیده در امتداد عمود بر صفحه فرودی و اختلاف فاز آنها در زاویه های نسبتاً بزرگ فرودی که به طور قطری با معادله های فرنل توصیف می شود. با این روش امکان تعیین ضخامت و یا ثابت های اپتیکی لایه های نازک همسانگرد همگن جاذب و ناجاذب، بر روی زیرلایه های جاذب و ناجاذب وجود دارد. ضخامت را می توان به کمک معادلات نسبتاً پیچیده ریاضی که از نظریه الکترومغناطیس نور نتیجه می شوند، حساب کرد. این روش تنها روش عملی برای بررسی لایه های شفاف فرا نازک که بر روی سطوح فلزی روشنایی می شوند، می باشد. البته این روش بسیار پر زحمت بوده و معمولاً برای اندازه گیری ضخامت در حین تشکیل لایه مورد استفاده قرار نمی گیرد [۲۳].

که در شکل (۲-۳) نمایی از روش کار این دستگاه رانشان می دهد [۲۴].



شکل (۳-۲) - نمایی از روش کاردستگاه مربوط به آنالیز بیضی سنجی

۳-۲-۵- اندازه گیری آهنگ روشنایی با استفاده از انتقال تکانه

خاصیتی که در این حالت برای اندازه گیری به کار می رود، تکانه ذره های برخورد کننده بر روی یک قطعه متحرک است که جا به جایی آن ثبت می شود. در صورت دیگری از این روش باریکه مولکولی به صفحه ای که به سیستم چرخشی دستگاه اندازه گیری دپرز^۱ متصل است، برخورد می کند. [۲۳]

۳-۲-۶- روش های مخصوص اندازه گیری ضخامت

این روشها عبارتند از [۲۳]:

(۱) روش سوزن گرامافون، (۲) روش های جذب و گسیل تابش، (۳) روش تعیین تابع کار از میان تمامی روش های مختلف تعیین ضخامت و سایر ثوابت اپتیکی، در این پایان نامه از یک روش اپتیکی جهت تعیین ثوابت اپتیکی استفاده گردید. لذا بر آن شدیم که در این فصل پاره ای از قواعد فیزیکی حاکم بر آن را تشریح نموده و به توضیحات جامعی پیرامون این بحث بپردازیم.

۳-۲-۷- پدیده های بنیادی دانش نور [۲۶ و ۳۰]

نیوتن در مقاله ای درباره اپتیک نوشته است: پرتوهای نور اجسام کوچکی هستند که از مواد نورانی می تابند. به خاطر این حقیقت که در یک محیط همگن معین، نور در مسیرهایی به خط راست حرکت می کند، نیوتن ترجیح می داد نور را به صورت ذره ای در نظر بگیرد. این پدیده به قانون انتشار

^۱Deprez

مستقیم نور مرسوم است. از طرف دیگر، کریستین هویگنس از نظریه دیگری حمایت می کرد که بر طبق آن، نور حرکتی موجی است که از یک منبع در تمام جهات پخش می شود. حقایق اپتیکی که بوسیله تصویر موجی به خوبی قابل توضیح هستند، پدیده های تداخل نظیر تشکیل نوارهای تاریک و روشن بوسیله بازتاب نور از لایه های نازک و پراش نور از لبه های موانع می باشند. امروزه می دانیم که نور مرئی صرفاً شکلی از انرژی الکترومغناطیسی است که معمولاً به عنوان امواج الکترومغناطیسی توصیف می شوند. طیف کامل چنین امواجی شامل امواج رادیویی، اشعه مادون قرمز، طیف مرئی رنگ های قرمز تا بنفش، اشعه ماوراء بنفش، اشعه ایکس و اشعه گاما می باشد که آن را مدیون جیمز کلارک ماکسول می باشیم. نظریه ماکسول، انتشار نور را مورد بحث قرار می دهد در صورتیکه نظریه کوانتومی برهم کنش نور و ماده یا جذب و تابش نور را توصیف می کند.

حالت الکترومغناطیسی خلاء در هر نقطه از فضای خالی با دو بردار میدان الکتریکی $\vec{E}$ و میدان مغناطیسی $\vec{H}$ مشخص می شود. در حالت ایستائی یعنی وقتی که دو میدان با زمان تغییر نمی کنند، $\vec{E}$ و $\vec{H}$ از یکدیگر مستقل بوده و به ترتیب با توزیع بار و جریان در تمام فضا تعیین می شوند. با وجود این در حالت دینامیکی، میدان ها مستقل نمی باشند و مشتق زمانی و مکانی آنها بصورت زیر به هم مربوط می شود:

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (5-2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (6-2)$$

شرایط واگرایی زیر دلالت بر عدم حضور بار در نقطه مورد بحث می کند:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (7-2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (8-2)$$

این معادلات در هردو حالت ایستا و دینامیکی صادق هستند. می توان میدانهای $\vec{E}$ و $\vec{H}$ را با استفاده از معادلات زیر جدا نمود:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (10-2)$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{H}) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (9-2)$$

به علاوه با استفاده از شرایط واگرایی (۷-۲) و (۸-۲)، روابط زیر را بدست می آوریم:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (11-2)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (12-2)$$

یک موج هماهنگ تخت الکترومغناطیسی را با میدانهای $\vec{E}$ و $\vec{H}$ که با عبارات زیر مشخص می شوند، در نظر می گیریم:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (13-2)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (14-2)$$

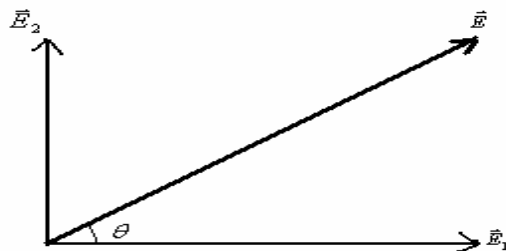
که در آن بردار مکان $\vec{r}$ و بردار انتشار (بردار موج) $\vec{k}$ به صورتهای زیر می باشند:

$$\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k} \quad (15-2)$$

$$\vec{k} = k_x\hat{i} + k_y\hat{j} + k_z\hat{k} \quad (16-2)$$

اگر دامنه های $\vec{E}_0$ و $\vec{H}_0$ ، بردارهای حقیقی ثابتی باشند، موج قطبی شده خطی یا قطبی شده مسطح نامیده می شود. می دانیم که میدانهای $\vec{E}$ و $\vec{H}$ دو به دو بر یکدیگر عمودند. در دانش نور مرسوم است

که راستای میدان الکتریکی را به عنوان راستای قطبش اختیار کنند. در مورد نور طبیعی یا به اصطلاح نور غیر قطبیده، قطبش لحظه ای دارای افت وخیز سریع می باشد. بردار الکتریکی $\vec{E}$ لحظه ای را می توان مطابق شکل (۲-۴) به دو مولفه عمود برهم $\vec{E}_1$ و $\vec{E}_2$ تجزیه نمود. با فرض اینکه $\vec{E}_1$ در راستای محور انتقال قطبیگر قرار دارد و با محور انتقال زاویه θ می سازد، اندازه میدان عبور کرده برابر است با: $E_1 = E \cos \theta$. شدت عبوری I_1 ، که با مربع میدان برابر است، از رابطه $I_1 = I \cos^2 \theta$ بدست می آید که در آن I ، شدت پرتو تابشی است.



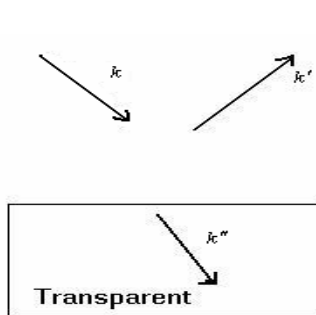
شکل (۲-۴) - رابطه بین میدانهای تابش و عبوری برای یک قطبیگر خطی.

مطابق شکل (۲-۵)، یک موج تخت هماهنگ را در نظر بگیرید که به یک مرز تخت که دو محیط نوری متفاوت را از یکدیگر جدا می کند، می تابد. در نتیجه یک موج بازتابیده و یک موج عبوری وجود خواهد داشت. وابستگی فضا- زمانی این سه موج، غیر از ضرایب دامنه ای ثابت، با عبارات مختلط زیر بدست می آیند:

$$\exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad \text{(موج تابشی)}$$

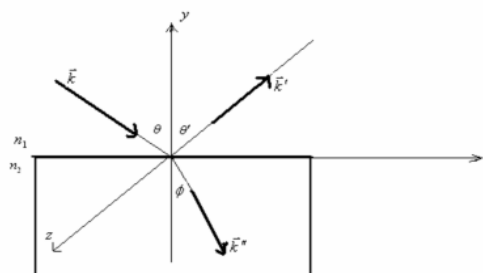
$$\exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad \text{(موج بازتابی)}$$

$$\exp[i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad \text{(موج عبوری)}$$



شکل (۲-۵) - بردارهای موج برای نورتابشی برمرز

جدائی دومحیط نوری متفاوت.



شکل (۲-۶) - دستگاه مختصات برای تحلیل بازتابش

و شکست در یک مرز تخت.

اینک برای آنکه یک رابطه ساده بتواند برای تمام نقاط مرز و برای تمام مقادیر وجود داشته باشد، لازم است که شناسه این سه تابع نمایی در مرز برابر باشند. بدین ترتیب چون عوامل زمان یکسان هستند، باید در مرز داشته باشیم:

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = \vec{k}' \cdot \vec{r} = \vec{k}'' \cdot \vec{r} \quad (۲-۱۷)$$

این معادلات براین دلالت دارند که سه بردار موج $\vec{k}$ و $\vec{k}'$ و $\vec{k}''$ ، همگی در یک صفحه قرار دارند و تصویر هر سه بردار در روی صفحه مرز برابر هستند. این امر را با انتخاب یک دستگاه مختصات $Oxyz$ ، نظیر شکل (۲-۶)، به طریقی که یکی از صفحات مختصات مثلاً صفحه xz همان مرز باشد و همچنین به نحوی که بردار $\vec{k}$ در صفحه xy بنام صفحه تابش قرار بگیرد، می توان مورد بحث قرار داد. زوایای بین خط عمود بر محور y (مرز) و بردارهای موج مطابق شکل با θ ، θ' و ϕ داده می شوند، بنابر این معادله (۲-۱۷) بصورت زیر در می آید:

$$k \sin \theta = k' \sin \theta' = k'' \sin \theta'' \quad (۲-۱۸)$$

چون در فضای امواج تابش و بازتابش ($y \geq 0$) ، دو موج در یک محیط حرکت می کنند، از این رو بردارهای موج دارای دامنه های یکسان هستند، یعنی $k = k'$. پس اولین معادله به قانون آشنای بازتابش تبدیل می شود:

$$\theta = \theta' \quad (19-2)$$

با محاسبه نسبت ثابتهای انتشار امواج عبوری و بازتابشی داریم:

$$\frac{k''}{k} = \frac{\omega/u''}{\omega/u} = \frac{c/u''}{c/u} = \frac{n_2}{n_1} = n \quad (20-2)$$

۲-۳-۷-۱- دامنه های امواج بازتابش و تراگسیل:

فرض کنید $\vec{E}$ دامنه بردار الکتریکی یک موج تخت هماهنگ را نشان می دهد که بر مرز تخت جدائی بین دو محیط می تابد و $\vec{E}'$ و $\vec{E}''$ ، به ترتیب دامنه های امواج بازتابش و عبوری را نشان می دهند. از معادلات تاو ماکسول که به امواج هماهنگ اعمال شده است، معلوم می شود که دامنه های بردارهای مغناطیسی مربوطه از روابط زیر بدست می آیند:

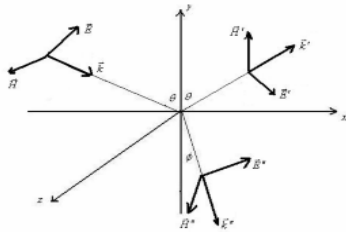
$$\vec{H} = \frac{1}{\mu\omega} \vec{k} \times \vec{E} \quad (21-2)$$

$$\vec{H}' = \frac{1}{\mu\omega} \vec{k}' \times \vec{E}' \quad (22-2)$$

$$\vec{H}'' = \frac{1}{\mu\omega} \vec{k}'' \times \vec{E}'' \quad (23-2)$$

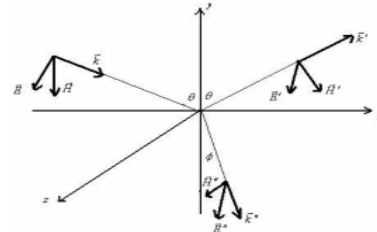
در اینجا مناسب است که دو حالت مختلف را بررسی کنیم. حالت اول این است که در آن بردار الکتریکی موج تابش با صفحه مرزی موازی (عمود بر سطح تابش) است. به این حالت، قطبش الکتریکی عرضی یا قطبش TE گفته می شود. مورد دوم آن است که در آن، بردار مغناطیسی موج تابش با صفحه مرزی موازی می باشد. به این حالت، قطبش مغناطیسی عرضی (قطبش TM) اتلاق

می شود. راستاهای بردارهای الکتریکی و مغناطیسی مربوط، در اشکال (۷-۲ الف و ب) نشان داده شده اند.



شکل (۷-۲ ب): یک بردارهای موج و میدانهای

مربوطه برای قطبش TM



شکل (۷-۲ الف): بردارهای موج و میدانهای

مربوطه برای قطبش TE

همان طوری که در این اشکال دیده می شود، مرز همان سطح xy در نظر گرفته می شود بطوریکه محور y بر مرز عمود است و صفحه xy ، صفحه تابش می باشد. اکنون شرایط مرزی را بکار می بریم که در آن لازم است که مولفه های مماسی میدانهای الکتریکی و مغناطیسی ضمن عبور از مرز، پیوسته باشند. نتایج بصورت زیر می باشد:

$$E + E' = E'' \quad (24-2)$$

$$-H \cos \theta + H' \cos \theta = -H'' \cos \phi$$

$$-kE \cos \theta + k'E' \cos \theta = -k''E'' \cos \phi$$

$$H - H' = H''$$

$$kE - k'E' = k''E''$$

$$(25-2)$$

$$E \cos \theta + E' \cos \theta = E'' \cos \phi$$

در اینجا با توجه به اعمال معادلات فوق، هر دامنه میدان مغناطیسی H و H' و H'' به ترتیب

با kE و $k'E'$ و $k''E''$ متناسب است. ضرایب بازتابش r_s و r_p و ضرایب عبور t_s و t_p بصورت نسبت دامنه

ها تعریف می شوند:

$$r_s = \left[\frac{E'}{E} \right]_{TE}$$

$$t_s = \left[\frac{E''}{E} \right]_{TE}$$

$$r_p = \left[\frac{E'}{E} \right]_{TM} \quad (26-2)$$

$$t_p = \left[\frac{E''}{E} \right]_{TM}$$

با حذف E'' از معادلات (۲۴-۲) و (۲۵-۲) و استفاده از رابطه $n = \frac{c}{u} = \frac{ck}{\omega}$ که در آن سرعت فاز u

بصورت $u = \frac{\omega}{k}$ است، روابط زیر را برای نسبت‌های دامنه‌های بازتابش به دامنه‌های تابش بدست می‌آوریم:

$$r_s = \frac{\cos \theta - n \cos \phi}{\cos \theta + n \cos \phi} \quad (27-2)$$

$$r_p = \frac{-n \cos \theta + \cos \phi}{n \cos \theta + \cos \phi} \quad (28-2)$$

نسبت دامنه‌های عبوری را نیز می‌توان با حذف E' در دو حالت بدست آورد. با استفاده از قانون اسنل

$(n = \frac{\sin \theta}{\sin \phi})$ ، می‌توان معادلات مربوط به دامنه‌های امواج بازتابش و شکست را بصورت زیر بیان کرد

که به معادلات فرنل مرسوم هستند:

$$r_s = - \frac{\sin(\theta - \phi)}{\sin(\theta + \phi)} \quad (29-2)$$

$$t_s = \frac{2 \cos \theta \sin \phi}{\sin(\theta + \phi)} \quad (30-2)$$

$$r_p = - \frac{\tan(\theta - \phi)}{\tan(\theta + \phi)} \quad (31-2)$$

$$t_p = \frac{2 \cos \theta \sin \phi}{\sin(\theta + \phi) \cos(\theta - \phi)} \quad (32-2)$$

روش دیگر برای بیان نسبت دامنه‌های نور بازتابنده، عبارت از آن است که با استفاده از قانون اسنل،

متغیر ϕ را در معادلات (۲۷-۲) و (۲۸-۲) حذف کرد. نتیجه عبارتست از:

$$r_s = \frac{\cos \theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad (33-2)$$

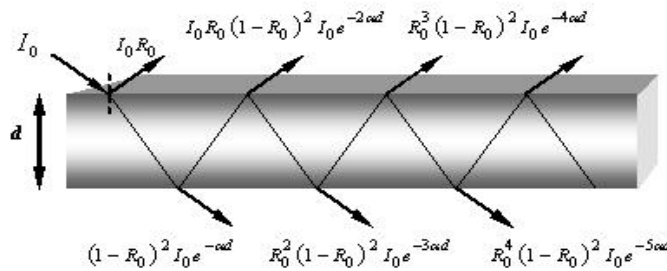
$$r_p = \frac{-n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad (34-2)$$

ضریب بازتاب بصورت کسری از انرژی نور تابشی که "بازتابیده شده" تعریف می شود و برای حالت TE و TM بترتیب با نمادهای R_s و R_p نشان داده می شود. چون انرژی با مربع قدر مطلق دامنه میدان متناسب است برای تابش عمودی ($\theta = 0$) در می یابیم که R_p و R_s به یک مقدار یکسان تبدیل می شوند:

$$R_s = R_p = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (۳۵-۲)$$

۲-۳-۸- ضرایب عبور و بازتاب یک تیغه در هوا [۳۱ و ۳۲]

مطابق شکل فرض کنید، تیغه ای به ضخامت d در محیط هوا قرار گرفته است. ضریب جذب تیغه α و بازتاب سطحی آن R_o است.



شکل (۲-۸): پرتوهای عبوری و بازتابی از یک تیغه قرار گرفته در هوا [۳۱].

اگر ضخامت تیغه در مقابل طول موج فرودی بزرگ باشد ($d \gg \lambda$) آنگاه تداخل نور نخواهیم داشت. در این صورت شدت نور بازتاب یافته (I_R) عبارتست از مجموع پرتوهای بازتابی که از مجموع بازتابهای چندگانه درون تیغه حاصل شده است.

$$I_R = R_o I_o + R_o I_o (1 - R_o)^2 e^{-2\alpha d} + R_o^3 (1 - R_o)^2 I_o e^{-4\alpha d} + R_o^5 (1 - R_o)^2 I_o e^{-6\alpha d} + \dots \quad (۳۶-۲)$$

$$I_R = R_o I_o + R_o I_o (1 - R_o)^2 e^{-2\alpha d} (1 + R_o^2 e^{-2\alpha d} + R_o^4 e^{-4\alpha d} + \dots) \quad (۳۷-۲)$$

با حل مجموع داخل پرانتز خواهیم داشت:

$$I_R = R_o I_o + \frac{R_o I_o (1 - R_o)^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_o^2 e^{-2\alpha d}} \quad (38-2)$$

نهایتاً ضریب بازتاب عبارت است از نسبت بین شدت نور بازتاب شده و شدت نور پرتوی فرودی

$$R = \frac{I_R}{I_o} = R_o + \frac{R_o (1 - R_o)^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_o^2 e^{-2\alpha d}} \quad (39-2)$$

به همین ترتیب مجموع پرتوهای عبور یافته را به عنوان شدت پرتو عبور یافته بدست می آوریم.

$$I_T = (1 - R_o)^2 I_o e^{-\alpha d} + R_o^2 (1 - R_o)^2 I_o e^{-3\alpha d} + R_o^4 (1 - R_o)^2 I_o e^{-5\alpha d} + \dots \quad (40-2)$$

$$I_T = (1 - R_o)^2 I_o e^{-\alpha d} \left(1 + R_o^2 e^{-2\alpha d} + R_o^4 e^{-4\alpha d} + \dots \right) \quad (41-2)$$

با حل مجموع داخل پرانتز داریم،

$$I_T = \frac{(1 - R_o)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_o^2 e^{-2\alpha d}} \quad (42-2)$$

ضریب عبور برابر است با نسبت بین پرتو گسیل یافته به پرتو فرودی،

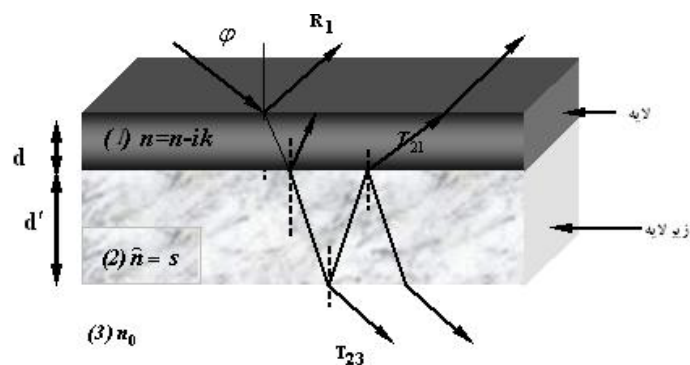
$$T = \frac{I_T}{I_o} = \frac{(1 - R_o)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_o^2 e^{-2\alpha d}} \quad (43-2)$$

ضریب جذب (α) نیز به کمک ضرایب عبور $T(\lambda)$ و بازتاب $R(\lambda)$ بصورت زیر محاسبه می شود.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \times \ln \left[\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)} \right] \quad (44-2)$$

۹-۳-۲- تعیین ضرایب عبور و بازتاب سیستم لایه نازک - تیغه

این سیستم ترکیبی از لایه انباشت شده روی زیرلایه (تیغه) [۳۲] می باشد. مشخصات زیر لایه مشخص است که بیشتر از زیر لایه های کوراتز، کرنینگ و اسلاید های شیشه ای استفاده می کنند. شکل کلی چنین سیستمی مطابق شکل (۹-۲) است.



شکل (۹-۲): پرتوهای عبوری و بازتابی از سیستم لایه - زیر لایه [۳۲].

این سیستم، از لایه نازکی با ضریب شکست مختلط ($N = n + ik$) و یک زیر لایه شفاف با ضریب شکست معلوم (s) تشکیل شده است که در محیط هوا قرار دارد (هوا / زیر لایه / لایه نازک / هوا = سیستم). چندین حالت برای تعیین ضرایب عبور و بازتاب همچنین ثابت های اپتیکی ممکن است پیش آید.

۱- پرتو فرودی عبور کرده از لایه نازک در داخل زیرلایه باعث ایجاد بازتاب های چندگانه در سیستم خواهد شد اگر در این حالت ضخامت زیرلایه در مقایسه با طول موج پرتو فرودی، بزرگ باشد ($d \gg \lambda$) در این حالت اثرات تداخلی حاصل نخواهد شد و محاسبه ضرایب عبور و بازتاب مطابق روش ارائه شده قبلی خواهد بود.

۲- اگر لایه نازک ضخامتی قابل قیاس با طول موج پرتو فرودی داشته باشد در این حالت دو امکان وجود دارد.

الف- لایه نازک انباشت شده بر روی زیر لایه بدلیل داشتن ضخامت زیاد، قادر به برآورده کردن شرط تداخل است که در این حالت در نمودار تراگسیلی نمونه گرفته شده، نقاط اکستریم مشاهده خواهد شد، که با استفاده از این نقاط اکستریم و با روش سوان پول^۱، می توان ثابت های اپتیکی لایه های نازک را بدست آورد.

ب- لایه نازک انباشت شده بدلیل داشتن ضخامت کم قادر به برآورده کردن شرط تداخل نیست. در نتیجه در نمودار تراگسیلی نمونه گرفته شده هیچ نقطه اکستریمی مشاهده نخواهد شد و دیگر نمی توان از روش های ذکر شده در قسمت (الف) استفاده کرد. محاسبه ثابت های اپتیکی چنین لایه هایی، اولین بار توسط چامبولیرون^۲ ارائه شد که در طی این چند سال اخیر مرجع مقالاتی است که محاسبه ثابت های اپتیکی را انجام داده اند.

۲-۳-۱۰- روشهای تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک با استفاده از اندازه گیری های

تراگسیل [۳۳]

شناخت مقادیر درست و وابستگی ضریب شکست مختلط به طول موج لایه های نازک جامد، هم از دیدگاه بنیادی و هم از دیدگاه تکنولوژیکی مهم است. این شناخت، اطلاعات اساسی را از گاف انرژی اپتیکی (برای نیمه رساناها و عایق ها)، فرکانسهای پلاسما و فونونی و غیره نتیجه می دهد. به هر حال ضریب شکست برای طراحی و مدل سازی اجزاء اپتیکی و پوشش های اپتیکی مانند فیلتر های اختلال^۳، لازم است. اگر مدل یک لایه نازک ایزوتروپ و همگن اختیار شود، قسمتهای حقیقی و موهومی ضریب شکست در هر طول موجی بطور کلی می توانند خواص اپتیکی فیلم را تعیین کنند. بنابراین دو اندازه گیری غیر مستقل، در هر طول موجی، به منظور تعیین $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ نا معلوم ضروری است. اگر موارد اشاره شده فوق وجود نداشته باشد (در مورد فیلم های غیر یکنواخت یا فیلم

^۱Swane pole

^۲Chambouleyron

^۳Interference filters

های ناصاف)، در بیشتر حالت ممکن است مدل فوق برای تعیین خواص اپتیکی لایه نازک غیر ایده آل مناسب باشد. روشهای متعددی برای تعیین ضریب شکست لایه های نازک وجود دارد که در زیر به برخی از این روشها اشاره می شود.

۲-۳-۱۰-۱- استفاده از دو اندازه گیری مستقل

چندین سال است که از ترکیب یک اندازه گیری عبور تابش عمودی و یک اندازه گیری بازتاب تابش تقریباً عمودی یا روش (T و R) برای تعیین (k و n) استفاده می شود. این روش دارای چندین نقص می باشد که عبارتند از:

الف- این روش برای بدست آوردن داده های یک بازتاب متقارن مناسب، بسیار مشکل است. از طرف دیگر این روش احتیاج به یک آئینه مدرج دارد که هم بسیار گران قیمت است و هم اینکه محدودیت زمانی دارد.

ب- معمولاً این روش برای اندازه گیری عبور و بازتاب، دقیقاً در نقطه یکسانی روی لایه، غیر ممکن است. اگر لایه از نظر ضخامت و ترکیب یکنواخت نباشد، دقت کلی این روش پائین می آید.

ج- هیچ راهی برای اندازه گیری بازتاب تابش عمودی وجود ندارد.

د- تعیین (k و n) از طریق (T و R)، بر پایه یک وارونه سازی عددی استوار است. مقالات متعددی در باره روشهای مختلف وارونه سازی و حدود درستی این روش ارائه شده ولی معمولاً منبعی از خطاها در آنها وجود دارد.

۲-۳-۱۰-۲- برآزش روابط پراکندگی

این روش که موارد استفاده فراوانی دارد، عبارتست از در نظر گرفتن یک معادله ویژه پراکندگی تجربی برای ضریب شکست مختلط وابسته به طول موج. این روش، در چندین بسته نرم افزاری تجاری برای طراحی اپتیکی فیلم های نازک و آنالیز آنها مورد استفاده قرار می گیرد. معادلاتی که اغلب مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

الف- معادلات کوشی^۱ [۳۳]

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} + \dots \quad (۴۵-۲)$$

$$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} + \dots \quad (۴۶-۲)$$

در روابط فوق، ضرایب $A_n, B_n, C_n, \dots$ ، پارامترهای برآزش می باشند.

ب- روابط سلمیر [۳۳]

این فرمول ها برای اولین بار توسط سلمیر^۲ در سال ۱۸۷۱ بیان شده و برای مواد شفاف (همانند معادلات کوشی) و همچنین در مورد نیمرسانا ها ($GaAs, Ge, Si$ و غیره) در ناحیه فروسرخ کاربرد دارد. این معادلات، حالت تعمیم یافته معادلات کوشی هستند. رابطه اصلی این فرمول ها در مورد مواد کاملاً شفاف ($k=0$) استفاده می شود. به هر حال این معادلات گاهی اوقات برای پوشش ناحیه جذب، با بکارگیری یک فرمول کلی برای $k(\lambda)$ گسترش پیدا می کند [۳۳]:

$$n(\lambda) = \left(A_n + \frac{B_n \lambda^2}{\lambda^2 - C_n^2} \right)^{1/2} \quad (۴۷-۲)$$

$$k(\lambda) = 0 \quad k(\lambda) = [n(\lambda) \left(B_1 + \frac{B_2}{\lambda} + \frac{B_3}{\lambda^3} \right)]^{-1}$$

¹Cauchy

²Sellmeier

پارامترهای برازش در این حالت عبارتند از: A_n, B_n, B_1, B_2 و B_3 .

ج- مدل نوسانگر کلاسیکی لورنتز^۱:

معادلات اساسی در این مدل عبارتند از [۳۳]:

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2 + g\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2)} \quad (۴۹-۲)$$

$$2nk = \frac{A\sqrt{g}\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + g\lambda^2} \quad (۵۰-۲)$$

در روابط اخیر، λ_0 طول موج مرکزی نوسانگر، A قدرت نوسانگر و g فاکتور میرایی می باشد. در فرمول (۴۷-۲)، قسمت سمت راست، نشانگر تابع دی الکتریک در انرژی بی نهایت (طول موج صفر) است. برای اهداف بیشتر، بهتر است که آن را با یک پارامتر برازش ε_0 که بیانگر تابع دی الکتریک در طول موج های خیلی کوچکتر از مقدار اندازه گیری شده است، جایگزین کنیم. معادلات (۴۹-۲) و (۵۰-۲) به آسانی برای n و k قابل حل هستند، اما نمی توانند عبارات صریحی را نتیجه دهند. یکی از فواید این معادلات نسبت به معادلات دیگر (که در بالا اشاره شدند) این است که قادرند یک مجموعه جواب را برای n و k ارائه دهند که سازگار با معادلات کرامرز-کرونیک^۲ است.

د- معادلات پراکندگی فروهی-بلومر^۳

این معادلات برای مدل سازی ضریب شکست مختلط نیمه رساناهای بلوری نارساها، برپایه دقت زیادی، گسترش یافته است [۳۳].

^۱Lorentz

^۲Kramers-Kronig

^۳Foroohi-Bloomer

$$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i (E - E_g)^2}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (51-2)$$

$$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i} E + C_{0i}}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (52-2)$$

$$B_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left(-\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right) \quad (53-2)$$

$$C_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left((E_g^2 + C_i) \frac{B_i}{2} - 2 E_g C_i \right) \quad (54-2)$$

$$Q_i = \frac{1}{2} (4C_i - B_i^2)^{1/2} \quad (55-2)$$

ح- مدل درود^۱

برای فلزات، تابع دی الکتریک توسط حامل های آزاد کنترل می شود. اگر ω_p ، فرکانس پلاسما ($\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$) و ν ، فرکانس الکترون پراکنده باشند، تابع دی الکتریک درود به وسیله معادله زیر داده می شود [۳۳]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \quad (56-2)$$

معمولا پارامترها در معادلات پراکندگی با بکارگیری حداقل یک شیوه برازش مربعی، محاسبه از طریق (n و k)، بدست می آیند و برای تراگسیل یک فیلم نازک جذبی، معادلات مفیدی می باشند. همانند معادلات فروهی- بلومر، اگر لازم باشد معادلات پراکندگی سلمیر و نوسانگر لورنتز می توانند در مورد نوسانگرهای چندگانه بسط داده شوند. برای بعضی از مواد، ترکیب یک معادله پراکندگی نوسانگر نوعی با مدل درود لازم و ضروری است.

هرکدام از معادلات پراکندگی می توانند نتایج خیلی خوبی را برای تعداد زیادی از مواد و در سراسر یک ناحیه طول موجی خیلی بلند بدست آورند. اگر یک برازش خوب میان طیف تراگسیل

^۱Drude

تجربی و طیفی که از طریق معادلات پراکندگی نتیجه میشوند، وجود داشته باشد، قابلیت استفاده از این معادلات تضمین می شود. تمامی معادلات پراکندگی اشاره شده، توابع متغیری از طول موج هستند و هیچ مفهومی برای بدست آوردن یک برازش خوب در ناحیه طول موج بلند، با بکارگیری یک مجموعه داده اشتباه (n, k) ، وجود ندارد. محدودیت های فیزیکی عمومی بیشتری بر روی ضریب شکست مختلط، بدون در نظر گرفتن یک رابطه خاص، صراحتاً بوسیله چامبولیرون و همکاران (که بطور خلاصه در بخش ۲-۳-۱۲ آورده شده است)، برای دستیابی به یک تقریب بهینه سازی به منظور استخراج n و k از داده های تراگیسل به کار رفته است. این محققین محدودیت های فیزیکی زیر را، که معمولاً در مورد نیمه هادی ها و عایق ها در ناحیه پراکندگی معتبر است، فرض کرده اند:

الف- برای تمام λ ها: $n(\lambda) \geq 1$ و $k(\lambda) \geq 0$

ب- $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ ، بر حسب λ توابع نزولی هستند.

ج- $n(\lambda)$ ، محدب است (که به $n''(\lambda)$ تبدیل می شود).

د- یک نقطه عطف به صورت λ_{inf} وجود دارد بطوریکه اگر $\lambda \geq \lambda_{\text{inf}}$ ، $k(\lambda)$ محدب است و اگر $\lambda < \lambda_{\text{inf}}$ ، مقعر.

در نتیجه یک روش نقطه ای بهینه سازی برای حداقل برازش مربعی طیف های تراگیسل تجربی در برابر طیف هائی که از طریق محاسبه $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ بدست می آیند، صراحتاً برای ایجاد این محدودیت های صحیح گسترش یافته است. تحقیق اینکه معادلات پراکندگی فوق چگونه با تبعیت از مجموعه محدودیت های فیزیکی فوق با ارزش می شوند، حیاتی است:

۱- معادلات کوشی از سه محدودیت اول تبعیت می کند، بشرط آنکه تمام ثابت های برازش، مثبت باشند. برای برقراری آخرین محدودیت، لازم است که ضریب C_k ، منفی باشد.

۲- معادله سلمیر برای $n(\lambda)$ با سه محدودیت اول- در طول موج های خیلی بالاتر از طول موج بحرانی C_n - سازگار است. برای $k(\lambda)$ ، تمام محدودیت ها، وابسته به ضرائب برازش، می توانند برقرار باشند.

۳- مدل نوسانگر لورنتز، در صورتیکه طول موج به اندازه کافی از طول موج نوسانگر بزرگتر باشد، بطور ذاتی با محدودیت ها سازگار است.

۴- مدل درود که تنها در مورد فلزات کاربرد دارد بطور واضح با این محدودیت ها سازگار نمی باشد.

۵- با توجه به اینکه معادلات فروهر- بلومر برای توصیف پراکندگی ضریب شکست مواد در انرژی های بالاتر از گاف نواری ارائه می شوند، این محدودیت ها بطور ذاتی برقرار نیستند.

۲-۳-۱۰- استفاده از اندازه گیری های مجازی

این روش ها عبارتند از:

الف (روش پوشی:

در سال ۱۹۷۶، منیفیسر^۱ و همکاران، روش مناسبی را برای توصیف طیف های تراگسیل اپتیکی و استخراج (n و k) ارائه کردند. این روش بعدا بوسیله سوان پول گسترش یافت و یک روش نرم افزاری برای فیلم های نازک تجاری بدست آمد. تلاش هائی برای محاسبه دقت روش پوشی و خودداری از حل های چند گانه انجام شده است. اخیرا، تاثیر جذب زیرلایه نیز به این روش اضافه شده است. برخی از خصوصیات این روش عبارتند از:

- ۱- هیچ روش درستی برای ایجاد پوش ها میان اکستریم های تداخلی وجود ندارد. معمولا آنها با استفاده از درون یابی سهموی ایجاد می شوند، ولی در حقیقت این کار یک انتخاب قراردادی است.
- ۲- پوش ها بایستی بطور ایده آل از طریق نقاط مماس، در اثر برخورد با منحنی های تراگسیل ایجاد می شوند، نه از طریق اکستریم های تداخلی.

¹Manifaicier

۳- دقت این روش با کاهش ضخامت فیلم، کاهش می یابد. چون در ضخامت پائین تر فیلم ها،

اکسترمم های تداخلی به صورت دور از هم قرار می گیرند و درون یابی آنها بسیار مشکل می شود.

۴- اگر فیلم خیلی ضخیم نباشد، بدین معنی که اگر باندهای جذب در میان اکسترمم های تداخلی

کاهش یابد، این روش نمی تواند مفید باشد. در شکل اصلی آنها، این روش نمی تواند با ویژگی های

جذب موضعی رقابت کند. اگر جذب در فیلم خیلی بالا باشد بطوریکه فریزهای تداخلی قابل رویت

نباشند و منحنی های $T_M(\lambda)$ و $T_m(\lambda)$ همزمان ایجاد شوند، این روش نمی تواند مفید باشد. در شکل

اصلی آنها این روش تبدیل به برازش معادله پراکندگی کوشی می شود.

ب) آنالیزهای kk ی داده های تراگیسل:

براساس معادلات کرامرز-کرونیک، گذار یک ماده و تغییر فاز در تراگیسل با استفاده از معادله زیر

داده می شود [۳۳]:

$$\varphi(\lambda_0) = \frac{2\lambda_0}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln t_f(\lambda)}{\lambda_0^2 - \lambda^2} d\lambda - \frac{2\pi d}{\lambda_0} \quad (57-2)$$

که در آن P ، قسمت حقیقی انتگرال و t_f ، تراگیسل داخلی فیلم میباشند. معادله فوق اشاره می

کند که تغییر فاز متناسب، می تواند محاسبه شود و سپس تراگیسل و تغییر فاز می توانند بصورت

دو متغیر مستقل، با محاسبه n و k ی مواد در هر طول موجی به کار روند. به منظور حل انتگرال فوق،

نیلسون^۱ روش برون یابی زیر را ارائه داد. با استفاده از قضیه مقدار میانگین می توان نوشت [۳۳]:

$$\varphi(\lambda_0) = A(\lambda_0) \ln \left| \frac{\lambda_l + \lambda_0}{\lambda_l - \lambda_0} \right| + \frac{2\lambda_0}{\pi} P \int_{\lambda_l}^{\lambda_H} \frac{\ln t_f(\lambda)}{\lambda_0^2 - \lambda^2} d\lambda + B(\lambda_0) \ln \left| \frac{\lambda_H + \lambda_0}{\lambda_H - \lambda_0} \right| - \frac{2\pi d}{\lambda_0} \quad (58-2)$$

که در آن λ_l و λ_H بترتیب بالاترین و پائین ترین حد طول موج هستند. بعنوان یک تقریب فرض می

شود که A و B ثابت هستند. اگر ضریب شکست مختلط فیلم برای دو طول موج داده شود، تغییر فاز

معادل می تواند تعیین شود و در نتیجه با استفاده از انتگرال فوق، A و B را می توان تعیین کرد. با

¹Nilsson

اینکه استفاده از معادلات کرامرز- کرونیک برای آنالیزهای طیف های تراگسیلی، بطور تجربی برانده است، اما برای اجرا بصورت آنالیزهای مناسب، تا اندازه ای دچار مشکل می شود:

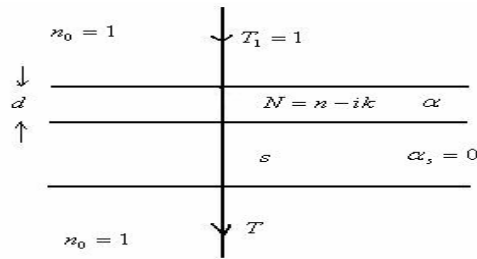
- الف- با معادلات داده شده، برای تعیین طیف های (n و k)، به دو طول موج کاملاً متفاوت نیاز است.
- ب- در انتهای بازه انتگرال گیری $[\lambda_l, \lambda_H]$ ، خطائی که به علت تقریبی بودن ثابت های A و B بوجود می آید، نسبتاً بزرگ می باشد. محاسبه این خطا در اکثر موارد عادی، ساده نیست.

۲-۳-۱۱- تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک با استفاده از روش پوش منحنی (سوان پول)

بیان دقیق تراگسیلندگی یک فیلم نازک جاذب، رسوبی روی یک زیرلایه شفاف، بصورت نتایج و فرمول هایی برای ضریب شکست و ضریب جذب تنظیم شده است [۳۴]. سوان پول در این روش با استفاده از فریزهای تداخلی طیف تراگسیل توانسته است ضخامت و ثوابت اپتیکی فیلم های نازک را محاسبه کند. معمولاً ضریب شکست و ضریب جذب با استفاده از روشهای پیچیده کامپیوتری و با بکارگیری هر دو طیف تراگسیل و بازتاب تعیین می شوند. روش سوان پول برای تعیین $n(\lambda)$ و $\alpha(\lambda)$ ، با استفاده از یکسری محاسبات ساده و راحت و بکارگیری تنها طیف تراگسیل، برقرار است. موقعیت عملی برای یک فیلم نازک، روی زیرلایه شفاف در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. فیلم دارای ضریب شکست مختلط ($n - ik$) و ضخامت d است که در آن n ، ضریب شکست و k ، ضریب خاموشی می باشند بطوریکه:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۲-۵۹)$$

زیرلایه شفاف دارای ضخامت بزرگتر از d ، ضریب شکست s و ضریب جذب $\alpha_s = 0$ است. ضریب شکست محیط فراگیر (هوا) عبارت است از $n_0 = 1$. در این آنالیزها، تمام بازتابهای چندگانه در فصل مشترک سه تائی، در هنگام محاسبه T در نظر گرفته می شود.



شکل (۲-۱۰) - سیستم یک فیلم نازک جاذب روی یک زیرلایه شفاف متناهی ضخیم [۳۴].

اگر ضخامت d یکنواخت نباشد، تمام اثرات تداخل از بین می روند و تراگسیل، یک منحنی آرام است و طیف می تواند به ۴ ناحیه تقسیم شود که عبارتند از:

الف- در ناحیه شفاف، $\alpha = 0$ و تراگسیل بوسیله n و s بواسطه بازتابهای چندگانه تعیین می شوند.

ب- در ناحیه جذب ضعیف، α مقدار کوچکی دارد و شروع به کاهش عبور می کند.

ج- در ناحیه جذب متوسط، α مقدار بزرگی است و عبور عمدتاً به علت تاثیر α ، کاهش می یابد.

د- در ناحیه جذب قوی، عبور به علت تاثیر α به شدت کاهش می یابد.

در این حالت منحنی آرام تراگسیل، برای تعیین $\alpha(\lambda)$ در نواحی اپتیکی به کار میرود. اگر ضخامت d یکنواخت باشد، در این صورت منحنی تراگسیلندگی ناشی از آن دارای چندین ماکزیمم و مینیمم میشود (اثرات تداخل در اینجا وجود دارد) و این فریزها می توانند برای محاسبه ثابت اپتیکی فیلم ها بکار روند. با در نظر گرفتن تنها زیرلایه ضخیم در غیاب فیلم، تراگسیل تداخل آزاد با شکل آشنای زیر داده می شود:

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \quad (۲-۶۰)$$

$$R = [(s-1)/(s+1)]^2 \quad (۲-۶۱)$$

$$T_s = \frac{2s}{s^2+1} \quad (۲-۶۲)$$

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{1/2} \quad (۲-۶۳)$$

معادله پایه برای فریزهای تداخلی عبارتست از:

$$2nd = m\lambda \quad (۶۴-۲)$$

که در آن m برای حالت ماکزیمم، عدد صحیح و برای حالت مینیمم، عدد نیم صحیح است. معادله فوق در برگیرنده اطلاعات لازم در مورد حاصلضرب n و d است و بطور مجزا راهی برای بدست آوردن اطلاعات در مورد n و d ، با بکارگیری تنها این معادله وجود ندارد. همانطوریکه می دانیم طیف تراگسیل T در حالت کلی یک تابع ترکیبی است و بصورت $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$ می باشد. اگر s معلوم باشد، نوشتن معادله فوق در بخش هائی از $n(\lambda)$ و جذب $x(\lambda)$ بسیار راحت است. یک تقریب معتبر در اینجا، با قرار دادن $k = 0$ در معادلات حاصل می شود (چون k در مقایسه با ضرائب شکست n و s و n_0 خیلی کوچک است). در اینصورت داریم:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (۶۵-۲)$$

که در آن:

$$A = 16n^2s \quad (۶۶-۲ \text{ الف})$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (۶۶-۲ \text{ ب})$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (۶۶-۲ \text{ ج})$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2) \quad (۶۶-۲ \text{ د})$$

$$\varphi = 4\pi nd / \lambda \quad (۶۶-۲ \text{ هـ})$$

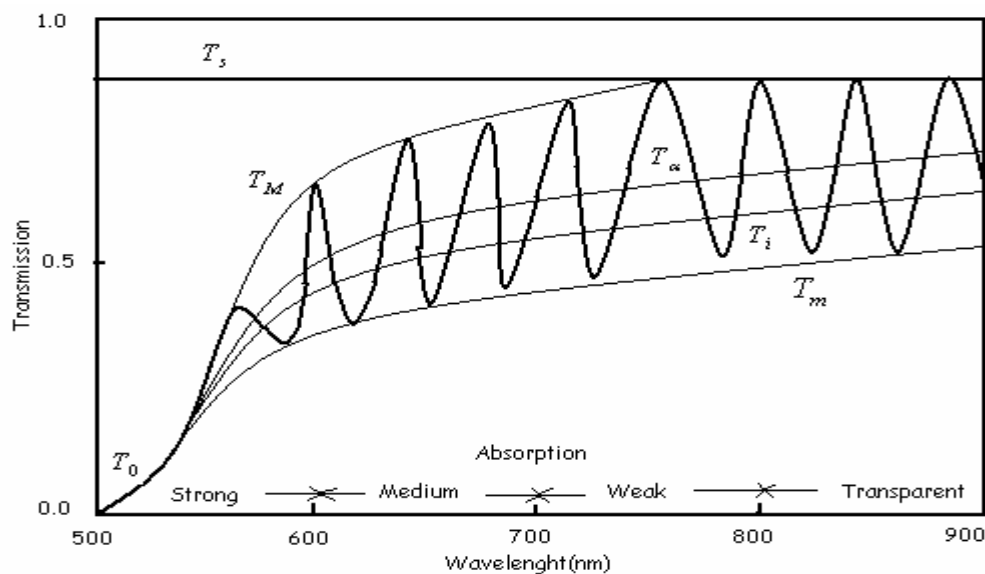
$$x = \exp(-\alpha d) \quad (۶۶-۲ \text{ و})$$

در این صورت اکستریم های فریزهای تداخلی می توانند به صورت زیر نوشته شوند:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (\cos \varphi = 1) \quad (۶۷-۲)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (\cos \varphi = -1) \quad (۶۸-۲)$$

برای تجزیه و تحلیل بهتر فرض می کنیم T_m و T_M توابع پیوسته ای از λ باشند، در این صورت برای هر λ ، یک T_M و یک T_m خواهیم داشت، یعنی $n(\lambda)$ و $x(\lambda)$ نیز توابع پیوسته ای از λ هستند. با توجه به طیف ناشی از پرتو عبوری که در شکل ۲-۱۱ دیده می شود، این طیف را می توان به چهار ناحیه متفاوت تقسیم کرد:



شکل (۲-۱۱) - نمائی از طیف عبوری از فیلم و زیرلایه. [۳۴]

الف) ناحیه شفاف:

در این ناحیه، $\alpha = 0$ یا $x = 1$ با جایگذاری معادلات (۲-۶۶) در (۲-۶۷) داریم [۳۴]:

$$T_M = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (۶۹-۲)$$

معادله اخیر با معادله (۶۲-۲) یکسان است و ماکزیمم فریزهای تداخلی، تنها تابعی از s می باشند. با جایگذاری معادلات (۶۶-۲) در (۶۷-۲) برای حالت $x = 1$ داریم:

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2} \quad (۷۰-۲)$$

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (۷۱-۲)$$

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (۷۲-۲)$$

پس T_m تابعی از n و s است و در نتیجه n را می توان با استفاده از T_m و معادله (۶۴-۲) محاسبه کرد.

ب و ج (ناحیه جذب ضعیف و متوسط:

در این ناحیه، $\alpha \neq 0$ و $x < 1$. با تفریق معکوس معادله (۶۹-۲) از معکوس معادله (۶۸-۲) حالتی حاصل می شود که مستقل از x می باشد:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (۷۳-۲)$$

با قرار دادن معادلات (۶۶-۲) در (۷۳-۲) می توان بترتیب معادلات زیر را بدست آورد:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (۷۴-۲)$$

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (۷۵-۲)$$

معادله (۷۳-۲) می تواند برای محاسبه $n(\lambda)$ از T_m و T_M به کار رود. با معلوم بودن $n(\lambda)$ ، تمام ثوابت در معادلات (۶۵-۲) معلوم می شوند و x را نیز می توان از راه دیگری محاسبه کرد. باحل معادله (۶۷-۲) داریم:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (۷۶-۲)$$

که در آن

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (۷۷-۲)$$

با حل معادله شماره (۶۸-۲) داریم:

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (۷۸-۲)$$

که در آن

$$E_m = \frac{8n^2s}{T_m} - (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (۷۹-۲)$$

با جمع کردن وارون روابط (۶۱-۲) و (۶۸-۲) داریم

$$\frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (۸۰-۲)$$

با حل این معادله بر حسب x داریم:

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (۸۱-۲)$$

که در آن

$$F = \frac{8n^2s}{T_i} \quad (۸۲-۲)$$

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (۸۳-۲)$$

از معادلات (۸۳-۲) و (۶۵-۲) می توان دید که T_i ، منحنی است که از میان نقاط فریزها عبور می کند. تراگسیلندگی بدون تداخل T_α را می توان از طریق فریزهای تداخلی و با انتگرال گیری از معادله (۷۱-۲) در فاصله بین دو ماکزیمم و مینیمم متوالی بدست آورد:

$$T_\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} d\varphi \quad (۸۴-۲)$$

با فرض یک ناحیه محدود انتگرال گیری و ثابت بودن تمام پارامترها، حاصل انتگرال فوق عبارت است از:

$$T_\alpha = \frac{Ax}{[(B - Cx + Dx^2)(B + Cx + Dx^2)]^{1/2}} \quad (۸۵-۲)$$

با مقایسه رابطه فوق با معادلات (۶۷-۲) و (۶۸-۲) می توان نوشت:

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad (۸۶-۲)$$

پس T_α ، تنها یک میانگین هندسی از T_m و T_M است. باحل معادله (۸۵-۲) برای x داریم:

$$x = \frac{\{G - [G^2 - (n^2 - 1)^6 (n^2 - s^4)]^{1/2}\}^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (۸۷-۲)$$

$$G = \frac{128n^4 s^2}{T_\alpha^2} + n^2 (n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2 \quad (۸۸-۲)$$

(د) ناحیه جذب قوی:

در این ناحیه، با توجه به اینکه جذب قوی است، فریزهای تداخلی ظاهر نمی شوند (آثار تداخلی بطور کلی از بین می روند) و راهی برای محاسبه n و x بطور مستقل در این ناحیه با استفاده تنها از طیف تراگسیل وجود ندارد. مقادیر n را می توان با استفاده از مقادیر بدست آمده در سه ناحیه قبلی تخمین زد و مقدار x را از روی روابط مربوط به آنها بدست آورد. در حالتی که α خیلی بزرگ باشد،

چهار منحنی T_m, T_i, T_a, T_M بر هم منطبق می شوند که آنرا با T_0 نمایش می دهیم. اگر اثرات تداخلی نادیده فرض شوند، معادله (۶۶-۲) با شرط $x \ll 1$ ، به صورت روابط زیر در می آید:

$$T_0 \approx \frac{Ax}{B} \quad (۸۹-۲)$$

$$x \approx \frac{(n+1)^3 (n+s^2)}{16n^2 s} T_0 \quad (۹۰-۲)$$

ه) تعیین ضریب شکست:

ضریب شکست زیرلایه را می توان با اندازه گیری طیف تراگسیل تک زیرلایه تمیز و با استفاده از معادله (۶۲-۲) برای محاسبه s ، تعیین کرد. برای تعیین ضریب شکست در ناحیه جذب ضعیف و متوسط، بایستی مقادیر T_m و T_M در λ های مختلف تعیین شود. به ازاء هر ماکزیمم، یک مینیمم و بالعکس خواهیم داشت، چون فرض کرده ایم که T_m و T_M ، منحنی های پیوسته ای هستند. دقت بکار رفته در تعیین در تعیین λ ، به مقیاس به کار برده شده در نمودار تراگسیلندگی بستگی دارد. بایستی اشاره شود که مقادیر تراگسیل باید از منحنی های T_m و T_M ، در هر طول موجی، خوانده شوند نه از طیف حقیقی. بعد از یافتن T_m و T_M به ازاء هر λ ، از معادله (۷۱-۲) جهت تعیین ضریب شکست استفاده می کنیم. در اینجا، مقادیر بدست آمده، تفاوت چندانی با مقادیر حقیقی ندارند.

و) تعیین ضخامت:

اگر n_1 و n_2 ضرائب شکست مربوط به دو ماکزیمم (مینیمم) متوالی در λ_1 و λ_2 باشند، با استفاده از معادله (۶۴-۲) داریم [۳۴]:

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (۹۱-۲)$$

رابطه فوق، نسبت به خطاهای n حساسیت زیادی دارد و رابطه دقیقی محسوب نمی شود.

به عنوان یک قاعده کلی، دو اکستریم آخر طیف را در رابطه اخیر قرار نمی‌دهیم. برای رسیدن به یک مقدار دقیق، بایستی $\bar{d}_1$ ، میانگین ضخامتهای d_1 ، را محاسبه کنیم. از طریق $\bar{d}_1$ و n_1 ، و همچنین معادله (۶۴-۲)، جهت بدست آوردن مقادیر m استفاده می‌کنیم. با فرض مقادیر صحیح یا نیم صحیح برای هر m با ازاء هر λ و محاسبه ضخامت d_2 از طریق معادله (۶۴-۲)، که کمی با مقادیر d_1 اختلاف دارند، میانگین ضخامت های d_2 یعنی $\bar{d}_2$ را محاسبه می‌کنیم. مقادیر $\bar{d}_2$ بدست آمده، دارای دقت بهتری نسبت به مقادیر $\bar{d}_1$ می‌باشند، چون پراکندگی آنها کمتر است. حال با استفاده از مقادیر $\bar{d}_2$ و مقادیر دقیق m و با استفاده از معادله (۶۴-۲)، مقادیر مربوط به n_2 را بدست می‌آوریم. مقادیر n_2 بدست آمده، به مقادیر واقعی بسیار نزدیکند. با برازش مقادیر بدست آمده n_2 و عملیات برون یابی، می‌توان ضرائب شکست مربوط به طول موج های کوتاه تر را نیز تعیین کرد.

ز) محاسبه ضریب جذب α و ضریب خاموشی k :

بعد از محاسبه $n(\lambda)$ ، $x(\lambda)$ را نیز می‌توان با استفاده از هریک از منحنی های T_m ، T_i ، T_α و T_M و فرمول های مربوطه محاسبه کرد. $\alpha(\lambda)$ نیز از طریق $x(\lambda)$ و d و بکار گیری معادله (۶۴-۲)، تعیین می‌شود. فرمولهای شامل T_m ، حساسیت بیشتری را نسبت به خطا ها در s و n نشان می‌دهند. همچنین $\alpha(\lambda)$ ، دارای حساسیت بیشتری در مورد خطا ها در T_m نسبت به T_M دارد، بنابراین به نظر می‌رسد که معادله (۷۶-۲)، بهترین معادله برای استفاده در محاسبه α است و مقادیر حاصل از آن به مقادیر واقعی نزدیکترند. پس از آنکه $\alpha(\lambda)$ بدست آمد، $k(\lambda)$ را نیز می‌توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد:

$$k = \alpha\lambda / 4\pi \quad (۹۲-۲)$$

با این کار محاسبه ثوابت اپتیکی تکمیل می‌شود.

۲-۳-۱۲- روش بهینه سازی چامبولیرون [۳۵-۳۷]

همانطوری که اشاره شد روش پوش منحنی (سوان پول) تنها زمانی قابل اجرا است که طیفهای تراگسیل بدست آمده از فیلمها دارای نقاط اکسترمم (ماکزیمم و مینیمم های متوالی) باشند. در واقع اساس کار این روش بر پایه همین نقاط استوار است. در صورتیکه طیف بدست آمده از فیلم دارای چنین نقاط اکسترممی نباشد، بایستی از روش دیگری برای تعیین ثوابت اپتیکی فیلم نازک استفاده شود. روشهای برازشی از جمله این موارد می باشند که در بخش ۲-۳-۱۰-۲ به برخی از آنها اشاره گردید. از جمله مدل های دیگری که می توان در صورت عدم وجود نقاط اکسترمم در طیف تراگسیل فیلم، به منظور استخراج ثوابت اپتیکی یک فیلم نازک، مورد استفاده قرار داد، روش بهینه سازی است که توسط چامبولیرون و همکارانش، با در نظر گرفتن برخی محدودیت های فیزیکی که در مورد نیمه هادی ها و عایق ها در ناحیه پراکندگی معتبر است، ارائه شده است. بنابراین یک روش بهینه سازی نقطه ای برای حداقل برازش مربعی طیف های تراگسیل تجربی در برابر طیف هائی که از طریق محاسبه $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ بدست می آیند، صراحتاً برای ایجاد این محدودیت های صحیح گسترش یافته است. اساس کلی این روش بر این پایه استوار است که با توجه به محدوده تغییراتی که برای ثوابت اپتیکی n و k وجود دارد، برای هر طول موج خاصی، یک جواب خاص با استفاده از معادله $T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}$ بدست می آید که بصورت $T(\lambda_i, n_i, s, d)$ در نظر می گیریم. سپس با در نظر گرفتن برخی از مدل های برازشی (مانند مدل کوشی، سلمیر و غیره)، مجموعه جوابهائی را که به ازاء آنها، عبارت $\sum_{i=1}^N [T_i - T(\lambda_i, n_i, s, d)]^2$ کمترین مقدار را داشته باشد، انتخاب می شوند. در عبارت اخیر، T_i مقدار تجربی تراگسیل مربوط به i امین طول موج است.

خوشبختانه نرم افزاری تحت عنوان نرم افزار پوما^۱ وجود دارد که می توان از آن برای مشخصه یابی فیلم ها استفاده کرد. این نرم افزار کاری از ایوان چامبولیرون و همکاران^۲ از دانشگاه کمپیناس برزیل می باشد.

۲-۴- مورفولوژی

۲-۴-۱- میکروسکوپ های الکترونی

یکی از تجهیزات بزرگ علمی میکروسکوپ الکترونی است که براساس قوانین نوری کار می کند در این دستگاه شار الکترون پر انرژی از یک منبع الکترون خارج شده و تحت شتاب به طرف هدف می رود. دو نوع گسترده از میکروسکوپ های الکترونی که به میکروسکوپ های الکترونی عبوری (TEM^۳) و میکروسکوپهای الکترونی روبشی (SEM^۴) معروف هستند را معرفی می کنیم. اساس کار هر دو آنها مبنی بر پرتاب الکترون به سمت فلز می باشد، اما در نوع عبوری الکترون از فلز عبور میکند ولی در نوع روبشی از فلز عبور نمی کند، و اساس تشکیل تصویر در آنها به مقدار الکترونهاى بازتابیده شده و عبور کرده بستگی دارد حال به تشریح گسترده در مورد آنها می پردازیم.

۲-۴-۱-۱- میکروسکوپ های الکترونی عبوری

اصول کار آن مشابه با میکروسکوپهای نوری (میکروسکوپهای فوتونی) است اما در پرتو های مورد استفاده به جای فوتونها از الکترونهاى که طول موج آنها در حد آنگسترم است استفاده می شود. الکترونها به وسیله اختلاف پتانسیلی بین ۶۰ KV الی ۱۰۰ KV ولت دارای شتاب می شوند، دسته الکترونی به وسیله دو میدان مغناطیسی کانونی می شود.

^۱Puma

^۲ Ivan chambouleyron and et al.

^۳Transmission Electron Microscope

^۴ Scanning Electron Microscopy

تصویر بر روی پرده ی فلئورسان تشکیل شده و با یک ذره بین دو چشمی تنظیم می گردد. تصویر بر روی صفحات عکاسی که زیر پرده فلئورسانت قرار دارد ثبت می شود. نمونه بر روی حامل قرار گرفته و داخل لوله ای که خلاء است وارد می شود. ساختمان این میکروسکوپها شامل یک لوله بزرگ که طول آن ۰/۷۵ تا ۱/۵ متر و قطر آن ۳۰ تا ۴۰ سانتی متر است و از جنس فولاد است که با سرب داخل آن را پوشش داده اند تا بتواند الکترونها را به خود جذب کند و مانع از بیرون رفتن آن شود.

تفنگ الکترونی این میکروسکوپ ها با استفاده از گرم کردن فیلمان تنگستن صورت می گیرد و در نتیجه از خود الکترونهای با موج کوتاه منتشر می کنند که نور قابل توجهی دارد و این کار در محیط خلاء صورت می گیرد و بعد توسط یک ترانسفورماتور شتاب میگیرد و برای افزایش شتاب آن از اختلاف پتانسیل بین کاتد و آند استفاده می شود. مثلاً به آند ولتاژی معادل بر ۱۰۰KV ولت و به کاتد ولتاژی برابر ۲ ولت می دهند تا الکترونها با سرعت خیلی بالا خود را به سمت آند پرتاب می کنند و چون محیط آن تحت خلاء است سرعت چندین برابر می شود حال اگر صفحه آندی سوراخ دار باشد از مرکز آن وارد لوله میکروسکوپ می شود. اخیراً به جای فیلمانهای تنگستنی از لانتانیم هگزا بوراید استفاده می شود که دارای قدرت بالاتر ولی عمر کمتر نسبت به فیلمانهای تنگستنی است.

۲-۴-۱-۲- میکروسکوپ های الکترونی روبشی

در این نوع میکروسکوپ الکترونی، الکترونهای اولیه که از یک کاتد کننده می شوند در لوله میکروسکوپ در خلاء پیش می روند و در مسیر خود به سطح نمونه مورد مطالعه می رسند و الکترونهای سطح نمونه را تحریک و پراثری کرده و آنها را جاروب می کنند و از مجموع الکترونهای پراش یافته و الکترونهای جاروب شده از سطح نمونه (الکترونهای ثانویه) پس از عبورشان از دستگاه های تشدید کننده (آمپلی فایر) و لامپ کاتدی (تبدیل به جریان الکتریکی) و تابش به صفحه تلویزیونی، تصویر ایجاد می شود.

این میکروسکوپ که برای بررسی نمونه های بزرگ مورد استفاده قرار میگیرد دارای قدرت تفکیک ۱۵ Å است، پرتوهای الکترونی توسط یک، دو یا سه عدسی همگرا و کانونی می شوند. هرچه دسته پرتو الکترونی افزایش یابد موجب کاهش قدرت تفکیک و افزایش جریان و لذا افزایش کیفیت تصویر می شود و کاهش جریان باعث افزایش قدرت تفکیک و افزایش نویز و لذا کاهش کیفیت تصویر میشود، جریان الکترونی توسط افزایش جریان در فیلمان که از وانادیم یا تنگستن ساخته می شود انجام می شود و موجب کاهش عمر فیلمان میشود در کل سطح مقطع پرتو الکترونی عامل اساسی در قدرت تفکیک می باشد. برای جلوگیری از انباشته شدن الکترونها بر روی سطح یک لایه فلز هادی الکتریسیته مثل طلا کشیده می شود و بعد زیر میکروسکوپ قرار می گیرد همچنین نمونه های ریز (نظیر پودرها) باید روی یک فیلم هادی نظیر آلومینیوم، پخش شده و کاملاً خشک شوند. علاوه بر این، نمونه ها بایستی عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و فیلم های روغنی باقی مانده باشند [۵۷].

در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)^۱ که از بزرگنمایی بهتری برخوردار است پرتو الکترونی با چشمه ای که به نام چشمه سرد معروف است تولید می شود. در این روش یک سوزن باریک و نازک تنگستن در مقابل یک کاتد و سپس یک آند قرار داده شده است. باریکه الکترونی با عبور از ولتاژ بالای بین کاتد و آند حدود ۱۰۰۰ برابر نسبت به میکروسکوپ های معمولی باریکتر می شود و بنابراین تصویر بهتری را از سطح نمونه می گیرد. در اثر برخورد این پرتوهای الکترونی به نمونه، الکترون های ماده برانگیخته می شوند و در هنگام بازگشت به حالت پایه به شکل پرتو الکترونی از سطح نمونه منتشر شده و توسط یک آشکارساز جمع آوری و آنالیز می شوند. این پرتوهای برگشتی از نمونه، برای مشخصه یابی خواص مختلفی از ماده از قبیل: ترکیب شیمیایی، پستی و بلندی سطح، خواص الکتریکی و مغناطیسی و... به کار می روند. ستون حرکت الکترون ها و نیز محفظه نگهدارنده ی نمونه در SEM همیشه باید در خلأ باشد زیرا اگر نمونه در محیط پر از گاز قرار گیرد، به دلیل

^۱Field Emission Scanning Electron Microscopy

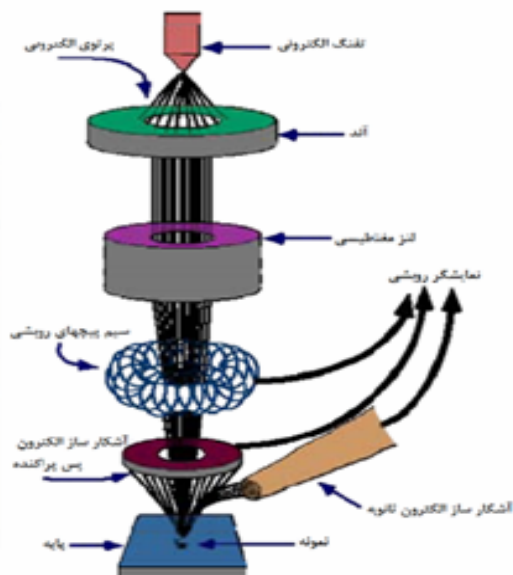
ناپایداری بالای پرتو، امکان تولید یا القای پرتو الکترونی وجود ندارد. درخشندگی و وضوح هر نقطه از تصویر SEM، بستگی به شدت الکترون‌های بازگشتی از سطح نمونه دارد، که آن نیز شدیداً وابسته به کیفیت موضعی سطح است. بدین ترتیب، می‌توان معیاری از پستی و بلندی سطح به دست آورد. در تصاویر به دست آمده، نقاط روشن نشان دهنده سطح برجسته و نقاط تیره‌تر تصویر، نشان دهنده سوراخ‌ها و فرورفتگی‌های سطحی است [۵۷].

میکروسکوپهای SEM اطلاعات زیر را درخصوص نمونه در اختیار می‌گذارد:

توپوگرافی نمونه (خصوصیات سطوح) و مورفولوژی (شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم) و ترکیب (در صورتی که دستگاه به آشکار سازهای پرتو ایکس مجهز باشد می‌توان با ثبت پرتو ایکس ساطع شده از عناصر موجود در نمونه درصد هر یک از عناصر موجود را اندازه‌گیری نمود). شکل (۲-۱۲-الف) میکروسکوپ FESEM موجود در دانشکده فنی دانشگاه تهران و شکل (۲-۱۲-ب) نمایی از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا محل نمونه را نشان می‌دهد.



(الف)



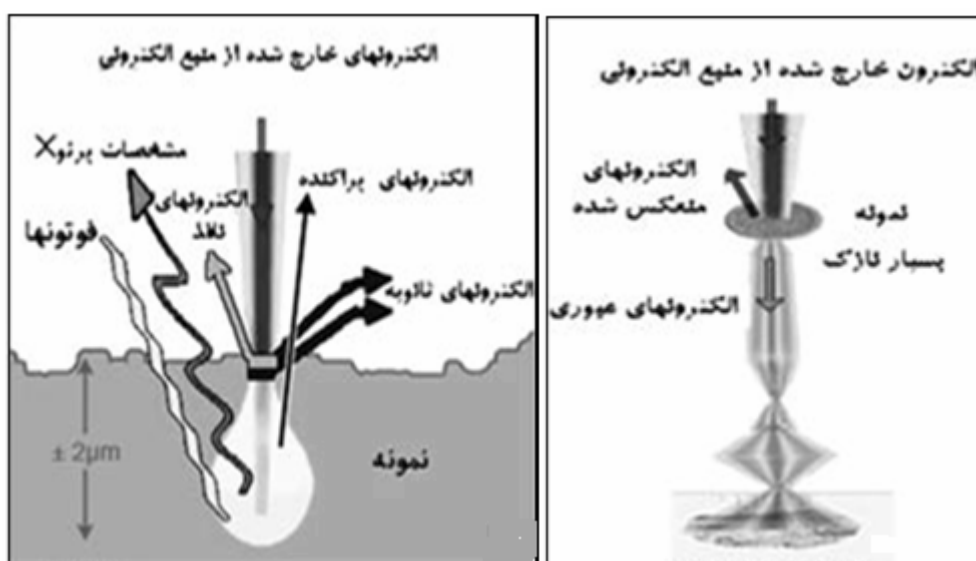
(ب)

شکل (۲-۱۲-الف) - نمایی از میکروسکوپ FESEM موجود در دانشکده فنی دانشگاه تهران و (ب) - نمایی از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا محل نمونه

۳-۱-۴-۲- ویژگیهای میکروسکوپ های الکترونی TEM و SEM

نمونه در TEM باید خیلی نازک باشد ولی در SEM این طور نیست و فقط آن را با لایه نازکی از طلا روکش می کنند و این عیب بزرگی در مقابل میکروسکوپ های SEM می باشد. دیگر این که اختلاف پتانسیل در TEM بیشتر از SEM است و لذا باعث نفوذ بیشتر به قطعه می شود، در نوع TEM لوله میکروسکوپ بلندتر از SEM می باشد ، اتاق جسم TEM نسبت به SEM کوچکتر است ، تصویر نهایی بدست آمده از SEM به صورت سه بعدی است ولی در TEM به صورت دوبعدی است قدرت تفکیک SEM از میکروسکوپ های نوری بیشتر و از TEM کمتر است.

شکل (۲-۱۳-الف) شماتیک کار میکروسکوپ الکترونی SEM و (۲-۱۳-ب) شماتیک کار میکروسکوپ الکترونی TEM را نشان میدهد [۳۹].



شکل (۲-۱۳-ب) شماتیک کار میکروسکوپ الکترونی

TEM

شکل (۲-۱۳-الف) شماتیک کار میکروسکوپ الکترونی

SEM

فصل سوم

بررسی خواص اکسید کادمیوم ایندیوم

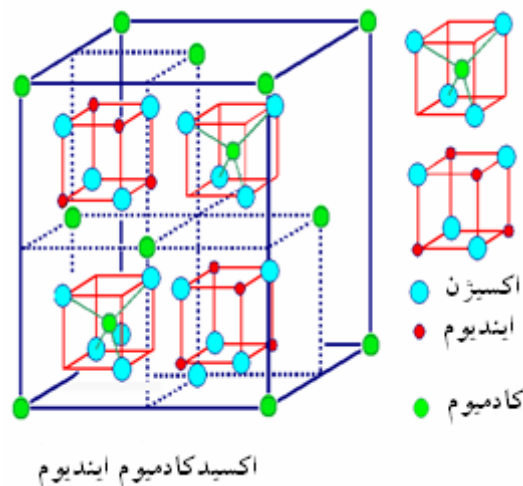
۳-۱- مقدمه

اکسید کادمیوم ایندیوم یا اکسید کادمیوم ایندیت یک ترکیب سه تایی با فرمول شیمیایی CdIn_2O_4 و جرم مولی $406/0446 \text{ gr mol}^{-1}$ تشکیل شده از $15/761$ درصد اکسیژن $56/554$ درصد ایندیوم و $27/684$ درصد کادمیوم می باشد. این ترکیب سه تایی از نیمرساناهای نوع n و دارای گاف نواری مستقیم پهن در حدود 3 eV می باشد [۶].

ساختار بلوری این ماده، مکعبی مرکز وجهی با ثابت های شبکه $a=b=c=0/916 \text{ nm}$ و 90° $\alpha=\beta=\gamma=$ با شبکه بلوری متقارن چرخان می باشد، گروه فضایی ای که این ماده در آن جای دارد $\text{Fd}3\text{m}$ می باشد [۳۸].

اکسید کادمیوم ایندیوم که معمولاً از ترکیب دو محلول اکسید کادمیوم (CdO) و اکسید ایندیوم (In_2O_3) حاصل می شود. دارای مقاومت ویژه پایین و در حدود $10^{-4} \Omega\text{m}$ بوده و در حالتی که هیچ آلاشی روی آن صورت نگرفته باشد تراکم بار حاملهای آن زیاد و در حدود 10^{20} cm^{-3} می باشد.

شکل (۱-۳) نمای CdIn_2O_4 را به صورت شماتیک نشان می دهد.



شکل (۱-۳) نمای شماتیک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)

۲-۳- آشنایی باپیش ماده های اصلی CdIn_2O_4

در این پایان نامه اکسید کادمیوم ایندیوم از ترکیب دو پیش ماده اکسید کادمیوم و اکسید ایندیوم بدست می آید که در ذیل به طور اجمال این پیش ماده ها معرفی می شوند.

۱-۲-۳- کادمیوم و اکسید کادمیوم

کادمیوم، عنصری فلزی نرم به رنگ خاکستری نقره ای متالیک و غیرقابل اشتعال بوده، دارای عدد اتمی ۴۸ و جرم اتمی $112/4$ می باشد. این ماده از مقاومت الکتریکی بسیار پایین در حدود Ωm $10^{-8} \times 7/24$ برخوردار بوده و یکی از مواد اصلی تشکیل دهنده ترکیبات اکسید کادمیوم می باشد. اکسید کادمیوم یک ترکیب معدنی با ساختار مکعبی از گروه فضایی $\text{Fm}3\text{m}$ و اندازه ثابت شبکه آن $\text{\AA}$ $4/6958$ می باشد. این اکسید می تواند به صورت پودر بی شکل و بی رنگ و یا بلورهای قهوه ای یا قرمز باشد. اکسید کادمیوم نیم رسانای نوع n با پهنای گاف نواری $2/16 \text{ eV}$ در دمای اتاق می باشد [۶۱]. این اکسید دارای جرم مولکولی 41 gr mol^{-1} و $128/$ و دارای چگالی $8/150 \text{ gr cm}^{-3}$ در حالت بلوری و $6/95 \text{ gr cm}^{-3}$ در حالت آمورف می باشد.

۲-۲-۳- ایندیوم و اکسید ایندیوم

ایندیوم عنصری فلزی، نرم و چکش خوار است. به رنگ سفید نقره ای و براق می باشد. عدد اتمی آن ۴۹ و جرم اتمی آن، $114/82$ می باشد. این عنصر ماده اصلی ترکیبات اکسید ایندیوم است. این اکسید یک ترکیب شیمیایی دارای شبکه مکعبی و به صورت دو شکل فیزیکی آمورف و بلوری بوده که شکل آمورف آن سفید مایل به خاکستری است و در آب به سختی حل می شود. این اکسید در حالت بلوری به رنگ زرد مایل به سبز بوده، در آب و حتی اسید ها نامحلول است. این اکسید یک

نیم‌رسانای نوع n با پهنای گاف نواری $3/2 \text{ eV}$ در دمای اتاق می‌باشد [۶۲]. جرم مولکولی آن gr $277/64 \text{ mol}^{-1}$ و چگالی آن در حدود $7/179 \text{ gr cm}^{-3}$ می‌باشد.

۳-۳- کاربردهای اکسید کادمیوم ایندیوم

لایه های نازک از اکسید های رسانای شفاف (TCO)^۱ امروزه کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله در اپتوالکترونیک، میکروالکترونیک، ساختمان و انرژی پیدا کرده اند، از آنها در ساخت بسیاری از قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نظیر حسگرهای گازی، سلولهای خورشیدی و صفحات نمایشگر استفاده می شود. اکسیدهای رسانای شفاف ترکیبات ویژه ای هستند که از نظر فیزیکی دارای خواص منحصر به فردی میباشند، که از جمله آنها می توان به شفافیت اپتیکی زیاد در ناحیه مرئی و رسانندگی الکتریکی بالا اشاره نمود. بنابراین این مواد می توانند دارای شفافیت اپتیکی دی الکتریک ها باشند در حالی که رسانندگی الکتریکی نیز از خود نشان می دهند. به دلیل خواص بسیار جالب الکتروکرومیک، الکتروشیمیایی، اپتیکی و الکتریکی اکسید کادمیوم ایندیوم به عنوان رسانای شفاف یکی از جالب ترین مواد در صنایع مختلف می باشد. در سالهای اخیر جهت استفاده در الکترودهای مربوط به باتریهای الکتروشیمیایی، لوازم الکتروکرومیک، سلولهای خورشیدی و صفحات نمایش تخت این ماده مورد توجه واقع شده است.

برخی از کاربردهای این ماده عبارتند از:

۳-۳-۱- سلولهای خورشیدی

سلول خورشیدی یک قطعه الکترونیکی حالت جامد است که انرژی نور خورشید را مستقیماً توسط اثر فوتولتایک به الکتریسیته تبدیل می کند [۴۰].

^۱Transparent Conducting Oxide

با اتصال یک نیمه هادی نوع p به یک نیمه هادی نوع n ، الکترون‌ها از ناحیه n به ناحیه p و حفره‌ها از ناحیه p به ناحیه n منتقل می‌شوند. با انتقال هر الکترون به ناحیه p ، یک یون مثبت در ناحیه n و با انتقال هر حفره به ناحیه n ، یک یون منفی در ناحیه p باقی می‌ماند. یون‌های مثبت و منفی میدان الکتریکی داخلی ایجاد می‌کنند که جهت آن از ناحیه n به ناحیه p است. این میدان با انتقال بیشتر باربرها (الکترون‌ها و حفره‌ها)، قوی تر و قوی تر شده تا جایی که انتقال خالص باربرها به صفر می‌رسد. در این شرایط ترازهای فرمی دو ناحیه با یکدیگر هم سطح شده‌اند و یک میدان الکتریکی داخلی نیز شکل گرفته‌است. اگر در چنین شرایطی، نور خورشید به پیوند بتابد، فوتون‌هایی که انرژی آنها از انرژی شکاف نیمه هادی بیشتر است، زوج الکترون-حفره تولید کرده و زوج‌هایی که در ناحیه تهی یا حوالی آن تولید شده‌اند شانس زیادی دارند که قبل از بازترکیب، توسط میدان داخلی پیوند از هم جدا شوند. میدان الکتریکی، الکترون‌ها را به ناحیه n و حفره‌ها را به ناحیه p سوق می‌دهد. به این ترتیب تراکم بار منفی در ناحیه n و تراکم بار مثبت در ناحیه p زیاد می‌شود. این تراکم بار، به شکل ولتاژی در دو سر پیوند قابل اندازه گیری است. اگر دو سر پیوند با یک سیم، به یکدیگر اتصال کوتاه شود، الکترون‌های اضافی ناحیه n ، از طریق سیم به ناحیه p رفته و جریان اتصال کوتاهی را شکل می‌دهند. اگر به جای سیم از یک مصرف کننده استفاده شود، عبور جریان از مصرف کننده، به آن انرژی می‌دهد. به این ترتیب انرژی فوتون‌های نور خورشید به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. هر چه میدان الکتریکی درون پیوند قوی تر باشد، ولتاژ مدار باز بزرگتری بدست می‌آید. برای دست یافتن به یک میدان الکتریکی بزرگ، باید اختلاف ترازهای فرمی دو ماده p و n از یکدیگر زیاد باشد. برای این منظور باید انرژی شکاف نیمه هادی بزرگ انتخاب شود. بنابراین ولتاژ مدار باز یک سلول خورشیدی با انرژی شکاف آن افزایش می‌یابد. اما افزایش انرژی شکاف سبب می‌شود، فوتون‌های کمتری توانایی تولید زوج الکترون-حفره داشته باشند و بنابراین جریان اتصال کوتاه کمتری نیز تولید شود. بنابراین افزایش انرژی شکاف، روی ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه سلول دو اثر متفاوت دارد.

سلولهای فتوولتائیک که غالباً از نوع نیمرساناهای سیلیکونی هستند، با جذب فوتون فرودی و آزاد کردن الکترون (باتوجه به توضیحات بالا) مستقیماً تابش فرودی را به جریان الکتریکی تبدیل می‌کنند. لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم به دلیل جذب بالا و بازتاب کم در محدوده نور فرابنفش به عنوان پوششهای شفاف و ضد بازتاب در فرایندهای سلولهای خورشیدی سیلیکونی می‌توانند مورد استفاده واقع شوند [۴۰].

۳-۳-۲- پنجره های اپتیکی

شیشه های فتوکرومیک بر اثر تابش نورهای الکترومغناطیسی در نزدیکی نورفرابنفش طیف عبوری خود را تغییر می‌دهد. یعنی تاثیر نور فرابنفش بر روی یک شیشه اپتیکی آنرا تیره می‌کند و درجه عبور آن کم می‌شود و وقتی که مجدداً در مجاورت نور مرئی قرار گرفت دوباره تغییر رنگ می‌دهد. اکسید کادمیوم ایندیوم به دلیل عبور بالا در ناحیه مرئی و جذب تابشهای در ناحیه فرابنفش به عنوان قطعه سوئیچینگ اپتیکی الکتروکرومیک در پنجره های اپتیکی [۴۱ و ۴۲] به کار می‌روند. این پنجره ها علاوه بر داشتن چشم انداز، به دلیل شفافیت در ناحیه مرئی، می‌توانند انرژی خورشیدی و تابش های فرابنفش را جذب کرده و در مصرف انرژی صرفه جویی نمایند.

۳-۳-۳- حسگرهای گازی

در محیط زندگی ما ممکن است آلاینده ها و گازهای بسیاری وجود داشته باشند که در نهایت منجر به تخریب محیط زیست، ایجاد بارانهای اسیدی، اثرات گلخانه ای، تخریب لایه ازن و مسمومیت‌های خطرناک در افراد شود. برای تشخیص این گازها و موادشیمیایی به ابزاری نیازمندیم که بتوانیم آنها را تشخیص دهیم، مدت‌هاست که مواد نیمرسانایی که مقاومت سطحی آنها در اثر واکنش با یک گاز فعال تغییر می‌کند، مورد مطالعه قرار گرفته اند. در این مواد جذب شیمیایی گاز فعال در سطح ماده باعث تغییر در رسانایی الکتریکی آن می‌گردد بدین ترتیب از این مواد نیمرسانا می‌توان

به عنوان حسگرهای گازی استفاده نمود [۶۰]، که در این میان لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم به عنوان نیمرسانای اکسیدی می توانند حسگرهای خوبی برای برخی از گازها یی همچون هیدروژن و... باشند.

۳-۴- بررسی خواص ساختاری واپتیکی اکسید کادمیوم ایندیوم

۳-۴-۱- بررسی طیف های XRD در نمونه های CdIn_2O_4

میندوزا^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ لایه های نازک CdIn_2O_4 را به روش سل ژل تهیه کردند [۴۳]. این لایه ها به شیوه غوطه وری و برروی زیرلایه شیشه تهیه شدند. در این گزارش از ترکیب دو پیش ماده اکسید کادمیوم و اکسید ایندیوم با تغییر مقدار ایندیوم در محلول نهایی از ۵۵٪ تا ۷۹٪ با نرخ ۴٪ استفاده شده است که نمونه های بدست آمده دردمای 100°C خشک سازی و سپس در شرایط زیر بازپخت شده اند؛

(۱) در دمای 600°C درحالت خلاء به مدت یک ساعت

(۲) در دمای 350°C تحت اثر گازهای N_2 / H_2 (۹۶/۴) به مدت یک ساعت

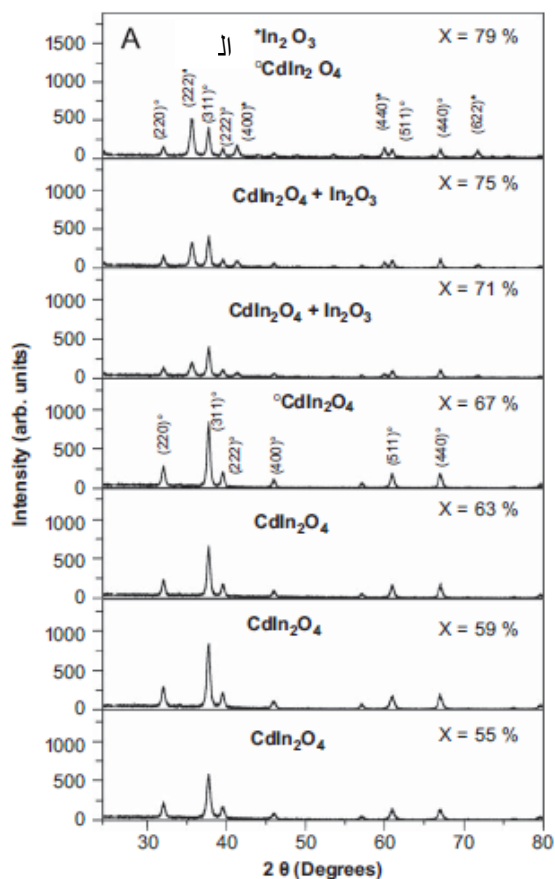
(۳) در دمای 350°C تحت اثر گاز هیدروژن به مدت یک ساعت

که در این گزارش ضخامت نمونه ها توسط یک پروفایل متر^۲ (Sloan DektakII) اندازه گیری شد و مقدار آن به طور متوسط حدود ۳۸۰ nm تخمین زده شد.

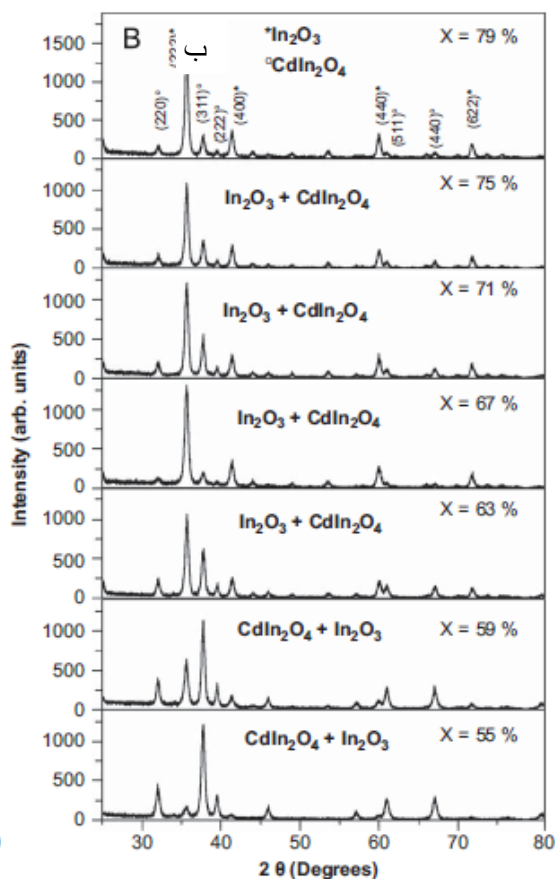
شکل (۲-۳) نمودار XRD نمونه های تهیه شده بر روی زیر لایه های شیشه ای را نشان می دهد.

¹ M.A.Flores Mendozma

² profiloetmr



(الف)



(ب)

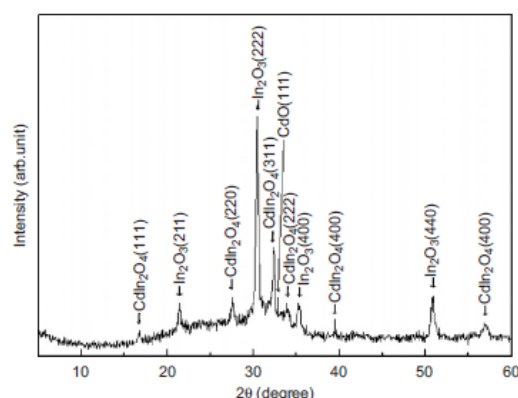
شکل (۲-۳) طرح پراش پرتو X برای نمونه های CdIn_2O_4 (الف) بدون بازیخت و (ب) بازیخت شده [۴۳].

در این گزارش نمونه های بازیخت نشده با مقدار ۶۷٪ ایندیوم و یا کمتر ($X = ۰/۶۷$)، ساختار بلوریمکعبی چرخان را شامل می شد و برای $X > ۰/۶۷$ ساختار بلوری شامل $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CdIn}_2\text{O}_4$ مشاهده شد و به طور آشکار اثری از ساختار CdO در آن مشاهده نشد و وقتی نمونه ها در حالت خلأ و در دمای 600°C و به مدت ۶۰ دقیقه بازیخت شدند تغییرات ساختاری مشاهده گردید، بطوریکه ساختار اکسید ایندیوم برای همه لایه ها با درصد های متفاوت از مقدار ایندیوم مشاهده شد و همچنین شدت قله ها در حالت بازیخت در خلا بیشتر و نیم پهنای ماکزیمم باریکتر شده است و پس

از این امر اندازه دانه ها برای CdIn_2O_4 مقدار ۲۱ nm تا ۲۸ nm و برای In_2O_3 مقدار ۱۸nm تا ۲۶nm محاسبه شد.

طرح پراش پرتو X برای نمونه های بازپخت شده تحت گاز های N_2 / H_2 و تحت گاز هیدروژن با دمای بازپخت 100°C شبیه به نمونه های بدون بازپخت بوده است که در این گزارش نشان داده نشده است.

در گزارش دیگری یانگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ نمونه های نازک CdIn_2O_4 را به روش پاشندگی مغناطیسی تهیه کردند [۴۴]. شکل (۳-۳) نمودار XRD مربوط به لایه های نازک CdIn_2O_4 را در حالی نشان می دهد که مقدار اکسیژن ۴/۲۹٪ و دمای زیر لایه 250°C بوده و سپس لایه های تهیه شده تحت گاز N_2 در دمای 400°C برای مدت ۶۰ دقیقه بازپخت شده اند. آنالیز مربوط به XRD حاکی از آن است نمونه ها به طور واضح ساختار بلوریداشته و علی الخصوص شامل فاز In_2O_3 و CdIn_2O_4 می باشد. با استفاده از فرمول دبای شرر ($D=k\lambda/\beta\cos\theta$) اندازه دانه ها به طور متوسط برای CdIn_2O_4 مقدار ۱۶/۰۶ nm و برای In_2O_3 مقدار ۲۴/۷۴ nm و برای CdO مقدار ۲۶/۰۹ nm محاسبه گردید.

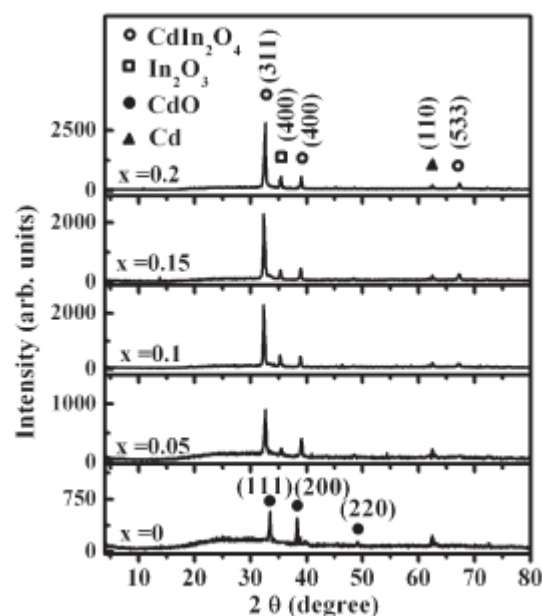


شکل (۳-۳) طرح پراش پرتو X لایه های نازک CdIn_2O_4 بازپخت شده در دمای 400°C برای مدت ۶۰ دقیقه

[۴۴]

^۱ F.F.Yang

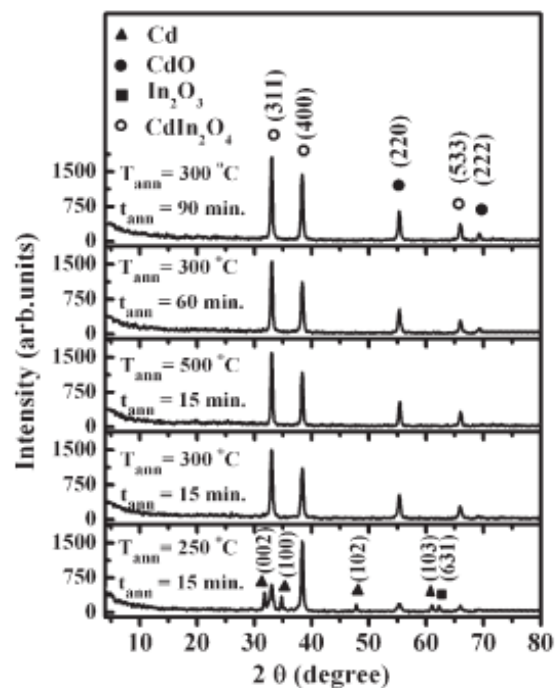
در گزارش دیگری واک کاد^۱ [۴۵] و همکارانش در سال ۲۰۰۷ نمونه های نازک $(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ در $(\text{CdO})_x$ ، ($x = 0/0.05/0.10/0.15/0.20$) را به روش تبخیر باریکه یونی تهیه کردند [۴۵]. شکل (۳-۴) نمودار XRD مربوط به نمونه های تهیه شده با مقادیر متفاوت x و در حضور فازهای مختلف آن می باشد که نشان می دهد با $x=0$ هیچ فاز ی از CdIn_2O_4 تشکیل نشده است و تماماً مربوط به فاز CdO با راستای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) می باشد و برای مقادیر دیگر x فاز CdIn_2O_4 نیز با راستاهای (۳۱۱) و (۴۰۰) و (۵۳۳) که راستای ترجیحی آن (۳۱۱) می باشد تشکیل شده است.



شکل (۳-۴) طیف پراش پرتو x نمونه های $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ با مقادیر x متفاوت [۴۵]

¹ M.M.Wakkad

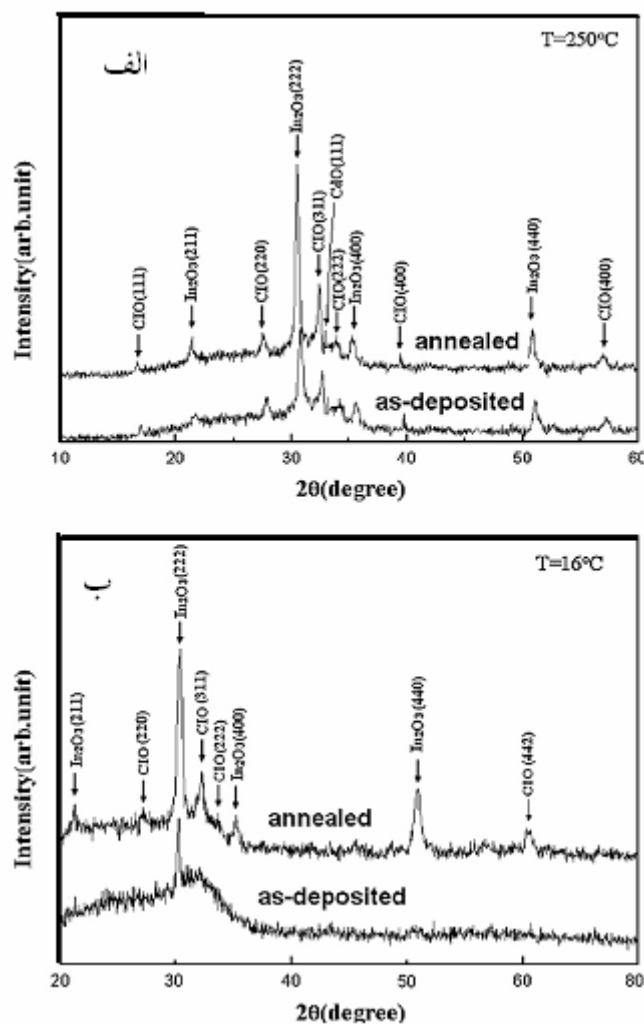
شکل (۵-۳) نمودار XRD مربوط به نمونه های تهیه شده توسط همان گروه قبل با همان روش با شرایط $x=0/1$ و بازپخت در دماها و با زمان های مختلف می باشد [۴۵]. طرح پراش نشان می دهد که نمونه ها بصورت بلوری با ساختار مکعبی می باشند و با افزایش دما و زمان بازپخت فاز اصلی CdO و $CdIn_2O_4$ می باشد و نیم پهنای ماکزیمم با افزایش دما و زمان کاهش پیدا می کند و این نشان دهنده این است که با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه ها افزایش می یابند.



شکل (۵-۳) طیف پراش پرتو X نمونه های $CdIn_2O_4$ با $x=0/1$ بازپخت شده در دماها و زمان های مختلف

[۴۵]

در گزارش دیگری یانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ نمونه های نازک CdIn_2O_4 را به روش پاشندگی مغناطیسی تهیه کردند [۴۶]. این لایه ها در دمای 400°C تحت گاز N_2 به مدت ۶۰ دقیقه بازپخت شدند. شکل (۳-۶) نمودار مربوط به نمونه های CdIn_2O_4 قبل و بعد از بازپخت می باشد.



شکل (۳-۶) طیف پراش پرتو X نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده (الف) با دمای زیر لایه 250°C (ب) با دمای زیر لایه 160°C [۴۶].

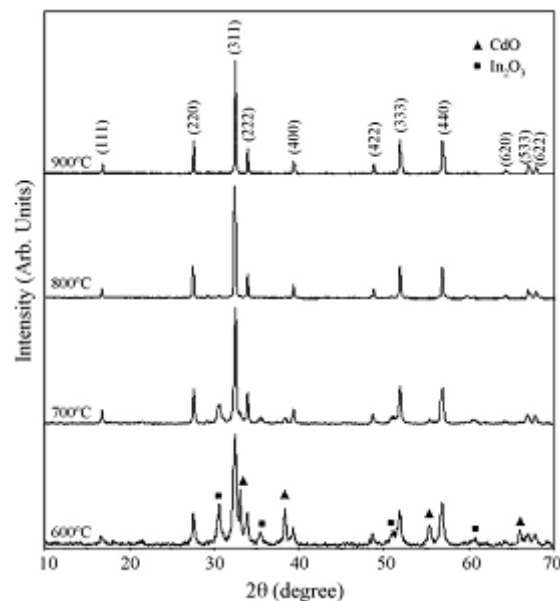
شکل (۳-۶ الف) که مربوط به لایه هایی با دمای زیر لایه 250°C ، ساختار بلوری را نشان می دهد که شامل فاز اصلی CdIn_2O_4 و فاز In_2O_3 در هر دو حالت قبل و بعد از بازپخت می باشند و شکل (۳-۶ ب) مربوط به لایه هایی با دمای زیر لایه 160°C است که در حالت قبل از بازپخت فقط فاز

In_2O_3 با راستای ترجیحی (۲۲۲) را نشان می‌دهد و هیچ فازی از CdIn_2O_4 در آن وجود ندارد و این امر نشان می‌دهد که برای تشکیل فاز CdIn_2O_4 دمای زیر لایه امری ضروری است. با توجه به هر دو شکل شدت قله‌ها پس از بازپخت افزایش یافته و نیم پهنای ماکزیمم باریکتر شد. بنابراین میانگین اندازه دانه‌ها با محاسبه برطبق فرمول دبای شرر بزرگتر شده است و از طرفی نیز قله‌های دیگر CdIn_2O_4 در شکل (ب) ظاهر شده است و مقدار ثابت شبکه برای CdIn_2O_4 در حالت (الف) برابر با ۹/۱۵۱۶ و برای حالت (ب)، ۹/۲۱۰۸ بدست آمده است که با مقدار تعیین شده در کارتهای (JCPDS)^۱ مطابقت دارد.

در گزارش دیگری زی یانگ دونگ^۲ و همکارانش پودر CdIn_2O_4 را به روش سل – ژل تهیه کردند [۴۷]. آنها نیتрат کادمیوم ۴ آبه و نیترات ایندیوم ۴/۵ آبه را با نسبت مولی ۱ به ۲ در آب دوبار یونیزه حل کردند و سپس اسید سیتریک ۰/۲ مول را با نسبت $[\text{Cd+In}]/[\text{Citric Acid}] = [1/2]$ به محلول اضافه نمودند و سل حاصل را ابتدا در حمام آب با دمای 80°C و سپس برای تشکیل زیروژل آنرا در دمای 102°C قرار دادند و سپس آن را در دمای 400°C به مدت ۴ ساعت به آهستگی خشک نمودند و در انتها در دماهای 600°C تا 900°C برای ۴ ساعت بازپخت کردند. شکل (۷-۳) طرح پراش اشعه ایکس از پودر CdIn_2O_4 تهیه شده توسط گروه بالا را نشان می‌دهد.

¹ Joint Committee on Powder Diffraction Standards

² Xian Gdong Lou



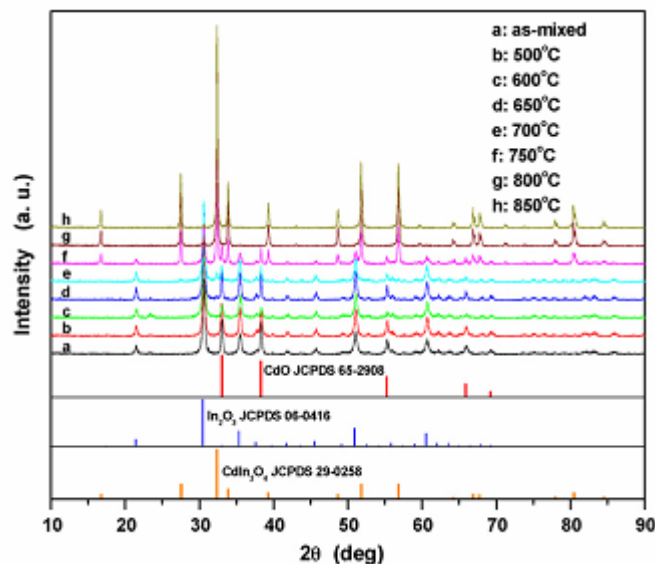
شکل (۷-۳) - طرح پراش اشعه ایکس از پودر CdIn_2O_4 بازپخت شده در دماهای متفاوت [۴۷].

با توجه به شکل در همه دماها ساختار بلوری شکل گرفته است اما در دمای 600°C علاوه بر قله های مربوط به CdIn_2O_4 ، قله های ضعیف CdO و In_2O_3 مشاهده شد که در دمای 800°C و 700°C قله های مربوط به CdO و CdIn_2O_3 ضعیفتر شده و در نهایت در دمای 800°C و 900°C مشاهده نشده اند و علاوه بر آن با افزایش دمای بازپخت قله های مربوط به CdIn_2O_4 تیزتر شده اند و این نشان از درجه بالای بلورینگی و افزایش اندازه دانه در پودر را دارد و بنا به رابطه شرر این اندازه برای پودر CdIn_2O_4 برای دماهای 600°C و 700°C و 800°C و 900°C به ترتیب حدود $25 - 33 - 52 - 60$ نانو متر محاسبه شدند.

در گزارش دیگری تینگ^۱ و همکارانش از ترکیب پودر CdO و پودر In_2O_3 با نسبت مولار کادمیوم به ایندیوم یک به یک، پودر CdIn_2O_4 تهیه نمودند و سپس در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت در معرض هوا خشک سازی نمودند [۴۸].

¹ Ting Chen

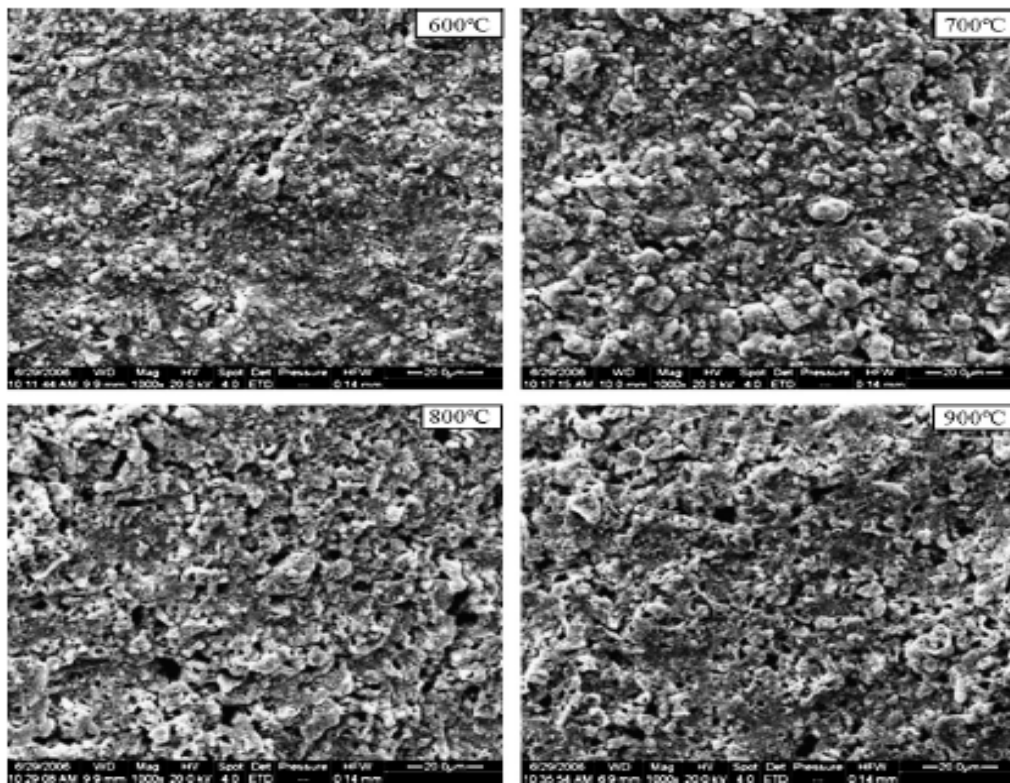
شکل (۳-۸) طرح پراش پرتو X ماده را قبل و بعد از خشک سازی در دماهای مختلف نشان می دهد. با توجه به شکل مشخص است که در دماهای زیر 850°C علاوه بر فاز CdIn_2O_4 ، فاز CdO و In_2O_3 نیز وجود دارد و در دمای 850°C تنها فاز موجود CdIn_2O_4 بوده است.



شکل (۳-۸) - طیف XRD ترکیب اکسید کادمیوم با اکسید ایندیوم پس از بازپخت در دماهای متفاوت به مدت ۲ ساعت.

۳-۴-۲- بررسی تصاویر SEM در لایه های CdIn_2O_4

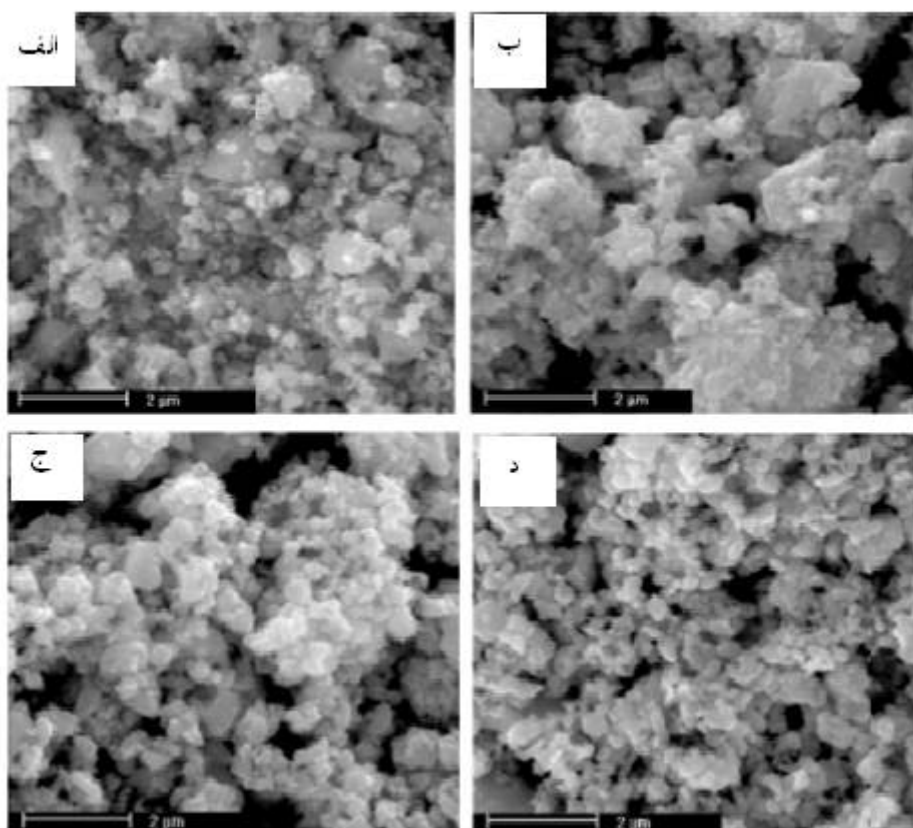
شکل (۳-۹) تصاویر مربوط به سطح نمونه های تهیه شده توسط زی یانگ دونگ و همکارانش می باشد [۴۷]. این تصاویر برای همه نمونه ها سطحی متخلخل و سوراخ دار را نشان می دهد که با افزایش دما تخلخل ها نیز افزایش می یابد و ذرات روی سطح مربوط به نمونه (600°C) CdIn_2O_4 بزرگتر از ذرات روی سطح نمونه (700°C) CdIn_2O_4 بوده و روی سطح نمونه های (800°C) و (900°C) CdIn_2O_4 بصورت کلوخه کلوخه و بهم فشرده می باشد.



شکل (۳-۹) تصاویر SEM سطح نمونه های بازپخت شده در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد [۴۷].

تصاویر SEM مربوط به گزارش تینگ و همکارانش در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است [۴۸].

این تصاویر مربوط به پودر های CdIn_2O_4 بدست آمده از ترکیب پودر CdO و پودر In_2O_3 قبل و بعد از خشک سازی در دماهای 650°C و 700°C و 850°C می باشد.



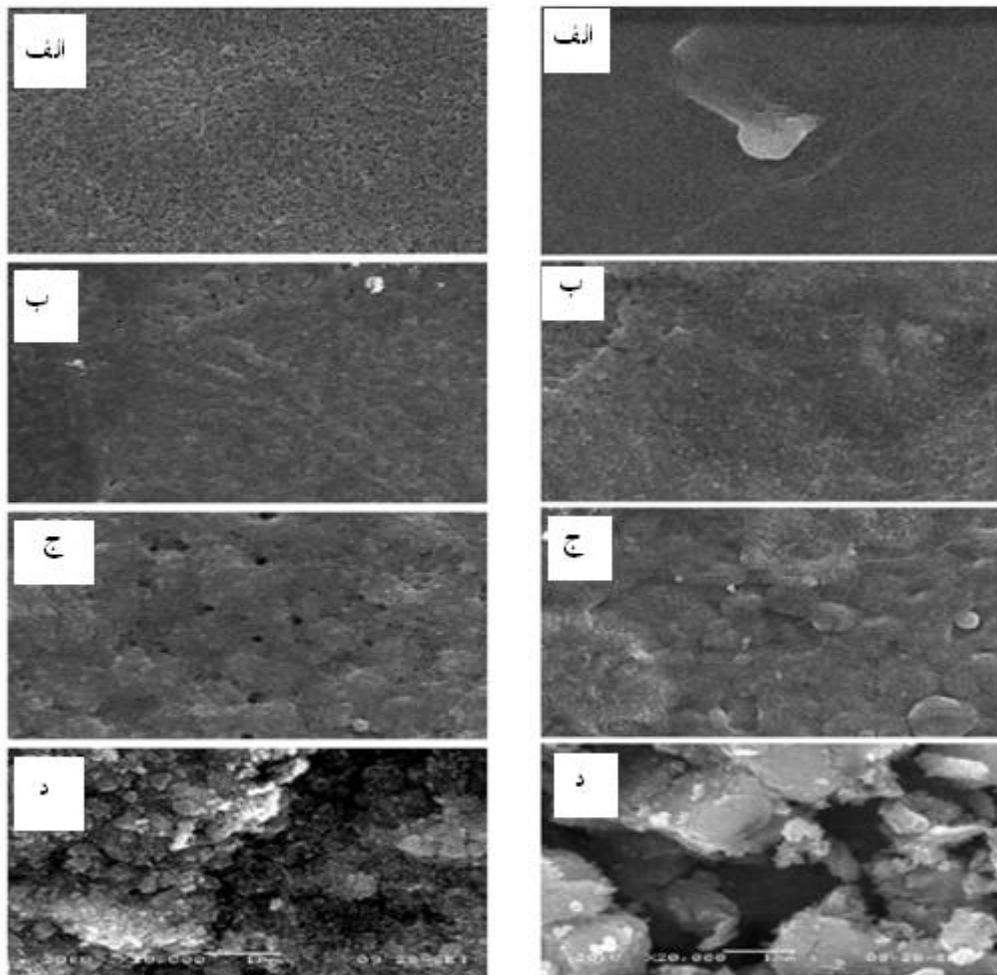
شکل (۳-۱۰) - تصاویر SEM پودر CdO آمیخته با پودر In_2O_3 (الف) قبل از خشک سازی و بعد از خشک سازی در دماهای (ب) 650°C و (ج) 700°C و (د) 850°C .

ساختار موفولوژیکی نشان می دهد که اندازه دانه ها با افزایش دمای خشک سازی افزایش می یابند و این اندازه در بازه ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر می باشد. زیر دمای بحرانی 700°C ذرات بصورت آبدار و توده‌ی هستند. برای نمونه‌ها ی خشک سازی شده در 850°C ذرات بصورت کروی و در اندازه متحدالشکل بوده و خوب پراکنده شده اند.

دووکات^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ لایه نازک CdIn_2O_4 را به روش اسپری پیرولیزیز تهیه کردند [۴۹]. ۱۰۰ سی سی محلول حاصل شامل نسبت حجمی ۱ به ۲ استات کادمیوم به استات ایندیوم با حلال آب تهیه شده و بر روی زیر لایه شیشه با دمای 325°C اسپری شده اند که فاصله

¹ R.J.Deokate

نازل تا زیر لایه به عنوان پارامتر مقدماتی بین ۲۶ سانتی متر تا ۳۲ سانتی متر انتخاب شده است .
تصاویر (۱۱-۳-الف) و (۱۱-۳-ب) تصاویر SEM مربوط به نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۲ ساعت را نشان می دهد.



(۱۱-۳-الف) تصاویر SEM نمونه های بودن بازپخت شده (۱۱-۳-ب) تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده
با فاصله نازل تا زیر لایه (الف) ۲۶ cm (ب) ۲۸ cm با فاصله نازل تا زیر لایه (الف) ۲۶ cm (ب) ۲۸ cm
(ج) ۳۰ cm (د) ۳۲ cm (ج) ۳۰ cm (د) ۳۲ cm

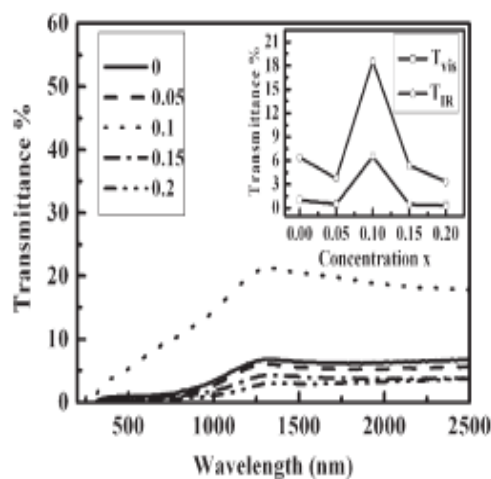
شکل (الف) وابستگی فاصله نازل از زیر لایه را با رفتار دمایی به خوبی نشان می دهد.

هرگاه فاصله افزایش می یابد بلورینگی نیز در شرایط بهینه افزایش می یابد. برای نمونه ای که فاصله نازل تا زیر لایه ۲۶ cm است. نمونه (الف) از شکل (۱۱-۳-الف) سطح نسبتاً صاف و همواری را با اندازه دانه های ریزی که بطور یکنواخت روی تمام سطح توزیع شده اند نشان می دهد. برای نمونه

نمونه (ب) از شکل (۳-۱۱-الف) رشد خوب اندازه دانه ها مشاهده می شود و نمونه (ج) از شکل (۳-۱۱-الف) ساختار کاملاً بلوری و یکنواختی را نشان می دهد. مجدداً برای نمونه ای که فاصله نازل تا زیر لایه ۳۰ cm است و در دمای $C \square 400$ به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است. نمونه (ج) از شکل (۳-۱۱-ب) بعد از بازپخت سطح نسبتاً خلل و فرج دار مشاهده شده است. نمونه های نمونه (د) از شکل (۳-۱۱-الف) و نمونه (د) از شکل (۳-۱۱-ب) سطح مورفولوژیکی نسبتاً ناهموار و پر خلل و فرجی را نشان می دهند.

۳-۴-۳- بررسی خواص اپتیکی لایه های $CdIn_2O_4$

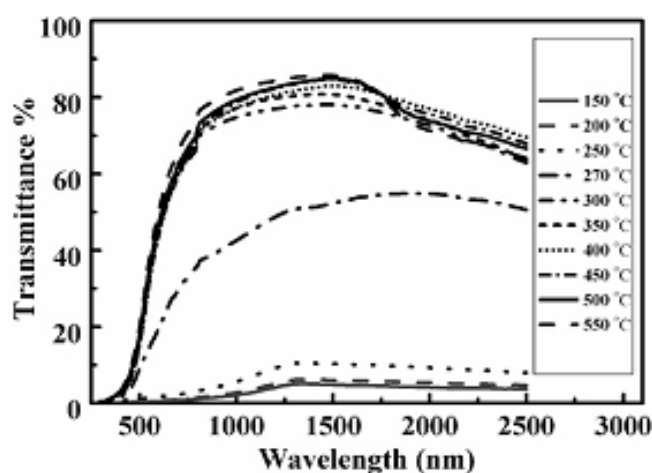
شکل (۳-۱۲) از گزارش مربوط به واک کاد و همکارانش گرفته شده است [۴۵]. نمودار عبور بر حسب طول موج ذره در بازه ۲۰۰nm تا ۲۵۰۰nm را برای در صد های مختلف ایندیوم در محلول و نمودار داخلی آن میانگین عبور برای نور مرئی و فرابنفش را نشان می دهد.



شکل (۳-۱۲) - طیف تراگسیل نمونه های $(CdO)_{1-x}(In_2O_3)_x$ با x های متفاوت (در شکل ضمیمه میانگین عبور در ناحیه نور مرئی و مادون قرمز نشان داده شده است [۴۵]).

مشاهده می شود که همه لایه ها عبور اپتیکی ناچیزی را در ناحیه مرئی یا نزدیک ناحیه فرابنفش نشان می دهند و همچنین شکل داخل نشان می دهند با افزایش مقدار درصد ایندیوم از $X=0/1$ به بعد میزان عبور کاهش می یابد.

شکل (۳-۱۳) میزان عبور برحسب طول موج برای لایه های با نسبت ایندیوم $0/1$ بازپخت شده در ۱۵ دقیقه و دماهای مختلف را نشان می دهد. به نظر می رسد که میزان عبور به طور معنی داری بهبود یافته است. بعد از بازپخت لایه جذب به طول موجهای پایین تر شیب پیدا می کند. برای لایه های بازپخت شده در دمای 300°C و یا بالاتر به مدت ۱۵ دقیقه، میانگین عبور در حدود 34% در ناحیه مرئی افزایش می یابد.

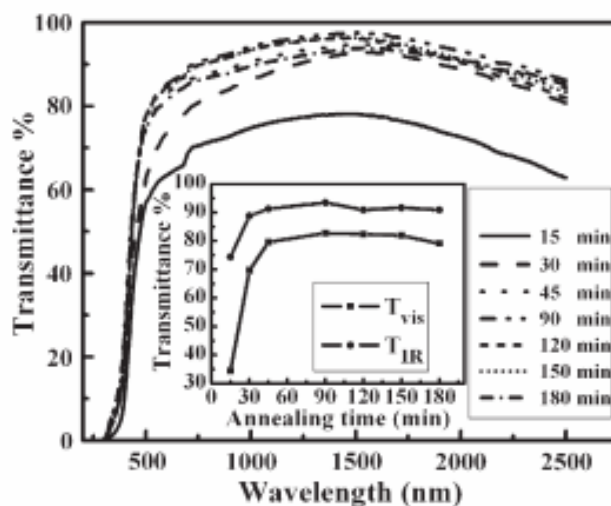


شکل (۳-۱۳)- طیف تراگسیل اپتیکی نمونه های اکسید کادمیوم ایندیوم بازپخت شده

در دماهای متفاوت به مدت ۱۵ دقیقه [۴۵].

شکل (۳-۱۴) میزان عبور برحسب طول موج برای لایه های با نسبت ایندیوم $0/1$ بازپخت شده در دمای 300°C و زمانهای مختلف را نشان می دهد و در این شکل به وضوح دیده می شود که با افزایش زمان بازپخت میزان عبور در ناحیه نور مرئی و فرابنفش به طور چشمگیری زیاد می شود و

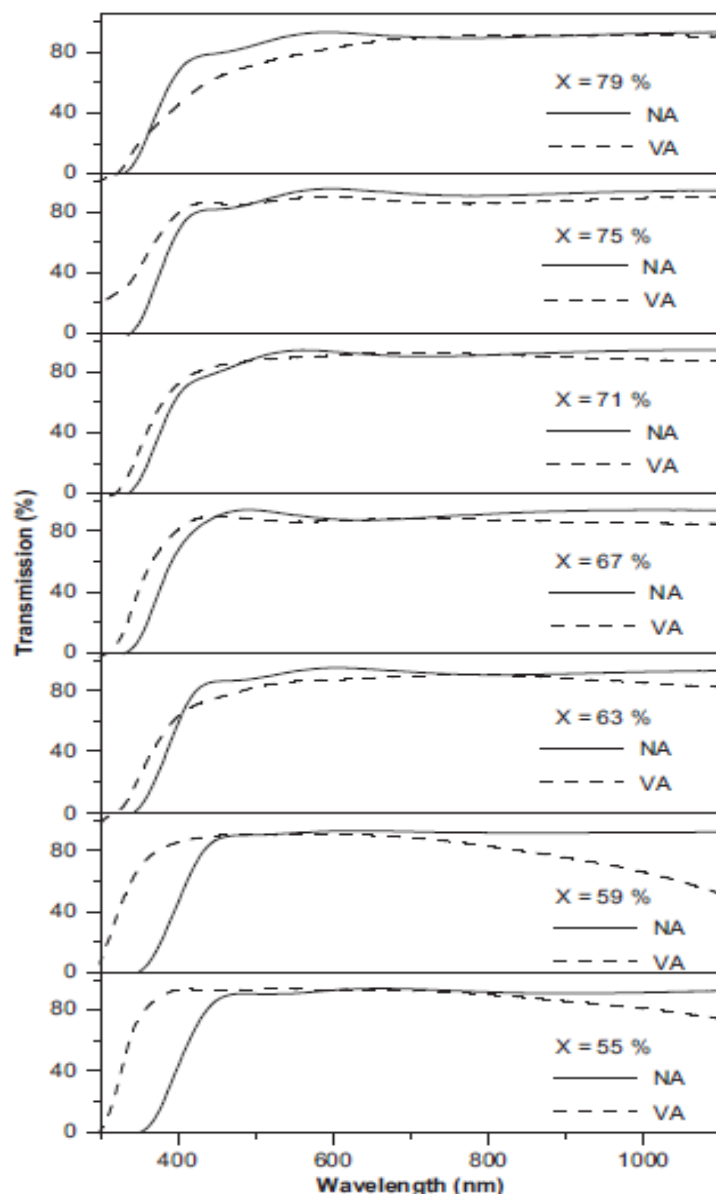
مقدار افزایش برای ناحیه مرئی تا ۸۲٪ و برای ناحیه فرابنفش تا ۹۲٪ می‌باشد و این عبور بالا در ناحیه نور مرئی امکان استفاده این لایه ها را به عنوان مواد لعاب دار براق^۱ فراهم می‌کند.



شکل (۳-۱۴) - طیف تراکسیل اپتیکی نمونه های اکسید کادمیوم ایندیوم بازپخت شده

در دمای 300°C به مدت ۱۵ دقیقه [۴۵].

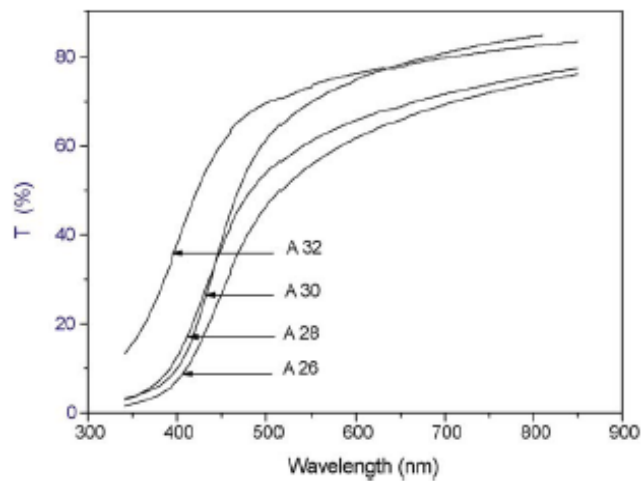
در گزارش مندوزا و همکارانش [۴۳] شکل (۳-۱۵) نشان می‌دهد که لایه ها از میزان عبور بالایی برخوردارند و برای لایه های بازپخت شده در خلاء لبه جذب به سمت انرژی های بالاتر شیب پیدا می‌کند که با محاسبه گاف نواری اپتیکی مستقیم این امر بدیهی می‌باشد.



شکل (۳-۱۵) - طیف عبور نمونه های اکسید کادمیوم ایندیوم بدون بازپخت (NA) و بازپخت شده در خلأ (VA)

[۴۳]

شکل (۳-۱۶) میزان عبور بر حسب طول موج مربوط به گزارش دووکات و همکارانش [۴۹] که برای لایه های بازپخت شده می باشد آنها در این کار به بررسی تغییر فاصله نازل تا زیر لایه پرداخته اند که در شکل (۳-۱۶) مربوط به لایه های بازپخت شده می باشد.



شکل (۳-۱۶) - منحنی های میزان عبور بر حسب طول موج نمونه های تهیه شده با فاصله های متفاوت نازل از

زیر لایه [۴۹].

نتایج مربوط به آن نشان می دهد که با افزایش فاصله نازل تا زیر لایه عبور مربوط به نور مرئی

اندکی تغییر می کند. میانگین میزان عبور در طول موج ۵۵۰ nm در حدود ۵۶٪ تا ۷۳٪ می باشد.

فصل چهارم

بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های سنتر شده اکسید کادمیوم ایندیوم

۴-۱ - مقدمه

در این پایان نامه به منظور تهیه لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) به روش سل - ژل از تکنیک بهینه سازی گام به گام^۱ در ساخت سل اولیه استفاده گردید. به این ترتیب که برای بدست آوردن دقیق تر مواد بکار رفته در پیش ماده های اصلی برای تهیه سل مورد نظر، ابتدا اندازه یک ماده را متغیر و سایر مواد را ثابت فرض می کنیم تا شکل ظاهری محلول حاصل به صورت محلول معرفی شده در مقالات و گزارشات موجود باشد. این عمل را برای سایر مواد بکار رفته در پیش ماده اصلی نیز تکرار کردیم. این روش به عنوان یکی از تکنیک های نسبتاً مناسب در تهیه محلول های شیمیایی معرفی شده است [۷]. در این پایان نامه این روش در تهیه محلول (CdO) و (In_2O_3) که به عنوان پیش ماده های اصلی می باشند اجرا شد و سپس تأثیر پارامترهای فیزیکی در خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۲ - رشد لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)

۴-۲-۱ - نقش زیرلایه در تهیه لایه های نازک و نحوه آماده سازی آن

از زیرلایه لایه های نازک انتظاراتی داریم که ناشی از کاربردهای آن است. زیرلایه در کاربردهای الکترونیکی معمولاً نقش عایق را نیز داراست. نیاز به پایداری طولانی مدت زیرلایه های لایه نازک ایجاب می کند که هیچ نوع واکنش شیمیایی که قادر به تغییر خواص لایه نازک باشد اتفاق نیفتد. بنابراین زیرلایه باید مقاومت مکانیکی کافی داشته و نه تنها در دمای عادی بلکه در خلال تغییرات نسبتاً زیاد دما نیز چسبندگی خود را به لایه حفظ نماید. علاوه براین برای تهیه لایه هایی با پارامترهای قابل باز تولید و مشخص الکتریکی و غیر الکتریکی سطح زیرلایه باید تخت و صاف باشد. در برخی از کاربردها حتی وزن زیرلایه نیز عامل مهمی است. البته در همه موارد عدم حضور آلودگی و

^۱ step by step optimization

چربی امری ضروری است. در واقع برای ثابت بودن خواص لایه و چسبندگی مناسب لایه‌ها لازم است که سطح زیرلایه مطلقاً تمیز و عاری از هرگونه آلودگی باشد. این شرط برای سطوح تک بلورهایی که در خلا تهیه می‌شوند، قابل تحقق است، اما در موارد دیگر نمی‌توان به آسانی به آن دست یافت. سطح شیشه پس از شسته شدن نسبتاً تمیز است اما امکان دستیابی به درجه مطلق تمیزی پس از آلوده شدن شیشه وجود ندارد (به جز ذوب کردن مجدد آن که اساس صیقلی کردن آتشی شیشه است).

در این پایان نامه یک فرایند ۵ مرحله‌ای به شرح ذیل جهت تمیز کردن زیرلایه‌های شیشه مورد استفاده قرار گرفت.

مرحله اول: به منظور از بین بردن چربی‌ها و ناخالصی‌های اولیه زیرلایه شیشه‌ای توسط آب و مواد شوینده (مایع ظرفشویی) کاملاً شسته شدند.

مرحله دوم: زیرلایه‌ها در مخلوطی از آب و مواد شوینده به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شدند به طوری‌که با افزایش تدریجی دما (برای جلوگیری از شوک حرارتی) محلول فوق به جوش آید.

مرحله سوم: زیرلایه‌ها را داخل بشر حاوی آب مقطر با دمای کمتر از دمای جوش (تقریباً ۴۰ یا ۵۰ درجه سانتی‌گراد) قرار می‌دهیم و پس از ۱۰ دقیقه آنرا به درون بشری که شامل آب مقطر در دمای اتاق است منتقل می‌کنیم.

مرحله چهارم: زیرلایه‌ها را درون محلول حاوی آب و استون قرار داده و به مدت حدود ۲۰ دقیقه در دستگاه تمیز کننده مافوق صوت^۱ قرار می‌دهیم.

^۱ Ulterasonic

مرحله پنجم: زیرلایه ها را ابتدا توسط سشوار و سپس با یک پارچه نرم خشک کرده و در صورت وجود پرز بر روی زیرلایه ها، آنها را با استفاده از گاز ازت تمیز می کنیم.

۴-۲-۲- نحوه محلول سازی و تهیه سل اولیه

برای تهیه سل مورد نظر از ترکیب محلول اکسید کادمیوم (CdO) و محلول اکسید ایندیوم (In_2O_3) که هر کدام در دمای اتاق از طریق پیش ماده های مشخص تهیه شده اند ، استفاده شد. عملیات لایه نشانی پس از گذشت ۲۴ ساعت از تهیه سل مناسب انجام پذیرفت.

الف (تهیه محلول اکسید کادمیوم (CdO):

برای تهیه محلول اکسید کادمیوم (CdO) از پیش ماده های استات کادمیوم^۱، متانول^۲، گلیسرول^۳ و تری اتیل آمین^۴ استفاده کردیم. در این فرایند ابتدا استات کادمیوم را در نیمی از متانول در حالی اضافه کردیم که این محلول با سرعت ثابت توسط همزن مغناطیسی هم می خورد تا زمانی که کاملاً شفاف شد. سپس گلیسرول به محلول اضافه شد و این محلول با محلولی که شامل ترکیب تری اتیل آمین و متانول بود آمیخته شد.

ب)تهیه محلول اکسید ایندیوم (In_2O_3) :

برای تهیه محلول اکسید ایندیوم (In_2O_3) از پیش ماده های استات ایندیوم^۵، اسید لاکتیک^۶، ۱- پروپانول^۷ و آب دوبار یونیزه^۸ استفاده کردیم. در این فرایند ابتدا اسید لاکتیک به استات ایندیوم اضافه شد و سپس آنها به محلولی که شامل ۱- پروپانول و آب دوبار یونیزه بود اضافه شدند و این عمل در

^۱Cadmium acetate ($\text{Cd} (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$)

^۲Methanol (CH_3COOH)

^۳Glycerol Wasserfrei ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)

^۴Triethylamin

^۵Indium acetate ($\text{In} (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$)

^۶ Lactic acid

^۷1-Propanol

^۸ Diagnosed Water

حالی صورت گرفت که این محلول در دمای اتاق توسط یک همزن مغناطیسی به طور یکنواخت برای مدت ۳ ساعت هم می خورد تا اینکه محلولی شفاف حاصل شد.

۴-۲-۳- روش تهیه لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)

روش های متفاوتی جهت رشد لایه های نازک وجود دارد که در این میان برخی از این روشها مرسوم تر بوده و کاربردهای گسترده تری نسبت به بقیه دارند. از آنجایی که کلیه خواص لایه های نازک اعم از خواص ساختاری و اپتیکی و غیره وابسته به نوع ساختار ماده و میزان ناخالصی موجود در آن و حتی ضخامت لایه ها می باشد، لذا هر تکنیک لایه نشانی به همراه پارامترهای وابسته به آن، خواص متفاوتی را در لایه ها ایجاد می کند. از این رو ما در آزمایشگاه رشد بلور واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود و به کمک روش های سل-ژل با تکنیک چرخشی و غوطه وری به شرح ذیل اقدام به تولید و آنالیز لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) کردیم. در روش سل-ژل با تکنیک چرخشی ابتدا یک قطره از سل تهیه شده در بخش (۴-۲-۲) را روی زیر لایه شیشه چکانیده و سپس آن را تحت چرخش با سرعت ۲۰۰۰ RPM به مدت ۲۰ ثانیه قرار داده ایم. به دلیل وجود نیروی گریز از مرکز سل مورد نظر به طور یکنواخت بر روی زیر لایه پخش می شود و چون دارای ویسکوزیته بوده لذا تقابل این دو باعث یکنواخت شدن لایه می گردد.

سپس نمونه تهیه شده را تحت عملیات خشک سازی و سپس بازپخت قرار می دهیم. در روش سل-ژل با تکنیک غوطه وری، زیرلایه را با سرعت ۱۰ سانتی متر بر دقیقه به درون سل تهیه شده در بخش (۴-۲-۲) منتقل کرده و سپس آن را با همین سرعت به بیرون می کشیم، سرعت انتقال زیر لایه به درون سل و بیرون کشیدن آن روی ضخامت و در نتیجه روی خواص لایه تأثیر بسزایی دارد.

سپس نمونه تهیه شده را تحت عملیات خشک سازی و سپس بازپخت قرار می دهیم.

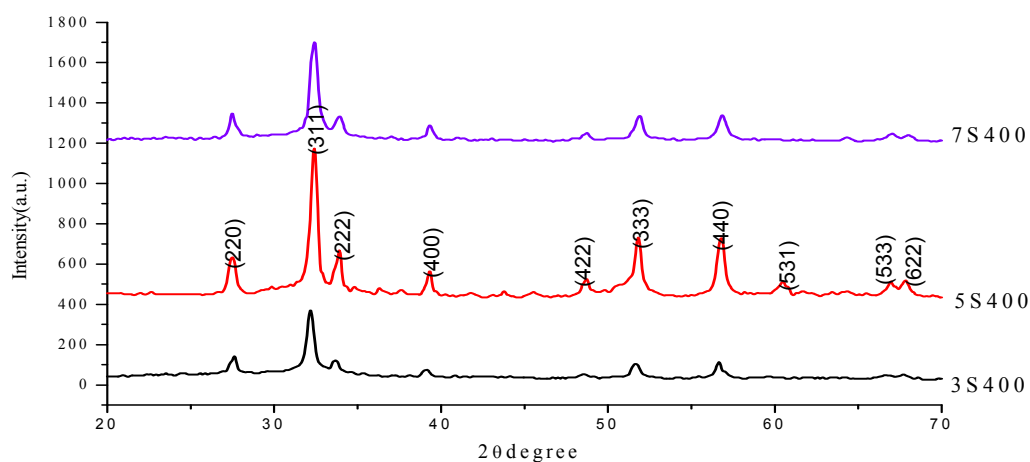
برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد دو تکنیک چرخشی و غوطه وری می‌توان به بخش های (۱-۸) و (۱-۸-۲) مراجعه نمود.

۳-۴- مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش

چرخشی

۴-۳-۱- بررسی خواص ساختاری

شکل (۴-۱) طیف پراش پرتو ایکس مربوط به سه نمونه از لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش سل-ژل با تکنیک چرخشی را نشان می‌دهد که آنها را با 3S400 و 5S400 و 7S400 نامگذاری کردیم. تعداد دفعات لایه نشانی برای نمونه های 3S400 و 5S400 و 7S400 به ترتیب ۳ و ۵ و ۷ بار بوده است. هر سه نمونه مطالعه شده در هر بار لایه نشانی با سرعت ۲۰۰۰ RPM و به مدت ۲۰ ثانیه چرخانده شدند. قابل ذکر است که پس از هر بار لایه نشانی، عملیات خشک سازی نمونه ها در دمای 110°C به مدت ده دقیقه انجام می‌شد و در انتها پس از پایان لایه نشانی تمام نمونه ها در دمای 400°C بازپخت شده‌اند.

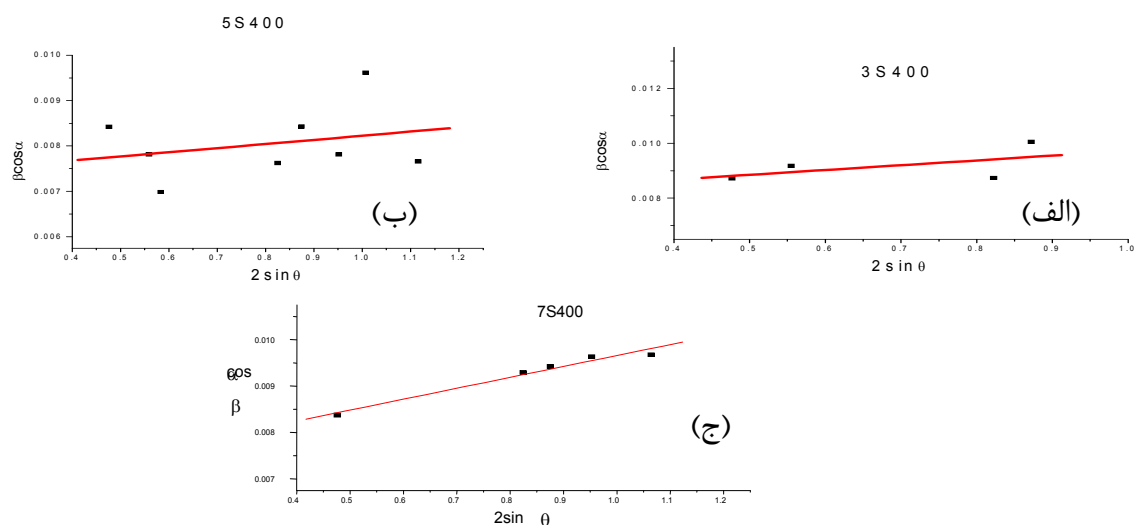


شکل (۴-۱)- طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های 3S400 ، 5S400 و 7S400.

الگوهای پراش ثبت شده برای تمام نمونه ها تشکیل یک ساختار مکعبی مرکز وجهی (FCC) چند بلوری با قله های پراش متعدد را نشان می دهند. در تمامی نمونه ها شدت قله ناشی از پراش از صفحات (۳۱۱) از سایر صفحات بیشتر است که این می تواند معرف راستای ترجیحی تشکیل بلور باشد. علت سمتگیری در این راستا می تواند به پایین تر بودن انرژی سطح در این راستا در مقایسه با دیگر راستاها مربوط باشد. زیرا اکثر اتمها در حین لایه نشانی بر روی سطحی که از کمترین انرژی آزاد برخوردار باشند، پخش می گردند.

مقایسه طیف های XRD این سه نمونه نشان می دهد تعداد دفعات لایه نشانی در روش چرخشی بر روی شدت قله ماکزیمم اثر داشته است به طوریکه برای نمونه 5S400 در راستای ترجیحی (۳۱۱) از بیشترین شدت برخوردار است. سایر قله ها نیز در نمونه های 3S400 و 7S400 نسبت به نمونه 5S400 از شدت کمتری برخوردار می باشند که این می تواند به خاطر بیشتر بودن انرژی آزاد سطح در این نمونه ها نسبت به نمونه 5S400 باشد.

اندازه متوسط بلورکها و کرنش در نمونه ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۳) محاسبه شده اند. بر اساس این رابطه بایستی بهترین خط گذرانده از نقاط مربوط به $\beta \cos \alpha$ برحسب $2\sin \theta$ ترسیم شده (شکل ۲-۴) و با استفاده از شیب خط و عرض از مبدأ آن مقادیر اندازه بلورکها و کرنش در نمونه ها قابل تخمین می باشد. این نتایج در جدول ۴-۱ گزارش شده است.



شکل (۲-۴) - نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه های (الف) 3S400 (ب) 5S400 (ج) 7S400.

جدول (۱-۴) - اندازه بلورکها و کرنش در نمونه ها که با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال محاسبه شده است.

مقدار کرنش	اندازه متوسط بلورک (nm)	نمونه
۰/۰۰۱۷۵	۱۷	3S400
۰/۰۰۱۹۲	۱۹	5S400
۰/۰۰۲۳۵	۱۹	7S400

همان طور که این مقادیر نشان می دهد اندازه بلورکها و مقدار کرنش با افزایش تعداد دفعات اسپین و در نتیجه افزایش ضخامت اندکی افزایش یافته است. می توان ثابت شبکه نمونه ها را با توجه به فرمول براگ (۱-۲) و رابطه (۲-۲-الف) محاسبه نمود. نتایج این محاسبه در جدول (۲-۴) ذکر شده است. مقادیر بدست آمده برای نمونه ها با مقادیر گزارش شده در کارتهای استاندارد (JCPDS) در تطابق می باشد.

جدول (۲-۴) - ثابت شبکه نمونه ها که با استفاده از روابط (۱-۲) و (۲-۲-الف) محاسبه شده است.

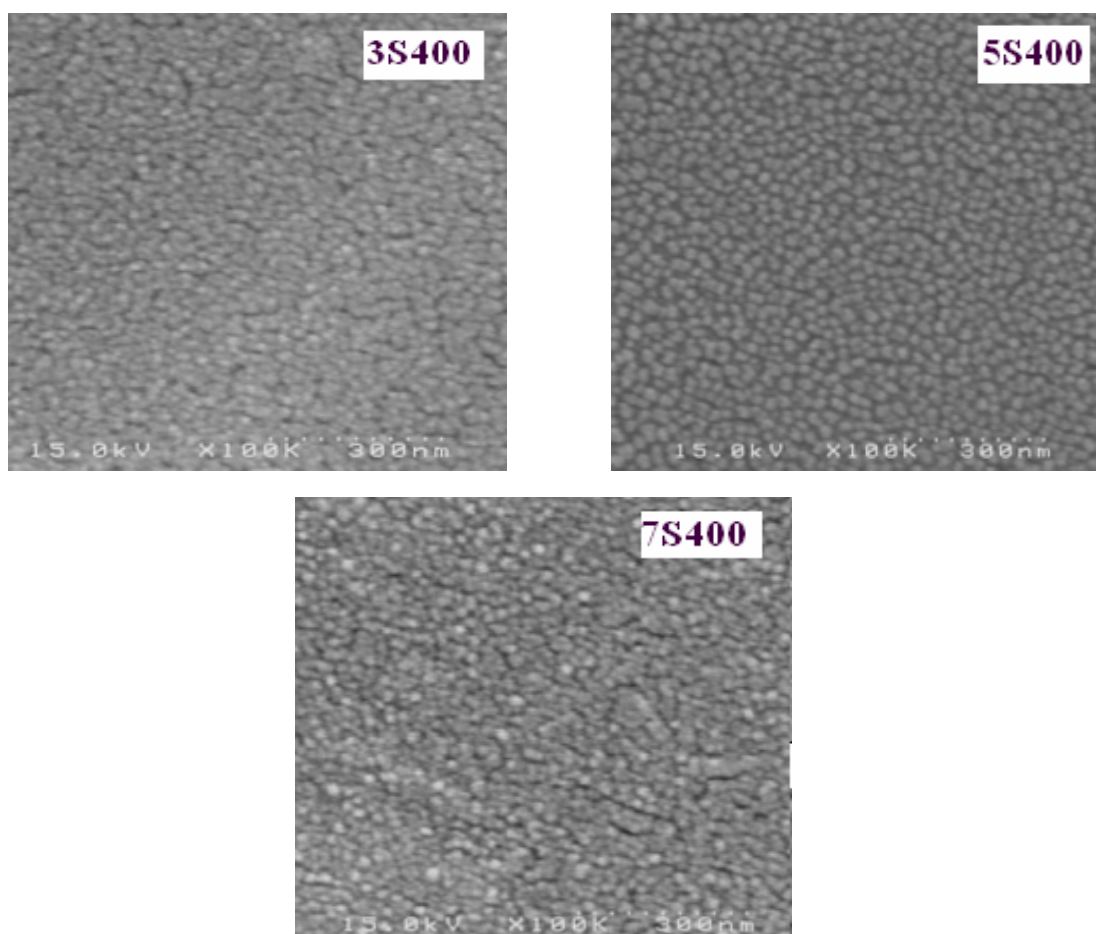
نمونه	3S400	5S400	7S400
a (nm)	۹/۲۰۰	۹/۱۴۱	۹/۱۱۳

۲-۳-۴ - مورفولوژی نمونه ها

مورفولوژی سطح هر لایه نازکی متأثر از عوامل مختلفی می باشد که به روش لایه نشانی وابسته است . برای مثال در روش سل-ژل به عواملی مانند نوع زیرلایه ، غلظت، طول عمر سل، مدت زمان

بازپخت و یا دمای بازپخت و غیره بستگی دارد. پس برای هر نمونه ای بررسی مورفولوژی سطح از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

شکل (۳-۴) تصاویر FESEM مربوط به این نمونه ها را نشان می‌دهد. همان طور که این شکل نشان می‌دهد، نمونه 5S400 از یکنواختی بهتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است. همچنین تشکیل بلورکهایی با اندازه متوسطی در حدود ۲۵ nm درمقیاس FESEM مربوط به نمونه 5S400 کاملاً مشهود می‌باشد. تصویر FESEM گرفته شده از از نمونه 7S400 نشان می‌دهد که یکنواختی این نمونه از دو نمونه دیگر کم‌تر است، این نتیجه با نتایج حاصل از اندازه گیری طیف تراگسیل نمونه ها در توافق می‌باشد.

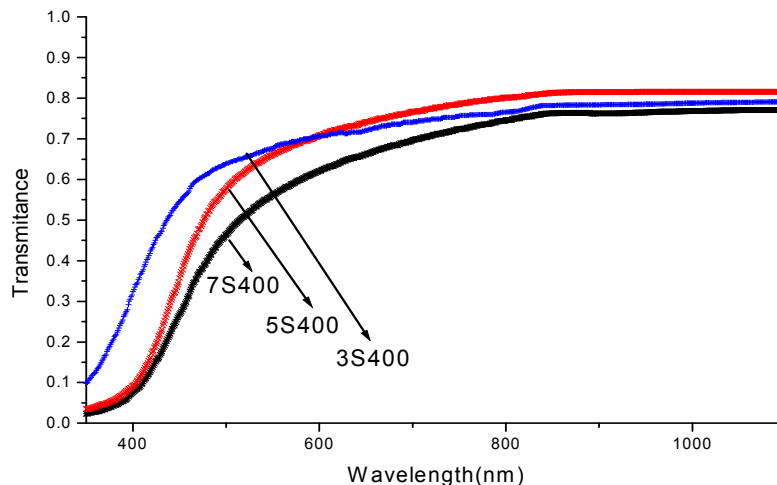


(شکل ۳-۴) - تصاویر FESEM نمونه ها.

۴-۳-۳- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها

شکل (۴-۴) طیف تراگسیل اپتیکی نمونه ها در بازه طول موجی ۳۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر را نشان

می دهد.



(شکل ۴-۴) - طیف تراگسیل اپتیکی نمونه ها در بازه طول موجی ۳۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر

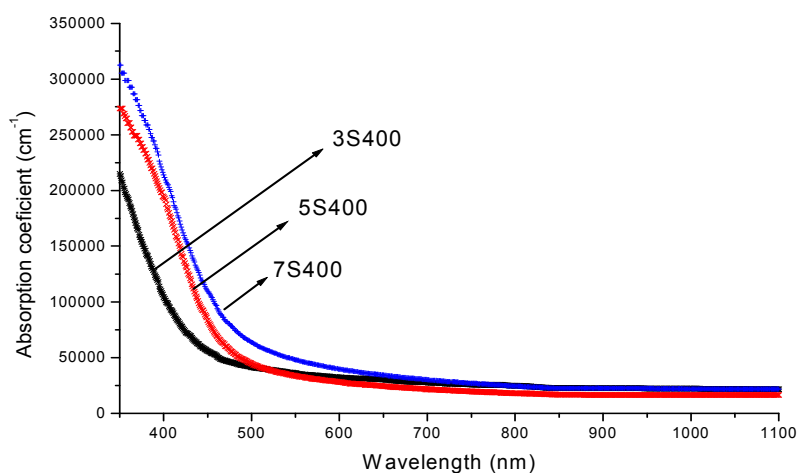
روند کلی تغییرات کاهش عبور با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی می باشد. مثلاً برای طول موج ۵۵۰ نانومتر مقدار عبور متوسط از ۷۰٪ برای نمونه 3S400 به ۵۵٪ برای نمونه 7S400 کاهش می یابد. با توجه به اندازه بلورکها (جدول ۴-۱) با افزایش دفعات لایه نشانی اندازه بلورکها نیز افزایش یافته است بنابراین علت کاهش عبور بایستی مربوط به افزایش ضخامت نمونه ها که منطقی نیز هست، باشد.

برای بدست آوردن ضریب جذب نمونه ها (α) با توجه به معادله (۴-۲) به طیف عبور و ضخامت نمونه ها احتیاج است که ضخامت نمونه ها با توجه به طیف عبور و با استفاده از نرم افزار پوما برای نمونه های 3S400 ، 5S400 ، 7S400 در جدول (۴-۳) ذکر شده است.

جدول (۴-۳) مقدار ضخامت (t) برای نمونه ها.

نمونه	3S400	5S400	7S400
t (nm)	۱۱۰	۱۲۳	۱۲۸

شکل (۴-۵) نمودار ضریب جذب (α) بر حسب طول موج (λ) را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۵) - ضریب جذب برای نمونه ها.

با توجه به شکل با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی منحنی جذب به مقدار اندکی رو به بالا منتقل شده است و لبه جذب نیز به طرف طول موج‌های بلندتر جابجا شده است.

حال با داشتن ضریب جذب و با توجه به رابطه زیر [۵۴ و ۵۸]

$$(\alpha h\nu)^r = A (h\nu - E_g) \quad (۴-۲)$$

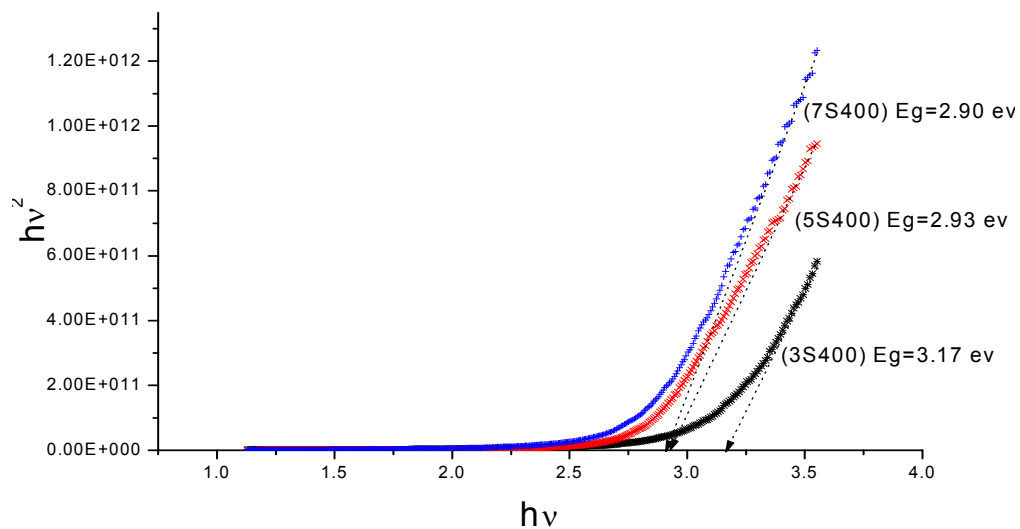
که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، E_g گاف نواری نمونه و A یک مقدار ثابت بین 10^{-5} تا 10^{-6} (Cmev) $^{-1}$ و α ضریب جذب می‌باشد [۵۵]. در صورتی که گاف نواری نمونه مورد نظر مستقیم

باشد $r = 2$ و اگر غیر مستقیم باشد $r = 0.5$ خواهد بود، می‌توان اندازه گاف نواری اپتیکی نمونه هارا بدست آورد.

از آنجایی که گاف نواری اکسید کادمیوم ایندیوم مستقیم است مقدار $r = 2$ انتخاب می‌شود [۵۳، ۴۳، ۵۰]، برای بدست آوردن گاف نواری ابتدا نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی رسم کرده و سپس قسمت خطی نمودار در طول موج های بلند را برون‌یابی کرده و نقطه تلاقی آن با محور $h\nu = 0$ همان مقدار E_g خواهد بود.

شکل (۴-۶) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و مقادیر گاف نواری برون‌یابی شده برای نمونه های 3S400 ، 5S400 ، 7S400 را نشان می‌دهد که مقادیر گاف نواری با گزارشات بابو^۱ و همکارانش [۵۹] و نیز گروه واک کاد [۴۵] در توافق است. با توجه به مقادیر بدست آمده مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی مقدار گاف نواری از حدود ۳/۱۷ eV به مقدار ۲/۹۰ eV (حدود ۱۰٪) کاهش یافته است، همانطور که نتایج اندازه گیری های XRD نشان دادند با افزایش دفعات لایه نشانی اندازه متوسط بلورکها افزایش می یابد، لذا کاهش گاف نواری مشاهده شده در اندازه گیریهای طیف تراگیسیل با آن در توافق است.

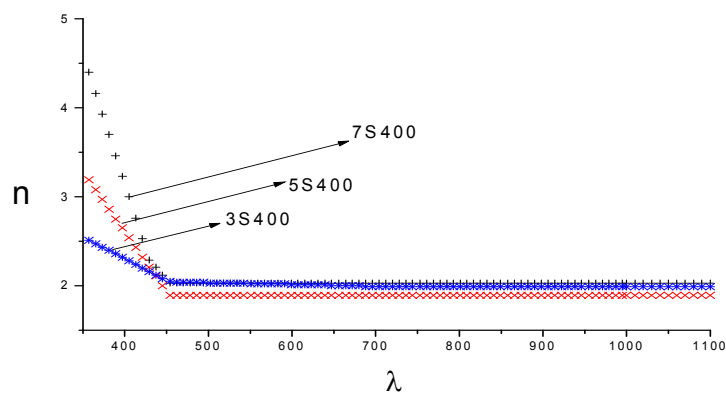
¹ P.Mohan Babu



شکل (۴-۶) - تغییرات گاف نواری برحسب انرژی فوتون برای نمونه های 7S400 و 5S400, 3S400.

با استفاده از نرم افزار پوما علاوه بر ضخامت لایه ها می توان ضریب شکست آنها را نیز محاسبه کرد.

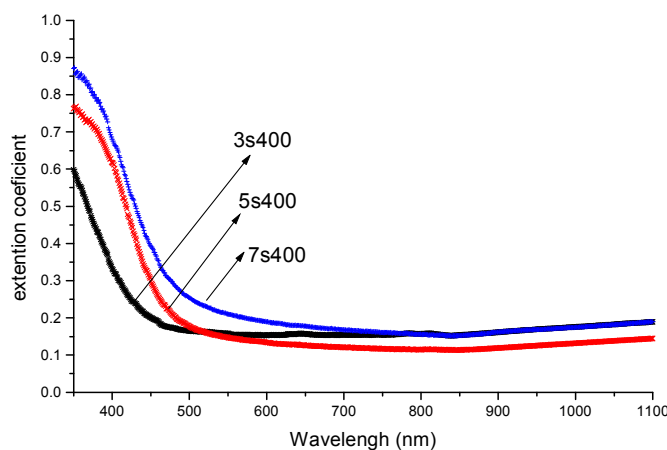
شکل (۴-۷) نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های بالا را نشان می دهد.



شکل (۴-۷) - نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های 5S400, 3S400 و 7S400.

با توجه به شکل همان طور که انتظار داریم مشاهده می گردد با افزایش طول موج مقدار ضریب شکست کاهش می یابد تا اینکه تقریباً در حدود مقدار ۲ ثابت می شود. می توان به کمک نتایج مربوط به ضریب جذب و فرمول (۵۹-۲) ضریب خاموشی لایه های تهیه شده را پیدا کرد.

در شکل (۸-۴) تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های 5S400، 3S400 و 7S400 رسم شده است. با توجه به رابطه ضریب بین ضریب جذب و ضریب خاموشی (۵۹-۲) مشاهده می شود که مانند روند تغییرات ضریب جذب با افزایش طول موج ضریب خاموشی ابتدا کاهش یافته (تا حدود طول موج ۵۰۰ nm) و سپس در بازه طول موجی ۵۰۰-۱۱۰۰ nm برای تمام نمونه ها تقریباً ثابت می شود.



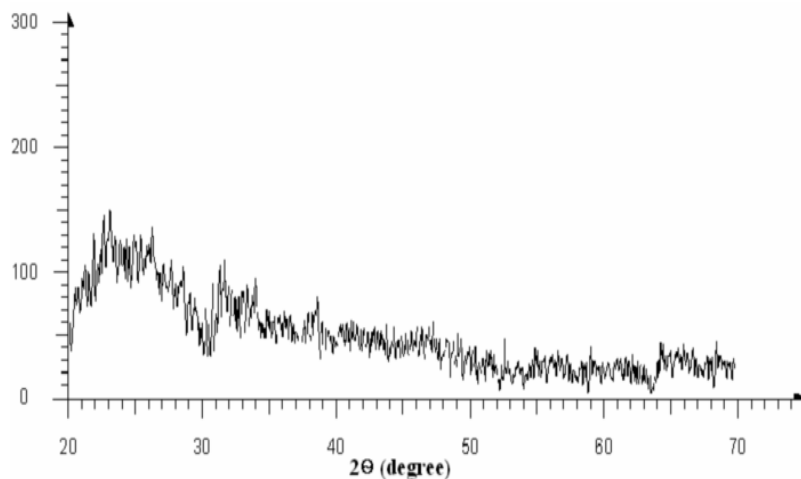
شکل (۸-۴) - تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های 7S400 ، 5S400 ، 3S400.

۴-۴- مطالعه خواص فیزیکی اثر بازپخت در دماهای متفاوت لایه های نازک

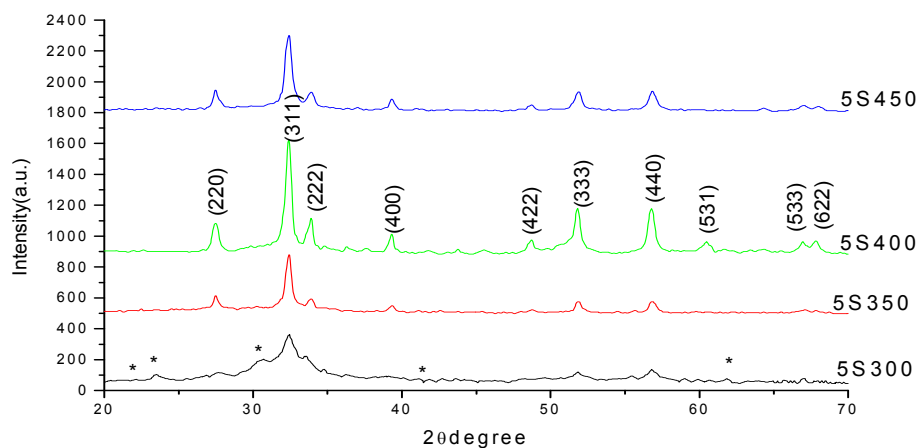
CdIn_2O_4 تهیه شده به روش چرخشی

۴-۴-۱- بررسی خواص ساختاری لایه ها

چون در مرحله قبلی مشخص گردید که ساختار بلوری نمونه 5S400 از کیفیت بهتری برخوردار است لذا تأثیر عملیات بازپخت روی این نمونه در بازه دمایی 300°C تا 450°C بررسی شده است. نمونه بازپخت شده با نمادهای 5S300 ، 5S350 ، 5S400 و 5S450 نامگذاری شده است که عدد سمت راست این نماد، نشان دهنده دمای بازپخت نمونه می باشد. شکل (۴-۹) طیف پراش پرتو ایکس نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 300°C ، 350°C ، 400°C و 450°C را نشان می دهد.



(الف)



(ب)

(شکل ۴-۹)- طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های (الف) بدون بازپخت و (ب) بازپخت شده.

همان طور که در این شکل دیده می شود نمونه ای که بازپخت روی آن صورت نگرفته است از لحاظ ساختاری تقریباً آمورف است و در حالی که نمونه هایی که تحت عملیات بازپخت در دما های مختلف قرار گرفته اند همگی دارای ساختار چند بلوری می باشند. برای این نمونه ها قله های ناشی از

پراش از صفحات مربوط به ساختار بلوری مکعبی مرکز وجهی (FCC)^۱ اکسید کادمیوم ایندیوم با اندیس های میلر مشخص شده اند. این نشان می دهد که ساختار بلوری تنها پس از عملیات بازپخت ایجاد شده است. برای نمونه 5S300 که در دمای 300°C بازپخت شده است، تشکیل یک ساختار بلوری به خوبی روی طیف XRD قابل مشاهده است. حضور قله های نسبتاً ضعیف که با علامت * مشخص شده اند می تواند نشانگر تشکیل فازهای ثانویه مربوط به حضور ناخالصی ها در لایه انباشت شده باشد.

با افزایش دمای بازپخت تا 400°C ، شدت وابسته به قله های ساختار اکسید کادمیوم ایندیوم افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا 450°C مجدداً شدت قله ها علی الخصوص قله مربوط به راستای ترجیحی کاهش می یابد. این امر می تواند نشانگر این واقعیت باشد که دمای بهینه بازپخت برای بهبود ساختار بلوری این ترکیب دمای 400°C است. با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال (رابطه ۲-۳) مقادیر اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونه ها، برای نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت بدست آمده اند و در جدول (۴-۴) گزارش شده اند. این مقادیر نشان می دهند که با افزایش دمای بازپخت تا 400°C اندازه متوسط بلورکها قدری افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر دما تا 450°C کاهش می یابد.

(جدول ۴-۴) - اندازه بلورکها و کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال برای نمونه های بازپخت شده.

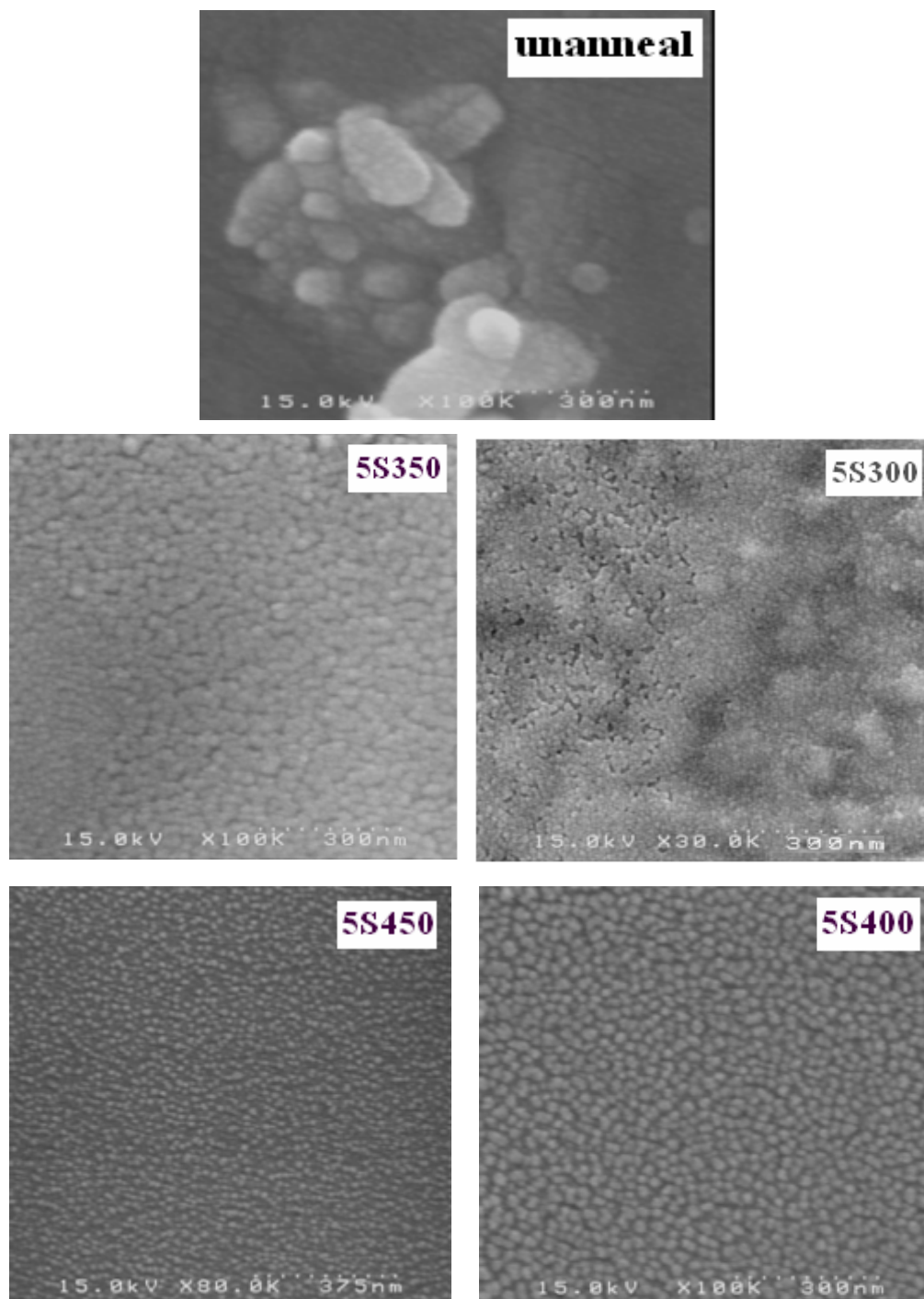
نمونه	5S300	5S350	5S400	5S450
اندازه بلورک (nm)	۸	۱۶	۱۹	۱۵
مقدار کرنش	۰/۰۰۵۰۴	۰/۰۰۱۵۹	۰/۰۰۱۹۲	۰/۰۰۲۳۱

^۱ Face Center Cubic

۴-۴-۲- بررسی مورفولوژی نمونه ها

به منظور بررسی بیشتر خواص ساختاری نمونه ها تصاویر FESEM آنها ثبت شده و با یکدیگر مقایسه شده‌اند شکل (۴-۱۰) تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه ها را نشان می‌دهد. در این تصاویر مراحل تشکیل ساختار بلوری اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) بخوبی دیده می‌شود.

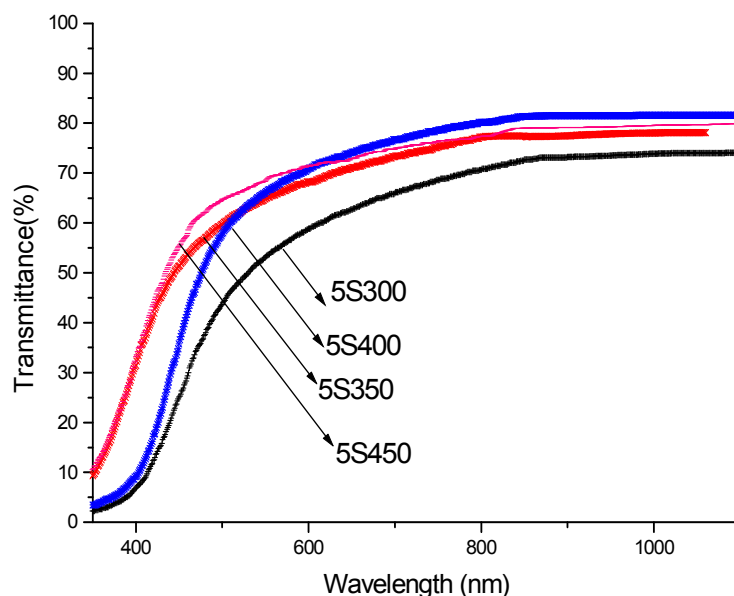
در نمونه بازپخت نشده هیچ نظم بلوری مشخصی دیده نمی‌شود و در واقع به نظر می‌رسد که این نمونه آمورف باشد چنانچه تصاویر مربوط به پراش پرتو ایکس نیز مؤید این واقعیت بود. اما برای نمونه بازپخت شده در دمای 300°C ، هرچند که هنوز فاز خالص از اکسید کادمیوم ایندیوم تشکیل نشده و ذرات موجود بر روی سطح به هم چسبیده بوده و قابل تفکیک نمی‌باشند ولی به نظر می‌رسد ساختار بلوری در حال شکل گرفتن است. با افزایش دمای بازپخت تا 350°C مشاهده می‌شود که ساختار بلوری تقریباً شکل گرفته است و توزیع دانه ها تقریباً بطور یکنواخت است اما مرز واضح و مشخصی بین ذرات آن وجود ندارد. با ادامه افزایش دمای بازپخت تا 400°C مشاهده می‌گردد که اندازه دانه ها قدری بزرگتر و یکنواخت تر شده و مرز بین دانه ها نیز به خوبی قابل تشخیص است. با افزایش دمای بازپخت تا 450°C مشاهده می‌گردد که یکنواختی لایه حفظ شده ولی اندازه دانه ها نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای 400°C کوچکتر می‌شود. این مشاهدات با نتایج حاصل از طیف پراش پرتو X (جدول ۴-۴) کاملاً در توافق می‌باشد.



(شکل ۴-۱۰) - تصاویر FESEM نمونه های بازپخت نشده (unannealed) و بازپخت شده در دماهای متفاوت.

۴-۳-۴- بررسی خواص اپتیکی

شکل (۱۱-۴) طیف تراگیسیل اپتیکی نمونه های تهیه شده را نشان می دهد.



شکل (۱۱-۴) - طیف تراگیسیل اپتیکی نمونه های بازپخت شده

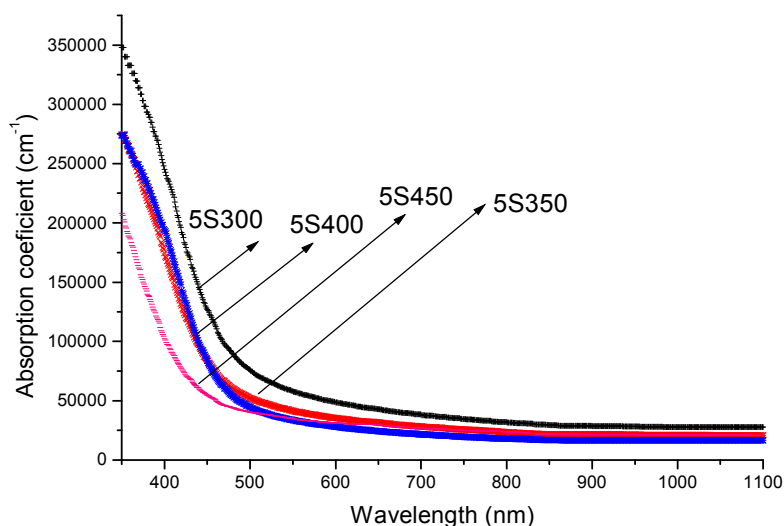
همان طور که در شکل دیده می شود درصد عبور در نمونه بازپخت شده در 300°C از همه نمونه ها کمتر است و درصد عبور در نمونه بازپخت شده در 450°C از همه نمونه ها بیشتر است و لبه جذب در همه نمونه های بازپخت شده به سمت طول موجهای کوچکتر جابجا شده اند. که بابتایج تحقیق واک کادوهمکارانش در راستای روند افزایش عبور با افزایش دمای بازپخت همخوانی دارد [۴۵].

این نتیجه با نتایج حاصل از اندازه گیری XRD در توافق است. با توجه به اینکه همه نمونه ها به تعداد مساوی لایه نشانی شده اند لذا ضخامت آنها یکسان می باشد اما همانطور که طیف XRD این نمونه ها نشان داده اند با افزایش دمای بازپخت ساختار بلوری بهبود می یابد و اندازه متوسط بلورکها

افزایش می یابد لذا با افزایش اندازه بلورکها پراکندگی از مرز دانه ها کاهش یافته بنابراین عبور افزایش می یابد.

ضخامت لایه ها برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 300°C و 350°C و 400°C و 450°C با استفاده از نرم افزار پوما به طور متوسط $t = 116 \pm 10 \text{ nm}$ تخمین زده شده است.

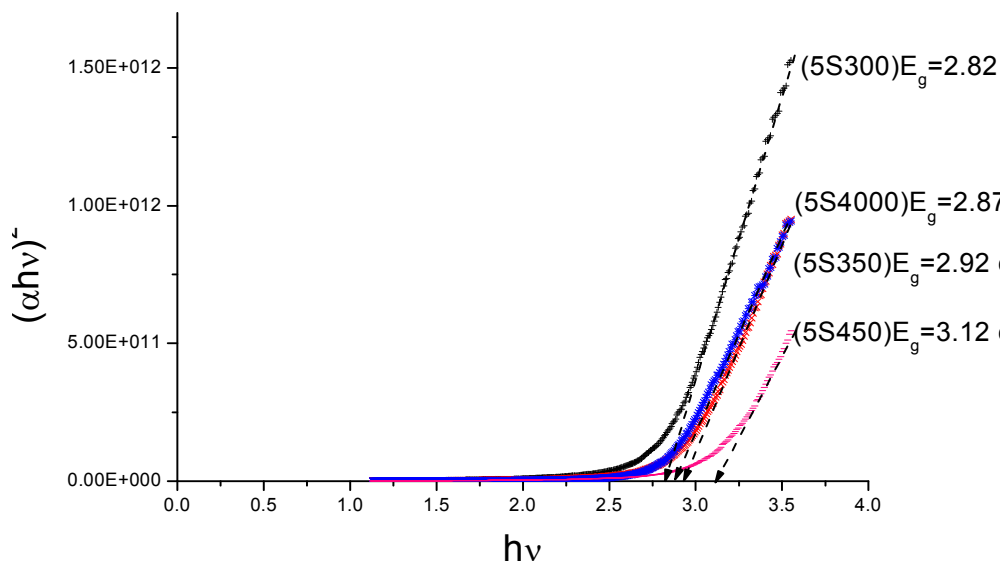
با داشتن مقادیر مربوط به ضخامت و با استفاده از رابطه (۲-۴) می توان ضریب جذب α این نمونه ها را پیدا کرد. شکل (۴-۱۲) نمودار ضریب جذب این نمونه ها را بر حسب طول موج نشان می دهد.



شکل (۴-۱۲) نمودار ضریب جذب نمونه های بازپخت شده

همان طور که در شکل (۴-۱۲) دیده می شود با افزایش دمای بازپخت لبه جذب به سمت انرژیهای بیشتر (طول موجهای کمتر) جابجا شده است.

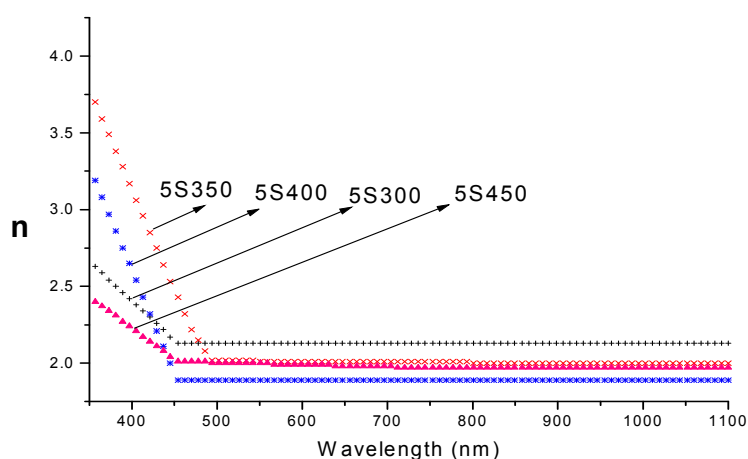
برای تخمین اندازه گاف نواری اپتیکی نیز می توان از رابطه (۴-۲) و استفاده نمود. نتایج محاسبه در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۳) - تغییرات و مقادیر گاف نواری بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های بازپخت شده

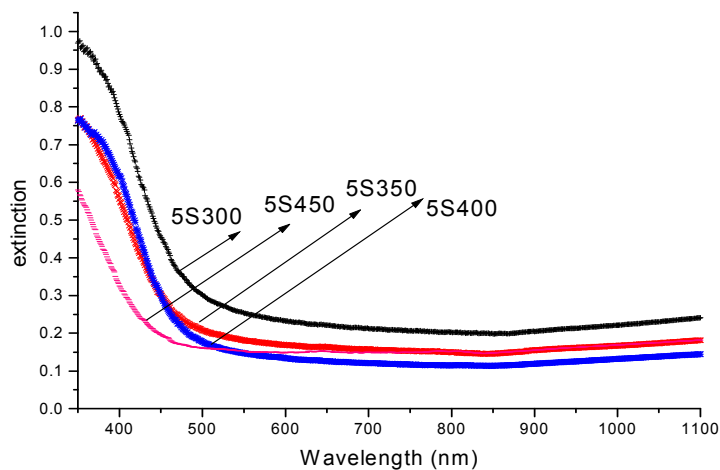
همان طور که در این شکل گزارش شده است به طور کلی با افزایش دمای بازپخت گاف نواری اپتیکی از مقدار حدود ۲/۸ eV به مقدار حدود ۳/۱ eV افزایش می یابد که این افزایش ممکن است بخاطر کاهش تراکم حاملها باشد مطابق با گزارشی از تحقیق گروه واک کاد و همکارانش [۴۵].

در شکل (۴-۱۴) که نشانگر چگونگی رفتار ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های 5S300 ، 5S350 ، 5S400 و 5S450 می باشد ، مشاهده می گردد که با افزایش طول موج ، ضریب شکست کاهش یافته و سپس ثابت شده است که یک رفتار کاملاً طبیعی است. لیکن مقدار ضریب شکست برای نمونه های مختلف بین ۱/۷۵ تا ۲/۲۵ متغیر است و همان طور که قبلاً بیان شد نمونه 5S400 از ساختار بهتری برخوردار است، لذا این نمونه باید دارای ضریب شکست کمتری نسبت به بقیه نمونه ها باشد که در شکل (۴-۱۴) در محدوده طول موج مرئی این نمونه کمترین مقدار ضریب شکست (در حدود ۱/۸) را دارا می باشد.



شکل (۴-۱۴) - تغییرات ضریب شکست برای نمونه های 5S450 و 5S400 ، 5S350 ، 5S300

همچنین رفتار ضریب خاموشی برای این نمونه ها بررسی شده است و نتایج آن در شکل (۴-۱۵) آمده است. همان طور که در این شکل دیده می شود با افزایش دمای بازپخت ضریب خاموشی نمونه ها کاهش می یابد و این مسأله می تواند ناشی از کاهش میزان جذب با افزایش دمای بازپخت باشد.



شکل (۴-۱۵) - میزان تغییرات ضریب خاموشی نمونه های 5S450 و 5S400 ، 5S350 ، 5S300

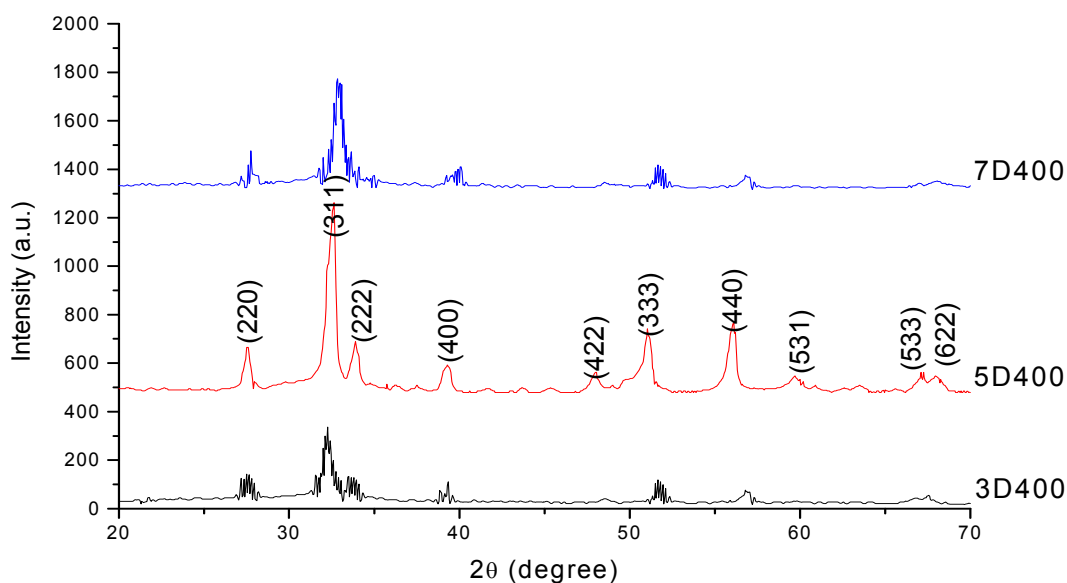
۴-۵- مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک CdIn_2O_4 تهیه شده به روش

غوطه وری

نمونه های مطالعه شده در این قسمت با روش سل-ژل و تکنیک غوطه وری آماده شدند. ابتدا سل مورد نیاز به روش اشاره شده در بخش (۴-۲-۲) تهیه شد و سپس سه نمونه با تعداد دفعات لایه نشانی متفاوت آماده شدند. نمونه ها پس از هربار لایه نشانی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 110°C تحت عملیات خشک سازی قرار گرفتند. نمونه با شماره 3D400 با سه بار غوطه وری و نمونه با شماره 5D400 با پنج بار غوطه وری و نمونه با شماره 7D400 با هفت بار غوطه وری تهیه شدند. تمامی نمونه ها در دمای 400°C به مدت یک ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند.

۴-۵-۱- بررسی خواص ساختاری لایه ها

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها، اندازه گیری XRD سری آنها انجام شد. طیف پراش اشعه ایکس این نمونه ها در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۶)- طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های 7D400 و 5D400، 3D400.

همان طور که در این شکل دیده می شود نمونه شماره 5D400 دارای بیشترین تعداد قله پراش می باشد که شدت قله های آن نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر و همچنین در تمامی نمونه ها شدت قله ناشی از پراش از صفحات (۳۱۱) از سایر صفحات بیشتر است. بنابراین می توان این راستا را به عنوان راستای ترجیحی تشکیل بلور در نظر گرفت. برای این نمونه ها اندازه بلورکها را با استفاده از رابطه دبای شرر برای قله ناشی از پراش صفحات (۳۱۱) (که پارامترهای آن در بخش ۲-۲-۱ معرفی شده اند) بدست آورده ایم [۵۰].

$$\beta \cos \theta = k \lambda / D \quad (4-4)$$

نتایج بدست آمده در جدول (۴-۵) گزارش شده است.

جدول (۴-۵)- اندازه بلورکها با استفاده از رابطه دبای شرر برای قله ناشی از پراش صفحات (۳۱۱) برای نمونه ها

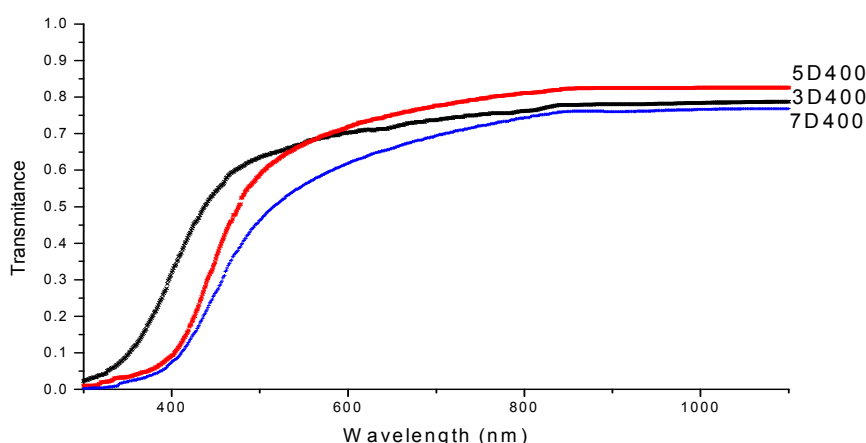
نمونه	3D400	5D400	7D400
اندازه بلورک (nm)	۱۵	۱۹	۱۷

همان طور که این نتایج نشان می‌دهد با افزایش تعداد دفعات غوطه وری از سه بار به پنج بار، اندازه بلورکها افزایش می‌یابد و سپس برای نمونه ای که تحت هفت بار عمل لایه نشانی قرار گرفته است دوباره قدری کاهش یافته است. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه 5D400 از نظر ساختاری نسبت به دو نمونه دیگر از کیفیت بهتری برخوردار است.

با استفاده از فرمول براگ (۱-۲) و رابطه (۲-۲-الف) ثابتهای شبکه این نمونه ها را می‌توان محاسبه نمود. این محاسبه نشان می‌دهد که مقدار متوسط ثابت شبکه نمونه ها $a = 9/115 \text{ nm}$ است که در توافق بسیار خوبی با مقادیر گزارش شده از کارتهای استاندارد JCPDS ($a = 9/161 \text{ nm}$) می‌باشد.

۴-۵-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها

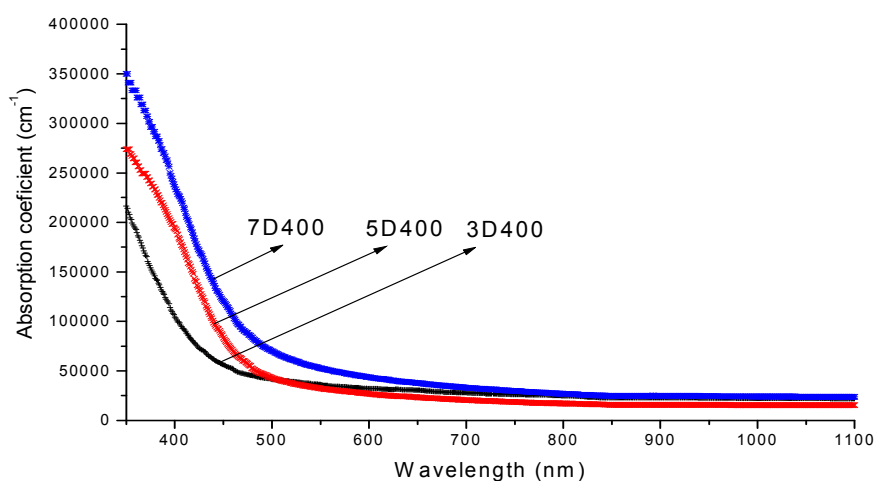
برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، ابتدا طیف تراگسیل اپتیکی نمونه های مورد نظر در بازه طول موجی 300 nm تا 1100 nm اندازه گیری شد که در شکل (۴-۱۷) نشان داده شده است.



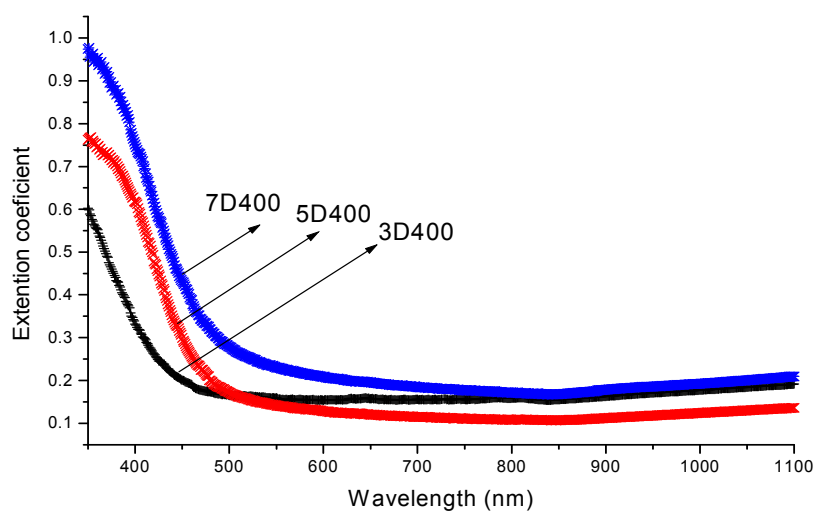
شکل (۴-۱۷)- طیف تراگسیل اپتیکی نمونه های 5D400، 3D400 و 7D400.

همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش تعداد دفعات غوطه‌وری میزان عبور کاهش یافته (حدوداً به میزان ۱۷٪) و لبه جذب به سمت انرژی‌های کمتر جابجا می‌شود. چون افزایش دفعات غوطه‌وری می‌تواند منجر به افزایش ضخامت لایه‌های انباشت شده گردد، لذا کاهش میزان طیف تراکسیل ممکن است ناشی از افزایش ضخامت لایه باشد. از سوی دیگر همان طور که نتایج اندازه‌گیری‌های XRD نشان داد اندازه بلورکهای نمونه 5D400 از سایر نمونه‌ها اندکی بزرگتر است، بنابراین انتظار داریم برای این نمونه پراکندگی موج الکترومغناطیسی از سایر نمونه‌ها بیشتر بوده و بنابراین درصد عبور برای آن نیز بیشتر شود.

با استفاده از داده‌های عبور، ضریب جذب و ضریب خاموشی برای این نمونه‌ها بدست آمده است و نتایج آن در شکل‌های (۴-۱۸) و (۴-۱۹) نشان داده شده است.

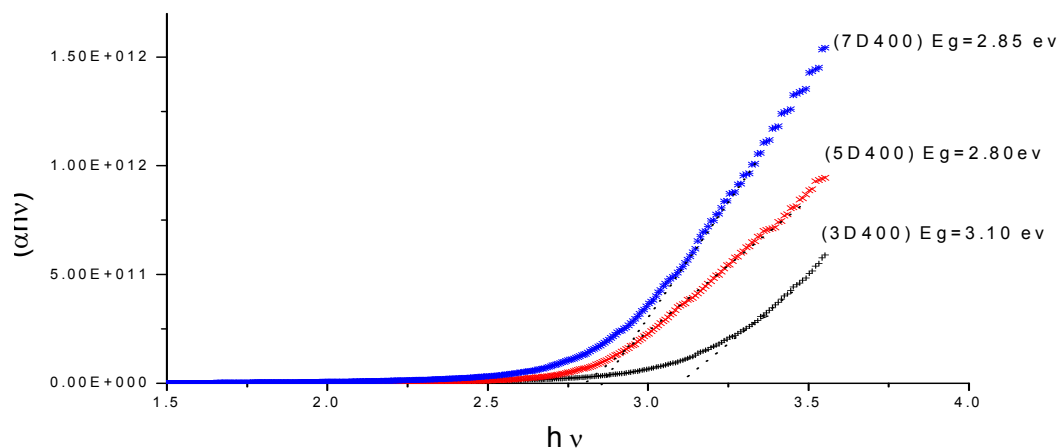


شکل (۴-۱۸)- ضریب جذب لایه‌های انباشت شده به روش غوطه‌وری با تعداد دفعات متفاوت.



شکل (۴-۱۹) - ضریب خاموشی لایه های انباشت شده به روش غوطه وری باتعداددفعات متفاوت.

همچنین با استفاده از مقادیر ضریب جذب نمونه ها، گاف نواری نمونه ها با استفاده از برون یابی خطی منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی تخمین زده شده است که مقادیر بدست آمده با گاف نواری گزارش شده در مقالات [۵۹ و ۴۵] در توافق است. همان طور که نتایج اندازه گیری های طیف پراش پرتو X نشان داد اندازه بلورکها برای نمونه 5D400 اندکی بزرگتر بود و در نتیجه انتظار داریم گاف نواری اپتیکی آن نسبت به دو نمونه دیگر نیز قدری کوچکتر باشد.



شکل (۴-۲۰)-مقادیر گاف نواری لایه های انباشت شده به روش غوطه وری باتعداددفعات متفاوت.

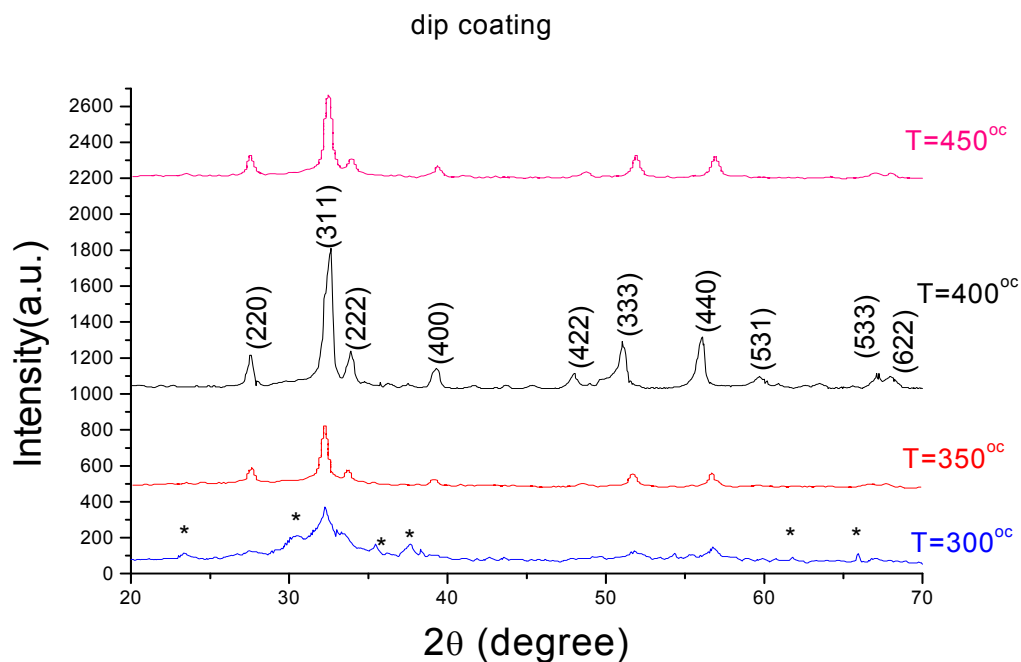
۴-۶- مطالعه خواص فیزیکی اثر بازپخت در دماهای متفاوت لایه های نازک

CdIn_2O_4 تهیه شده به روش غوطه وری

در این قسمت ابتدا چهار نمونه به روش اشاره شده در قسمت قبل (۴-۵) تهیه شدند. تعداد دفعات غوطه وری در این نمونه ها ۵ بار بوده است و سپس هر کدام از این نمونه ها در دماهای $^{\circ}\text{C}$ ۳۰۰ (5D300)، $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۰ (5D30050)، $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ (5D400) و $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰ (5D450) تحت عملیات بازپخت قرار گرفته اند و خواص ساختاری و اپتیکی آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۶-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه ها

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها طیف های پراش پرتو ایکس آنها در بازه ۲۰-۷۰ درجه ثبت گردید و نتایج آن در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۱- طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 300°C ، 350°C ، 400°C و 450°C

همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، تمامی نمونه های بازپخت شده دارای ساختار چند بلوری می باشند و راستای ترجیحی تشکیل بلورها، راستای (۳۱۱) است. طیف XRD ثبت شده برای نمونه بازپخت 5D300 نشانگر تشکیل فازهای ناخالصی در این نمونه است که روی طیف پراش اشعه ایکس، آنها را با علامت * مشخص کرده ایم. الگوی طیف XRD نمونه ها نشان می دهد که ابتدا با افزایش دمای بازپخت تا 400°C ساختار بلوری دارای کیفیت بهتری نسبت به نمونه های بازپخت شده در دماهای 300°C و 350°C دارد. همین طور که در شکل (۴-۲۱) دیده می شود با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا $T=450^{\circ}\text{C}$ مجدداً شدت قله های پراش کاهش می یابد. این نتایج نشان می دهد که تشکیل ساختار بلوری کاملاً به عملیات بازپخت و نیز دمای بازپخت وابسته است. اندازه متوسط بلورکها و همچنین مقادیر کرنش مربوط به این نمونه ها را با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۳) بدست آورده و نتایج را در جدول (۴-۶) گزارش کرده ایم. این نتایج نشان می دهد که با

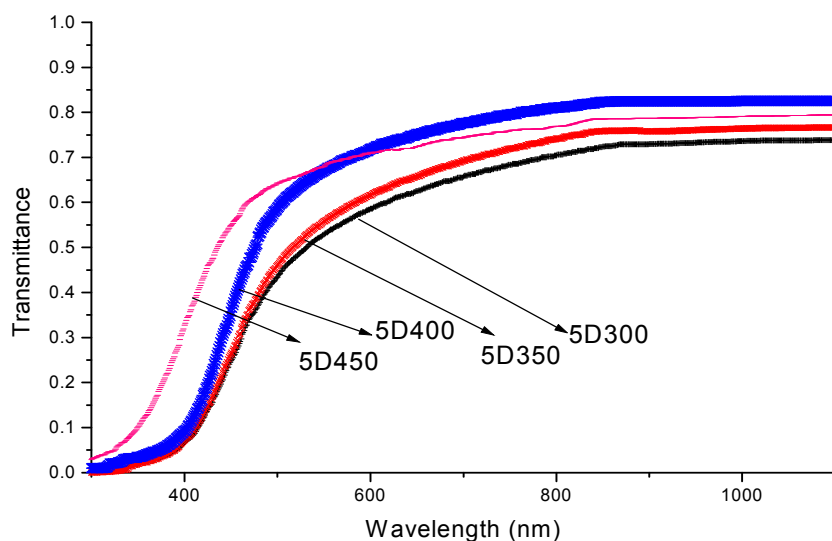
افزایش دمای بازپخت تا 400°C اندازه متوسط بلورکها و کرنش موجود در لایه ها افزایش و سپس با افزایش دما تا 450°C این مقادیر کاهش یافته می یابند.

جدول (۴-۶) - اندازه متوسط بلورکها و میزان کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 300°C ، 350°C و 450°C درجه سانتی گراد.

مقدار کرنش	اندازه متوسط بلورک (nm)	نمونه
۰/۰۰۱۸۸	۱۵	5D300
۰/۰۰۱۹۳	۱۷	5D350
۰/۰۰۴۱۶	۲۰	5D400
۰/۰۰۲۴۴	۱۹	5D450

۴-۶-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها

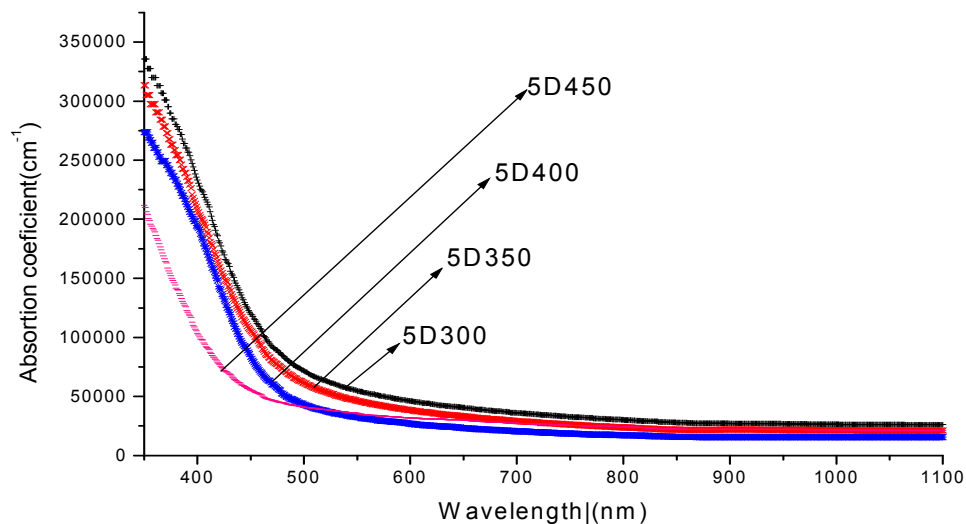
شکل (۴-۲۲) طیف تراگیسیل اپتیکی نمونه ها را پس از عملیات بازپخت نشان می دهد.



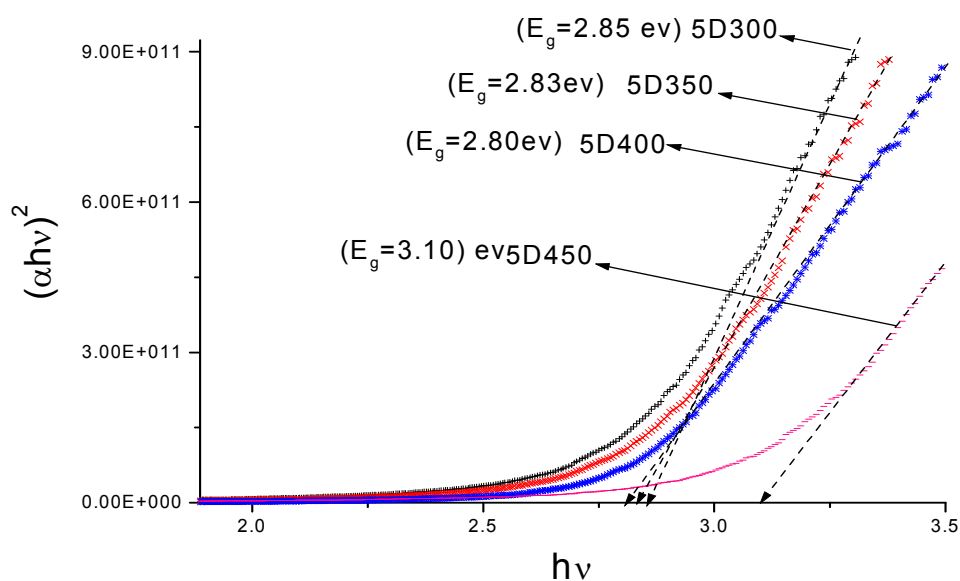
شکل (۴-۲۲) - طیف تراگیسیل اپتیکی نمونه های 5D450، 5D400، 5D350، 5D300

همان طور که مشاهده می گردد عبور متوسط نمونه ها در ناحیه طول موجی ۵۰۰ nm تا ۱۱۰۰ در حدود ۵۰٪ تا ۸۵٪ می باشد. درصد عبور برای نمونه بازپخت شده در دمای 300°C از همه کمتر و برای نمونه بازپخت شده در دمای 400°C از همه بیشتر است. این نتیجه با نتایج حاصل از اندازه گیری های XRD در توافق می باشد. همچنین منحنی های طیف تراکسیل نشان می دهند که با افزایش دمای بازپخت لبه جذب به سمت انرژی های بیشتر جابجا شده است از سوی دیگر کاهش طیف عبور برای نمونه بازپخت در دمای 450°C ممکن است بیانگر افزایش زبری سطح این نمونه نیز باشد که برای بررسی بیشتر آن نیاز به مقادیر مربوط به AFM می باشد.

با استفاده از داده های عبور، ضریب جذب نمونه ها نیز محاسبه گردید و از آنجا گاف نواری نمونه ها بدست آمد. شکل (۴-۲۳-الف) نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج و شکل (۴-۲۳-ب) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی برای مقادیر مختلف دمای بازپخت نمونه های مذکور همراه با مقادیر گاف نواری نشان می دهد.



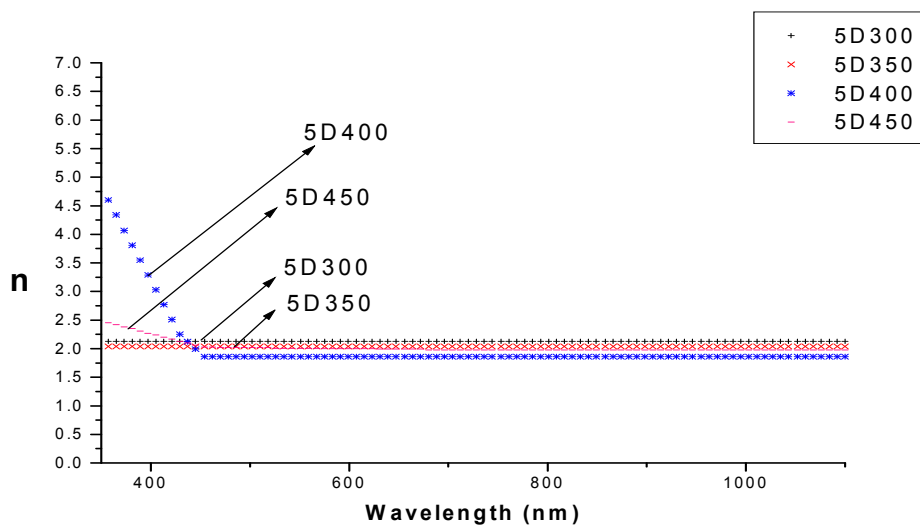
شکل (۴-۲۳-الف)- ضریب جذب بر حسب طول موج نمونه های 5D450, 5D400, 5D350, 5D300



شکل (۴-۲۳ ب)- $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی نمونه های 5D450, 5D400, 5D350, 5D300

همان طور که از شکل (۴-۲۳ الف) پیداست لبه جذب برای دماهای 300°C تا 400°C به مقدار اندکی به سمت طول موجهای کمتر جابجا شده و این امر باعث کاهش دراندازه گاف نواری می شود ولی از دمای 400°C تا 450°C گاف نواری افزایش یافته است و این امر شاید به دلیل کاهش تراکم حاملها باشد، ذکر این دلیل بنا به گزارش گروه واک کاد و همکارانش [۴۵] می باشد.

شکل (۴-۲۴) که رفتار ضریب شکست بر حسب طول موج را برای نمونه های 5D350, 5D300, 5D400, 5D450 نشان می دهد، حاکی از آن است که در بازه طول موجی 500 nm تا 1100 nm نمونه 5D400 که از ساختار بهتری نسبت به دیگر نمونه ها برخوردار است، ضریب شکست کمتری داشته و در این بازه طول موجی، مقدار ثابت تقریباً برابر $n=1/80$ را دارا می باشد.



شکل (۴-۲۴) - منحنی ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های 5D450, 5D400, 5D350, 5D300

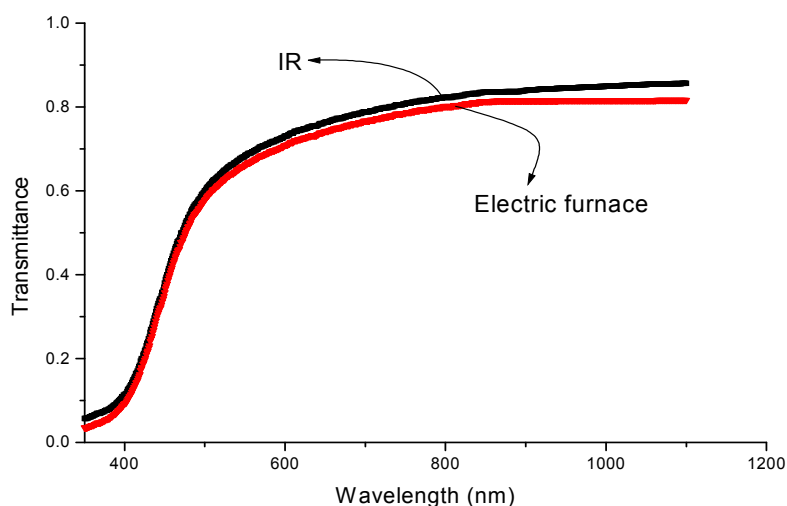
۴-۷- بررسی اثر فرایند خشک سازی بر کیفیت اپتیکی ومورفولوژی نمونه ها

یکی از مهمترین فرایندهای حاکم در روش سل-ژل عملیات خشک سازی است. پس از هر بار لایه نشانی به منظور شکل گیری ساختار بلوری یک لایه و عملیات لایه نشانی بعدی، فرایند خشک سازی انجام می گیرد. در واقع اگر لایه ابتدائی به طور کامل خشک نشود، دومین لایه، لایه بعدی را به سمت پایین کشیده و سب کاهش ضخامت می شود و یا ممکن است باعث از بین رفتن یکنواختی لایه ها گردد. همچنین در مرحله خشک سازی، بسیاری از پیش ماده ها، تبخیر می شوند. حتی در این مرحله آب و بخشی از حلال ها نیز تا حدودی از بین می روند؛ بنابراین در حین عملیات بازپخت، ناخالصی کمتری در لایه وجود داشته و این مسأله باعث می شود که لایه یکنواختی خود را حفظ کند زیرا اگر ناخالصی ها در طی فرایند خشک سازی کمتر نشده باشند، در حین عملیات بازپخت ممکن است هنگامی که برای خارج شدن به سمت سطح لایه می آیند، حفره هایی را در سطح ایجاد کنند

که وجود این حفره ها ممکن است موجب تغییر در خواص لایه ها گردد. بنابراین فرایند خشک سازی یکی از عواملی است که در بالا بردن کیفیت لایه ها موثر است.

لذا در این قسمت به بررسی خواص اپتیکی نمونه هایی می پردازیم که با دو روش کوره الکتریکی و لامپ IR تحت عملیات خشک سازی واقع شده اند.

به منظور بررسی اثر فرایند خشک سازی روی خواص اپتیکی نمونه ها ، طیف های تراگسیل آنها را در بازه طول موجی ۳۵۰ nm تا ۱۱۰۰ nm ثبت شده است و نتایج آن در شکل (۴-۲۴) نشان داده شده است .



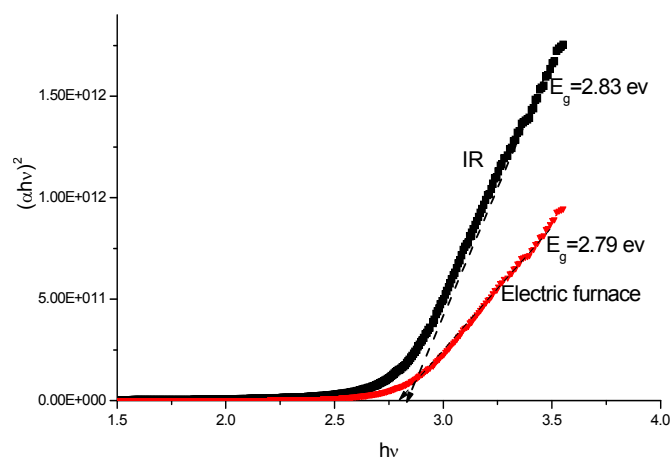
شکل (۴-۲۵) - طیف تراگسیل عبوری مربوط به دو نمونه خشک سازی شده به روش لامپ IR و کوره

همان طور که در این شکل (۴-۲۵) دیده می شود میزان عبور در نمونه ای که با لامپ IR خشک سازی شده است نسبت به نمونه ای که از طریق کوره خشک سازی شده است، اندکی افزایش یافته است. این امر ممکن است به دلیل بهتر بودن فرایند خشک سازی با لامپ IR در مقایسه با خشک سازی در کوره الکتریکی باشد زیرا ممکن است در حین انتقال لایه ها به محل کوره الکتریکی،

ناخالصی های موجود در اتمسفر جو روی سطح لایه چسبیده و این امر باعث افزایش زبری سطح نمونه گردد و در نتیجه پراکندگی نور از سطح آن افزایش یافته و در نتیجه عبور قدری کاهش می یابد. همچنین لبه جذب برای نمونه خشک شده با لامپ IR اندکی به سمت طول موجهای کوچکتر جابجا شده است.

ضخامت نمونه ها که از طریق نرم افزار پوما و طیف عبور محاسبه گردید برای نمونه خشک سازی شده به روش لامپ IR مقدار متوسط ۸۰ nm و برای نمونه 5S400 مقدار متوسط ۱۲۳ nm را تخمین زده است.

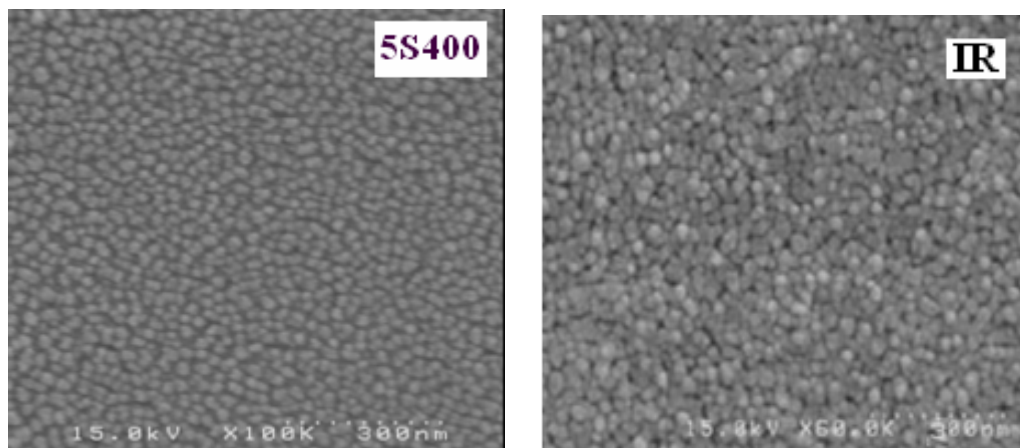
در شکل (۴-۲۶) گاف نواری اپتیکی با برون یابی خط موجود در طول موجهای بلند در منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در محل $h\nu = 0$ بدست آمده است. که مشابه گزارشی در مقاله [۴۴] می باشد. گاف نواری اپتیکی در روش خشک سازی توسط لامپ IR به میزان تقریبی (۴۰ meV) بیشتر از حالتی شده است که توسط کوره خشک سازی صورت گرفته است.



شکل (۴-۲۶) - مقادیر گاف نواری نمونه های خشک سازی شده با روش لامپ IR و کوره الکتریکی

همچنین به منظور بررسی ساختار این نمونه ها تصاویر FESEM از آنها تهیه شده است که در

شکل (۴-۲۴) این نشان داده شده است. همانطور که در این دوشکل دیده می‌شود هر دو نمونه دارای ساختار دانه ای یکنواختی بوده که اندازه متوسط این دانه ها در حدود ۳۰ nm می‌باشد. این دانه ها احتمالاً همان بلورکهای سازنده ساختار بلوری می باشند که در سراسر سطح زیرلایه به طور یکنواخت توزیع شده‌اند. برای بزرسی راستای تشکیل این بلورکها اندازه گیریهای XRD مورد نیاز می‌باشد که متأسفانه فرصت انجام آن میسر نشده است.



شکل (۴-۲۷) - تصاویر FESEM مربوط به نمونه های خشک سازی شده باروش لامپ IR و کوره الکتریکی.

در ادامه برای بررسی بیشتر اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) اقدام به تهیه پودرهای این اکسید نموده ایم.

۴-۸ - چگونگی تهیه پودرهای اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)

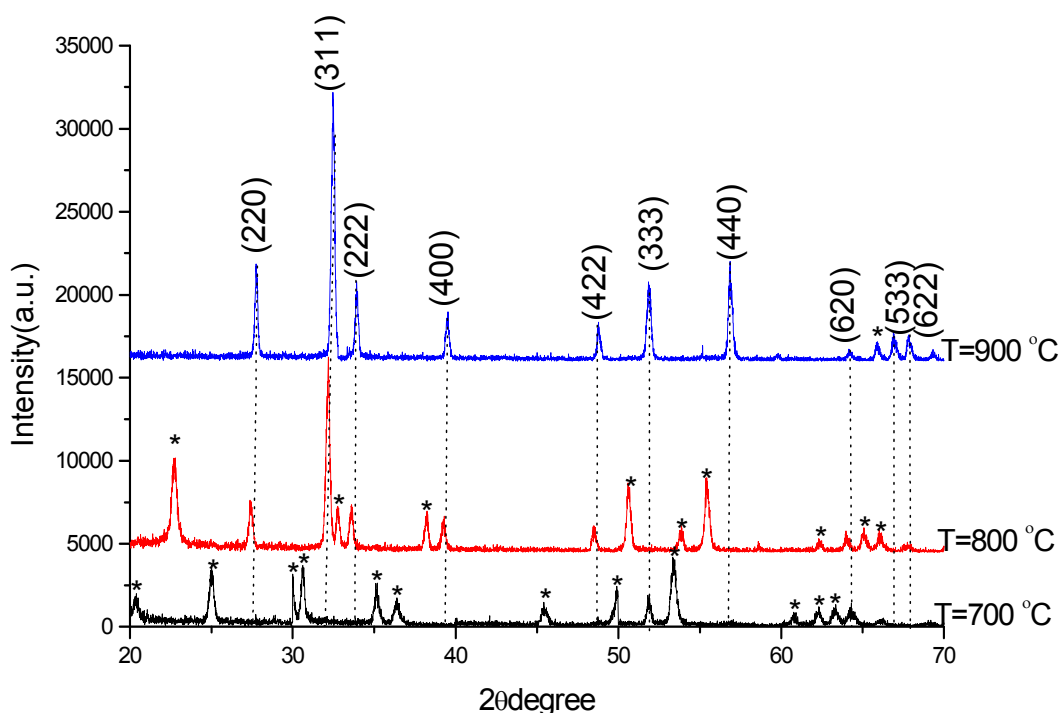
به منظور تهیه پودر، سل مورد نظر را که در بخش (۴-۲-۲) چگونگی تهیه آن بیان شده است. جهت تبدیل سل به ژل برای مدت دو ماه در دمای اتاق در محیط آزمایشگاه قرارداداده ایم. در این هنگام سل به آرامی به یک ماده ژلاتینی نیمه جامد که ژل نامیده می‌شود تبدیل شد. سپس ژل حاصل را در دمای 110°C درون کوره الکتریکی قرارداداده ایم تا اینکه ماده ای جامد متخلخل با خلل و

فرج زیاد و چگالی بسیار پایین به نام آبروژل ایجاد شد. سپس آنرا برای مدت ۴ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ تحت عملیات خشک سازی قرار دادیم. سپس پودرهای تهیه شده، در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شدند که در ادامه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۸-۱- بررسی خواص ساختاری پودرهای اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)

جهت بررسی خواص ساختاری نمونه های پودری، طیف پراش پرتو ایکس آنها ثبت شده است. در شکل (۴-۲۹) طیف های نوعی ثبت شده برای سه نمونه پودری اشاره شده نشان داده شده است. وجود قله های پراش متعدد در این طیفها گویای چند بلوری بودن نمونه ها است. همانطور که در این شکل دیده می شود، در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰۰ بجز دو قله ضعیف در راستاهای (۳۳۳) و (۶۲۰)، هیچ قله دیگری که مربوط به راستای چند بلوری (CdIn_2O_4) باشد، مشاهده نمی شود و قله های پراش مربوط به تشکیل فازهای ثانوی قابل رویت هستند. اگرچه با افزایش دمای بازپخت تا $^{\circ}\text{C}$ ۸۰۰، ساختار مکعبی اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4)، با راستای ترجیحی (۳۱۱) شکل می گیرد لیکن هنوز قله های مربوط به فازهای ناخالص قابل رویت است که فازهای ناخالصی روی الگوی پراش با علامت * نشان داده شده اند. با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا $^{\circ}\text{C}$ ۹۰۰ مشاهده می شود که قله های پراش مربوط به ساختار مکعبی (CdIn_2O_4) کاملاً آشکار شده و فازهای ثانوی که تا پیش از این دما قابل رویت بودند، ناپدید می شوند. در واقع مشاهده می شود که با افزایش دمای بازپخت شدت قله های پراش وابسته به ساختار چند بلوری اکسید کادمیوم ایندیوم به طور قابل توجهی افزایش یافته است و در نتیجه پهنای قله های حاصل از پراش پرتو ایکس در نیمه ماکزیمم علی الخصوص در راستای ترجیحی تشکیل بلور کاهش یافته است که این امر با توجه به رابطه دبای - شرر (۴-۴) می تواند بیانگر افزایش اندازه بلورکها و در نتیجه افزایش کیفیت ساختاری ماده باشد.

مقادیر مربوط به اندازه بلورکها برای راستای ارجح (۳۱۱) باتوجه به رابطه دبای - شرر برای پودر بازپخت شده برای 800°C این مقدار برابر $D=33/714\text{ nm}$ و برای پودر بازپخت شده دردمای 900°C این مقدار برابر $D=37/947\text{ nm}$ تخمین زده شده است. با توجه به روابط (۱-۲) و (۲-۲-الف) مقدار ثابت شبکه برای آن دو نمونه به ترتیب برابر $a=9/218\text{ nm}$ و $a=9/134\text{ nm}$ محاسبه گردید.

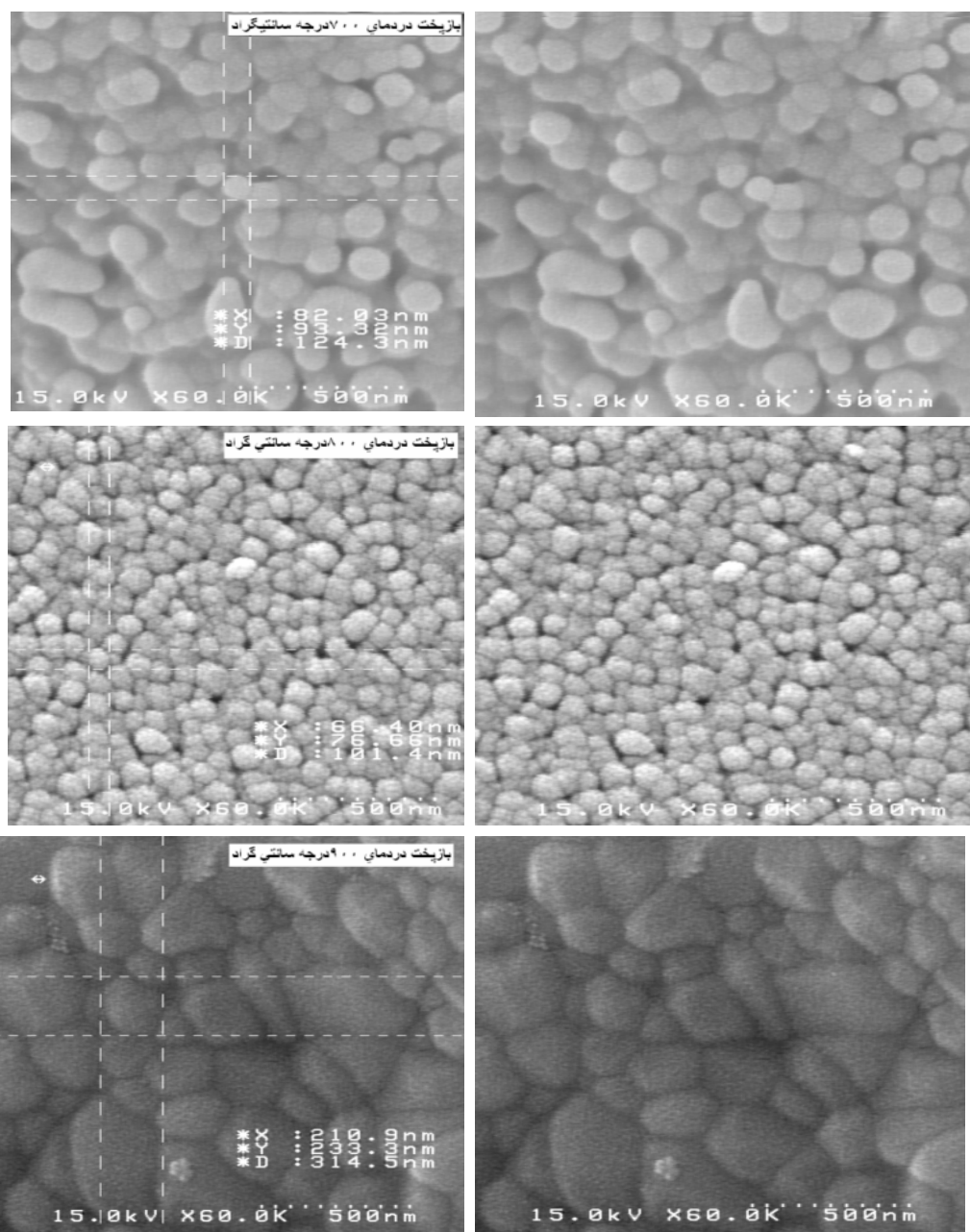


شکل (۴-۲۹)- طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های پودری بازپخت شده دردمای 700°C ، 800°C و 900°C .

۴-۸-۲- بررسی مورفولوژی پودرهای تهیه شده به روش سل-ژل

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه های بازپخت شده از آنها تصاویر FESEM تهیه شد. این تصاویر برای نمونه های بازپخت شده دردمای 700°C ، 800°C و 900°C درجه سانتی گراد در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر دیده می شود، در نمونه بازپخت شده دردمای 700°C ذراتی با اندازه های کاملاً متفاوت و نامنظم دیده می شود. با توجه به قدرت تفکیک FESEM انجام شده، اندازه متوسط این رذات بین حدود ۸۰ تا ۲۰۰ نانومتر می باشد که غالباً

مربوط به تشکیل فازهای ثانویه می باشد. با افزایش دمای بازپخت تا $T=800^{\circ}\text{C}$ ، کیفیت تصویر کاملاً تغییر کرده و ذرات نسبتاً کروی شکل و منظمی سراسر منطقه تصویر برداری شده را در بر گرفته اند. اندازه متوسط این دانه ها در حدود ۶۵ nm می باشد. البته در لابلای این دانه ها هنوز ذرات غیر یکنواخت نیز مشاهده می شود که مربوط به تشکیل فازهای ثانویه دیگری غیر از اکسید کادمیوم ایندیوم (نظیر اکسید کادمیوم و اکسید ایندیوم) می باشند. در تصاویر بین ذرات حفره هایی نیز قابل مشاهده هستند. با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا $T=900^{\circ}\text{C}$ رشد دانه ها کاملاً قابل مشاهده می باشد. در این تصاویر دانه های به هم چسبیده با اندازه های متوسطی در حدود ۲۰۰nm تا ۴۰۰nm نیز دیده می شود و هیچ حفره ای بین دانه ها وجود ندارد. آنچه در این تصاویر دیده می شود با نتایج حاصل از اندازه گیری های طیف پراش اشعه X کاملاً در توافق می باشد.



شکل (۴-۳)-تصاویر FESEM نمونه های پودری بازپخت شده در دماهای 700°C ، 800°C و 900°C .

۴-۹- تهیه لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) به روش تجزیه

گرمای افشانه ای

با توجه به اینکه روش رشد نمونه یکی از مواردی است که می تواند روی کیفیت و در نتیجه خواص فیزیکی آن تأثیر قابل توجهی داشته باشد، لذا در این پایان نامه بر آن شدیم که علاوه بر رشد

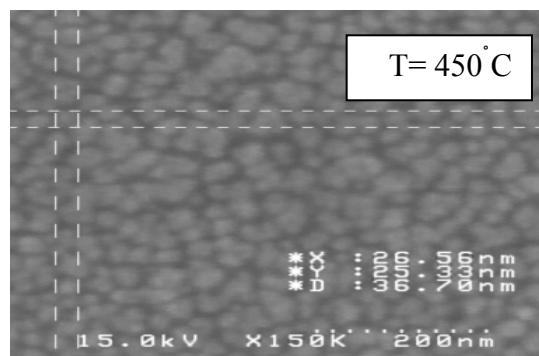
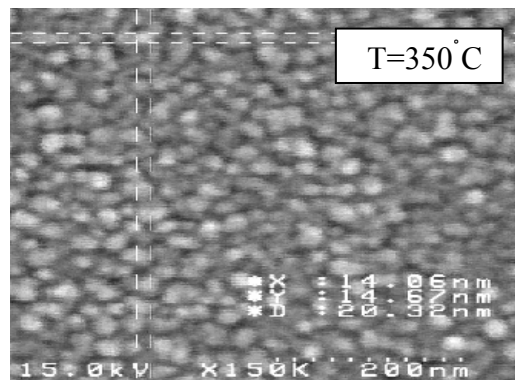
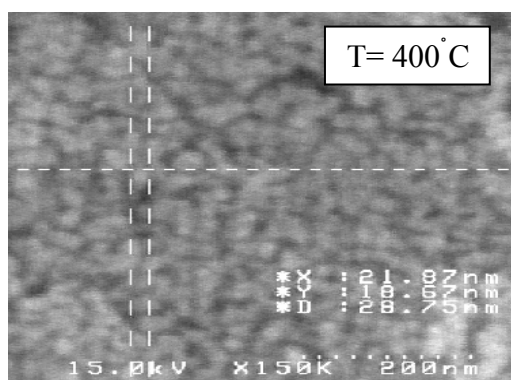
لایه های اکسید کادمیوم ایندیوم به روش سل-ژل، نمونه هایی نیز به روش تجزیه گرمایی افشانه ای رشد داده و سپس خواص فیزیکی آنها را بررسی و مقایسه نماییم. در این روش برای تهیه محلول اولیه، ابتدا مقدار 0.3331 gr از استات کادمیوم (0.250 مولار) با جرم مولی 266.52 gr/mol را در 50 ml آب دوبار یونیزه حل شد تا کاملاً شفاف شد و سپس آن، با محلول دیگری که از حل 0.7299 استات ایندیوم (0.250 مولار) با جرم مولی 291.95 gr/mol و در 100 ml آب دو بار یونیزه بدست آمد، مخلوط گردید. محلول حاصل به مدت 4 ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا اینکه کاملاً شفاف شد. قبل از عمل لایه نشانی پارامترهای مربوط به دستگاه اسپری نیز تنظیم شدند. در سنتز نمونه های تهیه شده به این روش، فاصله نازل تا زیر لایه 35 cm ، سرعت دوران صفحه داغ دستگاه اسپری 10 دور بر دقیقه، آهنگ اسپری 5 میلی لیتر بر دقیقه، فشار گاز حامل (هوا) $2/5$ بار و دمای زیرلایه 325°C انتخاب شدند. با انتخاب زیرلایه از جنس شیشه و قرار دادن آن بر روی صفحه داغ دستگاه اسپری، هر بار 25 میلی لیتر از این محلول را درون مخزن مربوطه ریخته و عملیات اسپری طی شش مرحله پشت سر هم تکرار شد تا نمونه های مورد نظر آماده شدند.

سپس نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف 350°C ، 400°C ، 450°C برای مدت 2 ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند و سپس در ادامه خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها با استفاده از اندازه گیری های طیف تراکسیل و تصاویر FESEM ثبت شده مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۹-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه ها با استفاده از تصاویر FESEM

جهت بررسی ساختار نمونه ها از تصاویر FESEM ثبت شده استفاده شد، که نتایج آن در شکل (۳۱-۴) نشان داده شده است. همان طور که در این تصاویر دیده می شود، شکل و ابعاد دانه ها به طور محسوسی تحت تأثیر دمای بازپخت قرار می گیرند. مثلاً برای نمونه بازپخت شده در دمای $^\circ\text{C}$ 350 دانه هایی تقریباً هم شکل با مقطع دایروی و اندازه متوسط در حدود 15 nm قابل رویت است.

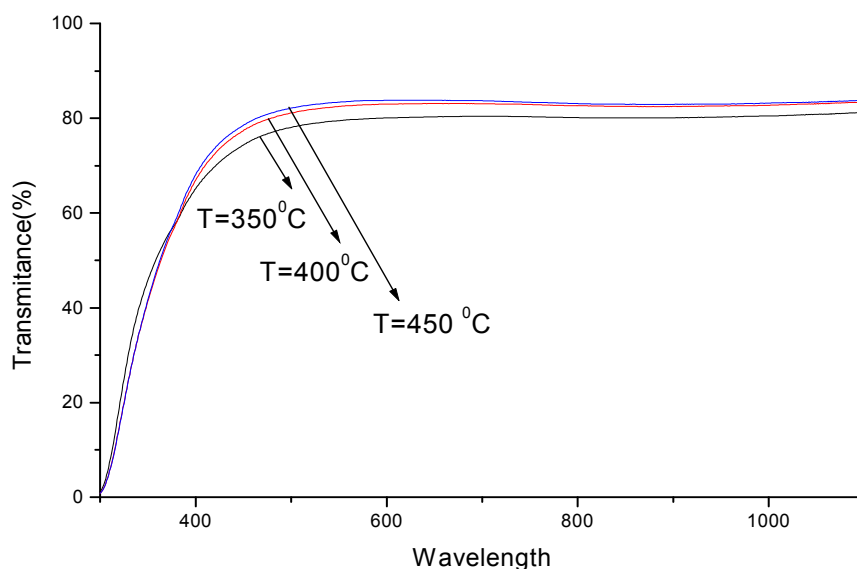
که به نظر می رسد چگالی دانه ها در واحد سطح در این نمونه از دو نمونه دیگر بیشتر باشد. این دانه ها تقریباً تمام سطح زیرلایه را به طور یکنواخت پوشش داده اند. با توجه به تغییر رنگ این دانه ها حضور فازهای ثانوی در این نمونه نسبت به نمونه های دیگر محتمل تر می باشد که البته برای بررسی صحت آن به اندازه گیری های دیگری نظیر طیف پراش اشعه ایکس نیاز می باشد. برای نمونه بازپخت شده در دمای 400°C یکنواختی دانه ها از بین رفته و به نظر می رسد که در اثر چسبندگی به یکدیگر کیفیت ساختاری بلور دچار نقصان شده و فضاهای خالی در بین دانه ها ایجاد شده است. برای نمونه بازپخت شده در دمای 450°C گمان می رود با ساختار خالص تری روبرو می باشیم، به گونه ای که شامل دانه های تقریباً یکنواختی با ابعاد متوسط 30 nm می باشد که احتمالاً این دانه ها همان بلورکها می باشد که ساختار بلوری نمونه را تشکیل می دهند. در بعضی قسمت ها این بلورکها به هم چسبیده و دانه ای با ابعاد بزرگتر را ایجاد نموده اند.



شکل (۴-۳۱) تصاویر FESEM نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت.

۴-۹-۱-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ، طیف ترا گسیل آنها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. شکل (۴-۳۲) طیف تراگسیل اپتیکی نمونه های بازپخت شده در دماهای °C ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ را نشان می دهد.



شکل (۴-۳۲)-طیف تراگسیل نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت.

همان گونه که این نتایج نشان می دهد، عبور متوسط این نمونه ها حدود ۸۰٪ می باشد و عملیات بازپخت باعث افزایش اندکی (حدود ۵٪) در میزان عبور در ناحیه اندازه گیری طیف تراگسیل شده است. بنا بر این از نظر اپتیکی درصد عبور نمونه ها قابل توجه می باشد. این نتیجه با نتایج گروه دووکت برای نمونه بازپخت شده که با همین روش تهیه شده بود مطابقت داشت [۵۰]. همچنین نتایج حاصل کار میندوز و همکارانش [۴۳] و گروه واک کاد [۴۵] با این نتیجه مطابقت می کن . میزان عبور از ۷۸٪ در نمونه بازپخت شده در دمای °C ۳۵۰ تا ۸۳٪ برای نمونه بازپخت شده در دمای

۴۵۰ °C تغییر می کند. ممکن است به دلیل تفاوت ضخامت لایه های مطالعه شده باشد. مقادیر

تخمین ضخامت لایه که با استفاده از نرم افزار پوما تعیین شده است در جدول (۷-۴) آمده است.

با توجه به شکل (۳۲=۴) به نظر می رسد لبه جذب نیز برای همه نمونه ها در نزدیکی طول موج

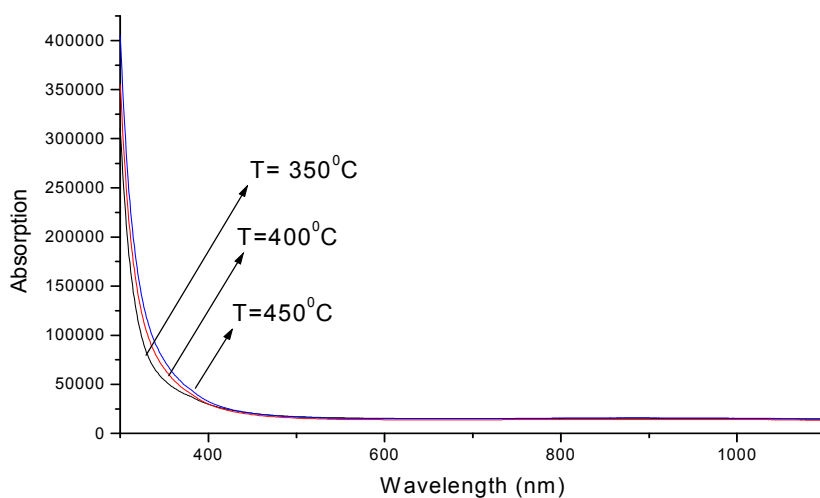
حدود ۳۸۰ nm رخ می دهد.

جدول (۷-۴)-میزان ضخامت نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت.

۴۵۰	۴۰۰	۳۵۰	دما (درجه سانتی گراد)
۱۲۵	۱۳۰	۱۴۰	ضخامت (nm)

در ادامه با استفاده از داده های طیف تراگسیل ضریب جذب نمونه ها به کمک رابطه (۴-۲)

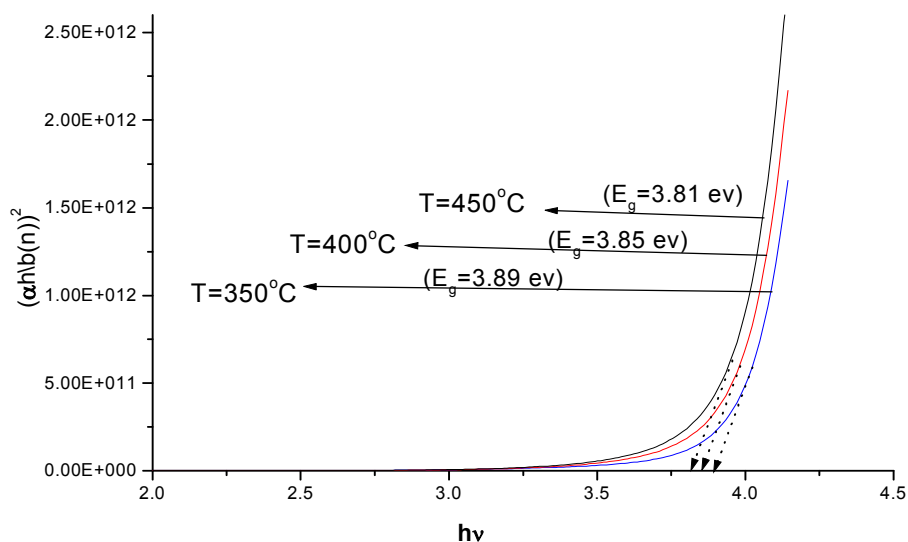
تعیین شده است که نتایج آن در شکل (۳۳-۴) نشان داده شده است.



شکل (۳۳-۴)- ضریب جذب نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای پس از بازپخت.

همان طور که در این شکل دیده می‌شود جذب در نزدیکی لبه جذب به طور ناگهانی کاهش می‌یابد و در انرژی‌های کوچکتر از لبه جذب برای تمام نمونه‌ها به حداقل رسیده و ثابت می‌شود.

با استفاده از داده‌های جذب و رابطه (۲-۴) مقادیر گاف نواری مستقیم نمونه‌ها بدست آمده است. تغییرات گاف نواری با تغییر دمای بازپخت حدود ۸۰ meV می‌باشد. گاف نواری بدست آمده برای این نمونه‌ها (نزدیک ۴ eV) با گزارشات گروه سان و همکارانش [۵۴] همخوانی دارد. کاهش گاف نواری با افزایش دمای بازپخت ممکن است به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها باشد. شکل (۴-۳۴) مقدار گاف نواری برای این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۳۴)- منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی و مقادیر گاف نواری نمونه‌های تهیه شده

به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای پس از بازپخت.

۴-۹-۲- بررسی اثر تغییر غلظت بر خواص لایه‌های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم

به طور کلی رابطه $\eta = \rho t$ میان غلظت و یسکوزیته برقرار است.

که در آن η ویسکوزیته، ρ چگالی و t زمان گرانروی^۱ است. با توجه به این رابطه با افزایش غلظت (چگالی همان جرم واحد حجم است که معادل با غلظت می باشد) افزایش ویسکوزیته را خواهیم داشت. به این ترتیب با افزایش ویسکوزیته افزایش چسبندگی و در نتیجه افزایش ضخامت را در نمونه ها خواهیم داشت. علی رغم رابطه فوق که نشان دهنده تغییرات غلظت با گرانروی است، ساختار پلیمری سل ها نیز در افزایش گرانروی بسیار موثر می باشند. با افزایش غلظت طول زنجیره های پلیمری بلندتر شده و در نتیجه گرانروی نیز افزایش می یابد. بنابراین در این بخش به بررسی اثر غلظت پرداخته ایم.

در این قسمت محلول مورد استفاده به همان روشی که در بخش (۴-۹) ذکر شد در حجم ۷۵ ml تهیه گردید. به منظور این بررسی با تغییر غلظت استات کادمیوم و استات ایندیوم به طور یکسان در محلول نهایی، به بررسی اثر تغییر پارامتر غلظت پرداختیم. نسبت های به کار گرفته شده در این آنالیز عبارت بودند از : غلظت $M = 0.0125$ ، $M = 0.025$ و $M = 0.050$. با غلظتهای موجود مقادیر استات کادمیوم و استات ایندیوم به نسبت حجمی ۱ به ۲ در جدول (۴-۸) داده شده است.

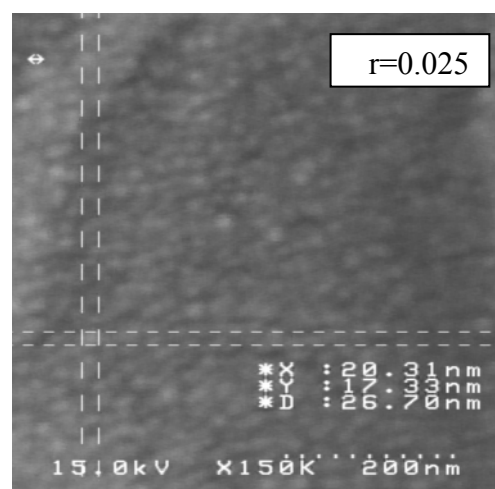
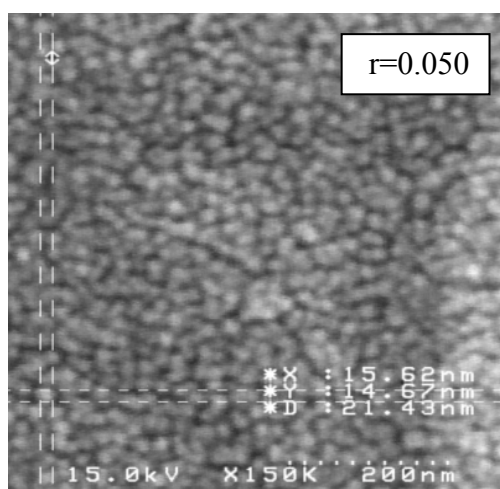
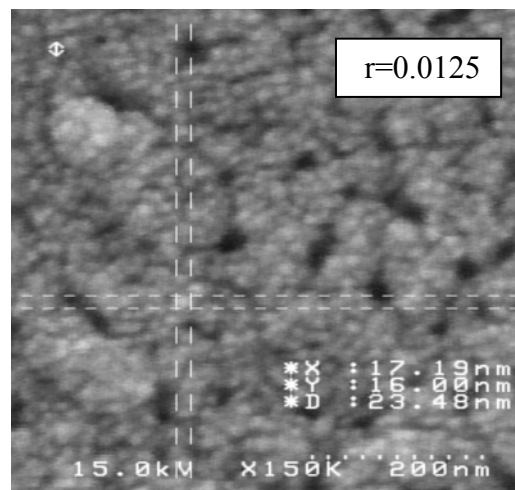
جدول (۴-۸)-مقادیر استات کادمیوم و استات ایندیوم با غلظتهای متفاوت در محلول $CdIn_2O_4$.

مقدار استات کادمیوم (gr)	مقدار استات کادمیوم (gr)	نمونه
۰/۱۸۲	۰/۰۸۳	$r = 0.0125$
۰/۳۶۵	۰/۱۶۷	$r = 0.025$
۰/۷۲۹	۰/۳۳۳	$r = 0.050$

^۱ Viscosity time

۴-۹-۲-۱- مورفولوژی سطح لایه ها

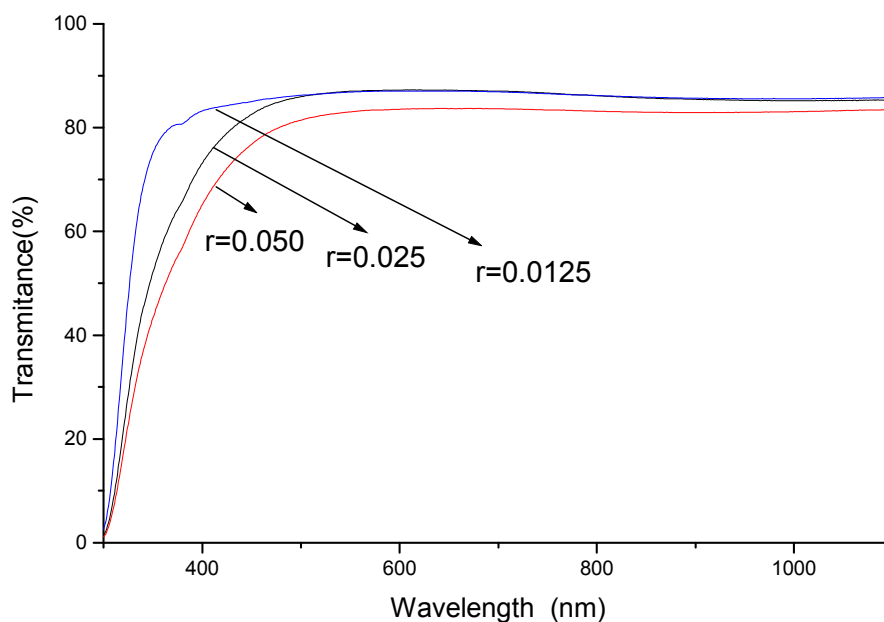
جهت بررسی مورفولوژی نمونه ها تصاویر FESEM آنها ثبت گردید که در شکل (۴-۳۵) نشان داده شده‌اند. در نمونه $r=0/0125$ تصاویر حکایت از تشکیل مجموعه دانه هایی با حدود ابعاد ۱۸ nm دارد که به هم چسبیده اند و توده های را بوجود آورده اند. در این تصاویر مشخص است که سطح زیرلایه پوشانیده شده و فضاهای خالی بین آنها وجود دارد. تصاویر FESEM نمونه های با $r=0/025$ نشان می‌دهد که این نمونه در پس زمینه خود نشانگر تشکیل دانه هایی است که اندازه دانه متوسط آنها حدود ۲۰ nm است که به طور غیر یکنواخت سطح زیرلایه را پوشانیده اند. تصاویر مربوط به نمونه $r=0/050$ مؤید تشکیل دانه های تقریباً یکنواخت و یک شکل با ابعاد متوسط در حدود ۱۶ nm می‌باشد که به طور یکنواخت سراسر سطح زیرلایه توزیع شده‌اند. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد که نمونه آماده شده با غلظت $r=0/0502$ از نظر ساختاری کیفیت بهتری نسبت به نمونه های دیگر داشته باشد. این تصاویر می‌تواند حاکی از تشکیل یک ساختار چند بلوری مربوط به ترکیب $(\text{CdIn}_2\text{O}_4)$ باشد که با افزایش غلظت به نظر می‌رسد ساختار بلوری از کیفیت بهتری برخوردار باشد. البته این مسأله نیاز به بررسی و اندازه گیری های بیشتری نظیر اندازه گیری طیف پراش اشعه ایکس دارد.



شکل (۴-۳۵)- تصاویر FESEM نمونه ها پس از بازپخت با غلظت‌های مختلف

۴-۹-۲-۲- بررسی خواص اپتیکی نمونه ها

شکل (۴-۳۶) طیف تراگسیل نمونه های بازپخت شده را نشان می دهد.



شکل (۴-۳۶)- طیف تراگسیل نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

باغلظتهای متفاوت پس از بازپخت.

همان طور که در شکل دیده می شود پس از بازپخت نمونه ها، با افزایش غلظت، عبور در بازه طول موج نور از ۳۰۰ nm تا ۱۱۰۰ nm کاهش یافته و به طور کل عبور متوسط در حدود ۸۰٪ می باشد و این امر بخاطر افزایش ضخامت در اثر افزایش غلظت (همانطور که در جدول (۴-۹) ذکر شد) است که نتیجه آن کاهش عبور از نمونه ها را در بر می گیرد.

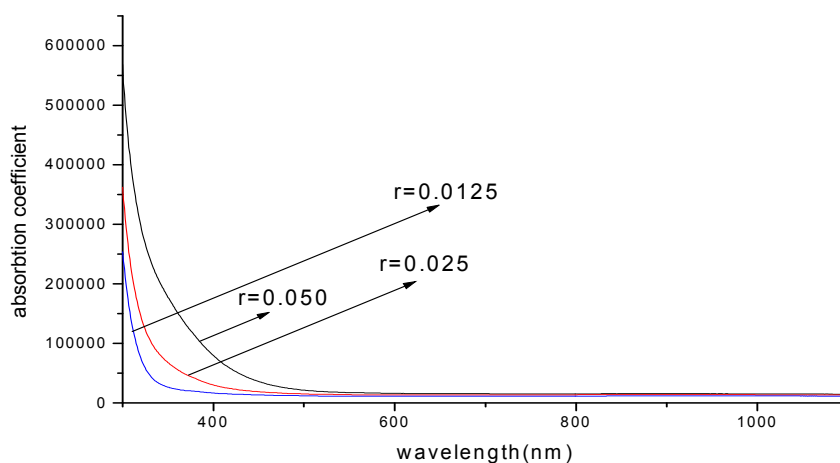
در ادامه با توجه به طیف تراگسیل اپتیکی نمونه های با غلظت متفاوت پس از بازپخت و استفاده از نرم افزار پوما ضخامت آنها به شرح جدول (۴-۹) محاسبه گردیده است.

جدول (۹-۴) - ضخامت نمونه های بازپخت شده ا غلظت های متفاوت.

غلظت	$r=0.0125$	$r=0.025$	$r=0.050$
ضخامت (nm)	۱۲۰	۱۳۰	۱۴۰

مشاهده می گردد که با افزایش غلظت ، ضخامت لایه ها افزایش یافته و با توجه به اینکه محلول موجود دارای ساختار کلوئیدی می باشد، این افزایش ضخامت همانطور که در ابتدای بخش (۴-۹-۲) توضیح داده شد، می تواند به دلیل بالا رفتن ویسکوزیته و همچنین رشد ذرات کلوئیدی سل باشد.

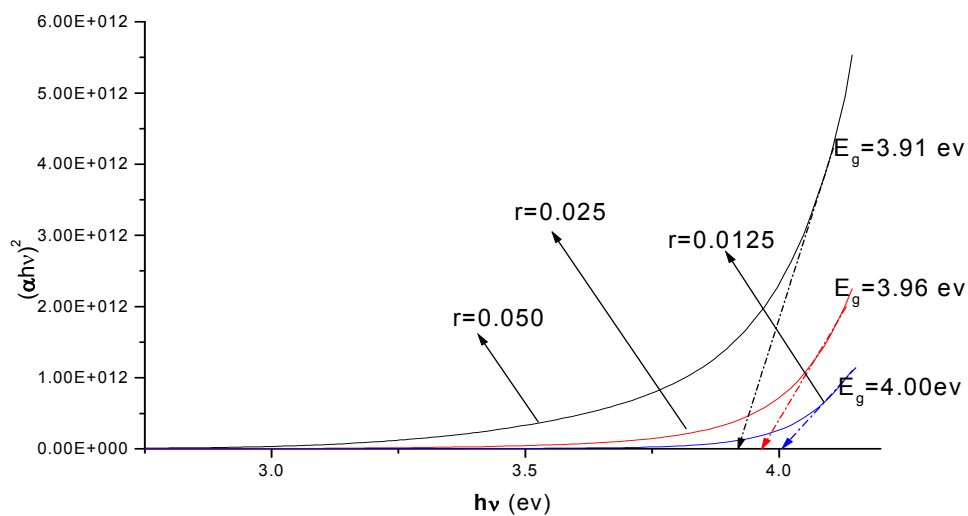
با داشتن مقادیر عبور و ضخامت هر لایه ضریب جذب بنا به (۲-۵۲) قابل محاسبه است. شکل (۴-۳۷) منحنی تغییرات ضریب جذب نمونه ها را بر حسب طول موج نشان می دهد. آنچه در شکل مشاهده می گردد این است که با افزایش میزان غلظت لبه جذب به سمت انرژیهای کمتر جابجا شده و همه منحنی های جذب نیز با افزایش غلظت به سمت بالا کشیده شده و این امر نشان می دهد که با افزایش غلظت ، جذب بیشتر شده است و علت آن اثر غلظت بر ضخامت و در نتیجه بر جذب و یاعبور نمونه دارد.



شکل (۴-۳۷) - ضریب جذب نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

با غلظتهای $r=0.0125$ ، $r=0.025$ و $r=0.050$.

تغییرات گاف نواری اپتیکی این نمونه ها در شکل (۴-۳۸) نشان داده شده است. همان طور که می دانیم به دلیل تغییر پارامتر شیمیایی غلظت، تغییر در گاف نواری امری بدیهی به نظر می رسد و این مسأله به خوبی توسط عدم روی هم افتادگی طیف تراکسیل نمونه ها در ناحیه جذب قوی قابل توضیح است.



شکل (۴-۳۸)- میزان تغییرات گاف نواری در نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

با غلظتهای $r=0.025$ ، $r=0.0125$ و $r=0.050$.

۴-۱۰- نتیجه گیری

در این پایان نامه به منظور تهیه لایه های نازک اکسید کادمیوم ایندیوم (CdIn_2O_4) از روش شیمیایی فیزیکی سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای و برای تهیه پودر این ماده از روش سل-ژل استفاده گردید. در تهیه لایه های نازک به روش سل-ژل از ترکیب اکسید کادمیوم و اکسید ایندیوم به عنوان محلولهای اولیه استفاده شد. در تهیه لایه های نازک به روش سل-ژل از دو تکنیک غوطه وری و چرخشی بر روی زیر لایه شیشه استفاده شد. در سنتز نمونه ها در این دو تکنیک پارامتر های فیزیکی تعداد دفعات انباشت و به تبع آن تغییر در ضخامت لایه ها و نیز دمای بازپخت نمونه ها و فرایند روش خشک سازی مورد بررسی قرار گرفته و اثر آنها بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های اکسید کادمیوم ایندیوم تحقیق شد. طرح پراش پرتو X ثبت شده از نمونه هایی که با تکنیک چرخشی و با تعداد دفعات متفاوت تهیه شده و سپس در دمای 400°C بازپخت شدند، یک ساختار مکعبی مرکز وجهی چند بلوری با قله های پراش متعدد را نشان داد که در تمامی نمونه ها شدت قله ناشی از پراش از صفحات (۳۱۱) از سایر صفحات بیشتر است و همچنین شدت قله از صفحات (۳۱۱) در نمونه ای که با ۵ بار لایه نشانی تهیه شده است، بیشترین مقدار را دارد.

با ثبت تصاویر FESEM مشاهده شد که نمونه 5S400 از یکنواختی بهتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است. روند کلی طیف تراگیسل نمونه در تغییرات کاهش عبور با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی می باشد و این میزان در طول موج 550 nm از ۷۰٪ برای نمونه 5s400 به ۵۵٪ برای نمونه 7S400 می باشد. همچنین منحنی ضریب جذب نمونه ها بر حسب طول موج اندکی به سمت بالا و لبه جذب به سمت طول موجهای بلند تر جابجا می شوند. در لبه جذب، تغییرات ضریب شکست زیاد بوده و به طور ناگهانی کاهش می یابد تا اینکه در حدود مقدار ۲ ثابت می شود. چون نمونه 5S400 از کیفیت بهتری برخوردار بود لذا تاثیر عملیات حرارتی بازپخت روی این نمونه در بازه دمایی 300°C تا 450°C بررسی شد.

طیف پراش پرتو X نشان داد نمونه بازپخت نشده از لحاظ ساختاری تقریباً آمورف بوده در حالی که نمونه های بازپخت شده همگی دارای ساختار چند بلوری می باشند. با آنکه نمونه 5S300 یک ساختار بلوری را نشان می دهد ولی حضور قله هایی که نشانگر تشکیل فازهای ثانویه می باشد در آن رویت می شود که این ناخالصی در هیچکدام از نمونه های دیگر مشاهده نشد. با توجه به تصاویر FESEM ثبت شده، مراحل تشکیل ساختار بلوری نمونه ها با افزایش دمای بازپخت به خوبی نشان داده می شود. طیف تراگسیل اپتیکی نمونه ها با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است. با توجه به اینکه همه نمونه های بازپخت شده به تعداد مساوی لایه نشانی شده اند لذا ضخامت آنها تقریباً یکسان بوده، بنابراین افزایش عبور بدلیل افزایش اندازه بلورکها می باشد. لبه جذب در این نمونه ها به سمت انرژی های بیشتر جابجا شده و به طور کلی گاف نواری اپتیکی نمونه ها از حدود $2/8 \text{ eV}$ به $3/1 \text{ eV}$ افزایش می یابد و همچنین ضریب شکست نمونه های مذکور برای طول موجهای 450 nm به بالا ، بین $1/75$ تا $2/25$ متغیر است.

در ادامه جهت مقایسه بین روشهای لایه نشانی همان پارامتر های مورد بررسی در تکنیک چرخشی را برای تکنیک غوطه وری نیز بررسی نمودیم. نتایج حاصل از مشخصه یابی نمونه ها در طیف پراش پرتو X آنها نشان داد که در همه موارد شدت قله ناشی از پراش از صفحات (311) از سایر صفحات بیشتر است و در این میان نمونه 5D400 دارای بیشترین تعداد قله پراش بوده و شدت قله هایش از بقیه بیشتر بوده است. بررسی طیف ترگسیل اپتیکی نمونه ها نشان داد با افزایش تعداد دفعات غوطه وری، میزان عبور در حدود 17% کاهش یافته و نمونه 5D400 از بیشترین درصد عبور برخوردار است و گاف نواری قدری کوچکتر می شود. ضریب شکست محاسبه شده برای نمونه ها برای نمونه 5D400 در بازه طول موجی 500 nm تا 1100 nm کمترین بوده و نشان می دهد که این نمونه از کیفیت ساختاری بهتری برخوردار است.

یکی از پارامتر های مهم در رشد لایه های نازک فرایند خشک سازی می باشد. با بررسی روش خشک سازی بر روی نمونه های تهیه شده، نشان داده شد که میزان عبور در نمونه خشک سازی شده با

لامپ IR نسبت به نمونه ای که توسط کوره الکتریکی خشک شد، اندکی افزایش یافته و لبه جذب در منحنی آن به سمت طول موجهای کوچکتر جابجا شده است. ضخامت برای این نمونه ها به ترتیب تقریباً ۸۰ nm و ۱۲۳ nm محاسبه شده است. گاف نواری آن نیز به میزان تقریبی ۴۰ meV بیشتر بوده است. با بررسی تصاویر ثبت شده FESEM این دو نمونه مشاهده شد هر دو دارای ساختار دانه ای یکنواخت بوده و اندازه متوسط دانه ها حدود ۳۰ nm می باشد.

نمونه های پودری اکسید کادمیوم ایندیوم که در دماهای ۷۰۰ الی ۹۰۰ بازپخت شده اند نیز مورد بررسی قرار گرفتند. وجود قله های پراش متعدد در طیف XRD این نمونه ها گویای چند بلوری بودن این نمونه هاست. نمونه بازپخت شده در ۷۰۰ تقریباً عاری از قله CdIn_2O_4 بوده و بیشترین قله های پراش مربوط به فازهای ثانوی ناخالصی بودند.

نمونه بازپخت شده در ۸۰۰ نیز همچنان دارای فاز ثانوی بوده، ولی در این دما ساختار مکعبی CdIn_2O_4 با رشد در جهت [۳۱۱] مشاهده گردید و نمونه بازپخت شده در دمای ۹۰۰ تقریباً هیچ فاز ناخالصی را نشان نداده است و از بیشترین مقدار شدت قله ها با کمترین پهنا نسبت به نمونه های دیگر برخوردار بوده است و این امر نشان دهنده افزایش اندازه بلورکها و در نتیجه افزایش کیفیت ساختاری ماده می باشد که تصاویر FESEM ثبت شده نیز گویای این مطلب می باشد.

از روش تجزیه گرمایی افشانه ای نیز به عنوان یک روش شیمیایی فیزیکی برای تهیه لایه های نازک اکسیدکادمیوم ایندیوم استفاده گردید. تصاویر FESEM ثبت شده برای این نمونه ها نشان داد که شکل و ابعاد دانه ها به طور محسوس تحت تأثیر دمای بازپخت و غلظت محلول قرار می گیرد. در این بررسی، نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ از ساختار خالص تری نسبت به بقیه نمونه ها برخوردار بوده به طوری که نمونه شامل دانه های یکنواختی به اندازه تقریبی ۳۰ nm می باشد. همچنین نمونه ای که از محلول با بیشترین غلظت تهیه شده است از لحاظ ساختاری بهترین کیفیت را نسبت به بقیه داشته است. طیف عبور برای نمونه های بازپخت شده نشان داد تقریباً برای تمام نمونه ها عبور متوسط ۸۰٪ می باشد و عملیات بازپخت باعث افزایش اندکی در حدود ۵٪ در میزان عبور شده است.

تغییرات گاف نواری با تغییر دمای بازپخت حدود ۸۰ meV می باشد. برای نمونه های با غلظت محلول متفاوت عبور اپتیکی با افزایش غلظت در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر کاهش و در بازه ۶۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر مقدار تقریبی متوسط ۸۰٪ ثابت می باشد. لبه جذب نیز به سمت انرژیهای کمتر جابجا شده و مقادیر جذب افزایش یافته است و این امر باعث کاهش در گاف نواری شده است، میزان کاهش در حدود ۹۰ meV می باشد.

- [۱] کاووس میرعباس زاده، تکنولوژی ساخت لایه های نازک و کاربردهای آن، انتشارات دانشگاه امیر کبیر، (۱۳۸۱)
- [2] www.uccs.edu/.../549lectures/optical cher.html
- [۳] علی معتمد اکتسابی، روش های نوین در تکنولوژی ساخت لایه ها، انتشارات سازمان انرژی اتمی، (۱۳۷۴)
- [4] www.goalfinder.com
- [5] B.Godbole, N.Badera, S.B.Shrivastav and V.Ganesan, JI.of Instrum. Soc. of India, 39(2009).
- [6] www.en.wikipedia.org
- [7] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [8] J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing, chapter 13, Academic Press; (1990)
- [9] Antonio. A, S. Alfaya, E. Lauro and T. Kubota, Quim.Nova. 25, 835-841; (2002)
- [10] <http://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>
- [11] <http://www.chemistry.wustl.edu/~gelb/solgel.html>
- [12] L. E. Scriven in Better Ceramics Through Chemistry III, eds.Mat.Res.Soc. Pittsburgh,Pa, PP.717-729; (1988)
- [13] D. E. Bornside, C. W. Macosko and L. E. Scriven, J. Imaging Tech. 13, 122-129; (1987)
- [14] <http://ssg.epfl.ch/dev-prep.html>
- [15] N. J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, J. Sol-Gl Science and Technology. 8, 1099;(1997)
- [16] H. G. Floch, F. Belleville, J. J. Priotton, Am. Ceram. Soc. Bull.74, 60-63; (1995)
- [17] H. Dislich, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Performs, Electronics and Specially Shapes", Noyes, Park Ridge, N.J; (1988)
- [18] www.topac.com/electrophorsis TV.html.

- [19] J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing, chapter 14, Academic Press; (1990)
- [20] Brent Fultz and James How, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, springer(2007)
- [۲۱] کریستوفر هاموند، مترجمین رضا ثابت داریانی، اسماعیل نامور، "مقدمه ای بر بلورشناسی"، دانشگاه الزهراء، (۱۳۸۱)
- [22] S. Quadri, E. Skelton, D. Hsu, A. Dinsmore, J. Yang, H. Gray, B. Ratna, Phys. Rev., B 60 (1999) 9191.
- [۲۳] لودمیلا اکراتوا، " فیزیک لایه های نازک "، مرکز نشر دانشگاهی، (۱۳۸۶)
- [24] <http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>
- [25] <http://www.eng.odu.edu/arc/files/electricalandopticaltesting.shtml>
- [26] F. L. Pedrotti ,L. S. Pedrotti, " Introductio to Optics sedond Edition "، Prentice Hall; (1993)
- [۲۷] ناصر پیغمبریان، استفان کوچ، آندره میزیرویچ "مقدمه ای بر نور شناخت نیم رسانا"، شرکت به نشر، (۱۳۷۶)
- [۲۸] گران.آر.فولز، آشنائی با دانش جدید نور، انتشارات آستان قدس رضوی، (۱۳۶۸)
- [29] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley and sons; (1999)
- [۳۰] یوجین هشت، آلفرد زایاک، نورشناخت، مرکز نشر دانشگاهی، (۱۳۷۸)
- [31] F. Abeles, *Optical Society of America – Journal*, 47, 473; (1957)
- [32] R. Swanepoel, J. Phys.E:Sci.Instrum.16, 1214; (1983)
- [33] D. Poelman, P. F. Smet, Methods for the determination of the optical constants of thin films rom single transmission measurements, J. Phys. D:Appl. Phys .36 , 1850-1857; (2003)
- [34] V. Dimitrova, J. Tate, Thin Solid Films. 365, 134-138; (2000)
- [35] I. Chambouleyron, J. M. Martinez ,A. C. Moretti, M. Mulato. Applied physics. 36, 8238-8247; (1997)
- [36] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, J. M. Martínez, and S. D. Ventura, Estimation of optical parameters of very thin films, Applied Numerical Mathematics. 47, 109-119; (2003)
- [37] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martínez, Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization, Journal of Computational Physics. 151, 862-880; (1999)
- [38] <http://ngdir.ir>
- [39] <http://infohost.nmt.edu>

- [40] <http://Fa.wikipedia.org>
- [41] www.civlica.com/paper_cmco8_109_html
- [42] J. M. Khoshman, M. E. Kordesch, Thin Solid Films 515 (2007) 7393–7399.
- [43] M.A. Flores Mendoza , R. Castanedo Perez , G. Torres Delgado , O. Zelaya Angel ,solar energy materials & solar cells 94(20010)80-84.
- [44] F.F Yang , L. Fang , S.F Zhang , K.J Liao , G.B Liu , J.X Dong , L. Li , G.Z Fu , journal of crystal growth 297 (2006) 411-418.
- [45] H.M Ali , H.A Mohamed , M.M Wakkad , M.F Hasaneen , thin solid films 515 (2007) 3024-3029.
- [46] F.F Yang , L. Fang , S.F Zhang , J.S Sun , Q.T Xu , S.Y Wu , J.X Dong , C.Y Kong , Applied surface science 254 (2008) 5481-5486.
- [47] Xiangdong Lou , Dongyang Shi , Shuping Lio , Chuanyun Peng , sensors and actuators B 123 (2007) 114-119.
- [48] Ting Chen , Zhenlai Zhou , Yude Wang , sensors and actuators B 135 (2008) 219-223.
- [49] R.J Deokate , A.V Moholkar , G.L Agawane , S.M Pawar , J.H Kim , K.Y Rajpure , Applied surface science 256 (2010) 3522-3530.
- [50] R.J Deokate , C.H Bhosale , K.Y Rajpure , journal of alloyes and compounds 473(2009) L20-L24.
- [51] R. Ashi , A.Wang , J.R Bobcock , N.L Edleman , A.W Metz , M.A Lane , V.P Dravid , C.R Kannewurf , A.J Freeman , T.J Marks , thin solid films 411(2002) 101-105.
- [52] M.A. Flores Mendoza , R. Castanedo Perez , G. Torres Delgado , O. Zelaya Angel, thin solid films xxx (2009) xxx-xxx.
- [53] p.Mohan Babu , G.Venkata Rao , P.Sreedhara Reddy, S.Uthanna , Materials Letters 60(2006)274-279.
- [54] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York, 1974.
- [55] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Applied Surface Science 254 (2008) 2743–2747.
- [56] Haisheng San , Bin Li , Boxu Feng , Yuyang He , Chong Chen , , thin solid films 483 (2005) 245-250.

[۵۷] مرعشی، پیروز کاویانی، سعید سرپولکی، علیرضا حسین ذولفقاری، اصول و کاربرد

میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز، ابزار شناسایی دنیای نانو، تهران، چاپ اول، ۱۳۸۳.

- [58] M.A. Flores Mendoza , R. Castanedo Perez , G. Torres Delgado , S.A. Tomas , J.G. Mendoza-Alvarez , O. Zelaya Angel , *journal of luminescence* 130 (2010) 2500-2504.
- [59] P. Mohan Babu , G. Vankata Rao , P. Sreedhara Reddy , S. Uthanna , *materials letters* 60 (2006) 274-279.
- [60] http://elec.blogfa.com/post_11.aspx
- [61] T. L. Chu and Shirley S. Chu (1990). "Degenerate cadmium oxide films for electronic devices". *Journal of Electronic Materials* 19 (9): 1003–1005.
- [62] Aron Walsh, Juarez L. Da Silva, Su-Huai Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. Piper, Alex DeMasi, Kevin E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, and R. G. Egdell, "Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* 100, 167402 (2008)

Abstract

In this experimental research, cadmium indate (CdIn_2O_4) thin films have been prepared on the glass substrates by sol-gel dip-coating, sol-gel spin-coating and spray pyrolysis techniques. And powder samples have been prepared by sol-gel method.

Structural and optical properties of CdIn_2O_4 thin films and for characterization of thin films and powder samples by X-Ray Diffraction (XRD), UV-Visible spectrophotometer and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) measurements have been characterized.

Thin films prepared by sol-gel dip-coating and spin-coating methods were annealed at different temperatures from 300 to 450°C for 1 hour. Powder samples by sol-gel methods, were annealed at various temperatures (700-900°C) for 2 hours. Also for as grown samples prepared by spray pyrolysis technique. The effects of the annealing temperatures (350-400°C) and solution concentration were studied.

XRD results show that all layers have a polycrystalline cubic structure with (311) preferred orientation. The transmittance of samples is consistent with the annealing temperature, and also it is clear that with increasing solution concentration of samples has reduced. Also average transmittance of the dried samples by IR lamp was haier than those by electrical oven. FESEM images showed that for grown thin films and powder samples, at the optimum temperature, crystalline and uniformity of the thin films and powder samples improved.

Key words: Cadmium indate (CdIn_2O_4), Thin films, Powder, Sol-gel, Spray pyrolysis



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Growth and characterization of CdIn_2O_4

By:
Mahmood Zahedi

Supervisors:
Dr. M. Izadifard
Dr. M. E. Ghazi

Advisor:
Dr. B. Bahramian

September 2011