



دانشکده : فیزیک

گروه : حالت جامد

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید رسانای شفاف ،Cd_rSnO

سيده فاطمه طباطبائي زاده

اساتيد راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دكتر محمد ابراهيم قاضى

استاد مشاور :

دكتر بهرام بهراميان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ماه ۱۳۸۹

۵۰۰۰ لفاریم به • • • •

یدرم که صداقت ومحبیش درمایی بی انتهاست و پر

مادرم که اقیانوس بیکران بخش، مهربانی و ایثار است . . .

.... تقديرونسكر سایس بی کران پروردگاری راکه بلندمر تبه است و مهربان، وجویندگان راه دانش را رمها و رمهمون. با استعانت از خداوند منان، در این مقطع از تحصیل بر خود لازم می دانم که از را بنمایی ؛ و زحات بی ديغ اسانيدرا مناى محترم جناب آقاى دكتر مرتضى ايزدى فردوجناب آقاى دكتر محد ابراميم قاضى تقدير غايم. همچنین از را منابی دی اساد مشاور محترم جناب آقای **دکتر بهرام بهرامیان نیز** سیار تشکر کنم . از اسانید ار حمند جناب آقای دکتر عثقی و جناب آقای دکتر حسامی که زحمت داوری این پایان نامه را^{تق} بل کردند، سیار ساسكذارم. همچنین از جناب آقای رضا مسکنی، کارشاس مخترم آ زمایتگاه نانوفتریک که ہموارہ در مراحل آزمایشگاهی از کلهایثان بهره مند بودیم و از بهه دوسانم به ویژه سرکار خانم مهدیه مصاحبه، سرکار خانم زینب ترابی و سرکار خانم **مرکان مهدیزاده ب**رخاطر همه ی همرایی او تمفکری ایشان نهایت سپاس و قدردانی را دارم . از زحات و همراسی ملی بی دیغ خانواده ام که در سمه مراحل تحصیلی همواره پاریم کردند سیار و سیار

تمتونم.

و

چکیدہ:

در این پایان نامه ابتدا لایههای نازک استنات کادمیم (CdrSnO،) خالص به روش تجزیه گرمایی افشانهای (رشد داده شدند. سپس اثر پارامترهای مختلفی مانند دمای لایهنشانی، آهنگ شارش محلول، فاصله نازل افشانه از زیرلایه، میزان حجم محلول اسپری، نوع حلال، دمای بازپخت و نیز مدت زمان آن بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های تهیه شده بررسی شده است.

همچنین در این کار نمونههای استنات کادمیم آلایش یافته با فلوئور (CdrSnO ٤ : F) به روش فوق رشد داده شدند و اثر این ناخالصی روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آنها بررسی گردید.

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها از اندازه گیریهای پراش پرتو X (XRD) و تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. خواص اپتیکی نمونه ها با کمک اندازه گیری های طیف تراگسیل آنها بررسی شد. همچنین خواص الکتریکی نمونهها با استفاده از دستگاه مقاومت سنج چهارپایانهای اندازه گیری شده است.

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که پارامترهایی مانند دمای لایه نشانی، حجم محلول اسپری، میزان آلایش فلوئور، دمای بازپخت و مدت زمان آن تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک استنات کادمیم دارد.

کلمات کلیدی : تجزیه گرمایی افشانهای – استنات کادمیم – اکسید رسانای شفاف – خواص ساختاری- خواص اپتیکی

Spray pyrolysis

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱ – طباطبائی زاده، سیده فاطمه؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ بهرامیان، بهرام؛ (۱۳۸۸)،
« بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک استنات کادمیم رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی
افشانهای » ، شانزدهمین کنفرانس انجمن اپتیک و فوتونیک ایران، بهمن ۱۳۸۸، دانشگاه یزد.

۲- طباطبائی زاده، سیده فاطمه؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ بهرامیان، بهرام، (۱۳۸۸)،
« تاثیر دمای لایه نشانی و فاصله نازل افشانه از زیرلایه بر خواص اپتیکی لایههای نازک استنات
کادمیم اماده شده به روش تجزیه گرمایی افشانهای »، کنفرانس فیزیک ایران، شهریور ۱۳۸۹، دانشگاه
بوعلی سینا - همدان.

فهرست مطالب

عنوانصفحه	
فصل اول	
کسیدهای رسانای شفاف، خواص و کاربردها	
مقدمه ای بر اکسیدهای رسانای شفاف	۲.
۱–۱) معرفی	۴.
۱-۲) خصوصیات الکتریکی	۵.
۱-۳) خصوصیات اپتیکی	۷.
۱-۳-۱) شیفت برشتین- ماس	٨.
۱-۴) مسیر پیشرفت اکسیدهای رسانای شفاف	٩.
۱-۵) تشریح برخی کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف	۱۱
۱-۵-۱) پنجره های معماری	۱۱
۱-۵-۱) نمایشگرهای صفحه تخت	۱۱
۱–۵–۳)پنجره های با قابلیت نشر پایین۳	۱۳
۴-۵-۹) پنجره های هوشمند۴	۱۴
فصل دوم	

روشهای رشد و مشخصیابی لایههای نازک

١٧	مقدمه
۱۸	۲-۱) روش های رشد لایه های نازک
۱۸	۲-۱-۱) روش های لایه نشانی فیزیکی
۱۸	الف) تبخیر حرارتی یا مقاومتی

ب) تبخیر پرتو الکترونی ۱۹
ج) تبخیر به کمک اشعه لیزر
د) کندوپاش
ه) روآراستی با پرتو مولکولی (MBE)
۲-۱-۲) روش های لایه نشانی شیمیایی
الف)انباشت بخار شیمیایی (CVD)
ب) سل–ژل
ج) تجزیه گرمایی افشانه ای۲۴
۲-۲) روش های مشخصه یابی لایه های نازک
۲۵-۲-۲) پراش پرتو XRD) X)
۲-۲-۲) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
نمونههایی از کاربرد ۳۲
۲-۲-۳) دستگاه اسپکتروفتومتر
الف) آشکار ساز
۲-۳-۲) روش بهینه سازی چامبلیرون
الف) نرم افزار Puma
ب) گاف نواری۴۱
ج) دستگاه چهارپایانه ای
د) ضریب بهینگی
فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی	گرمایی افشانهای و	و آشنایی با روش	نازک اسنات کادم	معرفی لایه
۴۸				مقدمه

۴۸	۳-۱) معرفی لایه نازک استنات کادمیم
۵۳	۳-۱-۲) روش های رشد استنات کادمیم و کارهای انجام شده در این زمینه:
	۳-۲) آشنایی با روش تجزیه گرمایی افشانه ای و شرح مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه نازک استنات
۵٨	كادميم
۵٨	۳-۲-۱) آشنایی با روش تجزیه گرمایی افشانه ای
۵٩	الف) محفظه و صفحه داغ دستگاه
۶١	ب) نازل افشانه
۶۲	حرکت عمودی نازل افشانه
۶۲	حركت روبشي نازل افشانه
۶٣	ج) هود
۶٣	۳-۳) مراحل آزمایشگاهی
94	۳-۳-۱) شستشوی زیرلایه
94	۳–۳–۲) تهیه محلول
94	الف)تهیه محلول برای لایه نشانی استنات کادمیم خالص
99	ب)تهیه محلول برای لایه نشانی استنات کادمیم با ناخاصی فلوئورین
	فصل چهارم
	نتایج حاصل از مطالعه لایه نازک Cd _r SnO _F خالص
۶٨	مقدمه
۶٨	۴-۱) مطالعه نمونه های انباشت شده با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی لیتر
۶٩	۴–۱–۱) اثر دمای لایه نشانی
۷۲	۴-۱-۲) اثر آهنگ شارش محلول
۷۸	۴-۱-۴) اثر فاصله نازل افشانه از زیرلایه

۴-۱-۴) اثر نسبت وزن مولی استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه در محلول
۴–۱–۵) اثر تغییر حلال ۸۷
۲-۴) نمونه های آماده شده با حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر۹۱
۴–۲–۱) اثر حجم محلول بر روی خواص فیزیکی لایه های انباشت شده۹۱
الف) اثر حجم محلول- دمای C° ۴۰۰
بررسی خواص ساختاری۹۲
بررسی تصویر برداری SEM
بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی۹۸
ب) اثر حجم محلول - دمای C° ۴۵۰
بررسی خواص ساختاری
بررسی تصویر برداری SEM
بررسي خواص اپتيكي
بررسي خواص الكتريكي ۱۰۹
ج) اثر حجم محلول- دمای C° ۵۰۰
بررسی خواص اپتیکی
بررسي خواص الكتريكي ۱۱۴
۲-۲-۴) اثر دمای لایه نشانی
الف) بررسی خواص ساختاری ۱۱۵
ب) بررسی تصویربرداری SEM
ج) بررسی خواص اپتیکی
د) بررسی خواص الکتریکی

فصل پنجم

نتایج حاصل از مطالعه لایه نازک Cd _r SnO _۶ آلایش یافته با فلوئور
مقدمه
۵-۱) اثر آلایش
۵-۱-۱) بررسی خواص ساختاری ۱۲۸
۵–۱–۲) بررسی تصویربرداری SEM
۵-۱-۵) بررسی خواص اپتیکی
۵–۱–۴) بررسی خواص الکتریکی ۱۳۶
۵-۲) اثر بازپخت
۵-۲-۵) بررسی خواص ساختاری ۱۳۸
۵-۲-۲) بررسی تصویربرداریSEM
۵-۲-۵) بررسی خواص اپتیکی
۵-۲-۹) بررسی خواص الکتریکی
نتيجه گيرى:

فهرست شكلها

فحه	عنوانص
	شکل(۱-۱): طبقه بندی جامدات رسانا: نمودار چگالی الکترونی (n) بر حسب تحرک پذیری
	الکترون (µ). فاصلهی جامدات برای شبه فلزات، فلزات خوب، اکسیدهای رسانای
	شفاف و نیمههادی ها دادهها در دمای اتاق هستند و خطوط مستقیم، خطوط با
٣	رسانایی ثابت میباشند [۳].
	شکل (۱-۲) : طول موج لبه جذب (نقطه A) و طول موج پلاسما (نقطه B) در اکسیدهای
٧	رسانای شفاف [8].
٩	شکل (۱–۳) : بزرگ شدن اندازه گاف نواری بوسیله شیفت برشتین- ماس.
١٣	شکل (۱–۴): OLEDهای قابل انعطاف، (Felxible OLED).
	شکل (۱−۵): پنجرههای Low-E. این پوششها همیشه گرما را به سوی منبع آن انعکاس می-
14	دهند.
۱۵	شکل (۱-۶): پنجرههای هوشمند و نحوه کار آن به طور ساده.
۲.	شکل (۲-۱): طرحی ساده از چگونگی انباشت در روش تبخیر به کمک اشعه لیزر.
۲۱	شکل (۲-۲) : طرحی ساده از روش کندوپاش.
	شکل (۲-۳): طیف پراش پرتو X برای لایه نازک CdO رشد داده شده با روش تجزیه گرمایی
79	افشانهای [۱۰].
	شکل (۲-۴): دستگاه XRD، مدل D۸.ADVANCE.BRUKER که برای ثبت طیف XRD
۲۸	نمونههای مورد مطالعه در این کار استفاده شد.
29	شکل (۲–۵) : نمایی ساده از میکروسکوپ الکترونی روبشی.
٣٠	شکل (۲-۶): برخورد پرتو الکترونی با نمونه و اشعههای گسیل شده از نمونه.

۱۵۰ میلی لیتردردمای [°]۴۰۰.

فهرست جدولها

ىنوانصف	فحه
عدول (۱−۱): TCOها و آلایندهها [۵].	١٠
مدول (۴–۱) : تغییر مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش دمای زیرلایه.	٧٠
یدول (۴–۲) : گاف نواری نمونهها.	۷۶
عدول (۴–۳) : ضخامت، مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش سرعت شارش محلول از	
نازلِ افشانه.	۷۷
ئدول (۴-۴) : ضخامت و گاف نواری نمونه ها با افزایش فاصله نازل از زیرلایه در دمای لایه-	
نشانی c° ۵۰۰.	٨١
ددول (۴−۵) : مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش فاصله نازل افشانه از زیرلایه.	٨٢
مدول (۴–۶) : گاف نواری نمونه ها با تغییر نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه	
در محلول.	٨۶
مدول (۴–۷) : ضخامت و مقاومت نمونهها در نسبتهای مختلف استات کادمیم دو آبه به	
کلرید قلع دو آبه در محلول.	٨۶
عدول (۴– ۸) : گاف نواری نمونه ها.	٩٠
یدول (۴–۹) : مقاومت نمونههای آماده شده با دو حلال مختلف.	۹١
مدول (۴– ۱۰) : اندازه بلورکها برای لایههای انباشت شده با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی	
ليتر.	٩۴
ئدول (۴–۱۱) : اندازه بلورکها برای لایههای انباشت شده با حجم محلول اسپری ۱۵۰میلی	

147	جدول (۵–۵) : اندازه دانه بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی.
	جدول (۵–۶): گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونهها با درصدهای مختلف ناخالصی قبل و
140	بعد از بازپخت.
149	جدول (۵–۷): مقاومت نمونهها با درصدهای مختلف آلایش قبل و بعد از بازپخت.

فصل اول

اکسیدهای رسانای شفاف،خواص و کاربردها

مقدمهای بر اکسیدهای رسانای شفاف

اکسیدهای رسانای شفاف^۱ (TCO) ها، نزدیک به یک قرن است که شناخته شدهاند و بعضی از انواع آنها دهها سال است که به طور عملی در صنایع به کار گرفته شدهاند [۱]. اگر بخواهیم یک تعریف ساده از TCO ها داشته باشیم، باید بگوییم که اگر یک مادهی جامد غیرآلی نظیر شیشه SiO_r طوری ساخته شود که نسبت به نور مرئی شفاف باشد و در عین حال، مانند یک فلز، رسانای جریان الکتریسیته هم باشد، لایه نازک تهیه شده متعلق به دستهای از مواد به نام اکسیدهای رسانای شفاف است [۲].

برای درک بهتر خواص این مواد، اگر برای جامدات رسانا، نمودار (چگالی الکترونی) بر حسب μ (تحرک پذیری الکترون) طبق فرمولهای (۱–۱) و (۱–۲) رسم شود، جایگاه و خواص TCO ها را می توان بهتر درک نمود:

$$\sigma = ne\mu \tag{1-1}$$

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

همانطور که در نمودار (۱–۱) مشاهده میشود، در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ۳ m^{-۳} و بزرگتر، شبه فلزاتی مانند بیسموت، سرب و برلیم وجود دارند. همچنین در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ۲۰۰ و کمتر و تحرک الکترونی حدود ¹-s⁻¹V m ۰۰۰ ، فلزاتی با رسانایی بسیار خوب، مانند مس، نقره، طلا و سدیم و در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ما^۰ د م^۳ مانند مس، نقره، طلا و سدیم و در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ما^۰ د مانند مس، نقره، ملا و سدیم و در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ما^۰ د مانند مس، نقره، طلا و سدیم و در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ما^۰ د ما^۰ ما^۰ د مانند مس، نقره، طلا و سدیم و در محدوده چگالی الکترونی از مرتبه ^۳ ما^۰ د ما^۰ د ما^۰ ما^۱ د ما^۰ د ما^۱ ما^۱ د ما^۱ د ما^۰ د ما^۱ ما^۱ د ما^۱ ما^۱ د ما^۱ د ما^۰ د ما^۱ د ما¹ د ما¹ د ما^۱ د ما^۱ د ما¹ د د مانطور که ملاحظه میشود، در این نمودار، د ما¹ د ما¹ د مازات و نیمه د ماناهایی نظرت و نیمهرساناها قرار گرفتهاند و خواصشان نیز، در حد فاصل خواص فلزات و نیمه رساناهاست. در واقع CT۵ها با دارا بودن چگالی الکترونی کافی و تحرکپذیری الکترونی لازم، به طور

['] Transparent Conducting Oxide (TCO)

ذاتی دارای دو خصوصیت شفافیت اپتیکی و رسانایی الکتریکی هستند و همانطور که در نمودار شکل (۱-۱) مشاهده میشود، جایگاه آنها نیز بین فلزات و نیمهرساناهاست [۳].



شکل(۱-۱): طبقه بندی جامدات رسانا: نمودار چگالی الکترونی (n) بر حسب تحرک پذیری الکترون (μ). فاصلهی جامدات برای شبه فلزات، فلزات خوب، اکسیدهای رسانای شفاف و نیمههادی ها. دادهها در دمای اتاق هستند و خطوط مستقیم، خطوط با رسانایی ثابت میباشند [۳].

اولین گزارش از اکسید رسانای شفاف در سال ۱۹۰۷ میلادی توسط شخصی به نام بدکر^۱ ارائه شد. او گزارش کرد که لایه نازک کادمیم که در یک محفظه گداخته خالی از بار لایه نشانی شده، می-تواند اکسید شده تا به شفافیت برسد، در حالیکه هنوز هم رسانای جریان الکتریسیته باقی مانده است. تا دهه ۱۹۶۰ ماده TCOکای که بیشترین استفاده را در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی داشت، اکسید ایندیوم آلاییده به قلع (TCO) ود. از TCOهای دیگر میتوان به اکسید روی (ZnO)، اکسید قلع snOr و اکسید ایندیم ۲۰۵۳ اشاره کرد. TCOها به دلیل ماندگاری بسیار خوب محیطی، مورفولوژی (ریختشناسی، شکلشناسی) خوب سطحی و قابلیت بازتولید، هم اکنون و احتمالاًدر آینده نیز به عنوان بهترین امکان برای دارا بودن دو خاصیت شفافیت اپتیکی و رسانایی الکتریکی هستند [۴].

Badeker

وجود همزمان دو خاصیت رساناییِ الکتریکی و شفافیت اپتیکی در این مواد به طبیعت، تعداد و آرایش اتمی کاتیونهای فلزی، مورفولوژی و حضور نقصهای ذاتی و غیر ذاتی در این مواد بستگی دارد. اکسیدهای رسانای شفاف، نیمهرساناهای مهم مثل SnO₇، In₇O₇, ZnO و SnO₇ آلایش یافته و نیز ترکیبات سهتایی ۲۵۲٬۵۳٬۰ مرداناهای مهم مثل CdSo ، ۲۵۲٬۵۳٬۰ مارو OdS و نیز نیز ترکیباتی از CdSnO₇، In₇SnO₇، Zn₇In₇O₈, Zn₇In₇O₉ و در الایده و ترکیباتی از In₇O₇، Zn₇In₇O₈ میتند. اکسید ایندیم آلاییده با قلع (ITO) و اکسید قلع آلاییده با فلوئور، موادی هستند که امروزه در بیشتر کاربردهای TCOها مورد استفاده می گیرند [۵].

ما در این فصل به بررسی خواص فیزیکی و کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف در حالت بسبلوری و آمورف می پردازیم [۵].

۱-۱) معرفی

بیشتر اکسیدهای رسانای شفاف ترکیبات دو یا سهتایی هستند که یک یا دو عنصر فلزی دارند. مقاومت آنها میتواند به کوچکی $\Omega \, \mathrm{cm} \, \Omega \, \mathrm{cm}$ و ضریب خاموشی آنها در محدودهی طول موج مرئی میتواند کوچکتر از ۰۰۰۰۱ باشد .گاف نواری آنها در حدود eV ۳ و یا بزرگتر از این مقدار است. این ترکیب چشمگیر دو خصوصیت شفافیت و رسانندگی معمولاً در گونههای اکسیدی ذاتی غیرممکن است. همانطور که قبلاً اشاره شد، بدکردر سال ۱۹۰۷ میلادی لایه نازک اکسید کادمیم را که شامل این دو خصوصیت بود، یافت و بعدها مشخص شد که لایه های نازک SnO_7 , ZnO و In_7 0 و این SnO_7 , ZnO و SnO_7 , ZnO و SnO_7 , ZnO و این ما در که ای ما در که ای ما در معاد از ای در مکن این دو خصوصیت بود، یافت و بعدها مشخص شد که لایه های نازک اکسید میتوانند که ای در ما در مرد ما در در ما د

استفادهی گسترده از TCOها به منظور استفاده در قطعات الکترونیکی و کمبود ایندیم، باعث شد تا به جستجوی مواد جدیدی بپردازند که بتوانند جایگزین ITO شوند. مقاومت الکتریکی TCOهای جدید باید در حدود Ωcm^۵ ۰۰۱، ضریب جذب نوعی آنها در حدود ^{۱–1}۰۴ و گاف نواری در حد V ۳ ۳ باشد. نیمه رساناهای اکسید روی آلاییده با آلومینیوم (AZO) ITO و اکسید روی آلاییده با گالیم (ZnO:Ga (GZO) میتوانند جایگزینهای خوبی برای ITO در لایههای نازک باشند. علاوه بر رسانایی الکتریکی و شفافیت اپتیکی، TCOهای جدید باید در برابر شرایط محیطی نامناسب مثل محلولهای اسیدی و الکلی و محیطهای خورنده و دارای دمای بالا پایدار باشند. تعداد زیادی از TCOها، نیمهرساناهای نوع n هستند، اما در مورد TCOهای نوع p هم مطالعه و تحقیق صورت گرفته است. TCOهای نوع p شامل ZnO:Ng، ZnO:N ، NiO:Li ، NiO ، IZO ، ZnO:N و CuraOf

وارد کردن ناخالصی مناسب به این اکسیدها باعث بهبود رسانایی الکتریکی آنها بدون پایین آوردن کیفیت اپتیکی آنها میشود. اکسید روی آلاییده با آلومینیوم (AZO)، اکسید ایندیم آلاییده با قلع(ITO) و اکسید قلع آلاییده با آنتیموان(ATO) یا فلوئور(FTO) در زمرهی بیشترین OTCهای کاربردی در تکنولوژی هستند، به خصوص ITO که به طور گسترده مورد استفاده است. برخی از کاربردهای فعلی و بالقوهی اکسیدهای رسانای شفاف شامل موارد زیر است:

۱) الکترودهای شفاف برای نمایشگرهای صفحه تخت و سلولهای فوتوولتائیک

۲) پنجرههای با قابلیت نشر کم و پنجرههای هوشمند

۴) ترانزیستورهای لایه نازک شفاف

۵) دیودهای نور گسیل

۶) لیزرهای نیمه رسانا

OLED (۷ ها و . . .

برخی از این کاربردها را در بخش ۱-۵ توضیح میدهیم.

۲-۱) خصوصيات الكتريكي

۱۰^{-۱۰^{*}} ۲۰۰ ها اکسیدهای نیمهرسانای دارای گاف نواری پهن و با رسانایی در محدوده (S) ۲۰^{-۱۰^{*}} ۱۰ هستند. این رسانندگی به دلیل وجود تهیجاهای اکسیژن و نیز به دلیل وجود آلایندههای ذاتی و نیز خارجی است. در غیاب آلایندهها این اکسیدها عایقهای خوبی هستند. بیشتر TCOها نیمه رساناهای نوع n هستند که رسانندگی آنها به چگالی الکترونی در نوار رسانش و تحرکپذیری حاملها بستگی دارد. یعنی $\sigma = ne\mu$ (معادله (۱–۱)) که n چگالی الکترونها، e بار الکتریکی الکترون و μ تحرک پذیری الکترون است. تحرکپذیری الکترون با معادله (۱–۲) یعنی $m^{*} = \mu$ بیان میشود که در آن τ زمان میانگین بین دو برخورد و ^{*}m جرم مؤثر الکترون است. به دلیل بزرگ بودن گاف نواری (فاصله بین نوار ظرفیت و نوار هدایت از لحاظ انرژی)، نوار رسانش نمیتواند در دمای اتاق (فاصله مین نوار غرفیت و نوار هدایت از لحاظ انرژی)، نوار رسانش نمیتواند در دمای اتاق اکسیدهای متبلور، در دمای اتاق نارساناهای خوبی هستند.

در غیاب ناخالصی در این اکسیدها، چگالی الکترونهای رسانش غالباً منسوب به حضور مراکز بخشنده^۱ی الکترون است که ناآگاهانه و غیرعمدی در ماده جای می گیرند و غالباً به عنوان جاهای خالی فلز درون شبکهای^۲یا جاهای خالی اکسیژن^۳ معرفی میشوند که ترازهای ناخالصی یا ترازهای بخشنده کم عمق ^۴ را نزدیک نوار رسانش ایجاد می کنند. الکترونهای اضافی یا بخشنده در دمای اتاق یونیده می شوند و به نوار رسانشِ ماده میزبان می روند. آلاینده های خارجی نقش مهمی در پر کردن نوار رسانش دارند و تعدادی ازآنها به طور خواسته وارد ساختار می شوند.

به طور ذاتی رسانندگی به دو دلیل محدود میشود، اول اینکه n و μ برای اکسیدهای رسانای شفاف با تراکم حاملهای نسبتاً بالا، به طور مستقل از هم نمیتوانند افزایش یابند. در تراکمهای الکترونی بالا، گذار حامل با پراکندگی ناشی از ناخالصیهای یونیزه محدود میشود، یعنی برهمکنش کولنی بین الکترونها و آلایندهها. با افزایش غلظت آلایندهها، تحرک پذیری حامل به نحوی کاهش مییابد که دیگر با افزایش آلاینده رسانندگی نمیتواند افزایش یابد و این باعث کاهش عبور اپتیکی در نزدیکی لبه ناحیه مادون قرمز میشود. با افزایش غلظت آلاینده، مقاومت به یک حد پایین میل میکند و از آن کمتر نمیشود.

Donor centers

[']Interstitial

Oxygen vacancies

^{&#}x27; Shallow donor states

برای اولین بار بلاین ^۱ و همکارانش گزارش کردند که برای چگالی حاملهای بزرگتر از ^{۳-} ۱۰^{۴۰} دست تحرک پذیری حامل و بنابراین مقاومت اکسیدهای رسانای شفاف (ITO, SnO_r, ZnO) به دلیل پراکندگی ناخالصی های یونیزه محدود می شود.

۱–۳) خصوصیات اپتیکی

TCOها ضریب جذب پایینی در نزدیکی ناحیه UV-VIS-NIR دارند. عبور در نزدیکی ناحیه فرابنفش بهوسیلهی گاف نواری محدود میشود، چون فوتونهایی که انرژی آنها از گاف نواری بزرگتر است، جذب ماده میشوند. لبه دوم جذب به دلیل انعکاس در طول موج پلاسما در ناحیه NIR وجود دارد [۵]. طول موج پلاسما طول موجی است که در آن طول موج ، ماده تغییر ماهیت داده و از حالت شفافیت (رفتار دی الکتریک گونه) در پایین این طول موج به حالت انعکاسی (رفتار فلزگونه) در بالای این طول موج میرسد (شکل ۱–۲) [۶].



شکل (۱-۲) : طول موج لبه جذب (نقطه A) و طول موج پلاسما (نقطه B) در اکسیدهای رسانای شفاف [۶].

' Bellingh

به طور ایدهآل، یک TCO در پنجره عبور در ناحیه UV-VIS-NIR نباید فوتونها را جذب کند، امّا TCO ایدهآل وجود ندارد و اگر هم چنین TCOای لایهنشانی شود، باز هم فرآیندهای انعکاس و تداخل بر میزان عبور تأثیرگذار خواهد بود و هیچگاه میزان عبور از یک لایه نازک ٪۱۰۰ نخواهد شد.

خواص اپتیکی TCOها یعنی عبور (T)، انعکاس (R) و جذب (A) به وسیله ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k)، گاف نواری (E_g) و هندسه آنها مشخص می شود. هندسه شامل ضخامت فیلم، یکنواختی ضخامت و همواری سطح فیلم است. T، R و A ذاتی و وابسته به ترکیب شیمیایی و ساختار ماده هستند در حالیکه هندسه ماده ذاتی نیست.

پهنای پنجره عبور در ناحیه مرئی یک TCO فقط به پارامترهای لایه وابسته نیست، بلکه پارامترهای زیرلایه مانند ضریب شکست، ضریب میرایی و . . . نیز در این امر مؤثر هستند [۵].

۱–۳–۱) شیفت برشتین– ماس^۱

یکی از پدیدههایی که اغلب در اکسیدهای رسانای شفاف سبب پهن تر شدن گاف نواری می شود، جابجایی برشتین- ماس است. با اضافه شدن الکترون آزاد به شبکه بلوری مواد نیمه رسانا، یک سری ترازهای بخشندهی الکترون در نزدیکی لبه نوار رسانش ایجاد می گردد که الکترونها به راحتی و با صرف انرژی کمی از این ترازها، وارد نوار رسانش می شوند و اولین ترازهای نوار رسانش را پر می کنند. سپس الکترونهای جدیدی که می خواهند از نوار ظرفیت به نوار رسانش بروند، باید فاصله بیشتری را از لحاظ انرژی نسبت به حالت قبل طی کنند، یعنی برای رفتن به نوار رسانش نیازمند انرژی بیشتری نسبت به قبل هستند، چرا که ترازهای ابتدایی نوار رسانش بوسیله الکترونهای ماده ناخالصی پر شده-اند. بنابراین اندازه گاف نواری بزرگتر می شود که این جابجایی به پدیده برشتین- ماس معروف است که میزان این جابجایی با رابطه (۱–۳) داده می شود [۷]:

Burstein-Moss shift

$$\Delta E_g = \frac{h^r}{\lambda m^*} \left(\frac{r}{\pi}\right)^{r/r} n^{r/r}$$
(T-1)

که h ثابت پلانک، m جرم موثر الکترون در نوار رسانش و n چگالی الکترونی است. با افزایش چگالی الکترون، میزان این جابجایی بیشتر شده و گاف نواری بزرگتر می شود. طرحی از این اثر در شکل (۲–۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳) : بزرگ شدن اندازه گاف نواری بوسیله شیفت برشتین- ماس.

۴-۱) مسیر پیشرفت اکسیدهای رسانای شفاف

به دلیل کاربردهای روزافزون TCOها و نیاز به موادی که دارای هر دو خاصیت رسانایی بالا و جذب اپتیکی پایین باشند، TCOهای جدیدی وارد بازار شدهاند. دو روش عمده برای پیشرفت و بهینه ساختن TCOها وجود داشت. یک روش مهم، آلایش TCOها با مواد مناسب است (جدول ۱–۱) که بتوان از این طریق تعداد الکترونهای رسانش را افزایش داد.

جدول (۱-۱): TCOها و آلایندهها [۵].

ТСО	Dopant
SnOγ	Sb, F, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H
In ₇ O ₇	Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg
CdO	In, Sn
GaInO _r	Sn, Ge

اضافه کردن آلایندههایی با غلظت یونهای فلزی پایین، باعث بوجود آمدن ترازهای کم عمقِ بخشندهی الکترون میشود که باعث افزایش حاملها در دمای اتاق میشود. به عنوان مثال اضافه کردن قلع به اکسید ایندیم برای تشکیل ITO، رسانایی را افزایش میدهد. قرار گرفتن یونهای ^{۴+} Sn^{*} به جای ^{۳+} الکترونهای بیشتری را فراهم میکند، زیرا ^{۴+} Sn به عنوان یک بخشندهی الکترون عمل میکند. همچنین آلومینیوم هم عموماً به عنوان ناخالصی دهندهی الکترون برای ZnO استفاده می-شود و رسانایی را افزایش میدهد، دیگر ناخالصیهای گروه III جدول تناوبی نیز مانند گالیم، ایندیم و گروه IV مانند قلع و ژرمانیم نیز همینگونهاند. عنصرهای غیرفلزی هم به عنوان ناخالصی استفاده می-شوند، به عنوان مثال (GZO) SnO₇: (FTO).

آلایندههایی که به TCOها اضافه میشوند، باید از لحاظ ظرفیت با یون فلزی TCO ها متناسب باشند. به عنوان مثال وقتی یون⁻T به جای^{-۲}O قرار می گیرد، یک تراز بخشندهی الکترون ایجاد می-شود. بنابراین افزایش ناخالصی فلوئور به SnO_۲ باعث افزایش تحرک پذیری الکترون و افزایش چگالی حاملها و کاهش مقاومت نمونه میشود. غلظت یونهای فلوئور نباید از یک حد آستانه بیشتر شود، زیرا همانطور که تعداد حاملها افزایش مییابد، پراکندگی حاملها بوسیله یونهای فلوئور نیز افزایش

Shallow donor level

مییابد و این پراکندگی حاملها، رسانایی را نیز کاهش میدهد. افزایش ناخالصی آنتیموان (Sb)، یونهای ⁴⁴ Sb⁴ تولید میکند که به عنوان بخشندهی الکترون عمل میکنند. وقتی ناخالصی از حد خاصی بیشتر شود، یونهای ⁴⁴ Sb⁷ به جای یونهای ⁴⁴ Sn مینشینند. این یونها ترازهای پذیرندهی الکترون تولید میکنند و تأثیر ترازهای دهندهی الکترون را کاهش و مقاومت را افزایش میدهند [۵].

۵-۱) تشریح برخی کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف

گفتیم که TCOها در عین شفاف بودن نسبت به نور مرئی، رسانای جریان الکتریسیته هم هستند، همراهی این دو خصوصیت با هم، باعث ایجاد کاربردهای متنوعی برای آنها میشود. برخی از این کاربردها را در این قسمت توضیح میدهیم:

۱-۵-۱) پنجرههای معماری'

لایه نازک TCO نشانده شده بر روی این پنجرهها میتواند کاربردهای مختلفی داشته باشد، به عنوان مثال (تقریباً) عایق گرما باشد و از هدر رفتن گرمای درون خانه جلوگیری کند، همچنین این لایه میتواند (تقریباً) عایق صوتی باشد و از ورود سروصدای بیرون محیط به داخل آن جلوگیری کند.

۱-۵-۱) نمایشگرهای صفحه تخت

لایه نازکهای TCO به طور وسیعی در صنعت نمایشگرها استفاده میشوند. مواد پلاستیکی و پلیمری به عنوان زیرلایه های قابل انعطاف و سبکتر در مقابل زیرلایههای شیشهای استفاده میشوند چون خواص سطحی و مکانیکی آنها متفاوت از زیرلایههای شیشهای است، در نتیجه TCO نشانده روی آن دارای خواص بهینه و مناسبتری است. از جمله این نمایشگرها میتوان به LED¹ ، LCD¹ و OLED¹ اشاره کرد.

Architectural windows

Liquid Crystal Display

LCD : به معنای صفحه نمایش کریستال مایع میباشد که یک قطعه اپتیکی- الکترونیکی مدوله شده، به صورت یک صفحه نمایش تخت و نازک است که از پیکسلهای تکفام با انواع رنگها ساخته شده که این پیکسلها در مقابل یک منبع نور آرایش یافتهاند. کریستالهای مایع موادی هستند که در آن مولکولها نسبت به هم جهت گیری خاصی دارند، نسبت به دما و جریان الکتریسیته حساس هستند و مولکولهای آن متناسب با ولتاژ اعمالی تغییر زاویه میدهند. ضمناً کریستالهای مایع، مایع، میاه مایع، میاش مایع موادی هستند که در قطعه این پیکسلها در مقابل یک منبع نور آرایش یافتهاند. کریستالهای مایع موادی هستند که در آن مولکولها نسبت به هم جهت گیری خاصی دارند، نسبت به دما و جریان الکتریسیته حساس هستند و مولکولهای آن متناسب با ولتاژ اعمالی تغییر زاویه میدهند. ضمناً کریستالهای مایع، شفاف و هادی الکتریسیته هستند و وقتی نور از درون آنها عبور میکند، قطبش مولکولهای آن عوض میشود. از همین خاصیت برای ساخت CD ها استفاده شده است. برای این کار علاوه بر کریستال مایع به دو پلاروید یا قطبشگر هم نیاز است [۸ و ۹].

OLED : به نوعی LED گفته می شود که به صورت ذاتی و بدون احتیاج به نور پس زمینه، از خود نور تولید می کند. این قابلیت سبب می شود که این فناوری نسبت به LCD و پلاسما برتری داشته باشد و چون به نور پس زمینه نیازی نیست، طبیعتاً نازکتر از دیگر نمایشگرها ساخته شوند. دو مزیت مهم OLED نسبت به LCD این است که :

۱) OLED از خود نور ساطع می کند، در حالیکه LCD فقط تغییر رنگ می دهد و نیاز به یک صفحه روشن^۳ دارد.

۲) توان مصرفی OLED نسبت به LCD کمتر است. بنابراین استفاده آنها در رایانههای همراه موجب افزایش طول عمر باطریها خواهد شد.

نکته جالب دیگر در مورد OLED این است که نور و رنگ ساطع شده از آنها ارتباطی با میزان انرژی مصرفی ندارد. یعنی در حالت نشان دادن رنگ سفید و سیاه به یک میزان انرژی مصرف می کند. استفاده از OLED به همین جا خلاصه نمی شود، ایده های زیادی وجود دارد که در آینده به جای کاغذ دیواری خانه ها، یا روی لباس و اتومبیل ها از نمایشگر OLED استفاده شود شکل (۱-۴).

¹ Light Emitting Diode

^v Organic Light Emitting Diode

Back light


Flexible OLED



شکل (۴-۱): OLEDهای قابل انعطاف، (Felxible OLED).

۱-۵-۳) پنجرههای با قابلیت نشر پایین'

در حالیکه شیشههای معمولی اجازه میدهند که گرمای خورشید تماماً به داخل ساختمان بیاید و یا گرمای داخل به بیرون نفوذ کند، این پنجرهها عبور یا نشر کمی دارند و مقدار کمی از انرژی از آن-ها عبور می کند. پنجرههای با نشر پایین در واقع شیشههای شفافی هستند که با لایه ناز کی از جنس اکسید فلز که برای چشم انسان نامرئی است، پوشیده شدهاند. این پوششها همیشه گرما را به سوی منبع آن انعکاس میدهند (شکل ۱–۵). بنابراین در مناطق سرد، میتوانند گرما را درون ساختمان نگه داشته و در مناطق گرم اجازه ورود گرمای بیرون را به داخل ساختمان ندهند. یکی از فواید این پنجرهها این است که میتوانند نور مرئی را از خود عبور داده و مانع عبور امواج فروسرخ و فرابنفش شوند [۱۰].

^{&#}x27; Low-E glass windows (Low- emissivity glass windows)



شکل (۱−۵): پنجرههای Low-E. این پوششها همیشه گرما را به سوی منبع آن انعکاس میدهند.

۱–۵–۴) پنجرههای هوشمند'

یکی دیگر از موارد کاربرد COOها، پنجرههای هوشمند یا پنجرههایی با قابلیت سوییچ زدن است که این پنجرهها دارای شیشه هایی هستند که به استفاده کننده این امکان را می دهد که میزان عبور نور را به دلخواه تغییر دهد. در واقع وقتی ولتاژ عبوری از آنها تغییر می کند، میزان عبور نور از شیشه هم تغییر می کند و این شیشهها می توانند از حالت شفاف تا مات تغییر کنند، در حالیکه تصویر واضحی از اشیاء بیرون را هم نشان دهند. در شکل (۱–۶) نمایی از این پنجرهها را می بینیم. در دوطرف این پنجرهها شیشه قرار داده شده که روی شیشهها لایه شفاف COT پوششش داده شده است. ضمن آنکه چونTCO رساناست می توانیم یک مدار جریان الکتریکی نیز برقرار کنیم. در وسط دو شیشه هم لایه الکتروکروماتیک داریم که در واقع مثل کریستال مایع عمل می کند و کریستالها با

Smart windows





شکل (۱-۶): پنجرههای هوشمند و نحوه کار آن به طور ساده.

فصل دوم

روشهای رشد و مشخصه یابی

مقدمه

تکنولوژی لایههای نازک را میتوان یکی از قدیمیترین هنرها و در عین حال یکی از جدید ترین علوم به شمار آرود. تاریخچه استفاده از لایه های نازک بخصوص لایههای نازک فلزی به عهد باستان و در حدود ۳۴۰۰ سال پیش برمی *گ*ردد. طلاکاری و اکلیل زدن، نمونه های بارزی از این هنر در دوران گذشته میباشد. این روند تا به امروز ادامه داشته است اما احتمالاً اولین لایههای نازکِ مدرن و امروزی در سال ۱۸۳۸ میلادی و به روش الکترولیز بدست آمده است. بونسن^۱ و گروو^۲ توانستند لایه-های نازک فلزی را به ترتیب با روش واکنش شیمیایی و کندوپاش تخلیه نورانی^۳ به دست آورند. فارادی در سال ۱۸۵۷ میلادی توانست با استفاده از روش تبخیر حرارتی^۴ از سیمی که از آن جریان زیادی عبور میکرد، لایههای نازک فلزی ایجاد کند. امروزه تکنولوژی ساخت لایههای نازک بسیار ریات گسترش یافته است [۱۲].

روشهای زیادی برای ساخت لایههای نازک وجود دارد. در این فصل به معرفی برخی از این روشها پرداخته شده است و سپس بعضی از روشهای مشخصهیابی لایههای نازک که در این کار مورد استفاده قرار گرفته، معرفی شدهاند.

به طور کلی میتوان روشهای رشد لایههای نازک را به دو دسته روشهای فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد که در ادامه برخی از آنها معرفی شدهاند:

Bunsen

Grove

Glow Discharge Sputtering

^{&#}x27; Thermal Evaporation

۱-۲) روشهای رشد لایههای نازک

۲-۱-۱) روشهای لایهنشانی فیزیکی

این روش به جایگذاری ماده از فاز بخار به روی یک زیرلایه⁽، بدون واکنش شیمیایی اطلاق می-شود [۱۳]. برخی از مهمترین روشهای لایهنشانی فیزیکی عبارتند از:

۱- تبخیر حرارتی یا مقاومتی^۲
 ۲- تبخیر پرتو الکترونی^۳
 ۳- تبخیر به کمک اشعه لیزر
 ۴- کندوپاش^۴
 ۵- روآراستی با پرتو مولکولی^۵

برای آشنایی با هرکدام از این روشها، در هر مورد توضیح مختصری ارائه کردهایم.

الف) تبخیر حرارتی یا مقاومتی

روش تبخیر حرارتی از لحاظ فرآیند رشد، روش سادهای میباشد. در این روش با افزایش دما، ماده مورد نظر تبخیر شده و نهایتاً روی زیرلایه مینشیند. ماده را درون یک ظرف از جنس مواد دیرگداز مانند تنگستن، مولیبدن، تانتانیم و . . . قرار داده و در محیط خلاء شرایط تبخیر را فراهم میآورند. عبور جریان از یک ظرف یا بوته تنگستن باعث گرم شدن بوته و نهایتاً تبخیر ماده درون بوته میشود. از معایب این روش میتوان به ایجاد یک پوشش نازک از ماده تبخیر شده روی تمام محفظه خلاء و در Ti_rO₄ (ماده اشاره کرد. مناسب نبودن این روش برای تبخیر مواد دیرگداز مانند Ti_rO₄ (مانند Ti_rO₄)

Substrate

Thermal evaporation

^r Electrn beam evaporation

[•] Sputtering

[°] Molecular Beam Epitaxy (MBE)

و . . . از دیگر معایب این روش لایهنشانی است، همچنین برخی از مواد میتوانند با خود بوته تبخیر واکنش نشان داده و باعث ایجاد آلودگی در ماده تبخیری شوند.

ب) تبخير پرتو الکترونی

در این روش از یک پرتو الکترونی برای گرم کردن و سرانجام تبخیر ماده مورد نظر استفاده میشود. از آنجا که این پرتو مستقیماً برروی ماده تبخیرشونده هدایت میشود، اتلاف انرژی کمی وجود دارد. این روش در مقایسه با روش تبخیر حرارتی، پرهزینه تر و برای کاربرد دشوارتر میباشد. برای تولید پرتو الکترونی در این روش، از یک تفنگ الکترونی استفاده میشود [۱۴]. میتوان قطعه کار را دقیقاً مقابل تابش الکترونها قرار داد و یا الکترونها را بوسیله یک میدان مغناطیسی بر روی قطعه کار هدایت کرد. امروزه روش دوم بیشتر مورد استفاده قرار میگیرد. تفنگ الکترونی یک فیلامان داغ از جنس تنگستن با عبور جریان الکتریکی گرم میشود و الکترون گسیل میکند. یک اختلاف پتانسیل در حدود چند هزار ولت سبب شتاب گرفتن الکترونها میشود. از مزایای روش تبخیر پرتو الکترونی، سرد نگهدارنده ماده تبخیر شونده است که باعث میشود با این ماده برهمکنش نداشته باشد. همچنین فلزات دیرگداز مثل مولیبدن و تنگستن را نیز با این روش میتوان تبخیر نمود.

ج) تبخیر به کمک اشعه لیزر

این روش مشابه روش تبخیر پرتو الکترونی است با این تفاوت که در آن بهجای پرتو الکترونی از اشعه لیزر استفاده میشود. در این روش میتوان هم از لیزر پیوسته و هم از لیزر پالسی استفاده نمود. البته طول موج لیزر به کا رفته باید متناسب با ضریب جذب ماده تبخیر شونده باشد. لیزرهای پالسی با پهنای پالس بسیار کوتاه، برای لایهنشانی ماده قبل از ذوب شدن آن به کار گرفته میشوند، به این ترتیب که انرژی بسیار زیاد در یک بازه زمانی بسیار کوتاه، باعث جدا شدن ذرات از ماده جامد میشود.

مهمترین مزیت استفاده از این روش، حفظ ساختار یا ترکیب شیمیایی ماده است و از بزرگترین معایب آن گران بودن این سیستم و موجود نبودن لیزر با هر طول موج دلخواه است. زیرا برای لایه- نشانی هر ماده به لیزری با طول موج خاص احتیاج داریم و همیشه نمی توان از یک لیزر با طول موج . بهینه استفاده کرد. در شکل (۲-۱) طرح سادهای از چگونگی این روش نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): طرحی ساده از چگونگی انباشت در روش تبخیر به کمک اشعه لیزر.

د) کندو پاش

در این روش با بمباران کردن سطح ماده هدف، اتمها از آن جدا و روی یک زیرلایه انباشت می-شوند. وقتی سطح یک ماده جامد بوسیله اتمها، یونها یا مولکولها بمباران میشود، بسته به میزان انرژی ذرات بمباران کننده، پدیدههای متفاوتی ممکن است رخ دهد. میزان انرژی این ذرات اهمیت خاصی دارد، چرا که میتواند سبب انتقال الکترونها یا ذرات از سطح ماده و در مواردی نیز سبب پرتاب الکترونهای ثانویه شود. در صورتیکه انرژی جنبشی ذرات بمباران کننده از حدود چهار برابر انرژی بستگی اتمها بیشتر شود، اتمهای ماده از جا کنده شده و بسوی زیرلایه گسیل میشوند. این فرآیند، کندوپاش فیزیکی نامیده میشود. شکل (۲–۲) یک نمای ساده از دستگاه کندوپاش را نشان میدهد.



شکل (۲-۲) : طرحی ساده از روش کندوپاش.

معمولاً برای بمباران کردن ماده هدف (که همان ماده مورد نظر برای لایهنشانی است)، از گاز آرگون که یک گاز خنثی است استفاده میشود. در این روش، عوامل زیر در آهنگ لایهنشانی تأثیر دارند:

- ۱) تعدا یونهای بمباران کننده که هرچه این تعداد بیشتر باشد، آهنگ لایهنشانی نیز افزایش می ابد.
 - ۲) تعداد اتمهای کنده شده به ازای یک یون بمباران کننده.
 - ۳) فاصله زیرلایه از هدف.
- ۴) فشار گاز که باید دارای یک میزان بهینه باشد. چنانچه فشار گاز زیاد باشد، بسیاری از اتم-هایی که به بیرون پرتاب شدهاند، در اثر برخورد با مولکولهای گاز دوباره به سمت ماده هدف برمی گردند.

معمولاً برای افزایش راندمان کندوپاش، از میدان مغناطیسی استفاده می شود تا یون های بمباران کننده را به روی ماده هدف متمرکز کند.

ه) روآراستی با پرتو مولکولی (MBE)

اکثر نیمه رساناها را میتوان با روش روآراستی با پرتو مولکولی رشد داد. در این روش، لایهنشانی در خلاء بسیار بالا (در حدود tort ^{۱۱-۱۱})، انجام میشود. وقتی محفظه لایهنشانی گرم میشود، اتمها یا مولکولهای ماده موردنظر، تبخیر شده و روی زیرلایه گرم شده مینشینند. آهنگ لایهنشانی در این روش حدود یک تکلایه در هر ثانیه است. در این روش، عملیات رشد میتواند به صورت لایه به لایه و بسیار دقیق انجام پذیرد در حالیکه تقریباً تمام شرایط لایه نشانی تحت کنترل باشد. استفاده از شرایط فوق خلاء دارای دو مزیت است: اولاً اتمها و مولکولها به صورت خیلی خالص به سطح زیرلایه می-فوق خلاء دارای دو مزیت است: اولاً اتمها و مولکولها به صورت خیلی خالص به سطح زیرلایه می-رسند، ثانیاً میتوان فرآیند رشد را در حالیکه بلور به صورت یک لایه اتمی رشد میکند، با تکنیک-های تشخیص و مشاهده ، تحت نظارت و کنترل درآورد. امروزه تکنیک MBE به عنوان یک فنآوری پیشرفته جهت رشد نیمهرساناهای تک بلوریِ دارای ساختارهای متنوع بکار میرود. البته به علت نیاز به انجام رشد در شرایط فوق خلاء سیستم MBE بسیار گران میباشد[۱۲ و ۱۵].

۲-۱-۲) روشهای لایهنشانی شیمیایی

در این روش یک محلول اولیه روی سطح زیرلایه دستخوش تغییر شیمیایی شده و یک لایه نازک را تشکیل میدهد. برخی از مهمترین روشهای رشد شیمیایی لایه نازک عبارتند از:

> ۱) انباشت بخار شیمیایی^۱ ۲) سل-ژل^۲ ۳) تجزیه گرمایی افشانهای^۳ در ادامه هر یک از این روشها به اختصار معرفی شدهاند:

[']Chemical Vapor Deposition (CVD)

Sol-gel

^r Spray Pyrolysis

الف)انباشت بخار شيميايي (CVD)

این روش یک فرآیند شیمیایی است که برای لایهنشانی مواد جامد با کارایی و خلوص بالا استفاده می شود. در این روش زیرلایه در معرض بخار مواد اولیه قرار می گیرد تا این بخار در روی زیرلایه واکنش داده و یا تجزیه شود و لایه مورد نظر انباشت گردد. در این فرآیند، اغلب بخار محصولات فرعی تولید شده به صورت جریان گازی از محفظه لایهنشانی خارج می شود. رشد انواع مختلف ساختارهای بلوری با این روش امکان پذیر است [۱۶]. از مزایای این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- عدم نیاز به خلاء بالا، که در این صورت دستگاه ساده تر و ارزانتر خواهد بود.
 - ۲) آهنگ لایه نشانی بالا
 - ۳) لایهنشانی با تناسب عنصری کنترل شده
 - ۴) امکان لایهنشانی آلیاژی مواد
 - ۵) پوشش یکنواخت اجسام با اشکال هندسی پیچیده

و از معایب این روش میتوان به موارد ذیل اشاره نمود:

۱) نسبت به روش انباشت بخار فیزیکی، باید دمای زیرلایه بالاتر باشد.
 ۲) محصولات گازی ایجاد شده ممکن است باعث ایجاد ناخالصی در لایه شوند.
 ۳) در اغلب موارد گازهای ایجاد شده، سمی و خورنده هستند.
 ۴) دمای بالای زیرلایه ممکن است باعث پخش، آلیاژ شدن و یا واکنش در سطح زیرلایه شده و در نتیجه انتخاب زیرلایه را محدود کند [۱۳].

ب) سل-ژل یکی دیگر از روشهای شیمیایی ارزان و نسبتاً ساده رشد لایههای نازک، روش سل-ژل است. سل-ژل یک روش شیمیایی-فیزیکی است که در این روش، ماده از فاز مایع به روی زیرلایه انباشت می شود. این روش انواع مختلفی دارد، از جمله لایه نشانی غوطه وری^۱ و لایه نشانی چرخشی^۲. لایه نشانی غوطه وری فرآیندی است که در آن زیرلایه در مایع غوطه ور می شود و با یک سرعت ثابت تحت یک شرایط جوی کنترل شده بیرون می آید. محیط محلول معمولاً، محیط قلیایی است. با تغییر PH محلول، دمای محلول و غلظت پایدار کننده، می توان ضخامت فیلم و سرعت لایه نشانی را کنترل کرد. در نوع دوم یعنی سل-ژل چرخشی، چند قطره از محلول به روی زیرلایه ریخته شده و سپس به زیرلایه شده و سرعت لایه نشانی را کنترل از را کنترل آد در نوع دوم یعنی سل-ژل چرخشی، چند قطره از محلول به روی زیرلایه ریخته شده و سپس به زیرلایه شتاب داده می شود تا به سرعت چرخش مطلوب برسد. با چرخش زیرلایه، به دلیل وجود زیرلایه شتاب داده می شود تا به سرعت چرخش مطلوب برسد. با چرخش زیرلایه، به دلیل وجود از ایمام این مراحل، عملیات خشک سازی لایه در دمای مورد نظر انجام خواهد شد [17].

ج) تجزیه گرمایی افشانهای روش تجزیه گرمایی افشانهای یکی دیگر از روشهای لایهنشانی شیمیایی است که ما از آن برای رشد لایه نازک استنات کادمیم استفاده کردهایم که در فصل ۳ به طور کامل معرفی شده است.

۲-۲) روشهای مشخصهیابی لایههای نازک

پس از رشد لایه نازک، باید به شناخت و بررسی خواص مختلف آن بپردازیم. بنابراین در این بخش، روشهای مشخصه یابیِ استفاده شده برای شناخت خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک رشد داده شده در این کار را معرفی میکنیم.

Dip coating

[°] Spin coating

(XRD) [`]X برتو (XRD) ⁽

فواصل بین اتمی در یک جامد نوعاً از مرتبه آنگستروم (m ۰۰-۱۰) است. بنابراین کاوشگر الکترومغناطیسیِ ساختار میکروسکوپی جامد، باید طول موجی به این کوچکی داشته باشد که متناظر با انرژیی از مرتبه زیر است :

$$\hbar\omega = hc / \lambda = hc / 1 \cdot {}^{-\lambda} \approx 17 / 7 \times 1 \cdot {}^{7} eV$$
(1-7)

X انرژیهایی از این قبیل، یعنی حدود چندین هزار الکترون ولت، مشخصه انرژیهای اشعه هستند. روش پراش پرتو X به منظور مطالعه ساختار مواد بلوری در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لائو^۲ کشف شد و سپس توسط ویلیام هنری براگ^۳ و ویلیام لورنس براگ^۴ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. در سال ۱۹۱۳ میلادی، ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ دریافتند که موادی که اشکال ماکروسکپی آنها بلوری است، نقشهای مشخصه قابل توجهی از تابش پرتو X بوجود می آورند که هیچ شباهتی به آنچه توسط مایعات تولید می شود، ندارند. ویلیام لورنس براگ علت این مشاهده را با در نظر گرفتن اینکه یک بلور از صفحات موازی از یونها که به فاصله b از هم قرار گرفتهاند، توضیح

۱) پرتوهای X باید توسط یونهای هر صفحه به صورت آینهای بازتابیده شده باشند.

۲) پرتوهای بازتابیده از صفحات متوالی باید با هم تداخل سازنده داشته باشند.

برای اینکه پرتوها تداخل سازنده داشته باشند، باید اختلاف راه بین دو پرتو، مضرب صحیحی از طول موج باشد که منجر به شرط براگ میشود [۱۷]:

$$n\lambda = \tau d_{hkl} \sin\theta \tag{(T-T)}$$

X-Ray Diffraction (XRD)

Max von Laue

[°] William Henry Bragg

^{&#}x27;William Lawrence Bragg

که در این فرمول d_{hkl} فاصله بین صفحات کریستالی، θ زاویه پرتو تابشی با صفحه اتمی، λ طول موج اشعه ایکس تابشی و n به مرتبه بازتاب معروف بوده و یک عدد صحیح است. لازم به ذکر است که این روش بر پایه خاصیت موجی اشعه X استوار است.

هسته اتمها در یک شبکه بلوری به فاصله کم، در حدود چند آنگستروم از یکدیگر قرار گرفتهاند. اشعه X هم طول موجی در همین حدود، یعنی بین ۱۵/۰ تا ۲/۵ آنگستروم دارد. با استفاده از فرمول براگ میتوان فاصله صفحات بلوری و در نتیجه اندازه و نوع سلول واحد را بهدست آورد [۱۷ و ۱۸]. اندازه متوسط بلورکها در شبکه بلوری با استفاده از رابطه شرر محاسبه می شود:

$$D = \cdot / \Im \lambda / \beta \cos \theta \tag{(7-7)}$$

که در آن D اندازه بلورک، λ طول موج اشعه X به کار رفته یعنی ۱/۵۴ آنگستروم، β پهنای قله پراش در نصف شدت ماکزیمم یا همان نیم پهنا و θ زاویه براگ است [۱۹ و ۲۰].



شکل (۲-۳): طيف پراش پرتو X براي لايه نازک CdO رشد داده شده با روش تجزيه گرمايي افشانهاي [۲۱].

^{&#}x27;FWHM (Full Wiidth at Half Maximum)

میانگین اندازه بلورکها و میزان کشش یا کرنش⁽ لایهها را نیز با استفاده از اطلاعات طیف XRD، با استفاده از رابطه زیر می توان محاسبه کرد:

$$\beta = \frac{\lambda}{D\cos\theta} - \varepsilon_s \tan\theta \qquad (f-\tau)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda}{D\cos\theta} + \varepsilon_s \sin\theta \qquad (f-\tau)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda}{D\cos\theta} + \varepsilon_s \sin\theta \qquad (f-\tau)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda}{D\cos\theta} + \varepsilon_s \sin\theta \qquad (f-\tau)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^{\tau} + k^{\tau} + l^{\tau}} \qquad (f-\tau)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^{\tau} + k^{\tau} + l^{\tau}} \qquad (f-\tau)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda}{D\cos\theta} + \varepsilon_s \sin\theta \qquad (f-\tau)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda}{D\cos\theta} + \varepsilon_s \sin\theta$$

$$\sum_{k=$$

$$r \sin \theta + \theta'$$
 استفاده کرد[۲۲] که در آن θ زاویهی براگ میباشد. اگر نمودار ثابت شبکههای بهدست آمده از

رابطهی (۲–۵) را بر حسب تابع نیلسون-ریلی رسم کنیم، از عرض از مبدأ خط عبوری از این نقاط مقدار حقیقی ثابت شبکهی بلوری به دست میآید.

به طور کلی پراش پرتو X، یک تکنیک قوی برای شناختن فازهای بلوری مواد، تعیین نقصهای ساختاری، جهتیابی ترجیحی بلورکها و اندازه آنها و همچنین بررسی حالات تنش (کششی^۲ یا تراکمی^۳) در ساختار بلوری مواد میباشد. برای شناسایی مواد مختلف و تعیین فازهای بلوری و جهت-گیری صفحات براگ میتوان از بانکهای اطلاعاتی موجود نظیر کارتهای استاندارد [†]JCPDS استفاده کرد. در کارت مربوط به هر ماده اطلاعاتی از قبیل شرایط آزمایشگاهی لازم مانند دما یا فشار، برای

⁾ Strain

Tensile stress

Compressive stress

Joint Committee for Powder Diffraction Standards

برای ایجاد یک قله پراش، ساختار بلوری ماده و اندیسهای میلر (hkl) متناظر با یک زاویه پراش خاص موجود است [۶].

شکل (۲-۴) تصویری از دستگاه XRD در دانشگاه علوم پایه دامغان را نشان میدهد که برای ثبت طیف XRD نمونهها از آن استفاده شد.



شکل (۲-۴): دستگاه XRD، مدل D۸.ADVANCE.BRUKER که برای ثبت طیف XRD نمونههای مورد مطالعه در این کار استفاده شد.

(SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی وسیلهای است که به کمک آن میتوان تصاویر بزرگتری از نمونه را خلق کرد. این میکروسکوپ الکترونی قابلیت عکسبرداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰

^{&#}x27; Scanning Electron Microscope

برابر، با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نوع نمونه) را داراست. قدرت تفکیک میکروسکوپهای اولیه در حدود ۵۰ نانومتر بود [۲۴].



شكل (۲-۵) : نمايي ساده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي.

میکروسکوپ الکترونی روبشی بر اساس نحوه تولید باریکه الکترونی در آن، به دو نوع گسیل میدانی^۱ وگسیل ترمویونی^۲ تقسیم بندی می شود که نوع FE-SEM دارای بزرگنمایی و حد تفکیک بسیار بالاتری بوده و با آن میتوان تصاویری را با بزرگنمایی ۷۰۰ هزار برابر به دست آورد. این میکروسکوپ یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی میتواند تصاویری از اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر برای مطالعه، تهیه کند. در مورد نحوه کار SEM با توجه به شکل (۲–۵) توضیحات مقدماتی ارائه شده است.

Field Emission

Thermoionic Emission

با استفاده از تفنگ الکترونی که نقش کاتد را دارد، پرتویی از الکترونها تولید می شود و به سمت آند شتاب می گیرد. معمولاً الکترونها بین ۱ تا ۳۰ الکترن ولت شتاب داده می شوند. پرتو الکترونی در خلاء به صورت عمودی از میکروسکوپ عبور می کند. سپس با عبور از میدانهای الکترومغناطیسی و لنزهای ویژه و دو یا سه عدسی متمرکزکننده، کوچک شده و به صورت متمرکز به نمونه تابانده می-شود، به گونهای که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۲ تا ۱۰ نانومتر است. به محض برخورد پرتو با نمونه، الکترونها و اشعه ایکس از نمونه خارج می شوند.



شکل (۲-۶): برخورد پرتو الکترونی با نمونه و اشعههای گسیل شده از نمونه.

سپس آشکارسازها، پرتوهای ایکس، الکترونهای اولیه و الکترونهای ناشی از برخورد الکترونهای اولیه با جسم را جمع آوری میکنند و آنها را به سیگنال مبدل کرده به صفحه نمایش منتقل می-کنند و به این طریق تصویر نهایی تهیه میشود. در واقع حرکت یا روبش پرتو بر روی نمونه، مجموعه-ای از سیگنال ها را فراهم میکند که بر این اساس میکروسکوپ میتواند تصویری از سطح نمونه را بر صفحه کامپیوتر نمایش دهد[۲۴].

شکل (۲-۲) تصویری از دستگاه SEM در دانشکده فنی دانشگاه تهران را نشان میدهد که برای تصویربرداری از نمونههای رشد داده شده در این کار استفاده شد.



شکل (۲-۷): نمایی از دستگاه FE-SEM مدل Hitachi S-۴۱۶۰ موجود در دانشکده فنی دانشگاه تهران.

برای مشاهده موثر نمونه در تصاویر SEM، معمولاً باید سطحِ نمونه، هادی الکتریسیته باشد. این ضرورت از آمار راندمان الکترون ناشی میشود. وقتی که نمونه با الکترونهای پرانرژی بمباران میشود، برای هر الکترونی که روی سطح نمونه برخورد میکند، یک راندمان الکترونهای برگشتی و یک راندمان الکترونهای ثانویه وجود دارد. در شرایط کاری معمول، الکترونهای اضافی روی سطح جمع میشوند. اگر این بار اضافی به زمین منتقل نشود، سطح نمونه دارای بار منفی میشود، تا جایی که الکترونهای اولیه دفع شده و از مسیر خود منحرف میشوند و تصویر غیر واضحی تشکیل میگردد. بنابراین باید مواد نیمرسانا را به وسیله یک لایه نازک از مواد رسانا پوشش داد. در این موارد نمونه را با یک لایه نازک هادی طلا یا کربن (۱۰ ۱۳–۰) میپوشانند[۲۵]. امروزه این کار به راحتی توسط دستگاه پوشش کندوپاش^۱ انجام میشود که از میدان الکتریکی و گاز آرگون استفاده میکند. برای این کار نمونه در یک محفظه خلاء قرار داده میشود و میدان مغناطیسی سبب میشوند که الکترون از اتمهای گاز آرگون جدا شده و سبب شود تا اتمها بار مثبت داشته باشند. یونهای آرگون

Sputter coating

برخورد می کنند این اتمهای طلا روی سطح نمونه قرار می گیرند و سبب ایجاد یک پوشش رسانا از طلا بر سطح نمونه می شوند [۲۴ و۲۶].

نمونه هايي از كاربرد

در حالت کلی از تصاویر SEM، می توان اطلاعات زیر را به دست آورد:

الف) توپوگرافی^۱ نمونه: خصوصیات سطوح ب) مورفولوژی^۲ (شکل شناسی): شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم ج) ترکیب: اجزایی که نمونه را میسازند.

د) بررسی مقاطع شکست و سطوحی که حکاکی عمیق شدهاند، که مستلزم عمق میدانی بسیار بزرگتر از حد میکروسکوپ نوری است.

ه) شناسایی مشخصات شیمیایی اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونهها، برای
 مثال فازهای رسوبی.

و) ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونهها در فاصلهای به کوچکی۱ میکرومتر [۲۷].

۲-۲-۳) دستگاه اسپکتروفتومتر

روشهای اسپکتروفوتومتری بسیار وسیع هستند که در هر تکنیک به بررسی برهمکنش یک بخش از نور یا امواج الکترومغناطیس با ماده پرداخته میشود. نور از بسته های بسیار کوچکی به نام فوتون تشکیل شده است که انرژی هریک از آنها به محض برخورد با یک الکترون، به آن منتقل می-شود. انتقال انرژی تنها زمانی رخ میدهد که انرژی فوتونها برابر با انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون به لایه انرژی بالاتر باشد. این فرآیند، پایه طیف سنجی جذبی را تشکیل میدهد. به طور کلی

⁾ Topography

^{&#}x27; Morphology

نور با طول موج و انرژی خاصی به نمونه تابانده شده و مقدار مشخصی از انرژی آن جذب می شود. سپس با اندازه گیری انرژی عبوری از نمونه توسط یک آشکارساز نوری، مقدار جذب تعیین می شود.

اسپکتروفوتومتر دستگاهی است که شدت نور را به صورت تابعی از طول موج اندازه گیری می کند. در این دستگاه نور توسط یک منبع نور تولید شده و پس از گذشتن از نمونه مورد نظر، شدت آن بر حسب طول موج، آشکارسازی می شود. اسپکتروفوتومترهای امروزی دیجیتالی بوده و به وسیله میکروپروسسور کنترل می شوند.

چهار بخش اصلی اسپکتروفوتومتر عبارتند از: منبع نور، نمونه، آشکارساز و مفسر. منبع نور می-تواند نور مرئی[']، مادون قرمز^۲ و یا ماوراء بنفش^۳ باشد. پس از منبع نور یک تک فام ساز[†] وجود دارد تا نور تولید شده را فیلتر و توسط یک منشور یا توری پراش طول موجهای خاصی را انتخاب کند.

چنانکه در شکل ۱ دیده می شود نور از نمونه عبور کرده و از طریق شکافی وارد اسپکتروفوتومتر می شود. شکاف باریک باعث پراکنده شدن نور و پخش آن به خارج می شود. از آنجا که این سیستم تنها یک باریکه نور دارد، در بیشتر موارد طول موج پرتو عبوری از نمونه دستخوش تغییر می شود. برای اصلاح این امر از آینه های مقعر استفاده می شود. بدین ترتیب که نور توسط آینه ای مقعر به شبکه پراکنده کننده منعکس شده و دوباره به آینه مقعر دیگری منعکس می شود. این آینه کانونی، نور را به سمت آشکار ساز متمرکز می کند [۲۸ و ۲۹].

Visible (VIS)

[°] Infrared (IR)

^v Ultraviolet (UV)

[•] Monochromator



شکل (۲-۸): طرحی از دستگاه اسپکتروفوتومتر تک باریکهای.

آشکار ساز

اسپکتروفوتومترها به دو دسته تک پرتویی و دو پرتویی تقسیم میشوند. اسپکتروفوتومترهای تک پرتویی اولین نسل اسپکتروفوتومترها هستند که در آنها تمام نور از نمونه عبور میکند. این اسپکتروفوتومترها ارزان تر هستند و پیچیدگی کمتری دارند. نسل جدیدتر اسپکتروفوتومترها، دو پرتویی است. در این نوع، نور قبل از اینکه به نمونه برسد به دو پرتو مجزا تفکیک میشود. این مسئله یک امتیاز تلقی میشود زیرا خواندن اطلاعات منبع و نمونه به صورت همزمان انجام میشود. در برخی یک امتیاز تلقی میشود زیرا خواندن اطلاعات منبع و نمونه به صورت همزمان انجام میشود. در برخی پرتوهای نمونه و مرجع فراهم میشود. سایر اسپکتروفوتومترهای دو پرتویی که تنها یک آشکارساز پرتوهای نمونه و مرجع فراهم میشود. سایر اسپکتروفوتومترهای دو پرتویی که تنها یک آشکارساز پرتو نمونه و مرجع توسط آشکارساز به صورت یک در میان انجام میشود [۲۹]. در این تحقیق برای پرتو نمونه و مرجع توسط آشکارساز به صورت یک در میان انجام میشود [۲۹]. در این تحقیق برای بررسی میزان شفافیت نمونهها و نور عبوری از آنها از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل RAY LEIGH



شكل (۲-۹): تصوير دستگاه اسپكتروفوتومتر، مدل ۲۶۰۱-RAY LEIGH UV.

پس از به دست آوردن دادههای طیف تراگسیل نمونهها، از آنها به عنوان دادههای ورودی نرم-افزار پوما^۱ استفاده شد تا پارامترهای اپتیکی بیشتری را برای نمونههای مورد مطالعه به دست آوریم. در بخش بعد با این نرمافزار آشنا میشویم.

۲-۳-۳) روش بهینه سازی چامبلیرون

ضخامت، یکی از مهم ترین پارامترهای مربوط به لایه نازک است که خواص مختلف لایه مستقیماً به آن مربوط می شود. بنابراین اندازه گیری ضخامت امری ضروری است. برای این کار روش های متفاوتی به کار گرفته می شود.

وقتی طیف تراگسیل نمونه شامل نقاط اکسترمم (ماکزیمم و مینیممهای متوالی) باشد، برای اندازه گیری ضخامت میتوان از روش سوانپل^۳ استفاده کرد. یکی از این روشها، روش بهینهسازی چامبلیرون و همکارانش است. این روش با در نظر گرفتن برخی محدودیتهای فیزیکی که در مورد

' Puma

^Y Ivan E. Chambouleyron

^r R. Swanepoel

نیمهرساناها و عایقها در ناحیه پراکندگی معتبر است، ارائه شده است. بنابراین یک روش کمینهسازی نقطهای برای حداقل برازش مربعی طیفهای تراگسیل تجربی در برابر طیفهایی که از طریق محاسبه ضریب شکست و ضریب خاموشی 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 ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضخامت وجود دارد، برای هر طول موج خاصی، یک جواب خاص با استفاده از معادله $T_M = \frac{Ax}{R - Cr + Dr^2}$ بدست میآید که آن را به صورت در نظر می گیریم. سپس با در نظر گرفتن برخی از مدل-های برازشی (مانند مدل $T(\lambda_i,n_i,s,d)$ $\sum_{i=1}^{N} \left[T_{i} - T(\lambda_{i}, n_{i}, s, d)
ight]^{r}$ کوشی، سلمیر و غیرہ)، مجموعه جوابھایی که به ازای آنھا عبارت کمترین مقدار را داشته باشد، انتخاب می شوند. در عبارت اخیر T_i مقدار تجربی تراگسیل مربوط به iامین طول موج است. روش کار بدین صورت است که پس از بدست آوردن طیف تراگسیل و مقدار عبور در هر طول موجی، مقادیر ضرایب شکست و خاموشی در محدوده خاصی اختیار میشوند. با در نظر گرفتن یک ضخامت تقریبی، مقدار عبور را محاسبه کرده و نمودار آنرا رسم میکنیم. دو منحنی تراگسیل تجربی و تئوری بدست آمده را با استفاده از مدل کوشی برازش کرده و با در نظر گرفتن حداقل خطا، مقدار دقیق ضخامت و سایر ثوابت اپتیکی در هر طول موج خاصی بدست میآیند. با کمک اعمال قیدهای زیر بر روی دادههای عبوری که در معادله (۲–۵) جایگزین میشوند، مقادیر مربوط به ضخامت فیلمها، ضریب شکست و ضریب خاموشی فیلمها محاسبه میشوند. این قیدها عبارتند از:

الف) برای تمام مقادیر طول موج (λ) همواره ضریب شکست مقداری بزرگتر یا مساوی با یک (n(λ)≥۱) و ضریب خاموشی مقداری بزرگتر یا مساوی صفر (k(λ) ≥۰) دارد.

 $[\]frac{1}{2}n(\lambda)$

^{&#}x27; k(λ)

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^{\mathsf{T}}} \tag{Y-T}$$

$$A = \mathsf{NF}n_s(n^{\mathsf{T}} + k^{\mathsf{T}}) \tag{A-T}$$

$$B = [(n+1)^{r} + k^{r}][(n+1)(n+n_{s}^{r}) + k^{r}]$$
(9-7)

$$C = [(n^{\mathsf{Y}} - \mathsf{1} + k^{\mathsf{Y}})(n^{\mathsf{Y}} - n_{s}^{\mathsf{Y}} + k^{\mathsf{Y}}) - \mathsf{Y}k^{\mathsf{Y}}(n_{s}^{\mathsf{Y}} + \mathsf{1})]\mathsf{Y}\cos\varphi$$

$$-k[\mathsf{Y}(n^{\mathsf{Y}} - n_{s}^{\mathsf{Y}} + k^{\mathsf{Y}}) + (n_{s}^{\mathsf{Y}} + \mathsf{1})(n^{\mathsf{Y}} - \mathsf{1} + k^{\mathsf{Y}})]\mathsf{Y}\sin\varphi$$

$$(\mathsf{1} \cdot -\mathsf{Y})$$

$$D = [(n-1)^{r} + k^{r}][(n-1)(n-n_{s}^{r}) + k^{r}]$$
(1)-r)

$$\varphi = \frac{\epsilon \pi n d}{\lambda} \tag{17-7}$$

 $x = \exp(-\alpha d) \tag{17-7}$

$$\alpha = \frac{\epsilon \pi k}{\lambda} \tag{11-1}$$

که در این مجموعه معادلات، n ضریب شکست فیلم، k ضریب خاموشی آن، d ضخامت فیلم و n_s هم قسمت حقیقی ضریب شکست زیرلایه میباشد. لذا مشاهده می شود که با اعمال قیود مذکور به رابطه (۲–۵) که بر روی دادههای طیف تراگسیل صدق می کند، قادر به مشخصه یابی نوری فیلمهای نازک استنات کادمیم هستیم. در این زمینه همانطور که اشاره شد، نرمافزاری با نام پوما وجود دارد که ساختار آن برای مشخصه یابی فیلمها دقیقاً بر همین پایه استوار است. این نرمافزار کاری از ایوان چامبلیرون و همکاران میباشد [۳۰].

الف) نرمافزار Puma

به منظور آشنایی با نرمافزار Puma ابتدا در مورد اطلاعات ورودی آن توضیح میدهیم. برای اجرای این نرمافزار، اطلاعات عبور به دست آمده از دستگاه اسپکتروفوتومتر را تبدیل به اعدادی بین • و ۱ کرده و در یک فایل text وارد میکنیم، این فایل متنی باید با پسوند dat.txt- ذخیره شود. در فایل متنی دوم باید اطلاعات زیر را وارد کنیم [۳۱]:

puma FNAME NLAYERS SUBSTRATE DATATYPE NOBS LAMBDAmin LAMBDAmax THICKNESSmin THICKNESSmax THICKNESSstep INFLEmin INFLEmax INFLEstep maxIT QUAD INIT N•ni N•fin N•step NFini NFfin NFstep K•ini K•fin K•step

FNAME: نام فایل متنی حاوی دادههای دستگاه اسپکتروفوتومتر (طیف عبور نمونه) است که باید با یسوند dat.txt- ذخیره شود.

NLAYERS: تعداد لایه های موجود برای نمونه مورد بررسی است. ابتدا یک لایه هوا، سپس زیرلایه، بعد لایه نازک رشد داده شده و دوباره لایه هوا، در مجموع چهار لایه داریم و عددی که در این قسمت وارد کردهایم، ۴ است.

SUBSTRATE: شمارهای است که نوع زیرلایه را توصیف میکند. ۱۰ برای زیرلایه شیشهای Corning ۷۰۵۹. مربوط به زیرلایه بلوری سیلیکون، ۳۰ برای زیرلایه بلوری کوارتز،۴۰ برای اسلایدهای شیشهای و ۵۰ مربوط به زیرلایههای بروسیلیکات.

DATATYPE: مشخص کننده نوع دادههاست. T برای عبور، R برای انعکاس و B برای هردو.

NOBS: تعداد نقاطی است که در فرآیند بهینهسازی استفاده می شود. در واقع این تعداد نقاط در محدوده طول موجیای که بعداً تعریف می کنیم، از بین کل نقاط انتخاب می شود و توصیه می شود که عدد ۱۰۰ را انتخاب کنیم.

LAMBDAmin: حد پایین بازه طول موجی است که در این بازه، ثابتهای اپتیکی تقریب زده خواهند شد. این پارامتر باید بزرگتر یا مساوی کوچکترین طول موجی باشد که در فایل متنی اولیه مربوط به دادههای عبور وارد شده است.

LAMBDAmax: حد بالای بازه طول موجی است که در این بازه، ثابتهای اپتیکی تقریب زده خواهند شد. این پارامتر باید کوچکتر یا مساوی بزرگترین طول موجی باشد که در فایل متنی اولیه مربوط به دادههای عبور وارد شده است. توجه کنید که LAMBDAmin =< LAMBDAmin الزامی است.

THICKNESSmin: حد پایین بازهای است که ما برای ضخامت لایه حدس میزنیم. THICKNESSmax: حد بالای بازهای است که ما برای ضخامت لایه حدس میزنیم. توجه کنید که THICKNESSmax ≥ THICKNESSmin ضروری است.

THICKNESSstep: عددی برای تعیین گام در بازه ضخامت است به منظور به دست آوردن ضخامت نمونه، در هر گام داریم:

THICKNESS = THICKNESSmin + w * THICKNESSstep, w = •, ۱, ۲, ... INFLEmin ضریب میرایی ($k(\lambda)$) با Puma ضریب در تقریب Puma ضریب میرایی ($k(\lambda)$) با INFLEmin: حد پایین نقطه عطف ضریب میرایی است. در تقریب ILAMBDAmin,INFLEPOINT] مقعر و در بازه تابعی تقریب زده می شود که در بازه [INFLEPOINT,LAMBDAmax] مقعر و کران پایین آن ندارید، از INFLEmin=LAMBDAmin استفاده کنید. INFLEmax ≥ INFLEmin : حد بالای نقطه عطف ضریب میرایی است. INFLEmax ≥ INFLEmin ضروری است. اگر هیچ اطلاعی در مورد این بازه و کران بالای آن ندارید، از INFLEmax=LAMBDAmax استفاده کنید.

INFLEstep: گام تعیین شده توسط شما برای بازه نقطه عطف ضریب میرایی است. در این بازه تمام مقادیر با رابطه زیر داده می شوند:

INFLEPOINT = INFLEmin + w * INFLEstep, $w = \cdot, 1, 7, ...$

INFLEPOINT بیشترین تعداد تکرار برای حل بهینه است. برای هر ترکیب ضخامت و MAXIT MAXIT یک مسئله بهینه سازی غیرخطی حل می شود تا ثابتهای اپتیکی $n(\lambda)$ و $n(\lambda)$ تقریب زده شوند. توصیه می شود که برای اجرای اول برنامه عدد ۳۰۰۰، برای اجرای دوم عدد ۵۰۰۰ و برای اجرای سوم عدد ۵۰۰۰۰ را انتخاب کنید.

QUAD: میزان خطای ثوابت اپتیکی به دست آمده است. در اجرای اول برنامه از ۱۰۰+ ا استفاده می شود. خطای به دست آمده برای هربار اجرای برنامه را به عنوان خطای اولیه برای اجرای بعدی برنامه استفاده می کنیم. اگر در اجرای بعدی برنامه، خطای کمتری به دست نیاید، ضخامت صفر گزارش می شود.

INIT: یک عدد صحیح برای انتخاب کردن بین اجرای تخمین اولیه (در اجرای اول ۰) و یا استفاده از تقریب قبلی به عنوان حدس اولیه (در اجرای دوم ۹) است. در اجرای دوم شما به جای تمام پارامترهای Notini Nofin, Nostep, NFini, NFfin, NFstep, Koini, Kofin عدد را ۹ قرار میدهید.

N·ini, N·fin, N·step, NFini, NFfin, NFstep: محدودهها و گامهای پیشنهادی ما برای ضرایب شکست و خاموشی است.

به عنوان مثال برای اولین اجرای برنامه پارامترهای ورودی عبارتند از:

با توجه به ضخامت به دست آمده از اولین اجرای برنامه یعنی ۱۰۰ نانومتر، پارامترهای اجرای دوم به صورت زیر استفاده می شوند:

puma sigl $\cdot \cdot q$ Vt f $1 \cdot T$ $1 \cdot \cdot \cdot \Delta f \cdot 1 \Delta T \cdot \Delta \cdot \cdot 1 \Delta f \cdot \Delta f \cdot 1 \cdot \cdot \Delta \cdot \cdot \cdot$ $f/f \tau q f f \Delta e^{-\cdot T} q$

و سپس ضخامت به دست آمده در اجرای دوم ۹۷ نانومتر می شود و در اجرای سوم دادههای ورودی عبارتند از:

puma sigl $\cdot \cdot 9$ Yt $f \cdot T \cdot T \cdot \delta f \cdot \delta f \cdot 9$ Y 9 Y $1 \cdot \delta f \cdot \delta f \cdot 1 \cdot \cdot \delta \cdot \cdot \cdot \cdot$ Y/S δ S $1 \cdot \delta T e^{-\cdot f} \cdot 9$

و به این ترتیب این نرمافزار، ضخامت لایه و اعداد محاسبه شده برای ضرایب شکست و خاموشی در هر طول موج را به عنوان خروجی ارائه خواهد کرد.

ب) گاف نواری

در فیزیک حالت جامد، گاف نواری اپتیکی ^۱ محدودهای از انرژی ماده است که در آن محدوده، تراز انرژی الکترونی وجود ندارد. در نمودار ساختار نواری ماده، به فاصله انرژیی که (برحسب الکترون ولت) بین بالاترین نقطه نوار ظرفیت و پایین ترین نقطه نوار رسانش وجود دارد، گاف نواری گفته میشود. این پدیده در مواد عایق و نیمه رسانا دیده میشود. گاف نواری اپتیکی، در واقع میزان انرژی لازم برای آزاد شدن الکترونهای نوار ظرفیت و تبدیل آن از یک الکترون مقید به یک حامل بار آزاد و متحرک در ماده است. در مواد رسانا این دو نوار انرژی همپوشانی کرده و هیچ فاصله انرژیی بین آنها وجود ندارد [۳۲]. برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه، میتوان از ضخامت و اعداد

^{&#}x27; Optical bandgap

عبور اپتیکی استفاده کرد. برای مشخص کردن میزان جذب ماده از قانون بیر- لمبرت ^۱ استفاده می-شود. این قانون به طور ساده بیان میکند که بین میزان نور عبوری از یک ماده با حاصلضرب ضریب جذب آن (α) و فاصلهای که نور در آن ماده طی میکند (ℓ) یک وابستگی لگاریتمی به صورت زیر وجود دارد [۳۳].

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \ell} \tag{12-T}$$

که در این رابطه I میزان نور فرودی و I_0 میزان نور عبوری از ماده است.

$$\alpha = \frac{1}{\ell} Ln(\frac{1}{T}) \tag{19-T}$$

با استفاده از میزان عبور نمونه در طول موجهای مختلف و داشتن ضخامت، ضریب جذب در هر طول موج به دست آمده و با استفاده از این ضریب، گاف نواری اپتیکی مستقیم و غیرمستقیم به دست

می اید. ضریب جذب
$$\alpha$$
 و انرژی فوتون فرودی به صورت رابطه زیر با یکدیگر ارتباط دارند [۳۴]:
 $(\alpha hv)^{1/n} = A(hv - E_g)$

Beer-Lambert



شکل (۲-۱۰): گاف نواری مستقیم برای لایه نازک اکسید کادمیم با درصدهای مختلف آلایش تیتانیم [۳۴].

ج) دستگاه چهار پایانهای

مقاومت نمونه، پارامتری مهم برای بررسی خواص الکتریکی یک نمونه است، زیرا این پارامتر می-تواند به غلظت ناخالصیها در ماده ارتباط داده شود و نیز تأثیر مستقیمی بر نحوه ساخت نمونه داشته باشد. یک روش ساده و غیرمخرب برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی لایههای نازک استفاده از دستگاه چهارپایانه ای است که به صورت طرحوار در شکل (۲–۱۱) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده میشود، چهار پروب^۲ (چهار سوزن نوک تیز، مثلاً از جنس تنگستن برای داشتن سختی کافی) در یک ردیف قرار گرفته اند. این چهار سوزن بسیار نوک تیز در تماس با سطح نمونه قرار می گیرند. در حالیکه جریان مشخصی از دو سوزن خارجی عبور می کند، دو اتصال داخلی نیز برای اندازه گیری ولتاژ به کار می رود. دستگاه چهارپایانه ای مقاومت ورقه ای R را می دهد و با ضرب این عدد در ضخامت نمونه، ۲، می توانیم مقاومت ویژه نمونه، م را به دست آوریم [۳۵]. $\rho = R_s t$

' Probe



شکل (۲–۱۱): یک طرح شماتیک از دستگاه چهارپایانهای.

شکل (۲-۱۲) تصویری از دستگاه چهارپایانهای، محصول شرکت Jandel مدل RMT-AR که برای اندازه گیری مقاموت نمونهها استفاده شد را نشان میدهد.



شکل (۲–۱۲): تصویری از دستگاه چهارپایانه ای، مدل RM۳-AR محصول شرکتJandel موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

همانطور که در شکل (۲–۱۳) نشان داده شده است پروب، خود دارای مقاومت R_p است، همچنین در فصل مشترک بین نوک پروب و ماده، مقاومت اتصال پروب R_{cp} وجود دارد، و زمانی که جریان از نوک تیز پروب به درون ماده جریان مییابد و در آن پخش میشود، باید یک مقاومت انتشار R_{sp} در نظر بگیریم، و سرانجام ماده نیز، خود دارای مقاومت صفحهای R_s است.

مدار هم ارز اندازه گیری مقاومت صفحهای در شکل (۲–۱۳) نشان داده شده است. دو پروب جریان را حمل می کنند و دو پروب دیگر وظیفه اندازه گیری ولتاژ را بر عهده دارند. هر پروب دارای مقاومت-های R_p، R_p، و R_{sp} مربوط به خود است. مقاومت مربوط به پروبهای ولتاژ می تواند نادیده گرفته شود زیرا ولتاژ با یک ولتمتر دارای مقاومت بالا اندازه گیری می شود و جریان بسیار کوچکی را از منبع تغذیه می کشد. بنابراین افت ولتاژ بسیار کم است. ولتاژ قرائت شده از روی ولتمتر تقریباً همان افت ولتاژ به دلیل مقاومت صفحه ای است.



شکل (۲-۱۳): اندازه گیری مقاومت صفحهای با دستگاه چهار پایانهای.

با استفاده از این روش، مقاومت صفحهای یا ورقهای به صورت $R_s = F \frac{V}{I}$ بدست میآید. با ضرب این مقدار در ضخامت نمونه، میتوان مقاومت ویژه نمونه را بدست آورد. در رابطه ذکر شده، V ولتاژ اندازه گیری شده توسط ولتمتر، I جریان عبوری از دو پروب بیرونی و F فاکتور تصحیح است. با استفاده از این روش میتوان مقاومت صفحهای را با دقت بیشتری اندازه گیری کرد [۳۶].

د) ضریب بهینگی

همانطور که قبلاً اشاره شد، اکسیدهای رسانای شفاف، دارای دو خصوصیت شفافیت اپتیکی و رسانایی الکتریکی به طور همزمان میباشند. برای استفاده بهتر از این اکسیدها، باید این دو خصوصیت به طور همزمان بهینه شود. البته بسته به نوع کاربرد، میتوان فقط به بهینه سازی اپتیکی و یا الکتریکی آنها پرداخت. برای بهینه سازی همزمان این دو خصوصیت میتوان از رابطه زیر که توسط جی. هاک^۱ معرفی شده است، استفاده کرد:

$$\varphi_{TC} = \frac{T'}{R_S} \tag{19-T}$$

که در آن ^{۱۰} میزان عبور لایه تازک در طول موج ۵۵۰ نانومتر و R_S مقاموت صفحه ای لایه نازک میباشد. هرچه این پارامتر (φ_{TC}) بزرگتر باشد، نشانگر بهینه بودن همزمان خواص اپتیکی و الکتریکی لایه مورد نظر است[۳۷].

^{&#}x27; G. Haacke



معرفي لايه نازك استنات كادميم و آشنایی با روش تجزیه گرمایی افشانهای و مراحل آزمایشگاهی

مقدمه

در این فصل ابتدا به معرفی لایههای نازک استنات کادمیم و بعضی ازخواص فیزیکی آنها می پردازیم. در ادامه مروری بر بعضی از کارهای انجام شده در این زمینه داریم و سپس روش تجزیه گرمایی افشانهای را به عنوان روش به کار گرفته شده برای رشد این لایه شرح می دهیم.

1-۳) معرفی لایه نازک استنات کادمیم

استنات کادمیم با فرمول شیمیایی Cd_rSnO_۴ برای اولین بار در سال ۱۹۵۹ میلادی، توسط اسمیت^۲ با رنگ زرد روشن و ساختار اورتورومبیک^۳، با کیفیت اپتیکی و الکتریکی مناسب تهیه شد [۳۸].

لایههای نازک استنات کادمیم، ترکیبی از مشخصه ها و خصوصیات اکسید قلع (SnO_r) و اکسید کادمیم (CdO) را دارا میباشد. این دو ماده دارای تحرک الکترونی و رسانش الکتریکی بالا و جذب اپتیکی کم در ناحیه مرئی هستند. وجود این خصوصیات، این دو ماده را برای زمینههای وسیعی از کاربردها، مناسب میسازد [۳۹]. چون ماده مورد مطالعه در این کار، یعنی استنات کادمیم، ترکیبی از دو ماده ذکر شده میباشد، در مورد هرکدام از آنها به اختصار توضیحاتی ارائه می گردد:

به نظر می رسد در بین اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)،اکسید قلع به لحاظ خواص فیزیکی، ماده مناسبی باشد. این ماده به دلیل ثبات و ماندگاریای که نسبت به شرایط جوی دارد، از لحاظ شیمیایی خنثی و از لحاظ مکانیکی سخت بوده و در دمای بالا پایدار است. اکسید قلع با ساختار تتراگونال[†](چهارگوشی) به طور طبیعی یک نیمه رسانای نوع n می باشد که گاف نواری ان در حدود eV گزارش شده است. دو ساختار ساده و مرکز حجمی این ماده در شکل (۳–۱) نشان داده شده

[°] Orthorhombic

Cadmium Stannate

A.j.Smith

[•] Tetragonal
است [۳۹ و ۴۰].



شکل (۳-۱) : سمت راست : چهارگوشی ساده و سمت چپ : چهارگوشی مرکز پر.

اکسید کادمیم هم یک نیمه رسانای نوع n با گاف نواری ۲/۲۸ eV است که از گاف نواری اکسید قلع و اکسید ایندیم آلاییده با قلع، (ITO) کوچکتر است. اکسید کادمیم دارای تحرک پذیری الکترونی بالایی، در حدود ۵ تا ۱۰ برابر TCO های موجود است. دارای ساختار مکعبی است و بدون افزودن آلاینده، می تواند یک نیمه رسانای قوی نوع n باشد. غلظت حامل ها در این ماده، نسبت به دما بسیار حساس است. در دمای لایه نشانی c^{*}۰۰، غلظت حاملهای آن به ^۳ m^{*}۱۰×۱۰/۱ میرسد. وقتی دما افزایش مییابد، غلظت حاملها کاهش می یابد ولی تحرک پذیری الکترون از ۱ به ¹⁻c^{*} cm^{*} می رسد. وقتی میرسد. در ناحیه مرئی، اکسید کادمیم نسبت به اکسید قلع، عبور کمتری نشان میدهد. رنگ لایه نازک اکسید کادمیم زرد روشن است. به هر حال جرم موثر کوچک اکسید کادمیم یک جابجایی بزرگ برشتین – ماس تولید می کند و با افزایش غلظت حاملها، گاف نواری اکسید کادمیم از ۷۲ ۳۰

استنات کادمیم به عنوان یک اکسید رسانای ترکیبی برجسته و مهم با محدوده وسیعی از رسانایی شناخته شده است. به دلیل گاف نواری بزرگ و تحرک پذیری بالای حاملهای آن، با افزایش رسانایی این ماده، شفافیت آن در محدوده نور مرئی افزایش مییابد. به دلیل اینکه لایههای استنات کادمیم سخت و پایدار بوده و چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه دارند، میتوانند کاربردهای بالقوهای در ساخت الکترودهای شفاف داشته باشند. این لایهها همچنین به دلیل داشتن گاف نواری بزرگ و جرم مؤثر کوچک حاملها، میتوانند در ساخت قطعات نیمه رسانا، به کار روند [۴۱]. همچنین این لایهها کاربردهای وسیعی در سلولهای فوتوگالوانیک، نمایشگرهای کریستال مایع، آینههای گرم و سلولهای خورشیدی دارند [۴۲]. استنات کادمیم دارای دو ساختار CdsnO_r و CdSnO_r است [۳۹].

استنات کادمیم به فرم CdSnO_r دارای ساختار اورتورومبیک یا رومبوهدرال^۱ است. نمایی از این ساختار در شکل (۳–۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲): نمایی از ساختار رومبوهدرال.

استنات کادمیم به فرم ۲۰۵۰ Cd_۲SnO میتواند دارای دو ساختار اورتورومبیک و اسپینل مکعبی^۲ باشد. ساختار اورتورومبیک خود دارای چهار شکل اورتورومبیک ساده^۳، اورتورومبیک مرکز حجمی^۴، اورتورومبیک مرکز پایه^۵ و اورتورومبیک مرکز سطحی^۶ است.

لایه نازک استنات کادمیم با ساختار اسپینل، در یک سیستم کریستالی مکعبیِ هم اندازه^۷ با فرمول $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ بلوری می شود، ، به طوری که آنیونها در یک ساختار تنگ پکیده مکعبی^۸ قرار می گیرند و کاتیون های A و B هم می توانند دو ظرفیتی، سه ظرفیتی و یا چهار ظرفیتی باشند. این کاتیونها می توانند شامل منیزیم، روی، آهن، منگنز، آلومینیوم، کروم، تیتانیوم و سیلیکون باشند. A و

' Body-centered orthorhombic

Rhombohedral

Cubic spinel

^{*} Simple orthorhombic

[°] Base-centered orthorhombic

¹ Face-centered orthorhombic

^v Isometric

[^] Cubic closepacked

B می توانند فلزات یکسان با بارهای متفاوت، مانند،FerO باشند [۴۳]. ساختار اسپینل در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شكل (۳-۳) : چهار مدل ساختار اورتورومبيك ، (الف) ساده، (ب) مركز حجمي، (ج) مركز پايه و (د) مركز سطحي.

لایه نازک استنات کادمیم با ساختار اسپین ، یکی از ساختارهای نوید بخش اکسیدهای رسانای شفاف، به دلیل تحرک پذیری بالای حاملها و جذب پایین در ناحیه مرئی است. Cd_rSnO_۴ یک نیمه رسانای شامل نقایص شبکهای و از نوع n است که مکانهای خالی اکسیژن، ترازهای بخشنده الکترون را در این ماده ایجاد میکنند [۳۸].



شکل (۳–۴) : ساختار اسپینل. در شکل پایین هر مکعب A با ۶ مکعب B همسایه است [۴۳,۴۴].

۲-۱-۳) روشهای رشد استنات کادمیم و کارهای انجام شده در این زمینه:

استنات کادمیم تاکنون به روشهای مختلفی رشد داده شده است به عنوان مثال: کندوپاش RF ^۱، کندوپاشRF با کمک میدان مغناطیسی^۲، سل-ژل غوطه وری، تجزیه گرمایی افشانهای، کندوپاش واکنش پذیرRF ^۳ و روشهای دیگر.

همانطور که قبلاً گفتیم استنات کادمیم برای اولین بار در سال ۱۹۵۹ میلادی توسط اسمیت^۲ و CdSnO و CdSnO و CdSnO و CdSnO و Cdo Cdv و Cd₇SnO و Cd₇SnO و Cd₇SnO میباشد. فاز CdSnO با ساختارپروسکایت^۵ و فاز Cd₇SnO که قبل از آن گزارش نشده برد، با ساختار اورتورومبیک و رنگ زرد روشن گزارش شد. ثابتهای شبه گزارش شده برای این فاز جدید به صورت زیر است [۴۵].

 $a = \gamma \cdot / \cdot \gamma A^{\circ}$ $b = \Delta / \Delta \Delta A^{\circ}$ $c = \tau / \cdot \gamma A^{\circ}$

نوزیک^۲ در سال ۱۹۷۲ میلادی، پودر کریستالیزه و لایه نازکِ آمورف استنات کادمیم را با محدوده محدوده وسیعی از رسانایی تهیه کرد (¹ cm ⁽¹) Ω ۳۳۰ – (۱۰٬۰۰). نوزیک استنات کادمیم را یک نیمه رسانای ناکامل نوع n یافت که مکانهای خالی اکسیژن، به وجود آورنده ترازهای بخشنده الکترون و دلیل رسانش این ماده بودند. او گزارش کرد که یک شیفت بزرگ برشتین در طیف عبوری و انعکاسی ناحیه مرئی مشاهده شده است که نشاندهنده جرم مؤثر کوچک حاملهای آزاد این ماده است. نوزیک گاف نواری این ماده را ۷۶ ۲/۰۶ تحرک پذیری و جرم موثر حاملهای را به ترتیب است. نوزیک گاف نواری این ماده را ۲۰۶ ۲/۰۶ تحرک پذیری و جرم موثر حاملها را به ترتیب اکسید قلع و اکسید کادمیم و گرم کردن آنها در دمای 2° ۰۰۰ برای ۳ تا ۶ ساعت تولید شد و فیلمهای آمورف به روش کندوپاش از یک هدف استنات کادمیم (Cd₇SnO₄) بسبلوری روی یک

Rf sputtering

CRF magnetron Spattering

Radio frequency reactive sputtering

⁶ A.j.Smith

[°] Perovskite

[`]A.j.Nozik

زیرلایه کوارتز لایه نشانی شدند. گاز مورد استفاده در این فرآیند، گاز آرگون خالص و یا ترکیبی از آرگون و اکسیژن بود. در پودر کریستالیزه استنات کادمیم، افزایش رسانایی از ¹ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^$

گروه هندی شارما و همکاران^۱، در سال ۱۹۷۷ میلادی استنات کادمیم، را به روش انباشت افشانه ی شیمیایی^۲ تهیه و مشخصه یابی کردند. مواد اولیه مورد استفاده توسط آنها، کلرید کادمیم و کلرید قلع بود. دستگاه مورد استفاده آنها مجهز به دو نازل افشانه بود و آهنگ شار محلول کلرید قلع بود. دستگاه مورد استفاده آنها مجهز به دو نازل افشانه بود و آهنگ شار محلول کلرید قلع بود. دستگاه مورد استفاده آنها مجهز به دو نازل افشانه بود و آهنگ شار محلول کلرید قلع بود. دستگاه مورد استفاده مورد استفاده توسط آنها، کلرید کادمیم و کلرید قلع بود. دستگاه مورد استفاده آنها مجهز به دو نازل افشانه بود و آهنگ شار محلول محلول ۳۰ ml/min گزارش کردند که نمونه ها تحت خلا Torr ^{۵–} ۱۰، در دمای 2° ۰۰، بازپخت شدند. آنها گزارش کردند که نمونه ها دارای رنگهای تداخلی^۳ بوده و عبور خوبی در ناحیه مرئی داشته اند. ضخامت نمونه ها در محدوده چند دهم میکرومتر تا ۱ میکرومتر بوده است و گاف نواری مستقیم ۲۷ ۲/۲ و غیر مستقیم ۲۷ ۲/۲ را برای این ماده بدست آوردند. ضریب جذب بدست آمده در حدود ^{۱–} ۱۰^۹ مار بود [۴۱].

^{&#}x27; Sharma

^v chemical spray deposition

[&]quot; interference colors

تحقیقی که توسط گروه ولموس و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۴ میلادی با استفاده از روش کند و پاش مغناطیسی انجام گرفت، شامل رشد لایه های نازک CTO و TOD و بررسی ویژگیهای الکتریکی، اپتیکی، ساختاری و شیمیایی این لایهها بود. لایههای نازک بسبلوری CTO و TOD با قلههای واضح (۲۲۰) و (۲۲۲) و (۴۰۰) در طیف XRD آنها با افزایش دمای لایه نشانی به دست آمدند. پارامتر شبکه برای نمونههای CTO و CTO، ۸۹۴۸ و ۲۰۲۶ نانومتر محاسبه شده است. این فیلم ها دارای مقاومتی از مرتبه ۵۵۳ ^{۴-}۱۰، تحرک پذیری حامل های ۳۰ cm⁷/Vs و غلظت حامل های از مرتبه ۲۰^{۳۳} ۲۰^{۳۰} بودهاند.

طبق گزارش این گروه، بیشتر از ۸۵٪ نور فرودی در محدوده ۸۵۰ تا ۱۵۵۰ نانومتر و بیشتر از ۵۰٪ نور فرودی در طول موج ۳۶۵ نانومتر از این لایه ها عبور کرده است. در این مقاله گزارش شده است که گروه میتا و همکاران^۲ دریافتند که در ضخامتهای کمتر از ۳m ۲۰۰، با افزایش ضخامت فیلم، مقاومت کاهش مییابد، اما در ضخامتهای بیشتر از mm ۲۰۰، مقاومت ثابت میماند.

این لایههای نازک که روی اسلایدهای شیشهای رشد یافتهاند، با افزایش دمای لایه نشانی از حالت آمورف یا ریز بلور^۳ به حالت بسبلوری^۴ تغییر پیدا کردند. اندازه دانه گزارش شده از تصاویر SEM حدود ۱۰۰ تا۱۵۰ نانومتر است [۴۶].

مامازا و همکاران^۵ در سال ۲۰۰۲ میلادی، لایههای نازک استنات کادمیم را بر روی زیر لایههای شیشه ای به روش کندوپاش مغناطیسی با استفاده از هدف اکسید کادمیم و اکسید قلع در محیط گاز آرگون رشد دادند. این لایههای نازک در دمای اتاق لایه نشانی شده و سپس در حضور گاز هیدروژن، در معرض عملیات حرارتی قرار گرفتند. لایه ها در ابتدا آمورف بوده و بعد از بازپخت در دمای بالا، در مدت زمان ۲۰ دقیقه، به حالت بسبلوری در آمدند. با این روش لایههای نازک استنات کادمیم با مقاوم با

⁾ Wohlmuth

[°] Miata

^r Micro crystal

⁶ Polycrystalline

[°] Robert Mamazza

۰۹۰ ^۲ ۲/۰۷ × ۲/۰۷ تهیه شده اند. میانگین گذار اپتیکی این فیلم ها در ناحیه مرئی بیشتر از ۹۰٪ گزارش شده است. گاف نواری اپتیکی ۳/۱۸ eV بوده و به عملیات لایه نشانی و بازپخت وابسته است.

اندازه دانه بدست آمده با استفاده از طیفهای XRD، ۸۷ نانومتر برای دمای بازپخت ۵°۵۵۰ و ۷۳ نانومتر برای دمای بازپخت ۵°۶۰۰ است. در دمای ۵°۷۰۰ ، اندازه دانه برای همه جهات، شروع به کاهش می کند و این پدیده ممکن است به دلیل تجزیه شدن ماده باشد، زیرا که در این دما، فاز SnO_۲ تشکیل می شود [۴۴].

گروه ژاپنی تاهار و همکاران ، در سال ۲۰۰۱ به تهیه لایه نازک استنات کادمیم به روش سل-ژل غوطه وری پرداختند. آنها این لایه را بر روی زیرلایههای شیشهای، با استفاده از استات کادمیم وایزو پروپوکساید قلع آماده ساختند. این لایهها در ناحیه نور مرئی ۹۰٪ عبور داشتند و اطلاعات به دست آمده از پراش پرتو X نشان داد که لایه ها بعد از باز پخت دارای ساختار اسپینل مکعبی هستند و این ساختار فقط وقتی بوجود می آمد که محلول مورد استفاده دارای نسبت کادمیم به قلع ۲/۵ به ۱ باشد. لایهها در دمای ۴۰۰ الی ۵۰۰ درجه سانتیگراد خشک سازی شدند. طبق گزارش این گروه، نسبت کادمیم به قلع ، دمای خشک سازی و عملیات بازپخت برای تشکیل فاز ساختاری بسیار مهم بوده و برای به دست آوردن خواص اپتیکی و الکتریکی بهینه بسیار مهم میباشد. مقاومت در حدود $\Omega \mathrm{cm}^{-1}$ ۱۰ × ۳/۳ بعد از عملیات بازپخت به دست می آید. نمونهها در محدوده دمایی ۶۸۰–۴۰۰ درجه سانتیگراد خشک سازی شده و تعدادی از نمونهها در دمای °۶۸۰ برای ۳۰ دقیقه در اتمسفر نیتروژن ۱۰۰ ml/min بازیخت شدند و دماهای بالاتر به دلیل محدودیت زیر لایه آزمایش نشده است. در حین تشکیل لایه ، امکان تشکیل فازهای ثانوی مانند اکسید کادمیم ، اکسید قلع و CdSnO_r وجود دارد. استفاده از اکسیژن خالص در حین خشک سازی، شکل گرفتن اکسید و در نتیجه بلوری شدن را افزایش می دهد. گاف نواری غیر مستقیم بدست آمده قبل و بعد از عملیات بازپخت به ترتیب ۲/۴۶ و

^{&#}x27; Radhouane Bel Hadj Tahar

۲/۷۸ الکترون ولت و گاف نواری مستقیم قبل از بازپخت ۳/۰۶ الکترون ولت و بعد از عملیات بازپخت ۲/۷۸ الکترون ولت و بعد از عملیات بازپخت ۲/۷۸ ابوده. ۳/۴۸ گزارش شده است که علت افزایش گاف نواری به اثر برشتین-ماس نسبت داده شده است [۴۷].

کار دیگری که در راستای تهیه فیلمهای نازک استنات کادمیم انجام شده، توسط گروه قطری النیمی^۱ در سال ۲۰۰۷ بوده است. در این کار لایههای نازک استنات کادمیم به روش اسپری پایرولیز تهیه شدهاند. مواد مورد استفاده این گروه، کلرید کادمیم پنج آبه و کلرید قلع سه آبه بوده است. محلول روی زیرلایههای شیشه ای در دمای ۲۰۰ اسپری شدند. مطالعات ساختاری نشان داد که لایههای نازک تهیه شده، آمورف بوده و بعد از بازپخت هم هیچ تغییری در ساختار آنها بوجود نیامده است. ضخامت این لایهها در محدوده و بعد از بازپخت هم هیچ تغییری در ساختار آنها بوجود نیامده محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰ درجه کلوین به مدت ۹۰ دقیقه انجام شده است. بر اساس گزارش این گروه با افزایش ضخامت لایهها از ۲۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر، اندازه گاف نواری مستقیم لایهها کاهش یافته است. پس از عملیات گرمایی هم گاف نواری افزایش داشته است. اندازه گاف نواری گزارش شده در این مقاله در محدوده ۲/۱ تا ۴/۲۹ الکترون ولت است. محاسبات در مورد ضریب خاموشی نشان داده است که با افزایش ضخامت، این ضریب کاهش و با افزایش دمای بازیخت، افزایش مییابد [۴۸].

با توجه به این گزارشات، به طور کلی میتوان گفت که استنات کادمیم دارای محدوده وسیعی از لحاظ رسانایی است و ازلحاظ اپتیکی میتواند شفافیت بسیار خوبی در محدوده نورمرئی از خود نشان دهد. همچنین ازلحاظ ساختاری در اکثر موارد پس از عملیات بازپخت در دماهای نسبتاً بالا کیفیت قابل قبولی خواهد داشت بنابراین برای انتخاب زیرلایه بایستی دقت کرد که تحت عملیات بازپخت تحمل دماهای بالا را داشته باشد. گاف نواری مستقیم گزارش شده برای این ماده در محدوده آرای ۴/۳ الکترون ولت بوده و وابسته به روش رشد و عملیات گرمایی است. همچنین گاف نواری غیرمستقیم در محدوده ۲/۲ تا ۲/۷۸ الکترن ولت گزارش شده است.

^{&#}x27; S.M.Alnaimi

۲–۳) آشنایی با روش تجزیه گرمایی افشانهای و شرح مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه نازک استنات کادمیم

انباشت به روش تجزیه گرمایی افشانهای یکی از روشهای مرسوم برای رشد لایه نازک است که در طبقه بندی روشهای رشد، در گروه روشهای لایه نشانی شیمیایی قرار میگیرد. ما در این فصل به معرفی و بررسی این روش پرداخته و سپس مراحل آزمایشگاهی لازم برای رشد لایه نازک استنات کادمیم را شرح خواهیم داد.

در بین تکنیکهای مختلف لایه نشانی، استفاده از روش تجزیه گرمایی افشانهای، مزایایی چون هزینه نسبتاً پایین رشد لایههای نازک، امکان انباشت لایههای نازک در سطح نسبتاً وسیع، کنترل ساده پارامترهای لایهنشانی، اجرای عملیات لایهنشانی با سرعت رشد بالا و همچنین انجام عملیات لایهنشانی در دمای اتاق و فشار اتمسفر را داراست. از این روش میتوان برای رشد لایههای نازک ذاتی و آلایش یافته با عناصر دلخواه استفاده کرد [۴۰ و ۴۲ و ۴۹].

با توجه به این ویژگیها، از این روش برای رشد لایههای نازک استنات کادمیم مطالعه شده در این کار استفاده کردهایم.

۳-۲-۱) آشنایی با روش تجزیه گرمایی افشانهای

به منظور رشد لایههای نازک استنات کادمیم از روش تجزیه گرمایی افشانهای، در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده کردیم. شکل (۳–۵) دستگاه مورد استفاده برای رشد لایههای نازک استنات کادمیم را نشان میدهد. این دستگاه شرکت «فنآوری توسعه صنعت روز» بوده و نام تجاری آن Spray Coatong System مدل (۶. ۲. ۵) میباشد.



شکل (۳–۵): دستگاه لایه نشانی تجزیه گرمایی افشانهای مدل (S. C. S-^٦) مستقر در آزمایشگاه رشد بلور دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

برای آشنایی با این روش و اطلاع از نحوه عملکرد دستگاه، ابتدا قسمتهای مختلف دستگاه شرح داده می شود:

الف) محفظه و صفحه داغ دستگاه

همان طور که میدانیم یکی از مهمترین پارامترها در فرآیند لایه نشانی، دمای زیرلایه یا همان دمای لایه نشانی است و منظور از آن، دمایی میباشد که زیرلایهها باید تا آن دما گرم شوند و آماده برای فرآیند لایه نشانی شوند. به این منظور درون محفظه تقریباً مکعبی دستگاه که ازجنس استیل بوده و دارای عایق بندی مناسب حرارتی است، صفحهای دایرهای شکل از جنس استیل به قطر ۳۲ سانتیمتر و ضخامت حدود ۸ میلی متر قرار دارد که زیرلایهها پس از طی مراحل شستشو و تمیز کاری روی این صفحه قرار می گیرند. در قسمت زیرین این صفحه، المنتهای حرارتی دایرهای شکلی تعبیه شده تا دمای صفحه مورد نظر یا اصطلاحاً صفحه داغ^۱ را به دمای دلخواه برساند. شکل (۳–۶) را

^{&#}x27; Hot plate

ببینید. این دستگاه قابلیت افزایش دمای صفحه تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد را داراست. با استفاده از کلید مربوطه روی صفحه کنترل دستگاه، گرمکن دستگاه روشن شده و میتوان دمای صفحه داغ را تا دمای دلخواه افزایش داد.



شکل (۳-۶): المنتهای حرارتی برای گرم کردن صفحه داغ.

صفحه داغ یاد شده دارای قابلیت چرخش هم میباشد تا گرمای تولید شده توسط گرمکن را به صورت یکنواخت در سطح صفحه پخش کند و نیز به هنگام لایهنشانی و اسپری محلول به روی زیرلایهها، باعث لایه نشانی یکنواخت روی زیرلایهها شود. قابلیت چرخش صفحه از صفر تا ۳۰ دور در دقیقه تنظیم شده است.

محفظه دستگاه دارای یک ورودی کوچک در قسمت عقب آن است که احتمالاً به منظور ورود گازهای دلخواه با شار مناسب به هنگام لایه نشانی تعبیه شده است. طرح شماتیکی از این سیستم در شکل (۳-۷) نشان داده شده است.



شکل (۳-۷) : طرح شماتیکی از دستگاه رشد روش تجزیه گرمایی افشانهای[۶]

ب) نازل افشانه

پس از شستشو و قرار دادن زیرلایهها روی صفحه و رسیدن آنها به دمای مورد نظر، نوبت به عملیات لایه نشانی و اسپری محلول بر روی زیرلایهها میرسد. برای استفاده از محلول به منظور اسپری روی زیرلایهها، استوانهای پلاستیکی با حجم ۵۰ میلی لیتر بالای محفظه دستگاه قرار داده شده که محلول در آن ریخته میشود. استوانه به صورت عمودی قرار گرفته و به یک شیر مدرج متصل است که آهنگ خروج محلول از استوانه را کنترل میکند. شیر از طرف دیگر ، متصل به کمپرسور هوا است. کمپرسور هوا وظیفه عبور هوای محیط از یکسری فیلترهای چربی گیر ورطوبت زدا و تبدیل آن به هوای فشرده را دارد. این هوای فشرده به عنوان گاز حامل^۱ عمل کرده و محلول خروجی از استوانه مدرج را پودر کرده و به صورت یکنواخت روی زیرلایههای در حال چرخش میپاشد. به این ترتیب

'Carrier gas

محلول روی زیرلایهها اسپری میشود و عملیات لایهنشانی انجام میگیرد. میزان فشار گاز حامل از روی صفحه کنترل دستگاه قابل کنترل است. به طور خلاصه به مجموعه استوانه مدرج و شیر متصل به آن نازل افشانه می گویند که قابلیتهای مختلفی را داراست. شیر متصل به نازل افشانه مدرج بوده و قابلیت انتخاب سرعت شارش محلول را در اختیار می گذارد (حدود ۲ تا ۲۰ میلی لیتر در دقیقه).

حركت عمودى نازل افشانه

یکی دیگر از پارامترهای متغیر در این قسمت، قابلیت تنظیم ارتفاع نازل افشانه از سطح زیرلایه است. این فاصله میتواند از ۳۰ تا ۸۰ سانتیمتر تغییر کند. در واقع افزایش این فاصله، این امکان را فراهم میآورد که سطح بزرگتری از زیرلایهها هنگام اسپری پوشش داده شود. به هنگام اسپریِ محلول از نازل افشانه به روی زیرلایه، به دلیل ورود همزمان هوای فشرده و محلول از نازل افشانه، یک مخروط از ذرات پودر شده ایجاد میشود که به زیرلایه رسیده و روی آن مینشیند و لایه نازک مطلوب را روی زیرلایه به وجود میآورد. هرچه ارتفاع نازل افشانه از سطح زیرلایه بیشتر باشد، مخروط بزرگتری تشکیل میشود. بنابراین سطح مقطع مخروط بزرگتر شده و مساحت بیشتری را برای زیرلایههایی با مساحت بزرگتر تحت پوشش قرار میدهد، شکل (۳–۸).

حركت روبشي نازل افشانه

قابلیت دیگر نازل افشانه، حرکت رفت و برگشتی و یا اصطلاحاً حرکت روبشی آن به هنگام اسپری محلول به روی زیرلایه هاست. این قابلیت به همراه چرخش صفحه، باعث یکنواختی بیشتر لایه انباشت شده می شود.



شکل (۳–۸) : اثر تغییر فاصلهی نازل افشانه از زیرلایه روی میزان سطح انباشت زیرلایه.

ج) هود

به علت دمای بالای محفظه و صفحه داغ و نیز انجام واکنشهای شیمیایی به هنگام لایه نشانی، محصولات جانبی واکنش اغلب به صورت گازهای مضر و سمی تشکیل شده و در محیط پخش می-شوند. این گازها باید از محیط لایه نشانی و آزمایشگاه خارج شوند. به همین منظور در قسمت بالایی و انتهایی دستگاه، فن وهود مناسب نصب شده تا گازهای تولید شده را به بیرون هدایت کند. قدرت مکش گازها توسط فن متغیر بوده و توسط دکمهای روی صفحه کنترل دستگاه تنظیم میشود. محفظه شیشهای دستگاه ، امکان رویت و کنترل فرآیند لایه نشانی را در اختیار می گذارد.

۳-۳) مراحل آزمایشگاهی

لایههای نازک برای رشد، همواره به یک نگهدارنده جامد یا زیرلایه نیاز دارند. ما برای رشد لایه نازک مورد نظر از زیرلایههای شیشهای استفاده کردهایم. این زیرلایهها باید قبل از استفاده تمیز شده

^{&#}x27; Substrate

وعاری از از هرگونه ناخالصی سطحی باشند. این ناخالصیها نه تنها روی انرژی بستگی بین ماده نشانده شده و زیرلایه و بنابراین اندازه و شرایط رشد هستههای بحرانی اثر میگذارند، بلکه حتی میتوانند باعث هسته بندی ثانویه شوند. در حالیکه روی یک سطح تمیز، هستههای اضافی تشکیل نمیشوند. همچنین این آلودگی ممکن است منجر به تشکیل هستهها روی سطح جزیرههای موجود شود. همینطور امکان دارد ناخالصیهای روی سطح به طور قابل ملاحظهای چسبندگی لایه به زیرلایه را تغییر دهند و درواقع مسیر درست فرآیند لایه نشانی را تحت تأثیر قرار دهند [۵۰].

با توجه به توضیحات بالا، قبل از اینکه یک زیرلایه مورد استفاده قرار گیرد، میبایست به اندازه کافی تمیز شود. راههای متعددی برای تمیزکاری زیرلایه وجود دارد، از جمله روشهای شیمیایی، فیزیکی و یا تلفیقی از هر دو. انتخاب روشها به عوامل مختلفی از جمله جنس زیرلایه، حساسیت زیرلایه، میزان صافی سطح و ... بستگی دارد.

۳-۳-۱) شستشوی زیرلایه

ابتدا زیرلایهها با آب و مواد شوینده شستشو شدند. سپس در محلول آب مقطر یکبار تقطیر تهیه شده و اتانول صنعتی و چند قطره اسید کلریدریک غلیظ ٪۳۷ قرار گرفته و حرارت داده شدند. پس از اینکه زیرلایهها سرد شده و دمای آنها به دمای اتاق رسید، از محلول خارج شده، با آب مقطر شستشو داده شده و با گاز ازت خشک شدند. اکنون زیرلایهها برای استفاده آمادهاند.

۳–۳–۲) تهیه محلول

الف) تهيه محلول براي لايه نشاني استنات كادميم خالص

برای تهیه محلول مورد نظر، از دو ماده اولیه با خلوص بسیار بالا استفاده کردهایم: استات کادمیم دوآبه و کلرید قلع دوآبه که هردو محصول شرکت Merck بودهاند. از آب مقطر محصول همین شرکت هم به عنوان حلال استفاده شده است. میتوانیم این دو ماده را در نسبتهای مولی مختلف با هم مخلوط کنیم. به عنوان مثال برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر از محلول نهایی، دو محلول آبی هرکدام با حجم ۵۰ میلی لیتر از دو ماده اولیه به طور جداگانه تهیه شده و پس از حل شدن کامل مواد، با هم مخلوط میشوند. مراحل انجام شده برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر از محلول نهایی به شرح زیر است:

ابتدا ۱ گرم از ماده استات کادمیم دوآبه را در چند میلی لیتر آب مقطر Merck حل کرده و در یک بالون ژوژه ۲۰ ۵۰ به حجم میرسانیم. برای تهیه محلول دوم، باید نسبت وزن مولکولی استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه را مشخص کرده و سپس محلول را آماده کنیم. به عنوان مثال نسبت استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه را ۴:۱ انتخاب میکنیم.یعنی تعداد مولهای ماده اول در محلول ۴ برابر تعداد مولهای ماده دوم باشد.

برای این کار ابتدا تعداد مول ۱ گرم استات کادمیم دوآ به را محاسبه می کنیم، باید بدانیم که ۱ گرم استات کادمیم دوآبه، چند مول استات کادمیم دوآبه است. یک مول استات کادمیم دوآبه ۲۶۶/۵۲ گرم و یک مول کلرید قلع دوآبه ۲۲۵/۶۳ گرم وزن دارد.

$$n_{Cd}(CH_{r}COO)_{r}.rH_{r}O = \frac{\lg}{rgg/\delta r\frac{g}{mol}} = \cdot/\cdot\cdot rv\delta mol$$
(1-r)

پس از محاسبه تعداد مول استات کادمیم دوآبه، برای تهیه نسبت مولی ۴:۱ این دو ماده در محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول محلول ، باید تعدا مول استات کادمیم دوآبه چهار برابر تعداد مول کلرید قلع دوآبه باشد، بنابراین مول دورا به دست آمده را تقسیم بر ۴ کرده 9 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1 - (1 - 10) = 1

$$m_{SnCl_{x},YH_{x}O} = \cdot / \cdots 9 f \times YY \Delta / g = \cdot / Y 119 f g$$
(Y-T)

مقدار ۲۲۱۱۶۴ گرم از کلرید قلع دوآبه را وزن کرده و در حدود ۳۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته و کمی هم میزنیم. چون این ماده در آب نامحلول است، برای حل شدن آن و شفاف شدن محلول، به مقدار خیلی کم، چند قطره اسید کلریدریک غلیظ به محلول اضافه میکنیم تا محلول شفاف شود و سپس آن را در بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتر به حجم میرسانیم. پس از حلالیت کامل دو ماده، دو محلول را با هم مخلوط می کنیم و محلول نهایی را به دست می آوریم.

ب) تهیه محلول برای لایه نشانی استنات کادمیم با ناخاصی فلوئورین

به منظور بهبود خواص فیزیکی لایه نازک استنات کادمیم، از ناخالصی فلوئورین (F) استفاده کردهایم. افزایش ناخالصی در لایه را با استفاده از آمونیوم فلوراید NH_{*}F انجام دادهایم. افزودن ناخالصی به صورت درصد وزنی با مقادیر ۲، ۵، ۷ و ۱۰ درصد آلایش وزنی به صورت درصد وزن فلوئور به کادمیم انجام گرفت. برای تهیه محلول با ٪۵ آلایش وزنی به صورت زیر عمل کردهایم :

ابتدا درصد وزنی کادمیم را در ۱ مول استات کادمیم دوآبه بدست میآوریم، یعنی جرم مولکولی

کادمیم را تقسیم بر جرم مولکولی استات کادمیم دوآبه میکنیم : $^{+}77^{+} = \frac{117/41}{788/07}$.حال اگر برای تهیه محلول، به عنوان مثال ۱/۵ گرم استات کادمیم دوآبه استفاده کردهایم، این عدد را در ۱/۵ گرم ضرب میکنیم: $^{-}777^{+} = 1/6 \times 777^{+}$ عدد حاصله نشاندهنده میزانِ کادمیم در ۱/۵ گرم استات کادمیم دوآبه است. برای آلایش ٪ ۵ وزنی نسبت به کادمیم، عدد حاصله را در ۱/۰ ضرب میکنیم. عدد به دست آمده وزن فلوئور در آمونیوم فلوراید است. با توجه با اینکه هر مول $^{+}78$ یک مول F دارد، مقدار مول $^{+}78$ مشخص میشود و با توجه به نسبتهای مولی، وزن آمونیوم فلوراید مورد استفاده هم به دست میآید.

فصل چهارم

نتایج حاصل از مطالعه لایه نازک Cd_rSnO_۴ خالص

مقدمه

هدف ما در این فصل، بررسی و تحلیل پارامترهای مختلف دستگاه اسپری پایرولیزز و سپس رشد لایه نازک استنات کادمیم (Cd_rSnO_۴) با خواص بهینه ساختاری، اپتیکی و الکتریکی با این روش است.

به این منظور ابتدا به بررسی و تحلیل اثر پارامترهای مختلف رشد، مانند دمای لایهنشانی، آهنگ شارش محلول، فاصله نازل افشانه از زیرلایه و نوع حلال بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک استنات کادمیم می پردازیم. ما برای دستیابی به لایهای با خواص بهینه، ابتدا عملیات رشد همه لایهها را با استفاده از مواد اولیه استات کادمیم دوآبه و کلرید قلع دوآبه انجام دادیم. در طی فرآیند رشد و مشخصه یابی لایهها متوجه شدیم که حجم محلول اسپری در کیفیت لایههای رشد داده شده موثر است. لذا اثر حجم محلول را نیز به عنوان پارامتری که خواص فیزیکی لایه ها را تحت تاثیر قرار میدهد بررسی کردهایم که در ادامه نتایج به دست آمده مورد تحلیل قرار گرفتهاند. به عنوان توضیح لازم است اشاره شود که منظور از حجم محلول اسپری، حجم محلول آماده شده برای استفاده در دستگاه اسپری پایرولیزز به منظور از حجم محلول اسپری، حجم محلول آماده شده برای استفاده در دستگاه اسپری پایرولیزز به منظور از حجم محلول اسپری، حجم محلول آماده شده برای استفاده در محلول مورد است. ای این ایم منظور از حجم محلول اسپری محبم محلول آماده شده برای استفاده در

۱-۴) مطالعه نمونه های انباشت شده با حجم محلول اسپری۵۰ میلی لیتر

در بخش ابتدایی کار، به بررسی اثر تغییر پارامترهای روش اسپری پایرولیزز بر خواص فیزیکی لایه نازک استنات کادمیم میپردازیم. در این بخش، همه نمونهها از طریق اسپری محلول با حجم ۵۰ میلی لیتر روی زیرلایههای شیشهای آماده شدهاند.

۴-۱-۱) اثر دمای لایه نشانی

دمای لایه نشانی یا دمای زیرلایه یکی از پارامترهای بسیار مهم در روش اسپری پایرولیزز برای شکل گیری لایه ی با خواص بهینه است. برای بررسی تأثیر دمای لایه نشانی بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک استنات کادمیم، ،ضمن ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها (آهنگ شارش محلول Mir یکی و الکتریکی لایه نازک استنات کادمیم، ،ضمن ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها (آهنگ شارش محلول comin ۵) ، عملیات رشد لایه را در چهار دمای ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد انجام دادیم. مشاهده ظاهر لایهها با چشم غیر مسلح، خود گویای این نکته بود که با افزایش دمای زیرلایه، شفافیت لایه ها وزایش یافته و از لحاظ اپتیکی عبور بیشتری دارند، به طوری که لایههای زیرلایه، شفافیت لایهها افزایش دمای محلول شده در دمای ۳۵۰ محلول بیشتری دارند، به طوری که لایههای زیرلایه، شفافیت لایهها افزایش یافته و از لحاظ اپتیکی عبور بیشتری دارند، به طوری که لایههای رشد داده شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد تقریباً سفید و مات بودند و با افزایش دمای لایه نشانی ،لایهها شفافتر شدند و نهایتاً در دمای ۲۵ ماه به شفافیت بالایی در حدود ٪ ۸۶ رسیدیم. بررسی بلایه ها فنای های تو دمای ۲۵ ما می در بالایی در حدود ٪ ۸۶ رسیدیم. سرسی بای ملی عبور لایهها که با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل ۲۶۰۱ در دمای ۲۶۰ مای ایجام شد این مطلب را تأیید می کند (شکل ۴–۱).



شکل (۴-۱) : افزایش شفافیت نمونهها با افزایش دمای لایه نشانی.

چنانچه پیداست طیف تراگسیل شامل نقاط اکسترمم نیست، حضور نقاط اکسترمم در طیف تراگسیل به دلیل همواری سطح لایه و یکنواختی ضخامت آن است، بنابراین سطح لایه تشکیل شده یکنواخت نبوده و از همواری کافی برخوردار نیست. وجود این نقاط اکسترمم عمدتاً به دلیل پدیده تداخل در پرتوهای بازتابیده از مرزهای مشترکِ موجود است [۵۱]. اندازه گیری مقاومت لایه ها با دستگاه چهارپایانه ای هم نشان داد که با افزایش دمای لایه نشانی، مقاومت نمونه ها کاهش یافته و رسانایی لایه ها افزایش مییابد جدول (۴–۱). (O.L به معنای بیش از ماکزیمم قابل اندازه گیری توسط دستگاه)

جدول (۴–۱) : تغییر مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش دمای زیرلایه

(°c)دمای زیرلایه	۳۵۰	4	40.	۵۰۰
(□/□) مقاومت سطحی	O.L	۳۰M	۱۵۰ k	٩٠k
$\phi_{TC} (\times) \cdot^{-\Delta} / \Omega)$	O.L	۰/۰۰۲۶	۰/۵۱	٠/٩۴

در واقع لایههای انباشت شده در دمای C[°] ۴۰۰ و پایین تر، طبق گزارش مقالات مختلف شفافیت خوبی نداشته و مقاومت بالایی نیز دارند. با افزایش دمای لایه نشانی، میزان بلورینگی لایهها افزایش یافته و شفافیت و میزان رسانش لایهها نیز بهبود مییابد. دلیل این رفتار به این مسئله نسبت داده شده است که انرژی گرمایی حاصل از زیر لایه در دماهای پایین، برای شکل گیری لایهای با کیفیت ساختاری و اپتیکی مناسب، ناکافی است، زیرا رشد در دماهای پایین، باعث عدم ایجاد پیوندهای کامل بین مولکولهای محلول روی زیرلایه شده و در نتیجه کیفیت لایه انباشت شده را تحت تاثیر قرار می-

برای بررسی خواص ساختاری نمونهها، از نمونههای رشد داده شده در دمای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد طیف پراش پرتو X تهیه شد. نتایج در شکلهای (۴–۲) و (۴–۳) نشان داده شده است. همانطور که در این شکلها مشاهده می شود، نمونهها شامل قلههای ضعیفی از ساختار استنات کادمیم هستند.



شکل (۲-۴) : نمودار طیف پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده در دمای $^{\circ}C$.



شکل (۴–۳) : طیف پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده در دمای $^\circ C$ ۴۵۰ .

با توجه به ضریب بهینگی نمونهها و نتایج اپتیکی و الکتریکی حاصل از نمونههای مطالعه شده، دمای C° ۵۰۰ به عنوان بهترین دما برای ادامه کار انتخاب شد زیرا لایههای رشد داده شده در این دما دارای بیشترین شفافیت و بالاترین رسانایی بودند، سپس پارامترهای مختلفی در این دما برای رسیدن به لایه مطلوبتر بررسی شد.

۲-۱-۴) اثر آهنگ شارش محلول

برای رشد بهینه لایه نازک با استفاده از روش اسپری پایرولیزز، پارامترهای مختلفی از جمله آهنگ شارش محلول از نازلِ افشانه را میتوان مورد بررسی قرار داد. در اینجا لازم به ذکر است که آهنگ شارش محلول از نازلِ افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، باید دارای یک حد بهینه باشد تا مولکولها پس از برخورد به زیرلایه، از آن جدا نشده و توانایی تشکیل هستهها و در ادامه جزیرهها و نهایتاً لایهای یکنواخت را روی زیرلایه داشته باشند. زمانی که آهنگ شارش محلول از نازلِ افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، کم باشد، ذرات جایگزیده قبل از شرکت در فرآیند هسته افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، کم باشد، ذرات جایگزیده قبل از شرکت در فرآیند هسته بندی، بازتبخیر میشوند. همچنین هنگامی که سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه از یک حد بهینه بیشتر باشد، به دلیل انرژی و سرعت زیاد ذرات برخورد کننده به زیرلایه، آنها نمیتوانند به خوبی روی زیرلایه جایگزیده شوند و به حالت تعادل روی زیرلایه برسند و در نتیجه امکان رشد لایهای یکنواخت با خواص بهینه فراهم نمیشود.

به منظور بررسی تأثیر این پارامتر در کیفیت لایههای انباشت شده، سه نمونه با آهنگ شارش محلول ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه با ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها در دمای C° ۵۰۰ تهیه شدند. فاصله نازل از زیرلایه در تمام حالات فوق ۴۵ سانتیمتر بود. طیف تراگسیل نمونههای رشد داده شده تحت شرایط فوق الذکر، در شکل (۴–۴) آمده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، با افزایش این آهنگ، شفافیت نمونهها کمی افزایش داشته است که می تواند به دلیل شکل گیری لایه ای با خصوصیات اپتیکی بهتر باشد. همانگونه که در شکل (۴–۵) دیده می شود، ضریب شکست (محاسبه شده توسط نرم افزار پوما) در نواحی لبه جذب، کاهش شدیدی نشان می دهد و در نواحی طول موجی شده توسط نرم افزار پوما) در نواحی لبه جذب، کاهش شدیدی نشان می دهد و در نواحی طول موجی ۱۴۰۰ الی ۱۰۰۰ نانومتر تغییرات آن بسیار کند می شود که این رفتار در توافق با پدیده پراکندگی نور در این نمونههاست. نمودار ضریب خاموشی (حاصل از نرم افزار پوما) و ضریب جذب بدست آمده از معادله (۲-۱۶) در شکلهای (۴-۶) و (۴-۷) هم نشان میدهد که با افزایش آهنگ شار محلول، ضریب جذب و ضریب خاموشی کاهش یافته و بنابراین عبور بیشتری خواهیم داشت.



شکل (۴-۴) : تاثیر آهنگ شارش محلول در دمای زیرلایه C° ۵۰۰ بر عبور لایه ها. فاصله نازل افشانه از زیرلایه : ۴۵ سانتیمتر.



شکل (۴-۵) : ضریب شکست محاسبه شده برای سه آهنگ مختلف شارش محلول بر حسب تابعی از طول موج.



شکل (۴-۶) : ضریب خاموشی برای سه آهنگ مختلف شارش محلول .



شکل (۴-۷) : ضریب جذب برای سه آهنگ مختلف شارش محلول.

بر حسب (αhv) و ^۲ (αhv) و (αhv) و غیرمستقیم نمونهها، نمودارهای (αhv) و (αhv) بر حسب انرژی فوتونهای فرودی رسم شده و قسمت خطی نمودار برون یابی شده است.این نمودارها در شکل- های (۴–۸) و (۴–۹) آورده شده اند. نتایج محاسبه شده حاصل از برونیابی نمودارهای فوقالذکر در جدول (۴–۲) گزارش شده است.



شکل (۸-۴) : تغییرات ^۲ (αhv) بر حسب انرژی فوتونهای فرودی برای سه آهنگ مختلف شارش محلول.



شکل (۴-۹) : تغییرات ^{۱/۲} (αhv) بر حسب انرژی فوتونهای فرودی برای سه آهنگ مختلف شارش محلول.

جدول (۲-۴) : گاف نواری نمونه ها

آهنگ شار محلول از نازلِ افشانه (cc/min)	گاف نواری مستقیم(eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
۵	٣/٩۶	٣/۶٠
۱.	٣/٩۵	٣/۵٧
۱۵	٣/٩۵	٣/۵٧

با توجه به مقادیر به دست آمده برای گاف نواری، می بینیم که گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونهها رفتاری نزولی داشته است.

نتایج اندازه گیری مقاومت نمونه که با استفاده از دستگاه مقاومت سنج چهارپایانه ی اندازه گیری شده است، در جدول (۴–۳) آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش آهنگ شارش محلول، مقاومت های سطحی و ویژه کاهش قابل توجهی نشان می دهند. این نتیجه که در توافق با نتیجه کاهش اندازه گاف نواری است را می توان به دلیل افزایش ضخامت لایه و در نتیجه افزایش چگالی حامل ها دانست.

نتایج اندازه گیری ضخامت نمونهها هم که با استفاده از نرم افزار پوما به دست آمده، در جدول (۴–۳) آورده شده است. همانطور که دراین جدول مشاهده میشود با افزایش آهنگ شارش محلول، ضخامت لایهها نیز افزایش یافته است. علت افزایش ضخامت با افزایش آهنگ شار محلول، ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش سرعت، ذرات رسیده به سطح زیرلایه، فرصت بازتبخیر از سطح لایه را از دست میدهند و با کاهش بازتبخیر ضخامت لایه انباشت شده افزایش مییابد. طبق گزارش پوسفاراجا و همکاران با افزایش آهنگ شار محلول، ضخامت افزایش مییابد که این رفتار را میتوان به آهنگ لایه نشانی به صورت زیر نسبت داد [۵۲]. که در این رابطه R آهنگ لایه نشانی است. این آهنگ وابسته به وزن مولی M، چگالی ماده اولیه Φ، هم ضریب انتقال جرم و پتانسیلِ پخش ΔΥ است. در اینجا تنها پارامتری که با افزایش آهنگ شار محلول، افزایش یافته است، ضریب انتقال جرم میباشد که آهنگ لایه نشانی و در نتیجه ضخامت لایه را افزایش میدهد.

به بیان دیگر طبق گزارش نیگو و همکاران [۵۳]، آهنگ شار محلول، مقدار مایعی را که در یک بازه زمانی خاص به زیرلایه میرسد، کنترل میکند. بعلاوه این آهنگ قطر ذرات ریز رسیده به زیرلایه (d) را طبق رابطه زیر مشخص مینماید:

سرعت شارش محلول از نازلِ افشانه (cc/min)	۵	١٠	۱۵
ضخامت (nm)	١	10.	10.
مقاومت سطحی (□/Ω)	۱M	70 K	۵K
مقاومت ويژه(Ω.cm)	١٠	•/۴	• / • V
$\phi_{TC} (\times 1 \cdot^{-\Delta} 1/\Omega)$	•/•٩	۳/۵۲	١٨

جدول (۴-۳) : ضخامت، مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش سرعت شارش محلول از نازل افشانه

۴-۱-۴) اثر فاصله نازل افشانه از زیرلایه

یکی دیگر از پارامترهای قابل تغییر در روش اسپری پایرولیزز، فاصله نازل افشانه از زیرلایه است. تغییر این فاصله، میزان شارمحلول و مقدار مادهای که به زیرلایه میرسد را، تغییر میدهد. به عبارت دیگر وقتی این فاصله زیاد میشود، مقدار یکسانی از محلول به روی سطح بزرگتری اسپری میشود و برعکس [۵۳]. برای بررسی تأثیر تغییر این پارامتر، در حالی که دمای لایه نشانی ۵۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شده است، فاصلهی نازل افشانه از زیرلایه را از ۲۵ ۲۵ تا ۲۵ ۲۵ با گام ۲۵ تغییر داده و خصوصیات اپتیکی و الکتریکی نمونهها را بررسی میکنیم. در این حالت آهنگ شارش محلول از نازل افشانه ثابت و در حدود ۵ میلی لیتر بر دقیقه بوده است. در شکل (۴–۱۰) طیف تراگسیل نمونهها در فواصل مختلف نازل افشانه از زیرلایه رسم شده است.



شکل (۴-۱۰) : طیف عبور بر حسب طول موج برای لایه های تهیه شده با فاصله نازل افشانه از زیر لایه متفاوت .

همانطور که در شکل (۴–۱۰) دیده می شود، وقتی فاصله نازل افشانه از زیرلایه بیشتر می شود، شفافیت لایه ها نیز حدود ٪۱۰ افزایش می یابد. این افزایش ممکن است به دلیل کاهش ضخامت لایهها باشد، زیرا هنگامیکه فاصله نازلِ افشانه از زیرلایه بیشتر می شود، مخروط اسپری هم بزرگتر شده و سطح مقطع مخروط بزرگتر می شود و چون میزان ماده شارش یافته از نازل افشانه در هر فاصله نازل در این حالت، ثابت است (۵۰ میلی لیتر)، پس در فواصل بیشتر نازل از زیرلایه، به دلیل بزرگتر شدن سطح مقطع مخروط اسپری، مقدار ماده کمتری به زیرلایه ارسیده و در نتیجه لایه های انباشت شده ضخامت کمتری خواهند داشت. در آن صورت میزان نور عبوری از آن ها نیز افزایش یافته و لایه شفافتر می شود . شکل (۴–۱۱) را ببینید.



شکل (۴–۱۱) : افزایش فاصله نازل افشانه از زیرلایه و بزرگتر شدن سطح مقطع مخروط و نازکتر شدن لایه انباشت شده.

تغییرات ضرایب شکست و خاموشی به دست آمده از نرمافزار پوما و ضریب جذب به دست آمده از

معادله (۲-۱۶) برای نمونههای آماده شده به ترتیب در شکلهای (۴-۱۲) الی (۴-۱۴) آمده است.



شكل (۴-۱۲) : نمودار تغيير ضريب شكست نمونهها با طول موج با افزايش فاصله نازل.



شکل (۴–۱۳) : نمودار تغییر ضریب خاموشی نمونهها با طول موج با افزایش فاصله نازل.



شكل (۴-۱۴) : نمودار تغيير ضريب جذب نمونهها با افزايش فاصله نازل.

همانطور که در شکلهای (۴–۱۲) الی (۴–۱۴) مشاهده می کنیم با افزایش فاصله نازل از زیرلایه، ضرایب شکست ،خاموشی و جذب نمونهها به طور کلی کاهش یافته که با کاهش ضخامت نمونهها و نازکتر شدن آنها و کمتر شدن چگالی آنها به دلیل افزایش فاصله نازل هماهنگ است. منظور از افزایش چگالی لایه، پرشدن مکانهای خالی ساختار و برطرف شدن نقصهای شبکهای است. نتایج محاسبه ضخامت و گاف نواری نمونهها را در جدول (۴–۴) می بینید.

جدول (۴-۴) : ضخامت و گاف نواری نمونه ها با افزایش فاصله نازل از زیرلایه در دمای لایهنشانی [°] ۵۰۰

فاصله نازل افشانه از زیرلایه (cm)	۳۵	۴۰	۴۵
ضخامت (nm)	180	۱۵۵	١
گاف نواری مستقیم (eV)	٣/٩۴	٣/٩٧	٣/٩٨
گاف نواری غیر مستقیم (eV)	۳/۵۷	٣/۶٠	۳/۶۳

با دقت در اعداد به دست آمده می بینیم که با افزایش فاصله نازل از زیرلایه، ضخامت کاهش یافته، گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم افزایش داشته است. افزایش گاف نواری مستقیم باید افزایش مقاومت را به همراه داشته باشد، در قسمت بررسی مقاومت این نتیجه را می بینیم.

برای بررسی میزان رسانایی لایهها مقاومت صفحهای آنها اندازه گیری شده و با استفاده از ضخامت لایهها، مقاومت ویژه آنها نیز محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۴–۵) آمده است.

جدول (۴-۵) : مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش فاصله نازل افشانه از زیرلایه

فاصله نازل افشانه از زیرلایه (cm)	۳۵	۴۰	۴۵
مقاومت سطحی (□/Ω)	۱۱k	۶۰ k	۱M
مقاومت ویژه(Ω.cm)	٠/٢	٠/٩	١.
$\phi_{TC} (\times 1 \cdot^{-\Delta} 1/\Omega)$	۷/۴۵	1/48	•/•٩

با دقت در این نتایج واضح است که با افزایش فاصله نازل افشانه از زیرلایه، مقاومت نمونهها افزایش یافته است. این رفتار با کاهش ضخامت نمونهها مرتبط است، زیرا هر چه لایه نازکتر می شود، تعداد حاملهای بار نیز کاهش می یابد و مقاومت لایه افزایش خواهد یافت. این کاهش رسانایی با افزایش گاف نواری مستقیم لایهها در اثر افزایش فاصله نازل نیز سازگار است. بالاترین ضریب بهینگی مربوط به نمونه رشد داده شده در فاصله ۳۵ سانتیمتر است.

به طور کلی تاثیر تغییر آهنگ شار محلول و فاصله نازل افشانه از زیرلایه بر روی خواص لایه، مانند هم ولی در جهت عکس است. یعنی افزایش فاصله نازل افشانه تا زیرلایه متناظر با کاهش آهنگ شار محلول است [۵۳]. ۴-۱-۴) اثر نسبت وزن مولی استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه در محلول

همانطور که گفتیم برای تهیه محلول نهایی به منظور اسپری روی زیرلایهها، ابتدا دو محلول آبی استات کادمیم دوآبه و کلرید قلع دوآبه را تهیه کرده و سپس آنها را به نسبتهای مختلف با هم مخلوط می کنیم. برای بررسی اثر وزن مولی استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه در محلول، نسبت وزن مولی این دو ماده را از نسبت ۲:۱، یعنی دو برابر بودن وزن مولی استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه در محلول، تا نسبت ۲:۱، یعنی ده برابر بودن وزن مولی این دو ماده نسبت به هم، تغییر دادهایم. با انتخاب دمای لایه نشانی C[°] ۵۰۰، حجم ۵۰ میلی لیتر، سرعت شارش ۱۰۰۱ میرا، نسبت های استات کادمیم دوآبه به کلرید قلع دوآبه به ترتیب ۲:۱، ۲:۱، و ۱۰۰۱ انتخاب و نمونههای مورد نظر تهیه شدند. طیف تراگسیل نمونهها در شکل (۴–۱۵) آمده است.



شکل (۴-۱۵) : طيف عبور نمونهها با افزايش نسبت وزن مولى استات کادميم دو آبه به کلريد قلع دو آبه در محلول.

همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول، میزان شفافیت نمونهها در حدود ٪۱۰ افزایش نشان می دهد. همچنین ضرایب شکست، خاموشی و جذب برای این نمونه ها محاسبه شده و نتایج آن در شکلهای (۴–۱۶) الی (۴–۱۸) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکلها دیده می شود با افزایش نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول، ضرایب شکست و خاموشی و جذب کاهش نسبتاً کوچکی را نشان می-دهد که این به منزله کاهش چگالی لایه ها می باشد. یعنی چگالی لایه کاهش یافته و این با افزایش شفافیت لایه ها سازگار است.



شکل (۴–۱۶) : ضریب شکست نمونهها با افزایش نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول.


شکل (۴–۱۷): ضریب خاموشی نمونهها با افزایش نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول.



شکل (۴–۱۸): ضریب جذب نمونهها با افزایش نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول.

گاف نواری این نمونهها نیز محاسبه و نتیجه آن در جدول (۴-۶) آورده شده است.

نسبت وزنی نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول	۲:۱	۶:۱	۱۰:۱
گاف نواری مستقیم(eV)	٣/٩٧	٣/٩٧	٣/٩٨
گاف نواری غیر مستقیم (eV)	٣/۶٠	٣/۶٠	٣/۶٣

جدول (۴-۴) : گاف نواری نمونه ها با تغییر نسبت استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول

با افزایش نسبت وزن مولی استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول، گاف نواری مستقیم تقریباً ثابت و گاف نواری غیرمستقیم تغییرات اندکی از خود نشان میدهد. همانگونه که اشاره شد، تغییرات گاف نواری مستقیم میتواند منجر به تغییر مقاومت نمونهها شود. مقادیر مقاومت سطحی و ویژه نمونهها در جدول (۴-۲) آمده است. همانطور که مشاهده میشود با افزایش این نسبت مقاومت کاهش یافته است.

جدول (۴–۲) : ضخامت و مقاومت نمونهها در نسبتهای مختلف استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول.

نسبت وزن مولی استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول	۲:۱	۶:۱	۱۰:۱
ضخامت (nm)	٩٠	10.	١٧٠
مقاومت سطحی (Ω/\Box)	O.L	۱۰/۵ k	۱۰ k
مقاومت ویژه(Ω.cm)	O.L	•/18	•/١٧

همواره میزان کادمیم در لایه تهیه شده کمتر از میزان قلع است. وقتی نسبت وزنی Cd/Sn در محلول ۱۰:۱ باشد، در این حالت نسبت کادمیم به قلع در لایه تهیه شده ۱ به ۱ است و این به دلیل بازتبخیر زیاد اتمهای کادمیم به هنگام لایه نشانی میباشد.[۴۲]. در جدول (۴–۲) میبینیم که هرچه میزان قلع در محلول بیشتر باشد، مقاومت لایه هم بیشتر است و این با گزارش لئون گوتیرز و همکاران و نیز گروه مامازا و همکاران در تطابق است[۵۴٬۴۴].

طیف XRD تهیه شده از نمونه با نسبت ۶:۱ استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول نشان دادکه این نمونه نیز مانند نمونههای قبلی شامل قلههای ضعیفی از ساختار مورد نظر است. طیف XRD مورد نظر را در شکل (۴–۱۹) مشاهده میکنید.



شکل (۴–۱۹) : طیف پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده در نسبت ۶:۱ استات کادمیم دو آبه به کلرید قلع دو آبه در محلول.

۴–۱–۵) اثر تغییر حلال

برای بررسی نقش حلال با ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها، از آب مقطر یکبار تقطیر تهیه شده در آزمایشگاه، به جای آب مقطر Merck استفاده شد. نمونه تهیه شده با آب مقطر Merck، نمونه شماره ۱ و نمونه آماده شده با آب مقطر یکبار تقطیر، نمونه شماره ۲ نامگذاری شده است. دمای رشد در این حالت ۴۵۰ درجه سانتیگراد و فاصله نازل افشانه از زیرلایه ۴۰ سانتیمتر انتخاب شده است.



شکل (۴-۲۰) : نمودار اثر حلال در میزان شفافیت نمونهها (۱) – آب مقطر Merck (۲) – آب مقطر یکبار تقطیر.

اثر تغییر حلال روی منحنی تراگسیل نمونههای آماده شده در شکل (۴–۲۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، نمونه آماده شده با آب مقطر یکبار تقطیر، شفافیت نسبتاً بیشتری نسبت به نمونه آماده شده با آب مقطر Merck دارد. نمودارهای اپتیکی مربوطه را در شکلهای (۴–۲۱) تا (۴–۲۲) می بینید. رفتار ضرایب شکست، خاموشی و جذب نمونه ها تقریباً مشابه بوده و اندک اختلاف قابل مشاهده مربوط به میزان عبور نور در نمونه شماره ۱ می باشد.





شکل (۴–۲۲) : نمودارهای تغییر ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای (۱) – آب مقطر Merck (۲) – آب مقطر یکبار تقطیر.



شكل (۴–۲۳) : ضريب جذب (۱) – آب مقطر Merck (۲) – آب مقطر يكبار تقطير.

مقادیر گاف نواریِ محاسبه شده و همچنین مقاومتهای نمونههای مورد نظر در جدول (۴-۸) و (۴-۹) آمده است. همانگونه که در جدول (۴-۸) مشاهده میشود، گاف نواری مربوط به نمونه ۱، بزرگتر از گاف نواری نمونه ۲ است. مقادیر مقاومت نمونهها نیز با این نتیجه سازگار است. همانطور که در جدول (۴-۹) مشاهده میشود، نمونه آماده شده با آب مقطر یکبار تقطیر، رسانایی بهتری نسبت به نمونه تهیه شده با آب مقطر Merck دارد که حضور یونهای بیشتر در آب مقطر یکبار تقطیر نسبت به آب مقطر Merck علت آن میباشد.

جدول (۴- ۸) : گاف نواری نمونه ها

حلال	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
آب مقطر Merck	۳/۹۵	٣/۶١
آب مقطر يكبار تقطير	٣/٩۴	٣/۶٠

حلال	آب مقطر Merck	آب مقطر يكبار تقطير
ضخامت (nm)	17.	١٨٠
(Ω/\Box) مقاومت سطحی (Ω/\Box)	۶۸۰ k	۵k
مقاومت ویژه (Ω.cm)	٨	•/• ٩

جدول (۴–۹) : مقاومت نمونه های آماده شده با دو حلال مختلف

۲-۴) نمونههای آماده شده با حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر

در این بخش، نمونههای آماده شده با حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر بررسی میشود. طیف پراش پرتو X برای نمونههای آماده شده با حجم محلول ۵۰ میلی لیتر نشان داد که اکثر این نمونهها آمورف هستند، بنابراین به دنبال تغییر پارامتر دیگری برای خارج ساختن آنها از حالت آمورف و افزایش میزان بلورینگی لایهها بودیم. پارامتری که با تغییر آن به این مهم دست یافتیم، حجم محلول مورد استفاده برای اسپری روی زیرلایهها بود. بنابراین در این بخش، ابتدا اثر حجم محلول را بر خواص ساختاری لایه بررسی میکنیم و به دلیل این که دمای بهینه ی حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر، همان دمای بهینه حجم ۵۰ میلی لیتر نیست، لذا دوباره دمای بهینه را به دست آورده و سپس اثر آلایش و بازپخت را بر خواص لایه نازک استنات کادمیم بررسی میکنیم.

۴-۲-۴) اثر حجم محلول بر روی خواص فیزیکی لایههای انباشت شده

به منظور بررسی این اثر، عملیات رشد نمونه ا را برای سه حجم محلول ۵۰ ، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتر از محلول اولیه انجام دادیم. این اثر در سه دمای متفاوت ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد به طور جداگانه بررسی شد. به دلیل محدودیت بودجه، امکان اندازه گیری طیفهای پراش پرتو X و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تمام نمونه ها میسر نشد. در ادامه نتایج حاصل برای هر دما به طور جداگانه بررسی شده است.

الف) اثر حجم محلول- دمای C° ۴۰۰

بررسی خواص ساختاری

به منظور مطالعات ساختاری لایههای آماده شده، اندازه گیری های XRD روی نمونهها انجام شد که نتایج آن را در شکلهای (۴–۲۴) و (۴–۲۵) آوردهایم. دو نمونه مورد نظر ، یکی در حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و دیگری در حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر در دمای لایه نشانی C[°] ۴۰۰ رشد داده شدهاند. همانطور که در این شکلها می بینیم، با افزایش حجم محلول از ۵۰ به ۱۵۰ میلی لیتر، ساختار چندبلوری ایجاد شده است. همچنین قلههای مربوط به پراش از صفحات (۲۲۲)، (۲۲۲) و ۱۹۵۸) مربوط به فاز اصلی ۲۰۵_۲ ۲۵ ۵ ملول به فازهای فرعی ۲۰۵۲ که دارای ساختار اسپینل مکعبی می باشد، قویتر شده و قلههای مربوط به فازهای فرعی ۲۰۵۲ که دارای ساختار اسپینل مکعبی می باشد، قویتر شده و قلههای مربوط به فازهای فرعی ۲۰۵۲ که دارای ساختار اسپینل مکعبی می باشد، مویتر شده و محلول معیف شدهاند. بنابراین با افزایش حجم محلول

اندازه بلورکها که با کمک طیفهای XRD و رابطه شرر (رابطه ۲-۳) به دست آمده است، در جدولهای (۴-۱۰) و (۴-۱۱) گزارش شده است. همانطور که در شکل (۴-۲۵) دیده می شود پراش از صفحه (۲۲۰) مربوط به فاز اصلی استنات کادمیم در مقایسه با سایر جهات برتری دارد. در گزارش گروه ساوانات و همکاران، راستاهای (۲۲۰) و (۲۲۲) راستاهای ترجیحی می باشد [۵۵].

باید در اینجا به این نکته توجه کنیم که در حجم محلول ۵۰ میلی لیتر، هنوز ساختار۲GrSnO_۴ به خوبی شکل نگرفته و قله (۰۲۴) که اندازه بلورک مربوط به آن در جدول (۴–۹) آمده است، مربوط به فاز ۲dSnO_۳ با ساختار رومبوهدرال میباشد.



شکل (۴–۲۴) : طیف پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده با حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و در دمای لایه نشانی C° ۴۰۰.



شکل (۴–۲۵) : طیف پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده با حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر و در دمای لایه نشانی ۴۰۰ °C.

hkl	اندازه دانه (nm)
(77•)	١۴
(• ٢ ۴)	۱۵

جدول (۴- ۱۰) : اندازه بلورکها برای لایههای انباشت شده با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی لیتر

جدول (۴–۱۱) : اندازه بلورکها برای لایههای انباشت شده با حجم محلول اسپری ۱۵۰میلی لیتر

hkl	اندازه دانه (nm)
(۲۲۰)	18
(777)	١٩
(۱۱۳)	۲.
(۵۱۱)	١٩

همانطور که از مقادیر گزارش شده استنباط می شود با افزایش حجم محلول اندازه متوسط بلورک-ها مربوط به صفحات براگ مختلف افزایش یافته است و ساختار استنات کادمیم با افزایش محلول در حال شکل گیری است.لازم به ذکر است با افزایش حجم محلول، ضخامت لایه نیز افزایش یافته است و با افزایش ضخامت، ساختار بلوری بهبود یافته که در تطابق با کار جی. کروتچنکوف و همکارانش می-باشد[۵۶]. مقادیر محاسبه شده برای ضخامت نمونهها در ادامه، در جدول (۴–۱۴) گزارش شدهاند.

با استفاده از رابطهی براگ (رابطه ۲−۲) فاصلهی بین صفحات (d) مربوط به پراش از صفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) بهدست آمده است. Δd تفاوت مقدار d محاسبه شده را از مقدار d گزارش شده توسط گروه ساوانات و همکاران در آن راستا نشان میدهد.

$$\Delta d = d$$
محاسبه شده $d - 3$ زارش شده (۳-۴)

لازم به ذکر است که فاصلهی بین صفحات (d)، فقط برای دو راستای(۲۲۲) و (۵۱۱) در مقاله فوق الذکر گزارش شده است. این مقادیر عبارتند از:

$$d_{\gamma\gamma\gamma} = \gamma/\beta \gamma \Delta q A^{\circ}$$
 $d_{\Delta\gamma\gamma} = \gamma/\gamma \beta \gamma \gamma A$

با استفاده از رابطهی (۲–۵) ثوابت شبکه در راستای پراش از صفحه (۲۲۲) برای نمونه با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی لیتر و در راستاهای پراش از صفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) برای نمونه با حجم محلول اسپری ۱۵۰ میلی لیتر محاسبه شده است. زاویهی پراش(۲θ)، ۵ مُ Δ و ثابت شبکه (a) و ΔΔ در راستاهای پراش (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) نمونهها در جدول (۴–۱۲) آورده شده است. ΔΔ تفاوت مقدار a محاسبه شده را از مقدار a استاندارد به دست آمده از کارتهای استاندارد JCPDS ،در آن راستا نشان میدهد.

$$\Delta a = a$$
محاسبه شده - استاندارد (۴-۴) محاسبه شده (۴-۴)

ثابت شبکه ثبت شده برای ساختار مکعبی استنات کادمیم در بانک JCPDS، ۱۶۱۱ آنگسترم میباشد.

جدول (۴–۱۲) : پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ازصفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) برای نمونه های رشد داده شده با حجم محلول اسپری ۵۰ و ۱۵۰ میلی لیتر در دمای C°۴۰۰

(cc)حجم محلول	(hkl)	۲θ	$d(\overset{\circ}{A})$	$\Delta d(\overset{\circ}{A})$	$a(\overset{\circ}{A})$	$\Delta a(\overset{\circ}{A})$
۵۰	(777)	84/17	7/8748	•/•)) ٣	९/•९१९	•/•۴٩١
10.	(77.)	T&/VT	٣/٣٣٢٣	-	9/4757	-•/7847
10.	(777)	٣۴	7/8888	•/••٢٣	٩/١٢٣٠	٠/•١٨
10.	(۵۱۱)	۵۱/۸	1/VSTN	•/••۴۴	٩/١۵٩٧	-•/• \AY

همانطور که در جدول (۴–۱۲) می بینیم با افزایش حجم محلول از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی لیتر، اعداد به دست آمده برای ثابت شبکه [بجز عدد به دست آمده برای راستای پراش(۲۲۰)]دارای توافق بیشتری با مقدار ثابت شبکهی کارت های استاندارد JCPDS، (۹/۱۴۱ آنگسترم) می باشند. با دقت در اعداد این جدول می بینیم که توافق ثابت شبکه محاسبه شده در راستای ترجیحی (۲۲۲) در حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر با مقدار کارت های استاندارد JCPDS ، از همه بیشتر است. شکل (۴–۲۶) نمودار ثوابت شبکه بر حسب تابع نیلسون-ریلی (رابطه ۲–۶) را نشان میدهد عرض از مبدأ خطوط، مقدار واقعی ثابت شبکه را میدهد. مقدار واقعی ثابت شبکه به دست آمده ۸/۹ آنگستروم است.



شکل (۴–۲۶) : نمودار تابع نیلسون-ریلی برای نمونه رشد داده شده با حجم اسپری ۱۵۰ میلی لیتردردمای C°۴۰۰.

sinθ /λ برحسب β cosθ /λ نرای برای برای میزان کرنش ومحاسبه اندازه متوسط بلورکها، نمودار ۸/ β cosθ برحسب β cosθ برای مفحات (۲۲۲)، (۲۲۲) و (۵۱۱) مربوط به لایه رشد داده شده با حجم اسپری ۱۵۰ میلی لیتر در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، رسم و در شکل (۴–۲۷) نشان داده شده است. با توجه به رابطه (۲-۹) از شیب خط و عکس عرض از مبدا به ترتیب مقادیر کرنش و اندازه متوسط بلورک به دست میآید. از محاسبات انجام شده، میزان کرنش لایه ۲۰۰۳ و اندازه متوسط بلورک، ۱۵/۸۷ نانومتر به دست



شکل (۴-۲۷) : نمودار $\beta \cos \theta$ اسپری ۱۵۰ $\beta \sin \theta$ برای نمونه رشد داده شده با حجم اسپری ۱۵۰ میلی $\beta \cos \theta$. لیتردردمای $^\circ C$.

بررسی تصویربرداری SEM

به منظور یافتن مورفولوژی سطح لایهها، الگوی رشد بلورکها و اندازه دانهها، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده کردهایم. لازم به ذکر است که تصاویرSEM فقط از نمونه انباشت شده با حجم اسپری ۱۵۰ میلی لیتر تهیه شده است که در شکل (۴–۲۸) نشان داده شده است.

با دقت در تصاویر SEM ، مشاهده می شود که سطوحِ نسبتاً یکنواخت و به هم چسبیدهای تشکیل شده اند که تمام سطح زیرلایه را اشغال نمودهاند. هریک از این تودهها از ذرات نسبتاً کروی تشکیل شده است که با توجه به قدرت تفکیک تصاویر SEM برداشت شده، می بینیم که اندازه دانهها بزرگتر از اندازه بلورکها بوده و نشان می دهد که هر دانه از تعدادی بلورک تشکیل شده است.



شکل(۴–۲۸) : تصاویر SEM تهیه شده از نمونه رشد داده شده با حجم محلول اسپری ۱۵۰میلی لیتر.

بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی

رفتار ضرایب عبور، شکست، خاموشی و جذب نمونهها در نمودارهای شکل (۴–۲۹) نشان داده شده است. همانطور که در این شکلها دیده میشود به طور کلی با افزایش حجم محلول، میزان عبور کاهش مییابد. درصد عبور برای نمونه آماده شده با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی لیتر حدوداً ٪۸۰ میباشد که با افزایش حجم محلول اسپری، این میزان به طور متوسط حدود ٪۵ کاهش مییابد که احتمالاً به دلیل افزایش ضخامت لایه هاست. همچنین نمودار ضریب عبور نشان میدهد که لبه جذب با افزایش حجم محلول اسپری به سمت طول موجهای بلند جابجا شده است. رفتار ضرایب جذب، خاموشی و شکست برای تمام نمونهها تقریباً مشابه بوده و اختلاف قابل توجهی در مقادیر آنها مشاهده نمیشود.



شکل (۴–۲۹) : نمودارهای الف) میزان عبور، ب) ضریب شکست، ج) ضریب خاموشی و د) ضریب جذب برای نمونههای رشد داده شده با سه حجم مختلف محلول اسپری در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد.

مقادیر گاف نواری نمونهها که با استفاده از رسم نمودارهای ^۲ (ahv) و ^{۱/۲} (ahv) برحسب انرژی فوتونها ی فرودی به دست آمده است، در جدول (۴–۱۳) آورده شده است. ضخامت و مقاومت صفحهای و ویژه آنها نیز در جدول (۴–۱۴) گزارش شده است.

جدول (۴- ۱۳) گاف نواری نمونه ها

حجم محلول (ml)	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
۵۰	٣/٩۵	٣/۵٨
١	٣/٩٣	٣/۴٧
۱۵۰	٣/۶۶	۲/۶

نمونه	۵۰ میلی لیتر	۱۰۰ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر
ضخامت (nm)	10.	14.	19.
مقاومت سطحی(Ω/Ω)	۳۰۰ k	۸۰۰ k	O.L
مقاومت ويژه(Ω.cm)	۴/۵	۱۱/۲	O.L

جدول (۴- ۱۴) ضخامت و مقاومت سطحی نمونهها

مقایسه نتایج نشان میدهد به طور کلی با افزایش حجم محلول، گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم کاهش مییابد که این رفتار در توافق با مقاومتهای محاسبه شده نمی باشد.

ب) اثر حجم محلول - دمای C° ، ۵۰

بررسی خواص ساختاری

برای بررسی تغییر خواص ساختاری لایه در اثر افزایش حجم محلول، طیف پراش پرتو X نمونهها ثبت گردیده است. طیف XRD نمونهها برای سه نمونه با حجمهای ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتر در شکلهای (۴–۳۰) الی (۴–۳۲) نمایش داده شده است.



شکل (۴–۳۰) : طرح پراش پرتو X نمونه رشد داده شده در دمای C°۴۵۰ با حجم ۵۰ میلی لیتر.



شکل (۴– ۳۱) : طرح پراش پرتو X نمونه رشد داده شده در دمای $^\circ C$ ۴۵۰ با حجم ۱۰۰ میلی لیتر.



شکل (۴–۳۲) : طرح پراش پرتو X نمونه رشد داده شده در دمای $^\circ$ ۴۵۰ با حجم ۱۵۰ میلی لیتر.

به منظور مقایسه، در شکل (۴–۳۳) طرح پراش پرتو X برای سه نمونه با حجمهای مختلف محلول اسپری، در کنار هم آورده شده است. همانطور که در شکل (۴–۳۰) برای نمونه با حجم ۵۰ میلی لیتر دیده می شود، وجود قلههای متعدد در طرح پراش پرتو X نمونه، بیانگر تشکیل ساختار بسبلوری است. همچنین اگرچه قلههای موجود شدت کمی دارند، لیکن طیفهای ثبت شده با گزارشات مربوط به گروههای تحقیقاتی دیگر در توافق است[۴۴٬۵۵] . ضمناً ساختار ۲۵۰٬۲۵۹ به خوبی شکل نگرفته و طیف، شامل قلههای مشخصه فاز ثانوی ۲۵۰٬۵۳ نیز هست. با دقت در شکل-های (۴–۳۱) و (۴–۳۲) می بینیم که با افزایش حجمِ محلول قلههای مربوط به ساختار اصلی، مخصوصاً قلهی مشخصه مربوط به پراش از صفحه (۲۲۲) قویتر شده و قلههای ساختارهای مشابه نسبتاً ضعیف شده و یا از بین رفتهاند که این در توافق با گزارشات گروههای دیگر می باشد [۴۴٬۵۵



m C شکل (۴–۳۳) : طرح پراش پرتو X برای سه نمونه با حجمهای مختلف محلول اسپری، رشد داده شده در دمای m C

با استفاده از رابطهی براگ (رابطه ۲–۲) فاصلهی بین صفحات (b) مربوط به پراش از صفحه (۲۲۲) بهدست آمده است. Δd تفاوت مقدار b محاسبه شده را از مقدار b گزارش شده توسط گروه ساوانات و همکاران در آن راستا نشان میدهد. با استفاده از رابطهی (۲–۵) ثوابت شبکه در راستای (۲۲۲) برای نمونههای با حجم محلول اسپری ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتر محاسبه شده است. زاویهی پراش(۲۲) برای نمونههای با حجم محلول اسپری در راستای پراش از صفحه (۲۲۲) نمونهها در جدول (۲۲۲) آورده شده است. (۲۲۲) آورده شده است.

جدول (۴–۱۵) : پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ا از صفحه (۲۲۲) برای نمونه های رشد داده شده با حجم محلول اسپری ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتر در دمای C°۴۵۰

(hkl)	حجم محلول(cc)	۲θ	$d(\overset{\circ}{A})$	$\Delta d(\overset{\circ}{A})$	$a(\overset{\circ}{A})$	$\Delta a(\overset{\circ}{A})$
(777)	1	34/14	2/2062	-•/• \ \ ٩	9/1980	-•/•۵۳۵
(777)	10.	۳۳/۹۲	T/ST9V	-•/•• ~ %	14429/	-•/••٣٢

همانطور که در جدول (۴–۱۵) آورده شده است، میبینیم که با افزایش حجم محلول از ۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی لیتراعداد به دست آمده برای ثابت شبکه دارای توافق بیشتری با مقدار حاصل از کارت های استاندارد JCPDS (۹/۱۴۱) آنگسترم) میشود.

به طور کلی با مشاهده لایهها در میدان دید میکروسکوپ الکترونی، معلوم شده است که معمولاً می توان مراحل رشد یک لایه را به سه مرحله مشخص ذیل تقسیم کرد :

- ۱) هسته بندی، که در طول آن، هستههای کوچک تشکیل می شوند و به طور تصادفی روی سطح زیرلایه توزیع می شوند.
 - ۲) رشد هسته ها و تشکیل جزیره های بزرگتر که اغلب شکل خرده بلورها (بلورکها) را دارند.
- ۳) به هم پیوستن جزیرهها (بلورکها) و تشکیل شبکهای کم و بیش متصل که دارای کانالهایی خالی است.

عمدتاً فرایند رشد بهوسیله پخش سطحی اتمهای جذب شده به سطح و اتصال آنها به سطح هستههایی که از قبل وجود داشتهاند، صورت می گیرد[۵۰]. با توجه به توضیح بالا، اثر افزایش حجم محلول در شکل گیری بهتر ساختار لایه را میتوان بدین گونه توضیح داد که وقتی حجم محلول از یک مقدار لازم برای شکل گیری لایه کمتر باشد، مولکول های جایگزین شده روی زیرلایه، فقط تشکیل جزیرههایی ناپیوسته را میدهند که این جزیرهها کل سطح زیرلایه را به طور یکنواخت پوشش نمی دهند، لذا ساختار مطلوب به خوبی شکل نمی گیرد. ولی زمانی که حجم محلول از این مقدار بیشتر شود، با افزایش ذرات، این جزیره های جدا از هم، میتوانند به یکدیگر بپیوندند و تشکیل یک ساختار نسبتاً یکنواخت را بدهند.

اندازه بلورکها که با استفاده از طیف XRD و رابطه شررمحاسبه شده، در جدول (۴-۱۶) آورده شده است. برای نمونه آماده شده با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی لیتر، تعیین اندازه بلورک مربوط به ساختار استنات کادمیم به سختی امکان پذیر است زیرا همانطور که طیف XRD نشان میدهد این نمونهها تقریباً آمورف هستند. همانطور که در این جدول می بینیم با افزایش حجم محلول، اندازه بلورکها تقریباً ثابت است. در واقع افزایش حجم محلول تاثیر قابل ملاحظهای در فرآیند هسته بندی و تشکیل جزیرهها ندارد، لیکن با افزایش حجم محلول احتمالاً با افزایش تعداد جزیرهها و انعقاد یکنواخت تر آنها و تشکیل لایهای یکنواخت تر مواجه هستیم که در ادامه، بررسی تصاویرSEM ثبت شده از نمونهها موید این مطلب است.

جدول (۴–۱۶) اندازه بلور کها برای سه حجم مختلف محلول

نمونه	۵۰ میلی لیتر	۱۰۰ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر
اندازه دانه مربوط به قله (۲۲۲) برحسب نانومتر	_	~\\$nm	~\fnm

بررسی تصویربرداری SEM

برای بررسی ریزساختار و الگوی رشد نمونهها، تصاویر SEM نمونهها ثبت و مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۴–۳۴). همانطور که در این تصاویر دیده می شود با افزایش حجم محلول، اندازه دانههای تقریباً کروی افزایش یافته است. بررسی این تصاویر، به هم آمیختگی جزیرههای تشکیل شده و ایجاد یک لایه یکنواخت تر را نشان می دهد.این تصاویر هم مانند طیف XRD، شکل گیری بهتر ساختار با افزایش حجم محلول را تأیید می کنند. همانطور که در این تصاویر دیده می شود با افزایش حجم محلول، اندازه دانه افزایش مییابد. در گزارش کروتچنکوف و همکاران آمده است که با افزایش ضخامت لایه، اندازه دانه نیز افزایش مییابد. هرچند در این کار با افزایش حجم محلول ضخامت افزایش نیافته (به دلیل بازتبخیر زیاد کادمیم و طولانی شدن فرآیند رشد)، اما افزایش اندازه دانهها با افزایش حجم محلول اسپری از گزارش کروتچنکوف و همکاران پیروی میکند [۵۶]. لازم است دقت شود که میزان بزرگنمایی تصویر اول با دو تصویر بعدی متفاوت است.





شکل (۴–۳۴) : تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه با حجم محلول اسپری : ۵۰(a میلی لیتر، b) ۱۰۰ میلی لیتر : ۱۵۰(c) لیتر

بررسى خواص اپتيكى

برای مطالعه خواص اپتیکی لایهها، طیف تراگسیل مربوط به سه نمونه با حجمهای اسپری ۵۰، ۱۰۰و ۱۵۰ میلی لیتر اندازه گیری و نتیجه آن در شکل (۴–۳۵) آورده شده است. دقت در این نمودار نشان میدهد که با افزایش حجم محلول، از میزان شفافیت لایه به اندازه ٪۵ کاسته شده است، لیکن لبه جذب در هر سه نمونه تقریباً یکسان است. با توجه به افزایش حجم محلول و در نتیجه امکان افزایش ضخامت نمونه، کاهش ۵ درصدی در میزان عبور قابل پیش بینی میباشد. لیکن مقادیر ضخامتهای به دست آمده نشان میدهد که با افزایش حجم محلول اسپری ضخامت کاهش یافته است. لذا ممکن است به دلیل چگالتر شدن لایهها، با کاهش ۵ درصدی ضرایب عبور به ازای افزایش حجم محلول اسپری مواجه باشیم.



شکل(۴–۳۵) : نمودار طیف عبور سه نمونه با حجمهای ۵۰، ۱۰۰و ۱۵۰ میلی لیتر رشد داده شده در دمای °۴۵۰. با افزایش حجم محلول، شفافیت لایه کاهش یافته است.

برای نمونههای آماده شده با استفاده از دادههای طیف تراگسیل، مقادیر گاف نواری و ضرایب شکست، خاموشی و جذب محاسبه شده است. اطلاعات مربوط به گاف نواری و ضخامت نمونهها را در جدول (۴–۱۷) میبینیم. نمودارهای مربوط به ضرایب شکست، خاموشی و جذب در شکل (۴–۳۰) آمده است.

حجم محلول (ml)	ضخامت (nm)	گاف نواری مستقیم(eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
۵۰	۱۵۰	٣/٩٧	٣/٦١
١	٩٠	٣/٩٧	٣/٦٢
۱۵۰	۱	٣/٩۶	٣/۵٩

جدول (۴ – ۱۷) ضخامت و گاف نواری نمونه ها

در جدول (۴– ۱۷) می بینیم که با افزایش حجم محلول از ۵۰ میلی لیتر به ۱۵۰ میلی لیتر، گاف نواری اندکی کاهش یافته است. در مورد ضخامت به دست آمده برای سه حجم ذکرشده، همانطور که در جدول (۴– ۱۷) دیده می شود، با افزایش حجم محلول اولیه، ضخامت لایه ها کاهش یافته است. این کاهش ضخامت ممکن است به دلیل بازتبخیر اتم ها از سطح لایه در اثر طولانی شدن فرآیند رشد یا چگالتر شدن لایه ها باشد. شاید افزایش ضریب شکست لایه ها برای حجم های اسپری بیشتر را بتوان به عنوان گواهی برای این رفتار در نظر گرفت. البته این کاهش ضخامت با توجه به تصاویر SEM قابل توجیه است. همانطور که این تصاویر نشان می دهند هرچه حجم محلول بیشتر شده، نمونه چگالتر شده و از تخلخل آن کم شده است و در اثر دمای بالای لایه نشانی، تبخیر هم زیاد شده و مجموعاً باعث کاهش ضخامت لایه، علیرغم افزایش حجم محلول اسپری شده است.

نمودارهای شکل (۴–۳۰) نشاندهنده تغییر ضرایب شکست، خاموشی و جذب نمونهها با افزایش طول موج پرتو فرودی است.



شکل (۴–۳۶) : نمودارهای مربوط به : الف) ضریب شکست، ب) ضریب خاموشی و ج) ضریب جذب برای سه حجم مکل (۴–۴۵) : مختلف محلول اسپری برای رشد نمونهها در دمای $^\circ$ ۴۵۰ .

بررسى خواص الكتريكي

برای بررسی خواص الکتریکی لایهها، اندازه گیری مقاومت الکتریکی لایهها با استفاده از دستگاه چهارپایانهای انجام و نتایج آن در جدول (۴–۱۸) گزارش شده است. به طور معمول انتظار داریم که با افزایش حجم محلول اسپری و متعاقباً افزایش ضخامت لایه، رسانایی لایه نیز افزایش یابد، زیرا به نظر میرسد با افزایش ضخامت لایه، چگالی حاملها نیز افزایش یابد و در نتیجه با افزایش رسانایی و کاهش مقاومت الکتریکی روبرو شویم. دقت در مقادیر گزارش شده نشان میدهد لایههای رشد داده شده رفتار نمونههایی را نشان میدهند که با افزایش حجم، ضخامت آنها کم شده باشد و این در توافق با مقادیر ضخامتهای به دست آمده با افزایش حجم محلول اسپری میباشد.

نمونه	۵۰ میلی لیتر	۱۰۰ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر	
ضخامت (nm)	10.	٩٠	۱	
مقاومت سطحی (⊡/Ω)	۱۵۰ k	۳M	۳M	
مقاومت ويژه(Ω.cm)	۲/۲۵	۲۷	٣٠	

جدول (۴- ۱۸) ضخامت و مقاومت سطحی نمونهها

در اینجا با افزایش حجم محلول با کاهش ضخامت لایهها و در نتیجه کاهش رسانایی آنها روبرو میشویم. کاهش رسانایی در نمونههای با حجم محلول اسپری بیشتر (ضخامت کمتر) ممکن است به دلیل کاهش نقصهای نقطهای و در نتیجه پرشدن تهیجاهای اکسیژن، تشکیل لایهای با ساختار کاملتر(همانطور که طیف پراش پرتو X نشان میدهد) و کاهش حاملهای بار ناشی از پرشدن جاهای خالی اکسیژن باشد.

ج) اثر حجم محلول – دمای C° ۵۰۰

بررسى خواص اپتيكى

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها، طیفهای تراگسیل، ضرایب شکست، خاموشی و جذب آنها برحسب طول موج به دست آمده و نتایج آنها در شکلهای (۴–۳۷) تا (۴–۴۰) رسم شده است. همچنین با استفاده از دادههای ضریب جذب، گاف نواری نمونهها به دست آمده است که نتایج آن در جدول (۴–۱۹) گزارش شده است.

حجم محلول (cc)	ضخامت (nm)	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
۵۰	۱۵۰	۳/۹۸	٣/٦٠
١	13.	٣/٩٧	٣/٦١
10.	٩٠	٣/٩٧	٣/۶٣

جدول (۴–۱۹) : ضخامت و گاف نواری نمونههای رشد داده شده در دمای [°] ۵۰۰

طیف تراگسیل لایهها نشان میدهد که حداکثر عبور (حدود ٪۸۵) برای نمونههای آماده شده با حجم محلول اسپری ۵۰ میلی لیتر میباشد. با افزایش حجم محلول اسپری، در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده، حدود ٪ ۱۰ از میزان عبور کاسته میشود. این رفتار مشابه رفتار نمونههای تهیه شده قبلی میباشد. همچنین لبه جذب با افزایش حجم محلول اسپری به سمت طول موجهای بلندتر جابجا شده است.

در جدول (۴–۱۹) میبینیم که با افزایش حجم محلول، ضخامت نمونهها کاهش مییابد. این کاهش میتواند به همان دلایل گفته شده در بخشهای قبل، یعنی طولانی شدن زمان رشد لایهها به دلیل افزایش حجم محلول و بازتبخیر ذرات از سطح لایه و یا چگالش بیشتر لایه با افزایش حجم محلول باشد. دلیل چگالش بیشتر لایه در اثر افزایش حجم محلول، پرشدن مکانهای خالی شبکه توسط مولکولهای جدید است. همچنین با افزایش حجم محلول، گاف نواری مستقیم کاهش و گاف نواری غیرمستقیم افزایش داشته است.

رفتار منحنی ضریب شکست نشان میدهد که با افزایش حجم محلول اسپری در تمام نواحی طول موجی اندازه گیری شده، ضریب شکست افزایش داشته است که این ممکن است به دلیل چگالتر شدن لایههای رشد داده شده با این شرایط باشد. رفتار منحنی های جذب و خاموشی نیز با توجه به دلایل ارائه شده قابل توصیف میباشد.



شکل (۴–۳۷) : منحنی عبور برحسب طول موج لایه ها برای سه حجم مختلف محلول اسپری در دمای لایه نشانی شکل (۴–۳۷) : منحنی عبور برحسب طول موج $^\circ C$



شکل (۴–۳۸) : نمودار ضریب شکست محاسبه شده لایه ها برای سه حجم مختلف محلول اسپری در دمای لایه نشانی ۵۰۰۰°C .



شکل (۴–۳۹) : نمودار ضریب خاموشی لایه ها برای سه حجم مختلف محلول اسپری بری رشد لایه ها در دمای لایه نشانی °۵۰۰۵.



شکل (۴-۴) : نمودار ضریب جذب لایه ها برای سه حجم مختلف محلول اسپری در دمای لایه نشانی $^\circ C$.

بررسى خواص الكتريكي

برای بررسی خواص الکتریکی لایهها، مقاومت های سطحی و ویژه آنها اندازه گیری و نتایج آن در جدول (۴-۲۰) گزارش شده است.

نمونه	۵۰ میلی لیتر	۱۰۰ میلی لیتر	۱۵۰ میلی لیتر	
ضخامت (nm)	10.	14.	٩٠	
مقاومت سطحی (□/Ω)	۱۰۰ k	۲۰ k	۵k	
مقاومت ویژه(Ω.cm)	١/۵	• /٣	۰/۰۴۵	

جدول (۴–۲۰) : ضخامت و مقاومت سطحی نمونه های آماده شده در دمای $^{\circ}$ $^{\circ}$

در اینجا مشاهده میشود که برای نمونههای رشد داده شده با سه حجم مختلف محلول اسپری ۵۰، ۱۵۰ و ۱۵۰ میلی لیتر در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد، با افزایش حجم محلول، مقاومت های سطحی و ویژه کاهش مییابد. رفتاری که متفاوت با رفتار نمونههای رشد داده شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد است. ممکن است افزایش دمای زیرلایه باعث افزایش چگالی حاملهای بار در محیط بسبلور شده باشد. توصیف این رفتار نیاز به اندازه گیری های بیشتر و مطالعات دقیق تر دارد.

۲-۲-۴) اثر دمای لایه نشانی

همانگونه که قبلاً گفتیم دمای لایه نشانی یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار در کیفیت خواص فیزیکی لایههای انباشت شده میباشد. در هنگام هستهبندی و ترکیب هستههای جهتدار، فرآیند مهاجرت و پخش سطحی مرزدانهها با استفاده از انرژی گرماییِ به دست آمده از زیرلایه اتفاق میافتد و در طول فرآیند رشد تنها هستههایی باقی میمانند که از سرعت رشد بالاتری برخوردار باشند. در این مرحله، جهتگیری هستههای بزرگتر، جهت نهایی رشد لایه را مشخص میکند که با تشکیل صفحات مرزی ناشی از کاهش انرژی سطحی جزیرهها همراه است [۴۲]. از آنجا که مکانیسم تبخیر و واکنشهای تجزیه گرمایی قویاً وابسته به دما هستند، بنابراین دمای زیرلایه نقش مهمی را در تشکیل لایه بازی میکند، در واقع پارامتر مهم و عمدهای که مورفولوژی لایه را تعیین میکند، دمای زیرلایه است. دمای زیرلایه فقط در شکل و مورفولوژی لایه تأثیر گذار نیست، بلکه تشعشع گرمای زیرلایه، دمای قطرات نزدیک زیرلایه را بالا میبرد و تبخیر مایع قبل از برخورد قطره به زیرلایه شروع میشود. بنابراین دمای بالاتر به معنای سرعت بالاتر تبخیر محلول است. قطرات خیلی ریز ممکن است قبل از رسیدن به زیرلایه خشک شوند و به صورت ذرات خشک به زیرلایه برسند [۵۳]. در این بخش اثر دمای لایه نشانی را بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک استنات کادمیم بررسی میکنیم. برای بررسی اثر دمای لایه نشانی، رشد نمونهها با حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر در سه دمای

الف) بررسی خواص ساختاری

طرح پراش پرتو X ثبت شده برای این نمونهها در شکل های (۴–۴۱) الی (۴–۴۴) آمده است. بررسی این طیفها نشان میدهد که الگوی پراش شامل سه قله غالب مربوط به پراش از صفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) میباشد که همگی مربوط به فاز اصلی استنات کادمیم با ساختار اسپینل مکعبی است. فازهای ثانویه دیگر روی منحنیهای XRD قابل تشخیص نمیباشند.



شکل (۴–۴۱): طرح پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده در دمای $^\circ\mathrm{C}$ ۴۰۰.



شکل (۴-۴۲): طرح پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده در دمای $^\circ\mathrm{C}$ ۴۵۰.



شکل (۴–۴۳): طرح پراش پرتو X برای نمونه رشد داده شده در دمای $^\circ$ ۰۵۰ .



شکل (۴- ۴۴): طرح پراش پرتو X برای سه نمونه تهیه شده با دماهای لایه نشانی متفاوت.

به منظور مقایسه طیف های XRD ثبت شده، آنها را در کنار هم در یک نمودار رسم کردهایم (شکل ۴–۴۴). همانطور که در شکل (۴–۴۴) مشاهده می گردد، با افزایش دمای لایه نشانی از شدت قلههای پراش کاسته می شود، تا جایی که در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد، فقط قله پراش از صفحات (۲۲۲) قابل تشخیص است. یعنی با افزایش دمای لایه نشانی، ساختار بسبلوری به سمت یک ساختار آمورف در حال انتقال است. اثر دمای لایه نشانی در تشکیل ساختار بلوری لایه، میتواند بدین صورت باشد که با افزایش دمای زیرلایه تا یک دمای آستانه، ساختار نمونه از حالت آمورف به بسبلوری رسیده و سپس با افزایش دما، دوباره به حالت آمورف تضعیف شود [۵۷,۵۸]. ممکن است در صورت انجام لایه نشانی در دماهای پایینتر از C[°] ۴۰۰ ، روند ذکر شده را شاهد بودیم، بدین صورت که با افزایش دمای زیرلایه تا C[°] ۴۰۰ به قویترین ساختار بلوری رسیده و سپس با افزایش دما، شاهد افت ساختار بودیم. این رفتار میتواند به این دلیل باشد که با افزایش دما پدیده بازتبخیر اتمها از سطح زیاد شده و رشد منسجم ماده شکل نمی گیرد، در عوض در دماهای بالاتر دانههای جدیدی هسته بندی میشوند که در حالت آمورف بازآراییده میشوند. افزایش تعداد بلورکها و ثابت ماندن تقریبی اندازه آنها از یک طرف و کاهش ضخامت فیلم از طرف دیگر، باعث افت ساختار بلوری می-گردد[۵۸].

با استفاده از رابطهی براگ، (رابطه ۲–۲) فاصلهی بین صفحات (d) مربوط به پراش از صفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) بهدست آمده است. Δd تفاوت مقدار d محاسبه شده را از مقدار d گزارش شده توسط گروه ساوانات و همکاران در آن راستا نشان میدهد. با استفاده از رابطهی (۲–۵) ثوابت شبکه در راستاهای پراش از صفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) برای نمونه رشد داده شده در دمای ۴۰۰[°]C و در راستای پراش از صفحه (۲۲۲) برای نمونههای رشد داده شده در دماهای ۴۵۰ و ۰۰۰ درجه سانتیگراد محاسبه شده است. زاویهی پراش(۴۵)، d، b و ثابت شبکه(a) و ۵۵ در راستاهای پراش (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) نمونهها در جدول (۴–۲۱) آورده شده است. مقاوت مقدار a محاسبه شده را از مقدار a استاندارد به دست آمده از کارتهای استاندارد JCPDS ،در آن راستا نشان میدهد.

دمای لایه	(hkl)	۲θ	0	0	0	•
نشانی (C°)			d(A)	$\Delta d(A)$	a(A)	$\Delta a(A)$
4	(22.)	7818	3/361	-	9/451.	-•/٣٢۶
4	(777)	34	7/8888	•/••٢٣	٩/١٢٣٠	•/• ١٨
4	(۵۱۱)	۵۱/۷۶	1/1841	•/••٣١	٩/١۶۶۵	-•/•۲۵۵
40.	(777)	۳۳/۹۲	۲/۶۳۹۷	-•/•• ° ~ X	9/1447	-•/••٣٢
۵۰۰	(777)	۳۳/9۲	۲/۶۳۹۷	-•/••٣٨	9/1447	-•/••٣٢

جدول (۴–۲۱) : پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ازصفحات مختلف برای نمونههای رشد داده شده در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد

همانطور که در جدول (۴–۲۱) نشان داده است، می بینیم که با افزایش دمای لایه نشانی از ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد، توافق اعداد به دست آمده برای ثابت شبکه با مقدار حاصل از کارت های استاندارد JCPDS (۱۹/۱۴۱) انگسترم) بیشتر می شود.

شکل (۴–۴۵) نمودار ثوابت شبکه بر حسب تابع نیلسون-ریلی (رابطه ۲–۶) را نشان میدهد عرض از مبدأ خطوط، مقدار واقعی ثابت شبکه را میدهد. مقدار واقعی به دست آمده ثابت شبکه از این نمودار ۹/۴۴۷۶ آنگستروم است.



شکل (۴–۴۵) : نمودار نیلسون-ریلی برای نمونه رشد داده شده در دمای C°۴۰۰.

 $\sin\theta$ برای بررسی میزان کرنش ومحاسبه اندازه متوسط بلور کها، نمودار ۸/ $\beta \cos\theta$ برحسب β برحسب β برای مفحات (۲۲۰)، (۲۲۲) و (۵۱۱) مربوط به لایه رشد داده شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، در شکل (۴–۳۹) نشان داده شده است. با توجه به رابطه (۲–۴) از شیب خط و عکس عرض از مبدا به تر تیب مقادیر کرنش و اندازه متوسط بلورک به دست میآید. از محاسبات انجام شده، میزان کرنش لایه ۲/۰۳۲ و اندازه متوسط بلورک ۶ نانومتر به دست آمد.



شکل (۴–۴۶) : نمودار $\lambda / \beta \cos \theta$ برحسب $\lambda / \sin \theta$ برای نمونه رشد داده شده در دمای لایه نشانی $\beta \cos \theta$.

با توجه به اعداد به دست آمده از اطلاعات طیف XRD برای نمونه رشد داده شده در دمای لایه نشانی C°۴۰۰ در این بخش و نمونه مشابه بررسی شده در بخش (۴–۲–۱۰) در دمای لایه نشانی C°۴۰۰، مشاهده میشود که نمونه بررسی شده در بخش(۴–۲–۱۰) دارای کرنش کمتر، اندازه دانه بزرگتر و ساختار بهتری میباشد که با توجه به طیف XRD و قلههای واضح و قویتر نمونه قابل بزرگتر و ساختار بهتری میباشد که با توجه به طیف میک و قلههای واضح و قویتر نمونه قابل موجیه است. مقدار واقعی به دست آمده برای ثابت شبکه از نمودار تابع نیلسون-ریلی نیز برای نمونه مذکور دارای توافق بیشتری نسبت به نمونه بررسی شده در این بخش، با مقدار حاصل از کارت های مذکور دارای توافق بیشتری نسبت به نمونه بررسی شده در این بخش، با مقدار حاصل از کارت های استاندارد SUP
ب) بررسی تصویربرداری SEM
 برای بررسی مورفولوژی لایههای انباشت شده تصاویر SEM از سطح لایهها تهیه گردید. شکل (۴ ۲۹) نتایج تصویربرداری SEM از نمونههای رشد داده شده در سه دمای لایهنشانی ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰
 درجه سانتیگراد را نشان میدهد.



شکل (۴- ۴۷): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه با دمای لایه نشانی : (a) ^o ^c (b) ^o ^c (b) ^o ^c (c) ^o بررسی این تصاویر نشان میدهد با افزایش دمای لایه نشانی، اندازه دانههای نسبتاً کروی کاهش مییابد و یکنواختی دانهها بیشتر میشود. به عبارت دیگر با افزایش دمای لایه نشانی به صورت ظاهری، لایههای یکنواختی ایجاد شده است.در حالیکه طیف های XRD نشان میدهد با افزایش دمای لایه نشانی، به لایهای با ساختار آمورف نزدیک میشویم. در قسمت بررسی اپتیکی نشان خواهیم داد که با افزایش دمای لایه نشانی ضخامت لایه کاهش یافته است. با کاهش ضخامت لایه، از ربری سطح لایه کاسته شده و اندازه دانه ها نیز کوچکتر میشود. در واقع با کاهش ضخامت، شاهد کمترشدن پستی و بلندیها در سطح لایه هستیم. در نتیجه هرچه ضخامت لایه بیشتر می شود، اندازه دانهها اساساً بزرگتر شده و دانهها در ابعاد بزرگتر، کاملاً کنار هم چیده می شوند[۵۷]. بزرگتر شدن اندازه دانه با افزایش ضخامت، با گزارشات کروتچنکوف و همکاران نیز توافق دارد[۵۶]. اندازه متوسط دانهها در تصاویر SEM در جدول (۴–۲۲) آمده است. مقایسه اندازه دانه به دست آمده از مقادیر SEM و داده های طیف XRD بیانگر این واقعیت است که هر دانه قابل مشاهده در تصاویر SEM شامل چندین بلورک می باشد.

جدول (۴-۲۲) : اندازه دانه ها طبق نتایج تصویربرداری SEM

نمونه	۴۰۰ °c	۴۵۰°c	۵۰۰°c
اندازه دانه ها(nm))).	٧٠	٣.

ج) بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴–۴۸) طیف عبور لایهها را نشان میدهد. همانگونه که در این شکل دیده می شود با افزایش دمای لایه نشانی لایه شفافتر شده اند. حداکثر درصد عبور برای لایه رشد داده شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد می باشد که حدود ٪ ۸۰ در فاصله طول موجی اندازه گیری شده است.در بازه طول موجی ۲۰۰- ۴۰۰ نانومتر برای لایه رشد داده شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد ضریب عبور حدود ٪ ۱۵ کاهش یافته است. در حالیکه درصد عبور در فاصله طول موجی ۲۰۰۰ درجه نانومتر برای تمام نمونه ها تقریباً یکسان است.همچنین نمودارهای تراگسیل نشان می دهد که لبه جذب با افزایش دمای لایه نشانی به سمت طول موجهای کوچکتر جابجا می شود.



شکل (۴-۴۸) : نمودار طیف عبور برحسب طول موج برای سه نمونه با دماهای لایه نشانی مختلف.

گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم لایهها با استفاده از دادههای جذب محاسبه شده و نتایج آن در جدول (۴–۲۳) گزارش شده است. همانطور که در این جدول می بینیم، با افزایش دمای لایه نشانی، ضخامت لایه ها احتمالاً به دلیل تبخیر ذرات از سطح زیرلایه کاهش یافته است و این رفتار با رفتار منحنی طیف های تراگسیل در توافق می باشد. یعنی با کاهش ضخامت لایه، شفافیت لایهها افزایش یافته است. این کاهش ضخامت به این معنی است که با افزایش دما، آهنگ باز تبخیر مولکول ها از سطح لایه بیشتر شده و نهایتاً لایه نازکتر شده است و همچنین این رفتار می تواند به دلیل همرفت گرمایی قطرات ریز اسپری شده و انتقال گرما از محفظه، همراه با قطرات ریز اسپری شده در دماهای بالاتر، در طی جریان لایه نشانی باشد[۵۷٫۵۸]. همچنین با افزایش دمای لایه نشانی، گاف نواری

دمای لایه نشانی (° ^c)	ضخامت (nm)	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
4	14.	٣/٩۴	٣/۵٠
40.	١	٣/٩۶	٣/۵٩
۵۰۰	٩٠	٣/٩٧	٣/۶٢

جدول (۴–۲۳) : ضخامت و گاف نواری نمونه ها

نمودارهای ضرایب شکست و خاموشی نمونهها بر حسب تابعی از طول موج در شکلهای (۴–۴۹) و (۴–۵۰) رسم شده است. نمودار ضرایب شکست و خاموشی نشان میدهد که در نواحی جذب به علت برهمکنش قوی الکترون-فونون همانگونه که انتظار میرود، این ضرایب شدیداً به طول موج وابسته بوده و در نواحی که جذب کاهش یافته و نمونه شفاف میشود کاهش مییابند و تقریباً ثابت میشوند. نمودارهای مربوط به ضرایب جذب و خاموشی تایید کننده این رفتار هستند. همانگونه که در شکلهای (۴–۴۹) و (۴–۵۰) دیده میشود افزایش دمای لایه نشانی تاثیر قابل توجهی در این رفتار ندارد.



شکل(۴۹ - ۴۹) : نمودار ضریب شکست برای سه نمونه با دماهای لایه نشانی مختلف.



شکل(۴- ۵۰) : نمودار ضریب خاموشی برای سه نمونه با دماهای لایه نشانی مختلف

د) بررسی خواص الکتریکی نمونهها، مقاومت سطحی آنها اندازه گیری شده و نتایج آن در برای بررسی خواص الکتریکی نمونهها، مقاومت سطحی آنها اندازه گیری شده و نتایج آن در جدول (۴–۲۴) آمده است. اگر افزایش گاف نواری لایهها در اثر افزایش دما را به جابجایی برشتین-ماس نسبت دهیم، بنابراین با افزایش چگالی حاملها در نمونهها و در نتیجه افزایش رسانندگی آنها روبرو هستیم.

نمونه	۴۰۰ °c	۴۵۰°c	۵۰۰°c
مقاومت سطحی (□/Ω)	۳۷ M	۱M	۱۰ k
مقاومت ويژه(Ω.cm)	829	•)	•/• ٩
$\phi_{TC}(\times 1 \cdot \delta_{-\Delta} 1/\Omega)$	• / • • ٢	•/•Y۵	Y/A

جدول (۴-۲۴) : مقادیر مقاومت سطحی، مقاومت و ضریب بهینگی نمونهها با افزایش دمای لایه نشانی

همانطور که در جدول (۴-۲۴) می بینیم هرچه دمای لایه نشانی بالاتر می رود، مقاومت لایه ها نیز کاهش می یابد. با دقت در طیف پراش پرتو X در شکل (۴-۴۴) دیده می شود که با افزایش دمای لایه نشانی از شدت قله پراش مربوط به صفحات (۲۲۲) کاسته شده و با یک ساختار بسبلوری نزدیک به حالت آمورف روبرو هستیم. بنابراین شاید بتوان گفت یک رابطه خطی بین این دو رفتار یعنی کاهش مقاومت الکتریکی و کاهش شدت این قله دیده شود. اگر قله مربوط به پراش از صفحات (۲۲۲) را نماینده حضور ساختاری بدانیم که در این ساختار تهی جاهای اکسیژن کاهش یافته است می توانیم نتیجه بگیریم که با قویتر شدن این ساختار، رسانایی این لایه نیز بایستی کاهش یافته است می توانیم توجه کرد که دمای لایه نشانی بالاتر که با افزایش انرژی گرمایی در سیستم همراه است به طور خودبخودی نیز ممکن است به افزایش حاملهای بار در نوار ظرفیت ماده و در نتیجه افزایش رسانایی آن کمک نماید. در گزارش گروه آگنیهاتری و همکاران آمده است که استنات کادمیم به دلیل دارا مودن گاف نواری بزرگ و تحرک پذیری بالای حاملهای، با افزایش رسانایی، افزیش شفافیت در محدوده نور مرئی را هم در بر خواهد داشت [۵۹].

فصل ينجم

نتایج حاصل از مطالعه لایه نازک Cd_rSnO_۴ آلایش یافته با فلوئور

مقدمه

در این فصل به بررسی تاثیر آلایش نمونه ها با ناخالصی فلوئور و عملیات حرارتی بر روی آنها می-پردازیم.

۵-۱) اثر آلایش

به منظور بهبود خواص رسانش لایههای مورد مطالعه میتوان به طور خودخواسته آنها را با درصد کمی از یک ناخالصی مناسب آلایش کرد. ناخالصی مورد استفاده در این کار فلوئور بوده است که با اضافه کردن NH_F F به محلول اصلی به دست آمده است. آلایش فلوئور در محلول، به صورت ۲، ۷ و ۱۰ درصد وزنی بوده است که در ادامه به بررسی نتایج پرداخته شده است. لازم به ذکر است عملیات آلایش نمونهها برای درصدهای مختلف وزنی فلوئور انجام شده است، لیکن با توجه به کیفیت لایههای به دست آمده و نتایج اندازه گیری های انجام شده، در این پایان نامه فقط نتایج مربوط به مقادیر آلایش اشاره شده، گزارش شده است.

۵-۱-۱) بررسی خواص ساختاری

مشخصهیابی ساختاری و میکروسکوپی لایههای نازک برای مطالعه خواص الکتریکی و اپتیکی بسیار با اهمیت میباشد. در واقع حضور ناخالصی منجر به تغییراتی در ریزساختار یا حضور فازهای جدید در نمونه میشود که متعاقباً میتواند بر روی خواص مختلف نمونه تاثیرگذار باشد. از این رو در این بخش ابتدا به مطالعه خواص ساختاری با استفاده از دستگاه پراش اشعه X و سپس به بررسی ریز ساختار و الگوی رشد لایهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می پردازیم. نتایج حاصل از اندازه گیری های XRD برای نمونههای آلایش یافته و بدون آلایش در شکلهای (۵–۱) الی (۵–۴) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکلها دیده می شود طیف های XRD شامل قلههای پراش ناشی از صفحات ساختار اصلی ۲۰۵_۲SnO و نیز ساختار ثانوی ۲۰CdSnO می باشد.





شکل (۵-۲) : طیف پراش پرتو X برای نمونه با ٪۲ وزنی آلایش فلوئور.



شکل (۵- ۳) : طیف پراش پرتو X برای نمونه با ٪۷ وزنی آلایش فلوئور.



شکل (۵-۴) : طيف پراش پرتو X براي نمونه با ٪۱۰ وزني آلايش فلوئور.

برای مقایسه بهتر رفتار طیفهای XRD ثبت شده ، دوباره آنها در نمودار (۵-۵) رسم شدهاند. مقایسه طیفهای آلایش شده و بدون آلایش نشان میدهد که اضافه کردن ناخالصی فلوئور تا ٪ ۲ به لایههای مورد مطالعه سبب افت ساختار بلوری شده است. افزایش میزان ناخالصی بیشتر از ٪ ۲ منجر به تشکیل یک ساختار آمورف از نمونهها گردیده است. دقت در طیفهای XRD ثبت شده نشان می-دهد که هیچ فاز ثانوی وابسته به عنصر فلوئور تشکیل نشده است.



SEM بررسی تصویربرداری SEM

برای بررسی مورفولوژی نمونههای آلایش شده، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونههای با درصدهای مختلف آلایش فلوئور انجام شده و نتایج آن در شکل (۵-۶) آمده است. مقادیر اندازه دانههای مربوط به هر نمونه با توجه به تصاویر SEM به دست آمده و در جدول (۵-۱) گزارش شده است.



شکل (۵- ۶): تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی برای نمونه: (a) بدون آلایش (b) ٪۲ آلایش (c) ٪۷ آلایش(d) ٪۰۰ آلایش.

درصد وزنى آلايش نمونه	• '/.	۲٪.	۷'/.	۱۰٪.
اندازه دانه (nm)	٧.	۳.	-	_

جدول (۵-۱) : اندازه دانه بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

با دقت به نتایج تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونهها مشاهده میکنیم که با افزایش ناخالصی به نمونه تا ٪ ۲، اندازه دانهها کوچکتر و سپس با افزایش درصد ناخالصی تا ٪۱۰ نمونه از ساختار بسبلوری به یک ساختار آمورف تغییر کرده است. همچنین مشاهده میشود یکنواختی لایه آلایش شده با ٪۲ فلوئور بهتر از نمونه بدون آلایش است. این کاهش اندازه دانهها با گزارش کروتچنکوف و همکاران برای اضافه کردن آلایندههای آهن، کبالت، نیکل و مس تا ۱۶ درصد اتمی به لایه نازک اکسید قلع در توافق است [۶۰].

۵-۱-۵) بررسی خواص اپتیکی

منحنیهای طیف تراگسیل نمونههای مورد مطالعه، با درصدهای مختلف آلایش فلوئور در شکل (۵-۷) آمده است.



شکل (۵-۷) : طیف های عبور سه نمونه با درصدهای آلایش مختلف فلوئور. با افزودن ماده آلاینده، شفافیت کاهش یافته است.

مقایسه رفتار این منحنیها نشان میدهد که نمونه آلایش شده با ۲٪ ناخالصی فلوئور رفتاری شبیه به نمونه بدون آلایش دارد و نمونههای آلایش شده با ۲٪ و ۲۰٪ فلوئور نیز رفتاری شبیه به یکدیگر دارند. لبه جذب در نمونه با ۲٪ آلایش فلوئور نسبت به نمونه بدون آلایش مقدار کمی به سمت طول موج های کوچکتر جابجا شده است و شفافیت آن نیز کمی کاهش یافته است. با افزایش درصد ناخالصی به علت پدیده پراکندگی ، شفافیت نمونهها با کاهش بیشتری مواجه شده است.در محدوده طول موجی بزرگتر از حدود ۶۰۰ نانومتر تا انتهای بازه اندازه گیری مجدداً شفافیت نمونههای آلایش شده با ٪۲ و ٪۱۰ ناخالصی افزایش یافته است. نتایج حاصل از اندازه گیری گاف نواری نمونهها با استفاده از دادههای طیف تراگسیل در جدول (۵–۲) آمده است.

درصد وزنى آلايش فلوئور	ضخامت (nm)	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
• /.	۱۰۰	٣/٩٧	۳/۵۹
۲ ٪.	1 • 1	٣/٩۶	۳/۵۸
٧ ٪.	۲٩	٣/٩۵	٣/۵۵
۱۰ ٪.	۶۳	٣/٩٧	۳/۵۹

جدول (۵-۲) : ضخامت و گاف نواری نمونهها با درصدهای مختلف ناخالصی

همانطور که ملاحظه می کنید با افزایش درصد وزنی ناخالصی تا ۲٪، گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم، هردو کاهش و برای مقادیر آلایش بیشتر یعنی ۲۰۰٪، گاف نواری دوباره افزایش یافته است که این مقادیر با نتایج مربوط به اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونهها که در ادامه اشاره خواهد شد در توافق است.

نمودارهای مربوط به تغییرات ضرایب شکست، خاموشی و جذب به ترتیب در شکلهای (۵–۸) الی (۵–۱۰) آمده است. این منحنیها نشان میدهد که پدیده پراکندگی در نمونههای آلایش یافته به طور عادی اتفاق افتاده است و افزایش ناخالصی تا حدود ٪۵، در محدودهای که ضرایب مربوطه تقریباً ثابت است منجر به افزایش ضرایب شکست و خاموشی شده است.



شکل (۵-۹) : تغییرات ضریب خاموشی نمونهها با افزایش درصد ناخالصی.



۵-۱-۵) بررسی خواص الکتریکی

مقادیر اندازه گیری شده مقاومت نمونهها با استفاده از دستگاه چهارپایانه ای در جدول (۵-۳) آمده است.

جدول (۵-۳) : مقاومت نمونهها با افزودن ناخالصی

نمونه	• /.	۲%.	۷'/.	۱۰٪.
مقاومت سطحی (□/Ω)	١Μ	۶۰ k	۳۰ k	۳۰۰ k
مقاومت ویژه(Ω.cm)	١.	•/۵	•/۲۴	۲/۵

با دقت در این مقادیر میبینیم که با افزایش درصد ناخالصی تا حدود ٪۲، مقاومت لایهها کاهش مییابد، که علت این رفتار این است که وقتی ناخالصی فلوئور وارد شبکه بلوری میشود، آنیون فلوئور به جای اکسیژن مینشیند و باعث آزاد شدن الکترون در شبکه و در نتیجه افزایش حاملهای بار الکتریکی میگردد، در نتیجه با افزایش چگالی حاملها، شاهد کاهش مقاومت لایهها خواهیم بود. در واقع وقتی یون F به جای^{-V}O قرار میگیرد، یک تراز بخشندهی الکترون ایجاد میشود. بنابراین افزایش ناخالصی فلوئور میتواند باعث افزایش تحرک پذیری الکترون و افزایش چگالی حاملها و کاهش مقاومت نمونهها شود. اما غلظت یونهای فلوئور نباید از یک حد آستانه بیشتر شود، زیرا همانطور که تعداد حاملها افزایش مییابد، پراکندگی حاملها بوسیله یونهای فلوئور نیز افزایش مییابد و این پراکندگی حاملها افزایش مییابد، پراکندگی حاملها بوسیله یونهای فلوئور نیز افزایش مییابد و این تعداد حاملها افزایش مییابد، پراکندگی حاملها بوسیله یونهای فلوئور نیز افزایش مییابد و این پراکندگی حاملها، رسانایی را کاهش میدهد[۵٫۶۱]. در جدول (۵–۳) میبینیم که کاهش مقاومت میشویم، که این اعداد با مقادیر به دست آمده برای گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم در تطابق است. با افزایش درصد ناخالصی تا ٪۷ وزنی، گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم، هردو کاهش یافته، مقاومت هم کاهش یافته وبه رفتار فلزی نزدیک میشویم و برای آلایش بیشتر، یعنی ٪۱۰ وزنی دوباره گاف نواری افزایش مییابد و مقاومت الکتریکی نیز افزایش مییابد.

۵-۲) اثر باز پخت

در این قسمت به بررسی اثر عملیات حرارتی بر خواص فیزیکی نمونههای آلاییده با ناخالصی فلوئور میپردازیم. عملیات حرارتی روی نمونههای مورد نظر در یک کوره الکتریکی در اتمسفر آزمایشگاه و در دمای C° ۵۰۰ وبه مدت ۱۵ دقیقه انجام شده است.

۵-۲-۱) بررسی خواص ساختاری

به منظور بهبود خواص ساختاری،اپتیکی و الکتریکی لایهها، عملیات حرارتی روی نمونهها در دمایی بالاتر از دمای لایه نشانی نمونهها (۵۰ درجه سانتیگراد بالاتر) و به مدت ۱۵ دقیقه انجام شده است. در شکل های (۵–۱۱) تا (۸–۱۴) طیف XRD مربوط به نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت نشان داده شده است.



شکل (۵–۱۱) : طیف پراش پرتو X برای نمونه بازپخت شده شامل ٪۲ ناخالصی فلوئور.



شکل (۵-۱۲) : طیف پراش پرتو X برای نمونه شامل ٪۲ ناخالصی فلوئور قبل و بعد از عملیات بازپخت.



شکل (۵–۱۳) : طیف پراش پرتو X برای نمونه شامل ٪۲ ناخالصی فلوئور قبل و بعد از عملیات بازپخت.



شکل (۵–۱۴): طيف پراش پرتو X براي نمونه شامل ٪۱۰ ناخالصي فلوئور قبل و بعد از عمليات بازپخت.

همانطور که این شکلها نشان میدهند، فقط در نمونه شامل ٪۲ وزنی ناخالصی فلوئور، انجام عملیات حرارتی باعث بهبود کیفیت ساختاری لایه شده است. در مابقی نمونهها، انجام عملیات حرارتی هیچ تأثیر مثبتی روی ساختار نمونه نداشته و نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت آمورف هستند. اگرچه برطبق بعضی از گزارشات موجود نمونههای استنات کادمیم معمولاً قبل از عملیات حرارتی شامل قلههای ضعیفی هستند که پس از عملیات حرارتی در خلا، شدت این قلهها افزایش یافته و ساختار بسبلوری بهتری از خود نشان میدهند[۵۸] (۲٫۴۴٫۵۵]. این مسئله ممکن است به دلیل انجام عملیات حرارتی در محیط غیرخلا و یا در مدت زمان نامناسب و یا حتی دمای غیر بهینه باشد.

با استفاده از رابطهی براگ (۲–۲) فاصلهی بین صفحات (b) مربوط به پراش از صفحه (۲۲۲) به-دست آمده است. Δd تفاوت مقدار b محاسبه شده را از مقدار b گزارش شده توسط گروه ساوانات و همکاران در آن راستا نشان میدهد. با استفاده از رابطهی (۲–۵) ثوابت شبکه در راستای (۲۲۲) برای نمونه شامل ٪۲ ناخالصی فلوئور قبل و بعد از بازپخت در راستای پراش از صفحه (۲۲۲) محاسبه شده است. زاویهی پراش(۲۴)، b، Δd ، ثابت شبکه و Δa در راستای پراش از صفحه (۲۲۲) نمونهها در جدول (۵-۴) آورده شده است. همانطور که در جدول (۵-۴) نشان داده شده است، می بینیم بعد از بازپخت اعداد به دست آمده برای ثابت شبکه دارای توافق بسیار بیشتری با مقدار ثابت شبکهی کارت های استاندارد JCPDS، (۹/۱۴۱ آنگسترم) هستند.

جدول (۵-۴): پارامترهای به دست آمده از پراش پرتو X ا از صفحه (۲۲۲) برای نمونه شامل ٪۲ ناخالصی فلوئور قبل و بعد از بازپخت

نمونه	(hkl)	۲θ	$\overset{\circ}{d}(\overset{\circ}{A})$	$\Delta d(\stackrel{\circ}{A})$	$a(\overset{\circ}{A})$	$\Delta a(\stackrel{\circ}{A})$
قبل از بازپخت	(777)	34/17	7/8748	•/•)) ٣	•/١١٩٩	•/١٢٩١
بعد از بازپخت	(777)	۳۳/۹۶	7/8888	•/•••¥	9/1774	•/••٧۶

SEM ابررسی تصویربرداری SEM

برای بررسی بهتر مورفولوژی نمونهها تصاویر SEM از آنها تهیه گردید. این تصاویر چنانکه در شکلهای(۵–۱۵) الی (۵–۱۷) نشان داده شده است شامل نمونههای بازپخت شده و بدون بازپخت میباشند.



شکل (۵–۱۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ٪۲ آلایش : (a) قبل و (b) بعد از عملیات بازپخت.



شکل (۵–۱۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ٪۲ آلایش (a) قبل و (b) بعد از عملیات بازپخت



شكل (۵–۱۷) : تصوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي از نمونه ٪۱۰ آلايش : (a) قبل و (b) بعد از عمليات بازپخت.

تصاویر SEM نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت برای نمونه آلایش یافته با ۲٪ ناخالصی فلوئور نشان میدهد که عملیات بازپخت تاثیر قابل توجهی روی اندازه و شکل دانهها ندارد. این مقایسه در مورد نمونههای آلایش یافته با ۲٪ و ۲۰٪ ناخالصی فلوئور نشان میدهد که نمونههای بازپخت شده از یکنواختی بیشتر برخوردار شده و دانههایی با توزیع یکنواخت در سطح این نمونهها ظاهر شده-اند.اگرچه در طیفهای IXD این نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت، تغییر قابل ملاحظهای رویت نمی شود، لیکن به نظر میرسد عملیات بازپخت باعث بهبود توپوگرافی لایههای آلایش شده با ناخالصی فلوئور می شود. مقادیر اندازه دانهها با استفاده از تصاویر SEM به دست آمده و در جدول (۵–۵) گزارش شده است.

درصد وزنی آلایش نمونه	• /.	۲'/.	۷'/.	١•٪.
اندازه دانه قبل از بازپخت (nm)	٧٠	٣٠	-	۶.
اندازه دانه بعد از بازپخت (nm)	_	۲.	4.	۴۵

جدول (۵-۵) : اندازه دانه بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شاید به نظر برسد که بین طیفهای پراش XRD و تصاویر SEM هماهنگی وجود ندارد، اما باید دقت داشته باشیم که تصاویر SEM فقط مورفولوژی سطح را نشان میدهند در حالیکه اشعه X به درون لایه نفوذ کرده و در صورت وجود صفحات منظم و متوالی، پیک مشخصهای را در یک جهت معین نشان میدهد. بنابراین برای اطلاع از ساختار لایهها، باید به اطلاعات طیف XRD مراجعه کنیم و بدانیم که لایهها قبل و بعد از بازپخت آمورف هستند.

۵-۲-۵) بررسی خواص اپتیکی

طیف تراگسیل ثبت شده برای نمونههای بازپخت شده در شکل (۵–۱۸) آمده است. همانطور که در این شکلها دیده میشود، بعد از ۱۵ دقیقه عملیات حرارتی در دمای ۵[°]۵۰۰ شفافیت نمونهها تا حدودی افزایش یافته است. تاثیر این افزایش روی نمونههای بدون آلایش و آلایش شده با ٪۲ ناخالصی فلوئور از همه بیشتر و روی نمونه آلایش یافته با ٪۲ ناخالصی فلوئور از همه کمتر است. همچنین به نظر میرسد لبه جذب بعد از عملیات حرارتی برای تمام نمونهها به سمت طول موجهای کوچکتر جابجا شده است.



شکل (۵–۱۸) : طیف عبور لایه ها قبل و بعد از عملیات بازپخت، برای نمونه های ۰، ۲، ۷ و ۱۰ درصد وزنی آلایش فلوئور

افزایش شفافیت لایهها بعد از عملیات حرارتی ممکن است به علت جذب اکسیژن توسط نمونهها به هنگام بازپخت در مجاورت هوا و در نتیجه پرشدن تهی جاهای اکسیژن در نمونه باشد که منجر به کاهش حاملهای بار میشود. کاهش حاملهای بار به نوبه خود میتواند منجر به کاهش پراکندگی نور در نمونه شود. گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم لایهها محاسبه شده است. نتایج این محاسبات در جدول (۵-۶) آمده است.

با توجه به مقادیر گزارش شده در جدول (۵–۶) دیده می شود که گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم برای نمونه های با ۰، ۲ و ۷ درصد آلایش وزنی فلوئور، بعداز عملیات باز پخت افزایش می-یابند. این رفتار با رفتار مقاومت الکتریکی لایه ها بعد از عملیات باز پخت که در ادامه ذکر خواهد شد، در توافق است. همچنین برای نمونه شامل ٪۱۰ ناخالصی فلوئور گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم بعداز عملیات باز پخت کاهش می یابد که با کاهش مقاومت آن بعداز عملیات باز پخت در توافق است. نمودارهای ضرایب شکست، خاموشی و جذب مربوط به هر درصد آلایش قبل و بعد از عملیات بازپخت در شکلهای (۵–۱۹) الی (۵–۲۲) ترسیم شدهاند.

درصد وزنی آلایش فلوئور	گاف نواری مستقیم قبل از بازپخت (eV)	گاف نوارى مستقيم بعد از بازپخت (eV)	گاف نواری غیرمستقیم قبل از بازپخت (eV)	گاف نواری غیرمستقیم بعد از بازپخت (eV)
• '/.	٣/٩٧	٣/٩٨	۳/۵۹	٣/۶١
۲ ٪	٣/٩۶	٣/٩٨	۳/۵۸	٣/۵٩
٧ %	۳/۹۵	٣/٩٨	۳/۵۵	٣/۵٩
۱۰ ٪.	٣/٩٧	٣/٩۶	۳/۵۹	٣/۵٧

جدول (۵-۶): گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونهها با درصدهای مختلف ناخالصی قبل و بعد از بازپخت





شکل (۵–۱۹): نمودارهای ضرایب : الف) شکست، ب) خاموشی و ج) جذب برای نمونه شامل ٪ • آلایش وزنی فلوئور، قبل و بعد از عملیات بازپخت.

شکل (۵-۲۰) : نمودارهای ضرایب : الف) شکست، ب) خاموشی و ج) جذب برای نمونه شامل ٪۲ آلایش وزنی فلوئور، قبل و بعد از عملیات بازپخت.

برای مشخص کردن تغییرات ضرایب شکست، خاموشی و جذب نمونهها بعد از عملیات بازپخت، این نمودارها برای هر درصد وزنی آلایش، جداگانه رسم شدهاند. با دقت در نمودارهای ضریب شکست می بینیم که بعد از عملیات بازپخت برای نمونه شامل ٪۰، ٪۲، ۲٪ ناخالصی فلوئور، ضرایب شکست و خاموشی تفاوت چندانی نداشتهاند و برای نمونه شامل ٪۰۰ ناخالصی فلوئور افزایش ضریب شکست و کاهش ضریب خاموشی مشهودتر است. کاهش ضریب شکست بعد از عملیات بازپخت برای نمونه شامل ٪۲ ناخالصی از بقیه نمونهها بارزتر است و این با نتیجه طیف تراگسیل این نمونه در توافق است. ضریب خاموشی به جز برای نمونه شامل ٪۲ ناخالصی، بعد از عملیات بازپخت کاهش یافته است. سرانجام ضریب خاموشی همه نمونهها بعد از بازپخت کاهش یافته است که با افزایش شفافیت نمونهها بعد از بازپخت سازگار است.



شکل (۵-۲۱): نمودارهای ضرایب : الف) شکست، ب) خاموشی و ج) جذب برای نمونه شامل ٪۷ آلایش وزنی فلوئور، قبل و بعد از عملیات بازپخت.



شکل (۵–۲۲): نمودارهای ضرایب : الف) شکست، ب) خاموشی و ج) جذب برای نمونه شامل ٪۱۰ آلایش وزنی فلوئور، قبل و بعد از عملیات بازپخت.

۵-۲-۴) بررسی خواص الکتریکی

مقادیر اندازه گیری شده مقاومت نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت با استفاده از دستگاه چهارپایانه ای در جدول (۵–۷) آمده است. همانطور که این نتایج نشان میدهند، مقاومت نمونهها برای نمونه شامل ٪۰، ٪۲، ۷٪ ناخالصی فلوئور بعد از عملیات بازپخت افزایش داشته است که میتواند به دلیل انجام عملیات حرارتی در مجاورت هوا و اکسید شدن لایه و پرشدن تهیجاهای اکسیژن و کاهش حاملهای بار الکتریکی باشد. مقاومت نمونه شامل ٪۱۰ ناخالصی فلوئور بعد از عملیات بازپخت در توافق است.

	قبل از بازپخت		بعد از بازپخت	
درصد وزنى آلايش فلوئور	مقاومت سطحی (Ω/□)	مقاومت ویژه (Ω.cm)	مقاومت سطحی (Ω/□)	مقاومت ویژه (Ω.cm)
• '/.	١Μ	١.	O.L	O.L
۲'/.	۶• k	• /۶	١Μ	۱.
۷'/.	۳۰ k	• / ٢	۶۰ k	•/48
۱۰٪.	~ •• k	٢	۶۰ k	۰/۵۲

جدول (۵-۷): مقاومت نمونهها با درصدهای مختلف آلایش قبل و بعد از بازیخت

نتيجه گيري:

بر اساس نتایج به دست آمده از طیفهای پراش پرتو X و تصاویر SEM دمای لایه نشانی ۴۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان بهترین دمای رشد لایه نازک استنات کادمیم اتنخاب شد. لایه نازک مورد نظر در این دما دارای خواص بهینه ساختاری، اپتیکی و الکتریکی بود.

افزایش حجم محلول اسپری از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی لیتر باعث شکل گیری بهتر ساختار در این دما گردید. بنابراین اثر آلایش و عملیات حرارتی نیز در این دما و در حجم محلول ۱۵۰ میلی لیتر بررسی شد.

افزودن ناخالصی فلوئور به صورت ٪۲، ٪۲ و ٪۱۰وزنی به این ماده، باعث کاهش مقاومت الکتریکی از □/Ω ۱ الکتریکی آن گردید. افزودن ناخالصی تا میزان ٪۲ وزنی، باعث کاهش مقاومت الکتریکی از □/Ω ۱ به □/۲ شد. با افزودن ناخالصی تا میزان ٪۲ وزنی، قله اصلی مربوط به پراش از صفحه (۲۲۲) در طیف پراش پرتو X نمونه قابل رویت بود که با افزایش میزان ناخالصی، این قله در طیف های XRD رویت نشد و ساختار ماده به حالت آمورف انتقال یافت.

عملیات بازیخت بر روی نمونههای بدون آلایش و آلاییده شده با ناخالصی فلوئور انجام شد. پس از عملیات بازیخت، شفافیت و مقاومت الکتریکی نمونهها افزایش یافت و ساختار بلوری آنها نیز تضعیف و تبدیل به حالت آمورف گردید. این مسئله ممکن است به دلیل انجام عملیات حرارتی در محیط غیرخلا و یا در مدت زمان نامناسب و یا حتی دمای غیر بهینه باشد. برای بررسی بیشتر این موضوع نیاز به انجام آزمایشات و مطالعات بیشتری است. تصاویر SEM گرفته شده از نمونههای آلایش یافته با ناخالصی فلوئور قبل و بعد از عملیات بازپخت نشان میدهد که عملیات حرارتی تاثیر قابل توجهی روی اندازه و شکل دانهها ندارد. همچنین مقایسه تصاویر SEM مربوط به نمونههای آلایش یافته با ٪۲ و ٪۱۰ ناخالصی فلوئور نشان میدهد که نمونههای بازپخت شده از یکنواختی بیشتر یافته با ٪۲ و ٪۱۰ ناخالصی فلوئور نشان میدهد که نمونههای بازپخت شده از یکنواختی بیشتر برخوردار شده و دانههایی با توزیع یکنواخت در سطح این نمونهها ظاهر شدهاند. اندازه گیری های XRD مربوط به این نمونهها نشان میدهد که قبل و بعد از عملیات بازپخت، تغییر ساختاری قابل ملاحظهای رویت نمیشود، لیکن به نظر میرسد عملیات بازپخت باعث بهبود توپوگرافی لایههای آلایش شده با ناخالصی فلوئور گردد.

با توجه به آنچه گفته شد به منظور رشد لایه نازک استنات کادمیم با مواد اولیه استات کادمیم دوآبه و کلرید قلع دوآبه، بهترین پارامترها به شرح ذیل میباشد:

دمای لایه نشانی : ۴۵۰ درجه سانتیگراد حجم محلول اسپری : ۱۵۰ میلی لیتر آهنگ شارش محلول : تقریباً ۸ میلی لیتر بر دقیقه فاصله نازل افشانه از زیرلایه : ۳۰ سانتی متر میزان ناخالصی فلوئور تا ٪۲ وزنی به منظور حفظ خواص ساختاری عملیات حرارتی تاثیر چشمگیری بر ساختار لایهها نداشته ، لیکن باعث بهبود شفافیت و

توپوگرافی لایهها شده است.

- J. E. Medvedeva and A. J. Freeman, (Y · · ٤), "Combining high conductivity with complete optical transparency: A band-structure approach", arXiv:cond-mat/· ٤ · ٥٣) Vv) [cond-mat.mtrl-sci].
- [\uparrow] http://nanoparis.blogspot.com/ $\uparrow \cdot \cdot \uparrow / \cdot \circ /$ transparent-conductive-oxides.html.
- [^r] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan and R. M. Perks, (^r··^ε),
 "Basic materials physics of transparent conducting oxides", The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans, ^{rqqo}-^r··^r.
- Brian G. Lewis and David C. Paine, (*...), "Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides", Materials Research Society.
- [•] R. Boxman, (^{*}··[^]), "Transparent conducting oxide thin films: Physics, Current Status, and Future Prospects", Thin Films ^{*}··[^] (Singapore, July ^{*}··[^]).

- [^V] M. Kul, M. Zor, A. S. Aybek, S. Irmak, E. Turan, (^Y··^Y), "Electrical and optical properties of fluorine-doped CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis", Solar Energy Materials & Solar Cells, ⁹1, ^{AAY}-^{AAY}.
- [^] Wikipedia, Liquid crystal display, http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal_display.
- [4] Wikipedia, LCD television, http://en.wikipedia.org/wiki/LCD_television.
- [1.] http://www.ppg.com/corporate/ideascapes/resglass/homeowners/product/Pages/ ProdInfoSungate.aspx.
- [11] Wikipedia, Smart windows, http://en.wikipedia.org/wiki/Smart_windows.

- [$\gamma\gamma$] http://forum.noandishaan.com/showthread.php?t= $\circ\gamma\gamma$.
- [\"] Wikipedia, Chemical vapor deposition, http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition.
- [¹^٤] http://daneshnameh.roshd.ir/mavara/mavara index.php?page=check&Rand=•.
- [1°] Jasprit Singh (1۹۹°). Semiconductor Optoelectronics. McGraw-Hill, pp ۲٤-זז.
- [17] Wikipedia, Chemical vapor deposition, http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition.
- [۱۷] اشکرافت و مرمین، "فیزیک حالت جامد پیشرفته"، مترجم دکتر عبدالجواد نوین روز، مهندس حسین صالحی انتشارات سرافراز.
- [۱۸] http://fa.wikipedia.org/wiki/X يراش پر تو
- [19] C. Danţuş, G.G. Rusu, M. Dobromir and M. Rusu, (*..^), "Preparation and characterization of CdO thin films obtained by thermal oxidation of evaporated Cd thin films", Applied Surface Science. No. 11, Yoo, pp Y770-Y7V.
- [*•] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, (*••*, "Fe-doped SnO_Y transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties", Solid State Sciences 11, 1777-178.
- [^{*}] C.H. Bhosale, A.V. Kambale, A.V. Kokate, K.Y. RajpureR, Structural, (^{*}··°),
 "optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films",
 Materials Science and Engineering, B ¹^{*}, ¹^{*}, ¹^{*}.
- [YY] S. Aksoy, Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, (Y··A), "Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol-gel method", international journal of hydrogenenergy, xxx, '-°.

- [^Y^m] B. D. Cullity, (^Y^q), "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts pp ^{ro1}.
- [۲۴] http://fa.wikipedia.org/wiki/ ميكروسكوپ_الكترونى روبشى.
- [۲۵] دکتر پیروز مرعشی، دکتر سعید کاویانی، دکتر حسین سرپولکی، دکتر علیرضا ذوالفقاری، "میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو "، مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [⁷⁷] http://nanolab.nano.ir/display_paper.php?id=⁷
- [^YV] http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm
- [^{YA}] http://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry
- [^Y⁹] http://www.shsu.edu/~chm_tgc/primers/spect.html
- [*•] E. G. Birgin, I. E. Chambouleyron, J. M. Martinez, S. D. Ventura, (*••*),
 "Estimation of optical parameters of very thin films", Applied Numerical Mathematics £7, pp. 1.9-119.
- [^m] http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/.
- [^{\vec{v}}] http://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap.
- [^{*mm*}] http://en.wikipedia.org/wiki/Beer Lambert_law.
- [^r^٤] B. Saha, R. Thapa, K.K. (^r··^A), Chattopadhyay, "Bandgap widening in highly conducting CdO thin film by Ti incorporation through radio frequency magnetron sputtering technique", Solid State Communications ¹^٤^o</sup>, ^r^r-^r^v.
- [$^{\circ}$] Smits, F.M., "Measurements of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe," BSTJ, $^{\circ}$, p. $^{\circ}$,

- [^{m]} Four-Point Prob measurement of semiconductor sheet resistance, Schroder Dieter K., Semiconductor Material and Device Characterization, nd Edition, (John Wiley & Sons, New York, ^{199A}).
- [^r^v] G. Haacke, (197^v), "New figure of merit for transpsrent conductors", J. Appl.
 Phys [£]^v, pp [£]·^A⁷.
- [$^{\intercal}\Lambda$] A. J. Nozik, ($^{1}9V^{\Upsilon}$), "Optical and Electrical Properties of Cd₁SnO₂ : A Defect Semiconductor", **Phys. Rev. B**, $^{\intercal}$, $^{\intercal}$, $^{\sharp}\circ^{\intercal}$.
- [r*] X. Li, T. Gessert, C. DeHart, T. Barnes, (***), "A Compension of Composite Transparent Conducting Oxides Based on the Binary Compounds CdO and SnO_y", NREL/CP-o**-**)**.
- [٤·] E. Elangovan, K. Ramamurthi, (^Υ··^Υ), "Optoelectronic Properties of Spray Deposited SnO_Y Thin Films for Window Materials in Solar Cells", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. °, No. ¹, March, pp. ^٤° °^٤.
- [٤] O.P.Agnihotri, B. K. Gupta. And K. Sharma, (۱۹۷Λ), "Optical-absorption edge in cadmium stannate selective coating", J. Appl. Phys. Vol. ٤٩, No. Λ, pp ٤٥٤٠-٤٥٤١
- [٤٢] V. Krishnakumar, K. Ramamurthi, R. Kumaravel, K. Santhakumar, (۲...۹),
 "Preparation of cadmium stannate films by spray pyrolysis technique", Current
 Applied Physics 9, ٤٦٧-٤٧٩.
- [^{*٤*}^{*π*}] http://en.wikipedia.org/wiki/Spinel.
- [٤٤] R. Mamazza Jr., Don L. Morel, C. S. Ferekides, (Υ···ο), "Transparent conducting oxide thin films of Cd₁SnO₆ prepared by RF magnetron cosputtering of the constituent binary oxides", Thin Solid Film, ٤Λ٤, Υ٦-٣٣.
- [נֹס] A. J. Smith, (ייזי), "The System Codmium Oxide-Stannic Oxide", Acta Cryst. אד, אנג אד, אנג אד, אד, אנג

- [\$7] W. Wohlmuth, I. Adesida, (Y···°), "Properties of R.F magnetron sputtered cadmium-tin-oxide and indium-tin-oxide thin films", Thin Solid Film, £V9, YYT-YTY
- [^t^v] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, (^r··¹), "Effect of Processing Parameters on Physical Properties of Cadmium Stannate Thin Films Prepared by a Dip-Coating Technique", Journal of the American Ceramic Society, Vol. ^{^t}, No. ¹, pp. ^{^o-91}.
- [٤Λ] S. M. Alnaimi and M. N. AL-Dileamy, "Determination of the Optical Constants of Cadmium Stannate (Cd_YSnO_ε) Films", (^Υ··^Υ), International Journal of Pure and Applied Physics, Vol. ^۳, No. ¹, pp. ^۳·-^۳9.
- [٤٩] M.S. Tomar, and F.J. Garcia, (١٩٨١). "Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors", Progress in Crystal Growth and Characterization, Volume ٤, Issue ٣, Pages ٢٢١-٢٤٨.

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

- [°¹] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sarı, N. Tug'luog'lu, O. Pakma, (^{*}··^{*})
 "Electrical, structural and optical properties of SnO^{*} thin films prepared by spray pyrolysis", Journal of Non-Crystalline Solids, ^{*}°^{*}, ^{*}°^{*}, ^{*}°^{*}, ^{*}°^{*}
- [°[†]] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A. K. Arof, (۱۹۹۷), "Transparent conducting lithium-doped nickel oxidethin films by spray pyrolysis technique", Journal of Materials Science, "[↑], "···¹-"··¹
- [°^r] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, (^r··¹), "Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters", Surface & Coatings Technology ^r··, ^{TA10-TA7}.
- [°^٤] L.R. de León-Gutiérrez, J.J. Cayente-Romero, J.M. Peza-Tapia, E. Barrera-Calva, C. Martínez-Flores, M. Ortega-López, (^ү··[¬]), "Some physical properties of Sn-doped CdO thin films prepared by chemical bath deposition", Materials Letters, [¬]·, [¬]A[¬]¬-[¬]A^γ·

- [°°] V.S. Sawant, S.S. Shinde, R.J. Deokate, C.H. Bhosale, B.K. Chougule, K.Y. Rajpure, (^Y··⁹), "Effect of calcining temperature on electrical and dielectric properties of cadmium stannate", Applied Surface Science ^{Yoo}, ^{TIVO}-^{TIVA}
- [°¹] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vasiliev, (^{*}··¹),
 "Peculiarities of SnO₁ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor" application, Sensors and Actuators, B ^{VV}, ^{*} £ £-^{*} o^{*}
- [°^{γ}] S.A. Mahmoud, (^{γ}··^{γ}), "Infuence of preparation parameters on physical properties of Bi_{γ}S_r flms prepared by the spray pyrolysis method", *Physica B*, τ_{1} ·- τ_{1} V
- [°^Λ] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, (^γ··^ε),
 "Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis", Journal of Crystal Growth ^γ^γ^γ, ^{εγ}^ε-^{εγ}^ε
- [°٩] O.P.Agnihotri, B. K. Gupta. And K. Sharma, (۱۹۷۸), "Optical-absorption edge in cadmium stannate selective coating", J. Appl. Phys. Vol. ٤٩, No. Λ, pp ٤٥٤٠-٤٥٤١
- [1·] G. Korotcenkov, V. Brinzari, I. Boris, (¹··¹), " (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: doping influence on film morphology", J Mater Sci, ¹⁽¹⁾(¹⁾(¹⁾)¹
- [¹] E. Elangovan, K. Ramamurthi, (¹··ⁿ), "Optoelectronic properties of spray deposited sno₁:f thin films for window materials in solar cells", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. °, No. ¹, p. ¹/₂° °¹/₂
Abstract

In this thesis, first cadmium stannate (Cd_2SnO_4) thin films were grown by spray pyrolysis method. Then the effect of deposition temperature, solution flow rate, nozzle to substrate distance, volume of the spray solution, kind of the solvent, annealing temperature and its time on the structural, optical and electrical properties of the films have been investigated. Fluorine-doped cadmium stannate $(Cd_2SnO_4:F)$ thin films were also grown with the same method and the effect of the doping on the structural, optical and electrical properties of the samples investigated.

X-ray diffraction spectra and SEM images were used for structural characterization of the films. Optical and electrical properties of the samples were investigated by the transmittance spectra and four probe measurements.

The results show that some parameters such as deposition temperature, volume of the spray solution, doping concentration, annealing temperature and its duration have considerable effects on the structural, optical and electrical properties of the films.

Key words: Spray pyrolysis, Cadmium stannate, Transparent conducting oxide, Structural properties, Optical properties



Shahrood University of Technology Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Growth and Characterization of Transparent Conducting Oxide Thin Films of Cd₂SnO₄

Seiede Fatemeh Tabatabaie Zade

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

> Adviser: **Dr. Bahram Bahramian**

> > September 2009