





دانشکده : فیزیک

گروه : فیزیک حالت جامد

عنوان پایان نامه ارشد :

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک



دانشجو : سمانه اعتمادفرد

استاد راهنما :

دکتر محمد ابراهیم قاضی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۸۹

## دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : فیزیک حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم سمانه اعتمادفرد

تحت عنوان: رشد و مشخصه یابی لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$

در تاریخ ..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

## تقدیم به

پدر و مادر عزیزم که دعای خیرشان همیشه بدرقه راهم بود ،

برادر دلسوزم که در این راه فانوس تاریکیهایم بود

و همسر صبور و مهربانم که بودن در کنارش

سختیهای این راه را برایم آسان نمود.



## تشکر و قدردانی

خداوند بزرگ را شکرگزارم که این توانایی را به من عطا فرمود تا این

مرحله از زندگی را نیز با پیروزی پشت سر بگذارم.

لازم است قبل از ارائه ، از دوستان و عزیزانی که در این راه مرا یاری نمودند

تشکر کنم. در ابتدا از استاد راهنمای عزیز و گرانقدر جناب آقای دکتر قاضی که

بسیار صبورانه در این کار مرا همراهی کردند. از آقای احسانی استاد عالیقدرم که

راهنمایی های ایشان چراغ راهم بود ، آقای مسکنی سرپرست آزمایشگاه بلور که

برای اینکار و به راه انداختن دستگاه تبخیر زحمات و مشقات بسیاری کشیدند.

همچنین دیگر عزیزان که در به سرانجام رساندن این پایان نامه به نحوی به من

کمک کرده و زحمت کشیدند.

دانشجو **سمانه اعتماد فرد** تأیید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه ( رساله ) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه ( رساله ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد .

بهمن ماه ۱۳۸۹

## چکیده

لایه های نازک سولفید کامیوم (CdS) کاربردهای فراوانی از جمله در سلولهای خورشیدی دارند. در این پایان نامه به لایه نشانی لایه های نازک سولفید کامیوم پرداخته و سعی نمودیم با آرایش عنصر واسطه کبالت خواص فیزیکی آنها را مورد مطالعه قرار دهیم. کار تجربی ما در این پایان نامه شامل سه مرحله است :

ابتدا لایه های نازک سولفید کامیوم به ضخامت حدود  $1/5$  میکرومتر بر روی زیرلایه شیشه و در دمای محیط به روش تبخیر حرارتی تهیه شد. نتایج حاصل از مطالعه طیف پراش پرتو ایکس آنها نشان داد که نمونه ها دارای ساختار هگزاگونال با قله ارجح در راستای  $(002)$  هستند. طیف های عبور و جذب آنها نیز توسط دستگاه طیف سنج (Uv – Vis) تهیه شد. گاف نواری نمونه ها به کمک داده های جذب در حدود  $2/42$  الکترون ولت بدست آمد. سپس ثابت های اپتیکی آنها نیز محاسبه شد.

در مرحله بعد لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$  ( $x = 0, 0/05, 0/25, 0/1$ ) با روش فوق با دو ضخامت حدود  $50$  نانومتر و  $500$  نانومتر و با دمای زیرلایه  $27$  و  $100$  و  $180$  درجه سانتی گراد، بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. طیف پرتو ایکس نمونه ها نشان داد که آرایش کبالت باعث تغییر ساختار نشده ولی موقعیت و شدت قله ارجح با تغییر پارامترهای غلظت، دمای زیرلایه و ضخامت دستخوش تغییر شد. بنابراین به کمک داده های بدست آمده از طیف پراش ، آنالیز ساختاری نمونه ها از جمله محاسبه پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها انجام گرفت. با افزایش غلظت کبالت در ترکیب، اندازه دانه ها افزایش و پارامترهای شبکه کاهش یافتند. با افزایش ضخامت و دمای زیرلایه شاهد ظاهر شدن پیک های بیشتری بودیم و تغییر در پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها نیز کاملاً مشهود بود. در زمینه مطالعه سطح نمونه ها تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) از نمونه ها تهیه شد. با استفاده از طیف های عبور و جذب نمونه های با غلظت های مختلف کبالت، گاف نواری آنها محاسبه شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت

کبالت گاف نواری کاهش می یابد. برای بررسی خواص مغناطیسی، نمونه ها توسط دستگاه AGFM و مغناطوپتیکی از جمله اثر کر و فارادی مورد مطالعه قرار گرفت که دستگاه های موجود قادر به آشکارسازی سیگنال نشدند. بدین منظور در مرحله سوم لایه های جدیدی از این ترکیب را به روش نفوذی تهیه کردیم. ابتدا لایه های نازک سولفید کادمیوم را با ضخامت ۱۹۴ نانومتر بر روی زیرلایه شیشه به روش تبخیر حرارتی تهیه نموده و سپس روی آنها لایه ای از کبالت به ضخامت ۸ نانومتر، ۱۳/۵ نانومتر و ۱۹ نانومتر نشانیدیم. بعد از آن نمونه ها را در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد در خلا گرمادهی کردیم. در نهایت به مطالعه ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی آنها پرداختیم. برای این نمونه ها از دستگاه VSM برای اندازه گیری مغناطش در دمای اتاق استفاده نمودیم. رفتار مشاهده شده رفتار آمیخته دیامغناطیسی با آنتی فرو مغناطیسی بود.

**کلمات کلیدی :** لایه های نازک، نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق، سولفید کادمیوم، کبالت، تبخیر

حرارتی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص مغناطیسی.

## لیست مقالات استخراجی از پایان نامه

۱- رشد و مطالعه خواص اپتیکی لایه نازک CdS ؛ اعتمادفرد. س ، قاضی . م ، احسانی. م ، مسکنی.

ر ؛ کنفرانس فیزیک ایران ( همدان، شهریور ۱۳۸۹).

۲- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی ؛

اعتمادفرد. س ، قاضی . م ، احسانی. م ؛ همایش تخصصی ماده چگال(شیراز، بهمن ۱۳۸۹).

۳-تاثیر دمای زیرلایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $Cd_{.۱۹۵}Co_{.۱.۵}S$  تهیه شده به

روش تبخیر حرارتی ؛ اعتمادفرد. س ، قاضی . م ، احسانی. م؛ هفدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک

(کرمان، بهمن ۱۳۸۹).

## فهرست مطالب

۱	فصل اول.....
۱	لایه های نازک.....
۲	مقدمه.....
۳	۲-۱ تعریف لایه نازک ۱.....
۳	۳-۱ دسته بندی لایه ها.....
۳	۱-۳-۱ لایه های رسانا:.....
۳	۲-۳-۱ لایه های عایق:.....
۴	۳-۳-۱ لایه های نیمه رسانا:.....
۵	۴-۱ کاربرد لایه نازک.....
۵	۱-۴-۱ کاربردهای مکانیکی:.....
۶	۲-۴-۱ کاربردهای الکترونیکی و میکروالکترونیکی:.....
۶	۳-۴-۱ کاربردهای اپتیکی.....
۷	فصل دوم.....
۷	روشهای مختلف ساخت لایه نازک.....
۸	۱-۲ روشهای لایه نشانی.....
۱۰	۱-۱-۲ روش کندوپاش.....
۱۰	۲-۱-۲ روش تبخیر حرارتی.....
۱۰	۱-۲-۱-۲ مقدمه.....
۱۲	۲-۲-۱-۲ چشمه حرارتی مقاومتی.....
۱۳	۳-۲-۱-۲ تبخیر آبی.....
۱۳	۴-۲-۱-۲ تبخیر با استفاده از قوس الکتریکی.....
۱۴	۵-۲-۱-۲ تبخیر با استفاده از روش انفجاری سیم فلزی.....
۱۴	۶-۲-۱-۲ تبخیر لیزری.....

۱۴	..... تبخیر با استفاده از بمباران الکترونی
۱۵	..... فیزیک تبخیر
۱۵	..... نرخ تبخیر
۱۶	..... تبخیر آلیاژها
۱۷	..... تئوری ضخامت لایه ها
۱۷	..... هندسه لایه نشانی و ضخامت
۱۸	..... یکنواختی ضخامت لایه
۲۰	..... عوامل موثر بر ساختار لایه نازک
۲۰	..... دمای منبع
۲۰	..... دمای زیر لایه
۲۰	..... فاصله منبع از زیر لایه
۲۱	..... کیفیت سطح زیر لایه
۲۲	..... فصل سوم
۲۲	..... سولفید کادمیوم خالص و آلاینده شده با عناصر واسطه
۲۲	..... مقدمه
۲۳	..... ۱-۳ کاربردهای سولفید کادمیوم (CdS)
۲۴	..... ۲-۳ روشهای تهیه سولفید کادمیوم
۲۵	..... ۳-۳ خواص فیزیکی سولفید کادمیوم
۲۵	..... ۱-۳-۳ خواص اساسی CdS
۲۶	..... ۲-۳-۳ خواص ساختاری سولفید کادمیوم
۲۸	..... ۳-۳-۳ خواص اپتیکی و الکتریکی سولفید کادمیوم
۳۰	..... ۴-۳-۳ خواص ساختاری و اپتیکی سولفید کادمیوم آلاینده شده با کبالت
۳۷	..... فصل چهارم

- ۳۷ ..... لایه نشانی نمونه ها و نتایج
- ۳۹ ..... ۱-۴ دستگاه لایه نشانی
- ۴۰ ..... ۱-۱-۴ نحوه عملکرد دستگاه
- ۴۰ ..... ۲-۴ آماده سازی دستگاه
- ۴۱ ..... ۳-۴ آماده سازی زیر لایه
- ۴۲ ..... ۴-۴ آماده سازی مواد و انتخاب بوتنه
- ۴۳ ..... ۵-۴ لایه نشانی لایه های نازک سولفید کادمیوم خالص
- ۴۳ ..... ۱-۵-۴ بررسی خواص ساختاری
- ۴۳ ..... ۱-۱-۵-۴ طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک سولفید کادمیوم
- ۴۵ ..... ۲-۲-۵-۴ محاسبه پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها
- ۴۶ ..... ۲-۵-۴ بررسی خواص اپتیکی و محاسبه ثابت های اپتیکی
- ۵۰ ..... ۶-۴ لایه نشانی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلائیده شده با کبالت
- ۵۲ ..... ۱-۶-۴ بررسی خواص ساختاری
- ۵۲ ..... ۱-۱-۶-۴ طرح پراش اشعه ایکس لایه های نازک CdS خالص و آلائیده شده با کبالت
- ۵۵ ..... ۲-۱-۶-۴ محاسبه پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها
- ۵۷ ..... ۳-۱-۶-۴ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها
- ۵۸ ..... ۲-۶-۴ بررسی خواص اپتیکی لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$
- ۶۲ ..... ۳-۶-۴ بررسی خواص مغناطیسی لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$
- ۶۴ ..... ۷-۴ تاثیر دمای زیر لایه بر روی خواص لایه های نازک  $Cd_{0.9}Co_{0.1}S$
- ۶۴ ..... ۱-۷-۴ بررسی خواص ساختاری
- ۶۴ ..... ۱-۱-۷-۴ طیف اشعه ایکس لایه های نازک  $Cd_{0.9}Co_{0.1}S$  با دمای زیر لایه متفاوت
- ۶۶ ..... ۲-۱-۷-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها با کمک تصاویر SEM نمونه ها با دماهای زیر لایه متفاوت
- ۶۸ ..... ۲-۷-۴ بررسی خواص اپتیکی لایه های نازک  $Cd_{0.9}Co_{0.1}S$  با دمای زیر لایه مختلف
- ۷۱ ..... ۳-۷-۴ بررسی خواص مغناطیسی لایه های نازک  $Cd_{0.9}Co_{0.1}S$  با دمای زیر لایه متفاوت
- ۷۲ ..... ۸-۴ تاثیر ضخامت بر روی لایه های نازک  $Cd_{0.9}Co_{0.1}S$



۷۲	۱-۸-۴ بررسی خواص ساختاری.....
۷۲	۱-۱-۸-۴ طیف اشعه ایکس لایه های نازک $Cd_{.1/9}Co_{.1/5}S$ با ضخامت های مختلف.....
۷۳	۲-۱-۸-۴ نتایج SEM نمونه ها با ضخامت های متفاوت.....
۷۴	۹-۴ لایه نشانی لایه های نازک CdS:Co به روش نفوذی.....
۷۵	۱-۹-۴ بررسی خواص ساختاری.....
۷۵	۱-۱-۹-۴ طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها.....
۷۷	۲-۱-۹-۴ نتایج حاصل از مطالعه تصاویر SEM نمونه ها.....
۷۹	۲-۹-۴ بررسی خواص اپتیکی.....
۸۱	۳-۹-۴ بررسی خواص مغناطیسی.....
۸۵	نتیجه گیری.....
۸۷	مراجع.....

## فهرست اشکال

- ۱۱ شکل (۱-۲) : طرح شماتیک از روش تبخیر حرارتی.
- ۱۸ شکل (۲-۲) : بستری مسطح و عمود بر چشمه.
- ۲۷ شکل (۱-۳) : لایه نازک سولفید کادمیوم در دو ساختار الف) شش گوشه و ب) سولفید روی.
- ۲۸ شکل (۲-۳) : طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک سولفید کادمیوم تهیه شده به روش اسپری با دمای زیرلایه متفاوت.
- ۲۹ شکل (۳-۳) : طیف های عبور لایه های نازک سولفید کادمیوم تهیه شده به روش اسپری با دمای زیرلایه متفاوت.
- ۳۰ شکل (۴-۳) : نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون تابشی لایه های نازک سولفید کادمیوم با دمای زیرلایه متفاوت.
- ۳۳ شکل (۵-۳) : نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون تابشی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلییده شده با کبالت با غلظتهای a)  $x=0$ ، b)  $x=0.25$ ، c)  $x=0.5$ ، d)  $x=0.75$ ، e)  $x=1$ .
- ۳۵ شکل (۶-۳) : رفتار فرو مغناطیسی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلییده شده با کبالت با غلظتهای a)  $x=0.1$ ، b)  $x=0.2$ ، c)  $x=0.3$ .
- ۳۹ شکل (۱-۴) : تصویری از دستگاه تبخیر در خلا.
- ۴۲ شکل (۲-۴) : بوته ای درب دار از جنس مولیبدن.
- ۴۴ شکل (۳-۴) : طرح پراش پرتو ایکس لایه های نازک سولفید کادمیوم.
- ۴۷ شکل (۴-۴) : طیف عبور اپتیکی لایه نازک سولفید کادمیوم در دمای محیط و خط چین، منحنی پوش قسمت نوسانی طیف.
- ۴۷ شکل (۵-۴) : طیف جذب لایه نازک سولفید کادمیوم در دمای محیط.
- ۴۸ شکل (۶-۴) : نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون تابشی لایه نازک سولفید کادمیوم.
- ۴۹ شکل (۷-۴) : نمودار ضریب ضریب شکست لایه نازک سولفید کادمیوم بر حسب طول موج.
- ۵۰ شکل (۸-۴) : نمودار ضریب خاموشی لایه نازک سولفید کادمیوم بر حسب طول موج.
- ۵۳ شکل (۹-۴) : طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای الف)  $x=0$ ، ب)  $x=0.25$ ، ج)  $x=0.5$ ، د)  $x=0.75$ ، e)  $x=1$ .
- ۵۳ شکل (۱۰-۴) : طیف پراش پرتو ایکس لایه نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظت  $x=0.05$  و طیف پراش ساختارهای مکعبی و هگزاگونال.
- ۵۶ شکل (۱۱-۴) : پارامترهای شبکه لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظت های مختلف.
- ۵۸ شکل (۱۲-۴) : تصاویر SEM سطوح لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با

- غلظتهای الف) ( $x=0$ ، ب) ( $x=0/0.25$ ، ج) ( $x=0/0.5$ ، د) ( $x=0/1$ ).
- ۵۹ شکل (۴-۱۳): طیف های عبور لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای الف) ( $x=0$ ، ب) ( $x=0/0.25$ ، ج) ( $x=0/0.5$ ، د) ( $x=0/1$ ).
- ۵۹ شکل (۴-۱۴): طیف های جذب لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای الف) ( $x=0$ ، ب) ( $x=0/0.25$ ، ج) ( $x=0/0.5$ ، د) ( $x=0/1$ ).
- ۶۰ شکل (۴-۱۵): نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های سولفید کادمیوم با غلظت های مختلف کبالت.
- ۶۱ شکل (۴-۱۶): نمودار ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های با غلظت های مختلف کبالت.
- ۶۳ شکل (۴-۱۷): کوره تحت خلا دانشگاه سمنان.
- ۶۵ شکل (۴-۱۸): الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با دماهای زیرلایه ۲۷ درجه سانتی گراد و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.
- ۶۷ شکل (۴-۱۹): تصاویر سطح لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی در دماهای زیرلایه الف) ۲۷ درجه سانتی گراد و ب) ۱۰۰ درجه سانتی گراد.
- ۶۸ شکل (۴-۲۰): طیف های عبور بر حسب طول موج برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.
- ۶۹ شکل (۴-۲۱): طیف های جذب بر حسب طول موج برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.
- ۶۹ شکل (۴-۲۲): نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.
- ۷۱ شکل (۴-۲۳): نمودار ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دماهای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.
- ۷۳ شکل (۴-۲۴): پراش پرتو ایکس لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با دو ضخامت الف) ۵۰ و ب) ۵۰۰ نانومتر.
- ۷۴ شکل (۴-۲۵): تصاویر SEM لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با دو ضخامت الف) ۵۰ و ب) ۵۰۰ نانومتر.
- ۷۶ شکل (۴-۲۶): طیف های پراش پرتو ایکس لایه های نازک cds:co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های کبالت الف) ۰ و ب) ۱۹ نانومتر.
- ۷۸ شکل (۴-۲۷): تصاویر SEM لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت ۰ و ۸ و ۱۳ و ۱۹ نانومتر.
- ۷۹ شکل (۴-۲۸): طیف های عبور لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت.
- ۸۰ شکل (۴-۲۹): طیف های جذب لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های

مختلف کبالت.

- ۸۱ شکل ( ۳۰-۴ ) : نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت.
- ۸۲ شکل ( ۳۱-۴ ) : رفتار مغناطیسی برای لایه نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با ضخامت ۵۰۰ نانومتر.
- ۸۳ شکل ( ۳۲-۴ ) : رفتار مغناطیسی برای لایه نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت کبالت ۱۹ نانومتر.
- ۸۴ شکل ( ۳۳-۴ ) : منحنی حلقه پسماند.

## فهرست جداول

- ۲۶ جدول ( ۳-۱) : برخی از ویژگی های لایه نازک سولفید کادمیوم.
- ۳۸ جدول (۴-۱) : لایه های نازک تهیه شده به همراه مشخصات لایه نشانی آنها.
- ۴۵ جدول (۴-۲) : پارامترهای شبکه و اندازه بلورک ها.
- ۵۴ جدول (۴-۳) : تغییرات موقعیت قله ارجح (۰۰۲) با تغییر غلظت کبالت.
- ۵۵ جدول (۴-۴) : پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه دانه ها مربوط به لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$ .
- ۶۲ جدول (۴-۵) : ثابت های کوشی مربوط به ترکیب  $Cd_{1-x}Co_xS$ .
- ۶۶ جدول (۴-۶) : پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه بلورک ها مربوط به ترکیب  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  در دماهای زیرلایه متفاوت.
- ۷۳ جدول (۴-۷) : پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه بلورک ها مربوط به ترکیب  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دو ضخامت مختلف.
- ۷۷ جدول (۴-۸) : پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها مربوط به ترکیب  $CdS:Co$  با دو ضخامت کبالت ۰ و ۱۹ نانومتر.

# فصل اول

## لایه های نازک

- مقدمه
- تعریف لایه نازک
- دسته بندی لایه ها
- کاربرد لایه نازک

## مقدمه

تهیه اولین لایه نازک تقریباً به سال ۱۸۱۷ بر می‌گردد. فرانیهوف<sup>۱</sup> آلمانی با قرار دادن شیشه در اسید سولفوریک، به یک لایه نازک اپتیکی روی سطح شیشه دست یافت و توانست انعکاس از شیشه را کاهش دهد. پژوهشگران دیگری در سال ۱۸۳۵ از روش شیمیایی مشابهی برای ساخت آینه استفاده نمودند. این شروع تولید صنعتی روکش کردن بود. بعد از آن در سال ۱۸۳۹ هر<sup>۲</sup> از دانشگاه پنسیلوانیا احتمالاً اولین لایه نازک را به روش الکترولیز بدست آورد[۱].

۲۲ سال بعد فارادی توانست با استفاده از تبخیر حرارتی سیمی که از آن جریان زیادی می‌گذشت، لایه نازک فلزی بسازد[۲]. پس از آن برای اولین بار استفاده از محیط خلا برای لایه نشانی در سال ۱۸۸۷ توسط نهروود<sup>۳</sup> و کنت<sup>۴</sup> بکار گرفته شد، این نقطه عطفی برای ساخت لایه نازک بود. بدین ترتیب دانشمندان و محققان گام به گام مراحل رشد و ترقی را در زمینه ساخت لایه های نازک پیمودند. از آن زمان به بعد موضوع لایه نازک مورد توجه مهندسين الکترونیک و بسیاری از دانشمندان مختلف قرار گرفت و با پا نهادن به عرصه تکنولوژی توانستند به نتایج علمی و صنعتی بزرگی دست یابند.

به دلیل کاربردهای فراوان و مزایای بیشماری که لایه نازک در زندگی روزمره ما دارد در کانون توجه مجامع علمی بسیاری قرار گرفته است. امروزه بسیاری از قطعات الکترونیکی و مدارات اپتوالکترونیکی به صورت لایه نازک ساخته می‌شوند. هم چنین کاربرد در نمایش گرها و وسایل ذخیره اطلاعات با حجم کم، همه و همه از جاذبه های لایه نازک است.

---

<sup>۱</sup> Fraunhofer  
<sup>۲</sup> Hare  
<sup>۳</sup> Nahrwald  
<sup>۴</sup> Kundt

## ۲-۱ تعریف لایه نازک

لایه نازک به پوششی از ماده بر روی یک سطح یا ماده دیگر گفته می شود که سبب ایجاد خواص فیزیکی، مکانیکی و الکترونیکی جدیدی میشود که در حالت کلی نه خصوصیات ماده تشکیل دهنده لایه را داشته و نه خصوصیات سطحی که لایه بر روی آن انباشت شده است. به عبارت دیگر " یک لایه که به صورت ورقه نازکی در اثر فرآیند چگالش ایجاد شده باشد را لایه نازک می نامند. " لایه را می توان به سه گروه کلی دسته بندی نمود : رسانا، عایق و نیمه رسانا.

## ۳-۱ دسته بندی لایه ها

### ۱-۳-۱ لایه های رسانا : لایه های نازک رسانا لایه هایی هستند که در آنها از مواد رسانا بعنوان

ماده انباشت برای لایه نشانی استفاده می شود. به عبارتی استفاده از موادی که نوار ظرفیت آنها نیمه پر باشد. در مواد رسانا (فلزات) الکترونها تحت تاثیر میدان خارجی به راحتی می توانند انرژی کسب کرده و به نوار رسانش بروند. برای فلزات گاف نواری تقریباً صفر است و به دلیل تعداد زیاد الکترونیایی که در انتقال جریان شرکت دارند دارای رسانندگی بسیار بالایی هستند. از لایه های نازک رسانا در بعضی از قطعات الکترونیکی، مقاومتها، اتصالات الکتریکی و غیره استفاده می شود.

### ۲-۳-۱ لایه های عایق : مواد عایق (نارسانا) موادی هستند که نوار ظرفیت کاملاً پر و نوار

رسانش خالی از الکترون دارند. مواد عایق به دلیل گاف نواری بزرگی که دارند ( $E_g > 6eV$ )، دارای مقاومت ویژه بینهایت هستند. از این مواد می توان در عایق سازی الکتریکی و یا جدا کردن مواد رسانا از یکدیگر استفاده کرد.



### ۱-۳-۳ لایه های نیمه رسانا : یک سری قطعات در شرایط عادی عایق هستند ولی تحت

شرایطی وقتی تحت تاثیر میدان قرار گیرند، می توانند رسانش الکتریکی داشته باشند، به این قطعات نیمه رسانا می گویند. نوار ظرفیت این مواد مانند مواد عایق کاملاً پر و نوار رسانش آنها خالی است. تفاوت آنها با عایق ها در دمای صفر کلوین، در اندازه گاف نواری است. گاف نواری آنها مابین رساناها و عایق ها می باشد. نیمه رساناها در دمای صفر کلوین دارای رسانندگی صفر و در دماهای پایین دارای رسانندگی کاملاً کم هستند. رسانندگی مواد نیمه رسانا در دمای اتاق در محدوده  $(\Omega\text{cm})^{-1}$   $10^9$ - $10^2$  می باشد. رسانندگی الکتریکی مواد نیمه رسانا به دما و همچنین به میدان مغناطیسی و مقدار ناخالصی و گاف نواری بستگی دارد. از جمله مواد نیمه رسانایی که با افزودن ناخالصی به آن می توان رسانندگی آنرا تغییر داد و در این پایان نامه به آن می پردازیم، CdS است. در ساخت قطعات الکترونیکی و میکروالکترونیکی نظیر دیودها، ترانزیستورها و مهمتر از همه در سلولهای خورشیدی ( ژرمانیوم، سیلیکون، سلنید کادمیوم، سولفید کادمیوم و ... ) از این دسته لایه ها می توان بهره برد.

- نوع دیگری از دسته بندی لایه ها بر حسب ضخامت می باشد که شامل سه دسته اند :

لایه های ضخیم : با ضخامت در حدود میلیمتر

لایه های نازک : با ضخامت کمتر از یک میکرون

لایه های بسیار نازک : با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر

## ۱-۴ کاربرد لایه نازک

لایه های نازک به دلیل خواص الکتریکی، اپتیکی و مکانیکی ویژه ای که دارند، نقش به سزایی در صنعت و تکنولوژی دارند. در حدود اواسط قرن بیستم کاربرد لایه های نازک تنها محدود به ساخت تک لایه های نازک می شد. در سال ۱۹۵۰ از آن بعنوان محافظ خوردگی در فلزات استفاده شد. همچنین از لایه نازک برای پوشش- دهی اشیا فلزی در مصارف خانگی و مقاصد تزئینی نیز بکار گرفته شد. دانش و تکنولوژی ساخت لایه های نازک به ضخامت کمتر از یک میکرون در دهه ۱۹۶۰ پیشرفت عظیمی کرد. در سال ۱۹۵۸ دانشمندان مدارهای مجتمع را مطرح کردند و در سال ۱۹۶۱ مدارهای مجتمع Si به صورت تجاری تولید شد و به بازار آمد [۳]. همین طور پیشرفت تکنولوژی کامپیوتر احتیاج به ذخیره سازی اطلاعات با چگالی بسیار بالا را بوجود آورد و باعث شد تحقیقات در زمینه خواص مغناطیسی لایه های نازک نیز به میزان زیادی افزایش پیدا کند.

در سال ۱۹۷۰ به خاطر بحران انرژی، نیاز به لایه های پوششی بر روی شیشه ها و بافتهای پلیمری جهت حفظ انرژی احساس شد. در سال ۱۹۸۰ رساناهای شفاف و در سال ۱۹۹۰ پوشش های سخت و کاربردهای تزئینی از کاربردهای جدید لایه نازک بودند [۲]. در سالهای اخیر با پیشرفت علم و تکنولوژی ساخت لایه نازک به روش های نوین شاهد کاربردهای فراوان دیگری در زمینه های مختلف الکترونیکی و میکروالکترونیکی و غیره هستیم که در زیر به برخی از آنها به طور مختصر اشاره می کنیم :

### ۱-۴-۱ کاربردهای مکانیکی : از آنجایی که بعضی از لایه های نازک، در برابر سایش مقاوم

هستند می توانند به صورت محافظ ضد زنگ زدگی استفاده شود. در قطعاتی که در حال حرکت هستند ( در موتور اتومبیل ) ، مته هایی که با لایه نازک طلا و یا کروم پوشانده شده اند بکار گرفته می شود. مقاومت شیشه ای که با لایه ای از تیتانیوم پوشیده شده را می توان افزایش داد و یا برای کاهش اصطکاک و افزایش عمر برخی وسایل از جنس استیل بهره جست.

## ۱-۴-۲ کاربردهای الکترونیکی و میکروالکترونیکی : دامنه کاربردهای لایه های نازک

با گذشت زمان افزایش یافته است. امروزه کاربرد آنها در قطعات الکترونیکی موجود در رایانه ها و دیگر وسایل الکترونیکی فراوان به چشم می خورد. از جمله آنها عبارتند از : دیودها، مقاومتها و اتصالات الکترونیکی، بعنوان رسانای الکتریکی، سدهای الکتریکی سدهای نفوذی، بعنوان بخشی از ترانزیستورهای نیمه رسانایی، ابررساناها، در قطعات امواج آکوستیکی سطحی و ... .

## ۱-۴-۳ کاربردهای اپتیکی

از نمونه های بارز کاربرد لایه های نازک در اپتیک، به عنوان لایه پنجره ای در سلولهای خورشیدی می باشد. از جمله در سلولهای خورشیدی CdTe/CdS, InP/CdS و غیره که کمک بزرگی به صرفه جویی در هزینه ساخت و بازدهی بالا در افزایش جذب سلول خورشیدی می کند. همچنین بعنوان پوشش ضد بازتابی روی شیشه عدسیهای دوربین، عینکهای فوتوکرومیک و دیگر قطعات اپتیکی استفاده می شود. از دیگر کاربردهای آنها در لیزرها، LED ها، آشکارسازها و غیره می باشد.

از دیگر کاربردهای جالب توجه لایه های نازک در مصارف تزئینی و لوازم خانگی است که جزو دسته کاربردهای متالوژی لایه نازک محسوب می شود که به عنوان نمونه می توان به پوششهای نیترو تیتانیوم و آلیاژهای Au و Cr بر روی قاب ساعت های مچی و فندک اشاره کرد که علاوه بر زیبایی، مقاومت زیادی در برابر خراش برداشتن و فرسایش به همراه دارد.

تحقیقات پایه در زمینه لایه های نازک منجر به پیشرفت های قابل ملاحظه ای در شناخت ما از لایه های نازک و سطوح جامدات شده است که این خود منجر به توانایی بیشتر برای ساخت قطعاتی با خصوصیات پیش بینی شده، قابل کنترل و تکرارپذیر شده است.

## فصل دوم

### روشهای مختلف ساخت لایه نازک

- روشهای لایه نشانی
- فیزیک تبخیر
- تئوری ضخامت لایه ها
- عوامل موثر بر ساختار لایه نازک

## ۱-۲ روشهای لایه نشانی

لایه های نازک از زیرلایه و یک لایه نازک تشکیل می شوند که مجموعه زیرلایه و لایه نازک خواص جدیدی را ایجاد می کنند که کاملاً با خواص لایه و زیرلایه به تنهایی متفاوت است. زیرلایه بعنوان عامل نگهدارنده لایه عمل می کند و در کاربردهای الکترونیک نقش عایق را دارد. زیرلایه باید مقاومت مکانیکی کافی داشته باشد و نه تنها در دمای معمولی بلکه در تغییرات نسبتاً زیاد دمایی نیز چسبندگی خود را به لایه حفظ کند. برای ثابت بودن خواص لایه و چسبندگی بهتر لازم است که سطح زیرلایه کاملاً تمیز و عاری از آلودگی باشد. لایه نازک ماده ای است که توسط روشهایی که در زیر عنوان خواهد شد بر روی سطح زیرلایه نشانداده می شود. روشهایی که برای ساخت لایه نازک مورد استفاده قرار می گیرد به دو دسته کلی فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند که هر یک دارای روشهای متعددی است که به اختصار در زیر به آنها اشاره می شود :

۱- روش های فیزیکی (PVD) :

۱. تبخیر

• تبخیر گرمایی

• تبخیر پرتو الکترونی

۲. کندوپاش

• کندوپاش DC

• کندوپاش مگنترون DC

• کندوپاش RF

• کندوپاش انفعالی

۲- روش های شیمیایی (CVD) :

۱. CVD فشار پایین (LPCVD)

۲. CVD افزایش پلاسما (PECVD)

۳. CVD فشار جو (APCVD)

۴. CVD آلی-فلز (MOCVD)

۳- لیزر پالسی (PLD)

۴- رونشانی پرتو مولکولی (MBE)

در روش PVD، لایه توسط انتقال مستقیم اتمها از منبع به بستر در فاز گازی تشکیل می شود.

در روش CVD، لایه توسط برهمکنش شیمیایی روی سطح بستر شکل می گیرد.

از آنجایی که روش بکار رفته برای تهیه لایه نازک مورد نظر ما به روش فیزیکی ( تبخیر ) است،

بنابراین در ادامه به ویژگیهای آن می پردازیم :

انباشت فیزیکی بخار (PVD) : به استفاده از روشهای فیزیکی جهت تبخیر یا تصعید مواد بر روی

زیرلایه گویند که از مناسب ترین روشهای تهیه لایه نازک می باشد(مانند MOCVD و MBE). در این

روش مواد لایه، در چشمه گذاشته شده و تبخیر یا تصعید شده، به سمت بستر رفته و روی آن چگالیده

شده، لایه نازک را تشکیل می دهد. نکته قابل توجه در این روش داشتن خلا مناسب و محیط بسیار تمیز

است. این روش به دو صورت انجام می گیرد :

۱- کندوپاش

۲- تبخیر حرارتی

## ۱-۱-۲ روش کندوپاش

وقتی بر سطح جامدی پرتو یونی، الکترونی و یا نوری با انرژی کافی بتابد اتمهای تشکیل دهنده جسم (اتمهای هدف) از سطح آن آزاد شده و در فضا پراکنده می شود. به این پدیده کندوپاش می گویند که از انواع آن می توان به کندوپاش دیودی، DC، RF و تریود، مگنترون و کندوپاش مگنترون RF اصلاح شده اشاره کرد. روش کندوپاش از سال ۱۸۵۲ توسط گراو<sup>۱</sup> آغاز شد، پس از آن رایت<sup>۲</sup>، تکنولوژی لایه نشانی کندوپاش را با ساخت آینه ها توسعه داد[۱]. تئوری روش کندوپاش DC توسط گانترشولزر<sup>۳</sup> پیشنهاد شد[۲] و در سالهای بعد به طور وسیعی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و از نتایج آن ارائه کندوپاش RF توسط ونر<sup>۴</sup> (۱۹۵۵) برای ساخت یک لایه نازک اپتیکی دی الکتریک می باشد. همانطور که از تاریخ توسعه روشها پیداست روش خاصی چون یکنواختی ضخامت و پوشش دهی را در لایه نازک در اواخر قرن بیستم بهینه کرد.

## ۲-۱-۲ روش تبخیر حرارتی

### ۱-۲-۱-۲ مقدمه

لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی در سال ۱۸۹۲ توسط تیلور<sup>۵</sup> عملاً با لایه نشانی لایه نازک اپتیکی روی شیشه پا به عرصه آزمایشهای تجربی ساخت لایه نازک نهاد. پیشرفت روش تبخیر حرارتی در سالهای ۱۹۲۸ تا ۲۰ سال بعد از آن بسیار چشمگیر بود تا اینکه تئوری آن در سال ۱۹۶۶ در کتاب لایه نشانی بخار (PVD) بیان شد[۱]. دهه ۱۹۷۰ یک دهه طلایی برای صنعتی شدن ساخت لایه نازک در خلا به

---

<sup>۱</sup> W.R.Grove

<sup>۲</sup> Wright

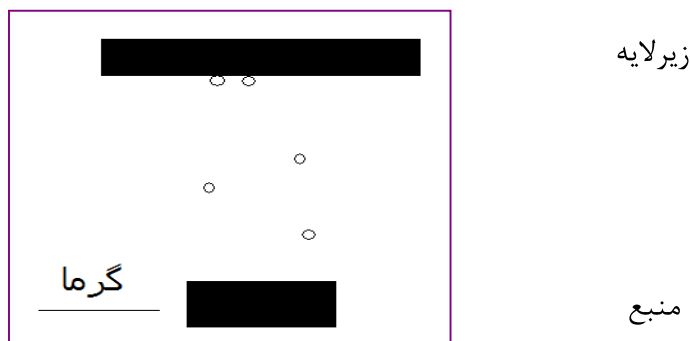
<sup>۳</sup> Gunther Shulzer

<sup>۴</sup> Wehner

<sup>۵</sup> H.D.Toylor

شمار می آید. در این روش که یکی از روشهای معمول لایه نشانی می باشد مواد تبخیر شده بر روی بستر چگالیده شده و تشکیل لایه می دهند. این لایه ها به روش های متعددی تهیه می شوند که عبارتند از : چشمه حرارتی مقاومتی، تبخیر آبی، تبخیر با قوس الکتریکی، روش انفجاری سیم فلزی، تبخیر لیزری، استفاده از گرمای امواج RF، استفاده از بمباران یونی که در سالهای ۱۹۳۰ تا ۱۹۷۰ بعضی از آنها روند رو به رشدی داشتند و به پیشرفت در زمینه کاربردهای علمی و صنعتی لایه نازک کمک بسیار بزرگی کردند. به طوری که از سالهای ۱۹۲۰ به بعد کارهای آزمایشگاهی مربوط به ساخت لایه های نازک رونق گرفت.

- فرایند لایه نشانی به روش تبخیر گرمایی که طرح شماتیک آن در شکل ( ۱-۲ ) آمده است به صورت زیر می باشد :



شکل ( ۱-۲ ) : طرح شماتیک از روش تبخیر حرارتی.

۱- چشمه ای از ماده مورد نظر و تبدیل آن به حالت گازی توسط گرما

۲- انتقال اتمهای چشمه به سمت بستر

۳- انباشته شدن اتمها روی بستر

همانطور که از شکل پیداست، گرما نقش حائز اهمیتی را در این روش بازی می کند زیرا بواسطه گرما چشمه به بخار تبدیل شده و بعد از رسیدن بخار روی بستر، اتمها و مولکولها از فاز بخار به صورت لایه جامدی چگالیده شده و تغییر شکل میدهند.



در زیر به طور مختصر به برخی از روشهایی که برای تبخیر مواد بکار می رود می پردازیم :

## ۲-۲-۱-۲ چشمه حرارتی مقاومتی

روشی که در آن تبخیر مواد با عبور جریان الکتریکی از یک مقاومت انجام می گیرد. اساس کار این روش عبور جریان از بوتله ای است که در آن از مواد لایه، به اندازه مورد نیاز پر شده است. معمولاً بوتله ها باید دما را تا مقدار زیادی بالا ببرند، بنابراین باید از جنس فلزاتی با دمای ذوب بسیار بالایی تهیه شوند. از جمله فلزاتی که برای ساخت بوتله بکار می روند :  $Ta(T_m=2980\text{ }^\circ\text{C})$  ،  $Mo(T_m=2630\text{ }^\circ\text{C})$  ،  $W(T_m=3380\text{ }^\circ\text{C})$  می باشند. از مزایای این روش می توان به موارد زیر اشاره نمود :

- ۱- نسبتاً ساده و ارزان است.
  - ۲- ماده چشمه می تواند به اشکال مختلف بسته به نیاز ساخته شود.  
و معایب آن :
    - ۱- احتمال ایجاد ناخالصی
    - ۲- تنها برای مواد فلزی بعنوان چشمه مناسب بوده ولی برای مواد دی الکتریک بسیار مشکل است.
    - ۳- سرعت لایه نشانی خیلی کم است.
    - ۴- برای مواد ترکیبی، ممکن است بوتله در دماهای بالا شکسته شود و یا مواد دارای نقاط ذوب متفاوتی باشند.
    - ۵- سختی فیلمها خوب نیست(چگالی کم است).
- چشمه حرارتی مقاومتی چند نوع است : چشمه های سیمی تنگستن، چشمه های فلزی دیرگداز، کوره های تصعیدی، چشمه های بوتله ای.

## ۳-۲-۱-۲ تبخیر آنی

روش تبخیر آنی برای تبخیر آلیاژها با نقطه ذوب متفاوت بوجود آمد، زیرا تبخیر چنین آلیاژهایی به روش قبل منجر به یک تبخیر ناپیوسته و غیریکنواخت می شود. به همین خاطر برای رفع این مشکل، روش تبخیر آنی در حجم کمی از مواد بکار برده شد. این روش در سال ۱۹۴۸ توسط هریس سیگل با ریختن آنی ماده موردنظر روی یک سطح داغ ابداع شد [۱]. از این روش برای ساخت لایه های نازک از ترکیبات چندتایی که دارای همان ساختار ترکیب اصلی باشد، استفاده می گردد. ماده مورد نظر را به صورت پودر در آورده و بر روی سطح چشمه بسیار داغ ریخته و سریعاً تبخیر می شود. از این روش برای ساخت لایه های سرامیکی  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  و ترکیبات مختلف نیمه رسانا و غیره استفاده می شود. این روش به سادگی قابل کنترل نیست زیرا مقدار زیادی گاز آزاد می شود.

## ۴-۲-۱-۲ تبخیر با استفاده از قوس الکتریکی

بکارگیری این روش به گذشته دور برمی گردد. در سال ۱۸۸۴ ادیسون توانست مقاله خود را مبنی بر استفاده از روش قوس الکتریکی ثبت و کامل کند، البته قبل از وی نیز کسانی بودند که از این روش به طریق ابتدایی برای ساخت لایه نازک بهره می جستند [۴]. در این روش با قراردادن ماده مورد نظر بین الکترودهای قوس الکتریکی و ایجاد گرمای فوق العاده زیاد، عمل تبخیر انجام می گیرد. از این روش برای تبخیر موادی مانند Nb و Ta و کربن استفاده می شود. از معایب آن تولید ذرات با ابعاد بزرگ است.

## ۵-۲-۱-۲ تبخیر با استفاده از روش انفجاری سیم فلزی

با عبور جریان بسیار زیادی از سیم فلزی از جنس همان ماده ای که روی سطح انباشته می شود، عمل تبخیر در سرعت بالایی انجام شده و سیم بخار می شود. این عمل با تخلیه الکتریکی خازن با ولتاژ بالا صورت می گیرد.

## ۶-۲-۱-۲ تبخیر لیزری

در این روش لیزری با شدت بالا بر ماده تابیده می شود و سبب گرم شدن و تبخیر آن می گردد. در این روش چشمه لیزر در خارج از دستگاه خلا می باشد. انرژی این پرتو کافی است که سطح هدف را ذوب کند و بنابراین مواد تبخیر شده به سمت بستر حرکت می کنند. مقدار ماده لایه نشانی شده به ازای هر پالس لیزر بسیار با ثبات است. اما این روش به دلیل تجهیزات گران قیمتی که دارد برای مصارف صنعتی مقرون به صرفه نیست. قیمت بالای این دستگاه را می توان یکی از معایب این روش دانست.

## ۷-۲-۱-۲ تبخیر با استفاده از بمباران الکترونی

این روش با تلاش دانشمندانی چون هانکس در سال ۱۹۶۸ و دیگر محققان با پیشرفت های فراوانی برای ساخت لایه های نازک بهبود یافت [۱]. در این روش ماده را داخل بوته ای که با آب سرد نگهداشته می شود قرار داده و تحت بمباران الکترونیهای شتابدار قرار می گیرد.

از مزایای این روش می توان گفت :

- ۱- خلوص لایه نازک تهیه شده به این روش بالاتر از چشمه حرارتی مقاومتی است.
- ۲- دی الکتریک ها هم در این روش لایه نشانی می شوند.
- ۳- یکنواختی بهتر لایه

## ۲-۲ فیزیک تبخیر

### ۱-۲-۲ نرخ تبخیر

هرتز<sup>۱</sup> در سال ۱۸۸۲ با تبخیر جیوه دریافت که نرخ تبخیر :

۱. به گرمای اعمالی بر سطح ماده در حال تبخیر به اندازه مورد نیاز محدود نمی شود.

۲. متناسب با اختلاف فشار تعادلی جیوه  $P_e$  و  $P_h$  (فشار هیدروستاتیکی) اعمالی روی ماده در حال

تبخیر در دمای خاص است.

بنابراین می توان معادله اولیه برای نرخ تبخیر از سطح مایع یا جامد را با استفاده از نظریه جنبشی

مولکولها چنین نوشت :

$$\phi_e = \frac{\alpha_e N_A (P_e - P_h)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1-2)$$

که در رابطه فوق  $\phi_e$ ، شار بخار ( تعداد اتمها یا مولکولها بر واحد سطح بر واحد زمان ) و  $\alpha_e$  ضریب

تبخیر است که اندازه آن بین ۰ تا ۱ می باشد. زمانی حداکثر نرخ تبخیر را خواهیم داشت که  $\alpha_e = 1$  و ۰

$P_h =$  باشد. در اینصورت داریم :

$$\phi_e = 3/513 \times 10^{22} \frac{P_e}{\sqrt{MT}} \quad \text{Molecular/Cm Sec} \quad (2-2)$$

می توان این رابطه را به شار جرمی تبدیل کرد و به صورت زیر نوشت :

$$\Gamma_e = 5/834 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{M}{T}} P_e \quad (3-2)$$

بعنوان مثال زمانی که فشار  $10^{-2}$  Torr باشد، برای بیشتر عناصر  $\Gamma_e = 10^{-4}$  خواهد بود.

---

<sup>۱</sup> Hertz

## ۲-۲-۲ تبخیر آلیاژها

تهیه لایه نازک از فلزات آلیاژی به خاطر کاربردهای الکترونیکی، مغناطیسی و اپتیکی فراوانی که دارد مورد توجه بسیاری از محققان است. اجزای اصلی هر آلیاژ به صورت تقریباً مستقل از همدیگر تبخیر می شوند و وارد فاز بخار شده و اتمهای منفردی را به صورت فلزات خالص گسیل می کند. اگر ماده شامل اجزای A و B به ترتیب با وزن های  $M_A$  و  $M_B$  و با فشارهای تعادلی اشباع شده  $P_A$  و  $P_B$  باشد، نسبت ذرات رانشانی شده اجزا برابر است با [۲]:

$$\frac{NA}{NB} = \frac{CA}{CB} \times \frac{PA}{PB} \times \frac{MA}{MB} \quad (۴-۲)$$

که در آن  $C_A$  و  $C_B$  نسبت هر یک از اجزای A و B در ترکیب است.

در یک آلیاژ ترکیبی  $A_xB_{1-x}$  که A و B دو نیمه رسانای با ساختار بلوری مشابه اند دو کمیت قابل

بررسی می باشد:

۱. پارامترهای شبکه: برای آلیاژ  $A_xB_{1-x}$ ، بنا به قانون وگارد خواهیم داشت [۵]:

$$a_{\text{Alloy}} = X a_A + (1-X) a_B \quad (۵-۲)$$

که  $a_A$  و  $a_B$ ، ثابت های شبکه ماده B و A هستند. بدین ترتیب بسته به نسبت آرایش در ترکیب AB

پارامترهای متفاوتی خواهیم داشت.

۲. گاف نواری: گاف نواری آلیاژ  $A_xB_{1-x}$  نیز خواهد شد [۵]:

$$Eg_{\text{Alloy}} = XEg_A + (1-X) Eg_B \quad (۶-۲)$$

در بیشتر آلیاژها اثر خمشی ناشی از افزایش بی نظمی حاصل از آلیاژ ایجاد می شود که به صورت زیر

است [۵]:

$$Eg_{\text{Alloy}} = a + bX + cX^2 \quad (۷-۲)$$

که در آن c را ضریب خمشی می نامند.

معمولا نسبت اجزای A و B در بخار با نسبت استوکیومتری این اجزا در ماده متفاوت است. زمانی لایه ای بهینه خواهیم داشت که انرژی سطحی ترکیب AB مورد نظر بیشتر از انرژی های جذب سطحی اجزای A و B باشد. دمای زیرلایه را میتوان به گونه ای تنظیم کرد که ترکیب و نه اجزای ترکیب روی زیرلایه چگال شود. از آنجایی که هر یک از اجزا ممکن است با ماده زیرلایه واکنش کنند، در چنین مواردی زیرلایه هایی که از نظر شیمیایی غیر فعال هستند توصیه می شوند.

## ۳-۲ تئوری ضخامت لایه ها

### ۱-۳-۲ هندسه لایه نشانی و ضخامت

در این قسمت به هندسه لایه نشانی و ضخامت لایه وابسته به چشمه تبخیر و محل بستر می پردازیم. توزیع ذرات بخار به هندسه چشمه بستگی دارد. دو نوع هندسه را می توان در نظر گرفت :  
چشمه نقطه ای و چشمه سطحی.

۱. چشمه نقطه ای :

$$M_e = \iint^t \Gamma dA_e dt \quad (۸ - ۲)$$

اگر  $M_e$  جرم کل تبخیر شده و  $\Gamma$  شار جرمی باشد برای چشمه نقطه ای خواهیم داشت :

$$\frac{dM_s}{M_e} = \frac{dA_s \cos \theta}{4\pi r^2} \rightarrow \frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e \cos \theta}{4\pi r^2} \quad (۹ - ۲)$$

که در آن  $\theta$ ، زاویه  $dA_s$  از راستای شعاعی و  $dM_s$  جرم برخورد کننده به  $dA_s$  می باشد. همچنین تصویر  $dA_s$  بر روی کره ای به شعاع  $r$  به صورت  $r = dA_s \cos \theta$  می باشد. این تغییرات بستگی به  $r$  و  $\theta$  دارد. حال اگر بستر به صورت مماس بر سطح کره فرضی باشد، لایه نشانی به صورت یکنواخت انجام می شود. ( $\cos \theta = ۱$ )

۲. چشمه سطحی : اما اگر از چشمه سطحی برای لایه نشانی استفاده کنیم، با انتگرال گیری روی

زمان و چشمه داریم :

$$\frac{dM_s}{M_e} = \frac{dA_s \cos\theta \cos\phi}{\pi r^2} \rightarrow \frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e \cos\theta \cos\phi}{\pi r^2} \quad (10-2)$$

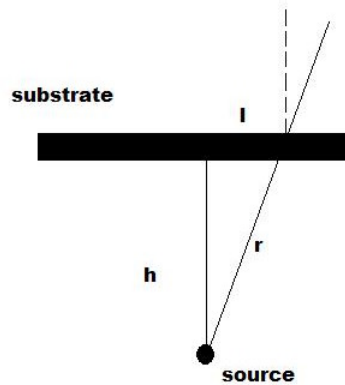
$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e (n+1) \cos^n \phi \cos\theta}{2\pi r^2} \quad (11-2)$$

### ۲-۳-۲ یکنواختی ضخامت لایه

از آنجایی که  $\frac{dM_s}{dA_s}$  بستگی به  $\theta$  و  $\phi$  و  $r$  دارد. بنابراین ضخامت لایه ( $d$ ) هم به آنها بستگی خواهد

داشت. بستر مسطحی را که عمود بر چشمه است در نظر می گیریم، برای این هندسه شکل (۲-۲) را

داریم :



شکل (۲-۲) : بستری مسطح و عمود بر چشمه.

$$\theta = \phi \quad , \quad \cos\theta = \frac{h}{r} \quad , \quad r = (h^2 + l^2)^{1/2}$$

$$d = \frac{1}{\rho} \frac{dM_s}{dA_s} \quad (12-2)$$

که  $\rho$  چگالی لایه است.

۱. در حالت کلی برای چشمه نقطه ای :

$$d = \frac{1}{\rho} \frac{M_e \cos\theta}{4\pi r^2} = \frac{M_e h}{4\pi \rho (h^2 + l^2)^{3/2}} \quad (13-2)$$

$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e \cos\theta}{4\pi r^2} \rightarrow \frac{d}{d_s} = \left[ 1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2 \right]^{-3/2} \quad (14-2)$$

که در آن،  $d$ ، بیشینه ضخامت است وقتی  $l = 0$  باشد. در این حالت  $d_s = \frac{1}{\rho} \frac{M_e}{4\pi h^2}$  است.

۲. همچنین برای چشمه سطحی داریم :

$$\frac{d}{d_s} = \left[ 1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2 \right]^{-2} \quad (15-2)$$

$$d_s = \frac{1}{\rho} \frac{M_e}{\pi h^2} \quad (16-2)$$

از نتیجه نهایی حاصل از دو رابطه بدست آمده برای ضخامت با چشمه نقطه ای و سطحی در می یابیم که چشمه های سطحی، یکنواختی ضعیفتری دارند.

قبل از بررسی عوامل موثر بر ساختار لایه نازک به آشنایی مختصری در مورد زیرلایه می پردازیم . لایه های نازک نمی توانند خودشان را نگهدارند و در نتیجه احتیاج به یک نگهدارنده (زیرلایه) دارند که این زیرلایه تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی خصوصیات لایه نازک می گذارد. البته در حد ایده آل یک زیرلایه بایستی فقط تکیه گاهی مکانیکی برای لایه نازک فراهم آورد و هیچ اندرکنشی با آن نداشته باشد به جز مقداری چسبندگی با لایه نازک نداشته باشد. انواع مختلف زیرلایه برای بس بلورها معمولا از جنس شیشه، کوارتز و سرامیک بوده و برای تک بلورها می توان هالوژنهای قلیایی، میکا، اکسید منیزیم، Ge Si و ... را نام برد.



## ۴-۲ عوامل موثر بر ساختار لایه نازک

### ۱-۴-۲ دمای منبع

پارامتر اصلی کنترل آهنگ تبخیر، دمای منبع می باشد. با فرض منبع خالص، دمای آن مستقیماً آهنگ لایه نشانی لایه را تعیین می کند. آلودگی منبع نیز میتواند باعث بروز مسائلی در رشد لایه شود. از آنجایی که ریخت شناسی لایه، خاصیت بلوری ( پارامترهای شبکه )، اندازه دانه، سمتگیری، مقاومت ویژه و تنش ذاتی همگی تابع آهنگ لایه نشانی هستند. به همین خاطر باید در انتخاب دمای منبع لایه نشانی دقت بیشتری نمود.

### ۲-۴-۲ دمای زیرلایه

دمای زیرلایه بر روی یک سری از خواص لایه از جمله پارامترهای شبکه، اندازه دانه، مقاومت ویژه و ... تاثیرگذار است به طوریکه با افزایش دمای زیرلایه خواص ذکر شده تغییر می کند و نهایتاً به افزایش پیوند لایه با زیرلایه منجر می شود.

### ۳-۴-۲ فاصله منبع از زیرلایه

به طور کلی فاصله زیاد موجب یکنواختی در شکل فیلم خواهد شد، اگر چه وقتی فاصله زیرلایه از منبع افزایش یابد آهنگ لایه نشانی برای یک دمای معین منبع کاهش می یابد که در چنین مواردی می توان با استفاده از منابع متعدد و یا شکل ویژه منبع، لایه یکنواختی را ایجاد نمود. دلیل دیگر اهمیت فاصله منبع از زیرلایه به خاطر کیفیت لایه است. در برخی موارد اگر فاصله منبع از زیرلایه درست انتخاب نشود لایه مورد نظر بعد از گذشت مدت زمان معینی یا با در معرض هوا قرار گرفتن از بین می رود.

## ۴-۴-۲ کیفیت سطح زیرلایه

کیفیت سطح زیرلایه از عوامل مهم تولید نمونه هایی با کیفیت بالاست. یکی از الزامات برای داشتن لایه ای مرغوب تمیز کردن زیرلایه است. وجود ناخالصی روی سطح زیرلایه چسبندگی لایه به زیرلایه را به طور چشمگیری تغییر می دهد. گرما دادن زیرلایه قبل از روشنایی یا دمای بالای زیرلایه ضمن فرآیند روشنایی نیز اغلب، چسبندگی را بهتر می کند. اما زیرلایه قبل از استفاده باید به اندازه کافی تمیز شود زیرا آلودگی های سطح زیرلایه سبب آلودگی محیط خلا و در نتیجه افزایش فشار شده و در نهایت، لایه ای غیرمطلوب داریم و همچنین چسبندگی لایه به زیرلایه را کاهش میدهد. روشهای تمیز کردن به دو صورت انجام می گیرد :

۱. تمیز کردن با محلولها

۲. تمیز کردن با تخلیه تابان

در نمودار زیر برخی از خواص یک زیرلایه ایده آل به همراه دلایل آن آورده شده است :

دلیل	خاصیت
• لایه ای یکنواخت با ضخامت یکسان بدهد.	۱- دارای سطحی صاف در مقیاس اتمی باشد.
• از گاز پس دهی زیاد جلوگیری میکند.	۲- خلل و فرج نداشته باشد.
• از شکستن جلوگیری می کند.	۳- استحکام مکانیکی داشته باشد.
• از تنش در لایه جلوگیری می کند.	۴- ضریب انبساط گرمایی لایه و زیرلایه یکسان باشد.
• مانع خسارت وارد کردن در ساخت می شود.	۵- در مقابل شوک گرمایی مقاوم باشد.
• گرمادهی در ضمن ساخت را ممکن می سازد.	۶- از نظر گرمایی پایدار باشد.
• استفاده نامحدود از مواد شیمیایی را ممکن می سازد.	۷- از نظر شیمیایی پایدار باشد.
• عایق بندی بین قطعات مختلف مواد را بوجود می آورد.	۸- مقاومت الکتریکی بالا داشته باشد.
• کاربرد تجاری را ممکن می سازد.	۹- ارزان باشد.

## فصل سوم

# سولفید کادمیوم خالص و آلاینده شده با عناصر

## واسطه

- کاربردهای سولفید کادمیوم (CdS)
- روشهای تهیه سولفید کادمیوم
- خواص فیزیکی سولفید کادمیوم
- خواص ساختاری و اپتیکی سولفید کادمیوم آلاینده شده با کبالت

## مقدمه

ترکیبات نیمه رساناهای II-VI کاربردهای زیادی بعنوان فوتورساناها در نواحی فرابنفش و مرئی، در لیزرهای نیمه-رسانا، وسایل اپتیکی غیرخطی، سلولهای خورشیدی فوتوولتایی، ترانزیستورهای فیلم نازک و ... دارند. از میان ترکیبات نیمه رساناهای II-VI، CdS با گاف نواری مستقیم حدود ۲/۴ الکترون ولت کاربردهای بیشتری از دیگر فوتورساناها در نواحی فرابنفش و مرئی دارد. از آنجایی که از فیلمهای نازک CdS میتوان بعنوان لایه های پنجره ای در سلولهای خورشیدی و ترانزیستورهای نیمه رسانا و غیره استفاده کرد، رشد این لایه دارای اهمیت زیادی بوده و نقش به سزایی در بهینه سازی مصرف انرژی ایفا می کند. به همین منظور در دهه های اخیر رشد و مشخصه یابی این لایه به خاطر کاربردهای فراوان آن به طور گسترده ای مطالعه می شود.

به دلیل دامنه وسیع کاربرد این لایه دانستن خواص فیزیکی بویژه الکتریکی، اپتیکی و ساختاری آن ضروری است. لایه های CdS به خاطر گاف نواری متوسط و ضریب جذب بالا، پایداری و قیمت پایین بسیار مورد توجه می باشد.

## ۱-۳ کاربردهای سولفید کادمیوم (CdS)

ساخت لایه های نازک با ابعاد نانومتر به خاطر کاربردهای احتمالی آنها در زمینه های مختلف علوم و تکنولوژی مهم می باشند، از جمله در زمینه های الکترونیک، اپتیک، علم فضا، پدافند هوایی و دیگر صنعت ها. نیمه رساناهای لایه نازک موادی مناسب برای وسایل فوتوولتایی ارزان قیمت می باشند. تحقیقات گسترده ای در دو دهه اخیر روی لایه های CdS انجام شده که مهمترین کاربرد آنها در سلولهای خورشیدی است. سلولهای خورشیدی فوتوولتایی سولفید کادمیوم در سال ۱۹۵۴ میلادی کشف شد [۳]. هدف از ساخت این سلول تهیه قطعه های سبک وزن برای تبدیل کم هزینه انرژی خورشیدی به

انرژی الکتریکی بوده و دیگر نیاز به صرف هزینه بالا برای ساخت هر قطعه و سوار کردن بسیار زیادی از قطعات کوچک در سلولهای خورشیدی سیلیکونی نیست. از اینرو محققان در پی آنند که به سلولهای خورشیدی با بازده بالا بوسیله افزایش خواص الکتریکی و اپتیکی CdS خالص و آلییده شده روی زیرلایه ارزان قیمت دست یابند. از جمله این سلولهای خورشیدی عبارتند از :

سلولهای خورشیدی InP که در سال ۱۹۷۷ توسط ما<sup>۱</sup> و فریز<sup>۲</sup> و پس از آنها سلول Cu<sub>۲</sub>S نوع P (بازده بالای ۱۰٪) در سال ۱۹۹۰ توسط کاشیوآبا<sup>۳</sup> بوجود آمد. بعد از آن باسل<sup>۴</sup> لایه نازک CdS با ضخامت خیلی کمتر و ایده آل تر برای لایه های پنجره ای در سلولهای خورشیدی با جاذب CuInS را گزارش کرد (به روش حمام شیمیایی)<sup>[۱]</sup>. از دیگر کاربردهای فیلم CdS می توان به موارد زیر اشاره کرد :

مبدل های پیزوالکتریک، وسایل نورافشانی، مبدل های فراصوتی، در وسایل الکترونیکی شبیه ترانزیستورهای اثرمیدان، ساختارهای ناهمگون لیزری برای گسیل در فوتورساناهای ناحیه طیف مرئی، فیلترهای لایه های نازک اپتیکی، سنسورهای گازی برای آشکار کردن اکسیژن، فوتوآشکارسازها، LED های چندلایه، فوتودیودها و ... .

## ۲-۳ روشهای تهیه سولفید کادمیوم

ساخت لایه CdS به طرق گوناگون انجام می شود. که می توان به روشهای زیر اشاره کرد :

---

<sup>۱</sup> Ma  
<sup>۲</sup> Fraas  
<sup>۳</sup> Kashiwaba  
<sup>۴</sup> Basol

تبخیر گرمایی، لایه نشانی بخار شیمیایی، رونشانی فاز بخار-فلز آلی<sup>۱</sup>، انتقال بخار فضای بسته، لایه نشانی حمام شیمیایی، لایه نشانی فوتوشیمیایی، کندوپاش، اسپری، لایه نشانی انتقال بخار-چاپ غربال<sup>۲</sup>، لایه-نشانی الکتروشیمیایی خلا، سل-ژل، رونشانی پرتو مولکولی MBE<sup>۳</sup>.

روش مورد استفاده ما برای لایه نشانی، تبخیر گرمایی است. لایه نشانی به روش تبخیر گرمایی برای بررسی خواص فوتورسانایی در سال ۱۹۶۳ توسط هیراشی<sup>۴</sup> و یوشیزاکی<sup>۵</sup> انجام شد. نخستین بار بعد از آنها ساکارمن<sup>۶</sup> و چمبرینگ<sup>۷</sup> در سال ۱۹۶۶ روش اسپری را برای لایه نشانی CdS بکار بردند. باید دقت کرد که هر روش محدودیت های خاص خود را داراست. بعنوان مثال CdS با استوکیومتری مناسب در روش تبخیر بدست نمی آید. روش اسپری یک روش شیمیایی بهتر با هزینه کمتر است. در هر حال لایه های CdS ساخته شده به روش تبخیر در خلا، کندوپاش و تعدادی دیگر از روشها بس بلوری بوده، مقاومت بالا و قابلیت تحرک پذیری کمی دارند.

## ۳-۳ خواص فیزیکی سولفید کادمیوم

### ۱-۳-۳ خواص اساسی CdS

سولفید کادمیوم با فرمول CdS یک نیمه رسانای مستقیم با گاف نواری حدود ۲/۴ الکترون ولت می باشد که دارای وزن مولکولی ۱۴۴/۴۴۷ گرم بر مول و به رنگ زرد متمایل به نارنجی است. همچنین دارای ظاهر جامد بلوری در دمای اتاق بوده و نقطه ذوب آن ۱۷۵۰ درجه سانتی گراد است. دیگر ویژگیهای آن در جدول ( ۱-۳ ) آمده است:

<sup>۱</sup> Metal Organic (MOCVD)

<sup>۲</sup> Screen Printing

<sup>۳</sup> Molecular Beam Epitaxy

<sup>۴</sup> Hirashi

<sup>۵</sup> Yoshiosakia

<sup>۶</sup> Sakarman

<sup>۷</sup> Chambering

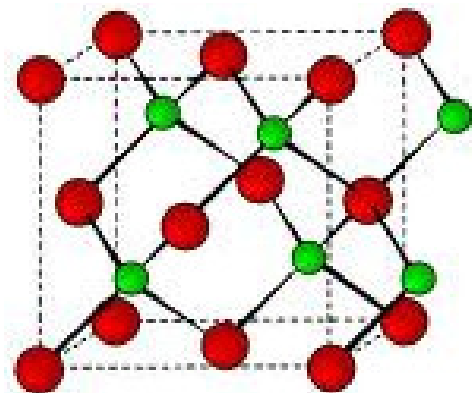
جدول (۳-۱) : برخی از ویژگی های لایه نازک سولفید کادمیوم [۲].

ساختار	هگزگونال
چگالی	$4/825 \text{ g/cm}^3$
مدول یانگ	$45 \text{ Gpa}$
ضریب انبساط گرمایی	$\alpha_1 = 6/26 \times 10^{-6}/k$ , $\alpha_2 = 3/5 \times 10^{-6}/k$
گرمای ویژه	$0.147 \text{ j/g.k}$
رسانندگی گرمایی (در ۲۵ درجه کلونین)	$0.12 \text{ w/cm.k}$
بیشینه عبور	$>71\%$
ضریب جذب	$<0.007 \text{ cm}^{-1}$
ضریب شکست	$2/2$

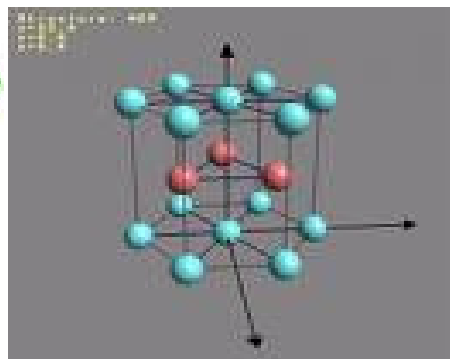
### ۳-۳-۲ خواص ساختاری سولفید کادمیوم

خواص ساختاری CdS بوسیله مطالعه میکروساختار لایه در سال ۱۹۸۳ توسط چپرا<sup>۱</sup> و همکارش تعیین شد [۳]. تحقیقات به عمل آمده در این زمینه نشان داد که CdS در دو ساختار شش گوشه<sup>۲</sup> و سولفید روی<sup>۳</sup> وجود دارد که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. تشکیل هر یک از دو ساختار به روش لایه نشانی بستگی دارد. در ساخت CdS به روش تبخیر گرمایی تشکیل این ساختارها به دمای زیر لایه بستگی دارد.

<sup>۱</sup> Chopra  
<sup>۲</sup> Hexagonal  
<sup>۳</sup> Zinc Blend



(ب)



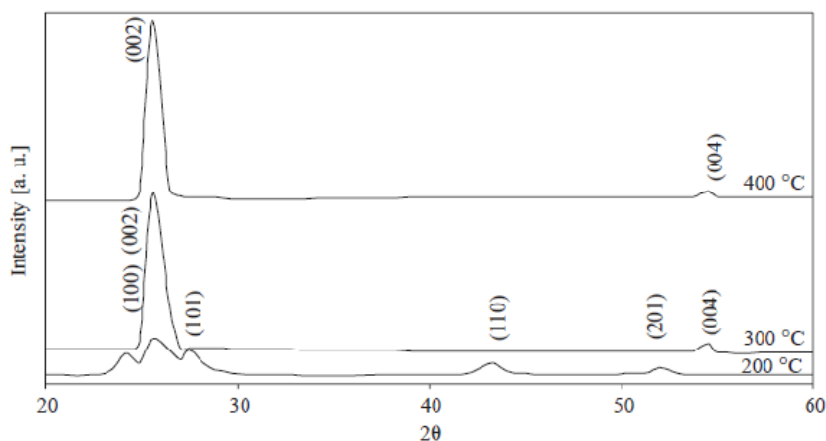
(الف)

شکل (۱-۳) : ساختار سولفید کادمیوم (الف) شش گوشه و (ب) سولفید روی [۳].

مطالعات بیانگر این هستند که با افزایش دمای بستر، ضخامت فیلم و همچنین آهنگ تبخیر، اندازه دانه ها افزایش می یابد. آقای نشوا<sup>۱</sup> و همکاران گزارش کردند که افزایش ضخامت لایه CdS، (۲۰ تا ۳۰ نانومتر) باعث افزایش اندازه دانه ها می شود [۳].

آشور لایه های سولفید کادمیوم را به روش اسپری با دمای زیر لایه متفاوت تهیه کرده که در شکل (۲-۳) طیف پراش پرتو ایکس آنها آمده که گویای وابستگی ساختار این لایه با دمای زیر لایه می باشد [۶].





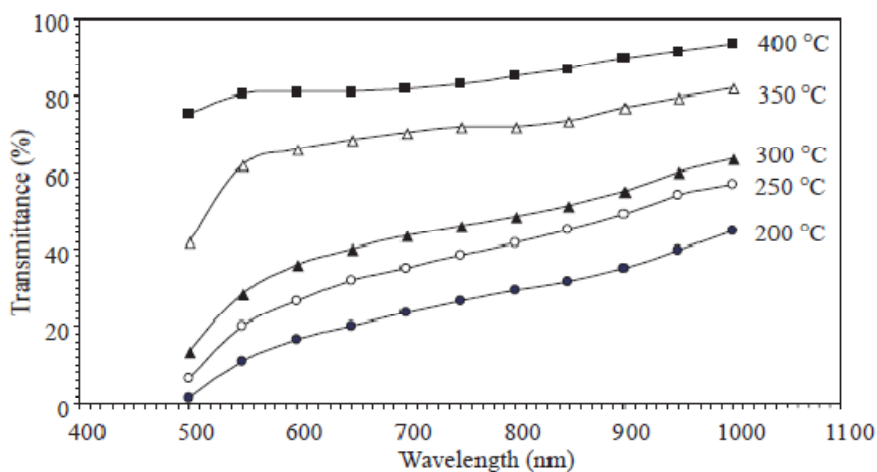
شکل (۳-۲) : طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک سولفید کادمیوم تهیه شده به روش اسپری با دمای زیرلایه متفاوت.

زیرلایه های مختلفی برای لایه نشانی لایه سولفید کادمیوم از جمله شیشه ( از جنس لام میکروسکوپ، Corning و غیره )،  $\text{SnO}_2$ ، ITO و... استفاده شده است که به طبع تاثیرات متفاوتی روی خواص فیزیکی لایه می گذارند. زیرلایه  $\text{SnO}_2$  اندازه خوشه های CdS را تحت تاثیر قرار می دهد. تا سال ۱۹۶۱ زیرلایه برای CdS عمدتاً شیشه بود، با این حال مواد دیگر نیز بکار می رفت. مولیبدن مناسب ترین زیرلایه است، زیرا ضرایب انبساط حرارتی سولفید کادمیوم و مولیبدن با یکدیگر منطبق اند، در صورتی که آلومینیوم اینطور نیست.

### ۳-۳-۳ خواص اپتیکی و الکتریکی سولفید کادمیوم

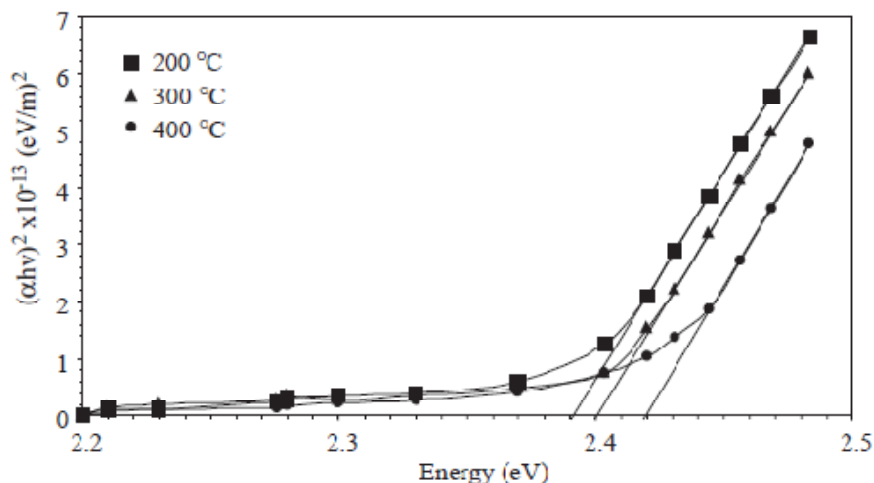
مطالعات نشان می دهد که مقاومت الکتریکی فیلم CdS تهیه شده به روش اسپری با دمای بستر تغییر می کند [۶]. لایه های CdS ساخته شده به روش تبخیر، صاف و انعکاسی بوده و ثابت های اپتیکی

فیلم توسط تاملین<sup>۱</sup> و همکارش در سال ۱۹۷۵ گزارش شده است. لایه های نازک CdS دارای عبور بالا در ناحیه مرئی می باشند. در ساخت لایه CdS به روش تبخیر با افزایش ضخامت، لبه جذب اپتیکی لایه به سمت طول موجهای بلندتر جابجا می شود. سختی سطح نیز با افزایش ضخامت، افزایش می یابد [۷]. همچنین آشور تغییرات خواص اپتیکی لایه های سولفید کادمیوم خالص با دمای زیرلایه را نیز بررسی کرده است که طیف عبور و تغییرات گاف نواری آنها را در شکل های (۳-۳) و (۴-۳) می بینید [۶].



شکل (۳-۳) : طیف های عبور لایه های نازک سولفید کادمیوم تهیه شده به روش اسپری با دمای زیرلایه متفاوت.

<sup>۱</sup> Tamlin



شکل (۳-۴): نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون تابشی لایه های نازک سولفید کادمیوم با دمای زیرلایه متفاوت.

### ۳-۳-۴ خواص ساختاری و اپتیکی سولفید کادمیوم آلاینده شده با کبالت

به منظور تغییر در بعضی از خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی لایه سولفید کادمیوم مقداری آلاینده به آن افزوده می شود. آلیاژهای فلزی به خاطر کاربرد در وسایل اپتوالکترونیکی مانند اپتیک های غیر خطی، دیودهای گسیل نور، لیزرها، ترانزیستورهای لایه نازک و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۸،۹]. جانشینی عناصر مغناطیسی مثل Mn، Fe، Co و Ni در شبکه نیمه رساناهای گروه ۶-۲، ۳-۵ و ۴-۴ منجر به بوجود آمدن دسته جدیدی از مواد به نام نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق<sup>۱</sup> می شود. نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق نوع II-VI، نیمه رساناهایی هستند که کاتیون های میزبان (II) به طور تصادفی با یونهای مغناطیسی جایگزین می شوند. حضور یونهای مغناطیسی جایگزیده در یک آلیاژ نیمه رسانا منجر به برهمکنشهای تبدالی بین الکترونهای S-P (نواری) و الکترونهای d یونهای مغناطیسی می شود. این برهمکنشها باعث تغییر خواص اپتیکی و مغناطیسی این مواد می گردند [۹]. این

<sup>۱</sup> Dilute Magnetic Semiconductor (DMS)

مواد به مواد اسپینترونیک<sup>۱</sup> معروفند. در این مواد علاوه بر بار از اسپین هم برای کنترل جریان استفاده می شود. بنابراین نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق کاندیدای خوبی برای کاربرد در وسایل اسپینترونیک هستند.

لایه های نازک سولفید کادمیوم آلاینده شده با عناصر واسطه به روشهای متعددی چون روش تبخیر حرارتی، تبخیر در خلا با پرتو الکترونی، اسپری، کندوپاش، لیزر پالسی، سل - ژل و حمام شیمیایی تهیه می شوند [۸,۹,۱۰,۱۱].

نانوساختارهای CdS/Cr که توسط کیان<sup>۲</sup> و همکاران وی به روش تبخیر حرارتی تهیه شدند از نظر ساختاری همان ساختار هگزاگونال CdS با ثابت شبکه های  $a=4/134 \text{ }^\circ\text{A}$  و  $c=6/718 \text{ }^\circ\text{A}$  را دارا بودند [۱۰].

از دیگر عناصر آلاینده شده با سولفید کادمیوم می توان به Fe اشاره کرد. آرایش ناخالصی آهن در نانوکریستالهای نیمه رسانا اخیرا به خاطر خواص مغناطوآپتیکی و الکتریکی آنها مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. تریپاسی<sup>۳</sup> و همکاران وی نانو کریستالهای  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  ( $x=0-0.5$ ) را به روش شیمیایی تهیه کردند. با آرایش یونهای مغناطیسی Fe در شبکه بلوری CdS، تغییری در ساختار هگزاگونال شبکه حاصل نشد و تنها پارامترهای شبکه با افزایش یونهای  $\text{Fe}^{2+}$  کاهش یافتند. در ضمن افزایش ناخالصی باعث کاهش محسوس در گاف نواری از  $3/54$  تا  $3/27$  الکترون ولت گردید که به برهمکنشهای تبدلی بین الکترونهای نواری و الکترونهای تراز d یونهای ناخالصی نسبت داده شده است [۱۲].

ناخالصی مس نیز تغییراتی در لایه نازک سولفید کادمیوم بوجود می آورد که باعث بهبود خواص فوتوالکتریکی آن می شود. مهدوی از دانشگاه شریف لایه های نازک سولفید کادمیوم آلاینده شده با مس را به روش لیزر پالسی تهیه کرد و دریافت که با آرایش مس گاف نواری دستخوش تغییر می شود. اندازه

---

<sup>۱</sup> Spintronic  
<sup>۲</sup> Qian  
<sup>۳</sup> Tripathi

دانه ها نیز با افزایش ناخالصی افزایش یافت [۱۳]. نوین روز نیز تاثیر ناخالصی مس را بر روی ساختار بلوری و خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک سولفید کادمیوم بررسی کرده است. در این تحقیق بررسی پراش پرتو ایکس نمونه ها همان ساختار بلوری هگزاگونال با راستای ترجیحی (۰۰۲) را نشان داد [۱۴].

از ویژگیهای منحصر به فردی که با حضور یونهای مغناطیسی در شبکه سولفید کادمیوم ظاهر می شود تغییرات زیادی در خواص مغناطیسی و مغناطوآپتیکی به خاطر برهکنشهای تبادل s-p-d آنها است. منگنز نیز یکی از این یونهای مغناطیسی می باشد که راجا ردی<sup>۱</sup> و دوستانش با ترکیب CdS و MnS و لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه شیشه، آلیاژ  $Cd_{1-x}Mn_xS$  را با غلظت های  $x = 0 - 0.5$  تهیه نمودند. آنها مشاهده کردند که با افزایش غلظت منگنز در این ترکیب، ساختار آن دستخوش تغییر می شود. پارامترهای شبکه کاهش یافته و اندازه های دانه ها تا غلظت  $x = 0.3$  افزایش یافته و سپس کاهش می یابد. در زمینه خواص مغناطیسی لایه ها، می توان به تغییرات غیرخطی پذیرفتاری مغناطیسی آنها با دما و غلظت های مختلف منگنز اشاره کرد [۱۵].

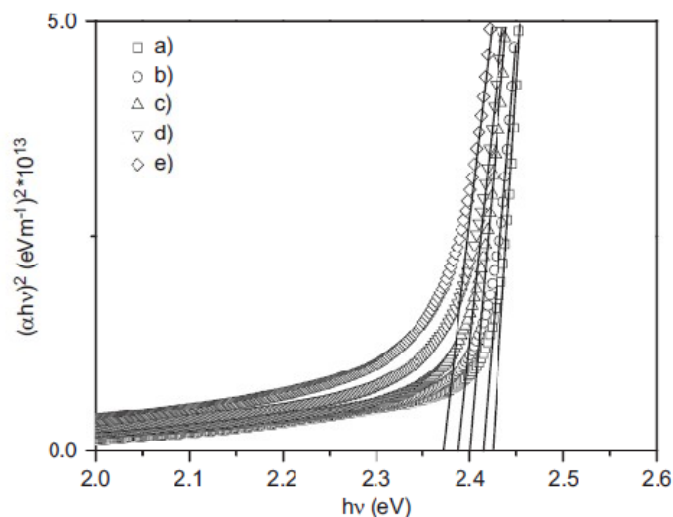
عنصر مغناطیسی مورد نظر ما که در این پایان نامه روی آن کار شده کبالت است. در اینجا کبالت با جایگزینی به جای کادمیوم در شبکه سولفید کادمیوم وارد می شود و ترکیب  $Cd_{1-x}Co_xS$  را تشکیل می دهد.

از آلیاژهای CdCoS به دلیل گاف نواری مستقیم و متوسط آنها در سلولهای خورشیدی کم هزینه استفاده می شود. همچنین در دیودها، سنسورهای مغناطیسی و غیره نیز می توان از این ترکیب استفاده نمود. لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$  با روش های مختلفی چون اسپری، حمام شیمیایی و روش شیمیایی به کمک واکنشگر<sup>۲</sup> تهیه شده اند [۱۶, ۱۷, ۱۸].

---

<sup>۱</sup> Raja Reddy  
<sup>۲</sup> Surfactant-Assisted

بساکسیز<sup>۱</sup> و همکاران آلیاژ  $Cd_{1-x}Co_xS$  ( $x \leq 0.1$ ) را به دو روش تهیه کردند که یکی به روش اسپری و در روش دیگر ابتدا لایه CdS به روش اسپری تهیه گردیده و سپس Co روی آن به روش تبخیر حرارتی لایه نشانی شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $400^\circ C$  در خلا گرمادهی شد [۱۷]. آنها گزارش نموده اند که با افزایش غلظت کبالت در ترکیب شدت پیک (۱۱۲) کاهش یافته و راستای ترجیحی از (۱۱۲) به (۰۰۲) تغییر کرد. همچنین پارامترهای شبکه  $a = 4.149 \text{ \AA}$  و  $c = 6.728 \text{ \AA}$  در ساختار هگزاگونال گزارش شده که با افزایش کبالت این مقادیر به  $a = 4.118 \text{ \AA}$  و  $c = 6.619 \text{ \AA}$  کاهش یافتند. اندازه دانه ها با افزایش درصد کبالت به یک مقدار مینیمم ۳۰ نانومتر رسید [۱۷]. آنها نیز کاهش در گاف نواری با افزایش کبالت را به برهمکنشهای تبدالی sp-d الکترونیهای نواری و الکترونیهای d جایگزیده  $Co^{2+}$  نسبت داده اند که در شکل (۳-۵) این تغییرات گاف نواری مشاهده می شود [۱۹].



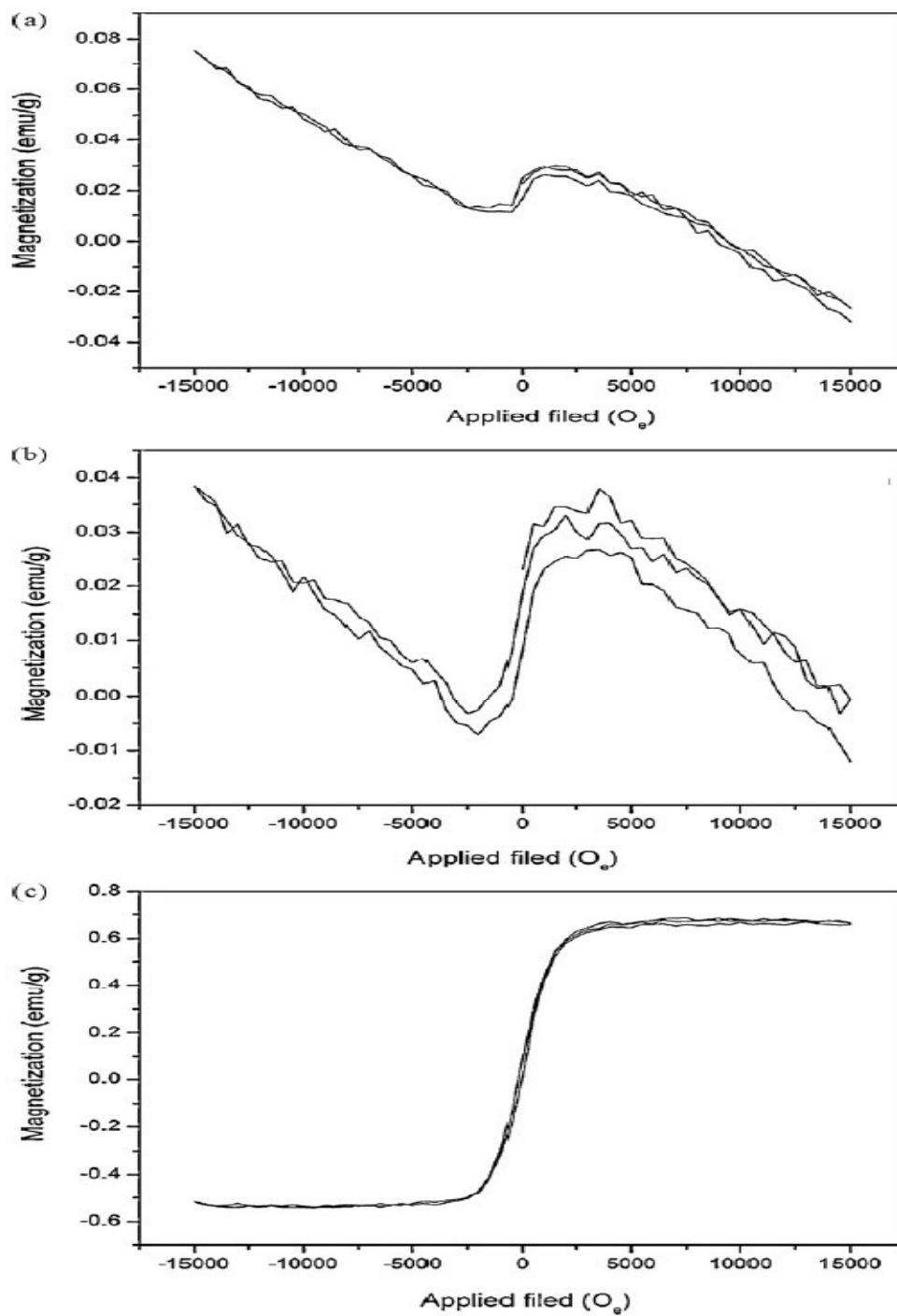
شکل (۳-۵): نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون تابشی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلیاژ شده با کبالت با

غلظتهای (a)  $x = 0$ ، (b)  $x = 0.025$ ، (c)  $x = 0.05$ ، (d)  $x = 0.075$ ، (e)  $x = 0.1$ .

<sup>۱</sup> Bacaksiz

در کاری مشابه روش دوم لایه نشانی فوق، در لایه های CdTe با آرایش کبالت رفتار فرومغناطیسی را در دمای اتاق از خود نشان دادند [۲۰]، بساکسیز و همکاران وی نیز انتظار مشاهده خواصی مشابه را داشتند. در لایه های نازک تهیه شده به روش اول هیچ رفتار مغناطیسی مشاهده نکردند اما در نمونه های تهیه شده به روش نفوذی که خواص ساختاری و اپتیکی مشابهی با روش اول داشتند رفتار فرومغناطیس در منحنی M-H آنها دیده شد [۱۷].

در تحقیقی دیگر لایه CdS با آرایش غلظت های مختلف کبالت ( $x=0, 0/1, 0/2, 0/3$ ) به روش شیمیایی با کمک واکنشگر تهیه و مشاهده شد که گاف نواری از  $2/56$  به  $2/7$  الکترون ولت افزایش می یابد [۱۸]. از آنجایی که در این آلیاژ، با افزایش غلظت کبالت، برهمکنش تبادلی بین  $Co^{+2}$  و اتمهای S تقویت شده و نظم اسپینی قوی خواهیم داشت [۲۱]، بنابراین افزایش مقدار کبالت، افزایش مغناطش را در بر خواهد داشت. رفتار فرومغناطیسی این آلیاژ با غلظت های مختلف کبالت در شکل (۳-۶) مشاهده می شود.



شکل (۳-۶): رفتار فرو مغناطیسی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلائیده شده با کبالت با غلظتهای

x = 0.1 (a) ، x = 0.2 (b) ، x = 0.3 (c) .



بدین خاطر تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام می‌گیرد و محققین سعی دارند لایه‌های لایه CdS آلایش یافته با عناصر واسطه‌ای را رشد دهند که ضمن حفظ خواص اپتیکی مورد نظر، رفتار فرومغناطیسی را نیز در دمای اتاق داشته باشند.

## فصل چهارم

### لایه نشانی نمونه ها و نتایج

- دستگاه لایه نشانی
- آماده سازی دستگاه
- آماده سازی زیر لایه
- آماده سازی مواد و انتخاب بوته
- لایه نشانی لایه های نازک سولفید کادمیوم خالص
- لایه نشانی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلائیده شده با کبالت
- تاثیر دمای زیر لایه بر روی خواص لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$
- تاثیر ضخامت بر روی لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$
- لایه نشانی لایه های نازک  $CdS:Co$  به روش نفوذی

## مقدمه

در این تحقیق لایه های نازک سولفید کادمیوم با ضخامت حدود ۱/۵ میکرومتر به روش تبخیر حرارتی لایه نشانی شد. همچنین لایه های سولفید کادمیوم بدون آرایش و با آرایش با کبالت ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵ x با ضخامت ۵۰ و ۵۰۰ نانومتر و دمای زیرلایه متفاوت تهیه گردیده و سپس خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی لایه ها مورد مطالعه قرار گرفته است. لازم به ذکر است که نمونه های آلائیده شده با دو روش تهیه گردیده است. در روش اول، تبخیر حرارتی مخلوط پودری سولفید کادمیوم و کبالت انجام شد و در روش دوم ابتدا سولفید کادمیوم انباشت شده و سپس لایه نازکی از کبالت بر روی آن لایه نشانی شده است و نمونه ها در خلا تحت عملیات حرارتی قرار گرفته تا کبالت به داخل سولفید کادمیوم نفوذ نماید. در جدول (۱-۴) لایه های تهیه شده به همراه مشخصات آنها آورده شده است:

جدول (۱-۴) : لایه های نازک تهیه شده به همراه مشخصات لایه نشانی آنها.

ماده	روش تهیه	غلظت	دمای زیر لایه	ضخامت
CdS	تبخیر حرارتی	-	دمای محیط	۱۵۰۰ nm
CdS:Co	تبخیر حرارتی	۰	دمای محیط	۵۰ nm
CdS:Co	تبخیر حرارتی	۰/۰۲۵	دمای محیط	۵۰ nm
CdS:Co	تبخیر حرارتی	۰/۰۵	دمای محیط	۵۰ nm
			۱۰۰ °C	
			۱۸۰ °C	
CdS:Co	تبخیر حرارتی	۰/۱	دمای محیط	۵۰ nm
CdS/Co	تبخیر حرارتی/نفوذی	-	دمای محیط	CdS
				۱۹۴ nm
				Co
				۸ nm
				۱۳ nm
				۱۹ nm

## ۱-۴ دستگاه لایه نشانی

لایه نشانی در دانشگاه صنعتی شاهرود و دانشگاه فردوسی مشهد انجام گرفت. دستگاهی که برای ساخت لایه های نازک از آن استفاده کردیم در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. این دستگاه دارای محفظه خلا شیشه ای استوانه ای عمودی می باشد که فرایند لایه نشانی در داخل آن انجام می شود.



شکل (۱-۴) : تصویری از دستگاه تبخیر در خلا.

سیستم، شامل دو پمپ چرخشی و پخشی می باشد و فشار داخل محفظه را می توانند تا حدود  $10^{-7}$  میلی بار پایین بیاورند. هم چنین گرمکن زیرلایه نیز در داخل محفظه خلا قرار دارد که در پشت زیرلایه تعبیه می گردد و دمای آن قابل تنظیم می باشد. ضخامت لایه های ساخته شده در حین لایه نشانی توسط ضخامت سنج بلور کوارتز اندازه گیری و در صفحه نمایش دیده می شود. ضخامت سنج در داخل

محفظه خلا و در نزدیکی زیرلایه، در مکان مناسب قرارداده می شود تا خطای اندازه گیری کاهش یابد. همچنین استفاده از سیستم بسته گردش آب سرد در ضمن فرایند لایه نشانی دستیابی به خلا پایین را ممکن می سازد.

#### ۴-۱-۱ نحوه عملکرد دستگاه

دستگاه تبخیر حرارتی برای لایه نشانی لایه های نازک بر روی زیر لایه های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. ابتدا پمپ چرخشی فشار محفظه را تا حدود  $10^{-2}$  میلی بار پایین برده و سپس خلاء بالا ( تا حدود فشار  $10^{-7}$  میلی بار ) توسط پمپ پخشی و تله ازت مایع ایجاد می شود. برای اندازه گیری فشار در داخل محفظه خلاء دستگاه های سنجش فشار بر روی صفحه کنترل دستگاه نصب شده است. در این دستگاه وسایل و امکاناتی برای انجام فرایند تبخیر حرارتی در خلاء شامل منبع جریان بالا و الکترودهای مسی برای انتقال جریان الکتریکی به قایق (بوته) های تبخیری و نگهدارنده زیر لایه ها (یا امکان حرارت دهی زیر لایه ها) وجود دارد. برای تبخیر مواد، از بوته های تبخیری استفاده می شود. این منابع با توجه به نوع ماده تبخیر شونده، باید از جنس های مختلف انتخاب شوند.

#### ۴-۲ آماده سازی دستگاه

قبل از تهیه لایه ها محیط داخلی محفظه، اتصالات و اجزای داخلی آن را در ابتدا با پارچه مناسب تمیز و سپس توسط استون نیز تمیز گردید. بعد از آن برای پاک کردن آلودگی های احتمالی برجای مانده روی دستگاه از گاز ازت استفاده می کنیم. همچنین از گریس خلا برای چرب نمودن واشر جهت جلوگیری از نشستی استفاده می شود تا دسترسی به خلا خوب را فراهم نماید. قبل از استفاده از دستگاه

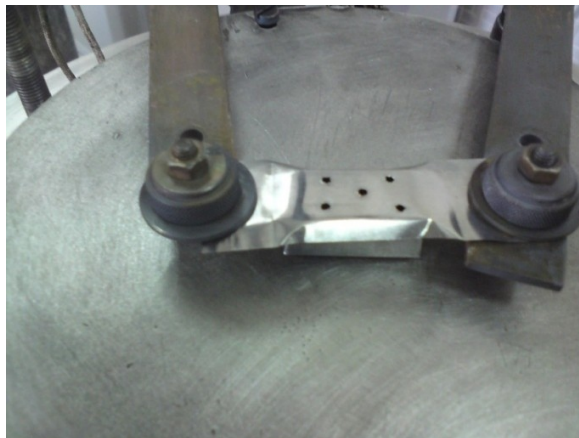
باید از عملکرد قطعات مختلف از جمله ضخامت سنج، فشارسنج ها و پمپ ها (چرخشی و پخشی) اطمینان حاصل شود. در ضمن قبل از لایه نشانی باید ضخامت سنج کالیبره شود.

## ۳-۴ آماده سازی زیرلایه

تمیز کردن زیرلایه قبل از آغاز فرایند لایه نشانی امری مهم در هر نوع روش لایه نشانی به شمار می آید. هدف از تمیز کردن سطح زیرلایه، زدودن آلاینده های روی زیرلایه می باشد، این کار چسبندگی لایه را نیز بهتر می کند. آماده سازی زیرلایه در تغییرات شیمیایی، مورفولوژی و خواص مکانیکی سطح نیز موثر است. این تغییرات می تواند اثرات مثبتی در اتم های نشست شده روی زیرلایه و سطوح و رشد آنها داشته باشد. زیرلایه مورد آزمایش از جنس شیشه لام میکروسکوپ انتخاب گردید. برای تمیز نمودن زیرلایه ها، ابتدا آنها را با مواد شوینده شستشو داده سپس به مدت ۲۰ دقیقه در بشری حاوی آب و مایع ظرفشویی بر روی هیتر قرار می دهیم. بعد از آن زیرلایه ها داخل بشری حاوی آب ولرم می گذاریم. پس از این مرحله زیرلایه ها در محلول استون در دستگاه آلتراسونیک به مدت ۳ تا ۸ دقیقه می گذاریم و در نهایت با آب دو بار یونیزه شسته و سپس توسط دستمال بدون پرز کاملا تمیز کرده و با گاز ازت ( یا نیتروژن ) خشک می کنیم. با آزمون و خطا دریافتیم که اتانول از استون در پاک کردن آلودگی از روی سطح شیشه بهتر عمل می کند. بنابراین در فرآیند تمیزکاری زیرلایه ها اتانول را جایگزین استون نمودیم.

## ۴-۴ آماده سازی مواد و انتخاب بوته

مواد اولیه مورد استفاده جهت لایه نشانی، سولفید کادمیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ به صورت پودر با مارک آلفا ای سر<sup>۱</sup> و پودر کبالت بودند. ترکیبات را با توجه به نسبت های مورد نظر با یکدیگر مخلوط کرده و در هاون شیشه ای خوب می ساییم تا پودر ها به خوبی با یکدیگر آمیخته شوند و مخلوطی همگن از مواد بدست آید. سپس این مواد با نسبت های مشخص در ظرفی پلاستیکی نگهداری شدند. این ظروف هیچ واکنشی با مواد اولیه نداشته و برای این کار مناسب بودند. برای اندازه گیری وزن مواد اولیه از ترازوی حساس دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده گردید. از آنجایی که مواد اولیه پودری بودند و در حین تبخیر، مواد از داخل بوته به بیرون ریخته می شد بوته ای درپوشدار از جنس مولیبدن تعبیه گردید تا به عنوان منبع تبخیر استفاده شود که در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. روی درپوش بوته سوراخ های کوچکی جهت خروج ماده تبخیر شده ایجاد گردید. گزینه بهتر برای کار بوته تنگستنی بود اما به خاطر مواد انتخاب شده، بوته ای نیاز بود که شکلی قایقی داشته باشد و به دلیل غیر انعطاف پذیری بوته های تنگستنی این کار غیر ممکن بود.



شکل ( ۴-۲ ) : بوته ای درب دار از جنس مولیبدن.

<sup>۱</sup> Alfa Aesar

## ۴-۵ لایه نشانی لایه های نازک سولفید کادمیوم خالص

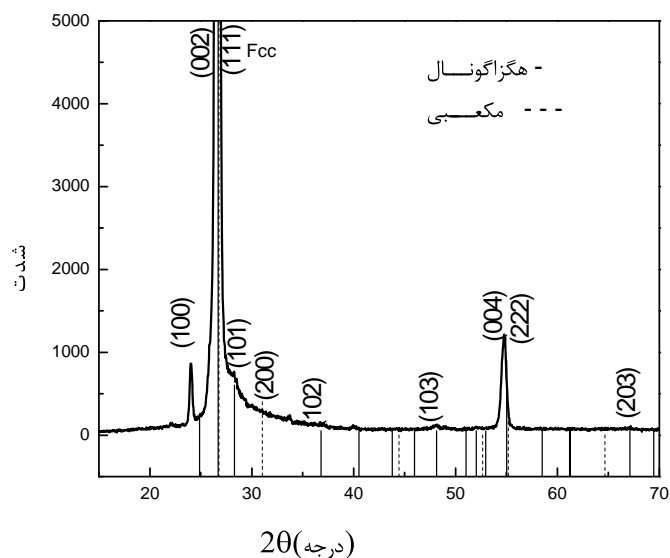
لایه های نازک CdS توسط دستگاه لایه نشانی موجود در آزمایشگاه رشد دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه شدند. ابتدا مقداری پودر سولفید کادمیوم در داخل بوتله ریخته شد. زیرلایه که از جنس شیشه (لام میکروسکوپ) انتخاب شده بود قبل از عمل لایه نشانی مطابق شیوه هایی که در بالا توضیح داده شد، به دقت تمیز گردید. محفظه لایه نشانی توسط پمپ های چرخشی و پخشی تا خلا حدود  $4 \times 10^{-6}$  torr رسانیده شد. فاصله منبع تا زیرلایه ۱۳/۵ سانتیمتر انتخاب و نرخ لایه نشانی ۲ نانومتر بر ثانیه تنظیم گردید. در مورد انتخاب مقدار جریان و ولتاژ اعمالی به بوتله در حین آزمایش به صورت آزمون و خطا عمل شد تا نتیجه بهتری بدست آید. این انتخاب طوری باید انتخاب می شد که مواد داخل بوتله بصورت کامل تبخیر شوند و در حین کار به بوتله از نظر تحمل جریان آسیبی نرسد. لایه نشانی در دمای محیط (۳۰۰ درجه کلوین) صورت گرفت. ضخامت نمونه ها در حدود ۱/۵ میکرومتر توسط بلور کوارتز تعیین گردید. نمونه ها پس از انجام آزمایش حداقل یک ساعت در محفظه باقی می ماندند تا دمای داخل محفظه به دمای محیط برسد، در این حالت زمان باز کردن در محفظه خلا، هیچ شک حرارتی به نمونه ها وارد نمی شود. پس از بیرون آوردن نمونه ها جهت جلوگیری از اکسید شدن، آنها را در ظروف پلاستیکی در بسته برای انجام مراحل بعدی محافظت کردیم.

## ۴-۵-۱ بررسی خواص ساختاری

### ۴-۵-۱-۱ طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک سولفید کادمیوم

طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها با دستگاه XRD مدل D<sub>8</sub>-Advance با چشمه CuK<sub>α</sub> گرفته شد.





شکل (۳-۴): طرح پراش پرتو ایکس لایه های نازک سولفید کادمیوم.

سولفید کادمیوم در دو ساختار مکعبی و هگزاگونال (شش گوشه) رشد می یابد. جهت تعیین ساختار تشکیل شده، با استفاده از نرم افزار Powderx طرح پراش سولفید کادمیوم با هر دو ساختار هگزاگونال و مکعبی محاسبه و در شکل (۳-۴) به همراه طرح پراش تجربی نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود نتایج الگوی پراش XRD تشکیل فاز هگزاگونال را برای این نمونه ها نشان می دهد. پیک ارجح (۰۰۲) در  $2\theta = 26.62^\circ$  شدت خوبی دارد. همچنین قله های پراش (۱۰۰) و (۰۰۴) نیز در طرح پراش دیده می شود. تشکیل این سه قله در محل های مربوطه گواهِ بر ساختار بلوری خوب این لایه ها می باشد. کلیه قله های مشاهده شده در الگوی طرح پراش با مقالات و مراجع مربوطه مطابقت دارد [۸،۲۲،۲۳].

#### ۲-۲-۵-۴ محاسبه پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها

با استفاده از اطلاعات بدست آمده از پراش پرتو ایکس نمونه ها و با در نظر گرفتن  $\lambda = 1/54.06 \text{ \AA}$

برای  $\text{CuK}\alpha$  و فرمول دبای-شرر  $D = \frac{\rho/\lambda}{\beta \cos\theta}$  که در آن  $\theta$  زاویه پراش براگ،  $\beta$  پهنای خط پراش در

نیمه شدت بیشینه و  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس می باشد. می توان اندازه بلورک ها را محاسبه نمود. برای

ساختار هگزاگونال روابط زیر را برای فاصله صفحات هم خانواده (d)، ارتباط فاصله صفحات هم خانواده،

ثابت های شبکه و حجم سلول واحد داریم :

$$d = \frac{n\lambda}{\rho \sin\theta}, n = 1 \quad (1-4)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\rho}{3} \frac{(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-4)$$

$$v = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \times c \quad (3-4)$$

که  $h$  و  $k$  و  $l$  اندیس های میلر صفحات می باشند.

با استفاده از روابط فوق، اندازه متوسط بلورک ها، پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد محاسبه

گردید که در جدول (۲-۴) آورده شده است :

جدول (۲-۴) : پارامترهای شبکه و اندازه بلورک ها

اندازه بلورک ها ( $\text{\AA}$ )	حجم سلول واحد ( $\text{\AA}^3$ )	پارامتر $a$ ( $\text{\AA}$ )	پارامتر $c$ ( $\text{\AA}$ )
۷۱/۲۲۳	۹۶/۹۴	۴/۰۹۲	۶/۶۸۳

#### ۲-۵-۴ بررسی خواص اپتیکی و محاسبه ثابت های اپتیکی

برای مطالعه خواص نوری نمونه، طیف عبور نمونه در بازه طول موج ۴۰۰-۱۱۰۰ نانومتر توسط دستگاه UV-Vis ثبت شد که در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. افت شدید عبور در طول موج حدود ۵۵۰ نانومتر نشان از جذب بالا در طول موجهای کمتر از آنرا دارد و همچنین تشکیل حالت‌های نوسانی در طیف عبور نشان دهنده سطح هموار و کیفیت اپتیکی مناسب لایه می باشد. به کمک این نمودار و روش سان پل<sup>۱</sup> میتوان ضریب شکست لایه را محاسبه کرد. ضریب شکست لایه CdS را می توان از روابط زیر بدست آورد [۲۴،۲۵]:

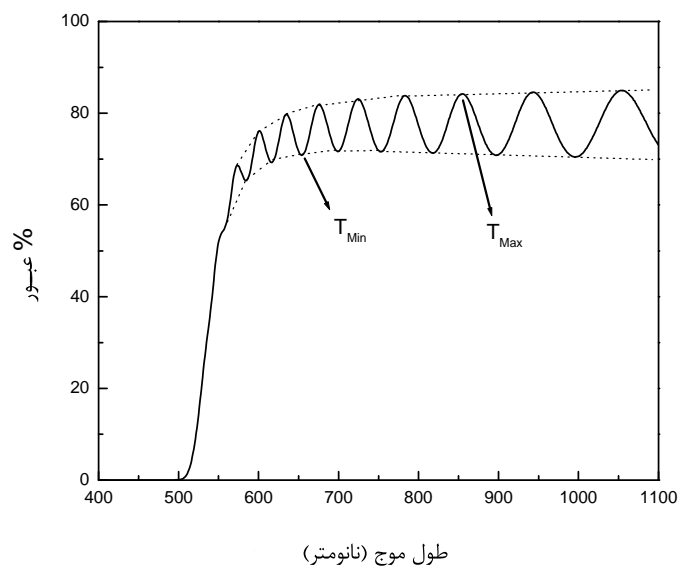
$$n = [N + (N^2 - n_a^2 s^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (4-4)$$

$$N = \frac{n_a^2 + s^2}{2} + 2n_a s T_n \quad (5-4)$$

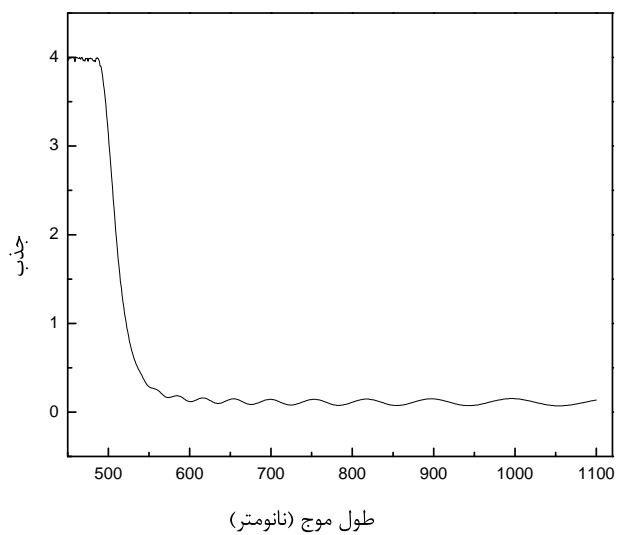
$$T_n = \frac{T_{Max} - T_{Min}}{T_{Max} T_{Min}} \quad (6-4)$$

در روابط بالا  $s$ ، ضریب شکست زیرلایه و  $n_a=1$ ، ضریب شکست هوا و  $n$  نیز ضریب شکست لایه است.  $T_{MIN}$  و  $T_{MAX}$  بیشینه و کمینه توابع منحنی های پوش در طیف عبور می باشند که در شکل (۴-۴) با خط چین نشان داده شده است.

<sup>۱</sup> Swanepoel



شکل (۴-۴): طیف عبور اپتیکی لایه نازک سولفید کادمیوم در دمای محیط و خط چین، منحنی پوش قسمت نوسانی طیف.

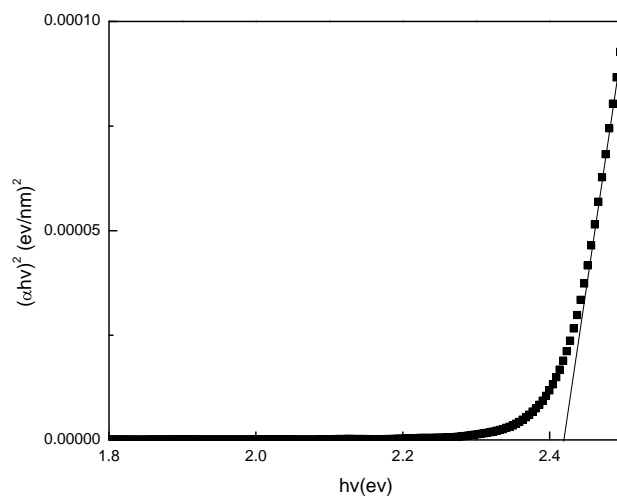


شکل (۵-۴): طیف جذب لایه نازک سولفید کادمیوم در دمای محیط .

با کمک داده های جذب نور در لایه (A) که در شکل (۵-۴) نشان داده شده است و با استفاده از فرمول  $\alpha = \frac{2}{3.03} \frac{A}{d}$  [۲۶] که در آن d ضخامت لایه و  $\alpha$  ضریب جذب می باشد، ضریب جذب محاسبه گردید. از آنجایی که CdS یک نیمه رسانای با گاف نواری مستقیم است با استفاده از فرمول

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (۷ - ۴)$$

می توان گاف نواری را محاسبه کرد. بدین منظور در شکل (۶-۴) نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  رسم شده است. با برون یابی قسمت خطی نمودار همانطور که در شکل آمده، گاف نواری لایه CdS معلوم می شود. گاف نواری محاسبه شده حدود ۲/۴۲ الکترون ولت بوده و گذاری مستقیم و مجاز دیده می شود. این مقدار بدست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده ۲/۴ الکترون ولت [۶،۲۵] و ۲/۵ الکترون ولت [۲۶] می باشد.



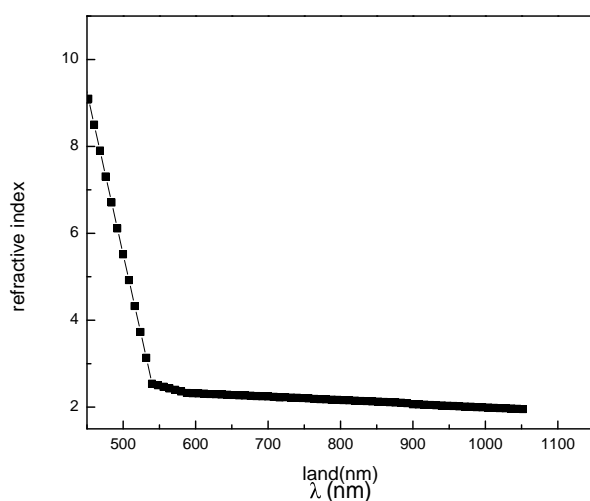
شکل (۶-۴) : نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون تابشی لایه نازک سولفید کادمیوم.

با استفاده از روابط (۴-۴) تا (۶-۴) و تعیین مقادیر عبور ماکزیمم و مینیمم در شکل (۴-۴) و با کمک نرم افزار matlab ضریب شکست را بر حسب طول موج محاسبه کردیم که در شکل (۶-۴) نشان داده

شده است. رابطه بین ضریب شکست و طول موج طبق معادله کوشی<sup>۱</sup> [۲۳] به صورت زیر تعریف می گردد:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (\lambda - 4)$$

که در آن  $a$  و  $b$  ثابت های کوشی هستند که به جنس لایه بستگی دارند. منحنی ضریب شکست با رابطه  $(\lambda-4)$  برازش شده و ثابتهای  $a = 1/78$  و  $b = 2/294 \times 10^5$  بدست آمد. این برازش نیز به کمک نرم افزار matlab صورت گرفت. پارامترهای بدست آمده فوق با نتایج دیگران همخوانی دارد [۶,۲۳]. ضریب شکست بدست آمده در شکل (۷-۴) نشان می دهد که در بازه طول موجی ۶۰۰-۱۰۰۰ نانومتر به مقدار بسیار کمی وابسته به طول موج می باشد.



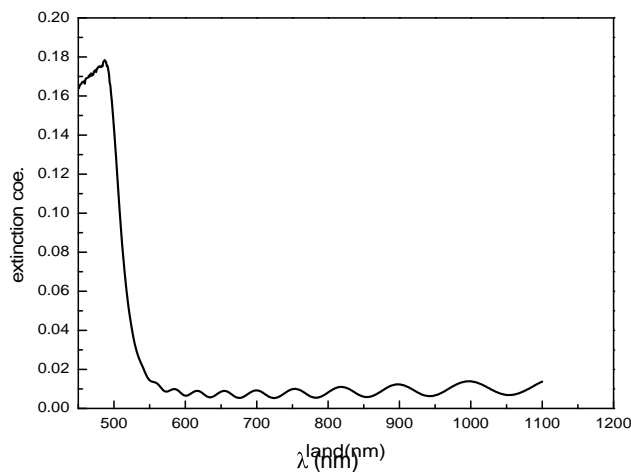
شکل(۷-۴) : نمودار ضریب شکست لایه نازک سولفید کادمیوم بر حسب طول موج.

<sup>۱</sup> Cauchy equation

همچنین ضریب خاموشی نیز از رابطه [۱۱]

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۹-۴)$$

محاسبه شده و نمودار آن در شکل (۹-۴) آمده است. می بینیم که در لبه جذب ضریب خاموشی افت سریعی دارد، این امر نشان دهنده ی ساختار بلوری خوب لایه است.



شکل (۹-۴): نمودار ضریب خاموشی لایه نازک سولفید کادمیوم بر حسب طول موج.

#### ۴-۶ لایه نشانی لایه های نازک سولفید کادمیوم آلیایده شده با کبالت

از پودر های سولفید کادمیوم و کبالت با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ با مارک آلفا ای سر به عنوان مواد اولیه استفاده گردید. این مواد با نسبت های مختلف که در بخش ۴-۴ توضیح داده شد را برای لایه نشانی بر روی زیرلایه شیشه (لام میکروسکوپ) بکار بردیم. از جمله مشکلات در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی در مواد ترکیبی، اختلاف در نقطه ذوب آنهاست. بعنوان مثال برای مخلوط سولفید کادمیوم و کبالت چون نقطه ذوب کبالت (۱۴۵۹ درجه سانتیگراد) پایین تر از نقطه ذوب سولفید کادمیوم (۱۷۵۰ درجه

سانتیگراد) می باشد با حرارت دادن بوته، کبالت زودتر از سولفید کادمیوم تبخیر می شود در نتیجه ابتدا لایه ای کبالت روی زیرلایه می نشیند و سپس سولفید کادمیوم خواهد نشست. برای رفع این مشکل در این روش لایه نشانی، لازم است که این دو ماده بخوبی با ساییدن در هاون مخلوط شوند و در هنگام اعمال جریان، جریان به طور ناگهانی به مقدار لازم رسانیده شود. فاصله منبع تبخیر تا زیرلایه ۱۴ سانتی متر و فاصله منبع تا بلور کوارتز ۱۱/۷ سانتیمتر تنظیم گردید و قبل از عمل تبخیر از گاز ازت برای رفع هر گونه آلودگی باقیمانده روی دستگاه استفاده شد. غلظت های کبالت در ترکیب برای لایه نشانی، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵،  $x=0$  در نظر گرفته شد. در ابتدا قصد داشتیم نمونه ها را با دمای زیرلایه بالا تهیه کنیم، اما با چندین بار آزمایش در یافتیم که در دماهای بالا لایه ها احتمالا به دلیل فرار مجدد ذرات از روی شیشه تشکیل نمی شود. بنابراین آزمایشات را در دمای محیط انجام دادیم.

نکته قابل توجه اینست که در غلظت های بالاتر کبالت (۰/۳،  $x=0/2$ )، به جریان بیشتری برای تبخیر مواد نیاز داشتیم و از آنجایی که بوته انتخابی از جنس مولیبدن بود، مشاهده شد که با اعمال جریان بیشتر، بوته با مواد داخل آن (کبالت) واکنش داده و بوته مورد آزمایش خورده شد، به همین خاطر جنس بوته برای غلظت های بالاتر باید عوض می شد و از تنگستن استفاده می شد که به دلیلی که قبلا ذکر شد در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی غیر ممکن بود. دیگر اینکه افزایش جریان باعث ایجاد گرما در محفظه خلا شده و تشعشعات گرما بر روی بلور کوارتز تاثیر گذاشته و سبب از کار افتادن ضخامت سنج گردید. نتایج بدست آمده حاکی از آن بود که بهتر است تحقیقات در غلظت های کمتر از  $x=0/1$  انجام شود. بنابراین لایه نشانی در غلظت های  $x \leq 0/1$  صورت گرفت. جریان منبع نیز تا ۱۶۰ آمپر افزایش داده شد تا مواد تبخیر شده، بر روی زیرلایه چگالیده شوند. فشار داخل محفظه در طول آزمایش در حدود  $7/5 \times 10^{-6}$  میلی بار و آهنگ تبخیر نیز ۲۰ نانومتر بر ثانیه بود. ضخامت نمونه ها در حدود  $50 \pm 10$  نانومتر انتخاب که بوسیله ضخامت سنج بلور کوارتز اندازه گیری شد. همچنین ضخامت نمونه ها

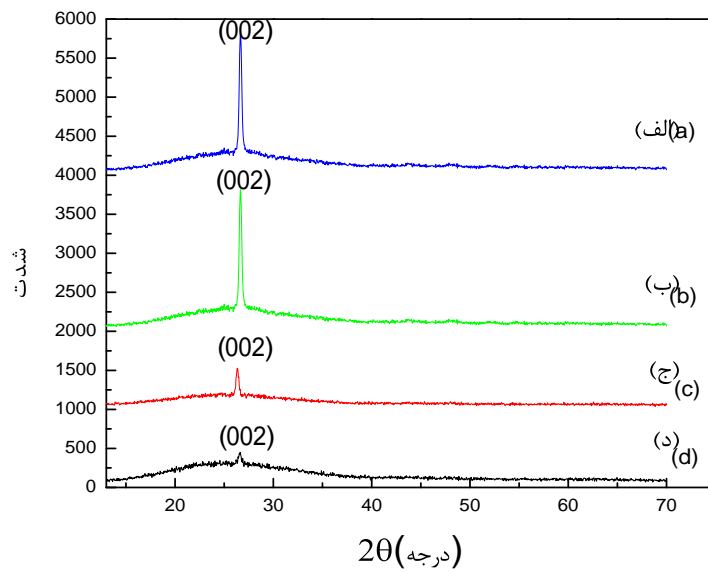


با نرم افزار PUMA نیز محاسبه گردید که با عدد نشان داده شده توسط ضخامت سنج کوارتز همخوانی دارد. نمونه ها پس از انجام هر آزمایش به مدت یک ساعت در محفظه خلا باقی ماندند تا از شوک حرارتی احتمالی وارد بر آنها جلوگیری شود. سپس در محفظه بسته برای مراحل بعدی نگهداشته شدند. در نهایت نمونه های تهیه شده مورد بررسی های ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی قرار گرفتند.

#### ۴-۶-۱ بررسی خواص ساختاری

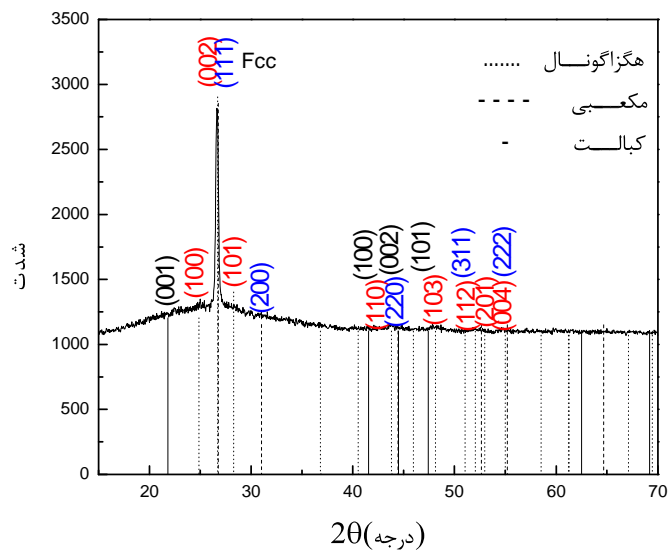
##### ۴-۶-۱-۱ طرح پراش اشعه ایکس لایه های نازک CdS خالص و آلاییده شده با کبالت

طیف اشعه ایکس لایه های نازک CdS:Co با غلظتهای مختلف ۰/۱, ۰/۰۵, ۰/۰۲۵, ۰,  $x=0$  به کمک دستگاه Bruker مدل D<sub>8</sub>-Advane با چشمه CuK $\alpha$  تهیه شد که در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. مشابه روش قبل بخش قبل، از طریق نرم افزار و با استفاده از ثابت های شبکه دو ساختار هگزاگونال و مکعبی و همچنین ساختار کبالت و گروههای فضایی در ساختار که به ترتیب P $6_3$ mc [۲۷,۲۸] و F $4_3$ m [۲۹] می باشند، الگوی پراش محاسبه که به همراه نتیجه تجربی یکی از غلظت ها برای نمونه در شکل (۴-۱۰) آمده است. جهت تشخیص اینکه فاز تشکیل شده خالص است یا نه، در شکل فوق محل قله های عنصر کبالت نیز نشان داده شده است.



شکل (۴-۹): طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای

الف)  $x=0$  ، ب)  $x=0.25$  ، ج)  $x=0.5$  ، د)  $x=1$ .



شکل (۴-۱۰): طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظت

$x=0.5$  و طیف پراش ساختارهای مکعبی و هگزاگونال.

همانگونه که مشاهده می شود همه لایه ها ساختار هگزاگونال ماده میزبان، سولفید کادمیوم با جهت ترجیحی (۰۰۲) را دارند. مقایسه شکل فوق با الگوی طرح پراش نمونه های قبلی نشان می دهد که در حالت قبلی قله های بیشتری مشاهده می شود. در طرح پراش اخیر قله ها آنقدر ضعیف اند که قابل تشخیص نمی باشند که احتمالاً به دلیل اختلاف زیاد در ضخامت لایه ها می باشد. محل قله (۰۰۲) برای غلظت های مختلف کبالت در جدول (۳-۴) ذکر شده است. الگوی پراش نشان می دهد که شدت قله ارجح با افزایش غلظت کبالت کاهش یافته و همچنین مکان آن اندکی جابجا گردیده است، این امر دلیلی بر جایگزینی کبالت به جای کادمیوم در شبکه ماده میزبان و تشکیل آلیاژهای ترکیبی می باشد [۱۷،۱۸]. این جابجایی به دلیل تفاوت شعاع یونی کادمیوم (۰/۹۷ آنگستروم) با کبالت (۰/۷۴ آنگستروم) می باشد. البته به علت اختلاف ناچیز مقدار کبالت در آنها این جابجایی بسیار اندک است که در جدول (۳-۴) قابل رویت می باشد. در الگوی طرح پراش هیچ قله ای مربوط به عنصر Co خالص دیده نمی شود یعنی کبالت بصورت فاز جداگانه تشکیل نشده است و در نیمه رسانا آلائیده شده است. رنگ لایه ها نیز با افزایش غلظت کبالت تیره تر می شود.

جدول ( ۳-۴ ) : تغییرات موقعیت قله ارجح (۰۰۲) با تغییر غلظت کبالت.

موقعیت پیک (۰۰۲)	غلظت کبالت (x)
$2\theta = 26/6530.5$	۰
$2\theta = 26/6530.8$	۰/۰۲۵
$2\theta = 26/6534.1$	۰/۰۵
$2\theta = 26/6562.2$	۰/۱

#### ۴-۶-۱-۲ محاسبه پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها

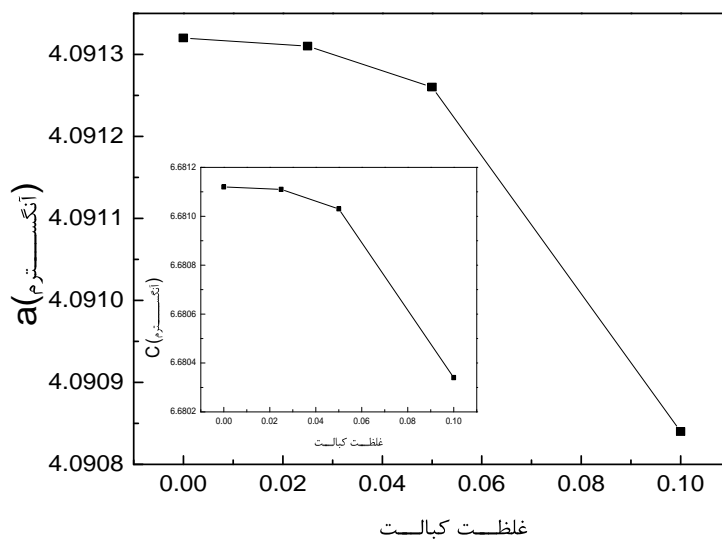
با استفاده از اطلاعات بدست آمده از پراش پرتو ایکس نمونه ها و با در نظر گرفتن  $\lambda = 1/54.06 \text{ \AA}$  برای  $\text{CuK}\alpha$  و فرمول دبای-شرر و همچنین روابط (۴-۱) و (۴-۲) و (۴-۳) که در بخش ۴-۶-۲-۲ آمده است به ترتیب پارامترهای شبکه، اندازه بلورک ها و حجم سلول یاخته واحد محاسبه گردید که در جدول (۴-۴) ارائه شده است.

جدول (۴-۴): پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه دانه ها مربوط به لایه های نازک  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ .

غلظت (x)	پارامتر a (°A)	پارامتر c (°A)	حجم یاخته واحد (°A <sup>۳</sup> )	اندازه بلورک ها (°A)
۰	۴/۰۹۱۳۲	۶/۶۸۱۱۲	۹۶/۸۵۲	۳۱۳/۱۷
۰/۰۲۵	۴/۰۹۱۳۱	۶/۶۸۱۱۱	۹۶/۸۵۱	۳۰۹/۶
۰/۰۵	۴/۰۹۱۲۶	۶/۶۸۱۰۳	۹۶/۸۴۸	۲۹۹/۷۸
۰/۱	۴/۰۹۰۸۴	۶/۶۸۰۳۴	۹۶/۸۱۸	۳۶۱/۴۵

نتایج حاصل از محاسبه ثابت های شبکه در شکل (۴-۱۱) رسم شده است که با افزایش درصد کبالت

اندکی کاهش می یابند.

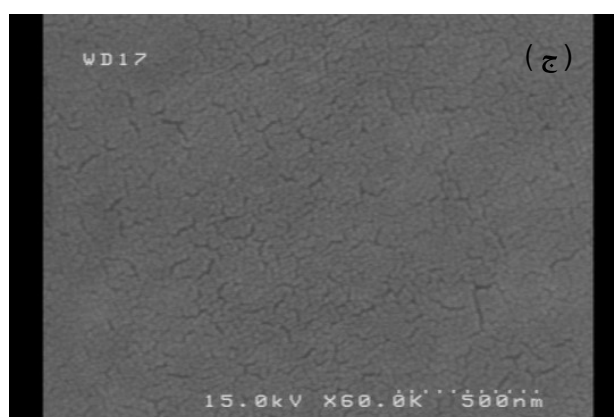
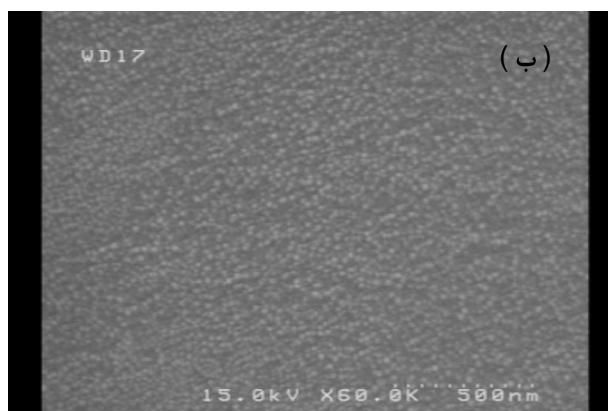
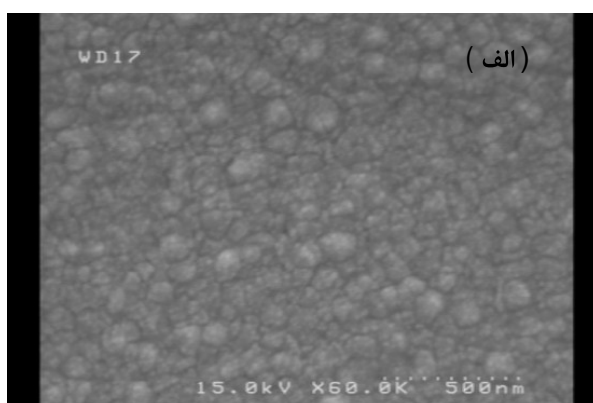


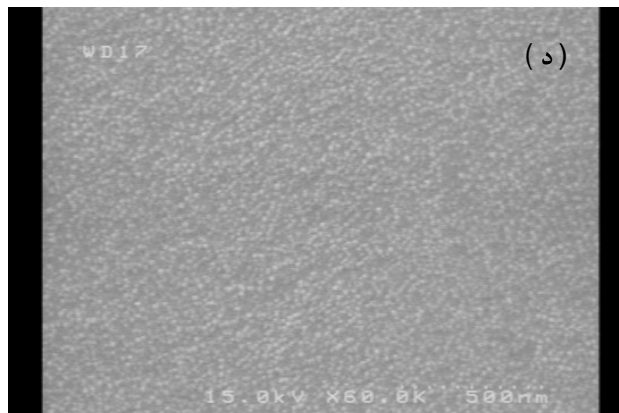
شکل (۴-۱۱) : پارامترهای شبکه لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظت های مختلف.

از آنجایی که شعاع یونی  $\text{Co}^{+2}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) کوچکتر از  $\text{Cd}^{+2}$  ( $0.97 \text{ \AA}$ ) است، جایگزینی Co به جای Cd باعث انقباض شبکه و در نتیجه زاویه قله ارجح به سمت زوایای بزرگتر جابجا می شود. جدول (۴-۳) این امر شاهدهی دیگر بر تشکیل آلیاژهای ترکیبی  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$  می باشد و در توافق خوبی با نتایج قبلی است [۱۷، ۱۸]. همانطور که در جدول (۴-۴) دیده می شود تغییرات اندازه بلورک ها برای غلظت های مورد نظر در بازه ۲۹ نانومتر تا ۳۷ نانومتر می باشد که با افزایش غلظت، ابتدا کمی کاهش و سپس افزایش یافته است. اندازه بلورک ها در حدود اندازه بلورک نمونه های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز می باشد [۱۷].

#### ۳-۱-۶-۴ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها

جهت مطالعه سطح نمونه های تهیه شده، تصاویر SEM از آنها تهیه شد که به ازای غلظت های مختلف کبالت در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است.





شکل (۴-۱۲) : تصاویر SEM سطوح لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای

(الف)  $x=0$  ، (ب)  $x=0.25$  ، (ج)  $x=0.5$  ، (د)  $x=1$  .

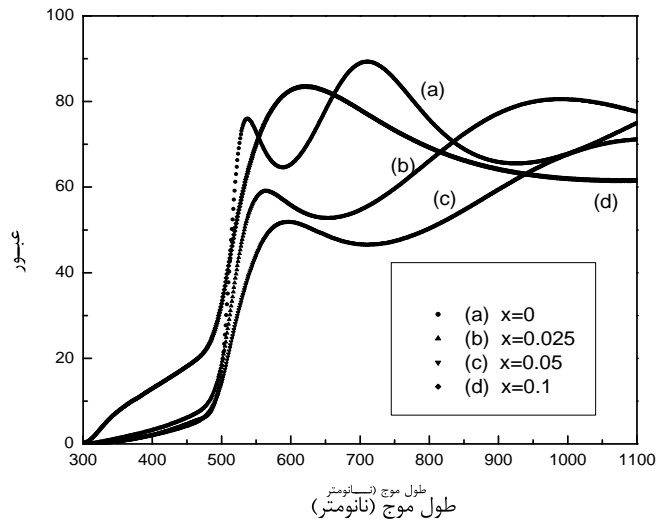
تصاویر بدست آمده تا حدودی کاهش اندازه دانه ها و یکنواختی بیشتر دانه ها را با افزایش غلظت کبالت در ترکیب نشان می دهد. با مشاهده تصاویر، تاثیر وجود کبالت در ترکیب با ایجاد تغییر در اندازه ذرات کاملا مشهود است.

#### ۴-۶-۲ بررسی خواص اپتیکی لایه های نازک $Cd_{1-x}Co_xS$

جهت بررسی تاثیر آرایش کبالت بر روی خواص اپتیکی لایه سولفید کادمیوم، طیف عبور و جذب نمونه های آماده شده با غلظت های مختلف کبالت  $0$  ،  $0.25$  ،  $0.5$  ،  $1$  به کمک دستگاه طیف سنج تهیه گردید که در شکل های (۴-۱۳) و (۴-۱۴) دیده می شود. همانطور که از طیف عبور و جذب نمونه ها پیداست با افزایش غلظت کبالت در ترکیب، طیف عبور آنها در ناحیه مرئی دچار تغییر می شود. عبور نمونه ها با افزایش غلظت کبالت کاهش یافته است. همچنین لبه جذب نیز از ناحیه طول موج های کمتر به طول موج های بالاتر منتقل شده است. بساکسیز و همکاران وی لایه های نازک  $Cd_{1-x}Co_xS$  )

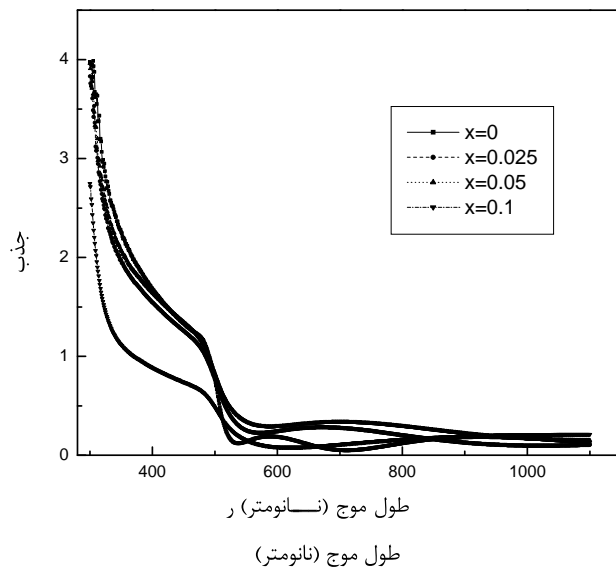
کبالت مشاهده نمودند [۱۷].

را به روش اسپری تهیه کردند و کاهش عبور را با افزایش غلظت



شکل (۴-۱۳): طیف های عبور لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای

الف)  $x=0$  ، ب)  $x=0.025$  ، ج)  $x=0.05$  ، د)  $x=0.1$ .

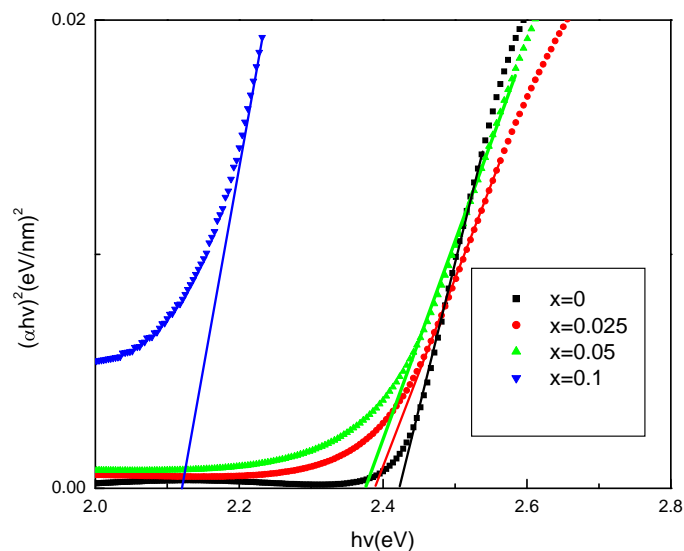


شکل (۴-۱۴): طیف های جذب لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با غلظتهای

الف)  $x=0$  ، ب)  $x=0.025$  ، ج)  $x=0.05$  ، د)  $x=0.1$ .



به کمک داده های جذب ضریب جذب را بدست می آوریم. سپس با رسم  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و برون یابی قسمت خطی نمودار و با استفاده از رابطه (۴-۷) همانطور که در شکل (۴-۱۵) آمده گاف نواری مستقیم لایه های با غلظت های مختلف کبالت تعیین گردید.



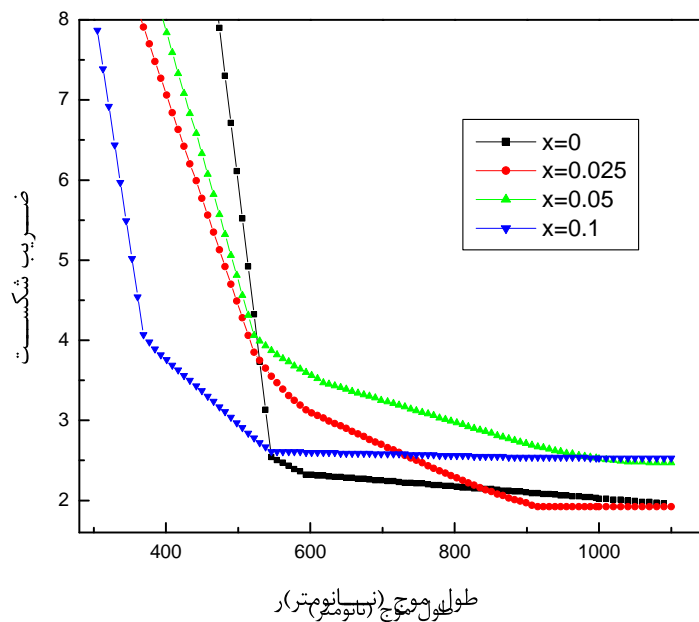
شکل (۴-۱۵): نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های سولفید کادمیوم با غلظت های مختلف کبالت.

همانطور که از شکل پیداست تاثیر کبالت موجود در نمونه ها باعث کاهش گاف می شود. تا غلظت ۰/۰۵ تغییر گاف خیلی کوچک و حدود ۱۵ میلی الکترون ولت است. ولی با افزایش غلظت در  $x=0.1$  مقدار گاف نواری حدود ۰/۳ الکترون ولت تغییر می کند. لازم به ذکر است که این نمونه دارای اندازه دانه بزرگتر می باشد. به این ترتیب می توان با تغییر غلظت ناخالصی کبالت علاوه بر تغییر در خواص مغناطیسی، خواص اپتیکی ترکیب از جمله گاف نواری را تغییر داد. با افزایش غلظت کبالت در ترکیب گاف نواری از تقریباً ۲/۴۲ به ۲/۱۵ الکترون ولت کاهش می یابد. کاهش گاف نواری با افزایش کبالت می تواند به دلیل برهمکنش الکترونیهای نواری CdS و الکترونیهای d یون  $Co^{2+}$  باشد. حضور یونهای مغناطیسی

جایگزیده در نیمه رسانا منجر به برهمکنش تبدیلی بین الکترونیهای نواری s-p و الکترونیهای d.  $Co^{+2}$  می شود [۱۷,۱۹,۳۰].

در نمونه های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز نیز بساکسیز کاهش گاف نواری را با افزایش غلظت کبات مشاهده گردید [۱۷]. همچنین ساسیمورسی<sup>۱</sup> و همکاران وی به روش شیمیایی به کمک واکنش گر لایه های سولفید کادمیوم آلاینده شده با کبات را تا غلظت ۳۰ درصد رشد دادند که در این روش افزایش گاف نواری گزارش شده است [۱۸].

با استفاده از نرم افزار PUMA ضریب شکست نمونه ها محاسبه و رسم گردید که در شکل (۴-۱۶) آمده است.



شکل (۴-۱۶): نمودار ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های با غلظت های مختلف کبات.

رفتار ضریب شکست برای غلظت های کبالت صفر و ۰/۱ مشابه و برای دو درصد دیگر، مشابه هم هستند. ضریب شکست همه نمونه های آلاینده در بازه ۵۰۰-۱۱۰۰ نانومتر کمی بیشتر از حالت بدون آلاینش می باشد.

پس از محاسبه ضریب شکست لایه، داده های بدست آمده را به کمک نرم افزار Matlab با معادله کوشی که در رابطه (۴-۷) آمده است برازش کردیم. با برازش نمودار با معادله کوشی، ثابت های a و b را برای غلظت های مختلف کبالت بدست آوردیم که در جدول (۴-۵) ارائه شده است. به جز نمونه با بالاترین غلظت، برای نمونه های دیگر ثابت ها یک روند افزایشی را نشان می دهند.

جدول ( ۴-۵ ) : ثابت های کوشی مربوط به ترکیب  $Cd_{1-x}Co_xS$

X	a	b
۰	۵/۰۰۱	$۱/۵۴ \times ۱۰^۴$
۰/۰۲۵	۳/۵۶۴	$۱/۹۴ \times ۱۰^۴$
۰/۰۵	۴/۱۸۶	$۲/۰۸ \times ۱۰^۴$
۰/۱	۲/۹۸۱	$۱/۴۳ \times ۱۰^۴$

#### ۳-۶-۴ بررسی خواص مغناطیسی لایه های نازک $Cd_{1-x}Co_xS$

برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها مغناطش آنها با اندازه گیری حلقه پسماند توسط دستگاه مغناطش سنج گرادیان نیروی متناوب<sup>۱</sup> AGFM ( دانشگاه کاشان ) و مطالعه نوری - مغناطیسی<sup>۲</sup> اثر کر و فارادی دانشگاه شهید بهشتی بر روی آنها انجام شد. ولی احتمالاً به خاطر مقدار کم عنصر مغناطیسی

<sup>۱</sup> Alternat gradient force micrometer

<sup>۲</sup> Magneto-optical

موجود در نمونه ها و مغناطش بسیار کم در دمای اتاق قابل اندازه گیری نبودند. بدین منظور نمونه ها در کوره تحت خلا ( دانشگاه سمنان ) تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت گرمادهی شدند که تصویر دستگاه مورد نظر برای اینکار در شکل (۴-۱۷) دیده می شود. بعد از گرمادهی مجدد اندازه گیری مغناطیسی در دمای اتاق صورت گرفت و باز هم خاصیت مغناطیسی در نمونه ها مشاهده نشد. البته قابل ذکر است که خواص مغناطیسی مشاهده شده در نمونه های مشابه با غلظت کبالت کمتر از ۰/۱ در دماهای پایین بوده است.



شکل (۴-۱۷) : کوره تحت خلا دانشگاه سمنان.

آلور<sup>۱</sup> و همکاران وی در تهیه لایه های نازک CdTe آلیایده با کبالت از روش نفوذی<sup>۲</sup> استفاده کردند. آنها لایه های CdTe را به روش تبخیر پرتو الکترونی به ضخامت ۲-۳ میکرون تهیه کرده و سپس لایه ای از Co را روی آن به روش تبخیر در خلا نشاندهند. آنگاه نمونه ها را در دماهای مختلف در خلا گرمادهی

---

<sup>۱</sup>Alver  
<sup>۲</sup>Diffused

کردند [۲۰]. در نهایت آنها به بررسی خواص اپتیکی، ساختاری و مغناطیسی لایه ها پرداختند. با این روش شاهد خواص مغناطیسی بودند. ما نیز بر آن شدیم تا این روش را تجربه کنیم که در بخش (۴-۱۰) به طور کامل شرح داده می شود.

## ۷-۴ تاثیر دمای زیرلایه بر روی خواص لایه های نازک $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$

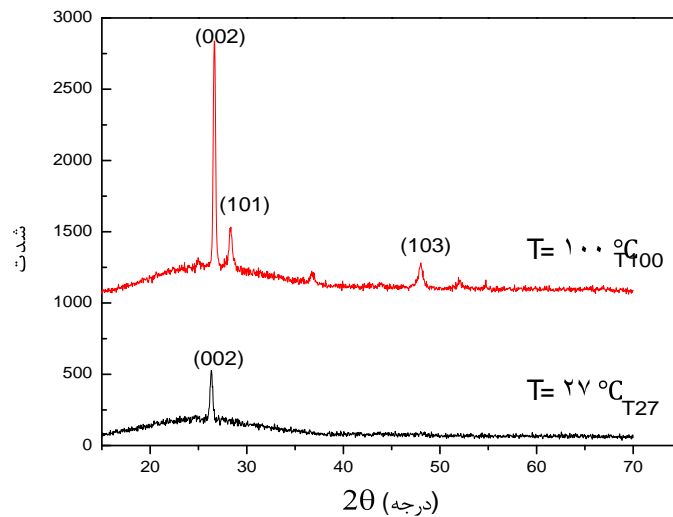
در این مرحله با تغییر پارامتر دمای زیرلایه در لایه نشانی لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$ ، به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی آنها می پردازیم. شرایط لایه نشانی این لایه ها از جمله فشار محفظه خلا، فاصله منبع تبخیر تا زیرلایه و تا بلور کوارتز مانند قبل می باشد. در اینجا لایه هایی با ضخامت در حدود ۵۰ نانومتر و غلظت  $x = 0.05$  در سه دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ و ۱۸۰ درجه سانتی گراد لایه نشانی شدند. شایان ذکر است که در دمای زیرلایه ۱۸۰ درجه هیچ لایه ای بر روی زیرلایه تشکیل نشد که این می تواند از خاصیت گرماگریزی و باز تبخیر بخار مواد در حال لایه نشانی روی زیر لایه باشد.

### ۱-۷-۴ بررسی خواص ساختاری

#### ۱-۱-۷-۴ طیف اشعه ایکس لایه های نازک $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$ با دمای زیرلایه متفاوت

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه ها در دماهای زیرلایه متفاوت در شکل (۴-۱۸) دیده می شود. نتایج الگوی پراش تشکیل فاز هگزاگونال را برای این نمونه ها نشان می دهد [۱۷]. همانطور که دیده می شود در هر دو الگوی پراش، قله ارجح (۰۰۲) می باشد. مشاهده می گردد که وقتی دمای زیرلایه افزایش می یابد شدت قله ارجح افزایش یافته و قله های بیشتری ظاهر می گردد که نشان دهنده بهبود خاصیت

بلوری می باشد. همچنین با افزایش دمای زیرلایه، تغییر بسیار جزئی در موقعیت پیک ارجح بوجود آمده [۶،۲۹] که به کمک آن پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها قابل محاسبه خواهد شد.



شکل ( ۱۸-۴ ) : الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با دماهای زیرلایه ۲۷ درجه سانتی گراد و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.

با استفاده از اطلاعات بدست آمده از طرح پراش پرتو ایکس نمونه ها و با در نظر گرفتن  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  و همچنین فرمول دبای-شرر و روابط (۱-۴) و (۲-۴) و (۳-۴) به ترتیب پارامترهای شبکه، اندازه دانه ها و حجم سلول یاخته واحد محاسبه گردید که در جدول (۶-۴) ارائه شده است.

جدول (۴-۶) : پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه بلورک ها مربوط به ترکیب  $Cd_{.795}Co_{.705}S$  در دماهای

زیرلایه متفاوت.

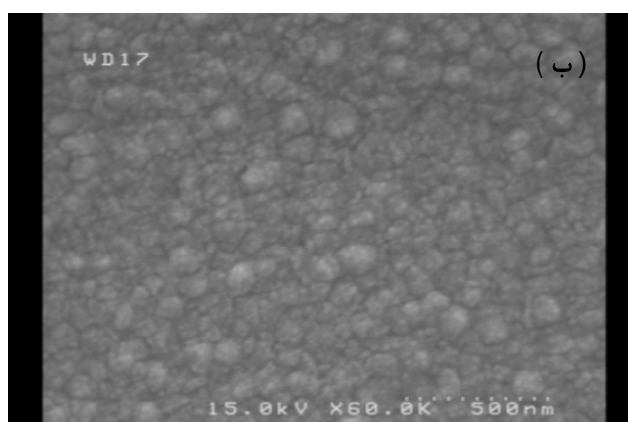
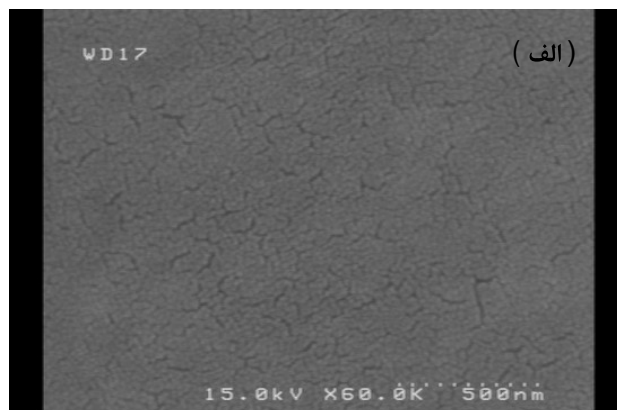
اندازه بلورک ها ( $^{\circ}A$ )	حجم یاخته واحد ( $^{\circ}A^3$ )	پارامتر c ( $^{\circ}A$ )	پارامتر a ( $^{\circ}A$ )	دمای زیرلایه $^{\circ}C$
۲۹۹/۷۸	۹۶/۸۴	۶/۶۸۱۰	۴/۰۹۱۲	۲۷
۳۱۳/۱۸	۹۶/۸۵	۶/۶۸۱۱	۴/۰۹۱۳	۱۰۰

همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش دمای زیرلایه، اندازه بلورک ها مقداری افزایش یافته است. افزایش دمای زیر لایه باعث افزایش مهاجرت اتم های در حال لایه نشانی روی سطح شده و این مساله باعث افزایش اندازه بلورک ها شده است. ضمناً افزایش دمای زیر لایه می تواند چسبندگی بهتر لایه را به زیر لایه بدنبال داشته باشد و نقایص بلوری را نیز کاهش دهد که در طیف XRD خود را نشان می دهد. افزایش اندازه بلورک ها و بهم پیوستن جزایر و کاهش کانالهای بوجود آمده در لایه نیز از اثرات تحرک بیشتر اتمها در نمونه ها می باشد که با افزایش دما این پارامتر تقویت شده است [۶].

#### ۲-۱-۷-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها با کمک تصاویر SEM نمونه ها با دماهای

##### زیرلایه متفاوت

تصویرهای سطوح لایه های تهیه شده در دو دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه توسط SEM گرفته شد که در شکل (۴-۱۹) آمده است. همانطور که انتظار داشتیم و در تصاویر هم دیده می شود با افزایش دمای زیرلایه، اندازه دانه ها افزایش می یابد. این تغییرات را در قسمت قبل که اندازه بلورک ها را بدست آوردیم نیز دیدیم. به عبارتی این تصاویر تصدیق خوبی بر محاسبات قسمت قبل می باشد.



شکل ( ۴-۱۹ ) : تصاویر سطح لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی در دماهای زیرلایه

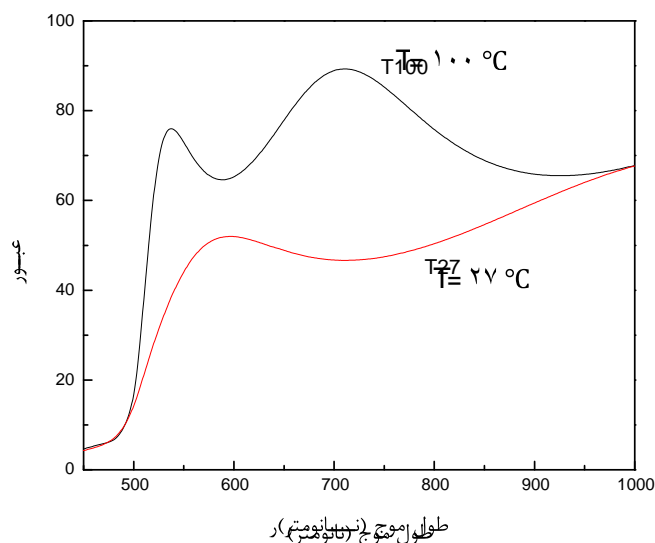
الف) ۲۷ درجه سانتی گراد و ب) ۱۰۰ درجه سانتی گراد.



#### ۲-۷-۴ بررسی خواص اپتیکی لایه های نازک $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$ با دمای زیرلایه

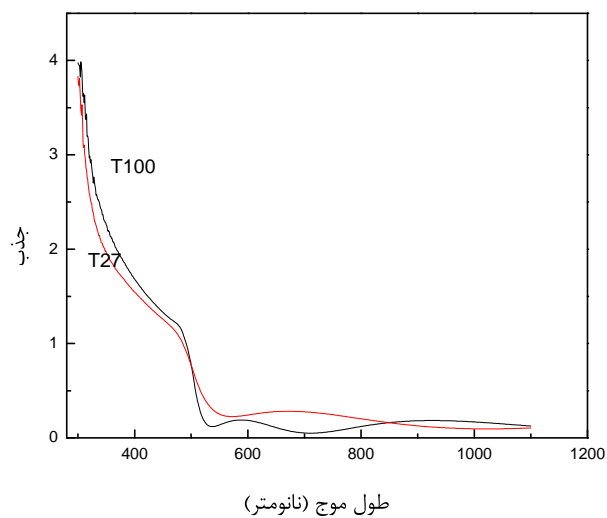
##### مختلف

جهت بررسی تغییرات خواص اپتیکی نمونه ها، طیف جذب و عبور نمونه ها با دماهای زیرلایه متفاوت به وسیله دستگاه طیف سنج تهیه شد که در شکل های (۲۰-۴) و (۲۱-۴) دیده می شود با افزایش دمای زیرلایه، افزایش عبور قابل توجهی و جابجایی لبه جذب به سمت طول موج های کمتر را می بینیم. این افزایش در عبور نور احتمالاً به دلیل بهبود خواص بلوری می باشد که در الگوهای پراش ملاحظه گردید.

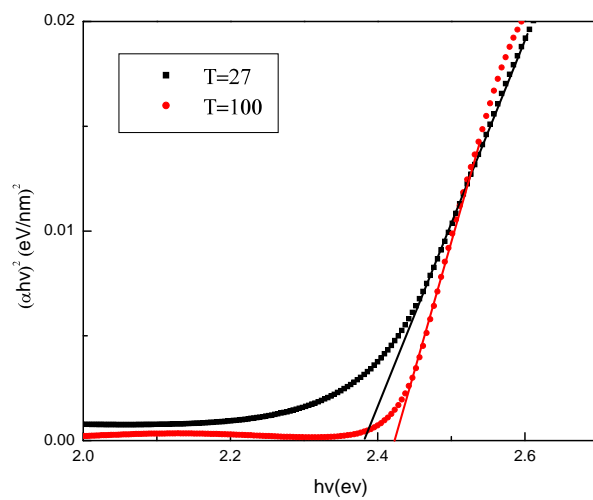


شکل (۲۰-۴): طیف های عبور بر حسب طول موج برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.

به کمک داده های جذب و با رسم  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  و با استفاده از فرمول (۷-۴) و برون یابی قسمت خطی نمودار همانطور که در شکل (۲۲-۴) آمده گاف نواری مستقیم لایه ها با دمای زیرلایه مختلف تعیین گردید.



شکل (۴-۲۱): طیف های جذب بر حسب طول موج برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دمای زیرلایه ۱۰۰ و ۲۷ درجه سانتی گراد.



شکل (۴-۲۲): نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دمای زیرلایه ۱۰۰ و ۲۷ درجه سانتی گراد.

با افزایش دمای زیرلایه شاهد افزایش گاف نواری از تقریباً ۲/۳۸ به ۲/۴۳ الکترون ولت هستیم که در توافق با گزارش دیگران است [۶]. از آنجایی که در ترکیب ناخالصی وجود دارد، با بالا بردن دمای زیرلایه هنگام لایه نشانی، تراکم حاملها افزایش می یابد که باعث افزایش گاف نواری می شود. این افزایش در گاف نواری را می توان به اثر برشتاین - موس<sup>۱</sup> نسبت داد. این اثر عمدتاً در نیمرسانا هایی مشاهده می شود که با ناخالصی آلیایده می شوند [۱۴]. اثر برشتاین - موس با رابطه زیر تعریف می شود:

$$E_g = E_{go} + \Delta E_g^{Bm} \quad (10 - 4)$$

که در آن انرژی گاف نیمه رسانای آلیایده شده و  $E_{go}$  انرژی گاف اپتیکی می باشند. همچنین  $\Delta E_g^{Bm}$  به صورت زیر می باشد [۳۲]:

$$\Delta E_g^{Bm} = \frac{h^2}{\lambda \pi^2 m^*} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (11 - 4)$$

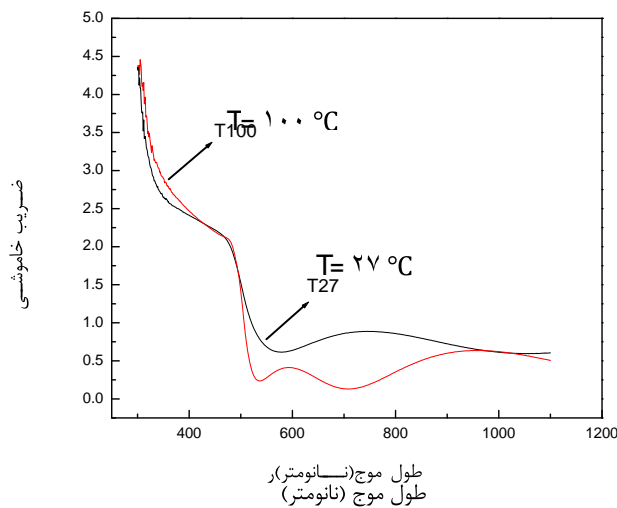
که در آن  $N$  تراکم ناخالصی و  $m^*$  جرم کاهش یافته می باشد.

ایخمائیس<sup>۲</sup> و همکاران وی نیز در سال ۲۰۰۹ لایه های سولفید کادمیوم آلیایده شده با ایندیوم را به روش اسپری و با ضخامت یک میکرومتر تهیه کرده و به بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر روی آنها پرداختند. آنها لایه ها را در دماهای زیرلایه ۳۵۰ و ۴۹۰ درجه سانتی گراد مطالعه نمودند و به نتیجه ای مشابه کار ما رسیدند. آنها هم افزایش گاف نواری از ۲/۴۲ به ۲/۴۴ الکترون ولت داشتند که به اثر بوستین - موس نسبت دادند [۳۳]. نوین روز و محمدی هم با وارد کردن ناخالصی مس به سولفید کادمیم اثر دمای زیرلایه را بررسی کردند که افزایش تقریباً ۰/۳ الکترون ولت را در گاف نواری نمونه ها مشاهده کردند [۱۴].

همچنین ضریب خاموشی نیز از رابطه (۴-۸) محاسبه کرد که نمودار آن در شکل (۴-۲۳) آمده است.

<sup>۱</sup> Burstien - Moss

<sup>۲</sup> Ikhmayies



شکل (۴-۲۳): نمودار ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های  $Cd_{.1/95}Co_{.1/05}S$  با دماهای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد.

در شکل (۴-۲۳) می توان کاهش سریع ضریب خاموشی را در هر دو نمونه مشاهده کرد. این خصوصیت که مربوط به نیمرساناها می باشد در این نمونه ها نیز دیده می شود.

#### ۳-۷-۴ بررسی خواص مغناطیسی لایه نازک $Cd_{.1/95}Co_{.1/05}S$ با دمای زیرلایه

##### متفاوت

در مورد بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها، تمام مراحل اندازه گیری مغناطیسی نمونه های با غلظت های مختلف از جمله حلقه پسماند، اثر کر و فارادی در اینجا نیز انجام گرفت اما به دلایلی که در قبل بیان شد، سیستم های موجود در ایران قادر به اندازه گیری آن نبودند.

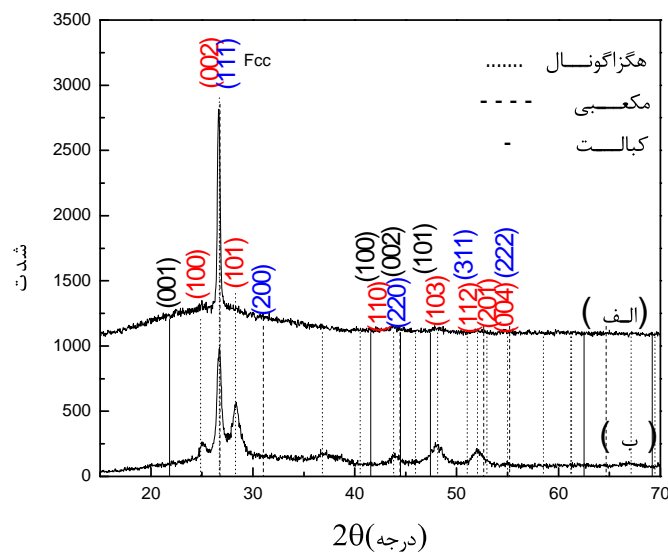
#### ۸-۴ تاثیر ضخامت بر روی لایه های نازک $Cd_{.1/95}Co_{.1/05}S$

در این مرحله از تحقیق، شرایط لایه نشانی مانند مراحل قبل می باشد. لایه ها در دمای محیط، با غلظت  $x = 0.5$  و با دو ضخامت ۵۰ و ۵۰۰ نانومتر تهیه شدند.

#### ۱-۸-۴ بررسی خواص ساختاری

##### ۱-۱-۸-۴ طیف اشعه ایکس لایه های نازک $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$ با ضخامت های مختلف

طرح پراش پرتو ایکس نمونه های  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  با دو ضخامت ۵۰ و ۵۰۰ نانومتر در شکل (۴-۲۴) دیده می شود. مثل حالات قبل طرح پراش محاسباتی نیز برای در ساختار کبالت و هگزاگونال و مکعبی در شکل نشان داده شده است. مقایسه الگوی پراش تجربی با محاسباتی نشان می دهد که نمونه ها دارای ساختار هگزاگونال می باشند.



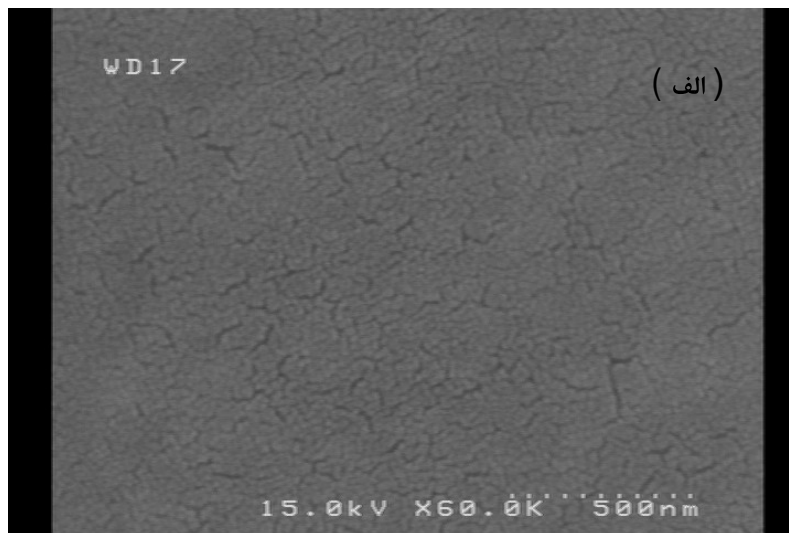
شکل (۴-۲۴): پراش پرتو ایکس لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با دو ضخامت (الف) ۵۰ و (ب) ۵۰۰ نانومتر.

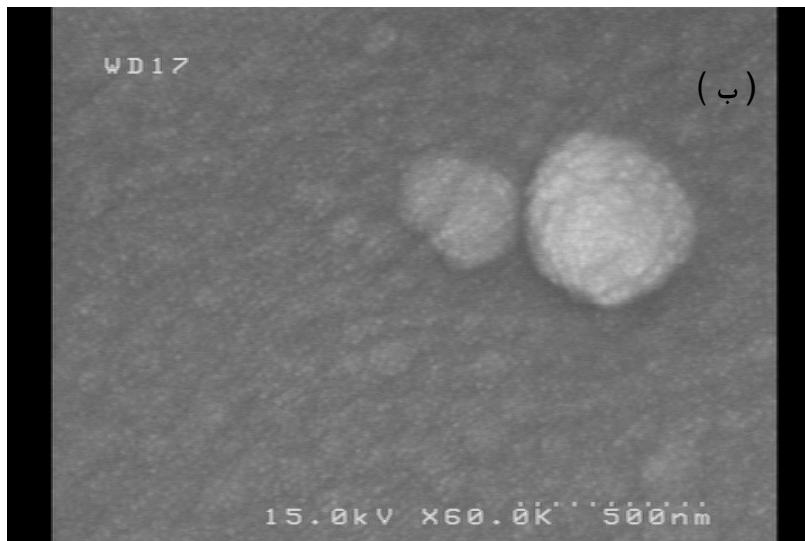
روشن است که با افزایش ضخامت پیک های بیشتری ظاهر شده است که نشان از بهبود ساختار با افزایش ضخامت لایه می باشد. با کمک طرح پراش پرتو ایکس نمونه ها و روابط ذکر شده قبلی، پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه دانه ها محاسبه شد که داده های آن در جدول (۷-۴) آمده است.

جدول ( ۷-۴ ) : پارامترهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه بلورک ها مربوط به ترکیب  $Cd_{0.795}Co_{0.105}S$  با دو ضخامت مختلف.

ضخامت (نانومتر)	پارامتر a (آنگستروم)	پارامتر c (آنگستروم)	حجم یاخته واحد v (آنگستروم <sup>۳</sup> )	اندازه دانه ها D (آنگستروم)
۵۰	۴۱۰۹	۶۱۶۸۱	۹۶/۸۴	۲۹۹/۷۸
۵۰۰	۴۱۰۸	۶۱۶۶۸	۹۶/۳۱	۱۹۵/۵۴

#### ۲-۱-۸-۴ نتایج SEM نمونه ها با ضخامت های متفاوت





شکل ( ۴-۲۵ ) : تصاویر SEM لایه های نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با دو ضخامت ( الف ) ۵۰ و ( ب ) ۵۰۰ نانومتر.

لازم به ذکر است که به علت ضخامت زیاد لایه قادر به اندازه گیری عبور نوری نشدیم.

#### ۴-۹ لایه نشانی لایه های نازک $CdS:Co$ به روش نفوذی

از آنجایی که قادر به اندازه گیری مغناطش لایه های رشد داده شده به روش قبلی نبودیم، درصدد برآمدیم تا روش دیگری را برای لایه نشانی لایه های نازک  $CdS:Co$  استفاده نموده و خواص مغناطیسی را روی این نمونه ها بررسی نماییم. با مطالعه کارهای مشابه انجام شده بر روی این لایه، دریافتیم لایه نشانی به روش نفوذی می تواند مفید باشد. آلوور و همکاران وی نیز لایه های  $CdTe$  آلاینده با کبالت را به همین روش تهیه نمودند [۲۰]. بدین ترتیب روش نفوذی برای وارد کردن  $Co$  به ترکیب سولفید کادمیوم انتخاب شد. برای اینکار از دستگاه تبخیر حرارتی آزمایشگاه بلور دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده کردیم. زیرلایه ها از جنس شیشه (لام میکروسکوپ) انتخاب شد که به خوبی مانند قبل مراحل تمیزکاری

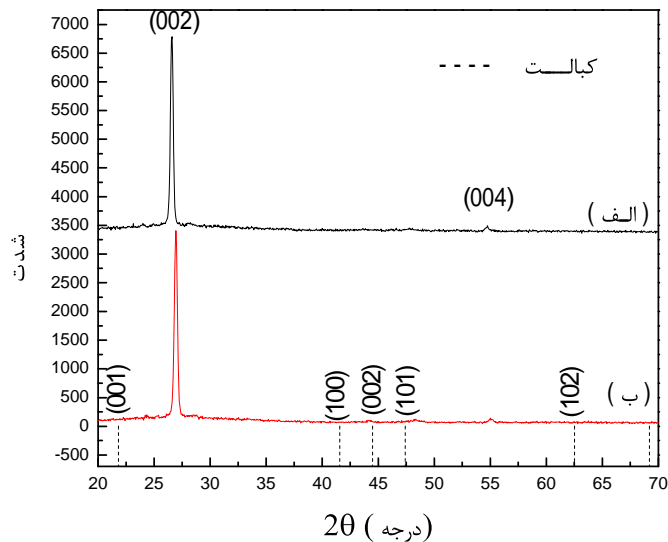
روی آن صورت گرفت. در ابتدا ۰/۵۲ گرم پودر سولفید کادمیوم در بوتله مولیبدنی در پوشدار ریخته شد. فاصله منبع تا بستر ۱۴ سانتیمتر و فاصله منبع تا بلور ضخامت سنج ۱۲ سانتیمتر تنظیم گردید. فشار محفظه خلا به  $4/5 \times 10^{-5}$  میلی بار رسانیده شد. برای تبخیر مواد داخل بوتله جریان را تا ۱۱۰ آمپر بالا بردیم. لایه ای از CdS به ضخامت ۱۹۴ نانومتر با آهنگ تبخیر ۲/۳ نانومتر بر ثانیه نشانیدیم. در ضمن لایه نشانی در دمای محیط انجام شد. حال از لایه های نازک CdS رشد داده به عنوان زیرلایه استفاده نموده و پودر Co را به سه ضخامت ۸ نانومتر و ۱۳/۵ نانومتر و ۱۹ نانومتر روی آن لایه نشانی کردیم. در این مرحله برای تبخیر پودر کبالت بوتله تنگستن بکار بردیم زیرا نیاز به اعمال جریان بیشتری داشتیم و بوتله مولیبدنی تحمل این جریان را نداشته، تجزیه شده و با کبالت واکنش خواهد داد. فشار در حین لایه نشانی  $3 \times 10^{-5}$  میلی بار، جریان ۱۳۰ آمپر بوده و آهنگ تبخیر ۰/۸ نانومتر بر ثانیه تنظیم گردید. پس از اتمام لایه نشانی، بعد از گذشت مدتی نمونه ها از محفظه خارج می کنیم تا نمونه ها احیانا دچار شوک حرارتی نشوند. سپس نمونه ها را در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در کوره تحت خلا گرمادهی کردیم تا اتمهای Co به داخل شبکه CdS نفوذ کنند. لازم به یادآوری است که ضخامت لایه ها در حین لایه نشانی توسط ضخامت سنج بلور کوارتز اندازه گیری شد.

## ۴-۹-۱ بررسی خواص ساختاری

### ۴-۹-۱-۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها

طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها تهیه شد که در شکل (۴-۲۶) برای دو نمونه یکی بدون لایه کبالت و دیگری با لایه ۱۹ نانومتر از کبالت نشان داده شده است. جهت تشخیص خلوص فاز، طرح پراش محاسباتی حاصل از کبالت نیز در قسمت (ب) شکل (۴-۲۶) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود قله های پراش متناظر با کبالت خالص نمی باشد.





شکل ( ۴-۲۶ ) : طیف های پراش پرتو ایکس لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های کبالت ( الف ) ۰ و ( ب ) ۱۹ نانومتر.

در شکل بالا تشکیل فاز هگزاگونال با پیک ارجح (۰۰۲) برای نمونه ها دیده می شود. در لایه های نازک CdS:Co با ضخامت کبالت بیشتر علاوه بر پیک های (۰۰۲) و (۰۰۴)، پیک (۱۰۳) نیز ظاهر شد. موقعیت پیک ارجح نیز اندکی جابجا گردیده است که به علت نفوذ کبالت در لایه سولفید کادمیوم و جانشینی آن به جای کادمیوم می باشد. چنانچه قبلا گفته شد این دو یون دارای شعاع های یونی متفاوت می باشند. آقای چاندراموهان<sup>۱</sup> و همکارانش این ترکیب را تهیه کردند. آنها لایه های سولفید کادمیوم را به روش تبخیر حرارتی بر روی شیشه و در دمای زیر لایه ۱۰۰ درجه لایه نشانی کردند سپس یونهای کبالت در آن به طور یکنواخت کاشته شدند. آنها نیز در نمونه های خود تغییرات ساختاری مشابه نتایج ما را گزارش کرده اند [۳۴].

<sup>۱</sup> SChandramohan

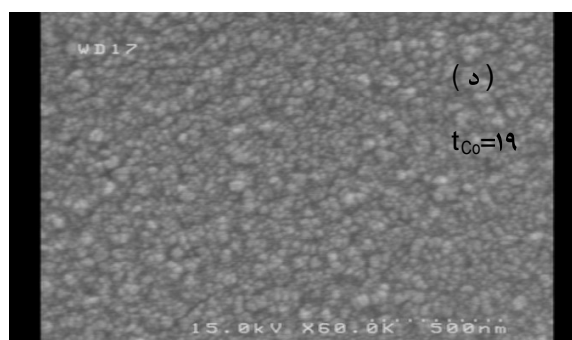
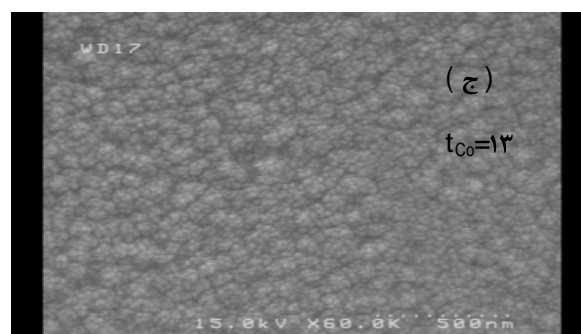
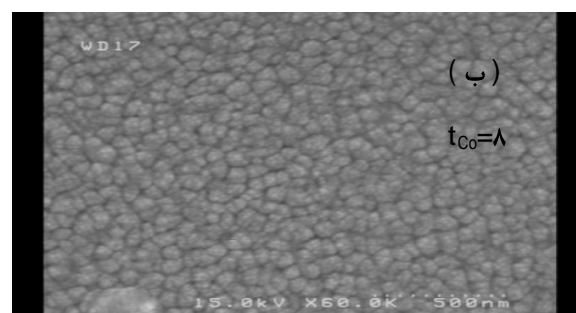
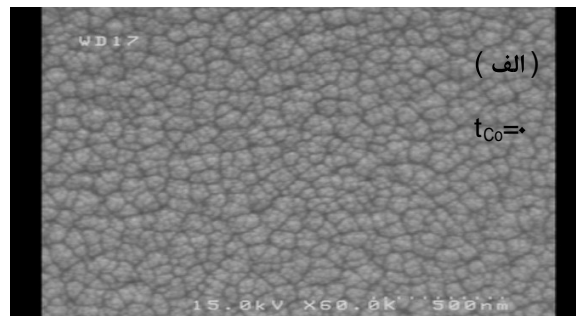
به کمک اطلاعات بدست آمده از پراش پرتو ایکس نمونه ها، فرمول دبی - شرر و روابط (۱-۴) و (۴-۲) و (۳-۴) اندازه بلورک ها، پارامترهای شبکه و حجم سلول یاخته واحد هر یک از آنها محاسبه و در جدول (۸-۴) ارائه شده است. چنانچه مشاهده می شود به علت تفاوت در شعاع های یونی کادمیوم و کبالت پارامترهای شبکه اندکی کاهش یافته است. اندازه بلورک ها نیز کاهش چشمگیری را نشان می دهد.

جدول ( ۸-۴ ) : پارامترهای شبکه و اندازه دانه ها مربوط به ترکیب CdS:Co با دو ضخامت کبالت ۰ و ۱۹ نانومتر.

اندازه بلورک ها D (آنگستروم)	حجم یاخته واحد v (آنگستروم <sup>۳</sup> )	پارامتر c (آنگستروم)	پارامتر a (آنگستروم)	ضخامت کبالت (نانومتر)
۵۴۴/۶	۹۷/۹۶	۶/۶۹	۴/۱	۰
۳۰۰/۳	۹۴/۱۶	۶/۶۱	۴/۰۵	۱۹

#### ۴-۹-۱-۲ نتایج حاصل از مطالعه تصاویر SEM نمونه ها

جهت مشاهده مورفولوژی سطح متاثر از وجود کبالت در لایه های سولفید کادمیوم، تصاویر SEM نمونه ها تهیه شد که در شکل (۴-۲۷) آمده است. در این تصاویر  $t_{Co}$  ضخامت لایه کبالت انباشت شده قبل از عملیات حرارتی را نشان می دهد. این تصاویر نشان می دهند که توزیع دانه ها تقریباً یکنواخت می باشند و با افزایش ضخامت لایه کبالت در لایه ها و در نتیجه نفوذ بیشتر کبالت در سولفید کادمیوم، اندازه دانه ها کوچکتر شده است. نتایج حاصل از طرح پراش اشعه ایکس نیز موید این نکته بودند.

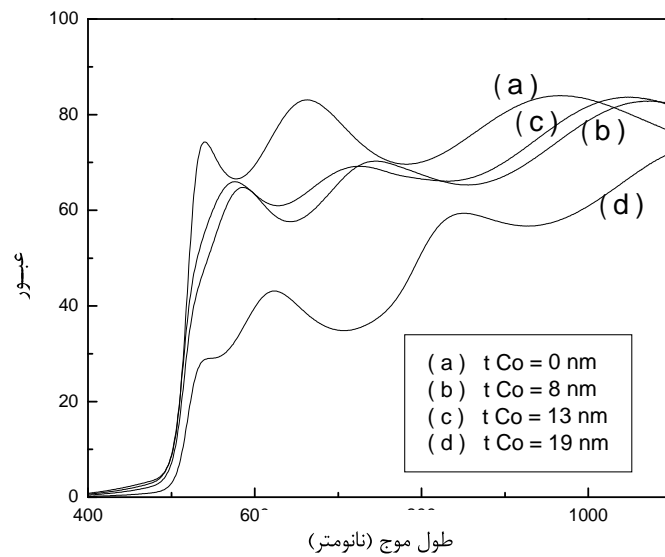


شکل ( ۴-۲۷ ) : تصاویر SEM لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت

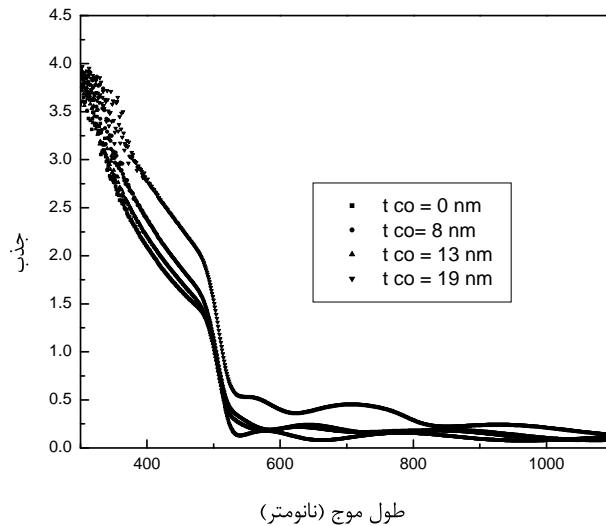
(الف) ۰ و (ب) ۸ و (ج) ۱۳ و (د) ۱۹ نانومتر.

#### ۲-۹-۴ بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایه های تهیه شده به روش نفوذی طیف های عبور و جذب آنها توسط دستگاه طیف سنج تهیه شد که در شکل های (۲۸-۴) و (۲۹-۴) نشان داده شده است.



شکل ( ۲۸-۴ ) : طیف های عبور لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت.



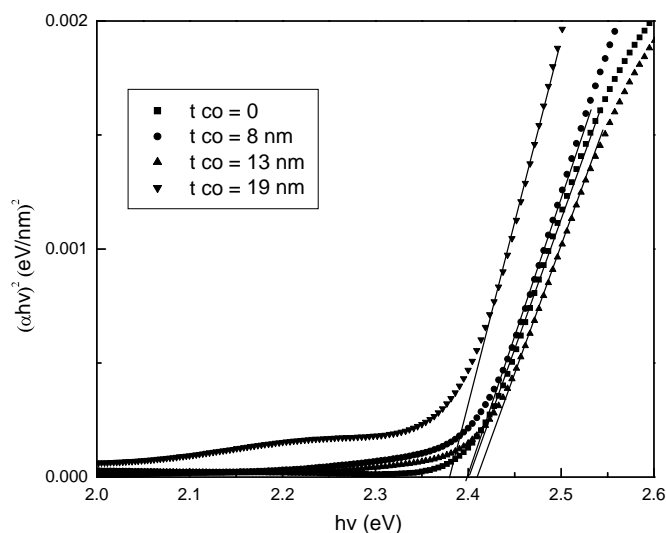
شکل (۴-۲۹) : طیف های جذب لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت.

در طیف های عبور نمونه ها بر حسب طول موج دیده می شود که با افزایش ضخامت لایه کبالت در ترکیب، طیف عبور آنها دچار تغییر شده است. عبور نمونه ها با افزایش لایه کبالت کاهش یافته و لبه جذب تا به سمت طول موج های بزرگتر جابجا شده است. این کاهش عبور به دلیل افزایش ضخامت لایه کبالت می باشد.

برای تعیین گاف نواری نمونه ها با استفاده از داده های جذب لایه ها، ضریب جذب آنها همانند مراحل قبل محاسبه شده و با توجه به اینکه گاف نواری سولفید کادمیوم مستقیم است، نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  رسم گردید. با برون یابی قسمت خطی نمودار، گاف نواری نمونه ها بدست می آید که در شکل (۴-۳۰) آمده است.

مشاهده می شود که با افزایش ضخامت لایه کبالت در نمونه ها، گاف نواری به مقدار کمی کاهش می

یابد. البته این تغییر بسیار ناچیز و در حدود  $0.03$  الکترون ولت می باشد [۳۴].



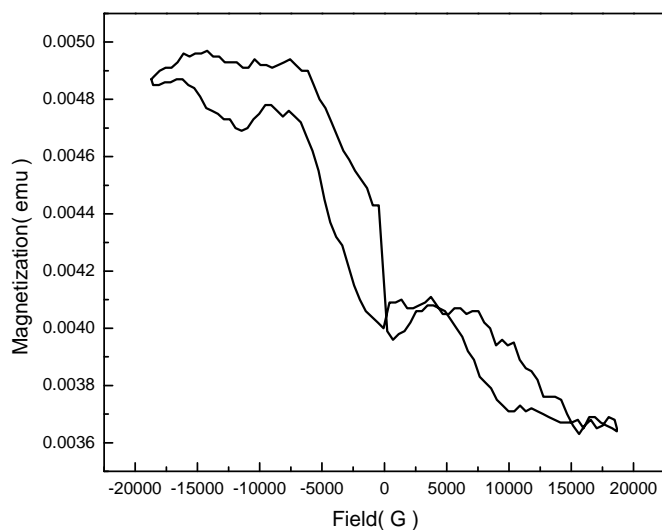
شکل (۴-۳۰): نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  برای لایه های نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت های مختلف کبالت.

#### ۳-۹-۴ بررسی خواص مغناطیسی

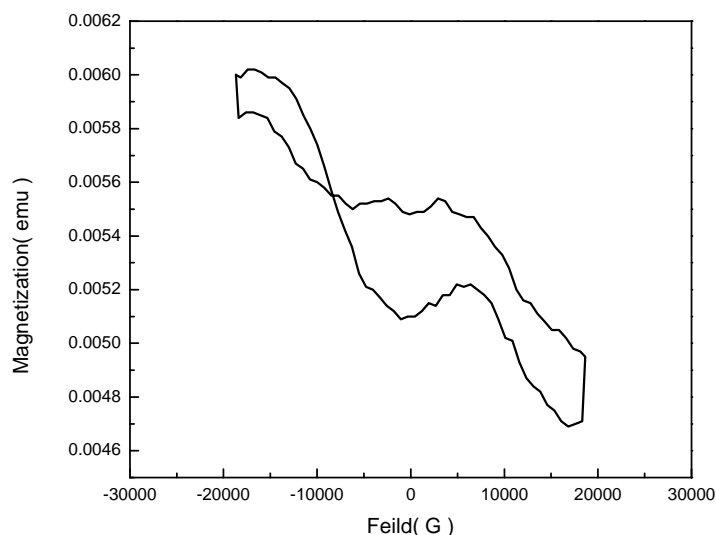
برای بررسی خواص مغناطیسی، ابتدا نمونه های تهیه شده توسط دستگاه AGFM دانشگاه کاشان آزمایش گردید که متأسفانه سیستم مذکور قادر به اندازه گیری خواص مغناطیسی لایه ها در دمای اتاق نبود. سپس نمونه ها با روش های نوری-مغناطیسی اثر کر و فارادی نیز آزمایش شد که دوباره نتیجه، منفی بود که به ضخامت کم لایه کبالت و نفوذ مقدار کم کبالت به داخل شبکه سولفید کادمیوم نسبت دادند. از طرفی دیگر هدف ما مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیوم با آلایش کم کبالت بود. در تلاشی دیگر سعی شد اندازه گیری خواص مغناطیسی لایه ها با روش ارتعاش نمونه<sup>۱</sup> VSM (دانشگاه بیرجند) انجام گیرد. از طریق این روش اندازه گیری توانستیم در دمای محیط رفتار مغناطیسی

<sup>۱</sup> Vibrating sample method

ضعیفی را در نمونه ها مشاهده کنیم. همانطور که در شکل های (۳۱-۴) و (۳۲-۴) مشاهده می شود رفتار مغناطیسی اندازه گیری شده مشابه رفتار مغناطیسی ذکر شده در شکل (۳-۶) می باشد که توسط آقای ساتیمورسی و همکارانش گزارش شده است [۱۸]. شایان ذکر است که آنها لایه های سولفید کادمیوم با غلظت های کبالت بالاتر از ۱۰ درصد تهیه نمودند. لازم به ذکر است که شکل (۳۱-۴) مربوط به نمونه ای است که مستقیماً لایه  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  انباشت شده است ولی شکل (۳۲-۴) مربوط به نمونه ای است که ابتدا لایه  $CdS$  و سپس لایه  $Co$  از طریق تبخیر حرارتی انباشت و سپس تحت عملیات حرارتی تحت خلا قرار گرفته تا اینکه کبالت به داخل سولفید کادمیوم نفوذ نماید.



شکل (۳۱-۴): رفتار مغناطیسی برای لایه نازک  $Cd_{0.95}Co_{0.05}S$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی با ضخامت ۵۰۰ نانومتر.

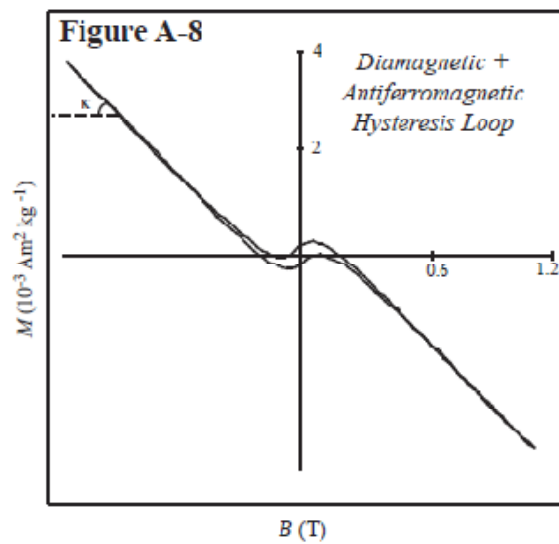


شکل (۴-۳۲): رفتار مغناطیسی برای لایه نازک CdS:Co تهیه شده به روش نفوذی با ضخامت کبالت ۱۹ نانومتر.

حضور عناصر واسطه در ترکیب نیمه رساناها ایجاد جفت شدگی های اسپینی می کند که ناشی از برهمکنشهای تبادلی بین ممان های مغناطیسی مربوط به همپوشانی اوربیتال های d عنصر مغناطیسی در ترکیب می باشد [۳۵]. لازم به ذکر است که CdS خالص رفتار دیا مغناطیسی دارد. در درصد های کم آلیش، اسپین های عنصر آلاینده شده تشکیل حوزه های منزوی داده و منجر به رفتار پارا مغناطیسی برای ماده DMS می شود. با افزایش آلیش، در اینجا با وارد شدن یون  $Co^{+2}$  به داخل شبکه نیمه رسانا، برهمکنشهای اسپینی بین Co-Co شروع می شود که ناشی از جفت شدگی نزدیکترین همسایه ( $J_{NN}$ ) از طریق مکانیزم ابرتبادلی است. این برهمکنشها منجر به بروز رفتار آنتی فرو مغناطیسی می شود. مقدار این برهمکنش ( $J_{NN}$ ) بین یونهای  $Co^{+2}$  به غلظت کبالت آلیش شده در ترکیب بستگی دارد که ممکن است با افزایش غلظت کبالت منجر به رفتار فرو مغناطیسی شود [۳۶]. البته در این پایان نامه به دلیل محدودیت های موجود آلیش سنگین (غلظت های بالای کبالت) صورت نگرفته است.



در شکل زیر نمونه ای از منحنی پسماند رفتار آمیخته دیا مغناطیسی با آنتی فرو مغناطیسی نشان داده شده است.



شکل (۴-۳۳): منحنی حلقه پسماند.

با مقایسه این شکل با شکل‌های ۴-۳۱ و ۴-۳۲، به نظر می‌رسد که نمونه‌های ما نیز رفتاری مشابه شکل بالا دارد که احتمالاً سهم دیا از ماده میزبان است و سهم آنتی فرو از بر همکنش آنتی فرو مغناطیسی بین Co ها است.

## نتیجه گیری

با استفاده از روش تبخیر حرارتی، لایه های نازک سولفید کادمیوم خالص و آلاینده شده با کبالت بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده و سپس به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آنها پرداختیم. طرح پراش نمونه ها، فاز هگزگونال با قله ارجح (۰۰۲) را نشان داد. گاف نواری نمونه بدون حدود ۲/۴ الکترون ولت بدست آمد. در مرحله بعد لایه های سولفید کادمیوم آلاینده با کبالت ( $x = 0, 0/05, 0/025, x = 0$ ) در دمای محیط تهیه گردید و خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. طرح پراش پرتو ایکس نمونه ها قله ارجح (۰۰۲) را برای نمونه ها با غلظت های مختلف کبالت نشان می دهد. با افزایش غلظت کبالت، شدت قله ارجح کاهش یافت و موقعیت آن با تغییر غلظت کبالت جابجا گردید. گاف نواری، ضریب شکست و ضریب خاموشی آنها نیز اندازه گیری شد. با افزایش غلظت کبالت در ترکیب کاهش گاف نواری را شاهد بودیم. سپس لایه های سولفید کادمیوم آلاینده با کبالت ( $x = 0/05$ ) با دمای زیرلایه ۲۷ و ۱۰۰ درجه ساتی گراد بر روی شیشه تهیه شد. خواص ساختاری و اپتیکی آنها نیز مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش دمای زیرلایه بهبود خواص ساختاری را در پی داشت. همچنین برای گاف نواری نمونه ها، کاهش بسیار ناچیزی با افزایش دمای زیرلایه مشاهده گردید. در مرحله دیگر لایه های سولفید کادمیوم آلاینده با کبالت ( $x = 0/05$ ) با دو ضخامت ۵۰ و ۵۰۰ نانومتر در دمای محیط لایه نشانی شدند. سپس خواص ساختاری و مغناطیسی آنها را بررسی نمودیم. مشاهده گردید که با افزایش ضخامت، خاصیت بلوری بهبود یافته و قله های بیشتری ظاهر گردید. در تمام نمونه های تهیه شده به روش قبلی علی رغم تلاشهای بسیار قادر به اندازه گیری خواص مغناطیسی نبودیم. بنابراین روش دیگری را تجربه کردیم. بدین صورت که به روش تبخیر حرارتی ابتدا لایه های سولفید کادمیوم را بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی نموده و سپس لایه ای از کبالت با ضخامت های ۸، ۱۳ و ۱۹ نانومتر بر روی آنها لایه نشانی و سپس نمونه ها را در کوره تحت خلا گرمادهی نمودیم تا کبالت به داخل شبکه سولفید کادمیوم

نفوذ کند. خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی آنها بررسی گردید. در زمینه بررسی اپتیکی، تغییرات گاف نواری بسیار ناچیز بود. اندازه گیری مغناطیسی در دمای اتاق نشان داد که نمونه ها رفتار آمیخته ای از دیا مغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی دارند.

## مراجع

[۱] Society of Vacuum Coaters

[۲] احسانی م، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک: "ساخت و بررسی خواص الکتریکی لایه های نازک کبالت ، نیکل ، آهن و آلیاژهای آنها"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان.

[۳] مجیدی ر، (۱۳۸۷)، پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک: "تهیه و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک سولفید کادمیوم آلاینده شده با منگنز و آنتیموان"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان.

[۴] لودمیلا اکتوا، (۱۳۸۵)، "فیزیک لایه های نازک"، دکتر هادی سوالانی، ویراست دوم.

[۵] Ashcroft, N, (۱۹۷۶), "*Salid state physics*", Cornell university .

[۶] A. AShour; "Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films"; Turk J Phys; ۲۷ (۲۰۰۳) , ۵۵۱ - ۵۵۸.

[۷] H. Derin, K. Kantarl; "Structural and optical characterization of thermally evaporated cadmium sulfide thin films"; Published online in Wiley Interscience: ۲۴ November ۲۰۰۸.

[۸] R.Sathyamoorthy,et.al; "Structue and photoluminescence properties of swift heavy ion irradiated CdS thin films";Solar energy materials & Solar cells ۹۰ (۲۰۰۶) ۲۲۹۷-۲۳۰۴.

[۹] D. Sreekantha Reddy, D. Raja Reddy, N. Koteeswara Reddy, K.R. Gunasekhar,R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, P. Sreedhara Reddy; "Structural and photoluminescence properties of thermally evaporated  $Cd_{1-x}Mn_xS$  nano-crystalline films"; Solid State Communications ۱۴۲ (۲۰۰۷) ۴۶۶-۴۷۱.

[۱۰] L.Q. Qian, S.L. Wang, X. Jia, Y.Y. Liu and W.H. Tang; "Preparation, characterization and growth mechanism study of CdS/ Cr nanostructures" ; Journal of Alloys and Compounds; ۲۷ May ۲۰۰۹, ۸۸۸-۸۹۱.

[۱۱] A. Mycielski, J. Appl. Phys. ۶۳ (۱۹۸۸), ۳۲۷۹.

- [۱۲] Balram Tripathi, F. Singh, D.K. Avasthi, A.K. Bhati, D. Das and Y.K. Vijay ; “Structural, optical, electrical and positron annihilation studies of CdS:Fe system”; Journal of Alloys and Compounds; ۲۴ April ۲۰۰۸, ۹۷-۱۰۱.
- [۱۳] S.M. Mahdavi, A. Irajizad, A. Azarian, R.M. Tilaki; “Optical and Structural Properties of Copper Doped CdS Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”; Scientia Iranica, Vol. ۱۵, No. ۳, ۳۶۰-۳۶۵, June ۲۰۰۸.
- [۱۴] عبدالجواد نوین روز، محمدرضا محمدی ؛ " تاثیر ناخالصی فلزی Cu بر ساختار بلوری و خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک سولفید کادمیوم "؛ انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران (۱۳۸۷).
- [۱۵] D. Sreekantha Reddy, D. Raja Reddy, B.K. Reddy, N. Koteeswara Reddy, K.R. Gunasekhar, P. Sreedhara Reddy; “Synthesis and optical characterization of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nano-crystalline films”; Optical Materials ۳۰ (۲۰۰۸) ۹۲۴-۹۲۹.
- [۱۶] D.S.Reddy , K.N.Simha Rao, K.R.Gunasekhar, N.K.Reddy, K.S.Kumar, .S.Reddy, Materials Research Bulletin, In Press.
- [۱۷] E. Bacaksiz , M. Tomakin , M. Altunbas , M. Parlak , T. C- olakog̃lu ; “Structural, optical and magnetic properties of Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S thin films prepared by spray pyrolysis”; Physica B ۴۰۳ (۲۰۰۸) ۳۷۴۰-۳۷۴۵.
- [۱۸] R. Sathyamoorthy , P. Sudhagar, A. Balerna, C. Balasubramanianc, S. Bellucci, A.I. Popovd, , K. Asokan; “Surfactant-assisted synthesis of Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S nanocluster alloys and their structural, optical and magnetic properties”; Journal of Alloys and Compounds (۲۰۰۹) .
- [۱۹] P. Koidl, Phys. Rev. B ۱۵ (۱۹۷۷) ۲۴۹۳.
- [۲۰] U . Alver , E. Bacaksız , E. Yanmaz;” Structural, magnetic and optical properties of Co-diffused CdTe thin films”; Journal of Alloys and Compounds ۴۵۶ (۲۰۰۸) ۶-۹.
- [۲۱] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. ۶۴ (۱۹۸۸) R۲۹-R۶۴.

- [22] F.Lacomis, et.al; “Structural studies on some doped CdS thin films deposited by thermal evaporation”; Thin solid films 515 (2007) 6080-6084.
- [23] A.Ashour, et.al ; “On the electrical and optical properties of CdS films thermally deposited by a modified source”; Thin solid films 269 (1995) 117-120.
- [24] Ilker AY and Huseyin ; “Optical Transmission Measurements on Glow-Discharge Amorphous Silicon Nitride Films”; Turk J Phys; 25 (2001) , 215 - 222.
- [25] J. Torres, J.I. Cisneros & G. Gordillo;” Determination Of The Optical Constants Of Polycrystalline CdS Thin Films Prepared By Evaporation”; Advances In Materials Science & Technology “;Vol. 1 No. 1 Art. 2, 07-12, 1996.
- [26] P. Sahay, R. Nath, S. Tewari ; “Optical properties of thermally evaporated CdS thin films”; Cryst. Res. Technol. 42, No. 3, 275 – 280 (2007).
- [27] S. Kozhevnikova, A. Rempela, , F. Hergertb, and A.Magerlb; “Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath”; 27 February 2009, 2586-2589.
- [28] A.Vorokh, A. Rempel; “Disordered structure and the shape of nanoparticles of cadmium sulfide CdS”; Doklady physics, 2007, Vol. 52, No. 4, pp. 200-203.
- [29] J.Barman, K.Sarma, M.Sarma; “Structural and optical studies of chemically prepared CdS nanocrystalline thin films”; Indian journal of pure & applied physics; Vol. 46, May 2008, 339-343.
- [30] Mishack, N. nabuchaa, chinedu, Ekuma; “ Synthesis and characterization of chemical bath deposition CdCoS thin film”; Chalcogenide Letters Vol. 7, No. 1, January 2010, 31 – 38.

[۳۱] X.L. Tong, D.S. Jiang, Z.M. Liu, M.Z. Luo, Y. Li, P.X. Lu, G. Yang, H. Long; “Structural characterization of CdS thin film on quartz formed by femtosecond pulsed laser deposition at high temperature”; Thin Solid Films ۵۱۶ (۲۰۰۸) ۲۰۰۳-۲۰۰۸.

[۳۲] ناصر پیغمبریان ، ۱۳۷۵ ، مقدمه ای بر اپتیک نیمرسانا ، اکبر حریری ، ویراست اول.

[۳۳] Shadia. J. Ikhmayies, Riyad N Ahmad-Bitar; “Effect of the substrate temperature on the quality of spray-deposited CdS:In thin films”; GCREEDER ۲۰۰۹, Amman-Jordan, March ۳۱st – April ۲nd ۲۰۰۹.

[۳۴] S. Chandramohan, A. Kanjilal , S. N. Sarangi , S. Majumder , R. Sathyamoorthy, C.-H. Hong , T. Som; “Effect of substrate temperature on implantation doping of Co in CdS nanocrystalline thin films”; Nanoscale, ۲۰۱۰ .

[۳۵] Stephan, Blundell, (۲۰۰۱) ;“Magnetism in Condensed Matter”; Oxford University Press Inc, New York, ۴۵-۵۰.

[۳۶] J. K. Furdyna ;“ Diluted magnetic semiconductors”; J. App\ Phys. ۶۴ (۴), August ۱۹۸۸.

## Abstract

CdS thin films have many applications such as in solar cells. In this thesis, CdS and Co doped CdS thin films were deposited on glass substrate by thermal evaporation method and their physical properties were investigated. Our experimental works were as following:

At first, CdS thin films were prepared with thickness about 1.0 micrometers and at room temperature. X-ray diffraction results of showed that the films have hexagonal structure with preferred peak along (100) direction. Their transmittance and absorption spectra were also recorded by UV-Vis spectrometer and then their optical constants were calculated. The measured band gap of the films was about 2.45 eV.

In next step, Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S thin films (x= 0, 0.02, 0.05, 0.1) with thickness about 0.1 nm, 0.1 nm were deposited on glass substrate with substrate temperatures of 200°C, 300°C and 400°C. The X-ray diffraction spectra of the films revealed a little change in position and intensity of the (100) peak by changing the Co concentration, substrate temperature and thickness of the films. No extra reflections were observed due to the Co cluster. Grain size increased and lattice parameters decreased by increase in Co concentration. The other structure peaks were observed in spectra by increasing of the film's thickness and substrate temperature. Scanning electron microscope was used to study the surface of the films. Band gap of the Co doped films were calculated by measuring the transmittance and the results indicated decrease of the band gap by increasing of cobalt concentration. For investigation of magnetic properties, the films were studied by alternating gradient field magnetometer, magneto – optical study (Kerr- and Faraday effect) but these existing systems were not able to detect the magnetic signals.

Finally, new films were prepared by diffusion method. CdS thin films were deposited on glass substrate with thickness of about 100 nm and then cobalt was deposited on the CdS films with thicknesses of about 1 nm, 2 nm and 3 nm. Then the films were annealed at 400°C in vacuum to diffuse the Co into the CdS matrix and their structure, optical and magnetic properties were studied as the others. But to investigate the magnetic properties of the films, hysteresis loops of the films were measured at room temperature by vibrating sample magnetometer. The results showed that the films have a mixed behavior of dia- and antiferromagnetism.

Keywords: Diluted magnetic semiconductors, CdS:Co films, Thermal evaporation, Structural properties, Optical properties, Magnetic properties.



This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.