

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانوساختار CdTe

نگارنده:

حسین رباط جزی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۸

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام زمینی‌ام است به استوارترین تکیه

گاهم، دستان پر مهر پدرم به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگوختم

قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانیتان را سپاس توانم بگویم.

امروز هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

بوسه بر دستان پر مهرتان.

و تشکر از خواهران و برادرانی که وجودشان پایه آرامش و دلگرمیست.

و باز هم سپاس پروردگارم را که افتخار شاکردی اسادی را نصیبم نمود که در مکتبشان نه تنها علم، که اخلاق را

آموختم؛

دکتر حسین عثقی

از زحمات بی دریغشان سپاسگذارم.

,

از همراهی و همدلی؛

استاد، دوستان، همکاسی‌ها، مسئولین محترم دانشکده و آزمایشگاه به خصوص مهندس عسکری و مهندس شهیدی

صمیمانه تشکر می‌کنم.

تعهد نامه

اینجانب حسین رباط جزئی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک - حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانوساختار CdTe تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می‌شوم:

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

تاریخ:

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌های نازک نانوساختار CdTe سنتز شده در شرایط مختلف به روش اسپری پیرولیز پرداخته‌ایم. در اینجا، برای مشخصه یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان، مشخصه یابی جریان-ولتاژ (I-V)، اثر سیبک و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) استفاده کرده‌ایم.

محلول اسپری از مخلوط دو محلول فراهم شده است: یکی محلول 0.04 M کادمیوم کلراید هیدرات ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) در 25 ml آب دو بار تقطیر شده و دیگری محلول 0.04 M تلوریم دی اکسید (TeO_2) در 20 ml محلول آمونیاک، به انضمام 2 ml هیدروکلریک اسید (HCl) و 3 ml هیدرازین هیدرات. در این تحقیق دمای زیرلایه، حجم محلول و همچنین تاثیر بازپخت در حضور گاز نیتروژن در دو دمای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

به طور کلی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان داد که همه‌ی نمونه‌های سنتز شده به صورت دانه‌های فشرده با ابعاد نانومتری (کوچکتر از 100 nm) هستند. از الگوی پراش XRD معلوم شد که نمونه‌ی سنتز شده در 350°C علاوه بر فازهای اکسیدی ناخواسته دارای قله‌های مشخصه وابسته به ساختار بس بلوری فاز مکعبی CdTe با جهتگیری ترجیحی (111) می‌باشد. عملیات بازپخت در محیط نیتروژن آشکار کرد که این عملیات به حذف فازهای اکسیدی و حضور ساختار بس بلوری مکعبی CdTe منجر شده است.

کلید واژه‌ها: CdTe، لایه‌های نازک، نانو ساختار، اسپری پیرولیز، بازپخت.

لیست مقالات استخراج شده

۱- رباط جزی، حسین، عشقی، حسین؛ (۱۳۹۸)، «مطالعه اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک CdTe تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه تبریز، (۱۰۶۹-۱۰۷۲).

فهرست

فصل اول مقدمه‌ای بر کادمیوم تلوراید و خواص آن و مروری بر مقالات

- ۱-۱ مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک ۲
- ۱-۱-۱ معرفی لایه نازک و اهمیت آن ۲
- ۲-۱-۱ مقدمه‌ای بر نانو فناوری ۳
- ۲-۱ کادمیوم تلوراید ۳
- ۱-۲-۱ خواص ساختاری ۴
- ۲-۲-۱ خواص اپتیکی ۵
- ۳-۲-۱ ساختار نواری ۵
- ۴-۲-۱ خواص الکتریکی ۵
- ۵-۲-۱ کاربردها و روش‌های ساخت کادمیوم تلوراید ۶
- ۳-۱ مروری بر مقالات در مورد تهیه لایه‌های نازک نانو ساختار کادمیوم تلوراید تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶
- ۱-۳-۱ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید نوع p تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶
- ۲-۳-۱ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید تهیه شده به روش اسپری پایرولیز تحت شرایط محیطی مختلف ۱۱
- ۳-۳-۱ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید لایه نشانی شده به روش تبخیر حرارتی در خلا ۱۵

فصل دوم معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک کادمیوم تلوراید سنتز شده

۲۲	۱-۲ مقدمه
۲۲	۲-۲ مشخصه یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس (XRD)
۲۵	۲-۳ طیف سنجی رامان
۲۶	۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)
۲۷	۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis.)
۲۸	۱-۴-۲ ضریب جذب
۲۸	۲-۴-۲ گاف نواری اپتیکی
۳۱	۳-۴-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۳۱	۵-۲ مشخصه یابی الکتریکی
۳۳	۶-۲ مشخصه یابی ترموالکتریک (اثر سبیک)

فصل سوم جزئیات مراحل آزمایشگاهی تهیه و رشد لایه های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید

۳۶	۱-۳ مقدمه
۳۶	۲-۳ روش های سنتز لایه های نازک
۳۶	۳-۳ روش اسپری پایرولیز
۳۷	۴-۳ رشد و سنتز لایه های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید
۳۷	۱-۴-۳ آماده سازی زیرلایه
۳۸	۲-۴-۳ تهیه محلول
۳۹	۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

۳-۵ بازپخت لایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید ۴۰

فصل چهارم نتایج و بحث نمونه‌های وابسته به سترلایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید

۴-۱ مقدمه ۴۴

۴-۲ بررسی اثر دمای زیرلایه و دمای بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید

..... ۴۴

۴-۲-۱ بررسی اثر دمای زیرلایه ۴۴

۴-۲-۲ بررسی اثر دمای بازپخت ۵۵

۴-۳ بررسی اثر حجم محلول ۶۶

مراجع ۷۹

فهرست جداول

جدول ۱-۱: داده‌های EDAX نمونه ساخته شده ۹

جدول ۲-۱: داده‌های مربوط به مشخصه یابی الکتریکی ۱۰

جدول ۳-۱: جزئیات شرایط مختلف محیطی نمونه‌ها ۱۱

جدول ۴-۱: آنالیز ساختاری فیلم‌های لایه نازک CdTe قبل و بعد بازپخت ۱۷

جدول ۱-۳: پارامترهای لایه نشانی به ازای دمای زیرلایه‌ای متفاوت ۳۹

جدول ۲-۳: پارامترهای لایه نشانی به ازای حجم‌های متفاوت ۴۰

جدول ۳-۳: شرایط بازپخت نمونه‌ها ۴۱

- جدول ۴-۱ آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب CdTe با ساختار مکعبی در نمونه‌ی T3 به ازای قله ترجیحی (۱۱۱) ۴۷
- جدول ۴-۲ آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب CdTe با ساختار مکعبی در نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت به ازای قله ترجیحی (۱۱۱) ۵۸
- جدول ۴-۳ آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب CdTe با ساختار مکعبی در نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های محلول ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر به ازای قله ترجیحی (۱۱۱) ۶۹

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ ساختمان زیرلایه و لایه نازک نسبت به یکدیگر ۲
- شکل ۲-۱ مقایسه ساختار زینک بلند (شکل بالا) و شش گوشه دوگانه (شکل پایین) ۴
- شکل ۳-۱ ساختار نواری محاسبه شده برای کادمیوم تلوراید ۵
- شکل ۴-۱ الگوی XRD نمونه ساخته شده ۷
- شکل ۵-۱ طیف رامان نمونه ساخته شده ۸
- شکل ۶-۱ تصویر SEM نمونه ساخته شده ۸
- شکل ۷-۱ آنالیز EDAX نمونه ساخته شده ۹
- شکل ۸-۱ (a) طیف جذب و (b) نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب hu ۱۰
- شکل ۹-۱ الگوی XRD نمونه‌های CdTe. (a) نمونه a، (b) نمونه b، (c) نمونه c، (d) نمونه d و (e) نمونه e ۱۲
- شکل ۱۰-۱ طیف رامان نمونه‌های CdTe. (a) نمونه a، (b) نمونه b، (c) نمونه c، (d) نمونه d ۱۳

- شکل ۱۱-۱ طیف عبور اپتیکی نمونه‌های CdTe. (a) نمونه a، (b) نمونه b، (c) نمونه c، (d) نمونه d و (e) نمونه e ۱۴
- شکل ۱۲-۱ تصویر FESEM نمونه‌ی لایه نازک CdTe قبل از بازپخت ۱۵
- شکل ۱۳-۱ الگوی XRD نمونه اولیه و نمونه‌های بازپخت شده لایه‌های نازک CdTe ۱۶
- شکل ۱۴-۱ مقدار (a) FWHM و (b) اندازه بلورک نمونه اولیه و بازپخت شده CdTe بر حسب دمای بازپخت ۱۸
- شکل ۱۵-۱ طیف جذب اپتیکی نمونه اولیه و نمونه‌های بازپخت شده لایه‌های نازک CdTe ۱۸
- شکل ۱۶-۱ نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب hv نمونه‌های اولیه و بازپخت شده لایه‌های نازک CdTe ۱۹
- شکل ۱-۲ (a) دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشگاه دامغان، (b) محل قرارگرفتن نمونه و (c) نمایی از پراش پرتو ایکس منعکس شده در یک بلور ۲۳
- شکل ۲-۲ دستگاه رامان استفاده شده در این پایان نامه واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۶
- شکل ۳-۲ الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها، واقع در پژوهشگاه بوعلی مشهد و ب) نمایی از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه ۲۷
- شکل ۴-۲ دستگاه طیف سنج نوری مدل Shimadzu UV-Vis. 1800 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۸
- شکل ۵-۲ تصویر شماتیک (a) تراز پذیرنده E_a و (b) تراز دهنده E_d ۳۰
- شکل ۶-۲ مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس‌های کپه‌ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی ۳۰
- شکل ۷-۲ دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۲
- شکل ۸-۲ دستگاه اسپاترینگ رومیزی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۳

- شکل ۲-۹ (الف) تصویر دستگاه اندازه گیری اثر سیبک واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) نمایی جهت اندازه گیری اثر سیبک ۳۴
- شکل ۳-۱ دستگاه اسپری استفاده شده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۷
- شکل ۳-۲ تصویر محلول نهایی قبل از قرار دادن در دستگاه فراصوت (آلتراسونیک) ۳۸
- شکل ۳-۳ محفظه استفاده شده برای پاکسازی محیط از هوا با استفاده از نیتروژن ۳۹
- شکل ۳-۴ تصویر کوره تیوبی 1100°C استفاده شده جهت بازپخت نمونه‌ها واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۱
- شکل ۴-۱ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت به صورت عرضی و دید از بالا ۴۵
- شکل ۴-۲ الگوی XRD نمونه استاندارد به همراه نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۴۶
- شکل ۴-۳ طیفهای رامان نمونه‌های کادمیوم تلوراید تهیه شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۴۸
- شکل ۴-۴ مشخصه جریان - ولتاژ نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت. برای وضوح بیشتر، نمودار ضمیمه تغییرات جریان - ولتاژ را در نمونه‌ی T3 نشان می‌دهد. ۴۸
- شکل ۴-۵ (a) و (b) نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما و (c) و (d) نمودار تغییرات لگاریتمی مقاومت $(\ln R)$ بر حسب عکس دمای نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۴۹
- شکل ۴-۶ نمودار نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سیبک نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۵۰
- شکل ۴-۷ طیفهای (a) عبور، (b) جذب اپتیکی و (c) بازتاب نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۵۱
- شکل ۴-۸ نمودار ضریب جذب نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۵۲
- شکل ۴-۹ نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۵۳

- شکل ۴-۱۰ نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۵۳
- شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ۵۴
- شکل ۴-۱۲ تصاویر FESEM نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm به صورت دید از بالا و دید از پهلو ۵۶
- شکل ۴-۱۳ : طیف XRD نمونه استاندارد CdTe به همراه نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۵۷
- شکل ۴-۱۴ طیف‌های رامان نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۵۹
- شکل ۴-۱۵ تغییرات مقاومت بر حسب دمای (a) نمونه‌ی T3 و (b) نمونه‌ی T3-400 ۶۰
- شکل ۴-۱۶ تغییرات لگاریتمی مقاومت (lnR) بر حسب عکس دما (a) نمونه‌ی T3 و (b) نمونه‌ی T3-400 ۶۰
- شکل ۴-۱۷ نمودار نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سیبک نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۶۱
- شکل ۴-۱۸ طیف‌های (a) عبور، (b) جذب اپتیکی و (c) بازتاب نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۶۲
- شکل ۴-۱۹ نمودار وابستگی طول موجی ضریب جذب نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۶۳
- شکل ۴-۲۰ (a) نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و (b) نمودار تغییرات گاف نواری نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۶۳
- شکل ۴-۲۱ تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۶۴
- شکل ۴-۲۲ نمودار وابستگی طول موجی ضریب شکست نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت ۶۵
- شکل ۴-۲۳ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر به صورت عرضی و دید از بالا در مقیاسهای مختلف ۶۷

شکل ۴-۲۴ طیف XRD نمونه‌ی استاندارد CdTe به همراه نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۶۸

شکل ۴-۲۵ طیف‌های رامان نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۰

شکل ۴-۲۶ (a) نمودار جریان-ولتاژ (I-V) و (b) نمودار تغییرات مقاومت بر حسب حجم محلول نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۱

شکل ۴-۲۷ (a) تغییرات مقاومت بر حسب دما و (b) تغییرات لگاریتمی مقاومت (lnR) بر حسب عکس دما نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۲

شکل ۴-۲۸ نمودار نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سبک نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۲

شکل ۴-۲۹ طیف‌های عبور، (a) عبور، (b) جذب اپتیکی و (c) بازتاب نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۳

شکل ۴-۳۰ نمودار وابستگی طول موجی ضریب جذب نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۴

شکل ۴-۳۱ (a) نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) و (b) نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب حجم محلول نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۵

شکل ۴-۳۲ نمودار وابستگی طول موجی ضریب خاموشی نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۶

شکل ۴-۳۳ وابستگی طول موجی ضریب شکست نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر ۷۷

فصل اول

مقدمه ای بر کادمیوم تلوراید و خواص آن و مروری

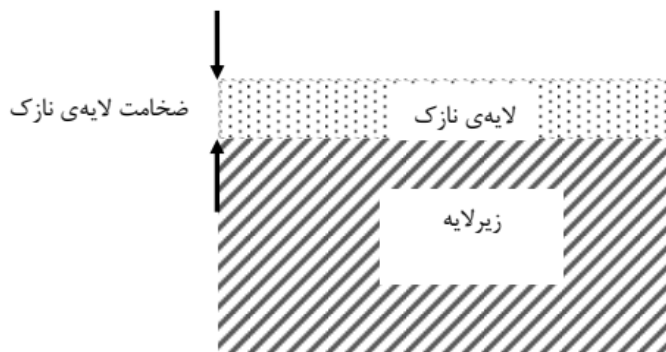
بر مقالات

۱-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک

بررسی خواص فیزیکی ماده در طول صد سال اخیر آن قدر پیشرفت کرده است که امروزه علم فیزیک به گروه بزرگی از شاخه های خاص تقسیم شده است. یکی از این شاخه های مهم و مستقل که در سال های اخیر توسعه یافته، فیزیک لایه نازک است. از نیمه اول قرن بیستم لایه های نازک به دلیل کاربرد در ابزارهای نوری مورد توجه قرار گرفت. نقش سودمند این لایه ها مستلزم اندازه گیری ضخامت و خواص اپتیکی آنهاست به هر حال با رشد سریع بهره گیری از این لایه های نازک در ابزارهای میکروالکترونیک، ضرورت فهم ویژگی های ذاتی این لایه ها آشکار شد [۱].

۱-۱-۱ معرفی لایه نازک و اهمیت آن

معمولاً در شاخه حالت جامد ماده به صورت کپه ای مورد بررسی قرار می گیرد. هنگامی که ماده از حالت کپه ای به صورت اتم های مجزا در می آیند و بر سطح یک زیرلایه انباشت می شوند که به این پوشش لایه می گویند. اگر ضخامت این لایه کوچکتر از 100 nm باشد لایه نازک گویند که خواص فیزیکی آن با خواص فیزیکی همان لایه در حالت کپه ای بمرور تغییر می یابد [۲]. ساختمان لایه نازک و زیرلایه به طور شماتیک در شکل ۱-۱ آمده است.



شکل ۱-۱ ساختمان زیرلایه و لایه نازک نسبت به یکدیگر

۱-۱-۲ مقدمه‌ای بر نانو فناوری

در سال‌های اخیر نانو فناوری به یکی از مهم‌ترین و مهیج‌ترین زمینه‌های پیشرو در علم فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست‌شناسی تبدیل شده است و نوید بخش آن است که در آینده‌ای نزدیک موفقیت‌های زیادی پیش روی ما قرار خواهد گرفت، به طوری که در گستره وسیعی از کاربردها جهت‌گیری پیشرفت‌های فنی را تغییر خواهد داد. پیشوند نانو در عبارت « نانو فناوری » به معنی یک میلیاردم (10^{-9}) است. نانو فناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی کمتر از مرتبه‌ی یک میلیارد متر هستند، سروکار دارد.

وقتی اندازه یا بعد یک ماده به طور پیوسته از یک اندازه‌ی بزرگ یا ماکروسکوپیک مثلاً یک متر به اندازه خیلی کوچک کاهش می‌یابد، در ابتدا خواص ماده بی‌تغییر می‌ماند، سپس تغییرات کوچکی آغاز می‌شود تا سرانجام وقتی اندازه به کمتر از 100 nm می‌رسد تغییرات چشم‌گیری در خواص ماده به وقوع می‌پیوندد. اگر فقط یکی از ابعاد تا محدوده‌ی نانو کوچک شود و ابعاد دیگر بزرگ باقی بماند، ساختاری حاصل می‌شود که چاه کوانتومی^۱ نامیده می‌شود. اگر دو بعد تا این حد کوچک شوند و بعد دیگر بزرگ بماند، ساختار حاصل یک سیم کوانتومی^۲ نام دارد. حالت نهایی این فرآیند کاهش اندازه، موردی است که در آن هر سه بعد به محدوده کوچک نانومتر می‌رسند که در این وضعیت یک نقطه کوانتومی^۳ خواهیم داشت [۳].

۱-۲-۱ کادمیوم تلوراید

کادمیوم تلوراید (CdTe) یکی از نیم‌رساناهای گروه II-IV است [۴]. کادمیوم تلوراید دارای دمای ذوب 1041°C و دمای تبخیر 1050°C می‌باشد. CdTe در آب حل نمی‌شود ولی ممکن است در مجاورت رطوبت هوا تجزیه شده و با H_2O و O_2 در دماهای بالا واکنش می‌دهد. کادمیوم تلوراید از بیشتر ترکیبات

¹ Quantum Well

² Quantum Wire

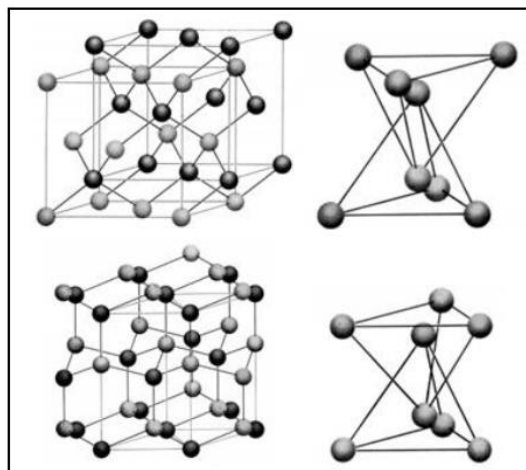
³ Quantum Dot

دیگر کادمیوم پایدار است [۵]. اگرچه ترکیب کادمیوم تلوراید از عنصر کادمیوم به تنهایی، کمتر سمی می‌باشد، اما استنشاق و تماس دائم با پوست خطرناک است [۶].

در ادامه این فصل به معرفی خواص فیزیکی، کاربردها و همچنین مروری بر مقالات منتشر شده در زمینه کار تحقیقی ما در این پایان نامه پرداخته شده است.

۱-۲-۱ خواص ساختاری

کادمیوم تلوراید در حالت حجیم^۱ و فشار جو ساختار زینک بلند (اسفالریت^۲) دارد. عموماً فاز پایدار CdTe به شکل زینک بلند می‌باشد اما برخی گزارشات، فاز شش گوشه CdTe را در لایه های نازک اعلام نموده‌اند [۷]. در هر دو ساختار یاد شده هر اتم دارای چهار همسایه نزدیک از اتم های نوع دیگر است. تفاوت و شباهت های این دو ساختار در شکل ۱-۲ مشخص شده است [۸].



شکل ۱-۲ مقایسه ساختار زینک بلند (شکل بالا) و شش گوشه دوگانه (شکل پایین) [۸]

¹ Bulk

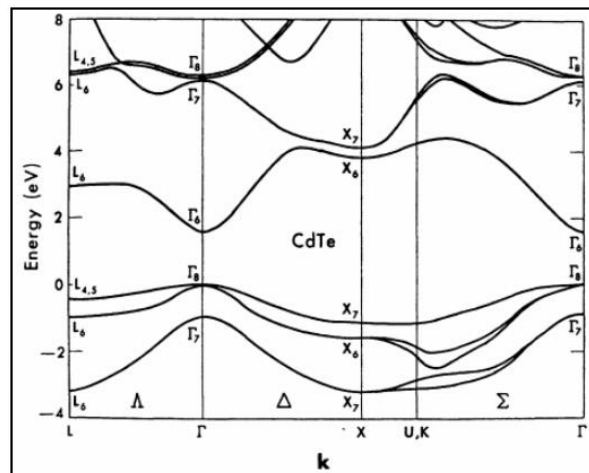
² Sphalerite

۱-۲-۲ خواص اپتیکی

کادمیوم تلوراید یک ماده سیاه رنگ بلوری است و دارای گاف نواری مستقیم و باریک در حدود ۱/۴ تا ۱/۵ eV می‌باشد و از ضریب جذب اپتیکی بالایی (بیشتر از 10^5 cm^{-1}) در ناحیه نور مرئی برخوردار است [۹،۱۰].

۱-۲-۳ ساختار نواری

کمترین گاف نواری مستقیم این ماده (گاف نواری کاربردی) در مرکز منطقه بریلوئن (Γ) قرار دارد و ناشی از گذار $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ می‌باشد. بالاترین بخش نوار ظرفیت این ماده به جهت جفت شدگی اسپین-مدار به دو حالت Γ_7 و Γ_8 شکافته می‌شود. اندازه این شکاف ۰/۹۱ گزارش شده است [۱۱]. (شکل ۳-۱)



شکل ۳-۱ ساختار نواری محاسبه شده برای کادمیوم تلوراید [۱۱]

۱-۲-۴ خواص الکتریکی

لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید از نظر رسانندگی الکتریکی هم در گروه مواد با رسانندگی نوع p و هم در گروه مواد با رسانندگی نوع n به شمار می‌آید. رسانندگی نوع p ناشی از تهی جاهای کادمیوم (یا تلوریوم اضافی) و رسانندگی نوع n ناشی از تهی جاهای تلوریوم (یا کادمیوم اضافی) می‌باشد [۱۲].

۱-۲-۵ کاربردها و روش‌های ساخت کادمیوم تلوراید

برای تهیه لایه‌های نازک CdTe از روش‌های لایه نشانی گوناگون استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به مواردی همچون الکتروانباشت^۱ [۱۳]، رسوب گذاری لیزر پالسی^۲ (PLD) [۱۴]، رسوب گذاری بخار فیزیکی^۳ (PVD) [۱۵]، تبخیر پرتو الکترون^۴ [۱۶]، کندوپاش فرکانس رادیویی^۵ [۱۷] و اسپری پایرولیز^۶ [۱۸] اشاره کرد. جذب بالا در ضخامت کم و گاف نواری کوچک باعث شده تا این ماده در مواردی نظیر سلول خورشیدی، پنجره‌های اپتیکی فرسرخ، حسگرها، آشکار سازهای اشعه گاما و اشعه ایکس و شناسایی سلول‌های سرطانی کاربرد داشته باشد [۱۹-۲۳].

۱-۳-۱ مروری بر مقالات در مورد تهیه لایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۳-۱ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید نوع p تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

نمونه لایه نازک نانوساختار CdTe به روش اسپری پایرولیز توسط گانجال^۷ و همکاران [۱۹] با استفاده از دو محلول فراهم شد. محلول اول شامل ۰/۰۴ M کادمیوم کلراید هیدرات (CdCl₂.H₂O) در ۲۵ ml آب دو بار تقطیر شده و محلول دوم شامل ۰/۰۴ M تلوریم دی اکسید (TeO₂) در ۲۰ ml محلول آمونیاک، ۲ ml هیدروکلریک اسید (HCl) و ۳ ml هیدرازین هیدرات که سرانجام دو محلول با هم مخلوط شده و با حجم نهایی ۵۰ ml تهیه شد. دیگر شرایط لایه نشانی عبارتند از: آهنگ اسپری ۵ ml/min، فاصله نازل تا زیرلایه ۲۵ cm و دمای زیرلایه ۳۵۰ °C که بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شد.

¹ Electro Deposition

² Pulse Laser Deposition

³ Physical Vapor Deposition

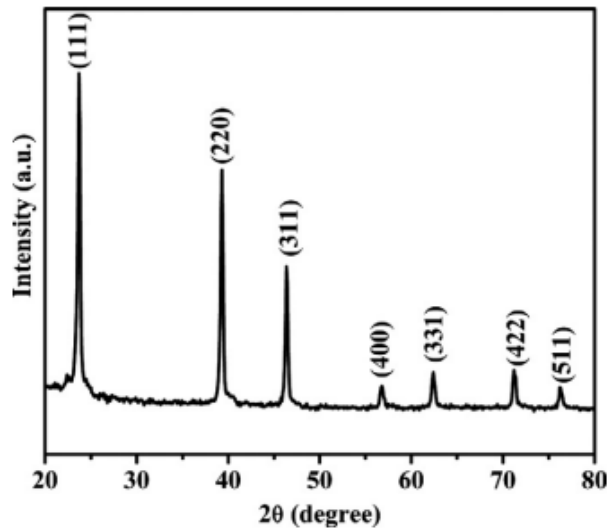
⁴ Electron Beam Evaporation

⁵ RF Sputtering

⁶ Spray Pyrolysis

⁷ Gunjal

الگوی XRD نمونه ساخته شده در شکل ۴-۱، نشان دهنده مطابقت قله‌های حاصل شده با الگوی استاندارد (JCPDS: 15-0770) برای فاز مکعبی کادمیوم تلوراید است. اندازه بلورک نمونه با به کارگیری معادله شرر، حدود ۳۲ nm گزارش شده است که نشانگر طبیعت نانو بلوری لایه است.

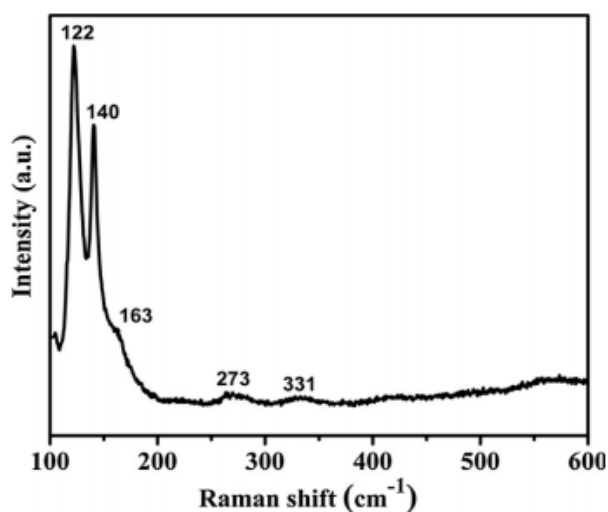


شکل ۴-۱ الگوی XRD نمونه ساخته شده [۱۹]

شکل ۵-۱ طیف رامان نمونه ساخته شده با طول موج لیزری ۶۳۲/۸ nm را نشان می‌دهد. با توجه به این طیف قله‌های واقع در 140 cm^{-1} و 160 cm^{-1} به ترتیب ناشی از مد ارتعاش اپتیکی عرضی^۱ (TO) و مد ارتعاش طولی^۲ (LO) کادمیوم تلوراید می‌باشد. قله واقع در 122 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای بین اکسیژن و تلوریم و تایید وجود اکسید در لایه می‌باشد. قله‌های ظاهر شده در 273 cm^{-1} و 331 cm^{-1} وابسته به مد اپتیکی فونونی، متأثر از بالا بودن زبری سطح لایه نسبت داده شده‌اند.

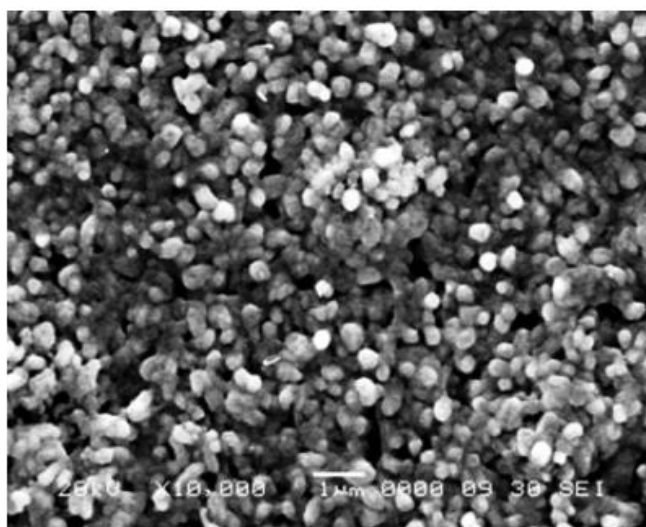
¹ Transverse Optic Phonon Modes

² Longitudinal Optic Phonon Modes



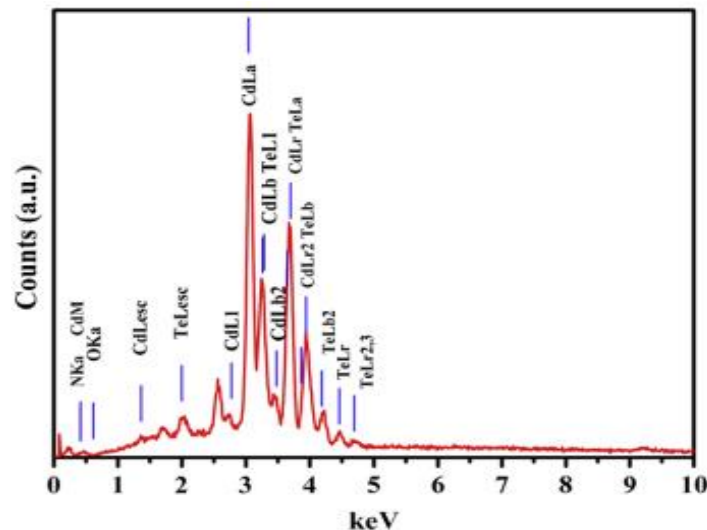
شکل ۱-۵ طیف رامان نمونه ساخته شده [۱۹]

شکل ۱-۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه را با مقیاس $1\ \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. این تصویر نشان می‌دهد که ذرات تخلخل شده به صورت کروی و یکنواخت بوده و دارای اندازه میانگین $0.25\ \mu\text{m}$ می‌باشند. همچنین ضخامت لایه در این تحقیق برابر $3/2\ \mu\text{m}$ گزارش شده است.



شکل ۱-۶ تصویر SEM نمونه ساخته شده [۱۹]

آنالیز EDAX لایه‌ی سنتز شده در شکل ۷-۱ نشان داده شده است. حضور درصد اتمی خیلی کوچک اکسیژن در داده های EDAX (جدول ۱-۱) ناشی از اکسید لایه، متناظر با فاز TeO_2 در طی فرآیند لایه نشانی است [۱۹].

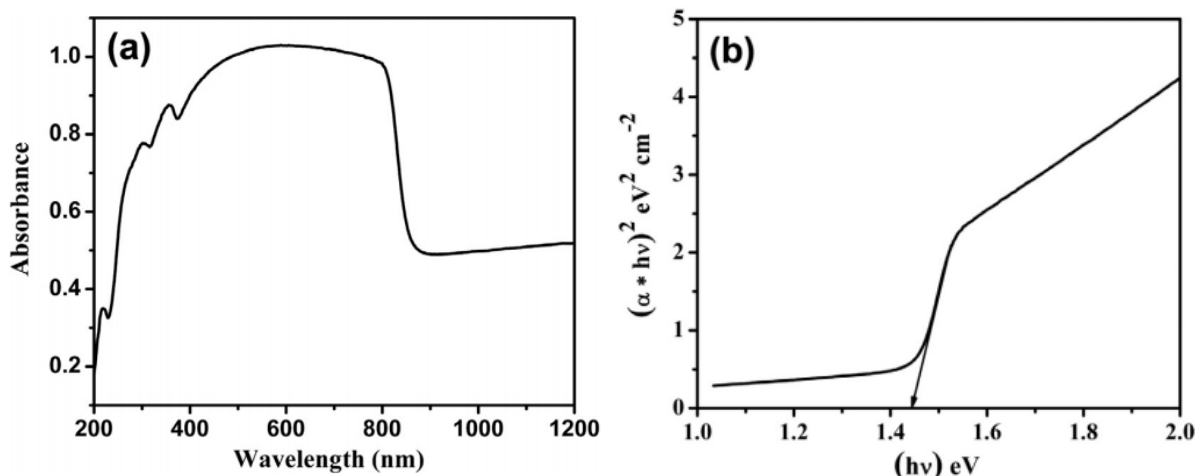


شکل ۷-۱ آنالیز EDAX نمونه ساخته شده [۱۹]

جدول ۱-۱: داده های EDAX نمونه ساخته شده [۱۹]

Element	Mass%	Atomic%	Cd:Te ratio
Cd	47.96	50.85	1:0.9543
Te	51.96	48.53	
O	00.08	00.63	

شکل ۸-۱ (a) طیف جذب و شکل ۸-۱ (b) نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه ساخته شده است. مقدار گاف نواری مستقیم نمونه با استفاده از برون یابی نمودار به ازای جذب صفر، حدود ۱/۴۴ بدست آمد [۱۹].



شکل ۸-۱ (a) طیف جذب و (b) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ [۱۹]

خواص الکتریکی نمونه ساخته شده، به وسیله دستگاه اندازه گیری هال با جریان $I = 10 \text{ nA}$ و میدان مغناطیسی 0.54 T بررسی شد که داده‌های حاصل در جدول ۲-۱ نشان داده شده است. علامت مثبت ضریب هال میانگین و مقدار مقاومت ویژه (ρ) نشان دهنده‌ی رسانندگی نوع p در نمونه سنتز شده است [19].

جدول ۲-۱: داده‌های مربوط به مشخصه یابی الکتریکی [۱۹]

Parameter	Value
Bulk concentration, $n \text{ (cm}^{-3}) \times 10^{15}$	4.224
Sheet concentration, $n \text{ (cm}^{-2}) \times 10^{11}$	9.529
Mobility, $\mu \text{ (cm}^2/\text{V s}) \times 10^1$	6.634
Resistivity, $\rho \text{ (}\Omega \text{ cm)} \times 10^1$	2.228
Conductivity, $\sigma \text{ (}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times 10^{-2}$	4.489
Hall coefficient, $R_H \text{ (cm}^3/\text{C}) \times 10^3$	1.478

۱-۳-۲ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید تهیه شده به روش

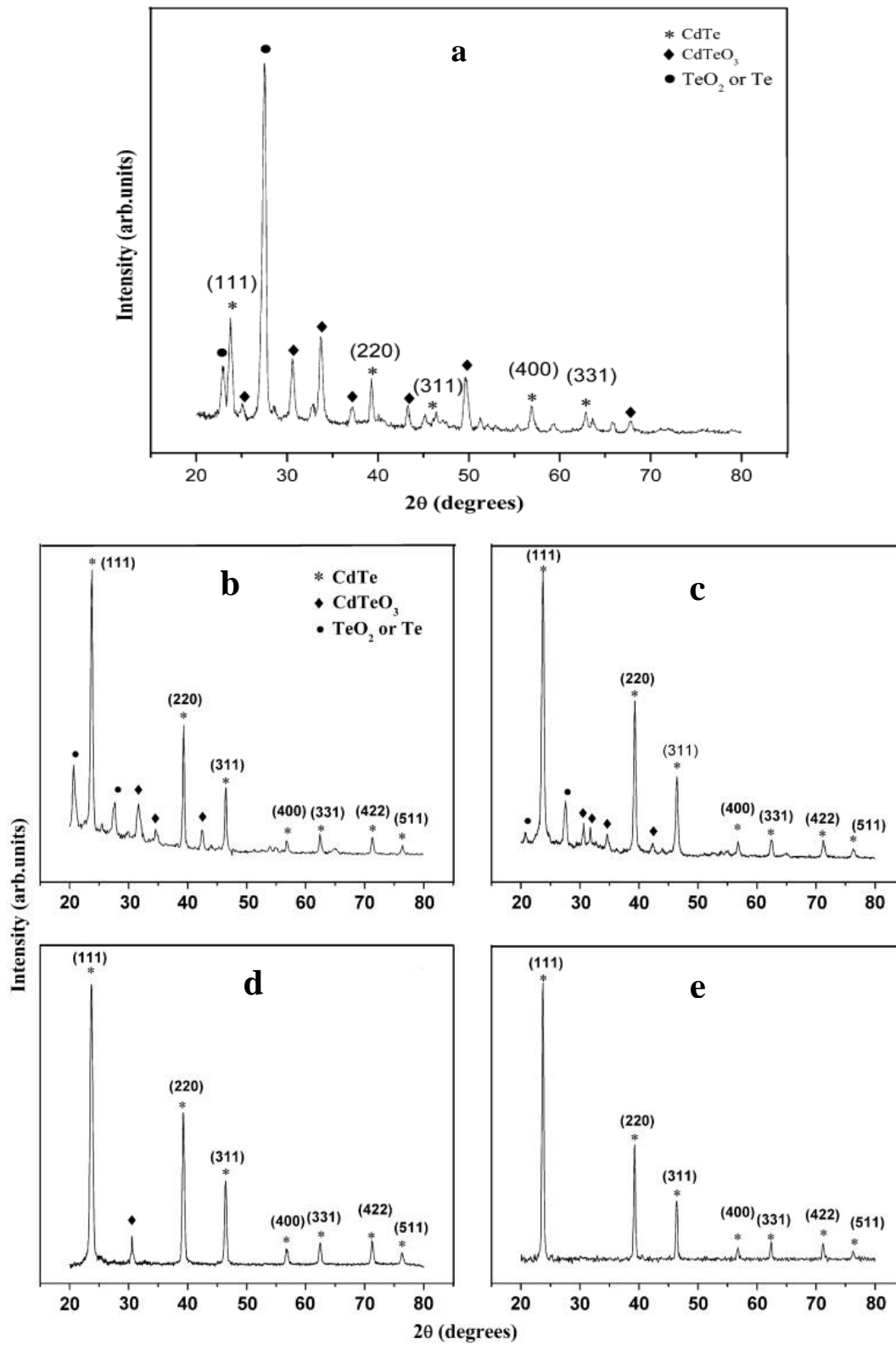
اسپری پایرولیز تحت شرایط محیطی مختلف

آیسون^۱ و همکاران [۲۴] لایه‌های نازک CdTe را تحت شرایط مختلف محیطی تهیه کرده و مورد بررسی قرار دادند که در جدول ۳-۱ شرایط ذکر شده است. در این تحقیق محلول اولیه اسپری شامل کادمیوم کلراید و تلوریم دی اکسید با غلظت ۰/۰۲ M در محلول آمونیاک و آب دو بار تقطیر با نسبت ۴:۱ می‌باشد. از هیدرازین هیدرات (با نسبت ۷/۵ mL برای ۲۵۰ mL محلول اسپری) به عنوان عامل کاهنده برای مهیا کردن انرژی لازم جهت کاهش Te^{+4} به Te^{-2} جهت ساختن ترکیب CdTe استفاده شده است. برای رساندن pH نهایی محلول به حدود ۱۱/۲، HCl به کار گرفته شده است. دیگر پارامترهای آزمایشگاهی شامل آهنگ اسپری ۱/۵ ml/min، فاصله نازل تا زیرلایه ۱۷ cm و دمای زیرلایه $350^{\circ}C$ می‌باشد.

جدول ۳-۱ جزئیات شرایط مختلف محیطی نمونه‌ها

نمونه	شرایط محیطی لایه نشانی
a	محیط معمولی آزمایشگاه
b	تخلیه‌ی پاره‌ای هوای محفظه اسپری به مدت ۳۰ دقیقه قبل از لایه نشانی
c	بعد از تخلیه پاره‌ای محفظه، وارد کردن گاز نیتروژن در محفظه به مدت ۳۰ دقیقه قبل از لایه نشانی
d	علاوه بر انجام عملیات مورد C، وارد کردن نیتروژن حین اسپری
e	بعد از تخلیه پاره‌ای محفظه، وارد کردن گاز نیتروژن در محفظه به مدت ۴۵ دقیقه قبل از لایه نشانی و ادامه دادن تا پایان اسپری

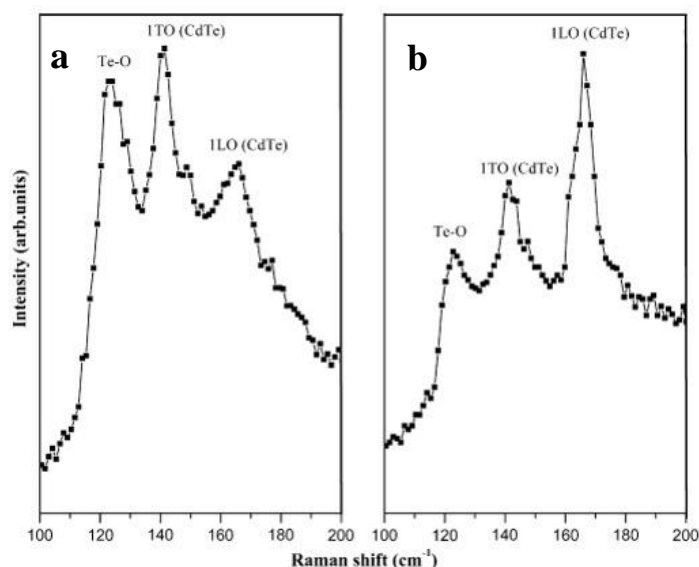
¹ Ison



شکل ۹-۱ الگوی XRD نمونه های CdTe. (a) نمونه (a)، (b) نمونه (b)، (c) نمونه (c)، (d) نمونه (d) و (e) نمونه (e) [۲۴]

شکل ۹-۱ الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده در شرایط محیطی مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹-۱ (a) نمونه a دارای قله‌های TeO_2 ، فلز Te و CdTeO_3 با شدت بالا و CdTe با شدت کمتر می‌باشد. قله‌های CdTe با علامت (*)، قله‌های متناظر با TeO_2 و فلز Te با علامت (●) و قله‌های متناظر با CdTeO_3 با علامت (◆) مشخص شده‌اند نمونه b کاهش یافته است. با توجه به شکل‌های ۹-۱ (b) و ۹-۱ (c) می‌توان دریافت که در نمونه b قله‌های متناظر با CdTe غالب‌تر شده‌اند و با توجه به شدت قله‌های متناظر با TeO_2 و فلز Te نسبت به نمونه (a) مقدار اکسید کاهش یافته است. در نمونه‌ی c نیز شدت قله‌های متناظر با وجود اکسید نسبت به شکل ۹-۱ (d) و با استفاده از الگوی استاندارد (JCPDS: 15-0770) قله‌های واضح در صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز مکعبی CdTe را نشان می‌دهد. همه‌ی قله‌های TeO_2 به جز قله وابسته به CdTeO_3 حذف شده‌اند. شکل ۹-۱ (e) نشان دهنده نمونه خالص CdTe بدون هیچ اکسیدی است [۲۴].

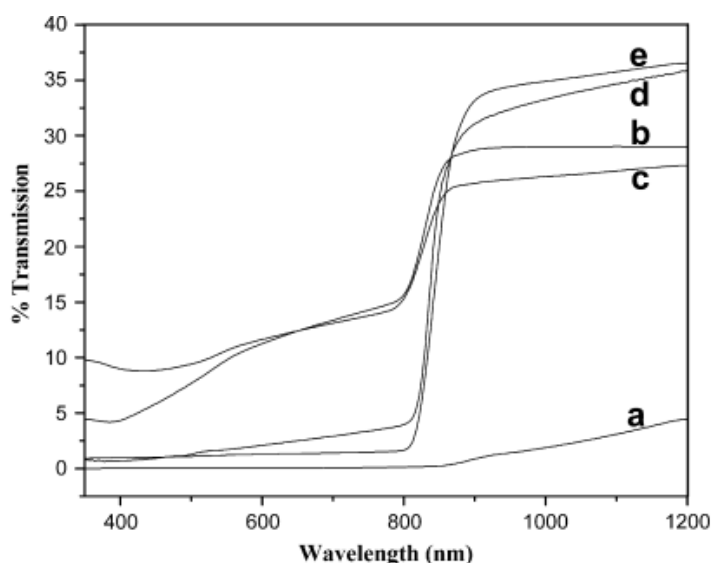
شکل ۱۰-۱ طیف رامان دو نمونه b و d را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰-۱ طیف رامان نمونه‌های CdTe . (a) نمونه b، (b) نمونه d [۲۴]

با توجه به شکل ۱۰-۱ (b) قله‌ها در دو موقعیت 141 cm^{-1} و 166 cm^{-1} به ترتیب ناشی از مدهای فونون اپتیکی عرضی و اپتیکی طولی CdTe می‌باشند. قله واقع در 123 cm^{-1} متناظر با پیوند Te-O و تایید حضور اکسید در نمونه می‌باشد. شکل ۱۰-۱ (d) نشان دهنده این است که همزمان با کاهش شدت مد فونون اپتیکی طولی CdTe در موقعیت 166 cm^{-1} ، شدت قله متناظر با Te-O واقع در موقعیت 123 cm^{-1} نیز کاهش می‌یابد.

شکل ۱۱-۱ طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های CdTe را نشان می‌دهد. با توجه به این داده‌ها لبه نواری دو نمونه‌ی b و c بخاطر حضور اکسید، به سمت طول موج کمتر (انتقال به سوی آبی^۱) می‌باشد. طیف عبور اپتیکی دو نمونه e و d نشان دهنده لبه-ی نواری واضح و خالص مطابق با CdTe می‌باشد.



شکل ۱۱-۱ طیف عبور اپتیکی نمونه‌های CdTe. (a) نمونه a، (b) نمونه b، (c) نمونه c، (d) نمونه d و (e) نمونه e [۲۴]

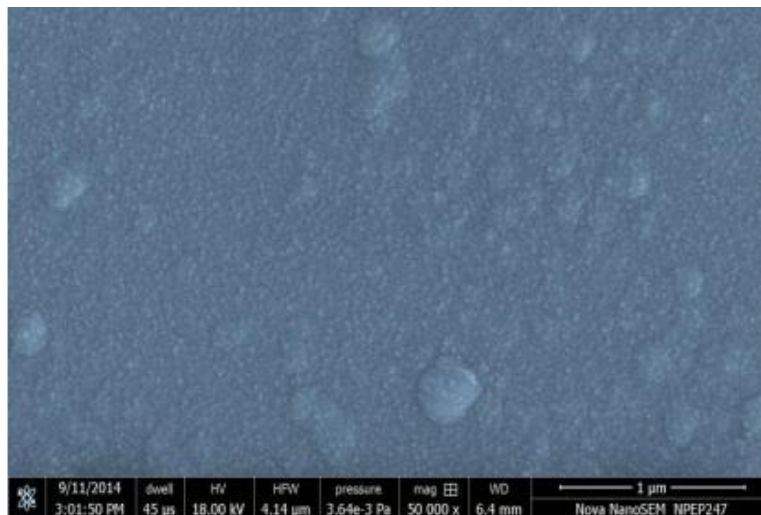
¹ Blue Shift

۱-۳-۳ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید لایه

نشانی شده به روش تبخیر حرارتی در خلا

چاندر^۱ و همکاران [۲۵] تاثیر اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید تهیه شده به روش تبخیر حرارتی در خلا^۲ بر روی زیرلایه ITO^۳ را مورد بررسی قرار داده‌اند. لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید از پودر CdTe با خلوص ۹۹/۹۹٪ بر روی زیرلایه ITO ساخته شده‌اند. در این تحقیق فشار محفظه 10^{-6} mbar و فاصله منبع تا زیرلایه ۱۵ cm می‌باشد. فرآیند بازپخت لایه‌های CdTe تهیه شده در اتمسفر هوا و در دماهای ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ °C صورت گرفته است.

شکل ۱-۱۲ تصویر FESEM نمونه‌های لایه نازک CdTe را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۲ تصویر FESEM نمونه‌ی لایه نازک CdTe قبل از بازپخت [۲۵]

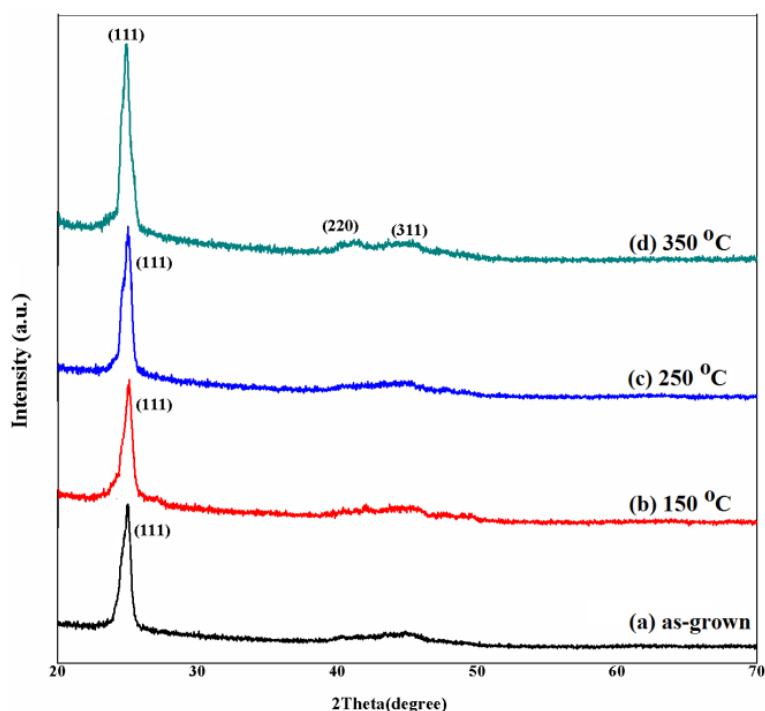
¹ Chander

² Thermal Vacuum Evaporation

³ Indium Tin Oxide

این تصویر بیانگر این است که نمونه‌ی لایه نشانی شده، به صورت همگن، یکنواخت و کاملاً پوشیده بوده و بدون هیچ گونه نقص مانند حفره و ترک^۱ می‌باشد. همچنین دانه‌ها به صورت یکپارچه و فشرده بوده و دارای اندازه‌ی تقریباً یکسانی (ابعاد کمتر از میکرون) می‌باشند. به طور کلی اندازه دانه در نمونه‌های لایه نازک تا حد زیادی وابسته به دمای زیرلایه، دمای بازپخت و ضخامت لایه‌ها است.

شکل ۱-۱۳ الگوی XRD نمونه‌ی اولیه و نمونه‌های بازپخت شده CdTe را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۳ الگوی XRD نمونه اولیه و نمونه‌های بازپخت شده لایه‌های نازک CdTe [۲۵]

قله‌ی واقع در $23/86^\circ$ (الگوهای استاندارد CdTe (JCPDS: 15-0770) و (JCPDS: 65-0880)) با جهت‌گیری (۱۱۱) مطابقت دارد. جهت‌گیری (۱۱۱) مربوط به ساختار پکیده^۲ بوده و این نوع ساختار، همان طور که در کارهای دیگران گزارش شده است، در ساختار لایه‌های نازک CdTe بس بلوری که بر روی زیرلایه‌های آمورف رشد یافته‌اند، دیده می‌شود. اگرچه فرآیند بازپخت تغییری در فاز ماده رخ نداده است، اما

¹ Crack

² Close-packed

با افزایش دمای بازپخت بلورینگی لایه‌ها افزایش یافته، به طوری که در دمای 350°C برخی قله‌های دیگر مانند جهتگیری‌های (۲۲۰) و (۳۱۱) ظاهر شدند.

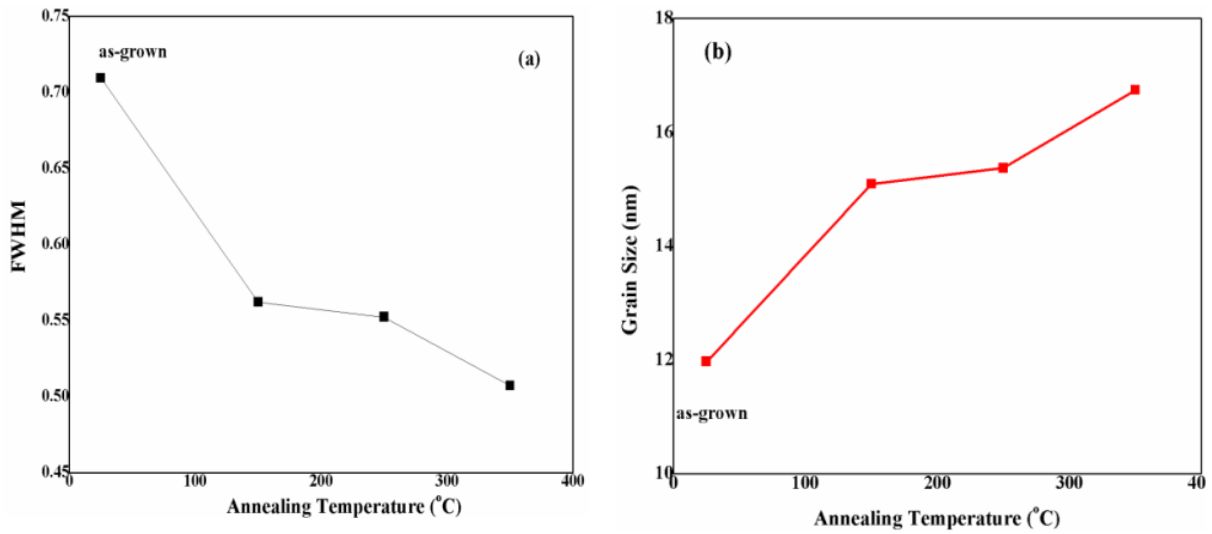
پارامترهایی هم‌چون ثابت شبکه (a)، فاصله بین صفحات (d) و تعداد بلورک‌ها در واحد سطح (N)، طبق معادله ۱-۱، متناظر با قله‌ی غالب (۱۱۱) محاسبه شده و در جدول ۴-۱ بیان شده است.

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (1-1)$$

جدول ۴-۱ آنالیز ساختاری فیلم‌های لایه نازک CdTe قبل و بعد از بازپخت [۲۵]

Samples	$2\theta (^{\circ})$	(hkl)	d (Å)		a (Å)		$N \times 10^{15} \text{m}^{-2}$
			Obs.	Stand.	Obs.	Stand.	
as-grown	23.88	(111)	3.723	3.766	6.449	6.483	292.06
150 °C	24.05	(111)	3.697	3.766	6.404	6.483	145.29
250 °C	24.07	(111)	3.694	3.766	6.398	6.483	137.81
350 °C	24.13	(111)	3.685	3.766	6.383	6.483	106.57
	40.33	(220)	2.234	2.242	6.320	-	
	45.54	(311)	1.990	2.024	6.601	-	

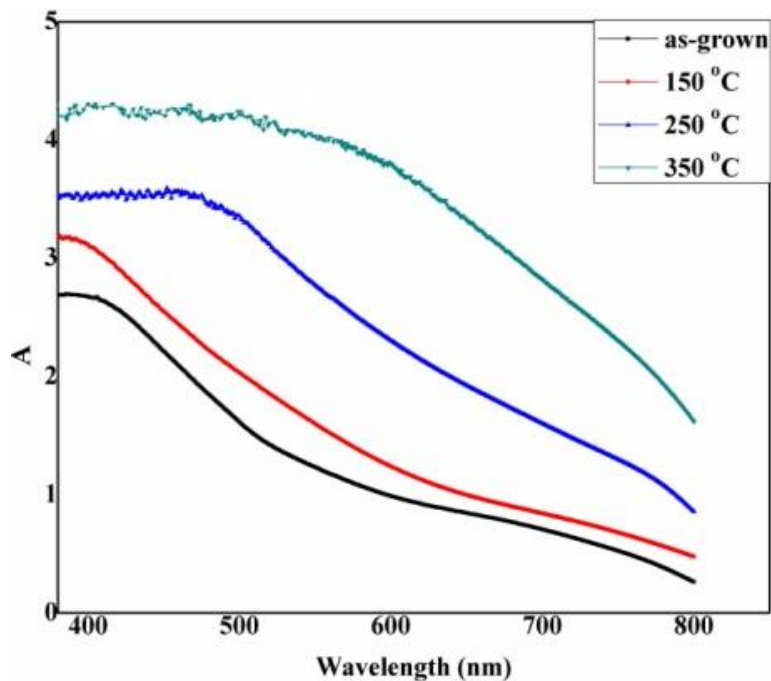
در این رابطه t ضخامت لایه‌ها و D اندازه بلورک می‌باشد. ثابت شبکه نمونه اولیه CdTe در حدود 0.35 nm در $6/449$ محاسبه شده و انتظار می‌رود که با توجه به تغییرات موقعیت زاویه‌ای این قله با اعمال بازپخت این پارامتر کاهش یابد. تعداد بلورک‌ها در واحد سطح (N) در حدود $1.06/57 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ تا $292/06 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ محاسبه شده است که انتظار می‌رود با انجام فرآیند بازپخت، به علت افزایش میانگین اندازه دانه، کاهش یابد. تغییرات FWHM و اندازه دانه در ساختار لایه نازک CdTe متناظر با قله غالب (۱۱۱)، در شکل ۱-۱۴ (a) و (b) نشان داده شده است. با افزایش دمای بازپخت مقدار FWHM از حدود 0.4504° تا 0.7069° افزایش می‌یابد و طبق رابطه‌ی شرر تغییرات اندازه بلورک‌ها در گستره $11/97$ تا $16/76 \text{ nm}$ است.



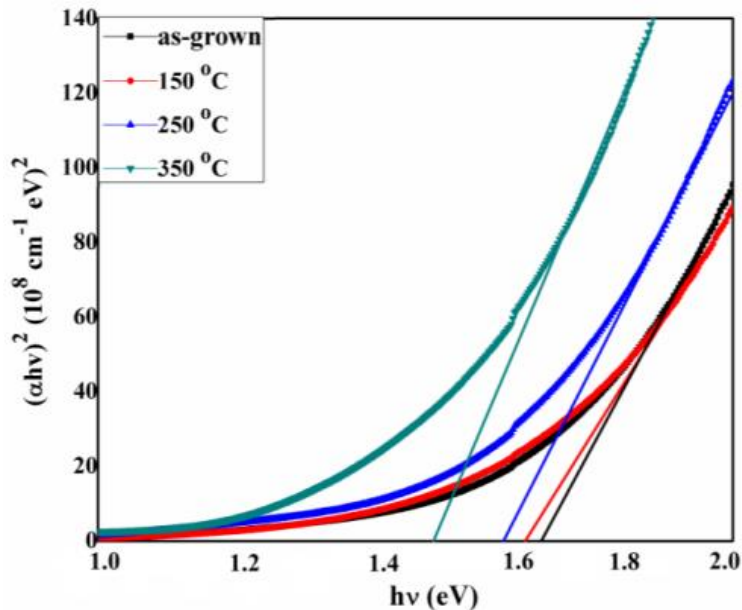
شکل ۱۴-۱ مقدار FWHM (a) و اندازه بلورک نمونه اولیه و بازپخت شده CdTe بر حسب دمای بازپخت [۲۵]

شکل‌های ۱۵-۱ و ۱۶-۱ به ترتیب طیف جذب اپتیکی و نیز نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های اولیه

و بازپخت شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱۵-۱ طیف جذب اپتیکی نمونه اولیه و نمونه‌های بازپخت شده لایه‌های نازک CdTe [۲۵]



شکل ۱-۱۶ نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv نمونه‌های اولیه و بازپخت شده لایه‌های نازک CdTe [۲۵]

با توجه به شکل ۱-۱۵ در محدوده‌ی طول موج‌های پایین، نمونه‌ی اولیه میزان جذب بیش از ۲/۷۵ دارد که این مقدار با افزایش طول موج، کاهش می‌یابد. انتظار می‌رود که جذب نوری با اعمال فرآیند بازپخت افزایش یابد. این افزایش می‌تواند به علت گذار از تراز ی به تراز دیگر باشد که میان حامل‌های دهنده یونیزه شده و نوار رسانش رخ می‌دهد. نمودار جذب تا حد بسیار زیادی نسبت به توزیع دانه‌ها بر روی سطح لایه‌ها حساس است. لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده و جابجایی قرمز^۱ که با اعمال بازپخت ایجاد می‌شود، به تغییرات اندازه دانه و بهبود بلورینگی نسبت داده می‌شود. انرژی گاف نواری اپتیکی نیز با برون یابی یک خط مستقیم به ازای جذب صفر بر روی نمودار شکل ۱-۱۶ بدست آمده است. تحلیل به کار گرفته شده نشان دهنده‌ی گذار مستقیم در لایه‌های نازک CdTe می‌باشد. گاف نواری بدست آمده در محدوده‌ی ۱/۴۸ تا ۱/۶۴ eV متغیر است، این مقادیر با اعمال فرآیند بازپخت، با افزایش دما کاهش می‌یابد. کاهش گاف نواری می‌تواند ناشی از رشد دانه‌ها و بهبود بلورینگی باشد. معمولاً در ترکیبات نیمرساناها گاف نواری اپتیکی می‌تواند تحت تاثیر عواملی چون انحراف تناسب عنصری^۲، چگالی دررفتگی^۱، بی‌نظمی در

¹ Red Shift

² Stoichiometric Deviation

مرزدانه‌ها^۲، اثر محدودیت کوانتومی و تغییر در جهتگیری بلوری قرارگیرد. در پژوهش حاضر بازپخت باعث رشد دانه و در نتیجه سبب کاهش گاف نواری شده است [۲۵].

¹ Dislocation Density

² Grain Boundaries

فصل دوم

معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک کادمیوم

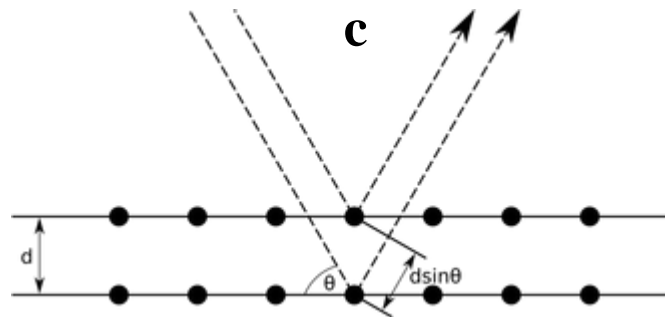
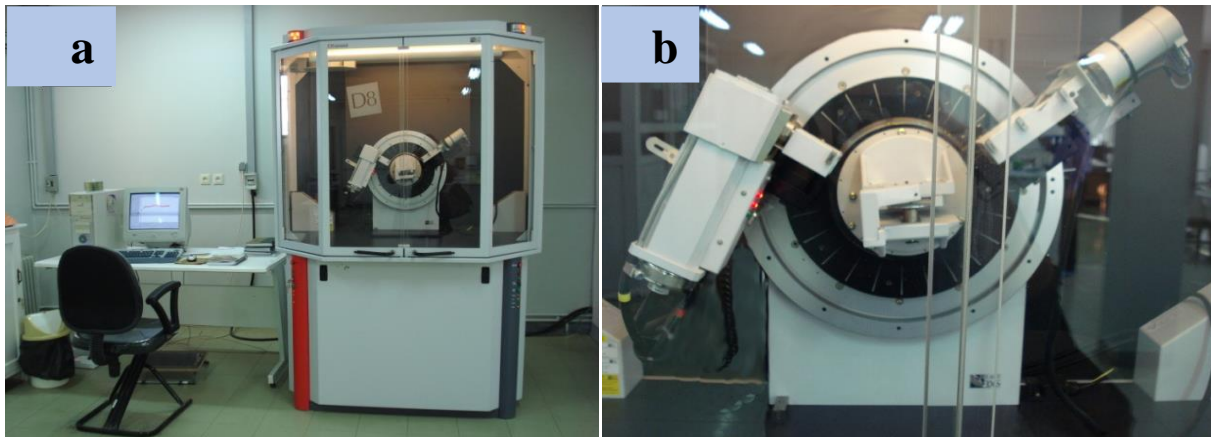
تلوراید ستر شده

۱-۲ مقدمه

لایه‌های نازک، خواص منحصر به فردی را در مقایسه با نمونه‌های حجیم از خود نشان می‌دهند که باعث تغییر در وسایل مورد استفاده ما شده است. شکل‌گیری چنین خواصی نیاز به کنترل دقیق ساختار، نوع مواد، نوع ناخالصی، نوع و چگالی نواقص ساختاری در هنگام فرایند لایه نشانی دارد. برای بررسی ساختارهای لایه نازک، روش‌های مختلفی به کار می‌رود که عمدتاً مبتنی بر اصول اپتیکی و الکترونی می‌باشد. در این فصل به معرفی تعدادی از این روش‌ها که در مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و نانوساختارها قرار گرفته‌اند، پرداخته و به برخی از معادلات وابسته به تحلیل داده‌های مربوطه اشاره کرده‌ایم.

۲-۲ مشخصه‌یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD روشی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات بلورها و مطالعه ساختار مواد بلوری می‌باشد که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لاوه کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ برای بررسی بلورها استفاده شد. پرتوهای ایکسی که برای پراش استفاده می‌شوند، در محدوده‌ی امواج الکترومغناطیس با طول موج‌هایی از مرتبه‌ی یک آنگستروم می‌باشند. به دلیل اینکه طول موج‌های پرتو ایکس در حدود مرتبه بزرگی فواصل اتمی بلورها می‌باشد، پراش این پرتوها برای بررسی ساختار بلوری مواد از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد، تعیین فازهای بلوری، تعیین اندازه بلورکها، جهت‌گیری ترجیحی، کرنش‌های بلوری و تراکم دررفتگی‌های شبکه‌ای مناسب است. شکل ۱-۲ (a) و (b) دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1/\lambda = 1.5404 \text{ \AA}^{-1}$) را که برای مشخصه‌یابی ساختارهای نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲ (a) دستگاه پرتو ایکس واقع در دانشگاه دامغان، (b) محل قرارگرفتن نمونه و (c) نمایی از پرتو ایکس منعکس شده در یک بلور

قانون براگ، معادله (۱-۲)، رابطه بین فواصل بین اتمی (d) و موقعیت (θ) قله‌های موجود در الگوی پرتو ایکس را بدست می‌دهد [۲۶].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-2)$$

که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس و n عدد صحیحی است که نشانگر مرتبه قله‌ی پرتو ایکس می‌باشد. طرح شماتیک این فرآیند در شکل ۱-۲ (c) ارائه شده است. حال با پیدا شدن d و با استفاده از رابطه زیر که مورد استفاده برای ساختار مکعبی می‌باشد،

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

می‌توان مقدار ثابت شبکه (a) را پیدا کرد.

داده‌های مربوط به پراش پرتو ایکس در مواد بلورین اطلاعات مفیدی همچون ثابت شبکه و بزرگی تمام پهنا در نصف بیشینه^۱ (FWHM) را در اختیار ما قرار می‌دهد، که با بهره گرفتن از FWHM می‌توان جزئیات خواص ساختاری از جمله، اندازه بلورکها^۲، چگالی دررفتگی‌ها^۳ (δ) و میکرو کرنش‌های بلوری^۴ (ε) را بدست آورد. در این مورد اندازه بلورکها از رابطه شرر بدست می‌آید و چگالی دررفتگی‌ها نیز به عنوان تعداد خطوط دررفتگی در واحد حجم بلور است و مقدار نقص‌های موجود در ساختار را نشان می‌دهد [۱۹،۲۵].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳-۲)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۴-۲)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (۵-۲)$$

در این فرمول‌ها β مقدار تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه را نشان می‌دهد.

XRD به علت اصول فیزیکی ساده، تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می‌باشد. از جمله مزیت‌های XRD می‌توان به مواردی همچون عدم نیاز به خلاء، تخریب نشدن نمونه، آماده سازی سریع و آسان و همچنین مشخصه یابی سریع اشاره کرد. از محدودیت‌های XRD نیز می‌توان مواردی چون قدرت تفکیک پایین قله-های مجاور، دشوار بودن شناسایی مواد با چند فاز و نیاز به داده‌های استاندارد را نام برد [۲۷].

¹ Full-Width at Half-Maximum (FWHM)

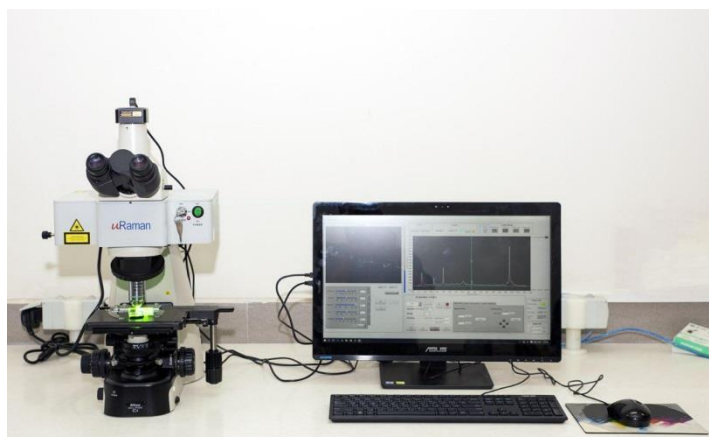
² Crystal Size

³ Dislocation Density

⁴ Macro-Strain

۳-۲ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که با شناسایی مولکول‌ها سروکار دارد. در آزمایش‌های طیف سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج (عموما لیزر) به عنوان چشمه با شدت بالا بکار می‌رود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند، به طور کشسان پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما کسر کوچکی از فوتون‌ها به طور غیرکشسان پراکنده می‌شود که به این نوع پراکندگی، پراکندگی رامان گفته می‌شود. در طی این پراکندگی و بر اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و مولکول‌های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش می‌یابد و یا در اثر گرفتن انرژی، طول موج کاهش می‌یابد. میزان این تغییرات انرژی به تناسب با بسامد ارتعاشات مولکولی گونه پراکنده کننده نور می‌باشد. پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌شود، دسته اول دارای طول بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است که استوکس نامیده می‌شود و دسته دوم طول موج کوتاه‌تر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه دارند که با نام آنتی استوکس شناخته می‌شوند. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا هوا استفاده کرد [۲۷،۲۸]. شکل ۲-۲ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان مدل (uRaman-532-Ci) با گستره طیف سنجی $100-14000 \text{ cm}^{-1}$ با طول موج لیزر تحریکی 532 nm مورد استفاده را نشان می‌دهد.

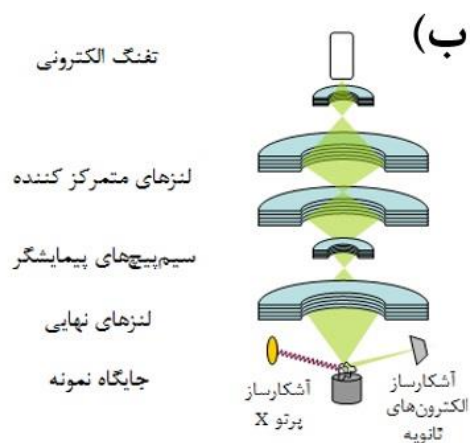


شکل ۲-۲ دستگاه رامان استفاده شده در این پایان نامه واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین وسایلی که در ساختارهای با ابعاد نانو کمک فراوانی به ما می‌کند، دستگاه SEM با بهره‌گیری از پرتو الکترونی است، که در حقیقت اتم‌های موجود در سطح را با باریکه الکترونی جاروب کرده و تصویر نهایی را در یک صفحه نمایشگر نمایش می‌دهد. در شکل ۲-۳ (الف) نمایی از دستگاه FESEM مدل MIRA3 TESCAN واقع در پژوهشگاه بوعلی مشهد را نشان می‌دهد که جهت بررسی مورفولوژی سطح لایه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۲-۳ (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان داده شده است. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک منبع باریکه‌ی الکترونی مثل رشته تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما در FESEM از یک گسیل‌گر میدانی کاتد سرد استفاده می‌شود. در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون‌ها به دلیل دریافت انرژی گرمایی که بیشتر از سد پتانسیل است، از منبع خارج می‌شود [۲۹]. در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میدان الکتریکی بسیار زیاد به فلز اعمال شده و باعث خارج شدن الکترون‌ها از آن می‌شود. سپس الکترون‌ها توسط دو آند شتاب‌دهی شده و به نمونه برخورد می‌کنند. با کانونی کردن پرتو الکترونی بر روی نمونه می‌توان تصویری با دقت و کیفیت بالا از دستگاه بدست آورد.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۲-۳ الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها، واقع

در پژوهشگاه بوعلی مشهد و ب) نمایی از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۳۰]

۲-۴ مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis.)

طیف سنجی فرابنفش-مرئی تکنیکی است که از طریق برهمکنش مواد با نور به بررسی خواص مواد می-پردازد. به این تکنیک اسپکتروفوتومتری UV-Vis یا طیف سنجی UV-Vis نیز گفته می‌شود. با استفاده از این اطلاعات این طیف سنج، می‌توان پارامترهای اپتیکی نظیر ضریب جذب، گاف نواری، ضریب خاموشی و ضریب شکست و همچنین ضرایب دی‌الکتریک لایه را تعیین نمود.

شکل ۲-۴ تصویر دستگاه طیف سنج مدل Shimadzu UV-Vis. 1800 در بازه طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰

که جهت مشخصه‌یابی طیف‌های عبور، بازتاب و جذب از آن استفاده نموده‌ایم را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲ دستگاه طیف‌سنج نوری مدل Shimadzu UV-Vis. 1800 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۴-۱ ضریب جذب

با توجه به معادله ۶-۲ می‌توان ضریب جذب^۱ اپتیکی (α) را در نمونه‌های مورد بررسی تعیین نمود [۳۱]:

$$\alpha = 2.303 \times \frac{a}{t} \quad (۶-۲)$$

که در آن t ضخامت لایه‌ها و a داده‌های طیف جذب به ازای هر طول موج است.

۲-۴-۲ گاف نواری اپتیکی^۲

الف) تعیین گاف نواری اپتیکی با استفاده از طیف جذب

لبه‌ی جذب اپتیکی نیمرسانا توسط گاف نواری اپتیکی (E_g) آن کنترل می‌شود که با توجه به رابطه زیر

به جذب (a) و انرژی فوتون (E) فرودی وابسته است:

$$(ah\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۷-۲)$$

¹ Absorption Coefficient

² Optical Band Gap

که در آن A ثابت و m وابسته به نوع گذار اپتیکی غالب می‌باشد. مقدار m برابر با ۲ یا ۰/۵ است که به ترتیب وابسته به گاف نواری مستقیم و یا غیر مستقیم می‌باشد. در مواد با گاف نواری مستقیم اگر نمودار $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شود، در طول موج‌های پایین (انرژی بالا) شاهد رابطه خطی در نمودار می‌باشیم. با برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی به ازای $a=0$ می‌توان گاف نواری اپتیکی را تعیین نمود [۳۲].

ب) عوامل موثر بر بزرگی گاف نواری

۱- دنباله نواری^۱

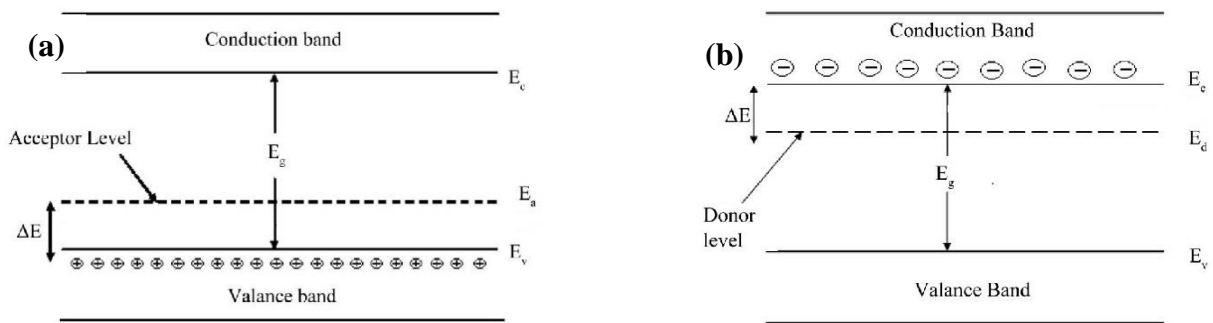
در یک بلور واقعی ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است به صورت نواقص ذاتی (تهی جاها، نواقص پاد نقطه‌ای^۲) بوده یا ناکاملی‌های غیرذاتی (ناخالصی‌های شیمیایی^۳) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در محدوده‌ی گاف نواری ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند (شکل ۲-۵).

ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت (E_V) و تراز انرژی E_d (انرژی یونش بخشنده) از لبه‌ی نوار رسانش (E_C) اندازه‌گیری می‌شود. وجود چنین ترازهای در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود [۳۳]. در مواد آمورف نیز تناوب موضعی به دلیل نظم کوتاه برد باعث ایجاد یک سری نوارهای مجاز و ممنوع می‌شود که در اثر آن لبه‌های نوارها را پهن می‌کند و به صورت دنباله نواری می‌شود [۳۴].

¹ Band Tail

² Anti-site Defects

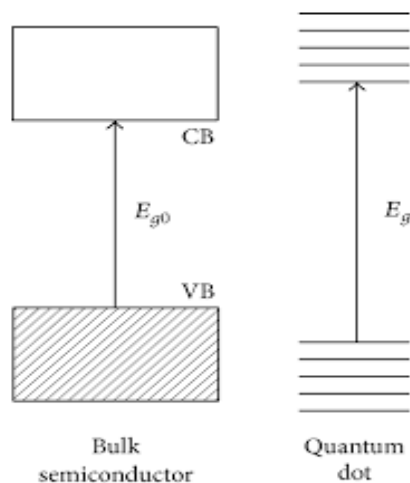
³ Chemical Impurities



شکل ۲-۵ تصویر شماتیک (a) تراز پذیرنده E_a و (b) تراز دهنده E_d

۲- محدودیت کوانتومی^۱

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن‌ها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند [۳۵]. با کاهش ابعاد، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی می‌شود و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد، نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات باعث تغییر در گاف نواری (گاف نواری بزرگتر) می‌شود (شکل ۲-۶).



شکل ۲-۶ مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس‌های کپه‌ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۳۵]

¹ Quantum Confinement

۲-۴-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست در محیط رسانا به صورت مختلط $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ نوشته می‌شود به طوری که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی $n(\omega)$ ضریب شکست و بخش موهومی $k(\omega)$ ضریب خاموشی نامیده می‌شود. رابطه ضریب خاموشی و ضریب جذب با رابطه (۲-۸) باهم در ارتباط هستند [۳۶]:

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۲-۸)$$

که در آن λ طول موج نور فرودی و α ضریب جذب متناظر با این طول موج است.

مقدار ضریب شکست مطابق رابطه زیر با استفاده از داده‌های وابسته به طیف بازتاب (R) و ضریب خاموشی (K) بدست می‌آید [۳۶]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \kappa^2} \quad (۲-۹)$$

در این رابطه R داده‌های طیف بازتاب می‌باشد.

۲-۵ مشخصه یابی الکتریکی

مشخصه یابی جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها از طریق دستگاه پتانسیومتر الکتروشیمیایی PGS 2065 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه شده است (شکل ۲-۷). ابتدا الکتروود شانه‌ای طلا را با استفاده از دستگاه اسپاترینگ رومیزی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود (شکل ۲-۸) لایه نشانی کرده و سپس با تماس دو سیم نازک مسی به الکتروودها با استفاده از چسب نقره یک اتصال فلز-نیمرسانا ایجاد می‌کنیم. بعد از آماده سازی نمونه‌ها، پایانه‌های خروجی دستگاه اندازه‌گیری جریان-ولتاژ را به سیم‌های مسی نمونه مورد نظر متصل کرده و در یک بازه مشخص ولتاژ مقدار جریان الکتریکی عبوری از نمونه را اندازه‌گیری کرده‌ایم که این نتایج

در فصل ۴ نشان داده شده است. اتصال فلز-نیمرسانا ممکن است یکسو کننده و یا اهمی باشد، که از روی تغییرات نمودار I بر حسب V می توان به این رفتار الکتریکی پی برد. هرگاه این تغییرات غیرخطی باشد، اتصال یکسو و چنانچه تغییرات خطی باشد، اتصال اهمی می باشد [۳۷]. هنگامی که یک اتصال اهمی ایجاد می شود، با استفاده از قانون اهم (معادله ۲-۱۰)، مقدار مقاومت الکتریکی سطحی لایه های سنتز شده محاسبه می شود [۳۸]:

$$R_s = \frac{V}{I} \quad (10-2)$$

همچنین با استفاده از تغییرات مقاومت بر حسب دما می توان مقدار انرژی فعال سازی^۱ (E_a) (بازه انرژی وابسته به ناآراستی بلوری تا لبه ی نوار رسانش برای مواد با رسانندگی الکتریکی نوع n و یا لبه نوار ظرفیت برای مواد با رسانندگی الکتریکی نوع p) را با استفاده از معادله آرنیوس (معادله ۲-۱۱) بدست آورد [۳۹].

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{KT}} \quad (11-2)$$

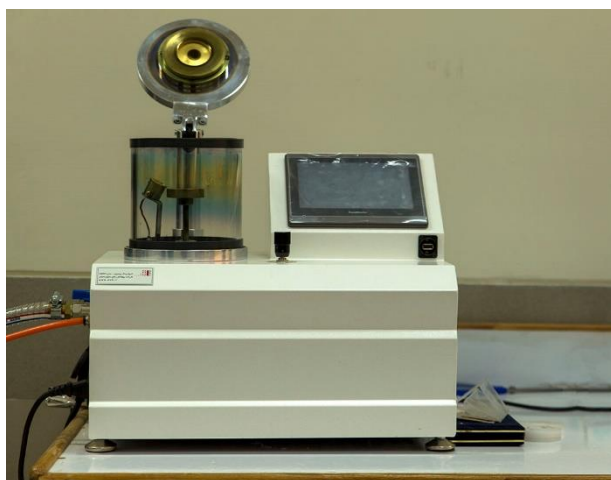
$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_a}{KT} \quad (12-2)$$

که در آن R مقاومت در دمای T، R_0 مقداری ثابت و K ثابت بولتزمن می باشد.



شکل ۲-۷ دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

¹ Thermal Activation Energy



شکل ۲-۸ دستگاه اسپاترینگ رومیزی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۶ مشخصه یابی ترموالکتریک (اثر سیبک)

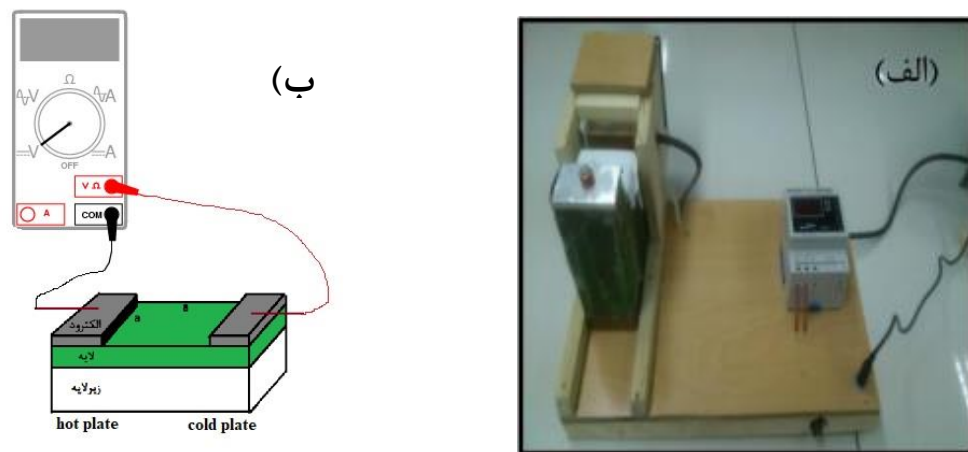
برای تعیین نوع حامل‌ها از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سیبک^۱ بر روی نمونه‌های مورد بررسی استفاده شده است. اثر سیبک، در حقیقت ایجاد میدان الکتریکی در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه رسانا می‌باشد. توان ترموالکتریکی مطلق Q با استفاده از میدان الکتریکی که گرادیان دما در مدار ایجاد می‌کند، تعریف می‌شود.

$$V = S \Delta T \quad (2-13)$$

در این رابطه V اختلاف پتانسیل، ΔT اختلاف دمایی دو سر نمونه و S به ضریب سیبک موسوم است. علامت ضریب سیبک در این آزمایش، تعیین کننده نوع حامل‌های اکثریت در مواد نیمرسانا می‌باشد. اگر حفره‌ها به عنوان حامل اکثریت در نمونه باشند، علامت آن مثبت و نمایانگر نیمرسانای نوع p می‌باشد، و در صورتی که الکترون‌ها حامل اکثریت باشند، علامت آن منفی و نمایانگر نوع n بودن ماده نیمرسانا است. لازم به ذکر است که مقدار ضریب سیبک با تراکم حامل‌ها رابطه معکوس دارد [۴۰] در بررسی اثر سیبک از شیوه صفحه‌ای داغ استفاده شده است، به این صورت که در این روش لایه نیمرسانا از یک سمت بر روی صفحه‌ای داغ با

¹ Seebeck Effect

قابلیت تنظیم دما قرار گرفته و از سمت دیگر بر روی صفحه‌ای با دمای ثابت (محفظه‌ای از یخ) قرار گرفته است که به عنوان صفحه‌ی سرد عمل می‌کند. برای تعیین اختلاف پتانسیل با استفاده از ولت سنج، با قرار دادن پایانه مثبت ولت سنج بر روی قسمتی از لایه واقع بر صفحه سرد و پایانه منفی بر صفحه گرم، اختلاف پتانسیل به وجود آمده همراه با دمای آن خوانده می‌شود. در شکل ۹-۲ نمایی از روش صفحه داغ نشان شده است.



شکل ۹-۲ (الف) تصویر دستگاه اندازه‌گیری اثر سبیک واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) نمایی جهت اندازه‌گیری اثر

سبیک

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی تهیه و رشد لایه های نازک

نانوساختار کادمیوم تلوراید

۳-۱ مقدمه

لایه‌های نازک نانوساختارها به روش‌های مختلف ساخته می‌شوند. در این روش‌ها تفاوت‌هایی در مراحل رشد و دانه‌بندی لایه‌ها وجود دارد که باعث تفاوت در خواص فیزیکی می‌شود. در این فصل ابتدا به انواع روش‌های لایه نشانی و سپس روش اسپری پایرولیز، که روش رشد لایه‌ها در این تحقیق می‌باشد، و جزئیات مراحل رشد لایه‌ها و نمونه‌ها می‌پردازیم.

۳-۲ روش‌های سنتز لایه‌های نازک

روش‌های سنتز لایه‌های نازک را به دو نوع کلی فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد. از روش‌های فیزیکی می‌توان به کندوپاش^۱ مغناطیسی و جریان مستقیم، تبخیر حرارتی^۲، رسوب‌گذاری بخار فیزیکی (PVD)^۳، رو-آراستی پرتو مولکولی (MBE)^۴ و... و از روش‌های شیمیایی می‌توان به لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)^۵، الکتروانباشت^۶، رسوب‌گذاری حمام شیمیایی (CBD)^۷ و اسپری پایرولیز^۸ اشاره کرد. در ادامه به معرفی روش اسپری پایرولیز و جزئیات ساخت نمونه‌ها می‌پردازیم.

۳-۳ روش اسپری پایرولیز

سیستم لایه نشانی اسپری پایرولیز با قابلیت‌های کنترلی بالا، برای اولین بار در کشور توسط دفتر فن-آوری توسعه صنعت روز طراحی و ساخته شده‌است. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها بسیار کم هزینه‌تر بوده و از قابلیت رشد لایه‌ها در سطوح بزرگتر برخوردار است.

¹ Sputtering

² Thermal Evaporation

³ Physical Vapor Deposition

⁴ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

⁵ Chemical Vapor Deposition

⁶ Electro Deposition

⁷ Chemical Bath Deposition

⁸ Spray Pyrolysis

شکل ۱-۳ دستگاه اسپری پیرولیز را نشان می‌دهد. از ویژگی‌های این دستگاه قابلیت کنترل و تنظیم پارامترهای مختلف به صورت خودکار و بدون دخالت مستقیم اپراتور در عملیات لایه نشانی است. با امکاناتی که در صفحه کنترل دستگاه در نظر گرفته شده می‌توان به کنترل پارامترهایی از قبیل تغییر و تنظیم فاصله زیرلایه تا صفحه داغ، حرکت روبشی نازل روی سطح کار، کنترل دوران صفحه داغ، کنترل جریان محلول و گاز حامل اشاره کرد.



شکل ۱-۳ دستگاه اسپری استفاده شده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۴ رشد و سنتز لایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید

۳-۴-۱ آماده سازی زیرلایه

در این پایان نامه زیرلایه مورد استفاده شیشه با ابعاد 75×25 میلی متر و ضخامت $1/2$ میلی متر می-

باشد.

مراحل شستشو زیرلایه به ترتیب زیر می‌باشد:

- ۱- شستن با آب مقطر و مایع ظرفشویی و سپس با آب مقطر
- ۲- قرار دادن زیرلایه‌ها در محلول آب مقطر و اتانول و استون در دستگاه آلتراسونیک تحت دمای $^{\circ}\text{C}$ ۶۰ به مدت ۲۰ دقیقه
- ۳- شستن با آب مقطر و خشک کردن با فشار هوا.

۳-۴-۲ تهیه محلول

پیش ماده اسپری شامل دو محلول که محلول اول شامل ۴۰ mM کادمیوم کلراید هیدرات ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹/۹٪ در ۲۵ ml آب دو با تقطیر شده بوده و محلول دوم شامل ۴۰ mM دی اکسید تلوریم (TeO_2) با خلوص ۹۹/۹٪ در ۲۰ ml آمونیاک و ۳ ml هیدرازین هیدرات (عامل کاهنده) و ml ۲ اسید کلریک (HCl) می‌باشد. سپس دو محلول با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه فراصوت (آلتراسونیک) قرار داده شده است به طوری که pH نهایی محلول حدود ۱۱ می‌باشد. شکل ۲-۳ تصویر محلول نهایی قبل از قرار دادن در دستگاه فراصوت (آلتراسونیک) می‌باشد. قبل از لایه نشانی به مدت ۱۰ دقیقه محفظه دستگاه با گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹٪ از هوا پاک سازی شده است (شکل ۳-۳). در پایان بعد از اتمام عملیات اسپری نیز به مدت ۵ دقیقه روند ورود نیتروژن به محفظه را ادامه داده‌ایم.



شکل ۲-۳ تصویر محلول نهایی قبل از قرار دادن در دستگاه فراصوت (آلتراسونیک)



شکل ۳-۳ محفظه استفاده شده برای پاکسازی محیط از هوا با استفاده از نیتروژن

۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری تحت تاثیر پارامترهای مختلف می‌باشد. در این پژوهش ما دو پارامتر را به عنوان پارامترهای متغیر مورد بررسی قرار می‌دهیم که به شرح زیر می‌باشد:

۱- دمای زیرلایه

جدول ۱-۳ جزئیات مربوط به شرایط لایه نشانی برای سنتز لایه‌های نازک کادمیم تلوراید در دماهای زیرلایه‌ای مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۳ پارامترهای لایه نشانی به ازای دمای زیرلایه ای متفاوت

پارامتر لایه نشانی	مقدار
حجم محلول (ml)	۵۰
غلظت محلول (mM)	۴۰
فاصله افشانه تا زیرلایه (cm)	۳۲
فشار گاز حامل (هوای خشک) (bar)	۲
آهنگ اسپری (ml/min)	۵
شار گاز نیتروژن (sccm)	۷۵۰
دمای زیرلایه (°C)	۳۵۰، ۳۰۰ و ۲۵۰

۲- حجم محلول

جدول ۲-۳ جزئیات مربوط به شرایط لایه نشانی برای سنتز لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید در حجم‌های

محلول مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۳ پارامترهای لایه نشانی به ازای حجم‌های متفاوت

پارامتر لایه نشانی	مقدار
دمای زیرلایه (°C)	۳۵۰
غلظت محلول (mM)	۴۰
فاصله افشانه تا زیرلایه (cm)	۳۲
pH محلول	۱۱
فشار گاز حامل (هوای خشک) (bar)	۲
آهنگ اسپری (ml/min)	۵
شار گاز نیتروژن (sccm)	۷۵۰
حجم محلول (ml)	۱۰۰ و ۷۵، ۵۰

۳-۵ بازیخت لایه‌های نازک نانوساختار کادمیوم تلوراید

برای بازیخت نمونه‌های لایه نازک کادمیوم تلوراید از کوره تیوبی (شکل ۳-۴) استفاده کردیم. بازیخت

نمونه‌ها دارای شرایط زیر می‌باشد:

جدول ۳-۳ شرایط بازپخت نمونه‌ها

پارامتر لایه نشانی	مقدار
دمای بازپخت (°C)	۴۰۰، ۴۵۰
شار نیتروژن (sccm)	۲۰
زمان بازپخت (h)	۱



شکل ۳-۴ تصویر کوره تیویی ۱۱۰۰ °C استفاده شده جهت بازپخت نمونه‌ها واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

فصل چهارم

نتایج و بحث نمونه‌های وابسته به ستر لایه‌های نازک

نانوساختار کادمیوم تلوراید

۱-۴ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص فیزیکی از جمله مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه-های نازک نانو ساختار کادمیوم تلوراید تهیه شده در شرایط رشد مختلف و به روش اسپری پایرولیز پرداخته-ایم. در بخش ۱-۲-۴ اثر دمای زیرلایه، بخش ۲-۲-۴ اثر دمای بازپخت و در بخش ۳-۴ اثر حجم محلول مورد مطالعه قرار داده ایم.

۲-۴ بررسی اثر دمای زیرلایه و دمای بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک

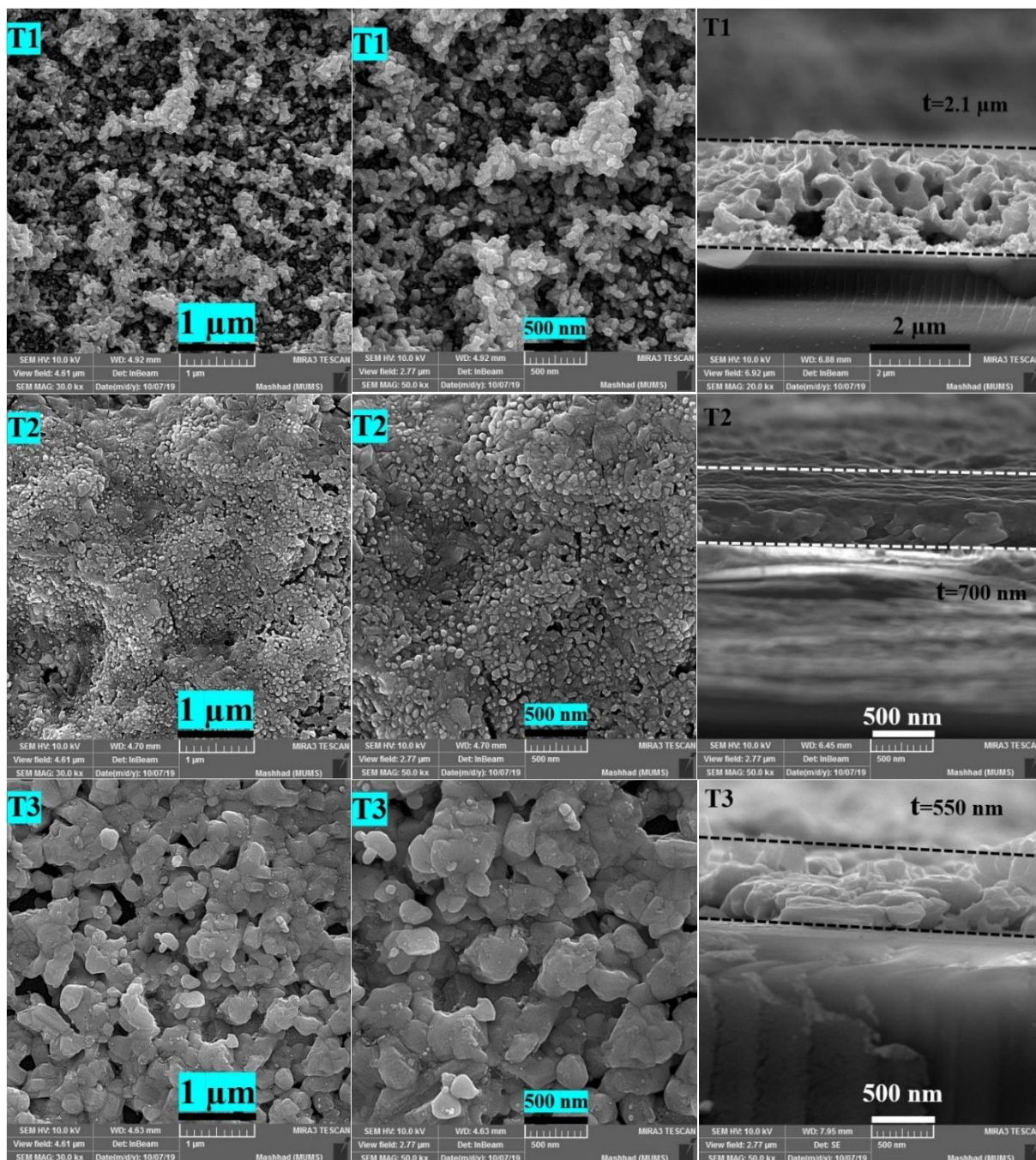
نانوساختار کادمیوم تلوراید

۱-۲-۴ بررسی اثر دمای زیرلایه

در این بخش دمای زیرلایه به عنوان پارامتر متغیر به ازای مقادیر ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ °C در نظر گرفته شده و نمونه های سنتز شده (به ترتیب با اسامی T1، T2 و T3) نامیده شده اند. پارامترهای لایه نشانی مطابق با جدول ۱-۳ می باشد. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، خواص ترموالکتریکی، خواص الکتریکی و اپتیکی می پردازیم.

مورفولوژی سطح

شکل ۱-۴ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه ها را در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm (از بالا) و مقیاس ۲ μm (از پهلو) نشان می دهد.



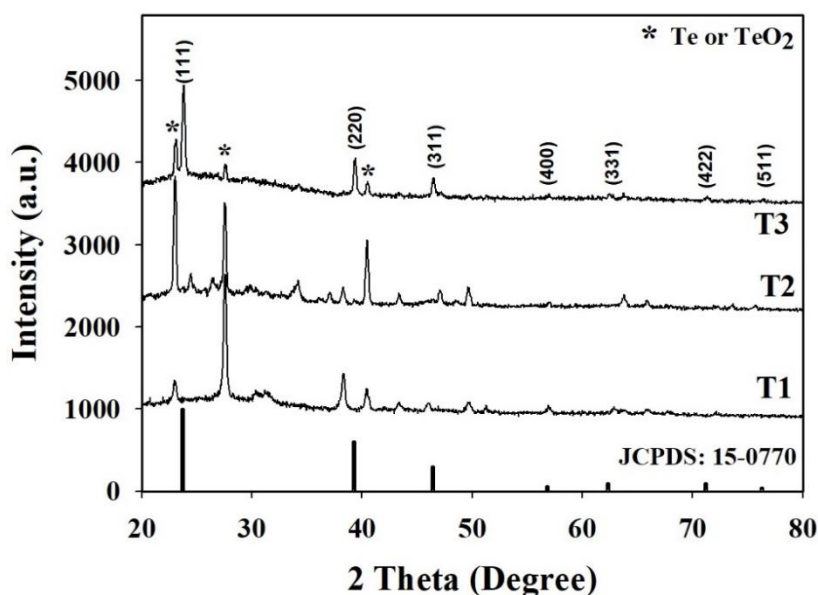
شکل ۴-۱ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه ای متفاوت به صورت عرضی و دید از بالا

با توجه به این تصاویر می‌توان دریافت که هر سه نمونه متشکل از ذرات با ابعاد نانومتری هستند به طوری که نمونه T3 دارای اندازه دانه در حدود ۵۰ nm بوده و سطحی به مراتب یکنواخت‌تر و تخلخل

کمتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد. همچنین از تصاویر می‌توان دریافت که ضخامت لایه‌ها با افزایش دما روندی کاهشی داشته‌است.

خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس استفاده شده‌است. شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای الگوهای نمونه‌ی استاندارد کادمیوم تلوراید (JCPDS: 15-0770) و همچنین نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲: الگوی XRD نمونه استاندارد به همراه نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

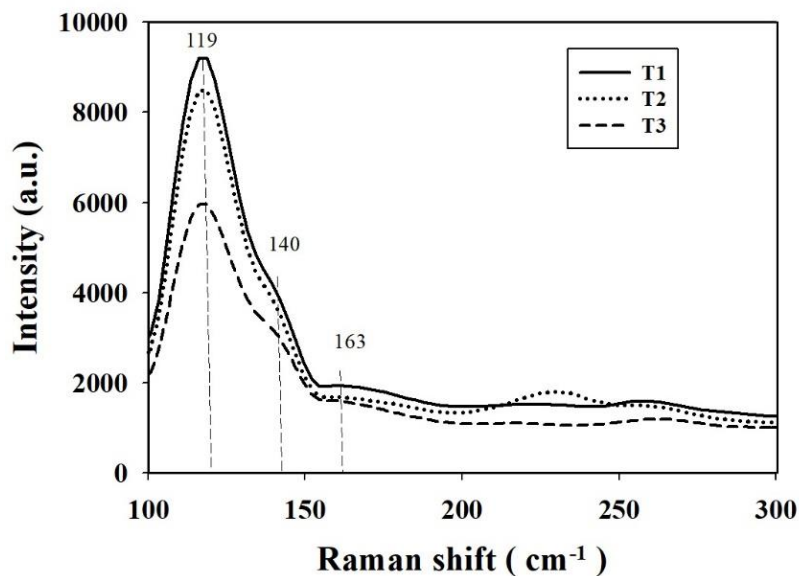
قله‌های واقع در زوایای $23/8^\circ$ ، 39° و $46/4^\circ$ ، به ترتیب متناظر با صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱)، بیانگر این است که نمونه‌ی T3، تهیه شده در بالاترین دمای زیرلایه، با توجه به الگوی استاندارد کادمیوم تلوراید به صورت بس بلوری CdTe در ساختار مکعبی رشد پیدا کرده‌است. در این الگو قله‌های متناظر با TeO_2 و فلز Te با علامت (*) مشخص شده‌اند که با الگوهای استاندارد Te (JCPDS 04-0554) و TeO_2 (JCPDS 52-1005) و گزارش آیسون و همکاران مطابقت دارد [۲۴]. این نتایج گویای آن است که در نمونه

های سنتز شده در دماهای پایین تر، فاز CdTe بخوبی تشکیل نشده است. برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری این نمونه به محاسبه‌ی اندازه بلورکها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به فاز CdTe با توجه به روابط (۲-۲)، (۳-۲) و (۴-۲) پرداخته‌ایم و همچنین محاسبه فاصله صفحات (d_{hkl}) و ثابت شبکه (a) به ترتیب با استفاده از روابط ۱-۲ و ۲-۲ محاسبه شدند که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۲-۴ ارائه شده‌اند.

جدول ۱-۴ آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب CdTe با ساختار مکعبی در نمونه‌ی T3 به ازای قله ترجیحی (۱۱۱)

نمونه	2 θ ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	D (nm)	$\delta \times 10^{-2}$ (nm^{-2})	ϵ ($\times 10^{-3}$)	d _{hkl} (Å)		ثابت شبکه (Å)	
						محاسبه شده	استاندارد	محاسبه شده	استاندارد
T3	۲۳/۸۰	۰/۲۹۴	۲۷/۵	۰/۱۳۲	۲/۸۶	۳/۷۳۴	۳/۷۶۶	۶/۴۶۷	۶/۴۸۳

شکل ۳-۴ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را در بازه ۱۰۰ تا 300 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله‌های حاصل شده نشان دهنده تشکیل فازهای CdTe و اکسیدهای تلوریم در این لایه هاست. بنا به گزارش گنجال و همکاران [۱۹] قله واقع در 119 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای اکسیژن و تلوریم و تایید بر حضور اکسید در لایه‌ها می‌باشد. از طرفی قله ی واقع در 140 cm^{-1} بیانگر مد ارتعاش اپتیکی عرضی (TO) و قله ی 163 cm^{-1} بیانگر مد ارتعاش اپتیکی طولی (LO) کادمیوم تلوراید می‌باشند.

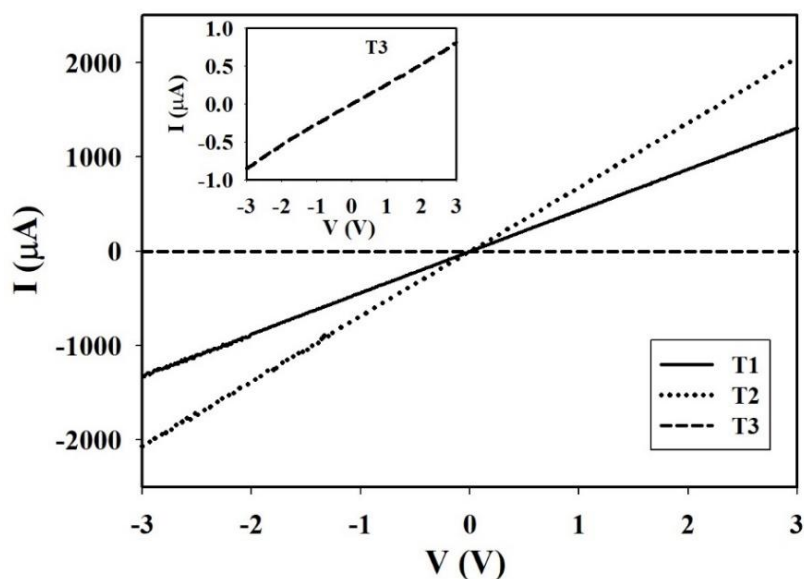


شکل ۳-۴ طیف‌های رامان نمونه‌های کادمیوم تلوراید تهیه شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

خواص الکتریکی

شکل ۴-۴ نمودار جریان - ولتاژ ($I-V$)، بخش ۲-۵، را در این نمونه‌ها در بازه ی -3 تا 3 V با

مشخصه اتصال اهمی نشان می‌دهد.



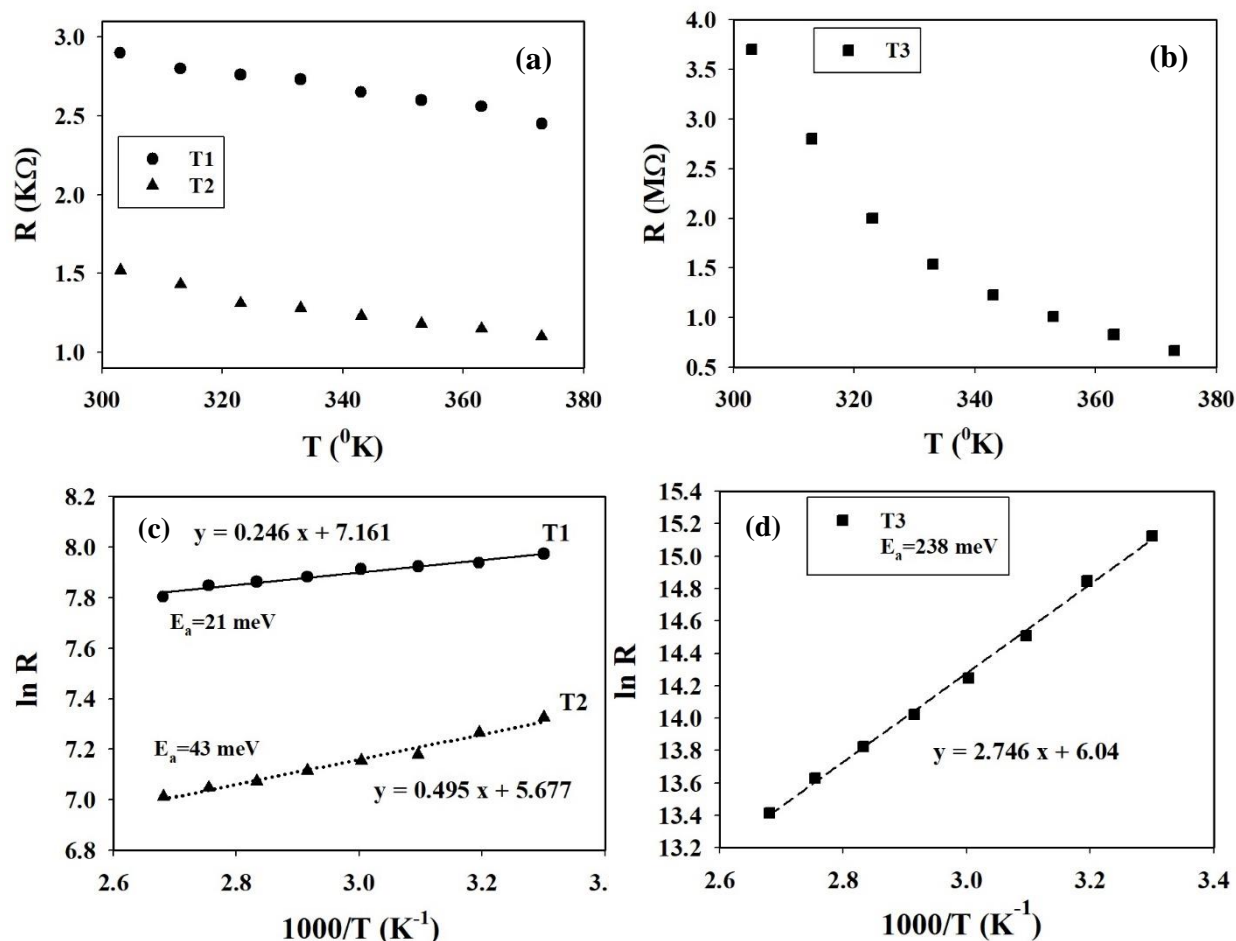
شکل ۴-۴ مشخصه جریان - ولتاژ نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت. برای وضوح بیشتر، نمودار ضمیمه

تغییرات جریان - ولتاژ را در نمونه‌ی T3 نشان می‌دهد.

چنانچه ملاحظه می شود نمونه T3 از بزرگترین مقاومت الکتریکی ($3/61 \text{ M}\Omega$) و نمونه های T1 و T2 از مقاومت الکتریکی کوچکتری به ترتیب، $3/7$ و $1/45 \text{ k}\Omega$ ، برخوردارند. بالا بودن مقاومت الکتریکی در نمونه T3 می تواند حاکی از تناسب عنصری بالا در این لایه باشد. با توجه به الگوی XRD نمونه ها، علت پایین بودن مقاومت الکتریکی در دو نمونه های T1 و T2 می تواند ناشی از وجود فلز تلوریم و اکسید تلوریم در ترکیب بندی لایه های مذکور باشد.

شکل ۴-۵ (a) و (b) تغییرات مقاومت بر حسب دما و شکل ۴-۵ (c) و (d) تغییرات لگاریتمی مقاومت

($\ln R$) بر حسب عکس دما ($\frac{1}{T}$) را نشان می دهد.



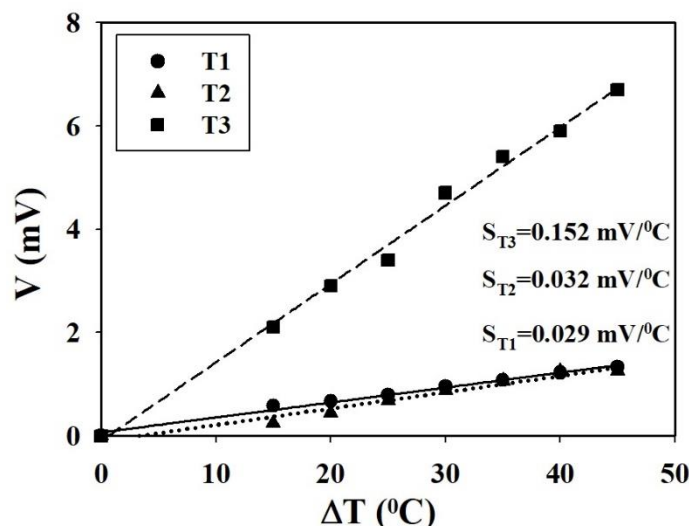
شکل ۴-۵ (a) و (b) نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما و (c) و (d) نمودار تغییرات لگاریتمی مقاومت ($\ln R$) بر حسب

عکس دمای نمونه های سنتز شده در دماهای زیرلایه ای متفاوت

با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که با افزایش دما، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها کاهش یافته‌اند [۳۹]. انرژی فعال سازی گرمایی^۱ با استفاده از معادله آرنیوس (معادله ۲-۱۱) و شیب نمودار رابطه ۲-۱۲ می‌آید. مقدار انرژی فعال سازی (E_a) بدست آمده برای نمونه‌های T1 و T2 به ترتیب برابر با ۲۱ و ۴۳ meV و برای نمونه T3 برابر با ۲۳۸ meV است.

خواص ترموالکتریکی

به منظور تحقیق در مورد نوع رسانندگی (نوع n یا p) نمونه‌های مورد نظر از خاصیت ترموالکتریکی موسوم به اثر سبک استفاده نموده‌ایم. ولتاژ اندازه‌گیری شده، حاصل از اختلاف دمایی در دو سر نمونه‌ها می‌باشد. شکل ۴-۶ نشان دهنده تغییرات ولتاژ بر حسب دمای نمونه‌های مورد نظر می‌باشد. شیب مثبت حاصل از رابطه‌ی خطی معادله ۲-۱۳ برای نمونه‌ها، بیانگر این است که هر سه نمونه مورد نظر به علت وجود تهی‌جای کادمیوم، دارای رسانندگی نوع p می‌باشند. چنانچه انتظار می‌رود تغییر ضریب سبک با مقاومت الکتریکی در این نمونه‌ها مطابقت دارد [۴۰].

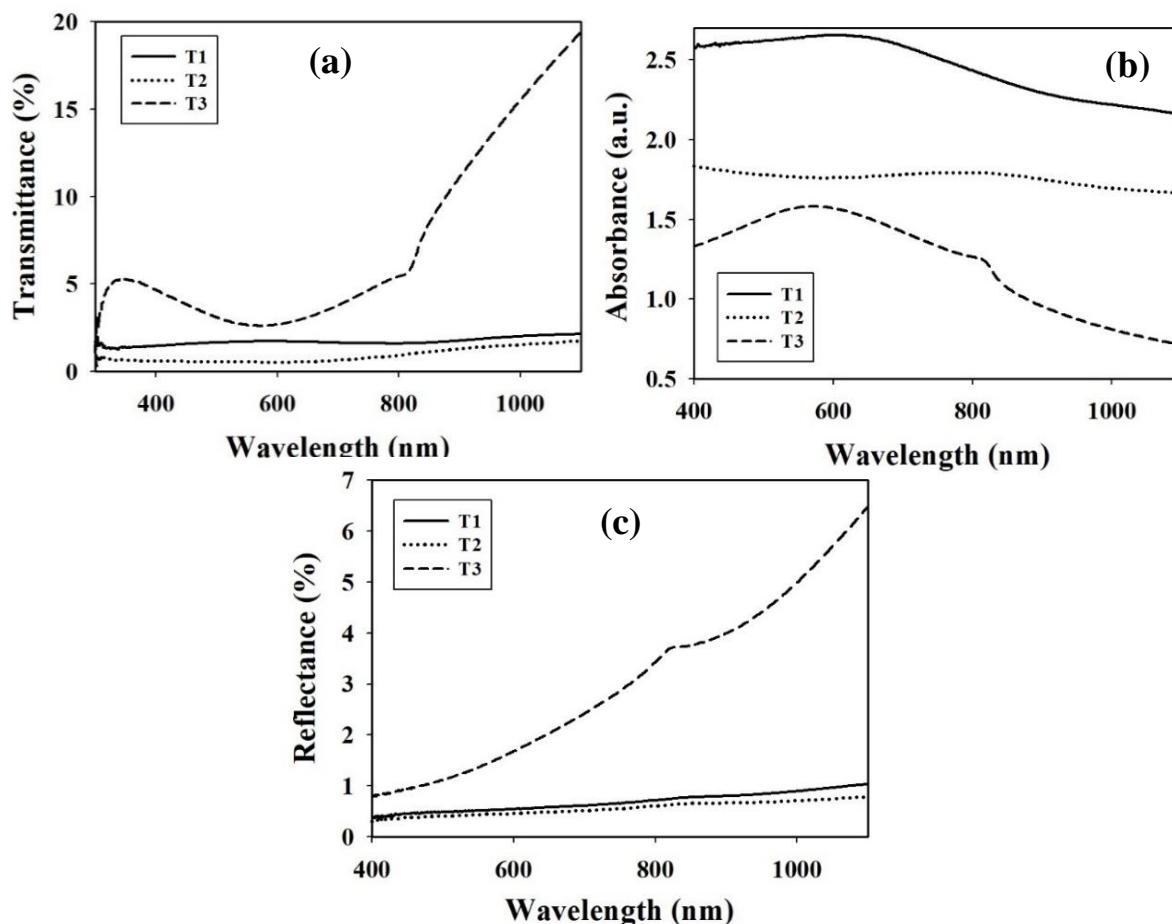


شکل ۴-۶ نمودار نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سبک نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

¹ Thermal activation energy

خواص اپتیکی

شکل ۴-۷ طیف‌های عبور و جذب اپتیکی لایه‌های نازک مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

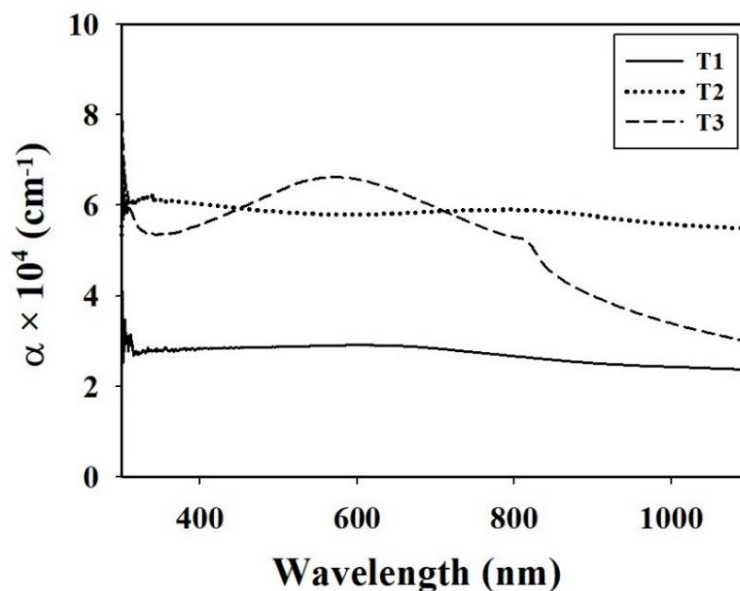


شکل ۴-۷ طیف‌های (a) عبور، (b) جذب اپتیکی و (c) بازتاب نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

این نتایج نشانگر آن است که با افزایش دمای زیرلایه، عبور اپتیکی در ناحیه فرورسرخ (طول موج‌های بالاتر از ۸۰۰ nm) افزایش و جذب لایه‌ها کاهش یافته است. این تغییرات می‌تواند ناشی از تفاوت در ضخامت، ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها باشد.

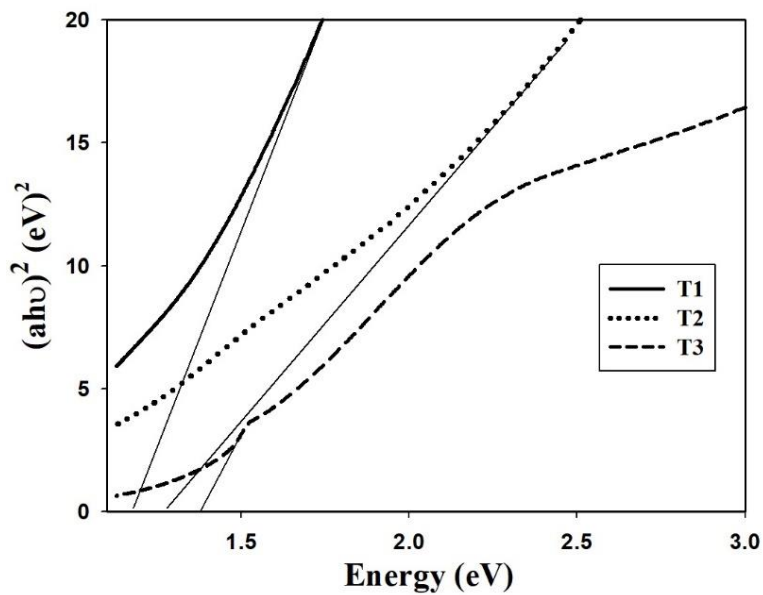
تعیین ضریب جذب و گاف نواری

شکل ۴-۸ نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج لایه‌های مورد نظر را نشان می‌دهد. این نمودار به کمک طیف جذب (شکل ۴-۷ (a)) و ضخامت (t) نمونه‌ها و با استفاده از رابطه ۲-۵ بدست آمده است. تفاوت در میزان ضریب جذب لایه‌ها می‌تواند متأثر از تفاوت در مورفولوژی سطح، میزان نواقص بلوری و وجود فازهای بلوری ثانوی باشد.



شکل ۴-۸ نمودار ضریب جذب نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

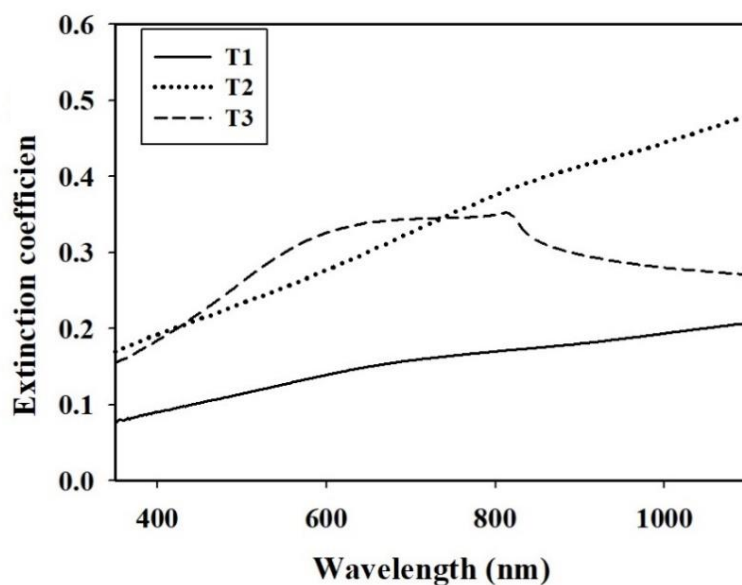
با استفاده از داده‌های مربوط به طیف جذب (a) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک (رابطه ۲-۷) با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون‌یابی داده‌ها در گستره انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد. نحوه تغییرات گاف نواری محاسبه شده در این نمونه‌ها در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با افزایش دمای زیرلایه از حدود ۱/۱ eV به ۱/۲ eV و سرانجام به ۱/۳۷ eV متأثر از نوع ترکیب مواد تشکیل دهنده لایه‌ها افزایش یافته است. مقدار به دست آمده برای نمونه T3 نزدیکترین مقدار را به گستره مقادیر گزارش شده مربوط به ترکیب کادمیوم تلوراید (۱/۴ eV) نشان می‌دهد [۹].



شکل ۹-۴: نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلابهای متفاوت

تعیین ضریب خاموشی و ضریب شکست

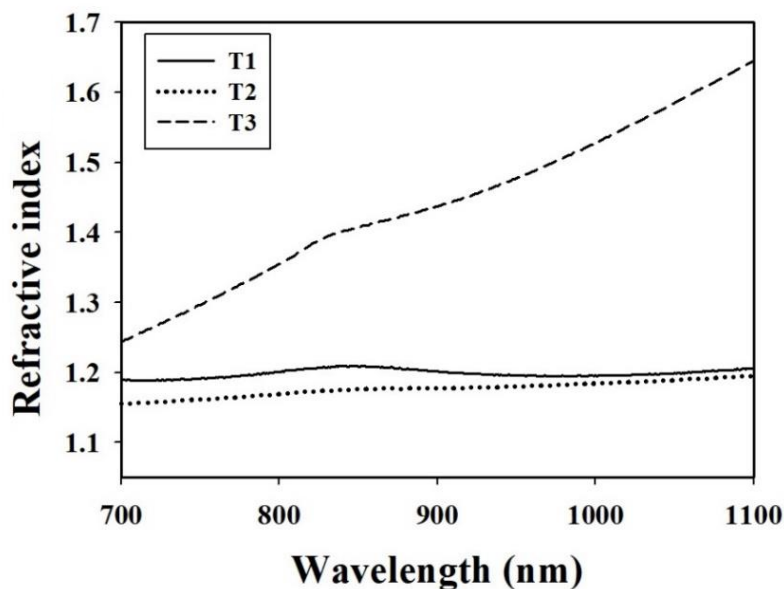
به کمک نتایج ضریب جذب و با استفاده از رابطه ۲-۸ ضریب خاموشی (K) نمونه‌ها را می‌توان محاسبه کرد. تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۴ نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلابهای متفاوت

چنانچه پیداست ضریب خاموشی رفتاری مشابه با ضریب جذب دارد. با استناد به نتایج XRD نمونه‌ها که نشان دهنده تشکیل فاز CdTe فقط در نمونه‌ی T3 است، این نمونه نیز دارای ضریب خاموشی مشابه به گزارش القمدی و همکاران با لبه جذبی در حدود ۸۰۰ nm می‌باشد [۴۲].

با توجه به نتایج ضریب خاموشی و داده‌های طیف بازتاب و به کمک رابطه ۲-۹ می‌توان ضریب شکست نمونه‌ها را محاسبه کرد. شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج لایه‌های مورد نظر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نمونه‌ی T3 دارای بیشترین ضریب شکست می‌باشد.



شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

نتیجه گیری

لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید (CdTe) در اتمسفر نیتروژن، در دماهای مختلف (۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ °C) بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده‌اند. تصاویر FESEM نشان داد که نمونه T3 دارای اندازه دانه‌هایی بزرگ‌تر از دو نمونه‌ی دیگر دارد. الگوهای XRD نشان داد که فازهای بلوری لایه‌های سنتز شده تا حد زیادی متأثر از دمای زیرلایه بوده به طوری که نمونه‌ی تهیه شده در بالاترین دما (نمونه‌ی T3) از بیشترین

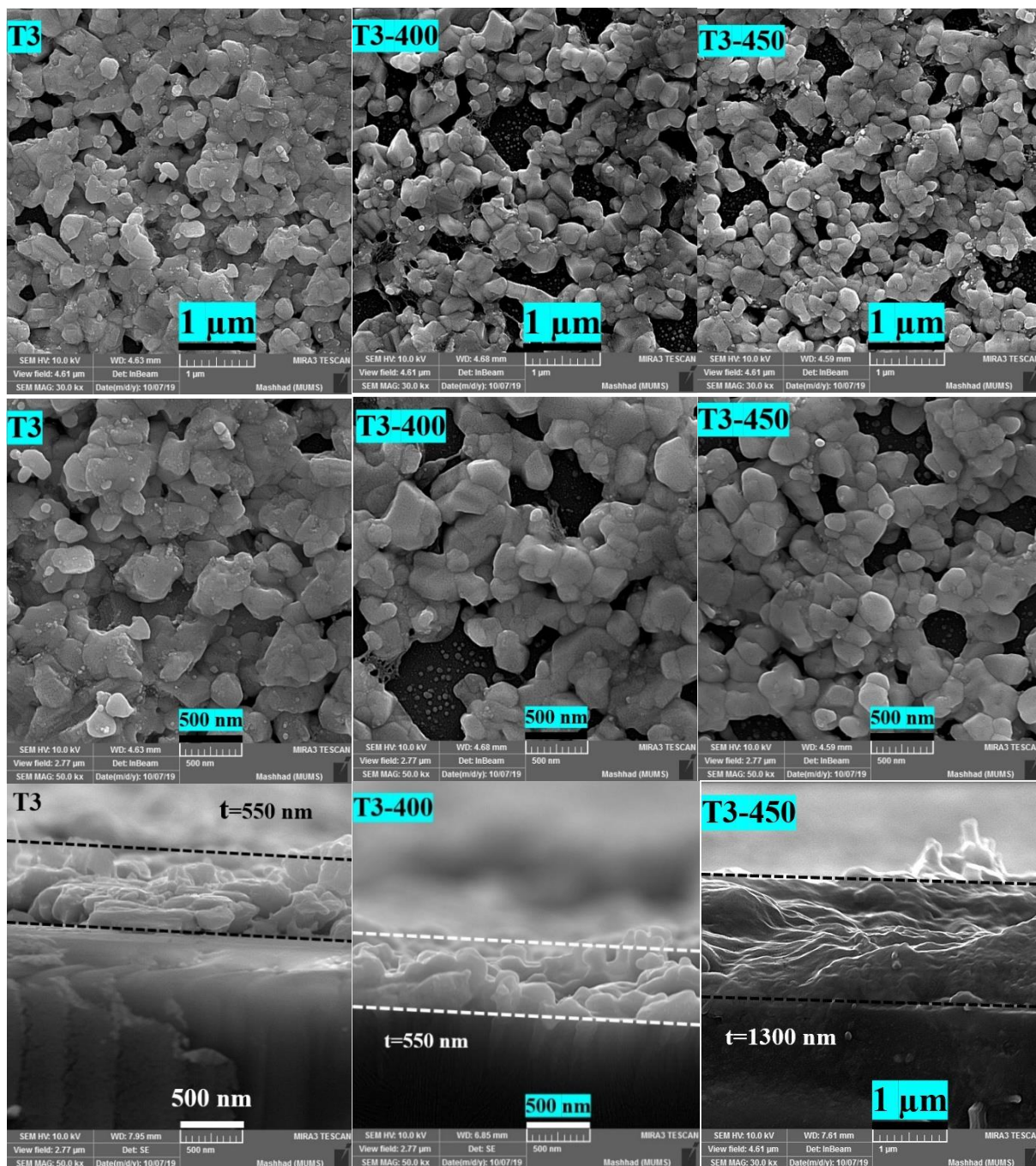
میزان ساختار مکعبی CdTe با جهتگیری ترجیحی (۱۱۱) برخوردار می باشد. تحلیل داده های خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که نمونه ی T3 از مقاومت الکتریکی و همچنین انرژی فعال سازی بالایی برخوردار است. بررسی خواص ترموالکتریکی نشان داد که هر سه نمونه دارای رسانندگی نوع p می باشند. سرانجام با توجه به تحلیل داده های طیف جذب اپتیکی معلوم شد که گاف نواری اپتیکی مستقیم نمونه ها در بازه ی ۱/۱ تا ۱/۳۷ eV بسته به نوع ترکیب فازهای بلوری مختلف و همچنین وجود نقایص بلوری در لایه تشکیل شده تغییر یافته اند.

۴-۲-۲ بررسی اثر دمای بازپخت

در این بخش به بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه ی T3 که در بخش قبل دارای خواص بهتری نسبت به دو نمونه دیگر بود، می پردازیم. نمونه T3 در دستگاه کوره CVD (شکل ۳-۴) در محیط گاز نیتروژن با شار ورودی ۲۰ sccm، به مدت ۱ ساعت و تحت دماهای ۴۰۰ °C و ۴۵۰ °C مورد بازپخت قرار گرفتند و به ترتیب با اسامی T3-400 و T3-450 نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۲ تصاویر FESEM نمونه ی T3 و نمونه های بازپخت شده را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان می دهد. نمونه های بازپخت شده در دماهای ۴۰۰ (نمونه T3-400) و ۴۵۰ °C (نمونه T3-450) اندازه میانگین دانه های بزرگتری (به ترتیب در حدود ۵۰ nm و ۴۰ nm) نسبت به نمونه ی اولیه T3 (حدود ۲۷ nm) داشته و سطح لایه ها از میزان تخلخل و ناهمواری بیشتری برخوردار شده اند.

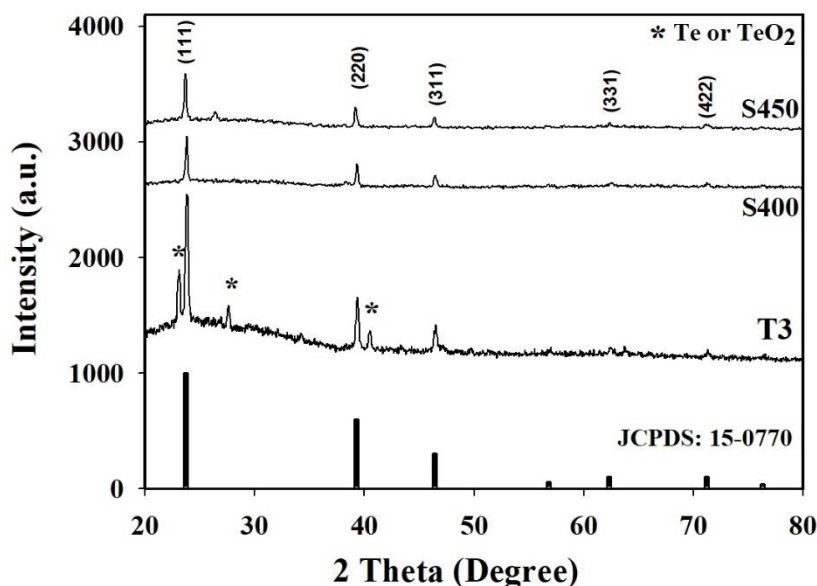


شکل ۴-۱۲ تصاویر FESEM نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازیخت در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm به صورت دید از بالا و دید

از پهلو

خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شده است. شکل ۴-۱۳ الگوی XRD را برای الگوهای نمونه‌ی استاندارد کادمیوم تلوراید (JCPDS: 15-0770) و همچنین نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این الگوها بیانگر این است که اگرچه عملیات بازپخت سبب کاهش شدت قله ترجیحی (۱۱۱) وابسته به فاز مکعبی CdTe شده است اما از طرف دیگر باعث از بین رفتن قله‌های وابسته به فلز تلوریم و اکسید تلوریم شده است. این نتایج گویای آن است که در نمونه‌های بازپخت شده، CdTe خالص‌تری تشکیل شده است.



شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه استاندارد CdTe به همراه نمونه‌ی T3 و نمونه‌های بازپخت شده

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلورکها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به فاز CdTe با توجه به روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) پرداخته‌ایم و همچنین محاسبه فاصله صفحات (d_{hkl}) و ثابت شبکه (a) به ترتیب با استفاده از روابط ۲-۲ و ۲-۳ محاسبه شدند که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۳ ارائه شده‌اند.

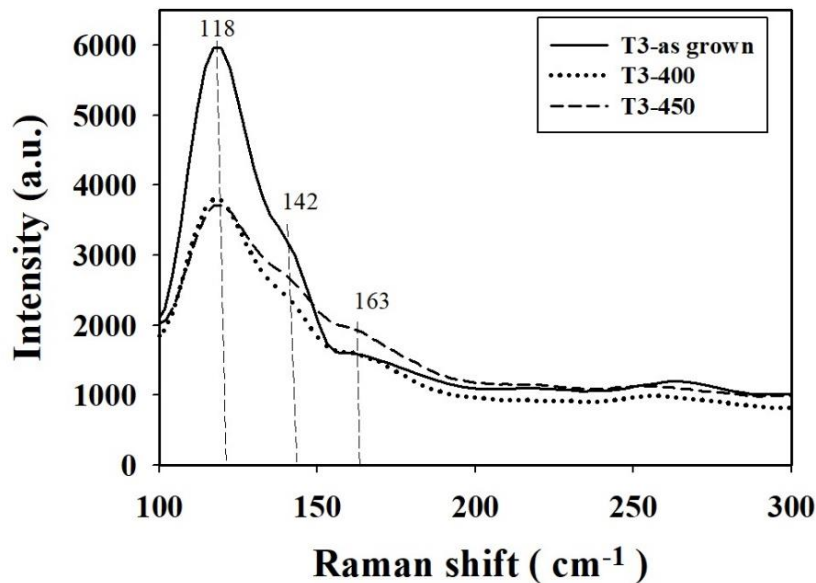
جدول ۴-۲ آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب CdTe با ساختار مکعبی در نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت به ازای قله

ترجیحی (۱۱۱)

نمونه	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	$\delta \times 10^{-2}$ (nm ⁻²)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	d_{hkl} (Å)		ثابت شبکه (Å)	
						محاسبه شده	استاندارد	محاسبه شده	استاندارد
T3	۲۳/۸۰	۰/۲۹۴	۲۷/۵	۰/۱۳۲	۲/۸۶	۳/۷۳۴	۳/۷۶۶	۶/۴۶۷	۶/۴۸۳
T3-400	۲۳/۷۸	۰/۱۴۸	۵۵/۵	۰/۰۳۲۵	۱/۲۳	۳/۷۳۷	۳/۷۶۶	۶/۴۷۲	۶/۴۸۳
T3-450	۲۳/۶۸	۰/۱۹۸	۴۱/۱	۰/۰۵۹۲	۱/۸۷	۳/۷۵۲	۳/۷۶۶	۶/۴۹۹	۶/۴۸۳

همان‌طور که در نتایج جدول پیداست، بازپخت باعث افزایش اندازه بلورک و در نتیجه کاهش تراکم در رفتگی در نمونه‌ها شده‌است.

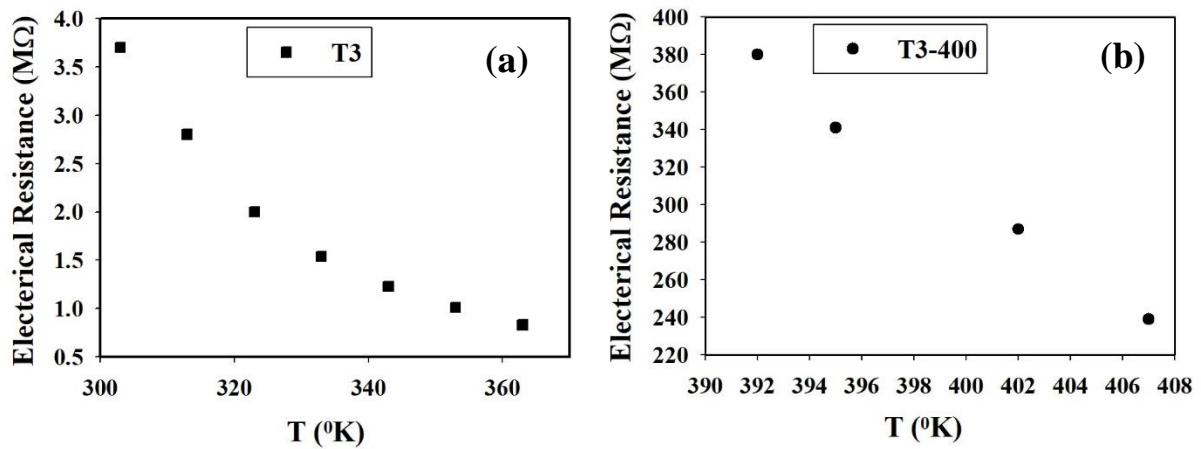
شکل ۴-۱۴ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را در بازه‌ی ۱۰۰ تا 600 cm^{-1} نشان می‌دهد. طیف بدست آمده نشان دهنده این است که بازپخت، همزمان باعث کاهش شدت قله متناظر با فلز Te و اکسید Te (واقع در موقعیت 118 cm^{-1}) و افزایش شدت قله‌های متناظر با فونون عرضی و فونون طولی CdTe (به ترتیب در موقعیت‌های 142 و 163 cm^{-1}) شده‌است. کاهش شدت قله متناظر با فلز Te و اکسید Te با توجه به الگوی XRD، می‌تواند ناشی از کاهش ترکیب اکسیدی در لایه‌ها باشد.



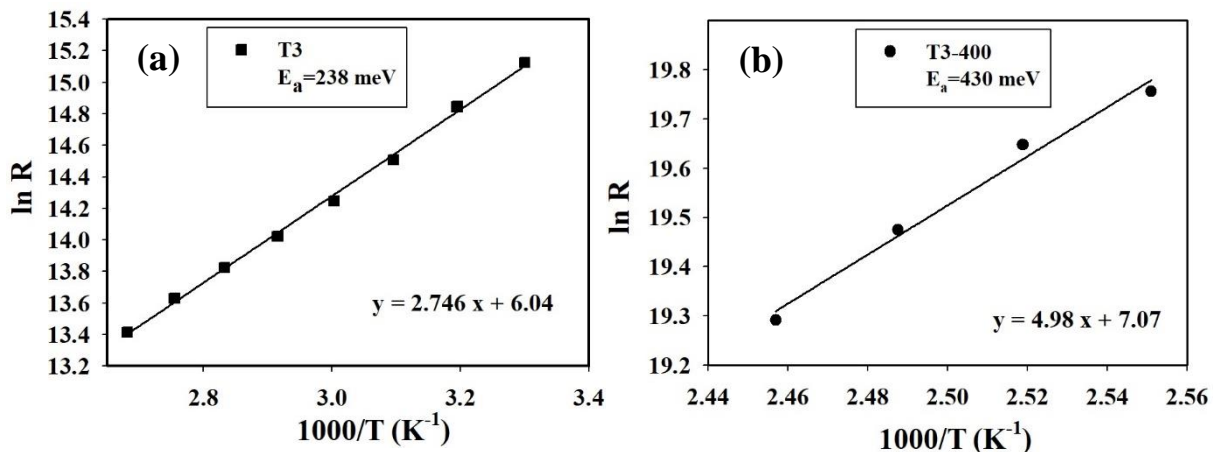
شکل ۴-۱۴ طیف‌های رامان نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازیخت

خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۵ تغییرات مقاومت برحسب دما و شکل ۴-۱۶ تغییرات لگاریتمی مقاومت ($\ln R$) بر حسب عکس دما را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که با افزایش دما مقاومت نمونه‌ها کاهش یافته است. انرژی فعال سازی گرمایی (E_a) با استفاده از معادله آرنیوس (معادله ۲-۱۱) و شیب خط که متناسب با مقدار انرژی فعال سازی (E_a) است، بدست می‌آید. مقادیر بدست آمده برای نمونه‌ی T3 برابر 238 meV و برای نمونه‌ی T3-400 برابر 430 meV می‌باشد. عدد بدست آمده برای نمونه‌ی بازیخت شده به مقادیر بدست آمده در گزارش بابکایر و همکاران [۴۱]، 460 تا 500 meV ، بیشترین نزدیکی را دارد. برای نمونه‌ی T3-450 در تمامی گستره دمایی آزمایش شده مقدار قابل اندازه گیری مشاهده نشد.



شکل ۴-۱۵ تغییرات مقاومت بر حسب دمای نمونه‌ی T3 (a) و نمونه‌ی T3-400 (b)

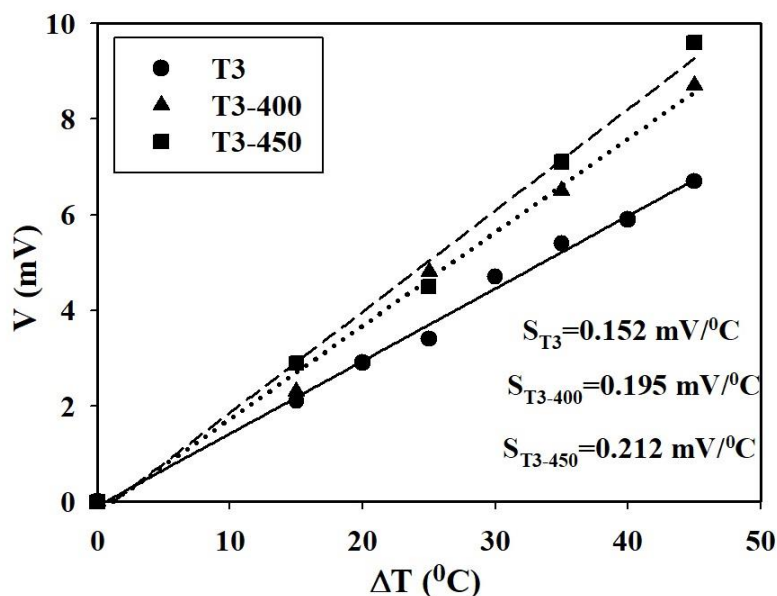


شکل ۴-۱۶ تغییرات لگاریتمی مقاومت (lnR) بر حسب عکس دما نمونه‌ی T3 (a) و نمونه‌ی T3-400 (b)

خواص ترموالکتریکی

به منظور تحقیق در مورد نوع رسانندگی (نوع n یا p) نمونه‌های مورد نظر از خاصیت ترموالکتریکی موسوم به اثر سبیک استفاده نموده‌ایم. ولتاژ اندازه‌گیری شده، حاصل از اختلاف دمایی در دو سر نمونه‌ها می‌باشد. شکل ۴-۱۷ نشان‌دهنده تغییرات ولتاژ بر حسب دمای نمونه‌های مورد نظر می‌باشد. شیب مثبت نمودارهای حاصل از رابطه‌ی خطی معادله ۲-۹ برای نمونه‌ها، بیانگر این است که هر سه نمونه، دارای رسانندگی نوع p می‌باشند. بنا به گزارش بابکایر و همکاران [۴۱] این رسانندگی به نواقص بلوری ناشی از تهی‌جای کادمیوم در شبکه بلوری کادمیوم تلوراید ماده نسبت داده می‌شود. با توجه به نظریه

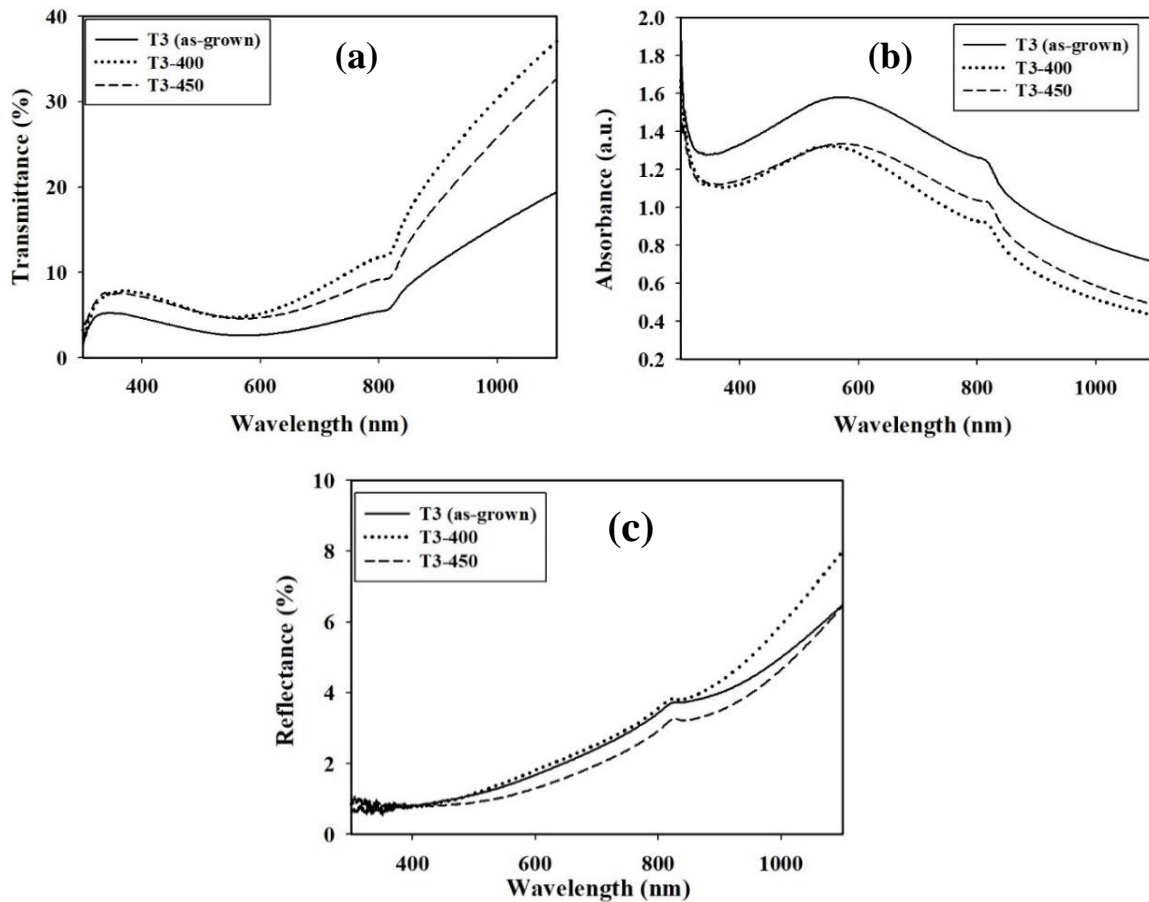
ترموالکتريکی مواد، انتظار می‌رود [۴۰] مقدار ضریب سیبک با مقاومت الکتريکی نمونه رابطه مستقیم داشته باشد که این امر در نمونه‌های مورد بررسی صادق است.



شکل ۴-۱۷ نمودار نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سیبک نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت

خواص اپتیکی

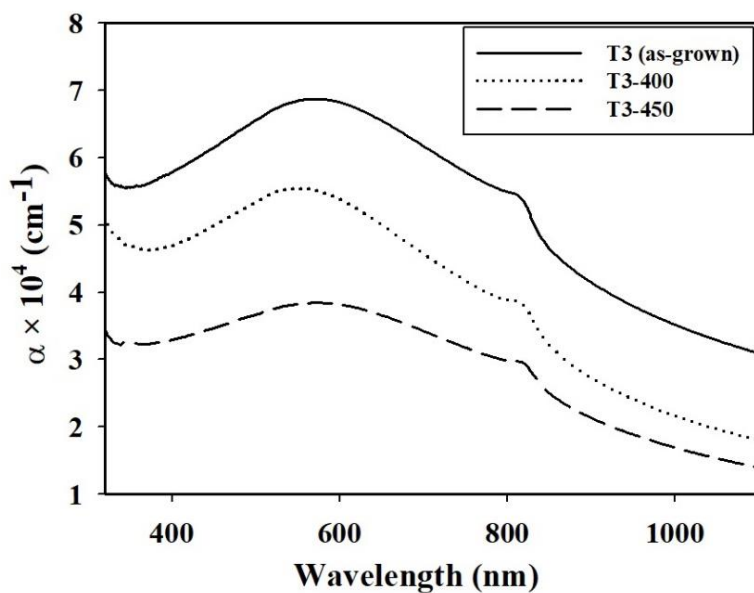
شکل ۴-۱۸ (a)، (b) و (c) به ترتیب طیف عبور، جذب اپتیکی و بازتاب نمونه‌ی T3 و نمونه‌های بازپخت شده را در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از طیف‌های عبور و جذب اپتیکی نشان دهنده این است که نمونه‌های بازپخت شده دارای لبه‌ی جذب (حدود ۸۰۰ nm) واضح و تیزتری نسبت به نمونه‌ی قبل از بازپخت می‌باشند. همچنین در این دو نمونه (بازپخت شده) با افزایش ابعاد بلورک‌ها به دلیل کاهش پراکندگی فوتون‌های نوری از مرز بلورک‌های وابسته به دررفتگی‌ها به هنگام عبور، میزان عبور افزایش و جذب کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۸ طیف‌های عبور، (a) جذب اپتیکی و (b) بازتاب نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت

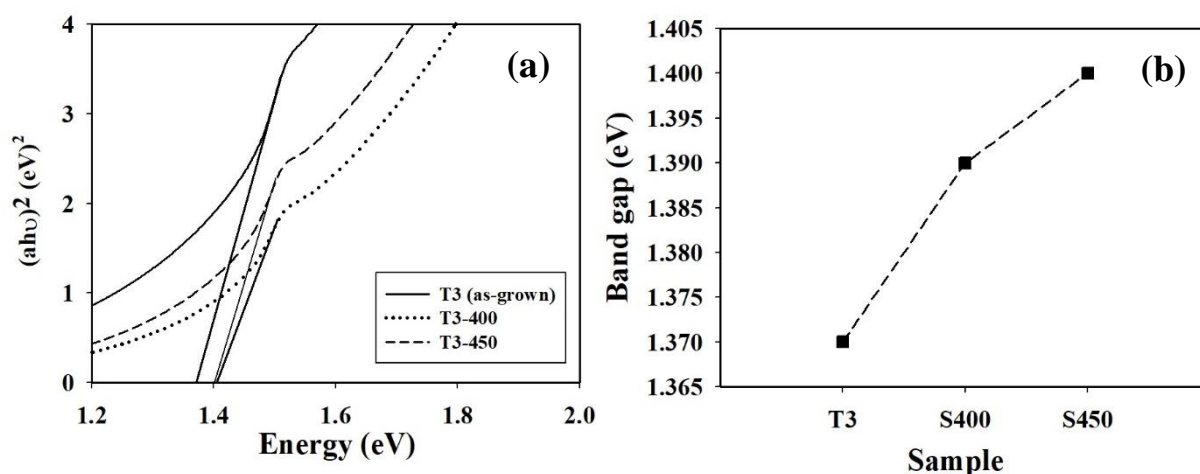
تعیین ضریب جذب و گاف نواری

شکل ۴-۱۹ نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج لایه‌های مورد نظر را نشان می‌دهد. این نمودار به کمک طیف جذب (شکل ۴-۱۸ (b)) و ضخامت (t) نمونه‌ها (حدود ۵۵۰ nm) و با استفاده از رابطه ۲-۵ بدست آمده است. همانطور که در پیداست، با انجام عملیات بازپخت میزان جذب نوری لایه‌ها در طول موج‌های بلندتر از ۸۰۰ nm در مقایسه با نمونه اولیه تقلیل یافته‌اند که می‌تواند با توجه به بهبود ساختار بلوری لایه‌ها امری قابل انتظار باشد.



شکل ۴-۱۹ نمودار وابستگی طول موجی ضریب جذب نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت

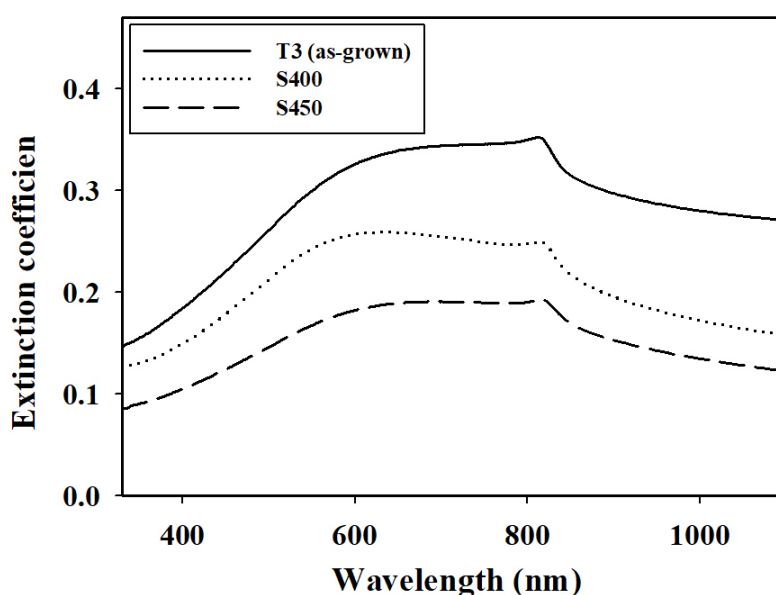
با استفاده از داده‌های مربوط به طیف جذب (a) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک (رابطه ۲-۷) محاسبه کرد. شکل ۴-۲۰ نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به خواص ساختاری در این نمونه‌ها تفاوت ناچیز در گاف نواری نمونه‌ها می‌تواند متاثر از میزان نواقص بلوری نمونه‌ها در شرایط قبل و بعد از بازپخت باشد.



شکل ۴-۲۰ (a) نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ و (b) نمودار تغییرات گاف نواری نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت

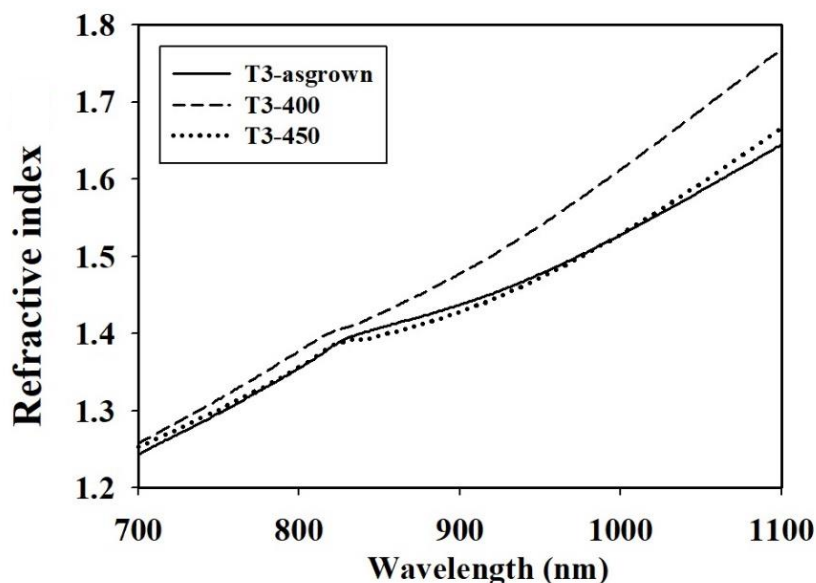
تعیین ضریب خاموشی و ضریب شکست

ضریب خاموشی (K) اطلاعاتی در مورد جذب نور در محیط مادی به دلیل پراکندگی فوتون‌ها را فراهم می‌کند. به کمک نتایج ضریب جذب و با استفاده از رابطه ۲-۸ ضریب خاموشی (K) نمونه‌ها را می‌توان محاسبه کرد. تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. چنانچه پیداست با افزایش دمای بازپخت، میزان ضریب خاموشی نمونه‌ها در تمامی گستره طول موجی مورد بررسی کاهش یافته است. این امر می‌تواند متاثر از تفاوت در تناسب عنصری لایه‌ها، حضور فازهای ثانویه، میزان نواقص بلوری و همچنین تراکم حامل‌های آزاد در لایه‌های سنتز شده باشد.



شکل ۴-۲۱ تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت.

با توجه به نتایج ضریب خاموشی و داده‌های مربوط به طیف بازتاب و به کمک رابطه‌ی ۲-۹، می‌توان ضریب شکست نمونه‌ها را محاسبه کرد. شکل ۴-۲۲ وابستگی طول موجی ضریب شکست نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. این تغییرات می‌تواند متاثر از عواملی نظیر حضور فازهای بلوری ثانوی و همچنین عیوب شبکه‌ای در نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۲۲ نمودار وابستگی طول موجی ضریب شکست نمونه‌ی T3 قبل و بعد از بازپخت

نتیجه گیری

نمونه‌ی T3 در دو دمای ۴۰۰ و ۴۵۰ °C به مدت ۱ ساعت در کوره CVD و در محیط گاز نیتروژن با شار ورودی ۲۰ sccm مورد بازپخت قرار گرفت. با توجه به تصاویر مورفولوژی سطح، بازپخت باعث افزایش اندازه دانه و همچنین باعث ایجاد تخلخل در نمونه‌ها شد. الگوی XRD نشان داد که بازپخت باعث از بین رفتن قله‌های وابسته به فلز تلوریم و اکسید تلوریم شده است. بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها نشان داد که با انجام عملیات بازپخت انرژی فعال سازی گرمایی افزایش یافته است. تحلیل و بررسی خواص ترموالکتریکی نشان داد که هر سه نمونه (قبل و بعد از بازپخت) دارای رسانندگی نوع p می‌باشند. سرانجام با توجه به تحلیل خواص اپتیکی دریافتیم که بازپخت باعث افزایش عبور، کاهش جذب و همچنین باعث افزایش گاف نواری نمونه‌ها در حدود ۱/۴ eV شده است.

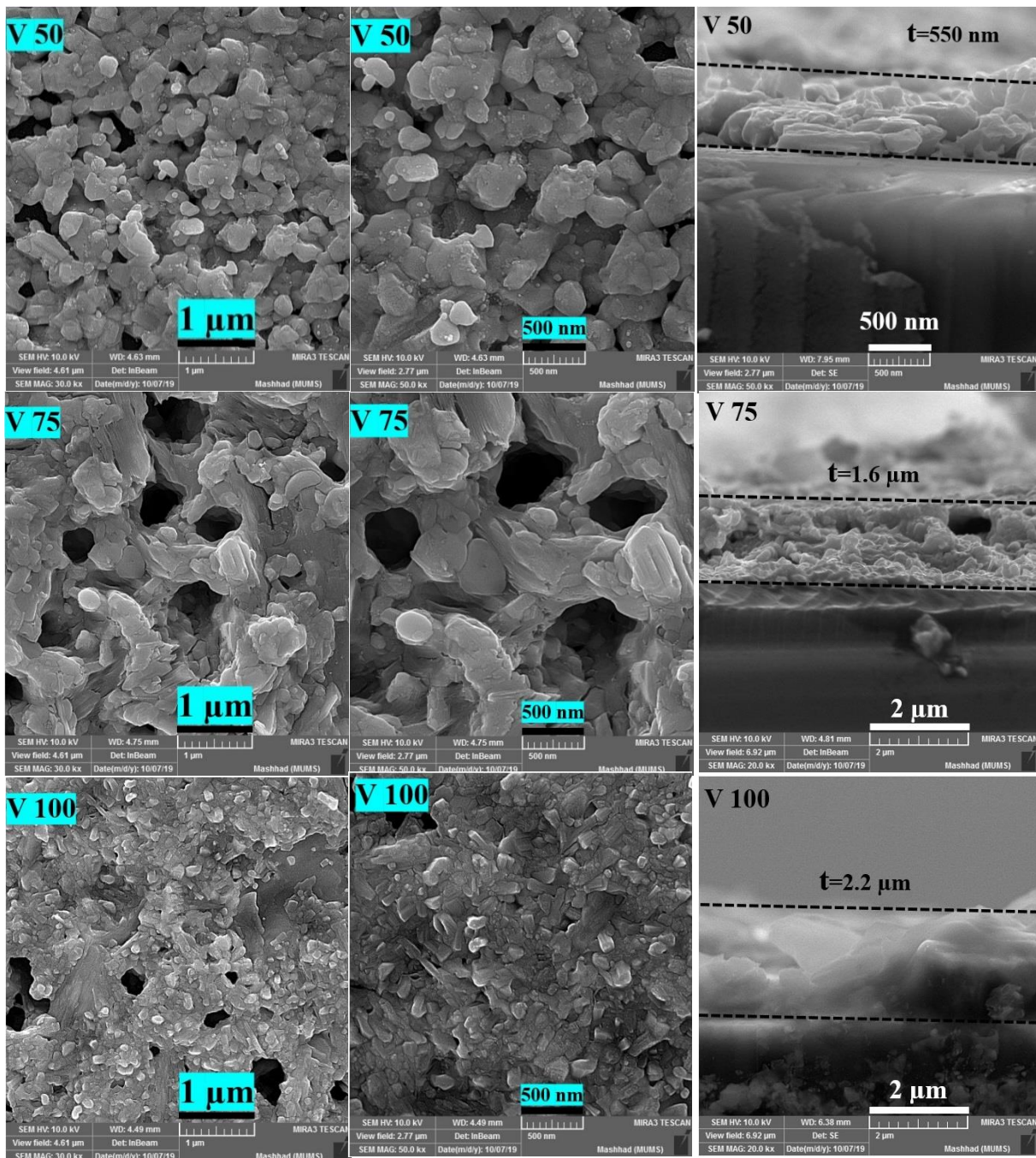
۳-۴ بررسی اثر حجم محلول

از دیگر پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش، بررسی اثر حجم محلول اولیه بر خواص فیزیکی لایه-های نازک نانوساختار CdTe می‌باشد که در این بخش به آن پرداخته‌ایم. به این منظور نمونه‌ها در حجم‌های مختلف ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml (به ترتیب با اسامی V50، V75 و V100) لایه نشانی شده‌اند. پارامترهای لایه نشانی مطابق با جدول ۲-۳ می‌باشد.

در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، خواص ترموالکتریکی، خواص الکتریکی و اپتیکی می‌پردازیم.

مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۳ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر می‌توان دریافت که هر سه نمونه دارای ساختاری متخلخل هستند به طوری که در نمونه‌ی V50 اندازه دانه‌ها در حدود ۵۰ nm بوده و دانه‌ها رو به افزایش گذارده به طوری که در نمونه‌ی V75 ابعاد دانه‌ها بیشترین مقدار (در حدود ۱۰۰ nm) و در نمونه V100 ابعاد قدری کوچک (در حدود ۸۰ nm) شده‌اند. با توجه به تصاویر مقطع عرضی می‌توان دریافت که ضخامت نمونه‌ها روندی افزایشی (به ترتیب حدود ۰/۵۵، ۱/۶ و ۲/۲ μm) دارد که ناشی از افزایش حجم محلول اولیه می‌باشد.

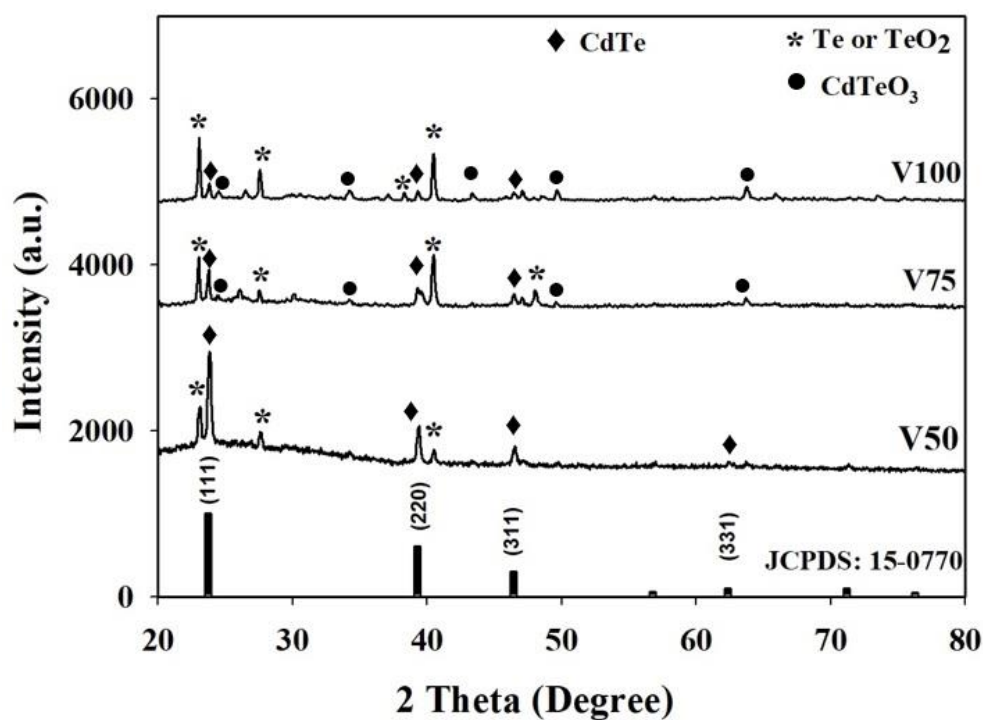


شکل ۴-۲۳ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر به صورت عرضی و دید از بالا در

مقیاس‌های مختلف

خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شده است. شکل ۲-۲۴ الگوهای XRD را برای نمونه‌ی استاندارد کادمیوم تلوراید (JCPDS: 15-0770) و همچنین نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۲۴-۴ طیف XRD نمونه‌ی استاندارد CdTe به همراه نمونه‌ها در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

قله‌های واقع در زوایای $23/8^\circ$ ، 39° و $46/4^\circ$ ، به ترتیب متناظر با صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱)، بیانگر این است که هر سه نمونه، با توجه به الگوی استاندارد کادمیوم تلوراید به صورت بس‌بلوری CdTe ساختار مکعبی، مشخص شده با علامت (♦)، رشد پیدا کرده است. در طیف‌های هر سه نمونه قله‌های متناظر با فلز Te و TeO_2 با علامت (*) و در نمونه‌ی V100 قله‌های متناظر با $CdTeO_3$ با علامت (●) مشخص شده‌اند که با الگوهای استاندارد Te (JCPDS 04-0554)، TeO_2 (JCPDS 52-1005)، $CdTeO_3$ (JCPDS)

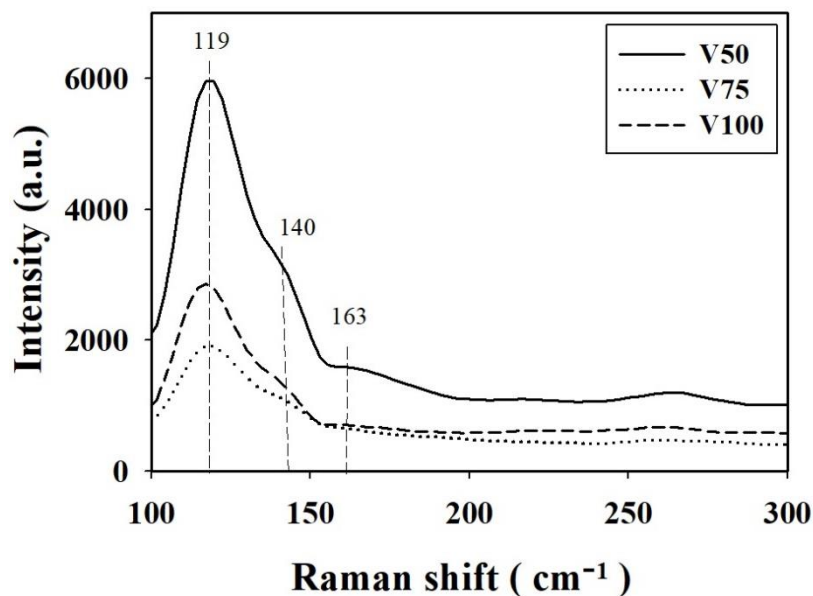
77-1906) و همچنین گزارش آیسون و همکاران مطابقت دارد. این نتایج گویای آن است که در نمونه‌ی V50 نسبت به دو نمونه‌ی V75 و V100 فاز مکعبی CdTe نسبت به دیگر ترکیبات ارجحیت دارد و نمونه دارای خلوص فازی بیشتری می‌باشد. برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به فاز CdTe با توجه به روابط (۲-۲)، (۳-۲) و (۲-۴) پرداخته‌ایم که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۵ ارائه شده‌اند. مقادیر ثابت شبکه نیز به کمک رابطه‌ی (۲-۲) محاسبه شده است که با مقادیر دیگر گزارشات [۲۵] قابل مقایسه می‌باشد.

جدول ۴-۳ آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب CdTe با ساختار مکعبی در نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های محلول ۵۰، ۷۵

و ۱۰۰ میلی لیتر به ازای قله ترجیحی (۱۱۱)

نمونه	2θ ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	D (nm)	$\delta \times 10^{-2}$ (nm^{-2})	ϵ ($\times 10^{-3}$)	d_{hkl} (\AA)		ثابت شبکه (\AA)	
						محاسبه شده	استاندارد	محاسبه شده	استاندارد
V50	۲۳/۸۰	۰/۲۹۴	۲۷/۵	۰/۱۳۲	۲/۸۶	۳/۷۳۴	۳/۷۶۶	۶/۴۶۷	۶/۴۸۳
V75	۲۳/۷۴	۰/۱۸۸	۴۳/۱	۰/۰۵۴	۱/۸۳	۳/۷۴۳	۳/۷۶۶	۶/۴۸۳	۶/۴۸۳
V100	۲۳/۸۳	۰/۲۰	۴۰/۵	۰/۰۶۱	۲/۰۱	۳/۷۲۹	۳/۷۶۶	۶/۴۵۹	۶/۴۸۳

شکل ۴-۲۵ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را در بازه‌ی ۱۰۰ تا 300 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله‌های حاصل شده نشان دهنده تشکیل فازهای CdTe و اکسیدهای تلوریم در این لایه هاست. بنا به گزارش گنجال و همکاران [۱۹] قله واقع در 119 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای اکسیژن و تلوریم و تایید بر حضور اکسید در لایه‌ها می‌باشد. از طرفی قله‌ی واقع در 140 cm^{-1} بیانگر مد ارتعاش اپتیکی عرضی (TO) و قله‌ی 163 cm^{-1} بیانگر مد ارتعاش اپتیکی طولی (LO) کادمیوم تلوراید می‌باشند. به طوری که شدت این قله‌ها در نمونه‌ی V50 از شدت بیشتری برخوردار می‌باشد. این الگو با نتایج به الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها سازگار است.

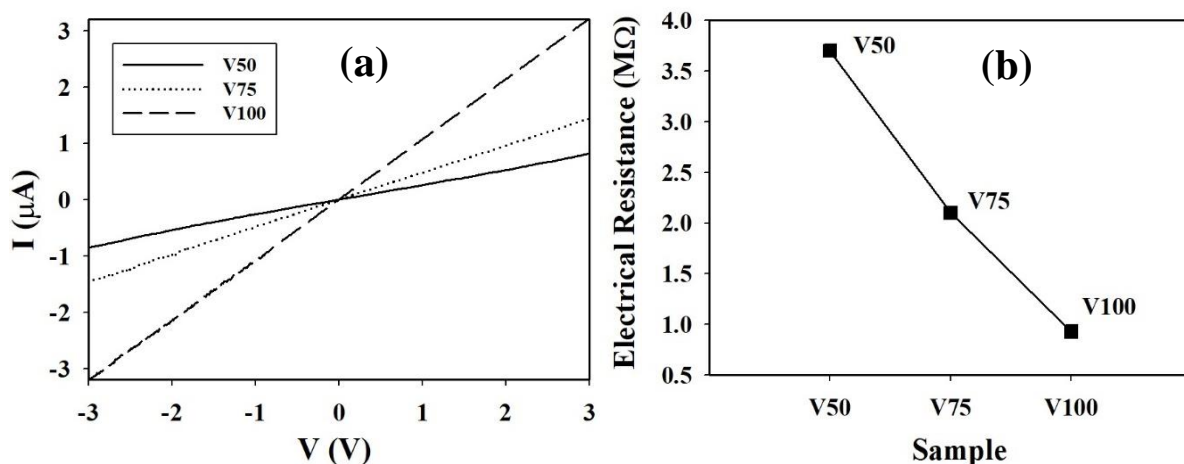


شکل ۴-۲۵ طیف‌های رامان نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

خواص الکتریکی

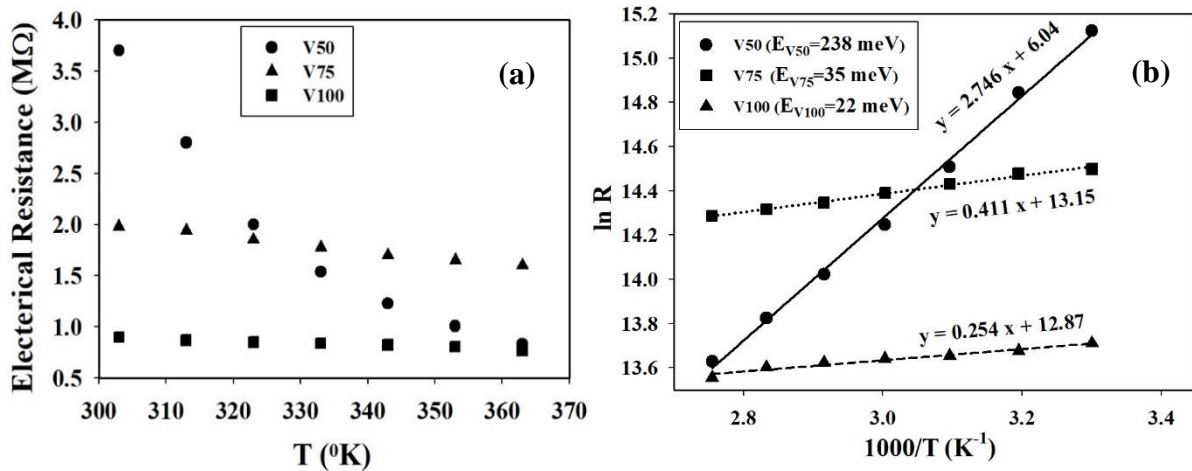
شکل ۴-۲۶ (a) نمودار جریان - ولتاژ (I-V) نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف را در بازه‌ی ۳- تا 3 V با مشخصه اتصال اهمی نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود هر سه نمونه دارای رفتاری اهمی می‌باشند. با توجه به این نتایج نمونه V50 از بزرگترین مقاومت الکتریکی ($3/61 \text{ M}\Omega$) و نمونه‌های V75 و

V100 از مقاومت الکتریکی کوچکتری به ترتیب، ۲/۱ و ۰/۹۳ MΩ، برخوردارند. روند کاهشی مقاومت الکتریکی (شکل ۴-۲۶ (b)) در نمونه‌ها می‌تواند حاکی از تفاوت در تناسب عنصری و همچنین وجود فازهای بلوری ثانوی در لایه‌ها باشد.



شکل ۴-۲۶ (a) نمودار جریان-ولتاژ (I-V) و (b) نمودار تغییرات مقاومت بر حسب حجم محلول نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

اشکال ۴-۲۷ (a) و (b) به ترتیب نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما (R-T) و نمودار تغییرات لگاریتمی مقاومت (lnR) بر حسب عکس دما برای نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف را نشان می‌دهند. با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که با افزایش دما، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها کاهش یافته که در مواد نیمرسانا امری قابل انتظار است. انرژی فعال سازی گرمایی (E_a) با استفاده از معادله آرنیوس (معادله ۲-۱۱) و شیب خط که متناظر با مقدار انرژی فعال سازی (E_a) است، بدست می‌آید. مقادیر بدست آمده برای نمونه‌ی V50 برابر ۲۳۸ meV، نمونه‌ی V75 برابر ۳۵ meV و نمونه‌ی V100 برابر ۲۲ meV می‌باشد.

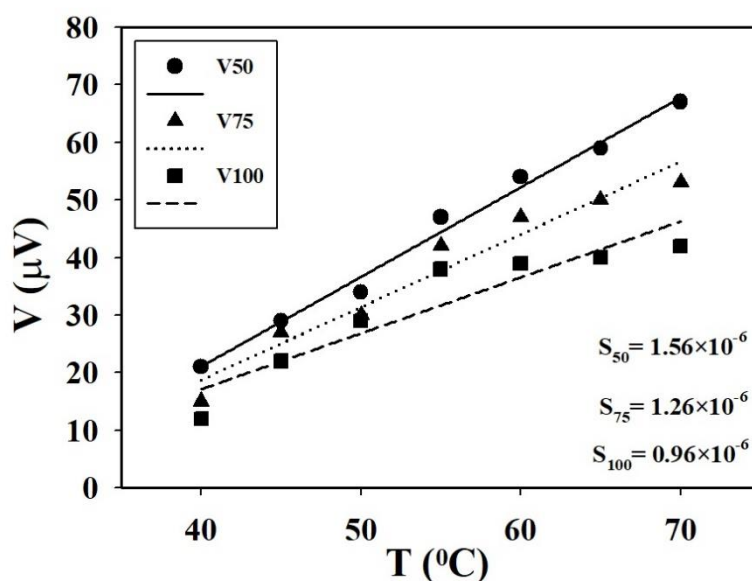


شکل ۲۷-۴ (a) تغییرات مقاومت بر حسب دما و (b) تغییرات لگاریتمی مقاومت ($\ln R$) بر حسب عکس دما نمونه‌های سنتز

شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

خواص ترموالکتریکی

به منظور بررسی نوع رسانندگی الکتریکی (نوع n یا p) نمونه‌های مورد نظر از خاصیت ترموالکتریکی موسوم به اثر سبیک (بخش ۲-۶) استفاده نموده‌ایم. ولتاژ اندازه‌گیری شده، حاصل از اختلاف دمایی در دو سر نمونه‌ها می‌باشد. شکل ۲۸-۴ نشان‌دهنده تغییرات ولتاژ بر حسب دمای نمونه‌های مورد نظر می‌باشد.

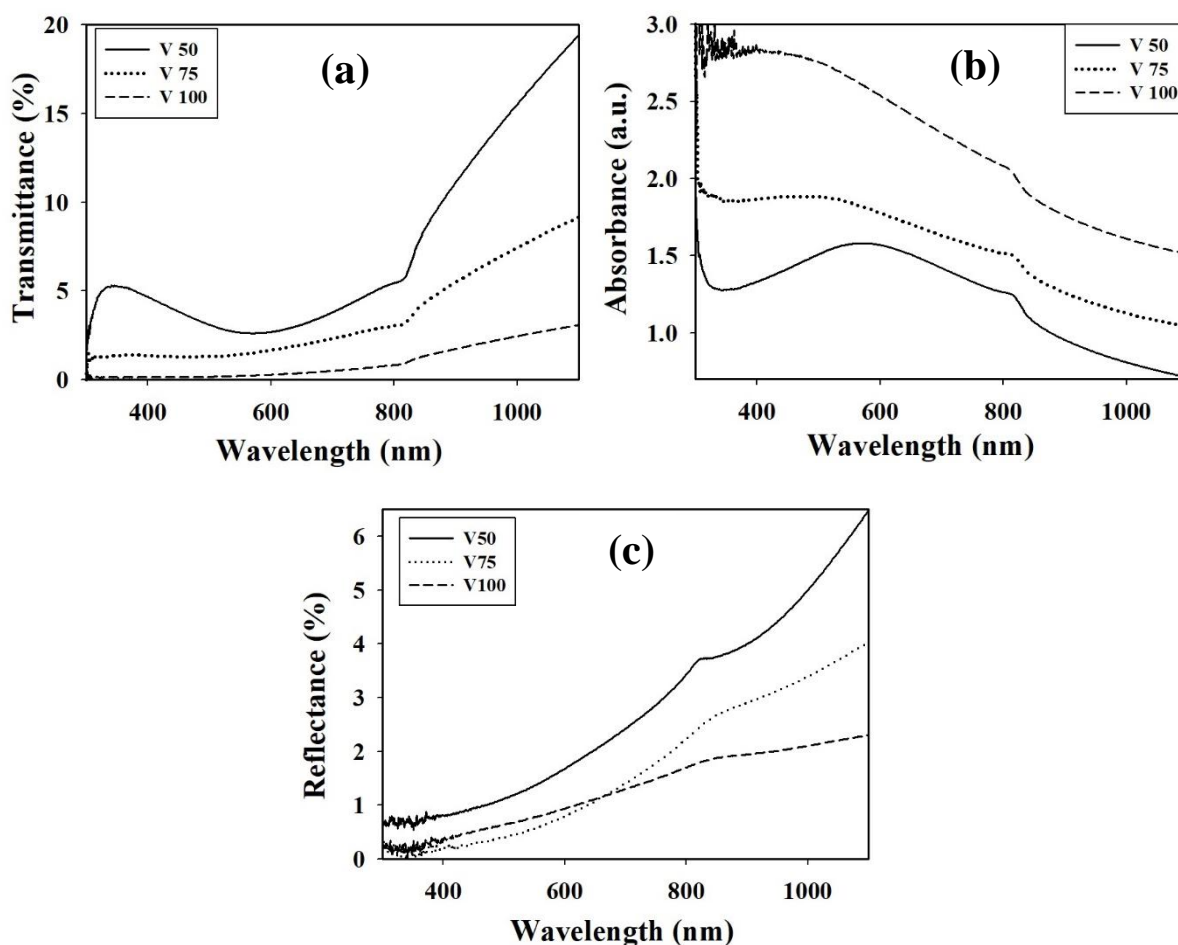


شکل ۲۸-۴ نمودار نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سبیک نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

شیب مثبت نمودارهای حاصل از رابطه‌ی خطی معادله ۲-۹ برای نمونه‌ها، بیانگر این است که هر سه نمونه‌ی سنتز شده در حجم‌های مختلف، دارای رسانندگی نوع p می‌باشند. بنا به گزارش بابکایر و همکاران [۴۱] این رسانندگی به نواقص بلوری ناشی از تهی‌جا‌های کادمیوم در شبکه بلوری کادمیوم تلوراید ماده نسبت داده می‌شود. با توجه به نظریه ترموالکتریکی مواد، انتظار می‌رود مقدار ضریب سیبک با مقاومت الکتریکی نمونه رابطه مستقیم داشته باشد که این امر در نمونه‌ها مورد بررسی صادق است.

خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۹ طیف‌های عبور، جذب اپتیکی و بازتاب نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

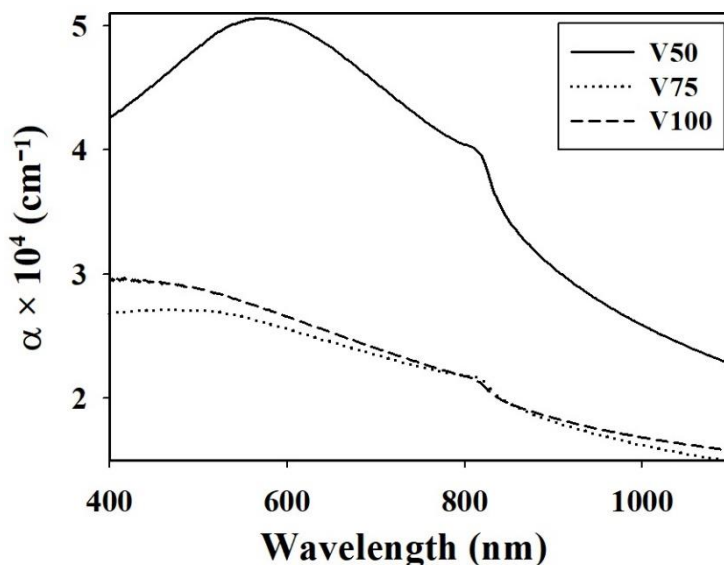


شکل ۴-۲۹ طیف‌های (a) عبور، (b) جذب اپتیکی و (c) بازتاب نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

نتایج بدست آمده بیانگر آن است که تغییرات عبور و جذب نمونه‌ها عمدتاً تحت تاثیر ضخامت می‌باشد، به طوری که نمونه‌ی V50 با کمترین ضخامت (۵۵۰ nm) دارای بیشترین عبور و کمترین جذب و نمونه‌ی V100 با بیشترین ضخامت (۲/۲ μm) دارای کمترین عبور و بیشترین جذب می‌باشند. همچنین چنانچه از طیف بازتاب نمونه‌ها پیداست با افزایش حجم محلول بازتاب لایه‌ها در گستره طول موجی مورد بررسی بسیار پایین (کمتر از ۱۰ درصد) بوده که می‌تواند ناشی از تخلخل سطح نمونه‌ها که در تصاویر ۴-۲۳ نمایان است، باشد.

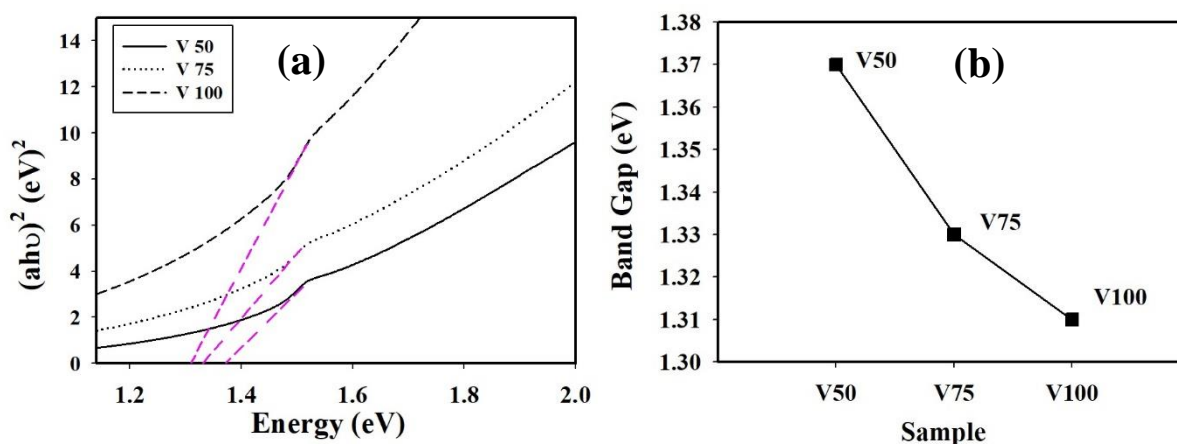
تعیین ضریب جذب و گاف نواری

شکل ۴-۳۰ نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج لایه‌های مورد نظر را نشان می‌دهد. این نمودار به کمک طیف جذب (شکل ۴-۲۹ (b)) و ضخامت نمونه‌ها و با استفاده از رابطه ۲-۵ بدست آمده است. این نتایج بیانگر این است که، با توجه به جدول ۳-۴، نمونه V50 با بیشترین تراکم دررفتگی‌های بلوری از بیشترین ضریب جذب و دیگر نمونه‌ها با تراکم دررفتگی کوچکتر از جذب کمتری برخوردارند.



شکل ۴-۳۰ نمودار وابستگی طول موجی ضریب جذب نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

با استفاده از داده‌های مربوط به ضریب جذب (α) می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه‌ها را بر اساس رابطه‌ی تاک (رابطه ۲-۷) محاسبه کرد. شکل ۴-۳۱ (a) نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف و نحوه تغییرات گاف نواری محاسبه شده بر حسب حجم محلول نیز در شکل ۴-۳۱ (b) نشان داده شده است. با توجه به خواص ساختاری، تفاوت در گاف نواری نمونه‌ها می‌تواند با توجه به افزایش شدت قله‌ی متناظر با فلز Te و TeO_2 در دو نمونه‌ی V50 و V100 و متاثر وجود فازهای ثانویه و نواقص بلوری و همچنین نوع ترکیب بندی نمونه‌ها باشد.



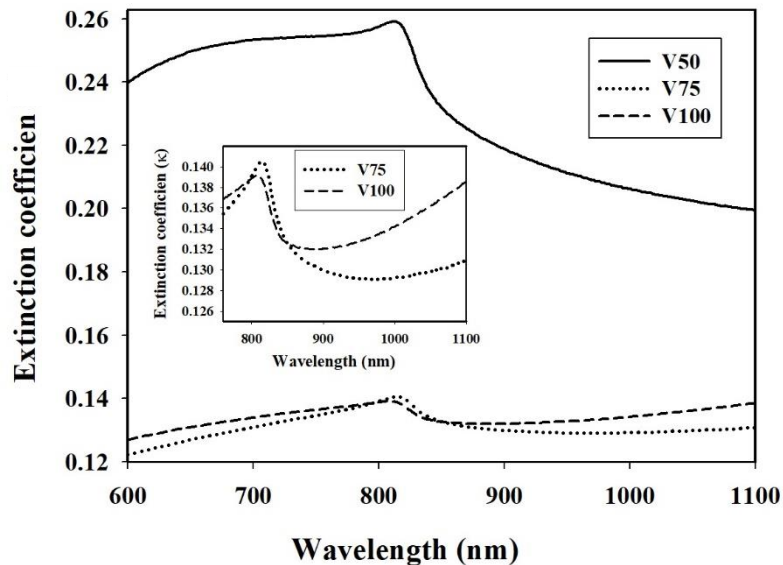
شکل ۴-۳۱ (a) نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) و (b) نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب حجم محلول

نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

تعیین ضریب خاموشی و ضریب شکست

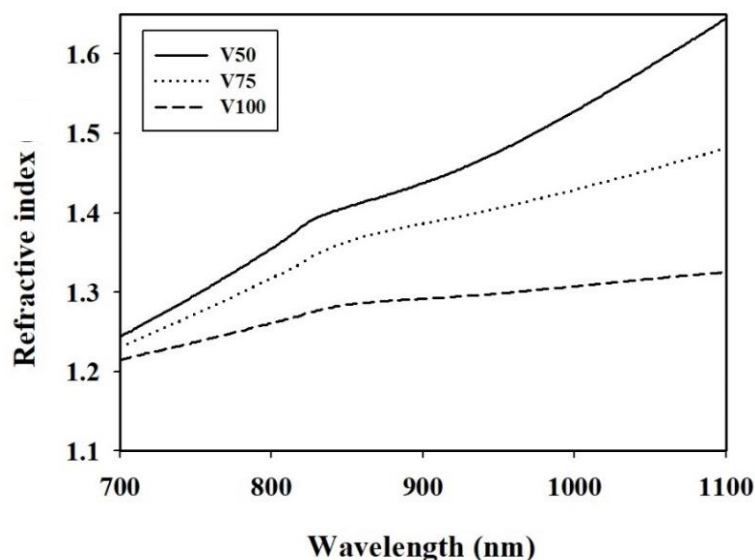
ضریب خاموشی (K) اطلاعاتی در مورد جذب نور در محیط مادی به دلیل پراکندگی فوتون‌ها را فراهم می‌کند. به کمک نتایج ضریب جذب و با استفاده از رابطه ۲-۸، ضریب خاموشی (K) نمونه‌ها را می‌توان محاسبه کرد. تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. چنانچه پیداست با افزایش حجم محلول از ۵۰ ml به ۷۵ ml میزان ضریب خاموشی در تمامی گستره طول موجی کاهش چشم گیری داشته است. این امر می‌تواند متاثر از تفاوت در تناسب عنصری لایه‌ها، حضور فازهای

ثانوی، میزان نواقص بلوری و همچنین تراکم حامل‌های آزاد در لایه‌های سنتز شده باشد. با توجه به نزدیکی طیف‌های مربوط به ضرایب خاموشی نمونه‌های V75 و V100، نمودار ضمیمه در این شکل جزئیات طیف-های مربوطه را در نزدیکی لبه‌ی جذب نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۲ نمودار وابستگی طول موجی ضریب خاموشی نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

با توجه به نتایج ضریب خاموشی و داده‌های مربوط به طیف بازتاب و به کمک رابطه‌ی ۲-۹، می‌توان ضریب شکست نمونه‌ها را محاسبه کرد. شکل ۴-۳۳ وابستگی طول موجی ضریب شکست نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر این است که با افزایش حجم محلول ضریب شکست لایه‌ها رو به کاهش گذارده‌اند. علت این امر می‌تواند متأثر از عواملی همچون چگالی لایه‌ها، میزان حضور فازهای ثانوی و میزان عیوب شبکه‌ای باشد. لازم به ذکر است که مقدار ضریب شکست این ماده در طول موج $10 \mu\text{m}$ برابر $2/84$ گزارش شده است [۳۶].



شکل ۴-۳۳ وابستگی طول موجی ضریب شکست نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی لیتر

نتیجه گیری

لایه‌های نازک کادمیوم تلوراید بر روی زیرلایه شیشه در حجم‌های مختلف (۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml) لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان داد که افزایش حجم محلول باعث افزایش اندازه دانه و افزایش ضخامت نمونه‌ها شده است. الگوهای XRD نشان دهنده آن است که نمونه‌ی V50 دارای خلوص فازی بیشتری بوده و با افزایش حجم میزان حضور فازهای ثانوی رو به افزایش گذارده است. تحلیل داده‌های خواص الکتریکی نشان داد که با افزایش حجم محلول علاوه بر کاهش مقاومت، انرژی گرمایی فعال سازی نیز کاهش یافته است. خواص ترموالکتریکی نشان داد که هر سه نمونه دارای رسانندگی نوع p می‌باشند. با توجه به تحلیل خواص اپتیکی دریافتیم که افزایش حجم باعث کاهش عبور و افزایش جذب شده است و همچنین گاف نواری نمونه‌ها از ۱/۳۷ به ۱/۳۱ eV کاهش یافته است.

پیشنهادات و کارهای آینده

۱. بررسی اثر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه های کادمیوم تلوراید
- ۲- بررسی اثر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های کادمیوم تلوراید
- ۳- بررسی اثر ارتفاع نازل تا زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های کادمیوم تلوراید
- ۴- بررسی اثر لایه نشانی در محیط گازهای بی اثر دیگر مانند گاز آرگون
- ۵- بررسی اثر بازپخت در شرایط زمانی مختلف
- ۶- بررسی اثر بازپخت تحت گاز آرگون و خلاء

مراجع

- [1] L. Eckertova, (1967) "**Physics of thin films**", 1th edition, Plenum press, U.S.
- [۲] ح. عالی، (۱۳۸۱) "کتاب پوششهای لایه نازک، کاربرد، خواص مکانیکی و روشهای اندازه گیری"، تهران انتشارات جام جم.
- [۳] ج. پی پول، ف. جی اونسز، (۱۳۹۳) "کتاب مقدمه ای بر نانوفناوری" نیما تقوی، چاپ چهارم، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
- [4] M. Aven and J. Prener, "**Physics and Chemistry of Two-Six Compounds**," North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [5] "https://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride."
- [6] V. M. Fthenakis, "Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **8** (2004). 303–334.
- [7] A. J. Strauss, "The physical properties of cadmium telluride" *Rev. Phys. Appl.*, **12** (1977) 167–184.
- [8] O. Madelung, (2012) "**Semiconductors: data handbook**". 3rd edition, Springer. 175-177.
- [9] E. Akbarnejad, M. Ghoranneviss, and A. Salar Elahi, "Cadmium Telluride Nanostructure Deposition by RF Magnetron Sputtering on Flexible Cu Foils," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **26** (2016) 270–275.
- [10] K. V. Krishna and V. Dutta, "Spray deposition of CdTe-Te thin films using ethylenediamine-tetra-acetic acid as a complexing agent in the precursor solution." *Solar Energy Material & Solar Cells*, **80** (2003) 247-256.
- [11] A. E. Rakhshani, "Electrodeposited CdTe - Optical properties," *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 7988–7993.
- [12] E. Campos-González, F. de Moure-Flores, L. E. Ramírez-Velázquez, K. Casallas-Moreno, A. Guillén-Cervantes, J. Santoyo-Salazar, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel "Structural and optical properties of CdTe-nanocrystals thin films grown by chemical synthesis," *Materials Science in Semiconductor Processing*, **35** (2015) 144-148.

- [13] F. Golgovici and T. Visan, "Electrodeposition behaviour of cadmium telluride from choline chloride-urea ionic liquids", *Chalco. lett.*, **9** (2012) 165-174.
- [14] P. Bhattacharya and D. N. Bose, "Pulsed laser deposition of CdTe thin films for heterojunctions on silicon," *Semicond. Sci. Technol.*, **6** (1991) 384–387.
- [15] T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, "Improved junction formation procedure for low temperature deposited CdSCdTe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **49** (1997) 219-225.
- [16] M. M. R. Begum, N.M. Rao, S. Kaleemulla, "Effect of Substrate Temperature on Structural and Optical Properties of Nanocrystalline CdTe Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation" *Jornal of Nano and Electronic Physics*, **5** (2013) 3019.
- [17] E. Camacho-Espinosa, E. Rosendo, A. Oliva, "Physical properties of sputtered CdTe thin films", *Indian Journal of Applied Research* , **4** (2014) 588-593.
- [18] J. Boone, T. Van Doren, A. B.-T. S. Films, and undefined 1982, "Deposition of CdTe by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, **87** (1982) 259-264.
- [19] S. Gunjal, Y. Kholam, S. Jadkar, T. S.-S. energy, and undefined 2014, "Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties," *Solar Energy*, **106** (2014) 56-62.
- [20] S. Del Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. M. Mancini, A. Zappettini, and P. Ubertini, "Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications," *Sensors*, **9** (2009) 3491–3526.
- [21] A. Meuris, O. Limousin, "Characterization of polarization phenomenon in Al-Schottky CdTe detectors using a spectroscopic analysis method," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Soectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **654** (2011) 293-299.
- [22] M. Benlattar, E. M. Oualim, M. Harmouchi, A. Mouhsen, and A. Belafhal, "Radiative properties of cadmium telluride thin film as radiative cooling materials", *Optics Communications*, **256** (2005) 10–15.
- [23] M. Xue, X. Wang, H. Wang, B. T.- Talanta, and undefined 2011, "The preparation of glutathione-capped CdTe quantum dots and their use in imaging of cells," *Talanta*, **83** (2011) 1680-1686.
- [24] V. Ison, A. Rao, "Characterization of spray deposited CdTe films grown under different ambient conditions," *Solid State Sciences*, **11** (2009) 2003-2007.

- [25] S. Chander, "Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications," *Physica E: Low-dimensional System and Nanostructures*, **80** (2016) 62-68.
- [26] B. Fultz and J. Howe, (2012), "**Transmission electron microscopy and diffractometry of materials**". Fourth edition, Springer.
- [27] ط. رحیمی اقدم، ز. شریعتی نیا، (۱۳۹۷) "مشخصه یابی نانوساختارها از اصول تا تفسیر نتایج" چاپ دوم، مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
- [28] https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy.
- [29] P. Sriamornsak, "Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate," *International Journal of Phamaceutics*, **267** (2003) 151-156.
- [30] [http:// infohost.nmt.edu/mtls/instrument/fesem/FESEMrinci](http://infohost.nmt.edu/mtls/instrument/fesem/FESEMrinci).
- [31] W. Li, S. I. Shah, M. Sung, and C. P. Huang, "Structure and size distribution of TiO₂ nanoparticles deposited on stainless steel mesh," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **20** (2002) 2303–2308.
- [32] X. Yang , Y. Zhang, G. Xu, X. Wei, Zh. Ren, G. Shen, G. Han "Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route," *Materials Research Bulletin*, **48** (2013) 1694-1699.
- [33] S. M. Sze and K. K. Ng, "**Physics of Semiconductor Devices**", Third Edition, 2006.
- [34] [۳۴] اچ روزنبرگ ۱۳۷۶، "کتاب فیزیک حالت جامد" [چ۱]. حسین عشقی، حسن عزیزی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۳۰۸-۳۱۰.
- [35] I. Puspitasari, T. Gujar, K. Jung, O. J.-M. S. and, and undefined 2007, "Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers," *Materials Science and Engineering:B*, **140** (2007) 199-202.
- [36] M. Fox,(2001) "**Optical Properties of Solids**", Oxford university press.
- [37] [۳۷] اس. ام. زی، (۱۳۷۵)، "فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا"، غلامحسین سدیر عابدی، چاپ اول، انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد، ۳۳۳-۳۳۵.
- [38] [۳۸] ر. رزینک، د. هالیدی، ک. ا. کرین، (۱۹۹۲) "فیزیک الکتروسیسته و مغناطیس"، جلد سوم، جلال

الدین پاشایی راد، چاپ پنجم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

[39] A. U. Ubale, R. J. Dhokne, P. S. Chikhlikar, V. S. Sangawar, and D. K. Kulkarni, "Characterization of nanocrystalline cadmium telluride thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *Bull. Mater. Sci.*, **29** (2006) 165–168.

[۴۰] ن. اشکرافت، د. مرمین، (۱۳۸۷) "فیزیک ماده چگال"، محمدرضا خانلری، چاپ دوم، انتشارات

دانش نگار، مشهد، ۳۶-۳۷

[41] S. Babkair, A. Ansari, "Activation energy and density of states of CdTe thin films from temperature dependent I–V measurements," *Materials Chemistry and Physics*, **127** (2011) 296-299.

[42] A. Al-Ghamdi, S. Khan, "Synthesis and optical characterization of nanocrystalline CdTe thin films," *Optic & Laser Technology*, **42** (2010) 1181-1186.

Abstract

In this research, we investigated the surface morphology, structural, optical, electrical and thermoelectric properties of CdTe nanostructured thin films synthesized in various conditions by spray pyrolysis method. Here, for characterization of the samples we used: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, current-voltage (I-V) characterization, Seebeck effect and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy.

The spray precursor is a mixture of two solution: one a 0.04 M cadmium chloride hydrate ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 25 ml double distilled water and the other a 0.04 M tellurium dioxide (TeO_2) in 20 ml ammonia solution, also 2 ml hydrochloric acid (HCl) and 3 ml of hydrazine hydrate were added. In this research, the substrate temperature, precursor volume and the effect of annealing in the presence of nitrogen at two different temperatures were investigated.

In general, the FESEM images of the samples showed that all the synthesized samples are contained of compact nano-sized grains (less than 100 nm). From XRD patterns it was revealed that in sample prepared at 350 °C in addition to unintentional oxide phases is contained of characteristic peaks for CdTe cubic-phase polycrystalline structure with (111) preferential orientation. The annealing process in nitrogen atmosphere showed this process led to diminishing the oxide phases and appearance of relatively pure CdTe cubic-phase polycrystalline structure.

Keywords: CdTe, thin films, nano-structure, spray pyrolysis, annealing.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State of Physics

Growth and characterization of nanostructured CdTe thin films

By:

Hossein Robotjazi

Supervisor:

Dr. Hossein Eshghi

January 2020