

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : فیزیک

گروه : فیزیک حالت جامد

عنوان:

## رشد و مشخصه یابی لایه های نازک $\text{CuAlO}_2$

دانشجو: بنت الهدی حمیدی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد ( رساله دکتری ) آقای / خانم بنت الهدی حمیدی سابقی

تحت عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک  $CuAlO_2$

در تاریخ ۹۰/۱۱/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

( رساله دکتری ) مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

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

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر محمد رضا شجاعی		نام و نام خانوادگی : دکتر سعید حسامی پیله رود
			نام و نام خانوادگی : دکتر هادی عربشاهی
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

## قدردانی

سپاس خداوندگار حکیم را که با لطف بی‌کران خود، آدمی را زیور عقل آراست.  
در آغاز وظیفه خود می‌دانم از زحمات بی‌دریغ اساتید راهنمای خود، جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی، صمیمانه تشکر و قدردانی کنم که قطعاً بدون راهنمایی‌های ارزنده آنها، این مجموعه به انجام نمی‌رسید. از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت مطالعه و مشاوره این رساله را تقبل فرمودند و در آماده‌سازی این رساله، به نحو احسن اینجانب را مورد راهنمایی قرار دادند، کمال امتنان را دارم.

بنت الهدی حمیدی سابقی

بهمن ماه ۱۳۹۰

## تعهد نامه

اینجانب بنت الهدی حمیدی سابقی تأیید می نمایم که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودم می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده ام.

تاریخ و امضاء

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

هفدهم بهمن ماه ۱۳۹۰

## چکیده

در این پایان نامه لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم ( $\text{CuAlO}_2$ ) با ضخامت متوسط  $150\text{ nm}$  به روش سل - ژل چرخشی و غوطه وری آماده شدند. به منظور بدست آوردن شرایط بهینه سنتز این نمونه ها، اثر پارامترهایی نظیر نوع زیرلایه، دمای خشک سازی و دمای بازپخت، اتمسفر محیط بازپخت و نسبت مولی آلومینیوم به مس روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها بررسی شد. نتایج این مطالعه نشان داد که برای تبلور ساختار بلوری  $\text{CuAlO}_2$ ، انجام عملیات بازپخت در دماهایی در حدود  $750-1100^\circ\text{C}$  ضروری است. همچنین محیط بازپخت (خلا یا گاز بی اثر) می تواند خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها را تحت تاثیر قرار دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان دادند که عملیات بازپخت در محیط آرگون منجر به تولید نمونه هایی با کیفیت اپتیکی و ساختاری نسبتاً بهتری می شوند.

همچنین این مطالعه نشان داد که انتخاب دمای خشک سازی مناسب نیز می تواند روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها تاثیر مستقیم داشته باشد. نتایج این بررسی نشان داد که دمای خشک سازی مناسب برای لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  به روش سل - ژل چرخشی روی زیرلایه کوارتز دمای  $400^\circ\text{C}$  می باشد. اثر ضخامت لایه نیز روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم بررسی شد. این بررسی نشان داد که لایه با ضخامت  $140\text{ nm}$  از کیفیت ساختاری و اپتیکی بهتری در مقایسه با لایه با ضخامت  $180\text{ nm}$  برخوردار هستند.

در این کار اثر نسبت مولی  $\text{Al/Cu}$  نیز روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها بررسی شد. به این منظور کیفیت اپتیکی و ساختاری نمونه های تهیه شده با نسبت های مولی  $0/8$ ،  $1$  و  $1/2$  بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد که کیفیت ساختاری و اپتیکی نمونه دارای نسبت مولی  $0/8$  بهتر از سایر نمونه ها است.

کلمات کلیدی: لایه های نازک، سل - ژل، خواص ساختاری و اپتیکی.

مقاله استخراج شده از این پایان نامه:

[۱] بنت الهدی حمیدی، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، بهرام بهرامیان، بررسی عملیات حرارتی روی ویژگی های اپتیکی و ساختاری فییم نازک  $\text{CuAlO}_2$  تهیه شده به روش سل - ژل، اولین کنفرانس ملی نوآوری ها در در پردازش لایه های نازک و مشخصه های آنها، دی ۱۳۹۰.

## فصل اول: اکسید های رسانای شفاف و خواص آنها

- ۲-۱- طبقه بندی مواد جامد..... ۲
- ۳-۱- مواد نیمرسانا..... ۲
- ۳-۱-۱- نیمرسانای نوع n و نیمرسانای نوع p..... ۲
- ۳-۱-۲- گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیرمستقیم..... ۴
- ۴-۱- ویژگی های لایه های نازک رسانای شفاف اکسیدی..... ۵
- ۴-۱-۱- ویژگی های ساختاری اکسید های رسانای شفاف..... ۵
- ۴-۱-۲- اکسید های نیمرسانای شفاف بر اساس آرایش آنیون و کاتیون..... ۶
- ۴-۱-۳- اکسید های نیمرسانای شفاف بر اساس حامل های اکثریت..... ۷
- ۵-۱- ساختار بلوری اکسید های دلافوسیت..... ۸
- ۶-۱- ویژگی های اپتیکی..... ۱۰
- ۶-۱-۱- طول موج لبه جذب..... ۱۰
- ۶-۱-۲- طول موج پلاسما..... ۱۲
- ۷-۱- ویژگی های الکتریکی  $CuAlO_2$ ..... ۱۲
- ۷-۱-۱- تهی جاهای اکسیژن در شبکه..... ۱۶
- ۷-۱-۲- وجود عناصر آلاینده..... ۱۷
- ۸-۱- کاربرد های  $CuAlO_2$ ..... ۱۸
- ۸-۱-۱- سنسور های گازی..... ۱۸



۱۹..... کاتالیست ۲-۸-۱

۱۹..... وسایل اپتیکی شفاف ۳-۸-۱

## فصل دوم: لایه های نازک و مراحل آزمایشگاهی رشد آنها

۲۰..... مقدمه ۱-۲

۲۱..... لایه نازک ۲-۲

۲۱..... روشهای رشد لایه نازک ۳-۲

۲۳..... سل - ژل ۴-۲

۲۴..... پارامترهای شیمیایی موثر در روش سل - ژل ۱-۴-۲

۲۴..... طول عمر سل ۱-۱-۴-۲

۲۴..... pH محیط سل ۲-۱-۴-۲

۲۵..... پارامترهای فیزیکی موثر در روش سل - ژل ۲-۴-۲

۲۵..... ویژگی های ساختاری زیر لایه ۱-۲-۴-۲

۲۵..... روش انباشت ۲-۲-۴-۲

۲۶..... خشک سازی ۳-۲-۴-۲

۲۶..... بازپخت ۴-۲-۴-۲

۲۶..... مزایای روش سل - ژل ۳-۴-۲

۲۷..... معایب روش سل - ژل ۴-۴-۲

۲۷..... روش کار آزمایشگاهی ۵-۲

۲۷..... تمیز کردن زیرلایه ۱-۵-۲

- ۲۸ ..... تهیه لایه نازک ۲-۵-۲
- ۲۸ ..... ژل غوطه وری ۲-۵-۲-۱-سل
- ۲۹ ..... ژل چرخشی ۲-۵-۲-۲-سل
- ۳۱ ..... ۶-۲ - نگاهی به کارهای قبلی
- ۳۲ ..... ۱-۶-۲ - اثر دمای بازپخت
- ۳۴ ..... ۲-۶-۲ - اثر دمای بازپخت و فشار اتمسفر
- ۳۸ ..... ۳-۶-۲ - نسبت مولی متفاوت

### فصل سوم: برخی از روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک رسانای شفاف

- ۴۰ ..... ۱-۳ - مقدمه
- ۴۰ ..... ۲-۳ - اندازه‌گیری طیف پراش پرتو X (XRD)
- ۴۳ ..... ۳-۳ - روش‌های مشخصه‌یابی خواص اپتیکی
- ۴۳ ..... ۱-۳-۳ - طیف عبوری اپتیکی (UV-VIS)
- ۴۴ ..... ۲-۳-۳ - تعیین ضخامت
- ۴۴ ..... ۳-۳-۳ - ضریب جذب ( $\alpha$ )
- ۴۵ ..... ۴-۳-۳ - گاف نواری
- ۴۶ ..... ۵-۳-۳ - ضریب خاموشی و ضریب شکست
- ۴۷ ..... ۶-۳-۳ - بازتاب اپتیکی
- ۴۸ ..... ۴-۳ - مشخصه‌یابی الکتریکی
- ۴۸ ..... ۱-۴-۳ - مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه

۴۹..... ۳-۴-۲-آزمایش اثر حال

۵۰..... ۳-۴-۳- تعیین ضریب حال با استفاده از روش وان در پاو

۵۱..... ۳-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

### فصل چهارم: نتایج حاصل از نمونه های سنتز شده

۵۳..... ۴-۱- لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم

۵۳..... ۴-۲- استفاده از حلال آب دو بار یونیزه در تهیه سل مورد نیاز برای انباشت نمونه ها

۵۴..... ۴-۲-۱- لایه نشانی به روش سل - ژل غوطه وری

۵۴..... ۴-۲-۱-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

۵۵..... ۴-۲-۱-۲- بررسی خواص اپتیکی

۵۷..... ۴-۲-۲- لایه نشانی به روش سل - ژل چرخشی

۵۸..... ۴-۲-۲-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

۵۹..... ۴-۲-۲-۲- مورفولوژی نمونه ها

۶۰..... ۴-۲-۲-۳- بررسی خواص اپتیکی

۶۴..... ۴-۳- استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول در تهیه سل مورد نیاز برای انباشت نمونه ها

۶۵..... ۴-۳-۱- خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های بازپخت شده در محیط آرگون

۶۵..... ۴-۳-۱-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

۶۸..... ۴-۳-۱-۲- مورفولوژی نمونه ها

۶۹..... ۴-۳-۱-۳- بررسی خواص اپتیکی

۷۴..... ۴-۳-۲- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های بازپخت شده در خلأ

- ۷۵.....۴-۳-۲-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه ها
- ۷۶.....۴-۳-۲-۲- مورفولوژی نمونه ها
- ۷۸.....۴-۳-۲-۳- خواص اپتیکی
- ۸۵.....۴-۳-۳- بررسی اثر دمای خشک سازی
- ۸۵.....۴-۳-۳-۱- بررسی طیف های پراش اشعه ایکس
- ۸۸.....۴-۳-۳-۲- مورفولوژی نمونه ها
- ۸۹.....۴-۳-۳-۳- بررسی خواص اپتیکی
- ۴-۳-۴ - بررسی اثر ضخامت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $CuAlO_2$
- ۹۳.....
- ۹۴.....۴-۳-۴-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس
- ۹۶.....۴-۳-۴-۲- مورفولوژی نمونه ها
- ۹۷.....۴-۳-۴-۳- ویژگی های اپتیکی
- ۱۰۳.....۴-۳-۵- بررسی اثر نسبت مولی آلومینیوم با مس
- ۱۰۳.....۴-۳-۵-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس
- ۱۰۷.....۴-۳-۵-۲- بررسی مورفولوژی نمونه ها
- ۱۰۸.....۴-۳-۵-۳- بررسی طیف عبوری نمونه ها
- ۱۱۲.....۴-۴- نتیجه گیری

## فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱) - طرح شماتیکی از نیمرسانای نوع n ..... ۳
- شکل (۲-۱) - طرح شماتیکی از نیمرسانای نوع p ..... ۴
- شکل (۳-۱) - طرح شماتیکی از ساختار نواری یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم ..... ۴
- شکل (۴-۱) - یک طرح شماتیک از یک ساختار آمورف ..... ۵
- شکل (۵-۱) - یک طرح شماتیک از یک ساختار چند بلوری ..... ۶
- شکل (۶-۱) - یک طرح شماتیک از یک ساختار تک بلور ..... ۶
- شکل (۷-۱) - ترکیبات ساختاری اکسید های نیمرسانای نوع p ..... ۸
- شکل (۸-۱) - سلولی از ساختار بلوری  $ABO_2$  ( a ،  $3R$  ) ( b  $2H$  ) ..... ۹
- شکل (۹-۱) - طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری یک ماده نیمرسانا بر اثر افزایش تراکم حامل های آزاد ..... ۱۱
- شکل (۱۰-۱) - طرح شماتیک نظریه نواری مواد ..... ۱۳
- شکل (۱۱-۱) - یک طرح شماتیک از ( a شبکه ی استوکیومتری  $CuAlO_2$  ( b ) اتم های اکسیژن اضافی در جایگاه های بلوری ( c ) اتم های اکسیژن اضافی در جایگاه های بینابینی ..... ۱۷
- شکل (۱-۲) - مهمترین روش های رشد لایه نازک ..... ۲۲
- شکل (۲-۲) - ساختار های تولید شده با استفاده از روش سل - ژل ..... ۲۳
- شکل (۳-۲) - دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ..... ۲۸
- شکل (۴-۲) - مراحل لایه نشانی به روش سل - ژل غوطه وری ..... ۲۹

- شکل (۵-۲) - مراحل مختلف روش سل - ژل چرخشی الف) انباشت ب) شروع چرخش ج) پایان چرخش د) تبخیر..... ۳۰
- شکل (۶-۲) - طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف..... ۳۲
- شکل (۷-۲) - تصاویر SEM سطح نمونه های a) بازپخت نشده و بازپخت شده در دماهای b)  $850^\circ\text{C}$  c)  $950^\circ\text{C}$  d)  $1050^\circ\text{C}$  e)  $1100^\circ\text{C}$  f)  $1150^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد..... ۳۳
- شکل (۸-۲) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه نازک  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CuAlO}_2$  در دمای بازپخت  $^\circ\text{C}$  ۱۱۵۰ به مدت ۴ ساعت تحت محیط خلأ..... ۳۴
- شکل (۹-۲) - طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  روی زیرلایه سفایر در دماهای بازپخت  $^\circ\text{C}$  ۱۰۵۰ - ۶۵۰ تخت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm..... ۳۵
- شکل (۱۰-۲) - تصاویر FESEM سطح نمونه های بازپخت شده در دماهای a)  $850^\circ\text{C}$  b)  $950^\circ\text{C}$  c)  $1050^\circ\text{C}$  برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  روی زیر لایه سفایر تخت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm..... ۳۶
- شکل (۱۱-۲) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm..... ۳۷
- شکل (۱۲-۲) - نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای لایه های  $\text{CuAlO}_2$  در دمای بازپخت مختلف روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm..... ۳۷
- شکل (۱۳-۲) - طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  در دمای بازپخت  $^\circ\text{C}$  ۷۵۰ با نسبت مولی متفاوت ..... ۳۸
- شکل (۱۴-۲) - تصاویر FESEM سطح نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  بازپخت شده در دمای بازپخت  $^\circ\text{C}$  ۷۵۰ با نسبت مولی متفاوت Al/Cu..... ۳۹
- شکل (۱-۳) - دستگاه XRD مورد استفاده برای آنالیز نمونه ها واقع در دانشگاه دامغان..... ۴۱

- شکل (۳-۲) - نمایی از بازتاب اشعه X از صفحات بلوری..... ۴۱
- شکل (۳-۳) - شماتیکی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UV-160 شرکت Shimadzu واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۳
- شکل (۳-۴) - جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک..... ۴۸
- شکل (۳-۵) - تصویر دستگاه چهار پایانه ای مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۹
- شکل (۳-۶) - طرح شماتیکی از اثر هال..... ۵۰
- شکل (۳-۷) - طرح شماتیکی از روش وان در پاو در اندازه گیری ولتاژ هال..... ۵۱
- شکل (۳-۸) - طرح شماتیکی از اجزاء اصلی میکروسکوپ الکترونی..... ۵۱
- شکل (۴-۱) - طیف های XRD نمونه های بازپخت شده به مدت ۴ ساعت در دماهای بازپخت متفاوت..... ۵۵
- شکل (۴-۲) - طیف تراگیسیل نمونه های مطالعه شده در دماهای بازپخت مختلف..... ۵۷
- شکل (۴-۳) - تصاویر XRD نمونه ها در دماهای بازپخت مختلف الف)  $950^{\circ}\text{C}$  ب)  $1050^{\circ}\text{C}$  ج)  $1150^{\circ}\text{C}$ ..... ۵۹
- شکل (۴-۴) - تصویر FESEM لایه اکسید مس آلومینیم سنتز شده در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  الف) مقیاس ۵۰۰ nm ب) مقیاس  $3\mu\text{m}$ ..... ۶۰
- شکل (۴-۵) - طیف تراگیسیل نمونه های آماده شده قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف..... ۶۱
- شکل (۴-۶) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف..... ۶۲
- شکل (۴-۷) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت

- و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف.....۶۲
- شکل (۴-۸)- تصاویر XRD (الف) نمونه بدون بازپخت و نمونه های بازپخت شده تحت اتمسفر آرگون در دمای (ب) ۷۵۰ °C (ج) ۸۰۰ °C (د) ۸۵۰ °C.....۶۷
- شکل (۴-۹)- تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف .....۶۹
- شکل (۴-۱۰)- نمودار شفافیت اپتیکی لایه ها در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون.....۷۱
- شکل (۴-۱۱)- تصویر FESEM از مقطع نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C در محیط آرگون. ۷۲.
- شکل (۴-۱۲)- نمودار ضریب جذب لایه ها در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون.....۷۲
- شکل (۴-۱۳)- (الف) تغییرات  $(\alpha hv)^2$  و (ب) تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون.....۷۳
- شکل (۴-۱۴)- تصاویر XRD (الف) نمونه بدون بازپخت و نمونه های بازپخت شده تحت شرایط خلأ در دمای (ب) ۷۵۰ °C (ج) ۸۰۰ °C (د) ۸۵۰ °C.....۷۵
- شکل (۴-۱۵)- تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف.....۷۷
- شکل (۴-۱۶)- نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف در محیط خلأ.....۷۹
- شکل (۴-۱۷)- تصاویر شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $CuAlO_2$  تهیه شده با شرایط متفاوت توسط گروه جیانگ و همکاران.....۸۰
- شکل (۴-۱۸)- تغییرات ضریب جذب نمونه ها با طول موج در دمای بازپخت متفاوت در محیط خلأ.....۸۱



- شکل (۴-۱۹) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در محیط خلأ در دماهای متفاوت. ..... ۸۲
- شکل (۴-۲۰) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در محیط خلأ در دما های متفاوت..... ۸۲
- شکل (۴-۲۱) - نمودار تغییرات الف) ضریب شکست و ب) ضریب خاموشی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف تحت محیط خلأ. .... ۸۴
- شکل (۴-۲۲) - نمودار تغییرات الف)  $\epsilon_1$  و ب)  $\epsilon_2$  نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف تحت محیط خلأ..... ۸۴
- شکل (۴-۲۳) - تصاویر XRD نمونه های خشک سازی شده در دماهای الف)  $200^\circ\text{C}$  ب)  $300^\circ\text{C}$  ج)  $400^\circ\text{C}$  ..... ۸۷
- شکل (۴-۲۴) - تصاویر FESEM نمونه ها با دمای خشک سازی متفاوت الف)  $200^\circ\text{C}$  ب)  $300^\circ\text{C}$  ج)  $400^\circ\text{C}$  ..... ۸۸
- شکل (۴-۲۵) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک در دماهای خشک سازی مختلف الف) قبل از بازپخت ب) بعد از بازپخت در دمای  $800^\circ\text{C}$  در محیط آرگون..... ۹۰
- شکل (۴-۲۶) - نمودار های تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج نمونه های خشک سازی شده در دو دمای  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  ..... ۹۰
- شکل (۴-۲۷) - الف) تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  و ب) تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های خشک سازی در دو دمای  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  ..... ۹۱
- شکل (۴-۲۸) - الف) تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج ب) تغییرات ضریب خاموشی

برحسب طول موج نمونه های خشک سازی در دو دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۲

شکل (۴-۲۹)- نمودار الف) تغییرات  $\epsilon_1$  و ب) تغییرات  $\epsilon_2$  بر حسب طول موج برای نمونه های خشک

سازی در دو دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۳

شکل (۴-۳۰)- تصاویر XRD نمونه های رشد داده شده با ضخامت های متفاوت الف) ۱۴۰ nm

ب) ۱۸۰ nm..... ۹۵

شکل (۴-۳۱)- اندازه گیری های FESEM لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  با ضخامت های متفاوت الف)

۱۴۰ nm ب) ۱۸۰ nm..... ۹۷

شکل (۴-۳۲)- نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک با ضخامت های متفاوت الف) قبل از بازپخت

ب) بعد از بازپخت..... ۹۸

شکل (۴-۳۳)- ضریب جذب نمونه های تهیه شده با ضخامت های متفاوت..... ۹۹

شکل (۴-۳۴)- تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه ها با ضخامت های

متفاوت..... ۹۹

شکل (۴-۳۵)- تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه ها با ضخامت های

متفاوت..... ۹۹

شکل (۴-۳۶)- نمودار تغییرات الف) ضریب شکست و ب) ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای

نمونه ها با ضخامت متفاوت..... ۱۰۲

شکل (۴-۳۷)- نمودار تغییرات الف)  $\epsilon_1$  و ب)  $\epsilon_2$  بر حسب طول موج برای نمونه ها با ضخامت های

متفاوت..... ۱۰۲

شکل (۴-۳۸) - تصاویر XRD نمونه های رشد داده شده با نسبت های مولی متفاوت.....۱۰۵

شکل (۴-۳۹) - اندازه گیری های FESEM نمونه ها با نسبت مولی متفاوت الف)  $Al/Cu=0/8$

ب)  $Al/Cu=1$  ج)  $Al/Cu=1/2$ .....۱۰۸

شکل (۴-۴۰) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $CuAlO_2$  با نسبت های مولی  $Al/Cu$

متفاوت بعد از بازپخت.....۱۰۹

شکل (۴-۴۱) - ضریب جذب نمونه های تهیه شده با تعداد دفعات متفاوت.....۱۱۰

شکل (۴-۴۲) - تغییرات الف)  $(\alpha hv)^2$  و ب)  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه

های با نسبت های مولی  $Al/Cu$  متفاوت.....۱۱۰

## فهرست جدول ها

- جدول (۱-۱) - دسته بندی مواد جامد بر اساس مقاومت ویژه ..... ۲
- جدول (۲-۱) - اکسید های نیمرسانای شفاف از نظر آرایش آنیون و کاتیون ..... ۷
- جدول (۳-۱) - پارامتر شبکه  $\text{CuAlO}_2$  برای ساختار فضایی هگزاگونال (2H) و رومبوهدرال (3R) ..... ۹
- جدول (۴-۱) - محدوده گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم  $\text{CuAlO}_2$  ..... ۱۰
- جدول (۵-۱) - اکسید های نیمرسانای شفاف نوع n ..... ۱۵
- جدول (۶-۱) - اکسید های نیمرسانای شفاف نوع p ..... ۱۵
- جدول (۱-۲) خلاصه ای از روشهای به کار برده شده در تهیه لایه نازک  $\text{CuAlO}_2$  و نتایج آنها ..... ۳۱
- جدول (۱-۳) - ضرایب n در رابطه (۷-۳) با توجه به نوع گاف نواری ماده ..... ۴۶
- جدول (۱-۴) - گاف نواری لایه ها در دمای بازپخت مختلف ..... ۶۴
- جدول (۲-۴) - ثابت های شبکه نمونه رشد داده شده تحت اتمسفر آرگون ..... ۶۸
- جدول (۳-۴) - گاف نواری لایه ها در دمای بازپخت مختلف ..... ۷۴
- جدول (۴-۴) - گاف نواری لایه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای مختلف تحت محیط خلا ..... ۸۳
- جدول (۵-۴) - گاف نواری لایه ها در دماهای خشک سازی متفاوت ..... ۹۱
- جدول (۶-۴) - اندازه متوسط بلورک ها برای نمونه ها با ضخامت های متفاوت ..... ۹۵
- جدول (۷-۴) - گاف نواری لایه های  $\text{CuAlO}_2$  تهیه شده با ضخامت های متفاوت ..... ۱۰۱

جدول (۴-۸) - اندازه FWHM قله های پراش در طیف XRD نمونه ها با نسبت های مولی Al/Cu

متفاوت..... ۱۰۵

جدول (۴-۹) - اندازه متوسط بلورک های نمونه ها با نسبت های مولی Al/Cu متفاوت..... ۱۰۶

جدول (۴-۱۰) - ثابت های شبکه نمونه های رشد داده شده بانسبت مولی متفاوت..... ۱۰۶

جدول (۴-۱۱) - گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه های رشد داده شده با نسبت های مولی

Al/Cu متفاوت..... ۱۱۱

# فصل اول

اکسید های رسانای شفاف و خواص

آنها

## ۱-۱- مقدمه

اکسید های رسانای شفاف ترکیباتی دو یا سه عنصری هستند که شامل یک و یا دو عنصر فلزی می باشند [۱]. امروزه مواد اکسید رسانای شفاف به خاطر خصوصیات فیزیکی منحصر به فردشان نظیر پایین بودن مقاومت ویژه ی الکتریکی، ضریب عبور اپتیکی بالا در ناحیه ی مرئی و چسبندگی سطحی خوب با زیرلایه ها، از توجه زیادی در انواع تکنولوژی های کاربردی برخوردارند و به طور وسیعی در ابزارهای اپتوالکترونیکی مانند نمایشگرهای صفحه تخت، سلول های خورشیدی، قطعات پیزوالکتریکی مورد استفاده قرار گرفته اند [۲].

در این کار پژوهشی سنتز لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  به روش سل - ژل بررسی شده است.

## ۱-۲- طبقه بندی مواد جامد

مواد جامد را از نظر رسانایی الکتریکی می توان به سه گروه کلی رسانا، نیمرسانا و عایق تقسیم

بندی نمود. در جدول (۱-۱) دسته بندی مواد جامد بر اساس مقاومت ویژه آنها آمده است.

جدول (۱-۱) - دسته بندی مواد جامد بر اساس مقاومت ویژه [۳].

مقاومت (Ω Cm)	ماده
$10^{-6} - 10^{-4}$	رسانا
$10^{-4} - 10^8$	نیمرسانا
$10^8 - 10^{18}$	عایق

## ۱-۳- مواد نیمرسانا

نیمرساناها گروهی از مواد هستند که رسانایی الکتریکی آنها بین فلزات و عایق ها قرار دارد.

نیمرساناها در مواردی چون وابستگی هدایت الکتریکی به دما، نور، غلظت حامل های بار در واحد

حجم و ساختار نواری با فلزات متفاوت اند [۳].

یکی از مهمترین مشخصه ی نیمرسانا که آنها را از فلزات و عایق ها جدا می کند گاف انرژی آنها

است. گاف انرژی به صورت فاصله بین مینیمم نوار رسانش و ماکزیمم نوار ظرفیت در یک نیمرسانا

تعریف می شود. نیمرساناها را بر اساس نوع حامل های بار اکثریت، می توان به دو دسته تقسیم

بندی کرد. علاوه بر دسته بندی ذکر شده نیمرساناها را براساس گاف نواری نیز میتوان به دو دسته

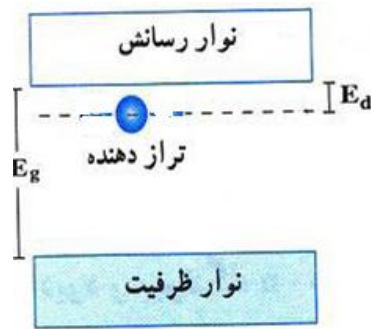
تقسیم کرد.

### ۱-۳-۱- نیمرسانای نوع n و نیمرسانای نوع p

اگر به یک نیمرسانا از جنس سیلیسیوم یک اتم ناخالصی پنج ظرفیتی مانند آرسنیک اضافه



کنیم، چهار الکترون ظرفیت آرسنیک در پیوند کووالانسی بین این اتم و اتم های سیلیسیوم مجاور شرکت می کنند. به این ترتیب الکترون پنجم اضافی، به نوار رسانش نیمرسانا منتقل می شود این نوع اتم های ناخالصی را دهنده<sup>۱</sup> گویند [۴]. در شکل (۱-۱) طرح شماتیکی از نیمرسانای نوع n نشان داده شده است.

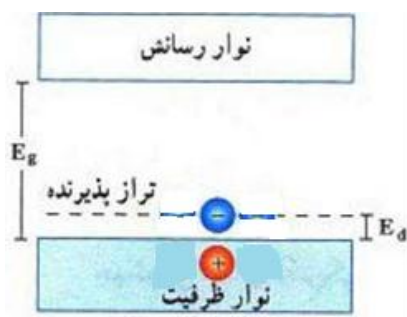


شکل (۱-۱) - طرح شماتیکی از نیمرسانای نوع n [۵].

اگر به نیمرساناهایی از جنس سیلیسیوم، اتم های ناخالصی سه ظرفیتی مانند ایندیوم یا آلومینیوم وارد کنیم سه الکترون ظرفیت اتم ناخالصی در پیوند با اتم های سیلیسیوم شرکت می کنند ولی هر اتم برای کامل شدن به یک الکترون دیگر نیاز دارد، که از نوار ظرفیت با جذب مقدار کمی انرژی می گیرد. این عمل باعث می شود که حفره اضافی در نوار ظرفیت ایجاد شود. در نتیجه در نوار ظرفیت علاوه بر تراز خالی مربوط به الکترون هایی که به نوار رسانش رفته اند، یک تراز خالی یا حفره اضافی نیز خواهیم داشت. این نوع اتم های ناخالصی را پذیرنده<sup>۲</sup> می نامند [۴]. در شکل (۲-۱) طرح شماتیکی از نیمرسانای نوع p نشان داده شده است.

<sup>۱</sup> Donor

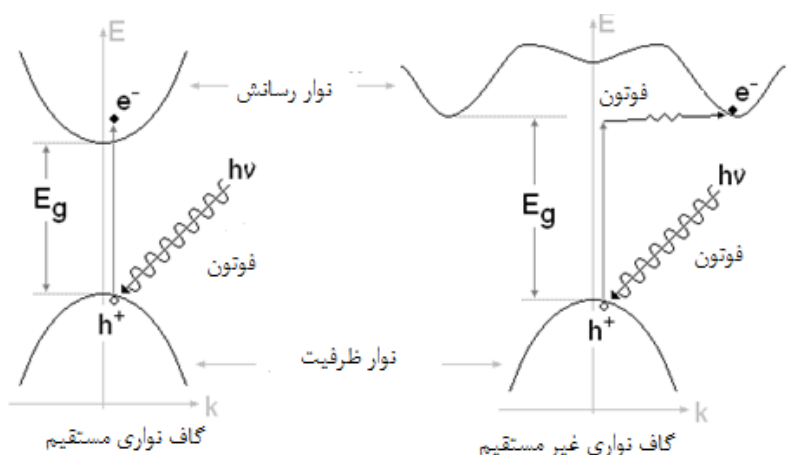
<sup>۲</sup> Acceptor



شکل (۲-۱) - طرح شماتیکی از نیمرسانای نوع p [۵].

### ۱-۳-۲ - گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیرمستقیم

هر گاه در ساختار نواری یک نیمرسانا محل مینیمم نوار رسانش در راستای ماکزیمم نوار ظرفیت قرار داشته باشد، باز ترکیب الکترون - حفره می تواند بدون نیاز به حضور فوتون (جذب یا گسیل) انجام شود، چنین نیمرسانایی را نیمرسانای گاف مستقیم<sup>۱</sup> می نامند. در برخی دیگر از نیمرساناها، مینیمم نوار رسانش در راستای ماکزیمم نوار ظرفیت قرار نمی گیرد و باز ترکیب الکترون - حفره مستلزم جذب یا گسیل یک یا چند فوتون می باشد. این گروه از ترکیبات نیمرساناهای گاف غیر مستقیم<sup>۲</sup> نامیده می شوند [۶]. در شکل (۳-۱) طرح شماتیکی از گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم نمایش داده شده است.



شکل (۳-۱) - طرح شماتیکی از ساختار نواری یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم [۷].

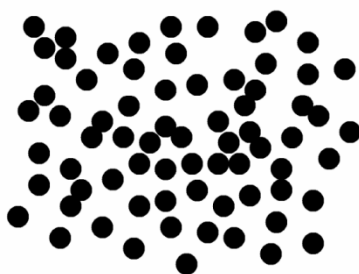
<sup>۱</sup>Direct Band Gap

<sup>۲</sup>Indirect Band Gap

## ۴-۱- ویژگی های لایه های نازک رسانای شفاف اکسیدی

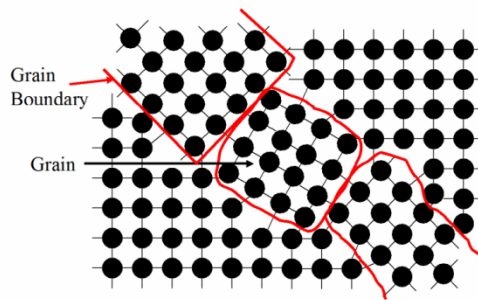
### ۱-۴-۱- ویژگی های ساختاری اکسید های رسانای شفاف

مواد نیمرسانا معمولاً ساختار بلوری دارند. ساختار جامدات می تواند به شکل بلوری (چند بلوری یا تک بلوری دارای نظم) یا آمورف (بدون نظم خاص) باشند. آرایش منظم اتم ها در ماده وجه تمایز بلور با ماده آمورف است. ماده ای که در آن اجزای تشکیل دهنده بر خلاف مواد بلورین، نظم بلند برد نداشته و فقط نظم کوتاه برد دارند جامد آمورف نامیده می شود.



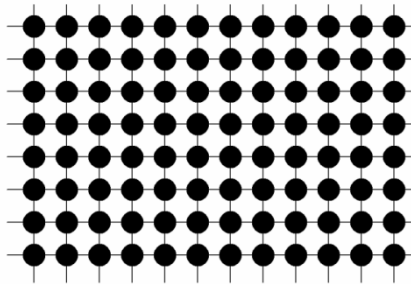
شکل (۴-۱)- یک طرح شماتیک از یک ساختار آمورف [۸].

تقریباً تمام موادی که با آنها سروکار داریم بلورند، یعنی به صورت مجموعه ای از اتمها یا مولکولها هستند که به صورت نقش های منظم و مشخصی در کنار هم قرار گرفته اند [۹]. چند بلوری به ماده ی بلوری گفته می شود که بلورک هایش دارای اندازه و جهت گیری گوناگونی اند. مرز دانه، نوع خاصی از سطح مشترک جامد - جامد است که در دو سمت آن فاز یکسان بوده، ولی جهت فضایی محور های بلوری متفاوت است و نوع خاصی از عیوب بلوری صفحه ای به شمار می آید که نواحی بین دانه ها را تشکیل می دهد. در شکل (۵-۱) یک طرح شماتیک از یک ساختار چند بلوری نشان داده شده است.



شکل (۱-۵)- یک طرح شماتیک از یک ساختار چند بلوری [۸].

تک بلور به بلورهایی گفته می شود که از یک دانه تشکیل شده باشند. در این بلورها کل بلور دارای جهت بلوری یکتایی بوده و مرز دانه وجود ندارد. در شکل (۱-۶) یک طرح شماتیک از یک ساختار تک بلور نشان داده شده است.



شکل (۱-۶)- یک طرح شماتیک از یک ساختار تک بلور [۸].

## ۱-۴-۲- اکسید های نیمرسانای شفاف بر اساس آرایش آنیون و کاتیون

اینگرام<sup>۱</sup> و همکارانش اکسید های نیمرسانای شفاف را از نظر آرایش آنیون و کاتیون به چهار گروه کلی تقسیم بندی کردند. در جدول (۱-۲) شکل ساختاری این نیمرسانا ها، به همراه نوع حامل های بار آنها آمده است. در اولین گروه از این طبقه بندی کاتیون ها به طور چهار وجهی به اکسیژن متصل هستند. ZnO تنها ترکیبی است که در این گروه قرار دارد. در گروه دوم کاتیون ها در مختصات هشت وجهی قرار دارند. این بزرگترین گروه ترکیبات TCO است که نوع n نیز می

<sup>۱</sup>Ingram

باشند. در گروه سوم کاتیون ها به طور خطی با اکسیژن متصل هستند و همچنین نوع p می باشند. سرانجام ترکیب با ساختار قفسی در جدول فهرست شده است که  $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  تنها عضو این ساختار می باشد.

جدول (۲-۱) - اکسید های نیم رسانای شفاف از نظر آرایش آنیون و کاتیون [۱۰].

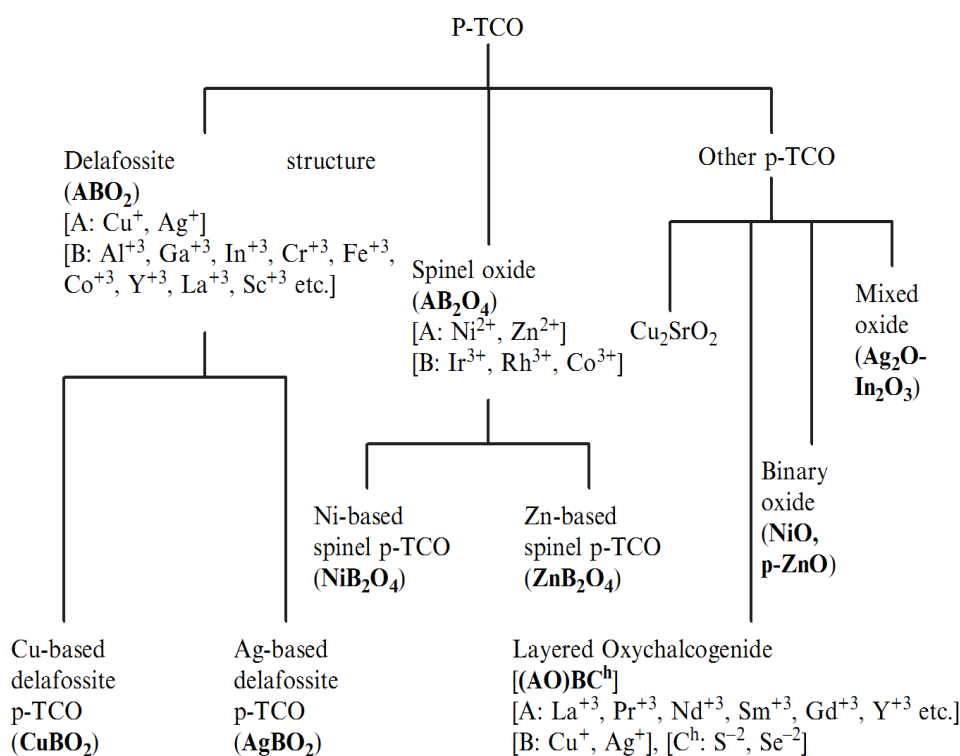
مثال ها	نوع حامل	شکل ساختاری
ZnO	n-type	چهار وجهی
CdO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , etc.	n-type	هشت وجهی
CuAlO <sub>2</sub> , SrCu <sub>2</sub> O, etc.	p-type	خطی
12 CaO.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-type	قفسی

### ۱-۴-۳ - اکسید های نیم رسانای شفاف بر اساس حامل های اکثریت

بیشتر نیم رساناهای متداول چون اکسید قلع ایندیم (ITO)، اکسید روی (ZnO) و اکسید روی با ناخالصی آلومینیوم (ZnO-Al) نیم رسانای نوع n می باشند [۱۱]. در سال ۱۹۹۳ اکسید نیکل (NiO) به عنوان اولین TCO نوع p معرفی شد [۱۲-۱۳].

تا کنون ترکیباتی نظیر اکسید روی با ناخالصی منیزیم (ZnO-Mg)، اکسید روی با ناخالصی ایندیم (ZnO-In) و.... به عنوان اکسید های رسانای شفاف نوع p معرفی شده اند. البته به جز اکسید نیکل که می تواند در ساخت الکتروود های شفاف مورد استفاده قرار گیرد دیگر مواد TCO نوع p کاربردی نیستند [۱۴]. لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  بعد از رشد دارای رسانندگی نوع p می باشند [۱۵].

اکسیدهای نیم رسانای شفاف نوع p را به طور کلی، بر اساس ساختار فضایی آنها می توان به صورت شکل (۷-۱) دسته بندی کرد.



شکل (۷-۱) - ترکیبات ساختاری اکسید های نیمرسانای نوع p [۱۶].

## ۵-۱ - ساختار بلوری اکسید های دلافوسیت<sup>۱</sup>

اکسید های با ساختار دلافوسیت، مواد لایه ای از انواع ترکیبات با فرمول کلی  $ABO_2$  هستند که A، کاتیون یک ظرفیتی مانند Pt، Pd، Cu، Ag و B کاتیون سه ظرفیتی مانند Al، Ga، In، La، Co، Fe، Cr، Sc می باشد [۱۷ - ۱۸].

ساختار بلوری این اکسید ها، شامل دنباله متناوب از لایه ی  $A^+$  و لایه ی  $(BO_2)^-$  در امتداد محور c است. این اکسید ها می توانند با دو ساختار رومبوهدرال<sup>۲</sup> ( $3R$ ) و هگزاگونال<sup>۳</sup> ( $2H$ ) مطابق با دنباله رویهم چینی<sup>۴</sup> یک واحد از لایه های  $A^+$  و لایه ی  $(BO_2)^-$  متبلور شوند. ساختار نوع  $3R$

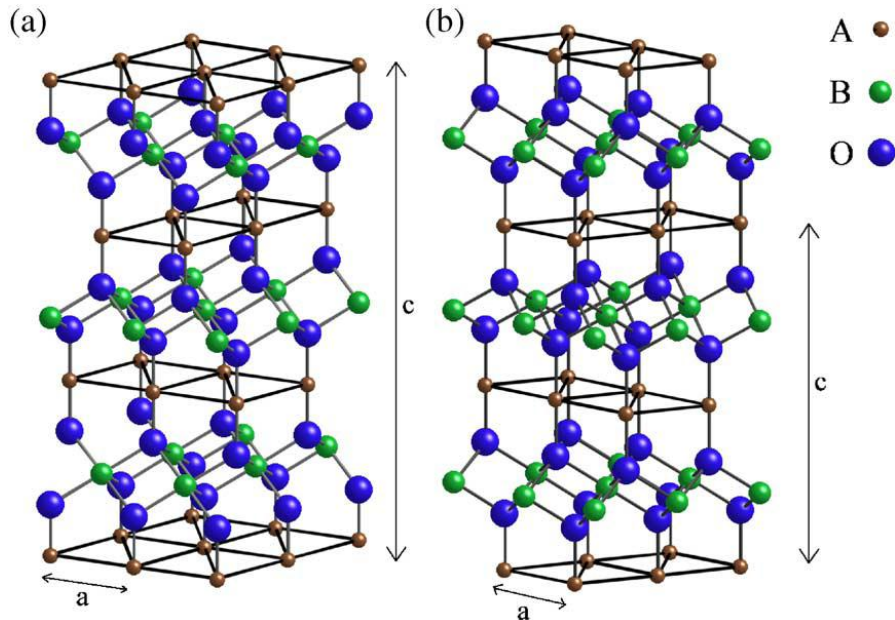
<sup>۱</sup>Delafossite

<sup>۲</sup>Rhombohedral

<sup>۳</sup>Hexagonal

<sup>۴</sup>Stacking sequence

دارای دنباله رویهم چینی به شکل  $abcabc\dots$  می باشد که هر یک از نماد های  $a$  و  $b$  و  $c$  نشانگر یک واحد از لایه های  $A^+$  و  $(BO_2)^-$  که در شکل (۸-۱) نشان داده شده است می باشد [۱۹-۲۰].



شکل (۸-۱) - سلولی از ساختار بلوری  $ABO_2$  (a) 3R (b) 2H [۲۱].

$CuAlO_2$  یکی از اکسیدها با ساختار دلافوسیت است که پارامترهای شبکه برای هر یک از دو نوع فاز در جدول (۳-۱) آمده است. در حالت کلی ساختار بلوری  $CuAlO_2$  به فرم رومبوهدرال متبلور می شود. اما گاهی ساختار هگزاگونال این ماده نیز ممکن است اتفاق بیفتد و این زمانی است که نقص های صفحه ای<sup>۱</sup> در ساختار ایجاد شوند.

جدول (۳-۱) - پارامتر شبکه  $CuAlO_2$  برای ساختار فضایی هگزاگونال (2H) و رومبوهدرال (3R) [۲۲ - ۲۳].

$CuAlO_2$	$a$ ( $\text{Å}$ )	$c$ ( $\text{Å}$ )
۲H	۲/۸۵۶	۱۱/۴۶۶
۳R	۲/۸۵۸	۱۶/۹۵۸

<sup>۱</sup>Planar defects

## ۱-۶- ویژگی های اپتیکی

خواص اپتیکی اکسید های رسانای شفاف در سال های اخیر به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. منشأ خواص اپتیکی این مواد، گاف نواری نسبتاً پهن آنها می باشد. یکی از خصوصیات ویژه نانو بلورهای نیمه رسانا افزایش گاف نواری آنها با کاهش یافتن اندازه ذرات است [۲۴]. گاف نواری  $\text{CuAlO}_2$  تحت تاثیر شرایط و روشهای مختلف رشد می تواند در بازه ای تغییر کند که نتیجه محاسبات تئوری و تجربی در جدول (۱-۴) آمده است.

جدول (۱-۴) - محدوده گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم  $\text{CuAlO}_2$  [۳۰-۲۵].

گاف نواری مستقیم	$2/9 - 3/8 \text{ eV}$
گاف نواری غیرمستقیم	$1/3 - 2/5 \text{ eV}$

دو طول موج نقش تعیین کننده ای در خواص اپتیکی رساناهای شفاف دارند، که این دو طول موج عبارتند از الف: طول موج لبه جذب<sup>۱</sup> ب: طول موج پلاسما<sup>۲</sup> ( $\lambda_p$ ) [۳۱].

## ۱-۶-۱- طول موج لبه جذب

طول موج لبه جذب یک ماده متناظر با طول موجی است که به ازای آن انرژی پرتو فرودی با گاف نواری ماده برابر باشد، در این شرایط به دلیل گذار بین نواری، پرتو فرودی توسط ماده جذب می شود [۳۲].

تراکم حامل های آزاد یکی از پارامتر های مهم است که علاوه بر رسانندگی می تواند بزرگی گاف نواری مواد نیمرسانا را تغییر دهد. مطابق شکل (۱-۹) با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا، لبه ی نوار رسانش توسط این الکترونها اشغال می شود. لذا الکترون هایی که از نوار

<sup>۱</sup>Absorption Edge

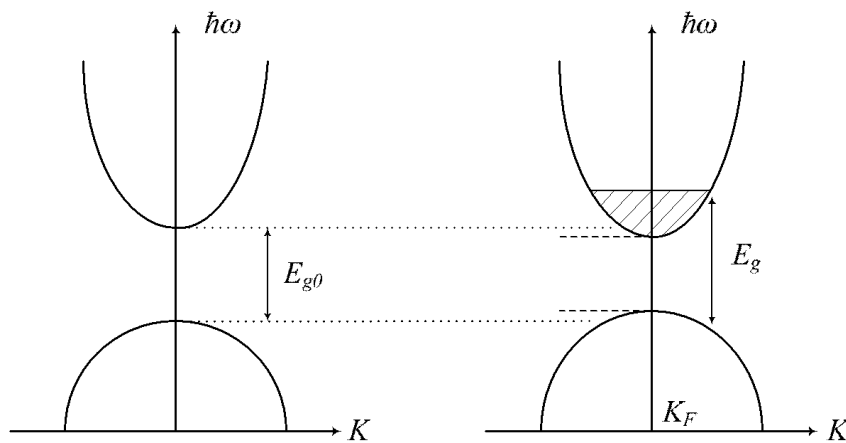
<sup>۲</sup>Plasma Wavelength



ظرفیت به نوار رسانش بر انگیخته می شوند نیازمند انرژی بیشتری هستند، که این به معنی افزایش گاف نواری ماده است. تغییر در بزرگی گاف نواری به جابه جایی بروشتین - ماس معروف است که توسط رابطه [۳۳]:

$$E_g - E_{g0} = \frac{\hbar}{2m_{vc}} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1-1)$$

با تراکم الکترونی ماده در ارتباط است. در این رابطه  $E_{g0}$  گاف نواری نیمرسانای ذاتی (در غیاب الکترونهای آزاد) و  $E_g$  گاف نواری بعد از اضافه شدن الکترون های آزاد است.



شکل (۹-۱) - طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری یک ماده نیمرسانا بر اثر افزایش تراکم حامل های

آزاد [۳۴].

$m_{vc}$  از رابطه ی زیر بدست می آید:

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (2-1)$$

که در آن  $m_v$  و  $m_c$  به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می باشند. از آنجا که بزرگی گاف نواری به تراکم حامل های آزاد در ماده بستگی دارد، می توان لبه جذب را با تغییر تراکم حامل ها (مثلا با اعمال ناخالصی) جا به جا نمود. طبق رابطه ی (۱-۱) با افزایش تراکم حامل ها لبه ی جذب به سمت طول موج های پایین تر جابه جا می شود که به جابه جایی شیفت

آبی<sup>۱</sup> معروف است.

### ۱-۶-۲- طول موج پلاسما

طول موج پلاسما به طول موجی اطلاق می شود که در آن لایه نازک از نظر اپتیکی تغییر علامت می دهد، به این معنی که رفتار دی الکتریک گونه (شفافیت اپتیکی) ماده در کمتر از این طول موج، به رفتار فلز گونه (بازتاب پرتو تابشی) در بیشتر از این طول موج تبدیل می شود. طول موج پلاسما طبق معادله ی

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_L m_e - \gamma^2}{ne^2}} \quad (3-1)$$

با تراکم حامل ها ( $n$ ) رابطه دارد [۳۵]. در رابطه فوق  $c$  سرعت نور در خلأ،  $\epsilon_0$  گذردهی خلأ،  $\epsilon_L$  ثابت دی الکتریک ماده در غیاب حامل ها،  $m_e$  جرم الکترون و  $\gamma = \frac{em_e}{\mu}$  است که در آن  $\mu$  تحرک حامل ها می باشد. طبق رابطه (۳-۱) با افزایش تراکم حامل ها طول موج پلاسما به سمت طول موج های کمتر جابه جا می شود. در طول موج های بین لبه ی جذب و طول موج پلاسما، مواد رسانای شفاف پرتو فرودی را تا حد زیادی از خود عبور می دهند.

### ۱-۷- ویژگی های الکتریکی $\text{CuAlO}_2$

برای توجیه رسانندگی در جامدات نظریه ی کلاسیک الکترون آزاد پاسخگو نیست و نظریه ی نواری که بر پایه فیزیک کوانتومی می باشد برای تفسیر این پدیده استفاده می شود. اختلاف اصلی بین عایق ها و نیمرساناها در گاف انرژی آنها است. گاف انرژی در عایق ها بزرگتر از نیمرساناها است. در شکل (۱-۱۰) طرح شماتیک نظریه نواری مواد نشان داده شده است.

---

<sup>۱</sup>Blue Shift



شکل (۱-۱۰) - طرح شماتیک نظریه نواری مواد [۳۶].

رسانش الکتریکی در نیمرساناها و فلزات را می توان با استفاده از رابطه بولتزمن (۴-۱) بدست آورد [۳۷]:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = nq\mu \quad (۴-۱)$$

که در این رابطه  $n$  چگالی حامل های بار،  $q$  مقدار بار الکتریکی است که هر حامل حمل می کند،  $\mu$  تحرک هر کدام از حامل ها و  $\sigma$  رسانندگی ویژه می باشد. مقاومت ویژه ( $\rho$ )، عکس رسانندگی ویژه است. رسانندگی کل در یک نیمرسانا با رابطه ذیل داده می شود [۳۸]:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p) \quad (۵-۱)$$

که در این رابطه  $n$  و  $p$  به ترتیب چگالی الکترونها و حفره ها و  $\mu_n$  و  $\mu_p$  تحرک الکترون ها و حفره ها می باشند.

در یک نیمرسانا در حالت تعادل گرمایی و در غیاب میدان الکتریکی خارجی، حاملهای بار با سرعت بالا به صورت کتره ای در تمام راستاها در حرکت بوده و با اتمهای شبکه و ناخالصیها برخورد می کنند. در این شرایط متوسط پویس آزاد هر حامل بار در یک دوره زمانی صفر خواهد بود. اما در صورت حضور یک میدان الکتریکی حاملها از میدان الکتریکی نیرو دریافت کرده و در فاصله میان دو برخورد در امتداد میدان شتاب می گیرند. بدین ترتیب یک مولفه سرعت اضافی به

حرکت گرمایی اضافه می شود که سرعت سوق<sup>۱</sup> نام دارد. بزرگی این سرعت در حد میدانهای الکتریکی ضعیف با میدان الکتریکی متناسب است.

$$v_d \sim E \quad (6-1)$$

ثابت تناسب در این رابطه را تحرک<sup>۲</sup> حامل های بار می نامند. بنابراین:

$$v_d = \mu \cdot E \quad (7-1)$$

به لحاظ میکروسکوپی، تحرک حاملها ( $\mu$ ) را می توان با استفاده از رابطه (۸-۱) بدست آورد.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (8-1)$$

در رابطه (۸-۱)  $\tau$  زمان واهلش<sup>۳</sup> و یا میانگین زمان بین دو برخورد متوالی می باشد [۳۹]. این پارامترها به مکانیسم های مختلف پراکندگی نظیر پراکندگی شبکه، پراکندگی ناخالصی یونیزه و پراکندگی ناخالصی طبیعی [۴۰]، پراکندگی الکترون - الکترون [۴۱]، پراکندگی الکترون - ناخالصی [۴۲] و پراکندگی از مرزدانه ها [۴۳] ..... وابسته هستند.

تحرک کلی را می توانیم به صورت رابطه ی (۹-۱) بنویسیم [۴۴]:

$$\frac{1}{\mu_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (9-1)$$

در جدول (۵-۱) و (۶-۱) تحرک حامل های بار، در اکسید های نیمرسانای شفاف نوع  $n$  و نوع  $p$  داده شده است. با توجه به مقادیر گزارش شده در این جداول، مشاهده می شود که میزان تحرک الکترونها بیشتر از حفره ها است.

---

<sup>۱</sup>Drift velocity

<sup>۲</sup>Mobility

<sup>۳</sup>Relaxation time

جدول (۱-۵) - اکسید های نیم رسانای شفاف نوع n [۴۷-۴۵].

گاف انرژی (eV)	چگالی الکترون ها ( $\text{cm}^{-3}$ )	تحرك الکترون ها ( $\frac{\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}{V}$ )	روش لایه نشانی	اکسید های نیم رسانای شفاف (TCO)
۴/۱۳	$1/3 \times 10^{20}$	۷/۷	کندوپاش <sup>۱</sup>	$\text{SnO}_2$
۴	$10^{20}$	۱۲	کندوپاش	ITO
۳/۸	$8 \times 10^{20}$	۳۵	انباشت لیزرپالسی <sup>۲</sup> (PLD)	ZnO:Al

جدول (۱-۶) - اکسید های نیم رسانای شفاف نوع p [۵۰-۴۸].

گاف انرژی (eV)	چگالی الکترون ها ( $\text{cm}^{-3}$ )	تحرك الکترون ها ( $\frac{\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}{V}$ )	روش لایه نشانی	اکسید های نیم رسانای شفاف (TCO)
۳/۵	$2/7 \times 10^{19}$	۰/۳۴	انباشت لیزرپالسی (PLD)	$\text{CuAlO}_2$
۳/۳	$6/1 \times 10^{17}$	$4/8 \times 10^{-3}$	انباشت لیزرپالسی (PLD)	$\text{SrCu}_2 \text{O}_2$
۳/۳۵	$10^{17}$	۰/۳۵	تبخیر حرارتی	ZnO:P

در عمل یک بلور همیشه دارای ساختار بلوری کامل نیست و خواسته یا ناخواسته دارای نواقص بلوری به صورت دررفتگی، جافتادگی و یا قرار گرفتن اتمی در جایگاه اتم دیگر خواهد بود. منشأ رسانندگی بالا، تراکم حامل های آزاد در این مواد است. این تراکم حامل ها ناشی از تهی جاهای اکسیژن در شبکه ی بلوری و وجود عناصر آلاینده می باشد [۵۱].

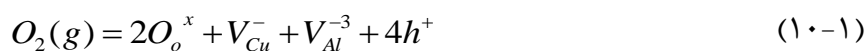
<sup>۱</sup>Sputtering

<sup>۲</sup>Pulsed Laser Deposition

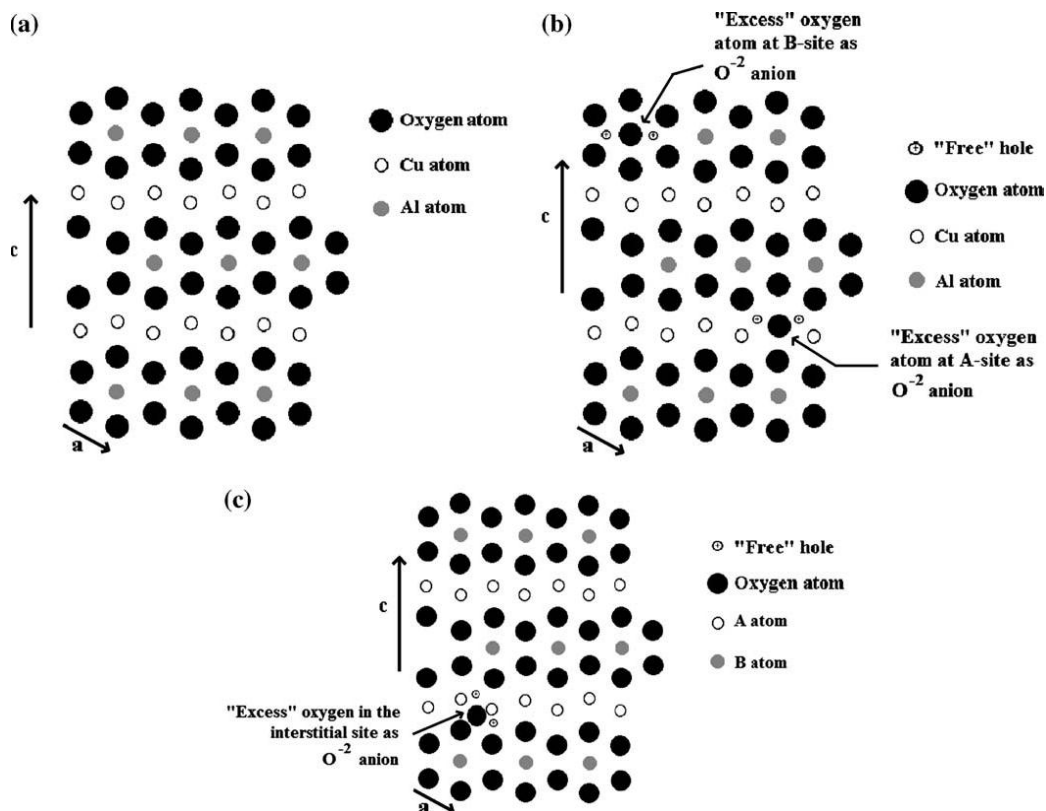
## ۱-۷-۱- تهی جاهای اکسیژن در شبکه

انتظار می رود در شرایط تناسب عنصری، اکسید های نیمرسانای شفاف از نظر الکتریکی عایق باشند. لیکن اندازه گیری های تجربی حاکی از وجود نقص در تناسب عنصری ماده است، که غالباً با حذف اتم های اکسیژن همراه است. عدم حضور هر اتم اکسیژن در شبکه ی بلوری می تواند باعث اضافه شدن یک یا دو الکترون به شبکه ی بلوری گردد.

واکنش نقص را می توان با رابطه زیر نشان داد:



که پارامتر های  $O_o$  و  $V_{Cu}$  و  $V_{Al}$  و  $h$  به ترتیب به اکسیژن شبکه، جای خالی کاتیون یک ظرفیتی، جای خالی کاتیون سه ظرفیتی و حفره ها اشاره دارند. بالا نویس های  $x$  و  $-$  و  $+$  به ترتیب به اثر خنثی، منفی و مثبت حالت های بار اشاره دارند [۵۲]. در شکل (۱-۱۱) شماتیکی از شبکه ی استوکیومتری و غیر استوکیومتری  $CuAlO_2$  نشان داده شده است.



شکل (۱-۱)- یک طرح شماتیک از (a) شبکه ی استوکیومتری  $\text{CuAlO}_2$  (b) اتم های اکسیژن اضافی در جایگاههای بلوری (c) اتم های اکسیژن اضافی در جایگاههای بینابینی [۵۲].

## ۱-۷-۲- وجود عناصر آلاینده

معمولاً در دمای اتاق هر اتم آلاینده، می تواند سبب حضور یک حامل از نوع الکترون یا حفره در شبکه ی بلوری ماده شود. از آنجا که کنترل تهی جاهای اکسیژن امکان پذیر نمی باشد برای کنترل رسانندگی از آرایش آنها استفاده می شود. به منظور افزایش رسانندگی آرایش ناخالصی، یکی از روش های افزایش رسانندگی نمونه است. Mn و N به عنوان آرایش بکار می روند و به ترتیب جایگزین Al و O در ساختار کریستالی می شوند. با این حال، رسانندگی لایه ی  $\text{CuAlO}_2$  توسط آرایش ناخالصی بهبود می یابد ولی کار مشکلی است، چون انحلال پذیری این مواد در  $\text{CuAlO}_2$  بسیار کم است [۵۳-۵۴].

## ۱-۸-کاربرد های $\text{CuAlO}_2$

به عنوان یک نتیجه،  $\text{CuAlO}_2$  یک اکسید رسانای شفاف نوع p است. بسیاری از محققین تلاش کردند تا  $\text{CuAlO}_2$  را با اکسید های رسانا های شفاف نوع n ترکیب کنند تا اتصالات شفاف p-n تشکیل دهند. این اتصالات زمینه جدیدی را در تکنولوژی وسایل اپتوالکترونیک<sup>۱</sup> باز کردند که الکترونیک شفاف<sup>۲</sup> نامیده می شود [۵۵]. در کنار اتصالات p-n، ویژگی های اپتیکی و الکتریکی خاص منجر به کاربردهایی از  $\text{CuAlO}_2$  می شود. در ادامه به خلاصه ای از این کاربردها اشاره می شود.

### ۱-۸-۱- سنسور های گازی<sup>۳</sup>

سنسور های گازی می توانند برای آشکار سازی آلوده کننده های هوا و محیط زیست بکار روند. یک حسگر اوزن ضرورتاً مورد نیاز است، زیرا اوزن رابطه ی بسیار نزدیکی با زندگی بشر دارد. بیشترین سنسور های مورد استفاده بر پایه  $\text{WO}_3$  و ایندیوم اکساید ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) هستند [۵۶]. اگرچه به کاربردن این سنسورها نیازمند دمای بالاتر از  $200^\circ\text{C}$  است، به هر حال میزان حساسیت آن نسبتاً پایین است [۵۷]. اخیراً حسگری اوزن در دمای اتاق به وسیله فوتوردیوس ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) بدست آمده است. اما به کار بردن یک چنین حسگر گازی محدود است، بخاطر اینکه تنها بعد از برانگیخته کردن نور UV عمل می کند [۵۸]. همه ی سنسور های اوزن نیمرسانا که تا به امروز بررسی شدند، سنسور های نوع n هستند. زنگ<sup>۴</sup> و همکارانش دریافتند که از  $\text{CuAlO}_2$  می توان به عنوان حسگر گاز اوزن در دمای اتاق استفاده کرد [۵۹]. این مطالعه همچنین امکان توسعه یک سنسور اوزن شفاف و مقرون به صرفه نوع p را نشان داد. انواع اتصالات p-n برای ساخت حسگر های اوزن

<sup>۱</sup>Opto-electronics device

<sup>۲</sup>Transparent Electronics

<sup>۳</sup>Gas sensor

<sup>۴</sup>Zheng



شفاف ممکن است با بکار بردن نیمرسانای نوع p ( $\text{CuAlO}_2$ ) و نوع n ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ساخته شوند.

### ۱-۸-۲- کاتالیست<sup>۱</sup>

فتو کاتالیست<sup>۲</sup> یک زمینه خیلی مورد علاقه در فتو شیمی است، زیرا در این فرایند نور جذب می شود تا یک واکنش شیمیایی شامل تجزیه یا سنتز انجام شود. یک مثال خوب  $\text{TiO}_2$  است که معمولاً برای تجزیه آلوده کننده ها و برای ضد عفونی کردن استفاده می شود. مواد با ساختار دلفوسیت نشان دادند که می توانند یک کاتالیست باشند. بخاطر اینکه Cu یک جایگاه فعال در سنتز متانول [۶۰] و یا تجزیه  $\text{N}_2\text{O}$  است [۶۱]. اخیراً کوریچ<sup>۳</sup> و همکارانش نشان دادند مواد دلفوسیت یک ویژگی فتوکاتالیست در تولید هیدروژن با بکار بردن نور مرئی دارند [۶۲].

### ۱-۸-۳- وسایل اپتیکی شفاف<sup>۴</sup>

الکترونیک شفاف<sup>۵</sup> یک تکنولوژی در حال توسعه در حوزه الکترونیک نامرئی<sup>۶</sup> است. آغاز الکترونیک شفاف همزمان با پیدایش نیمرسانای الکترونیک شفاف نوع p ( $\text{CuAlO}_2$ ) است. مواد نوع p، در اتصالات با رسانا های شفاف نوع n مرسوم مثل  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  و... قابل استفاده هستند، که ساخت اتصالات p-n را امکان پذیر می سازند. علاوه بر این حوزه های دیگر کاربرد اپتیکی این مواد می تواند شامل ساخت صفحه نمایش های تخت، آشکار ساز های UV، سلول خورشیدی و خنک کننده های الکتریکی گرمایی باشد [۶۳-۶۷].

---

<sup>۱</sup>Catalist

<sup>۲</sup>Photocatalytic

<sup>۳</sup>Koriche

<sup>۴</sup>Transparent optical device

<sup>۵</sup>Transparent electronics

<sup>۶</sup>Invisible electronic

# فصل دوم

لایه های نازک و مراحل آزمایشگاهی

رشد آنها

## ۲-۱- مقدمه

تاریخچه استفاده از لایه های نازک بخصوص لایه های نازک فلزی به عهد باستان و در حدود ۳۴۰۰ سال پیش برمی گردد که این روند تا به امروز ادامه داشته است. احتمالاً اولین لایه های نازک مدرن و امروزی در سال ۱۸۳۸ میلادی و به روش الکترولیز بدست آمده است. بونسن<sup>۱</sup> و گروو<sup>۲</sup> توانستند لایه های نازک فلزی را به ترتیب با روش واکنش شیمیایی و پراکنش تخلیه نورانی<sup>۳</sup> به دست آورند. فارادی در سال ۱۸۵۷ میلادی توانست با استفاده از تبخیر حرارتی<sup>۴</sup> از سیمی که از آن جریان زیادی عبور می کرد، لایه های نازک فلزی تولید کند [۶۸]. امروزه تکنولوژی ساخت لایه های نازک بسیار گسترده شده و هم اکنون ساخت نانو لایه های نازک با استفاده از فناوری نانو در حال تکوین می باشد. مواد در مقیاس نانو متری<sup>۲</sup> ویژگی مهم دارند [۶۹]:

الف) قوانین فیزیک کلاسیک در مورد اغلب پدیده های مربوط به آنها دیگر کارایی لازم را ندارد بلکه قوانین و مبانی مکانیک کوانتوم استفاده می شود. لذا به دلیل اثرات کوانتومی وابسته به اندازه ی ذرات خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی در مقایسه با حالت کپه ای<sup>۵</sup> همان ماده، متفاوت است.

ب) با کاهش اندازه ی ذرات، نسبت سطح به حجم این سیستم زیاد می شود که این ویژگی باعث افزایش سطح موثر می گردد که این می تواند باعث بهبود بازده ی فرایند های فیزیکی و شیمیایی شود. امروزه بحث نانو مواد بدلیل پتانسیل بالای آنها برای کاربرد های مختلف در علوم و تکنولوژی، به شدت مورد توجه قرار گرفته اند و تحقیقات گسترده ای در زمینه ی تولید آنها و بهبود ویژگی های آنها در حال انجام می باشد.

---

<sup>۱</sup>Bunsen

<sup>۲</sup>Grove

<sup>۳</sup>Vacuum thermal evaporation

<sup>۴</sup>Magnetron sputtering

<sup>۵</sup>Bulk

## ۲-۲ - لایه نازک

یک لایه نازک از انباشت ماده مورد نظر روی سطح یک زیرلایه ایجاد می شود. این وضعیت می تواند باعث ایجاد خواص الکترونیکی، فیزیکی و مکانیکی جدیدی می شود، که نه الزاماً خصوصیات ماده مجزای تشکیل دهنده لایه را داشته باشد و نه خصوصیات سطحی که لایه بر روی آن انباشت شده است [۷۰]. در فناوری لایه های نازک، لایه هایی به ضخامت یک دهم نانو متر تا چندین میکرومتر مورد توجه می باشد.

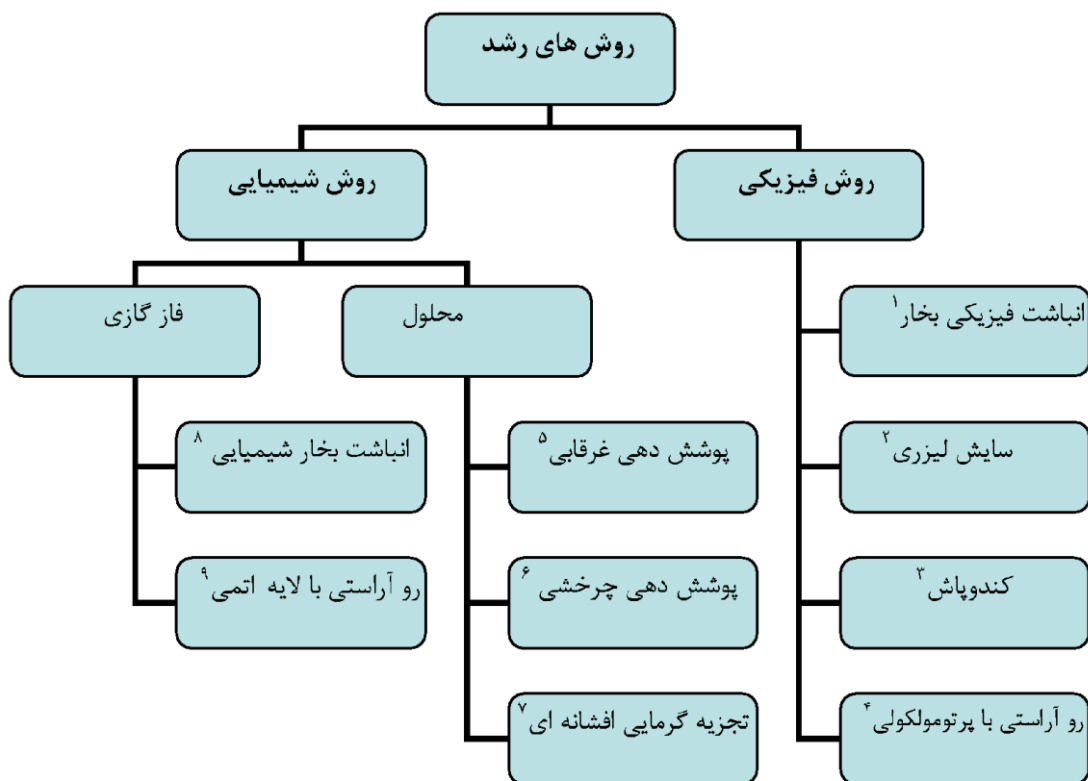
## ۲-۳ - روشهای رشد لایه نازک

در طی سالهای متمادی روش های متعددی برای رشد لایه نازک به وجود آمده است. هر روش رشد دارای مزایا و معایبی است که می توان آنها را با توجه به امکانات و خواص مورد نظر انتخاب کرد. به عنوان مثال برخی از روش ها مانند روش روآراستی پرتو ملکولی<sup>۱</sup> اگرچه از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند، لیکن به کمک این روش ها می توان لایه هایی با کیفیت بالا تولید کرد اما برخی روش ها مانند تجزیه گرمایی افشانه ای، سل - ژل و..... جزء روش های نسبتاً آسان و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه به حساب می آیند.

---

<sup>۱</sup>Molecular Beam Epitaxy

روش های لایه نشانی را در حالت کلی می توان به دو دسته، روش های شیمیایی و روش های فیزیکی تقسیم بندی نمود. در شکل (۱-۲) مهمترین روش های رشد لایه نازک بیان شده اند.



شکل (۱-۲) - مهمترین روش های رشد لایه نازک [۷۱].

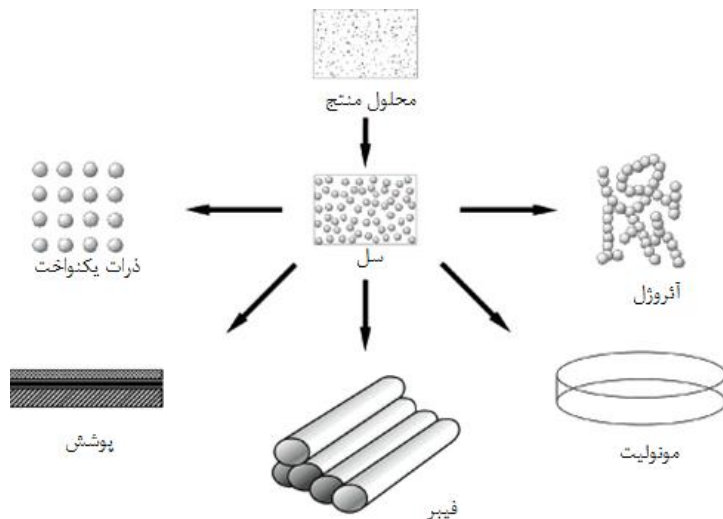
- 1 - Physical vapour deposition (PVD)
- 2- Laser ablation
- 3 - Sputtering
- 4 - Molecular beam epitaxy
- 5 - Dip coating
- 6 - Spin coating
- 7- Spray Pyrolysis
- 8- Chemical vapour deposition (CVD)
- 9 - Atomic layer epitaxy (ALE)

## ۲-۴- سل - ژل

سل - ژل یک روش نسبتاً ساده و ارزان است که در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. توانمندیهای قابل توجه این روش در کنار کم هزینه بودن آن باعث روی آوردن روزافزون به این روش شده است.

منظور از تهیه ی سل این است که پیش ماده در طی یکسری واکنش های شیمیایی مانند هیدرولیز یا پلیمریزاسیون قرار گرفته و ذرات به صورت کلوئیدی یا پلیمری در داخل مایعات پخش شوند. در واقع کلمه ی سل به پخش ذرات کلوئیدی یا پلیمری در داخل مایعات اطلاق می شود [۷۲]. ویژگی محلول سل شفاف بودن آن است، که دلیل آن پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانو درون محلول می باشند.

همانطور که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است روش فوق قادر است ساختار های پودری، کپه ای و لایه های نازک را به طور موفقیت آمیزی تولید کند اما اغلب روش سل - ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی کاربرد داشته و استفاده می شود [۷۲].



شکل (۲-۲) - ساختار های تولید شده با استفاده از روش سل - ژل [۷۲].

این فرآیند معمولاً در برگیرنده تغییر فرم به حالت ژل با استفاده از تکنیک های مختلف و متفاوت است که در اکثر آنها از خشک نمودن آهسته و ملایم به همراه تبخیر حلال استفاده می شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در فرآیند سل-ژل اغلب باید در طول فرآیند خشک سازی نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود.

سل - ژل روشی شیمیایی فیزیکی است که عمل لایه نشانی از فاز مایع صورت می گیرد. می توان پارامتر های ممکن در این فرایند را به دو دسته ی کلی پارامتر های فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود.

## ۲-۴-۱- پارامتر های شیمیایی موثر در روش سل - ژل

پارامتر های شیمیایی در این روش به طور موثر در مراحل تهیه ی سل وارد می شود. عوامل شیمیایی موثر در تهیه سل شامل فرایند های هیدرولیز، چگالش، غلظت سل، ماندگی سل و pH محلول و ... می باشند. با کنترل بهینه هر یک از این پارامتر ها امکان تولید لایه های با کیفیت مطلوب وجود دارد [۷۳].

### ۲-۴-۱-۱- طول عمر سل<sup>۱</sup>

یک عامل مهم در میزان ویسکوزیته (چسبندگی) عمر سل است. بررسی های انجام شده نشان داده اند که چسبندگی سل با گذشت زمان افزایش می یابد. این عامل مهمی برای افزایش فرایند ژلاسیون است [۷۴].

### ۲-۴-۱-۲- pH محیط سل

آزمایشات نشان می دهد که pH محیط سل بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه های رشد داده شده تاثیر دارد. لایه های بدست آمده از سل بازی به علت ویسکوزیته ی بالا یشان

---

<sup>۱</sup>Aging

ضخامت بیشتری نسبت به سل اسیدی دارند، همچنین تراکم لایه های نازک حاصل از سل بازی نسبت به سل اسیدی کمتر است [۷۵]. از طرف دیگر تقریباً همه خواص لایه های نازک به ضخامت بستگی دارند.

## ۲-۴-۲- پارامتر های فیزیکی موثر در روش سل - ژل

پارامتر های فیزیکی موثر در روش سل - ژل عبارتند از:  
ویژگی ساختاری زیرلایه، روش انباشت، عملیات خشک سازی و بازپخت.

### ۲-۴-۲-۱- ویژگی های ساختاری زیر لایه

کیفیت زیرلایه از جمله مواردی است که مهمترین تاثیر را در فرایند رشد خواهد گذاشت [۷۶]. نوع زیرلایه (مثلاً شیشه و یا زیرلایه های سیلیکونی)، میزان تمیزی سطح زیرلایه، تحمل حرارتی و مکانیکی زیرلایه از جمله مواردی است که با توجه به شرایط رشد باید به طور مناسبی انتخاب شوند. زیرلایه باید مقاومت مکانیکی کافی داشته باشد و نه تنها در دمای عادی بلکه در خلال تغییرات نسبتاً زیاد دما نیز چسبندگی خود را با لایه حفظ کند [۷۷].

### ۲-۴-۲-۲- روش انباشت

یکی از امتیازات منحصر به فرد در روش سل - ژل وجود تکنیک های گوناگون برای پوشش دهی زیرلایه ها می باشد. بسته به ماهیت حلال، دما و روش لایه نشانی، بیشترین مقدار حلال از فیلم آزاد می شود و ژلاسیون فیلم را تشکیل می دهد. انباشت در روش سل - ژل به طرق مختلفی نظیر غوطه وری، چرخشی، الکتروفورز، ترموفورز صورت می گیرد.



تکنیک غوطه وری یکی از مهمترین و اقتصادی ترین تکنیک های پوشش دهی نمونه ها و قطعات بزرگ می باشد. تکنیک های الکتروفورز و ترموفورز برای تهیه لایه های ضخیم سل - ژل استفاده می شود. در روش ترموفورز با اعمال یک گرادیان گرمایی، ذرات معلق باردار در داخل محلول حرکت می کنند و بر روی زیرلایه می نشینند ولی در روش الکتروفورز، اعمال یک میدان الکتریکی خارجی به محلول باعث حرکت ذرات باردار معلق داخل محلول می شود [۷۸].

#### ۲-۴-۲-۳- خشک سازی

فرآیند خشک سازی شامل جداسازی حلال از سیستم ژل است. این فرایند وابستگی زیادی به نوع حلال، پیش ماده ی بکار گرفته شده و کاتالیزور های مورد استفاده دارد. در این فرایند لایه ها برای لایه نشانی بعدی آماده می شوند، در صورت انجام نادرست این فرایند ترکیبات آلی، کاتالیزورها و حتی حلال های باقی مانده در انباشت اول هنگام لایه نشانی بعدی باعث کشیده شدن لایه قبلی به داخل محلول می شوند. با انجام عملیات خشک سازی مناسب می توان لایه های سطحی یکنواختی را به وجود آورد [۷۹].

#### ۲-۴-۲-۴- بازپخت

در این فرایند برای بهبود کیفیت ساختاری نمونه ها آنها را در دماهای بالاتری نسبت به دمای خشک سازی قرار می دهند. این فرایند بیشتر برای مطالعه ی ساختار بلوری و بررسی رفتار آنها، تحت تاثیر دماهای مختلف انجام می شود. میزان دما و زمان عملیات بازپخت ممکن است بر ساختار بلوری ایجاد شده تاثیر گذاشته و همچنین سبب تغییر در گاف نواری ماده شود.

#### ۲-۴-۳- مزایای روش سل - ژل

در روش سل - ژل مزیت های قابل توجهی برای سنتز لایه های نازک وجود دارد. برخی از مزیت ها به شرح زیر می باشد [۸۰]:

الف) سنتز در دمای پائین.

ب) تهیه محصولاتی با خلوص مناسب.

ج) امکان تهیه موادی با ترکیبات جدید.

ه) راندمان تولید.

ز) واکنش پذیری شیمیایی بالا.

س) کنترل آسان پارامترهای موثر.

## ۲-۴-۴- معایب روش سل - ژل

در کنار مزایای روش سل - ژل، معایبی هم وجود دارد که می توان به صورت زیر دسته بندی نمود:

الف) قیمت نسبتاً بالای مواد اولیه.

ب) زمان نسبتاً طولانی رشد لایه ها با ضخامت مورد نظر.

ج) احتمال باقیماندن آب یا مواد آلی در لایه ها.

د) تشکیل ترک در حین خشک کردن و بازپخت نمونه ها.

## ۲-۵-۲- روش کار آزمایشگاهی

برای بدست آوردن لایه های نازک و یکنواخت ابتدا باید عمل تمیز کاری زیرلایه به دقت صورت

بگیرد و به دنبال آن عملیات لایه نشانی را آغاز نمود.

### ۲-۵-۱- تمیز کردن زیرلایه

در این پایان نامه برای تهیه ی نمونه های مورد نظر از زیرلایه های شیشه ای و کوارتز استفاده

شده است. جهت بالا بردن کیفیت مکانیکی و چسبندگی لایه به زیرلایه، قبل از لایه نشانی عمل

تمیز کاری انجام پذیرفت.

ابتدا زیرلایه ها را با آب و مایع پاک کننده کاملاً شستشو داده و سپس آنها با آب مقطر شسته

شدند. برای رفع چربی های احتمالی موجود روی سطح زیرلایه، لایه ها به مدت ۴۶۰ ثانیه در حمام آلتراسونیک حاوی استون و الکل قرار گرفتند. بلافاصله بعد از خارج کردن از دستگاه آلتراسونیک لایه ها دوباره با آب مقطر شسته شدند و سپس در معرض فشار گاز نیتروژن قرار گرفتند تا قطرات آب از سطح زیر لایه برطرف شده و سطح نمونه ها کاملاً خشک شوند. شکل (۲-۳) دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک مورد استفاده در این کار آزمایشگاهی را نشان می دهد.



شکل (۲-۳) - دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

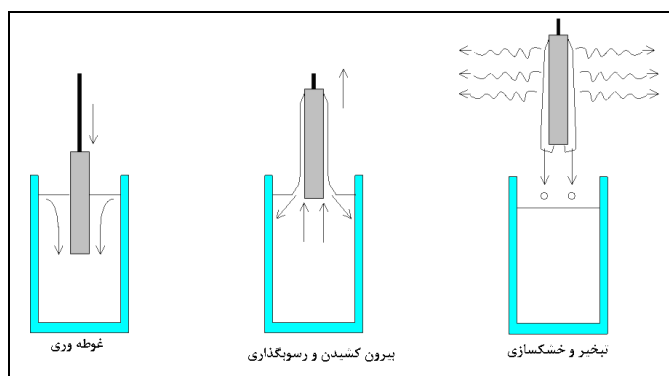
## ۲-۵-۲- تهیه لایه نازک

لایه نشانی، لایه های نازک رسانای شفاف  $CuAlO_2$  در این پایان نامه به روش سل - ژل غوطه وری و چرخشی انجام شده است. در این بخش به شرح جزئیات این روش می پردازیم.

### ۲-۵-۲-۱- سل - ژل غوطه وری

به طور کلی این روش شامل چهار مرحله، غوطه وری، بیرون کشیدن، رسوب گذاری، تبخیر و خشک سازی می باشد. برای ایجاد لایه های پوششی با استفاده از روش غوطه وری باید نمونه های مورد نظر را در موقعیت خاص قبل از ژلاتین شدن محلول با سرعت مناسب به درون وارد و سپس با

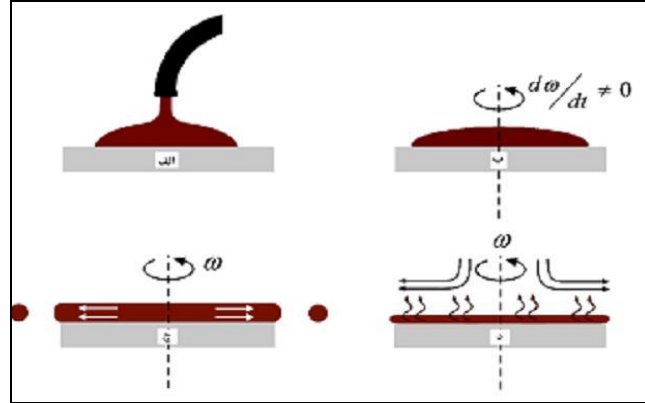
ملايمت خارج كرد. سرعت غوطه وري مي تواند بر روي خواص الكتريكي و اپتيكي لايه ها تاثير گذار باشد [۸۱]. در شكل (۲-۴) به طور شماتيك، مراحل لايه نشاني با اين روش نشان داده شده است.



شكل (۲-۴) - مراحل لايه نشاني به روش سل - ژل غوطه وري [۸۱].

## ۲-۵-۲-۲- سل - ژل چرخشي

به طور كلي اين روش شامل چهار مرحله، انباشت، شروع چرخش، پايان چرخش و تبخير مي باشد. در اين روش چند قطره از محلول روي سطح يك زير لايه قرار گرفته و با سرعت مشخص و كنترل شده توسط دستگاه به چرخش در مي آيد تا محلول به طور يكنواخت روي زير لايه قرار بگيرد. اين روش به دليل مزيت هايي نظير همگني، قابليت كنترل سرعت چرخش و زمان چرخش و از همه مهمتر تجهيزات ساده و ارزان مورد توجه قرار گرفته است. ضخامت لايه در مرحله پايان چرخش تقريباً يكنواخت است. يكنواختي لايه ناشي از تقابل نيروي گريز از مركز و نيروي مقاوم گرانيوري، كه به طور شعاعي به سمت مركز اعمال مي شود، مي باشد. در شكل (۲-۵) مراحل مختلف روش پوش دهی چرخشی نشان داده شده است.



شکل (۵-۲) - مراحل مختلف روش سل - ژل چرخشی الف) انباشت ب) شروع چرخش ج) پایان چرخش د)

تبخیر [۸۱].

## ۲-۶ - نگاهی به کار های قبلی

با توجه به جدول (۱-۲) مشخص می شود که ویژگی های لایه های بدست آمده تا حد زیادی به روش لایه نشانی بستگی دارد.

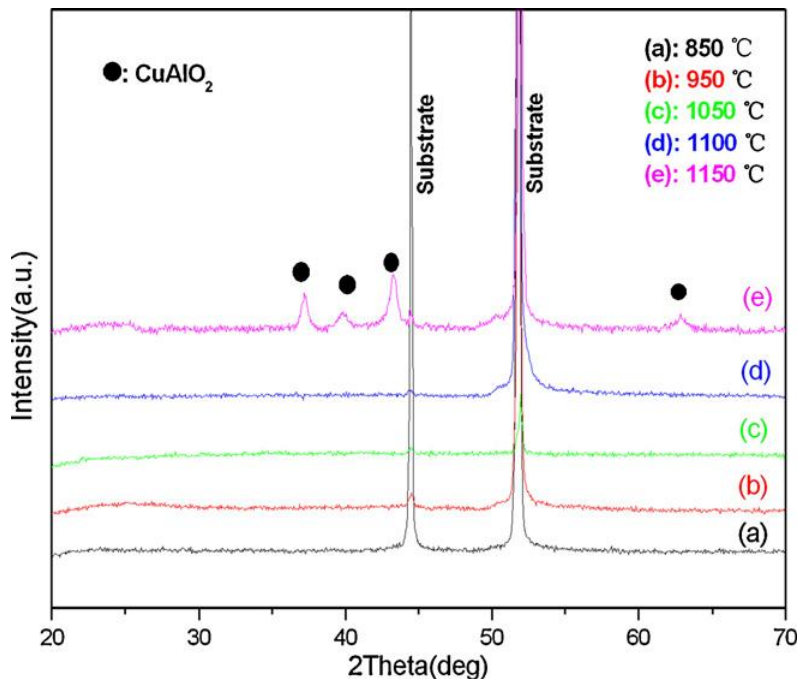
جدول (۱-۲) خلاصه ای از روشهای به کار برده شده در تهیه لایه نازک  $\text{CuAlO}_2$  و نتایج آنها.

نویسنده	مراجع	روش	مواد اولیه	زیر لایه	رسانندگی (S/cm)
Kawazoe	[۸۲]	PLD (Pulsed Laser Deposition)	$\text{CuAlO}_2$	Sapphire (001)	1
Yanagi	[۸۳]				0.34
Neumann	[۸۴]				0.3
Stauber	[۸۵]				0.05
Kim	[۸۶]	e-beam vapor (wet oxidation)	$\text{CuAlO}_2$	Si (100)	0.25
Banerjee	[۸۷]	DC-Sputtering	$\text{CuAlO}_2$	glass, Si	0.39
Shahriari	[۸۸]	Hydrothermal	$\text{NaAlO}_2$ , $\text{CuCl}$	glass	0.42
Cai	[۸۹]	CVD (Chemical Vapor Deposition)	$\text{Cu}(\text{dpm})_2$ , $\text{Al}(\text{dpm})_3$	quartz (001)	0.46
Tsuboi	[۹۰]	DC-Reactive Sputtering	Cu, Al	quartz	0.10
Shy	[۹۱]	Reactive Magnetron Sputtering	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sapphire (001)	0.57
Youn	[۹۲]	Spray Pyrolysis	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	?	0.589
Benko	[۹۳]	Sintered Body	$\text{CuAlO}_2$ (Bulk)	-	$1.7 \times 10^{-3}$

خواص لایه های بدست آمده نه تنها به روش لایه نشانی بلکه به پارامترهای لایه نشانی نیز بستگی دارد. تعدادی از پارامتر های موثر در تهیه لایه نازک با استفاده از روش سل - ژل در زیر آمده است:

## ۲-۶-۱- اثر دمای بازپخت

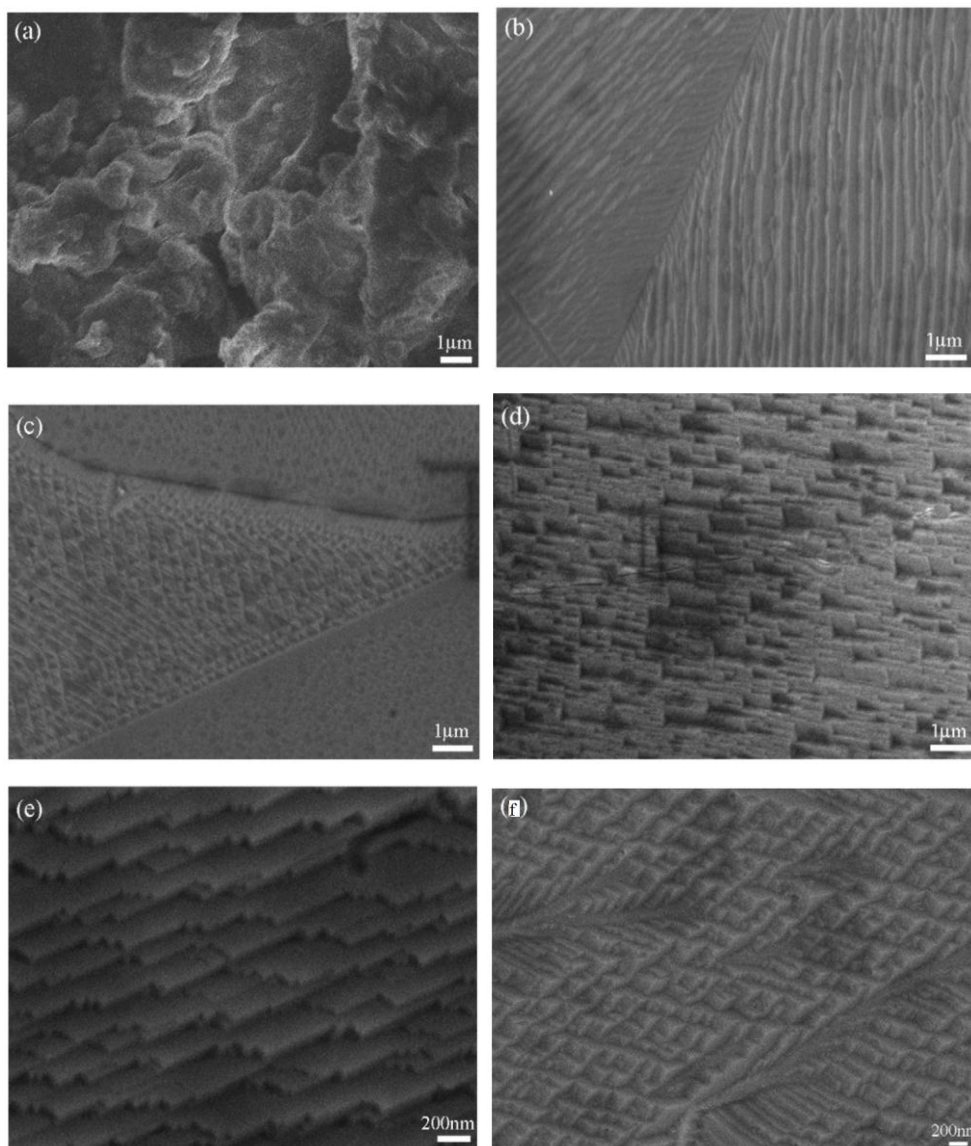
جان دینگ<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  را به روش سل - ژل تهیه کردند [۹۴]. لایه نشانی روی زیرلایه نیکل با استفاده از پیش ماده های استات مس و نیترات آلومینیوم انجام شده است. برای بررسی اثر دمای بازپخت، نمونه ها در دماهای ۸۵۰، ۹۵۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. در طیف های XRD مربوط به دماهای ۸۵۰، ۹۵۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد فقط قله های مربوط به زیرلایه مشاهده می شود در حالیکه برای نمونه بازپخت شده در  $1150^\circ\text{C}$  علاوه بر قله های مربوط به زیرلایه قله های مربوط به ماده  $\text{CuAlO}_2$  نیز مشاهده می شود. همچنین، با مشاهده طیف XRD مربوط به دمای  $1150^\circ\text{C}$  معلوم می شود که فقط فاز خالص  $\text{CuAlO}_2$  تشکیل شده است.



شکل (۲-۶)- طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف [۹۴].

<sup>۱</sup>Juan Dinga

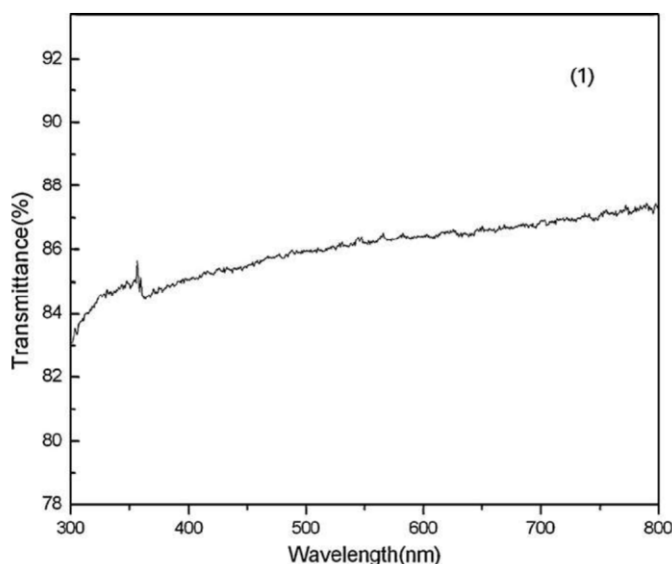
شکل (۷-۲) مورفولوژی سطح نمونه ها را نشان می دهد. شکل (a) مورفولوژی فیلم نازک  $\text{CuAlO}_2$  را قبل از بازپخت نشان می دهد. مشاهده می کنیم که فیلم از متراکم شدن دانه شکل گرفته است و همچنین شکل دانه ها نامنظم است. اگرچه از شکل ۳(b-e) مشاهده می کنیم که با افزایش دما از ۸۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد سطح فیلم منظم تر می شود.



شکل (۷-۲) - تصاویر SEM سطح نمونه های (a) بازپخت نشده و بازپخت شده در دماهای (b) ۸۵۰ (c) ۹۵۰ (d) ۱۰۵۰ (e) ۱۱۰۰ (f) ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد [۹۴].



در شکل (۸-۲) طیف عبور اپتیکی فیلم نازک  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CuAlO}_2$  که به مدت ۴ ساعت در دمای  $1150^\circ\text{C}$  تحت محیط خلا بازیخت شده است را نشان می دهد. نمونه از شفافیت نسبتاً بالایی در حدود ۸۵٪ می باشد.



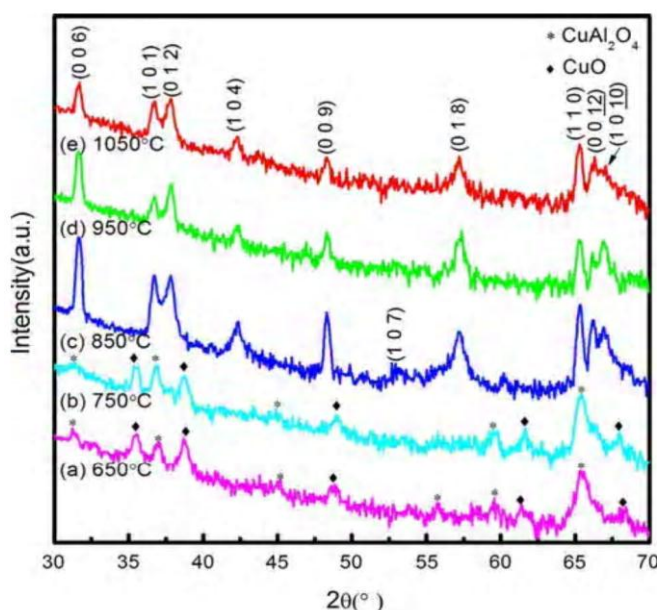
شکل (۸-۲) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه نازک  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CuAlO}_2$  در دمای بازیخت  $1150^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت محیط خلا [۹۴].

## ۲-۶-۲- اثر دمای بازیخت و فشار اتمسفر

گنج<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  را به روش سل - ژل تهیه کردند [۹۵]. در این کار از پیش ماده های استات مس و نیترات آلومینیم و حلال ۲- متوکسی اتانول استفاده شده است. نمونه ها روی زیرلایه سفایر در دماهای  $650^\circ\text{C}$ ،  $750^\circ\text{C}$ ،  $850^\circ\text{C}$ ،  $950^\circ\text{C}$  و  $1050^\circ\text{C}$  تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm بازیخت شدند. در شکل (۹-۲) طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  در دماهای بازیخت مختلف نشان داده شده است. با مشاهده قله های پراش مربوط به نمونه ها در دماهای  $650^\circ\text{C}$ ،  $750^\circ\text{C}$  مشخص می شود که فقط فازهای میانی ( $\text{CuO}$ ،  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) تشکیل شده است. اما در دماهای بازیخت  $850^\circ\text{C}$ ،  $950^\circ\text{C}$  و  $1050^\circ\text{C}$  فقط

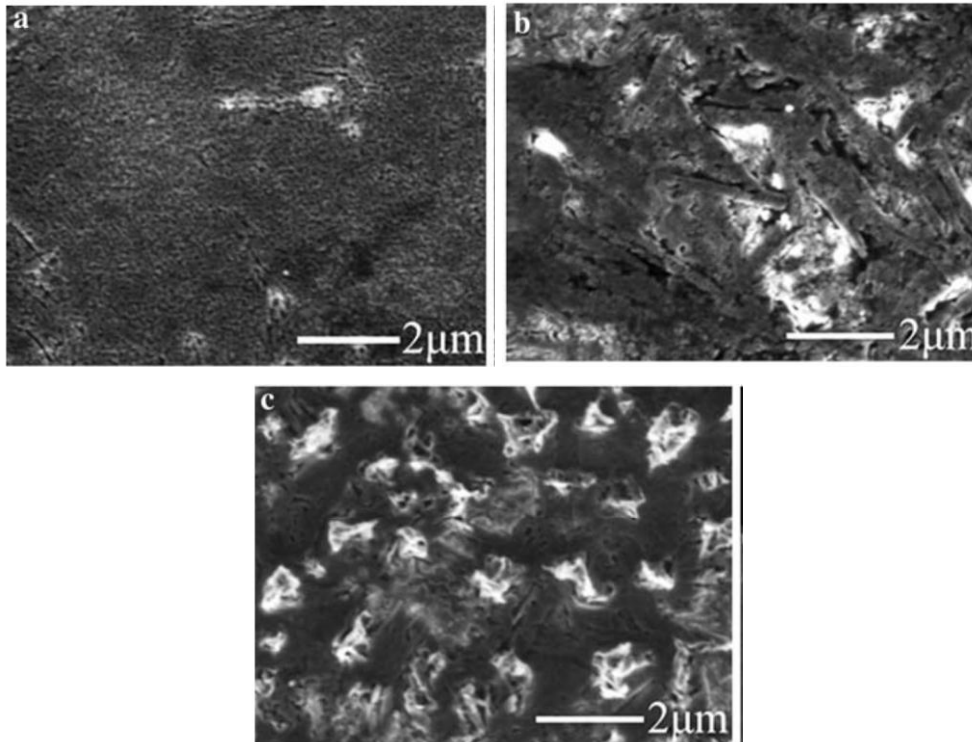
<sup>۱</sup>Gang Li

قله های پراش مربوط به  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود که با افزایش دما شدت قله ها تضعیف شده و بهترین ساختار مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  می باشد. تضعیف ساختار بلوری با افزایش دما احتمالاً به دلیل خرابتر شدن مورفولوژی نمونه ها با افزایش دما می باشد.



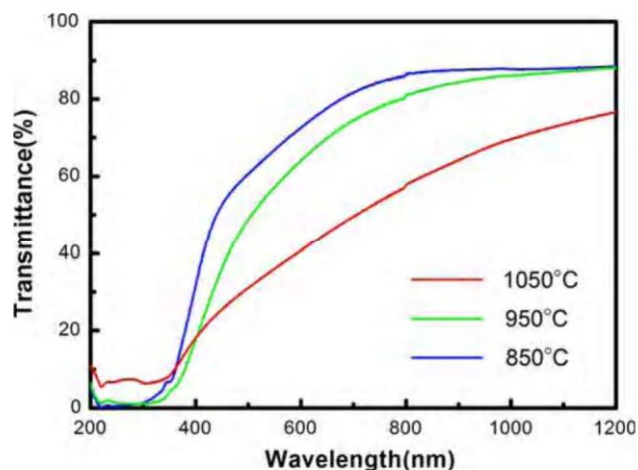
شکل (۹-۲) - طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  روی زیر لایه سفایر در دماهای بازپخت  $650^\circ\text{C}$  -  $1050^\circ\text{C}$ .  
 ۶۵۰ تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm [۹۵].

شکل (۱۰-۲) تصاویر FESEM سطح نمونه های بازپخت شده در دماهای  $850^\circ\text{C}$ ،  $950^\circ\text{C}$  برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm نشان می دهد. با توجه به شکل، در دمای  $850^\circ\text{C}$  سطح تقریباً یکنواخت و از دانه های نسبتاً کوچک تشکیل شده است. با افزایش دما مورفولوژی سطح فیلم خرابتر می شود. یکسری از دانه ها به شکل شاخه ای در سطح نمونه ها در دماهای  $850^\circ\text{C}$ ،  $950^\circ\text{C}$  مشاهده می شود. این نتیجه را می توانیم به تراکم شدن دانه های کوچک که به وسیله پخش اتم ها با انرژی گرمایی به اندازه کافی در دمای بالاتر ایجاد می شوند نسبت دهیم.



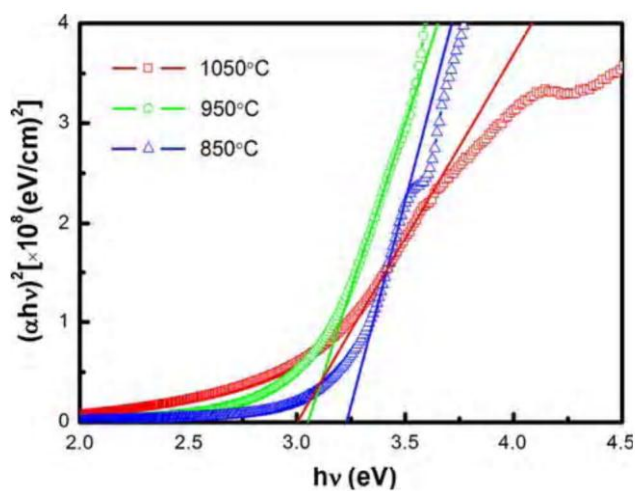
شکل (۲-۱۰) - تصاویر FESEM سطح نمونه های بازپخت شده در دماهای (a) ۸۵۰ °C (b) ۹۵۰ °C (c) ۱۰۵۰ °C برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm [۹۵].

شکل (۲-۱۱) نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر ۴۰۰ sccm نشان می دهد. در دمای ۸۵۰ °C میانگین شفافیت اپتیکی تقریباً بالای ۷۰٪ می باشد و یک لبه جذب تیز در محدوده طول موج ۴۰۰ nm مشاهده می شود که دلیلی برای تشکیل ساختار کریستالی خوب می باشد. با افزایش دما شفافیت کاهش می یابد و لبه جذب به سمت طول موج های بزرگتر نزدیک می شود که احتمالاً به دلیل کاهش کیفیت کریستالی و تضعیف مورفولوژی سطح نمونه ها می باشد.



شکل (۱۱-۲) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر  $400 \text{ sccm}$  [۹۵].

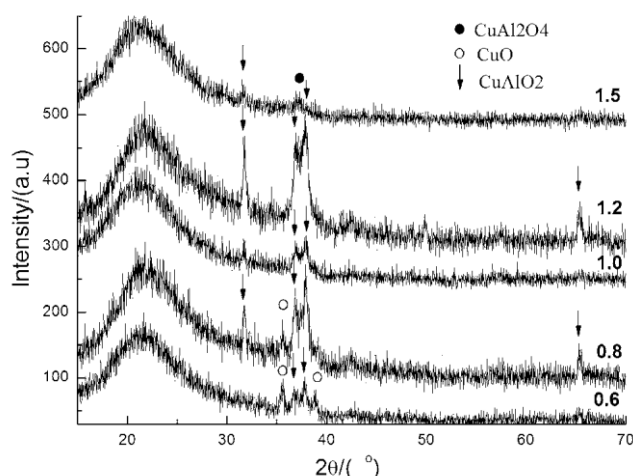
نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب انرژی فرودی برای نمونه های فوق در شکل (۱۲-۲) نشان داده شده است. همانگونه که از نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک انتظار داشتیم با افزایش دما گاف نواری از  $3/25$  تا  $3$  کاهش یافته است.



شکل (۱۲-۲) - نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای لایه های  $\text{CuAlO}_2$  در دمای بازپخت مختلف روی زیرلایه سفایر تحت فلوی نیتروژن در فشار اتمسفر  $400 \text{ sccm}$  [۹۵].

## ۲-۶-۳- نسبت مولی متفاوت

سی جیا لیو<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  را به روش سل - ژل تهیه کردند [۹۶]. در این آزمایش زیرلایه از جنس کوارتز بوده و نمونه ها در دمای  $750^\circ\text{C}$  تحت محیط آرگون بازپخت شدند. این آزمایش با نسبت مولی متفاوت  $\text{Al/Cu}$  انجام شده است. با مشاهده طیف XRD در شکل (۲-۱۲) معلوم می شود که شدت و نوع قله ها در نمونه های مختلف متفاوت است و بهترین ساختار مربوط به نسبت مولی  $\text{Al/Cu} = 1/2$  می باشد. همچنین برای نمونه هایی با نسبت مولی  $0/6$ ،  $0/8$  و  $1/5$  قله های پراش مربوط به ترکیبات میانی  $\text{CuO}$  و  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  دیده می شود.



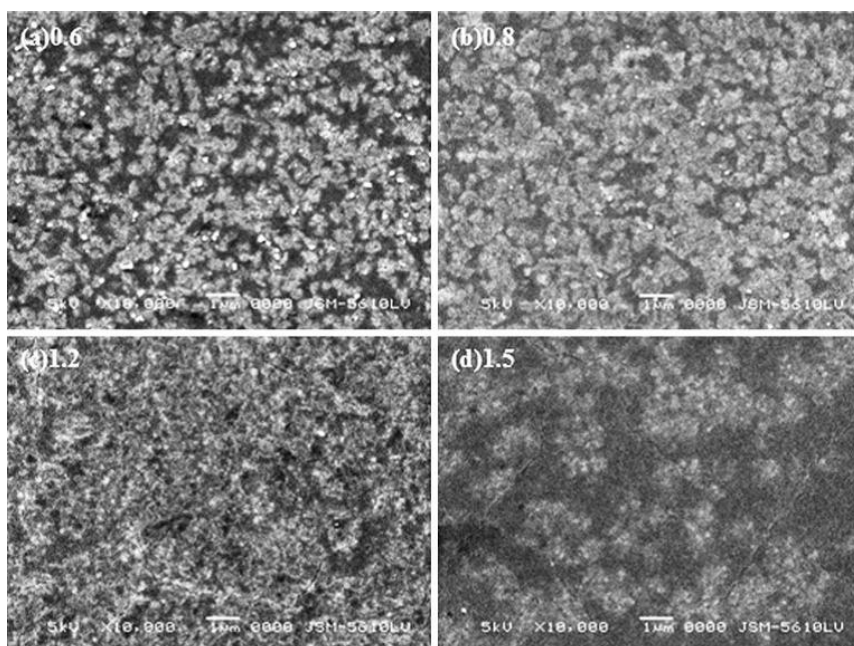
شکل (۲-۱۳) - طرح پراش پرتو X برای نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  در دمای بازپخت  $750^\circ\text{C}$  با نسبت مولی متفاوت

$\text{Al/Cu}$  [۹۶].

تصاویر SEM مربوط به نمونه ها در نسبت های مولی مختلف  $0/6$ ،  $0/8$ ،  $1/2$  و  $1/5$  در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است. مشاهده می شود که به تدریج با افزایش نسبت  $\text{Al/Cu}$  ناهمواری سطح فیلم کاهش می یابد. برای نسبت  $\text{Al/Cu} = 0/6$  سطح غیر یکنواخت است در حالیکه برای نسبت  $\text{Al/Cu} = 0/8$  دانه ها روی فیلم رشد می کنند. برای شکل c و d می توانیم ببینیم که شکاف ها و

<sup>۱</sup>Si-Jia Liu

حفره هایی روی سطح فیلم وجود دارد و اندازه دانه ها کوچک می شود. کاهش ناهمواری فیلم (۱/۲)  $Al_2O_3$  و  $CuAl_2O_4$  اسپینل ممکن است به علت وجود ساختار اسپینل  $Al_2O_3$  می تواند فضای بزرگ میان دانه های CAO را پر کنند.



شکل (۲-۱۴) - تصاویر FESEM سطح نمونه های  $CuAlO_2$  بازپخت شده در دمای بازپخت  $750^{\circ}C$  با نسبت

مولی متفاوت Al/Cu [۹۶].

# فصل سوم

برخی از روش های مشخصه یابی لایه های

نازک رسانای شفاف

### ۳-۱- مقدمه

مهمترین مساله بعد از رشد لایه های نازک رسانای شفاف تعیین مشخصات آنها از جمله مشخصات ساختاری، اپتیکی و الکتریکی می باشد. برخی از ابزار های مورد استفاده برای مشخصه یابی لایه های نازک شامل، دستگاه پراش پرتو X<sup>۱</sup> برای بررسی تشکیل ساختار نمونه ها، اسپکتروفوتومتر (UV-VIS) برای بررسی خواص اپتیکی و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> برای مشاهده ساختار های سطحی می باشند.

### ۳-۲- اندازه گیری طیف پراش پرتو X (XRD)

پراش پرتو X روش مطمئنی به منظور مشخصه یابی ساختاری نمونه ها به شمار می رود و به طور معمول، یک ابزار غیر مخرب، برای بررسی ساختاری محصولات را فراهم می کند. به کمک این روش می توان از بلوری و یا بی شکل بودن لایه ها، انواع فاز های ممکن در ماده و همچنین ثابت های شبکه و نیز تنش های موجود در نمونه ها اطلاع پیدا کرد. همچنین جهت گیری های بلوری نمونه و کیفیت ساختاری نمونه می تواند توسط پراش پرتو X بررسی شود [۹۷].

شکل (۳-۱) دستگاه پراش پرتو X مورد استفاده در این پایان نامه برای آنالیز نمونه ها را نشان می دهد. برای بررسی ساختار نمونه ها از دستگاه پراش پرتو X مدل B8-advance Bruker Axs دارای خط تابش  $CuK\alpha$  با طول موج  $\lambda = 1.5408\text{\AA}$  استفاده شده است.

---

<sup>۱</sup>X - ray Diffraction

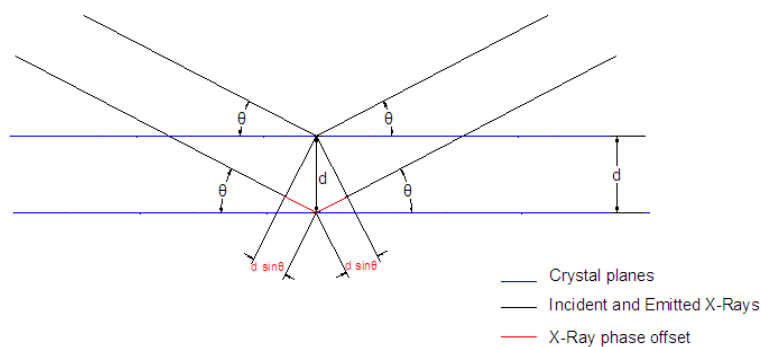
<sup>۲</sup>Scanning Electron Microscopy





شکل (۱-۳) - دستگاه XRD مورد استفاده برای آنالیز نمونه ها واقع در دانشگاه دامغان.

نگهدارنده ی نمونه در این دستگاه قابلیت چرخش داشته و می تواند شرایط لازم را برای فرود پرتو X در محدوده ی زاویه ی  $2\theta = 20-70$  را بر سطح لایه فراهم نماید. در شکل (۲-۳) نمایی از بازتاب اشعه X از صفحات بلوری نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) - نمایی از بازتاب اشعه X از صفحات بلوری [۹۸].

با استفاده از رابطه شرر (۱-۳) می توان اندازه ذرات را تخمین زد که با پهنای قله در نصف

ماکزیمم<sup>۱</sup> (FWHM) نسبت عکس دارد.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (۱-۳)$$

در این رابطه  $D_{hkl}$  اندازه دانه و  $\beta_{hkl}$  پهنای قله مربوط به صفحات ( $hkl$ ) در ارتفاع نصف ماکزیمم بر حسب رادیان،  $\theta$  محل قله (زاویه پراش)،  $\lambda=0.15405$  nm طول موج اشعه ی X مورد استفاده است [۹۹].

همچنین با استفاده از رابطه (۲-۳) که به رابطه براگ معروف است، میتوان فاصله بین صفحات شبکه بلوری ( $d_{hkl}$ ) را محاسبه نمود [۱۰۰]:

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

که در این رابطه  $n$  مرتبه پراش،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $\theta$  زاویه پراش،  $d_{hkl}$  فاصله صفحات شبکه که با اندیس های میلر ( $hkl$ ) مشخص می شوند، می باشند.

با داشتن  $d_{hkl}$  میتوان ثابت های شبکه را با استفاده از رابطه (۳-۳) محاسبه نمود [۱۰۱]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۳-۳)$$

در این روابط  $a$  و  $c$  پارامترهای شبکه می باشند.

بنابراین در حالت کلی از طیف پراش اشعه X یک ماده می توان اطلاعات زیر را بدست آورد [۱۰۲]:

الف) اندازه گیری میانگین فواصل بین صفحات بلوری.

ب) تعیین ساختار بلوری یک ماده.

ج) تعیین مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، اندازه متوسط بلورکها، کرنش در فصل

مشترک، ترکیب فازها و تنش داخلی در مناطق بلوری کوچک.

د) اندازه گیری ضخامت فیلم های نازک و چند لایه.

---

<sup>۱</sup>Fall width at half maximum

## ۳-۳- روش های مشخصه یابی خواص اپتیکی

### ۳-۳-۱- طیف عبوری اپتیکی<sup>۱</sup> (UV-VIS)

با استفاده از داده های عبوری بدست آمده با این روش می توان پارامتر های فیزیکی گوناگونی مانند ضخامت (t)، ضریب شکست<sup>۲</sup> (n)، ضریب جذب<sup>۳</sup> ( $\alpha$ ) و گاف نواری ( $E_g$ ) نمونه ها را محاسبه نمود. نمونه های مورد بررسی در این تحقیق، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UV-160 شرکت Shimadzu، در گستره ی طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفتند. این دستگاه شامل دو مسیر برای عبور پرتو نوری است که در مسیر اول نمونه ی مورد مطالعه جای گرفته و در مسیر دوم نمونه ی شاهد (زیرلایه به تنهایی) مستقر می شود. دستگاه بعد از پردازش داده ها درصد عبور لایه ی مورد نظر را نسبت به نمونه ی شاهد بدست می دهد. شکل (۳-۲) تصویری از دستگاه مورد استفاده واقع در دانشکده ی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل (۳-۲) - شماتیکی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UV-160 شرکت Shimadzu واقع در دانشکده فیزیک

دانشگاه صنعتی شاهرود.

---

<sup>۱</sup>Transmittance

<sup>۲</sup>Refractive index

<sup>۳</sup>Absorption Coefficient

### ۳-۳-۲- تعیین ضخامت

با در اختیار داشتن اطلاعات طیف سنجی نمونه ها و به کمک نرم افزار پوما (PUMA) می توان ضخامت لایه ها را محاسبه نمود.

### ۳-۳-۳- ضریب جذب ( $\alpha$ )

ضریب جذب یک خاصیت از یک ماده است که توسط مقدار نور جذب شده بوسیله آن تعریف می شود. معکوس ضریب جذب،  $\alpha^{-1}$ ، میانگین مسافت طی شده توسط یک فوتون قبل از جذب را نشان می دهد. در این فاصله شدت نور ورودی، به  $\frac{1}{e}$  ( $\sim 36\%$ ) مقدار اولیه آن کاهش می یابد [۱۰۳]. اگر  $I_0$  شدت پرتو فرودی و  $I$  شدت آن در فاصله  $z$  از سطح ماده باشد طبق قانون تجربی بیر لامبرت<sup>۱</sup> روابط زیر برقرار خواهند بود [۱۰۴]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (4-3)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (5-3)$$

$$A = -Ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (6-3)$$

در این روابط  $T$  عبور اپتیکی،  $A$  جذب اپتیکی و  $t$  ضخامت جسم است.

ضریب جذب لایه ها ( $\alpha$ ) را می توان با جایگذاری ضخامت های محاسبه شده و به صورت تابعی از ضریب عبور اپتیکی با رابطه (۷-۳) نشان داد.

$$\alpha = -\frac{1}{t} Ln(T) \quad (7-3)$$

در رابطه (۷-۳) که قانون تجربی بیر لامبرت<sup>۲</sup> نامیده می شود،  $t$  ضخامت لایه و  $T$  درصد عبور

---

<sup>۱</sup>Beer - Lambert

اپتیکی در هر طول موج است. واضح است که در این رابطه اگر  $T$  تابعی از طول موج باشد  $\alpha$  نیز تابعی از طول موج است [۱۰۵]. ضریب جذب یکی از پارامترهای اپتیکی مهم نمونه هاست که در تعیین اندازه ی گاف نواری نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد. ضریب جذب مواد شفاف کوچکتر از یک ماده کدر است.

### ۳-۳-۴- گاف نواری

گاف نواری یکی از مشخصه های مهم یک نیمرسانا است که بزرگی و نوع آن (مستقیم - غیر مستقیم) می تواند تاثیر قابل توجهی بر خواص فیزیکی ماده داشته باشد. گاف نواری به صورت فاصله ی بین انرژی مینیمم نوار هدایت و انرژی ماکزیمم نوار ظرفیت تعریف می شود. هنگامی که اتم ها در کنار هم قرار می گیرند، تراز های انرژی آنها به نوار های انرژی تبدیل می شود. اگر انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) آنقدر باشد که الکترون بتواند با کسب این انرژی، از نوار ظرفیت به نوار رسانش گذار کند، فوتون فرودی جذب می شود. در غیر این صورت ماده در مقابل عبور فوتون کاملاً شفاف است. بنابراین میزان جذب برای فوتون هایی که انرژی آنها از گاف انرژی بیشتر است زیاد، و برای فوتون هایی که انرژی آنها از گاف انرژی کمتر است، کم می باشد.

رابطه ی بین ضریب جذب ( $\alpha$ ) و انرژی فوتون ( $h\nu$ ) را می توانیم به صورت زیر بنویسیم (رابطه ی تائوکی)<sup>۱</sup> [۱۰۶]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (۸-۳)$$

در این رابطه  $A$  مقدار ثابت یک است،  $E_g$  گاف نواری ماده و  $n$  ضریبی است که به نوع گذار در ماده بستگی دارد (جدول ۳-۱). اندازه گاف نواری با برون یابی قسمت خطی نمودار  $(\alpha h\nu)^n$  با محور افقی ( $h\nu$ ) بدست می آید.

---

<sup>۱</sup>Tauc

جدول (۱-۳) - ضرایب  $n$  در رابطه (۷-۳) با توجه به نوع گاف نواری ماده [۱۰۷].

نوع گذار	N
مستقیم مجاز	۰/۵
مستقیم ممنوع	۱/۵
غیر مستقیم مجاز	۲
غیر مستقیم ممنوع	۳

### ۳-۳-۵ - ضریب خاموشی و ضریب شکست

تعیین ثوابت اپتیکی ضریب خاموشی ( $k$ ) و ضریب شکست ( $n$ )، یکی از کارهای مهم در هنگام مطالعه خواص اپتیکی مواد است. خواص اپتیکی نمونه ها توسط ضریب شکست مختلط توصیف می شود. ضریب شکست مختلط به وسیله ی رابطه ی زیر بیان می شود [۱۰۸]:

$$n = n(\omega) + ik(\omega) \quad (۹-۳)$$

با کمک داده های حاصل از طیف سنجی و روابط مربوطه، ثابت های نوری  $n$  و  $k$  قابل محاسبه می باشند. با استفاده از رابطه ی (۱۰-۳) می توان ضریب خاموشی را محاسبه کرد [۱۰۹-۱۱۰]:

$$k(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda) \cdot \lambda}{4\pi} \quad (۱۰-۳)$$

در این رابطه  $\alpha(\lambda)$  ضریب جذب می باشد. مقدار  $k$  بسیار ناچیز (نزدیک به صفر) بیانگر جذب بسیار کم لایه ها می باشد.

در طیف عبور در محدوده ای که در آن  $\alpha$  صفر است، می توان ضریب شکست ( $n$ ) را با استفاده از

روابط (۱۱-۳) و (۱۲-۳) محاسبه نمود [۱۱۱]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - S^2)}} \quad (۱۱-۳)$$

$$N = \left( \frac{2S}{T_m} \right) + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (12-3)$$

که در این روابط  $T_m$  ماکزیمم عبور و  $S$  ضریب شکست زیرلایه است که برای زیرلایه شیشه ای

۱/۵۲ می باشد و برای زیرلایه های دیگر با استفاده از رابطه ی زیر قابل محاسبه است:

$$S = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (13-3)$$

همچنین ثابت دی الکتریک نمونه ها را می توان با استفاده از مجموع روابط (۳-۱۴) و (۳-۱۵) و

(۳-۱۶) بر حسب  $n$  و  $k$  بدست آورد [۱۱۲].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i \varepsilon_2(\omega) \quad (14-3)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (15-3)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (16-3)$$

در این روابط  $\varepsilon_1$  و  $\varepsilon_2$  قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک می باشند. قسمت حقیقی ضریب دی الکتریک، میزان بازتاب و قسمت موهومی میزان اتلاف در نمونه مورد مطالعه را نشان می دهند.

### ۳-۳-۶- بازتاب اپتیکی

بازتاب اپتیکی را می توان با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه نمود [۱۱۳]:

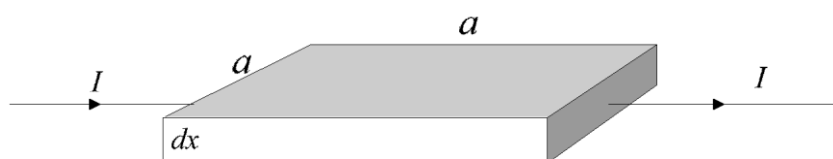
$$R_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (17-3)$$

در این رابطه  $n$  مشخصه قسمت حقیقی و  $k$  مشخصه ی قسمت موهومی ضریب شکست میباشند.

### ۳-۴- مشخصه یابی الکتریکی

#### ۳-۴-۱- مقاومت ورقه ای و مقاومت ویژه

شکل زیر یک لایه مربعی شکل به ضلع  $a$  و ضخامت  $dx$  را نشان می دهد که ضخامت لایه نسبت به ابعاد آن کم بوده و جریان الکتریکی  $I$  از آن عبور می کند. اگر  $\rho$  مقاومت ویژه این ماده باشد مقاومت الکتریکی لایه با توجه به جهت جریان عبوری برابر خواهد بود:



شکل (۳-۴)- جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک.

$$R_s = \frac{\rho l}{A} = \frac{\rho a}{adx} = \frac{\rho}{dx} \quad (۳-۱۸)$$

یعنی هر مربع از این لایه دارای مقاومت الکتریکی  $\frac{\rho}{dx}$  خواهد بود که مستقل از طول ضلع آن می باشد. کمیت  $R_s$  مقاومت ورقه ای لایه نام دارد که واحد آن اهم بر متر ( $\frac{\Omega}{m}$ ) می باشد [۱۱۴]. یکی از روش های اندازه گیری مقاومت ورقه ای استفاده از دستگاه چهار پایانه ای<sup>۱</sup> می باشد. در شکل (۳-۵) طرح شماتیکی از این دستگاه نشان داده شده است.

با توجه به ضخامت ( $W$ ) لایه و صرفنظر کردن از طول و عرض نمونه ای که اندازه گیری روی آن انجام شده، می توان مقاومت ویژه را از رابطه (۳-۲۷) محاسبه نمود [۱۲۱]:

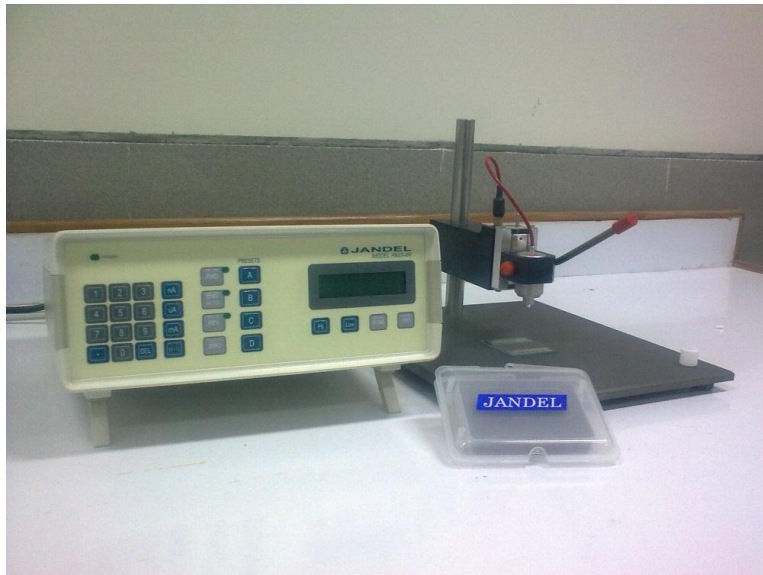
$$\rho(\Omega-cm) = \frac{V}{I} \times W \times CF \quad (۳-۱۹)$$

که در این رابطه  $CF$  یک ضریب اصلاح کننده است. شکل (۳-۵) تصویر دستگاه چهار پایانه ای

<sup>۱</sup>Four point probe



مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد.



شکل (۳-۵) - تصویر دستگاه چهار پایانه ای مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه

صنعتی شاهرود.

با داشتن مقاومت ویژه و با اندازه گیری ضریب هال (تعیین چگالی موثر حاملهای بار و نوع آن) و

استفاده از مجموعه روابط (۳-۱۹) می توان تحرک حاملها را نیز محاسبه نمود [۱۱۶].

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\rho} \\ \sigma = ne\mu \Rightarrow \mu = \frac{\sigma}{ne} \end{cases} \quad (۳-۲۰)$$

که در این رابطه  $e$ ،  $\sigma$  و  $\mu$  به ترتیب بار الکترون، رسانندگی و تحرک حاملها می باشند.

### ۳-۴-۲- آزمایش اثر هال<sup>۱</sup>

برای اندازه گیری مستقیم تراکم حامل متداولترین روش مورد استفاده اثر هال است. اگر از

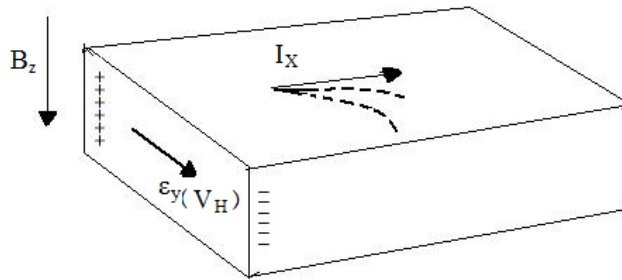
نیمرسانایی که در میدان مغناطیسی قرار دارد جریان الکتریکی عبور کند به گونه ای که میدان

---

<sup>۱</sup> Hall effect

مغناطیسی بر جریان الکتریکی عبوری عمود باشد، به دلیل منحرف شدن بارهای متحرک در مسیر حرکتشان (به علت وجود میدان مغناطیسی) یک نیروی محرکه در عرض نمونه و عمود بر میدان مغناطیسی به وجود می آید که این پدیده را اثر عرضی هال می نامند [۱۱۷].

اگر میدان مغناطیسی و جهت جریان در نمونه مطابق شکل (۳-۶) باشد:



شکل (۳-۶) - طرح شماتیکی از اثر هال.

برای الکترونهايي که با سرعت  $v_x$  در میدان مغناطیسی  $B_z$  حرکت می کنند، خواهیم

داشت:

$$\begin{cases} e\epsilon_y = ev_x B_z = j_x B_z / n \\ R_H = ZV_H / I_x B_z = 1/ne \end{cases} \quad (۳-۲۱)$$

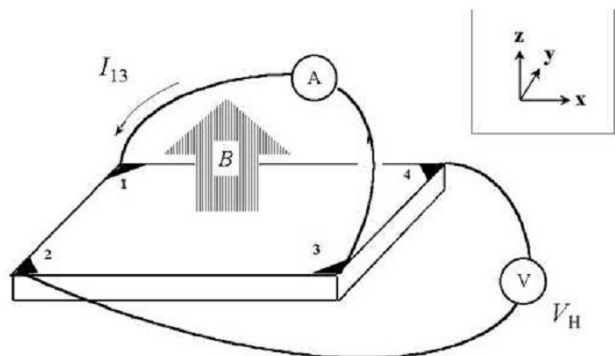
که در این روابط  $j_x = nev_x$  چگالی جریان و  $I_x$  جریانی است که از نمونه می گذرد،  $V_H$  مقدار اندازه گیری شده ولتاژ هال و  $Z$  ضخامت نمونه در راستای میدان مغناطیسی می باشد. توجه به این نکته لازم است که  $R_H$  به علامت  $e$  بستگی دارد.

### ۳-۴-۳- تعیین ضریب هال با استفاده از روش وان در پاو<sup>۱</sup>

از این روش برای اندازه گیری دو پارامتر مقاومت ویژه و تراکم حامل در نیمرساناهای سنتز شده به شکل لایه های نازک میتوان بهره جست. در این روش چهار نقطه از سطح نمونه مطابق شکل (۳-۷) انتخاب می شود. ولتاژ هال از دو اتصال ۲ و ۴ اندازه گیری می شود در حالی که جریان از

<sup>۱</sup> Van der Pauw

دو اتصال ۱ و ۳ از لایه عبور می کند [۱۱۸].



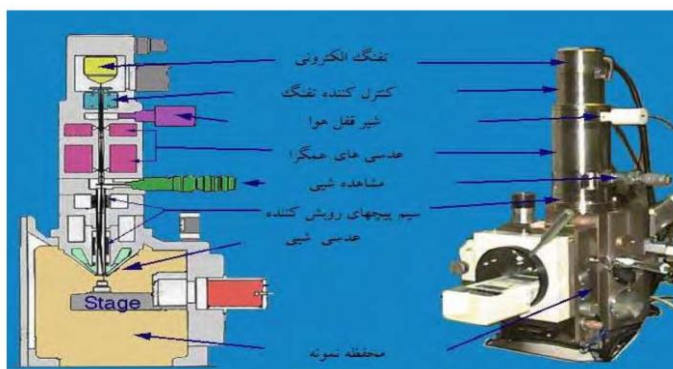
شکل (۳-۷) - طرح شماتیکی از روش وان در پاول در اندازه گیری ولتاژ هال [۱۱۸].

تراکم حاملهای بار در یک نیمرسانا با استفاده از رابطه (۳-۳۰) بدست می آید:

$$n_s = \frac{IB}{eV_H} \quad (۳-۲۲)$$

### ۳-۵ - میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (SEM)

این میکروسکوپ، یکی از روش های تولید تصاویر به وسیله ی روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است. توسط این روش تصاویر سه بعدی از ساختار نمونه به دست می آید. در شکل (۳-۸) نمونه ای از دستگاه SEM را مشاهده می نمایید.



شکل (۳-۸) - طرح شماتیکی از اجزاء اصلی میکروسکوپ الکترونی [۱۱۹].

<sup>۱</sup>Electron Microscopy Scanning

در دستگاه SEM نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر ۱۰۰ آنگستروم بمباران می شود. در اثر برخورد پرتوهای الکترونی به نمونه، الکترون های ماده برانگیخته می شوند و در هنگام بازگشت به مدار اصلی خود به شکل پرتو الکترونی از سطح نمونه منتشر شده و توسط یک آشکارساز جمع آوری و آنالیز می شوند. از این بررسی ها می توان اطلاعات قابل توجهی از توپوگرافی (خصوصیات سطحی) و مورفولوژی (شکل و اندازه دانه ها و بلورها) نمونه بدست آورد.

ستون حرکت الکترون ها و نیز محفظه نگهدارنده ی نمونه در SEM همیشه باید در خلأ باشد، زیرا اگر نمونه در محیط پر از گاز قرار گیرد، به دلیل ناپایداری بالای پرتو، امکان تولید یا القای پرتو الکترونی وجود ندارد.

درخشندگی و وضوح هر نقطه از تصویر SEM، بستگی به شدت (تعداد الکترون های بازگشتی از سطح نمونه) دارد، که آن نیز شدیداً وابسته به کیفیت موضعی سطح است. و بدین ترتیب، می توان معیاری از پستی و بلندی سطح به دست آورد. معمولاً در تصاویر ثبت شده SEM، نقاط روشن نشان دهنده ی سطح برجسته و نقاط تیره تر تصویر، نشان دهنده ی سوراخ ها و فرورفتگی های سطحی است.

برای تصویربرداری از سطح نمونه ها به روش SEM، بهتر است که سطح نمونه رسانا باشد، زیرا اگر نمونه عایق باشد، سطح باردار شده و مسیر حرکت الکترون های برگشتی را تغییر خواهد داد و بنابراین، تصویر واضحی از سطح نمونه به دست نخواهد آمد. برای سطوح نارسانا مثل سطوح غیرفلزی ابتدا یک لایه ی نازک طلا یا گرافیت روی سطح انباشت می شود و بدین طریق، سطح رسانا می شود. همچنین نمونه های پودری ابتدا باید روی یک فیلم هادی نظیر آلومینیوم، پخش شده و کاملاً خشک شوند. علاوه بر این، نمونه ها بایستی عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و فیلم های روغنی باقی مانده باشند [۱۲۰].

## فصل چهارم

نتایج حاصل از نمونه های سنتز شده

## ۴-۱- لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم

همانطور که قبلاً گفته شد، در سنتز لایه های نازک به روش سل-ژل پارامترهایی نظیر: دمای خشک سازی و دمای بازپخت، درجه اسیدی یا بازی، غلظت واکنش کننده ها و نوع پایدارساز، نوع حلال و عمر سل، که به پارامترهای سنتز موسوم هستند از اهمیت ویژه ای برخوردارند. در این کار به منظور رسیدن به ساختار بلوری مطلوب، در آماده سازی محلول های مورد نیاز به ترتیب از حلال های آب دو بار یونیزه و ۲- متوکسی اتانول استفاده شده است.

## ۴-۲- استفاده از حلال آب دو بار یونیزه در تهیه سل مورد نیاز برای

### انباشت نمونه ها

به منظور تهیه لایه نازک  $CuAlO_2$  از پیش ماده های استات مس یک آبه<sup>۱</sup>  $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$  و نیترات آلومینیوم نه آبه<sup>۲</sup>  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$  استفاده شد. ابتدا ۲/۹۴۴ گرم پودر نیترات آلومینیوم نه آبه در ۲۵ سی سی آب دو بار یونیزه و ۰/۵ سی سی اسید استیک<sup>۳</sup> مخلوط شد، سپس ۵/۶۲۶ گرم استات مس یک آبه به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت توسط یک همزن مغناطیسی به هم خورد تا محلول شفاف آبی رنگی بدست آمد. ۰/۵ سی سی عامل پلیمر ساز اتیلن گلیکول<sup>۴</sup> نیز در حین هم خوردن به این محلول اضافه گردید. از این محلول بعد از ماندگی به مدت یک هفته برای لایه نشانی روی زیرلایه های شیشه ای و کوارتز با روش های سل-ژل چرخشی و غوطه وری استفاده شده است. عملیات لایه نشانی توسط سیستم سل-ژل چرخشی و غوطه وری واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد.

<sup>1</sup> Copper(II)-acetate monohydrate

<sup>2</sup> Aluminium nitrate nonahydrate

<sup>3</sup> Acetic acid

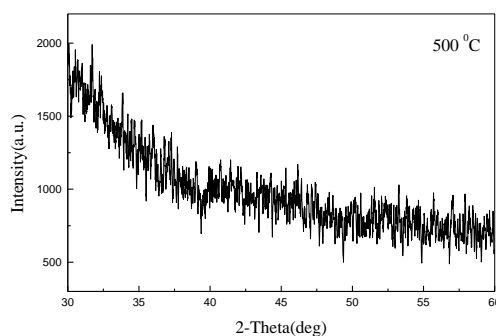
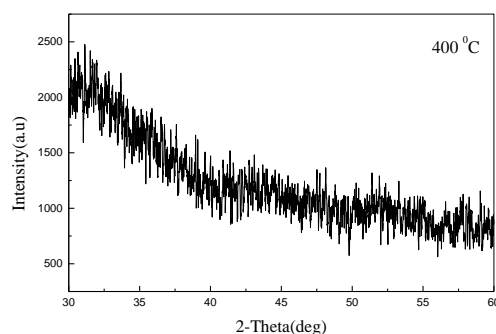
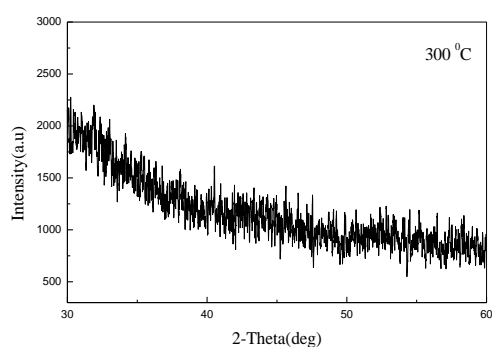
<sup>4</sup> Ethylene glycol

#### ۴-۲-۱- لایه نشانی به روش سل - ژل غوطه وری

بعد از عمل تمیز کاری زیرلایه های شیشه ای به روش اشاره شده در بخش (۱-۵-۲)، آنها را با سرعت یکنواخت ۱۰ میلی متر در دقیقه به داخل محلول فرو برده و با همان سرعت از محلول خارج کرده تا لایه یکنواختی تشکیل شود. عمل لایه نشانی هفت بار تکرار شد. بعد از هر بار عمل لایه نشانی، لایه ها در یک مایکروفر به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. بعد از اتمام عملیات لایه نشانی نمونه ها در کوره به مدت ۴ ساعت در دماهای  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  بازپخت شدند.

#### ۴-۲-۱-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

تشکیل ساختار بلوری و نوع آن و نیز سمت گیری صفحات بلوری لایه های نازک اکسید مس آلومینیم را می توان توسط پراش پرتو X تعیین کرد. شکل (۴-۱) طیف های XRD لایه ها را بعد از بازپخت در دماهای  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد نشان می دهد. با مشاهده طیف های XRD اندازه گیری شده برای نمونه ها معلوم می شود که ساختار آنها کاملاً آمورف می باشد و عملیات بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری نمونه ها نشده است. ضمناً اندازه گیری طیف XRD نمونه بدون بازپخت نیز نشانگر عدم تشکیل ساختار بلوری و آمورف بودن نمونه بود.



شکل (۴-۱)- طیف های XRD نمونه های بازپخت شده به مدت ۴ ساعت در دماهای بازپخت متفاوت.

#### ۲-۱-۲-۴- بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های تراگیسیل آنها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شدند. شکل (۴-۲) طیف تراگیسیل نمونه ها را بعد از عملیات بازپخت نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها بعد از عملیات بازپخت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد حدود ۸۰٪ و در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد در

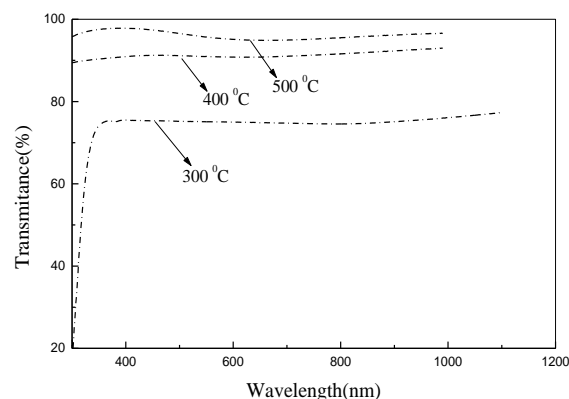


حدود ۹۰٪ می باشد. افزایش شفافیت نمونه ها با افزایش دمای بازپخت ممکن است به دلایل مختلفی از جمله کاهش ضخامت نمونه ها و یا کاهش زبری سطوح و در نتیجه کاهش پراکندگی نور از سطح آنها ایجاد شده باشد. عملیات حرارتی ممکن است باعث تبخیر مواد آلی باقیمانده در لایه و متراکم شدن آن گردد در نتیجه باعث کاهش ضخامت لایه شود. البته برای بررسی این مساله نیاز به اندازه گیری دقیق ضخامت لایه ها با ابزار تجربی می باشد که در این کار امکان بررسی تجربی این مساله فراهم نگردید. افزایش شفافیت اپتیکی لایه های  $\text{CuAlO}_2$  در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده با افزایش دمای بازپخت توسط گروه سی. بوزیدی<sup>۱</sup> و همکارانش نیز گزارش شده است [۲۷]. در این گزارش لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  با ضخامت حدود یک میکرون، مطالعه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای روی زیرلایه شیشه ای در دمای پایین  $450^\circ\text{C}$  تا  $525^\circ\text{C}$  تهیه و سپس در دمای  $570^\circ\text{C}$  بازپخت شده اند. البته در این گزارش تشکیل ساختار بلوری لایه های  $\text{CuAlO}_2$  تهیه شده، در دمای زیرلایه  $500^\circ\text{C}$  و بازپخت شده در دمای  $570^\circ\text{C}$  دیده می شود.

بدلیل عدم تبلور این نمونه ها محاسبه دیگری، برای تعیین خواص اپتیکی دیگر آنها انجام ندادیم. با توجه به این نتایج به نظر می رسد استفاده از زیرلایه های شیشه ای و دماهای بازپخت انتخاب شده با توجه به جنس زیرلایه برای تشکیل ساختار بلوری  $\text{CuAlO}_2$  به روش سل - ژل غوطه وری مناسب نمی باشد. ضمناً گزارشی مبنی بر رشد این ماده روی زیرلایه های شیشه ای به روش سل - ژل غوطه وری مشاهده نشد.

---

<sup>1</sup>C.Bouzidi



شکل (۲-۴) - طیف تراگسیل نمونه های مطالعه شده در دماهای بازپخت مختلف.

#### ۲-۲-۴- لایه نشانی به روش سل - ژل چرخشی

در ادامه با توجه به نتایج بدست آمده در قسمت قبل از زیرلایه های کوارتز با ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}$  برای لایه نشانی استفاده کردیم. استفاده از این زیرلایه امکان استفاده از دمای بازپخت تا حدود  $^{\circ}\text{C}$  ۱۲۰۰ را فراهم می کند. ضمناً بدلیل کوچک بودن ابعاد زیرلایه ها برای انباشت نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  مورد نظر، در ادامه این کار از روش سل - ژل چرخشی استفاده گردید. برای سنتز نمونه ها، ابتدا زیرلایه های کوارتز به روش اشاره شده در بخش (۱-۵-۲) شستشو و تمیز شدند. ضمناً سل مورد استفاده در این قسمت به روش اشاره شده در قسمت (۲-۴) تهیه شد و عمر سل مورد استفاده در زمان لایه نشانی یک هفته بود. در ادامه نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  مورد نظر روی زیرلایه های کوارتز در دمای محیط با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه و در زمان  $0/2$  دقیقه تهیه شدند. به منظور انجام عملیات خشک سازی لایه ها به مدت ۱۰ دقیقه در مایکروفر در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۲۰۰ قرار گرفتند. برای رسیدن به ضخامت مناسب، عملیات لایه نشانی هفت بار تکرار شد. برای مطالعه اثر دمای بازپخت و دست یابی به ساختار بلوری، این لایه ها در دماهای ۹۵۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد در محیط خلأ تحت فشار  $10^{-3} \times 2/5$  میلی بار<sup>۱</sup> ( $1 \text{ bar} = 0/987 \text{ atm}$ ) حرارت دهی شدند.

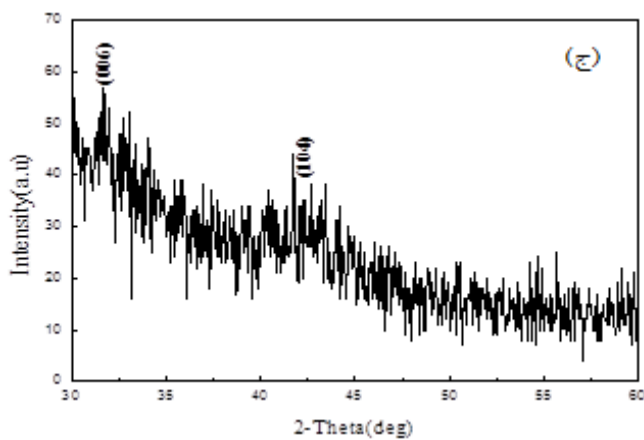
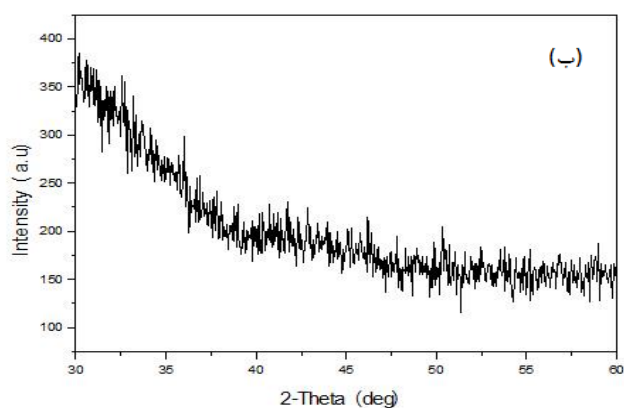
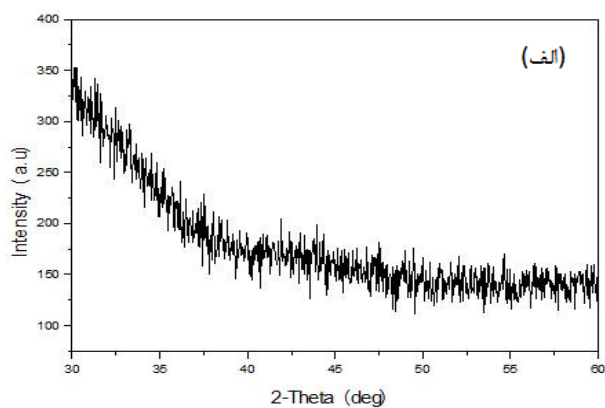
<sup>1</sup> Bar

#### ۴-۲-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

در شکل (۳-۴) طیف های XRD نمونه های بازپخت شده نشان داده شده است. همانطور که این نمودار ها نشان می دهند در دمای ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد ساختار بلوری شکل نگرفته است، اما در طیف XRD برای نمونه بازپخت شده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد قله های بسیار ضعیف و پهن پراش ناشی از صفحات (۰۰۶) و (۱۰۴) مربوط به تشکیل ساختار بلوری رومبوهدرال اکسید مس آلومینیوم قابل مشاهده می باشد. نتایج بدست آمده در توافق با گزارشی است که توسط ران وی<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ میلادی در خصوص برای سنتز نانو سیم های  $CuAlO_2$  که با استفاده از روش سل - ژل تهیه شدند ارائه شده است [۱۲۱]. در این گزارش نیز ساختار نانو سیم های سنتز شده رومبوهدرال می باشد. این نتیجه و نتایج قسمت قبل نشان می دهد که اولاً تشکیل ساختار بلوری  $CuAlO_2$  نیاز به عملیات بازپخت می باشد و ثانیاً انتخاب دمای بازپخت مناسب که دمای نسبتاً بالایی نیز می باشد یکی از پارامترهای مهم برای تشکیل ساختار بلوری  $CuAlO_2$  با روش سل - ژل چرخشی می باشد. با وجود این تبلور ساختار این ماده علی رغم دمای بازپخت نسبتاً بالای  $1150^\circ C$  به سختی انجام می شود.

---

<sup>1</sup>Runwei

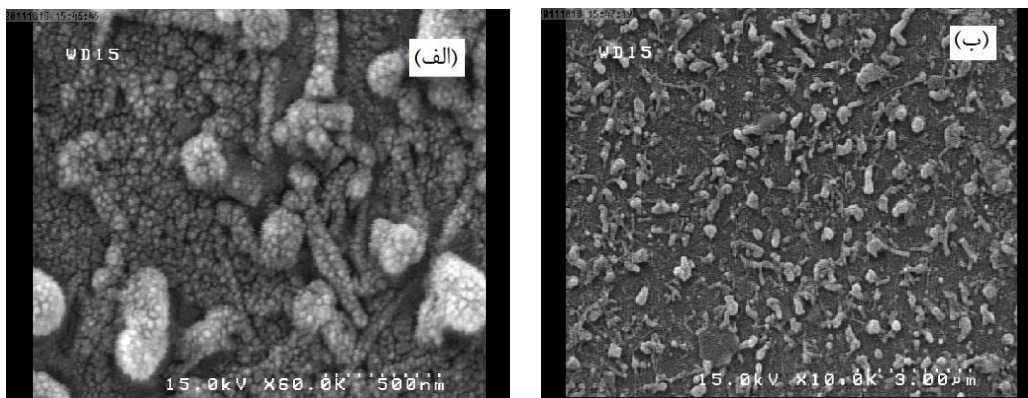


شکل (۴-۳) - تصاویر XRD نمونه ها در دماهای بازپخت مختلف الف)  $950^{\circ}\text{C}$  (ب)  $1050^{\circ}\text{C}$  (ج)  $1150^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴-۲-۲-۲- مورفولوژی نمونه ها

با استفاده از تصویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) می توان اطلاعات بیشتری از ساختار نمونه های رشد داده شده بدست آورد. در شکل (۴-۴) تصاویر FESEM با مقیاس های  $500\text{nm}$  و  $3\mu\text{m}$  ثبت شده از سطح نمونه سنتز شده در دمای بازپخت  $1150^{\circ}\text{C}$  که

تشکیل ساختار بلوری ضعیفی را از خود نشان می دهد نمایش داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۴) (الف) دیده می شود ساختار نمونه شامل دانه هایی به ابعاد حدود ۳۵ nm می باشد که در بعضی از نواحی نمونه این دانه ها به یکدیگر چسبیده و توده های بزرگتری به شکل میله و نظایر آن را به وجود آورده اند. شکل (۴-۴) (ب) که تصویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه در ابعاد بزرگتری از آن را نشان می دهد حضور توده هایی به ابعاد حدود ۲۰۰nm و بزرگتر و همچنین چگالی قابل توجه که در سراسر نمونه به صورت کاتوره ای توزیع شده اند را نشان می دهد. این تصویر تقریباً در توافق با نتایجی است که توسط پارک<sup>۱</sup> و همکارانش در ۲۰۰۵ گزارش شده است [۱۲۲]. در این گزارش خواص ترموالکتریکی نمونه پودری  $CuAlO_2$  که به روش شیمیایی موسوم به واکنش حالت جامد<sup>۲</sup> تهیه شدند بررسی شده است.



شکل (۴-۴) - تصویر FESEM لایه اکسید مس آلومینیم سنتز شده در دمای ۱۱۵۰°C (الف) مقیاس ۵۰۰ nm (ب) مقیاس ۳μm.

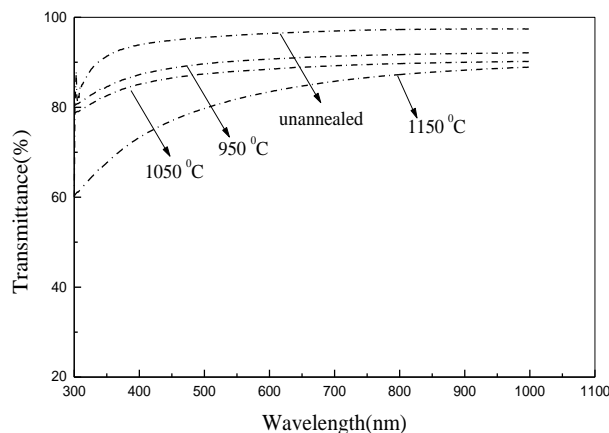
#### ۴-۲-۲-۳- بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه های تهیه شده، طیف تراگسیل آنها در محدوده طول موجی ۱۱۰-۳۰۰nm ثبت شده است. نتایج این بررسی در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها قبل از عملیات بازپخت در محدوده طول موجی اندازه گیری شده تقریباً ثابت و حدود ۹۵٪ می باشد و عملیات بازپخت باعث

<sup>1</sup>Park

<sup>2</sup>Solid state reaction

کاهش شفافیت نمونه ها شده است. همچنین در دماهای بازپخت ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد شفافیت نمونه ها در محدوده طول موجی اندازه گیری شده تقریباً ثابت و کمی بیش از ۸۰٪ می باشد. با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا حدود ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد شفافیت کاهش بیشتری یافته و به حدود ۸۰٪ می رسد. برای این نمونه کاهش شفافیت در محدوده طول موجی ۶۰۰-۳۰۰ نانومتر شدیدتر از بقیه نواحی است. مقایسه عبور نمونه ها نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت تا حدود ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد لبه جذب به سمت طول موج های بزرگتر (انرژی کمتر) جابه جا شده است. این نتیجه با گزارش گروه گانگ لی<sup>۱</sup> و همکاران در توافق است [۹۵]. در این گزارش خواص ساختاری لایه های نازک  $CuAlO_2$  که با روش انباشت محلول شیمیایی<sup>۲</sup> روی زیرلایه کوارتز رشد داده شدند و سپس تحت عملیات بازپخت در محدوده دمایی  $1050^{\circ}C$  -  $650^{\circ}C$  در اتمسفر جو قرار گرفته اند بررسی شده است. البته در گزارش این گروه تضعیف ساختار بلوری با افزایش دمای بازپخت مشاهده شده است. افزایش زبری سطوح نمونه ها و حضور تهی جاهای اکسیژن در نمونه های با دمای بازپخت بالاتر احتمالاً از دلایل کاهش شفافیت نمونه ها می باشد.



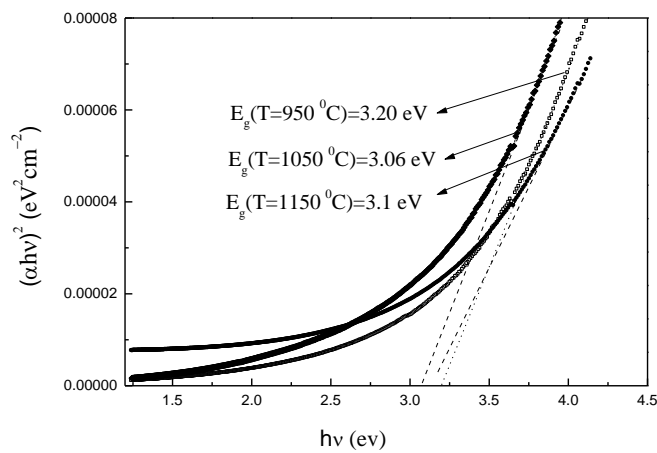
شکل (۴-۵) - طیف تراگسیل نمونه های آماده شده قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

در ادامه با استفاده از رابطه (۳-۸) گاف نواری اپتیکی مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها

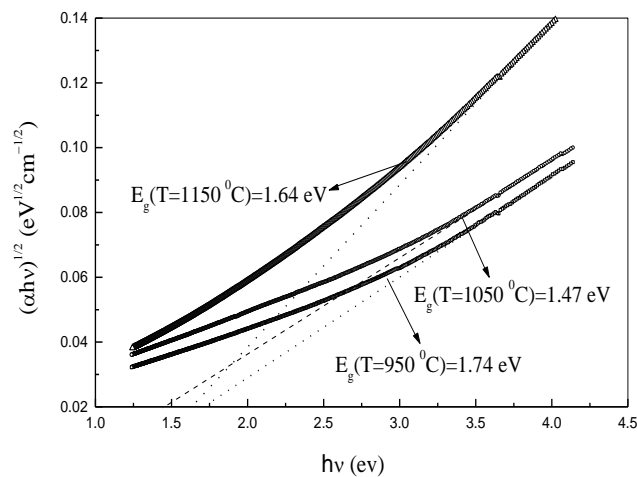
<sup>1</sup>Gong Li

<sup>2</sup>Chemical solution deposition

محاسبه شده است. ضخامت متوسط لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما تقریباً ۱۰۰ نانومتر بدست آمد. در شکل (۶-۴) و (۷-۴) نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای بدست آوردن گاف نواری اپتیکی مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها رسم شده است. لازم به یادآوری است که گاف نواری نمونه ها از برون یابی قسمت خطی نمودار ها و تقاطع آن با محور انرژی بدست آمدند.



شکل (۶-۴) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف.



شکل (۷-۴) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف.

در جدول (۴-۱) نتایج محاسبات گاف نواری اپتیکی مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها آمده است. همانطور که مشاهده می شود هر دو گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم ابتدا با افزایش دمای بازپخت کاهش یافته اند(به ترتیب حدود ۱۴۰ و ۲۷۰ میلی الکترون ولت). سپس با افزایش بیشتر دمای بازپخت مجدداً هر دو گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم افزایش یافته اند(به ترتیب حدود ۴۰ و ۵۰ میلی الکترون ولت). در این دو حالت کاهش و افزایش گاف نواری غیر مستقیم محسوس تر است. گاف نواری نمونه های سنتز شده با افزایش دمای بازپخت احتمالاً به دلیل حضور نقص های بلوری و در نتیجه ایجاد حالت های جایگزیده در گاف نواری می باشد که می تواند منجر به کاهش گاف نواری نمونه شود. مقادیر گاف نواری غیر مستقیم بدست آمده تقریباً در توافق با نتایجی است که توسط گروه ناندی<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش شده است [۱۲۳]. این گروه مقدار گاف نواری غیر مستقیم برای لایه های نازک آمورف  $CuAlO_2$  که به روش کندوپاش مغناطیسی RF روی زیرلایه های سیلیکونی تهیه شدند حدود ۱/۵ الکترون ولت بدست آوردند. همچنین گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها تقریباً در توافق با نتایجی است که توسط گروه جیانگ<sup>۲</sup> و همکارانش برای تهیه این لایه های نازک با روش انباشت محلول شیمیایی<sup>۳</sup> بدست آمده است [۱۲۴]. در این فرایند، لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم با ضخامت متوسط ۲۰۰ nm با روش سل - ژل چرخشی روی زیرلایه های سفایر تهیه شدند و در دمای ۹۵۰°C در اتمسفر نیتروژن تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. مقادیر گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم لایه ها ۳/۲۴ و ۱/۸ الکترون ولت گزارش شده است.

---

<sup>1</sup> Nandy

<sup>2</sup> Jiang

<sup>3</sup>Chemical Solution Deposition



جدول (۴-۱) - گاف نواری لایه ها در دمای بازپخت مختلف.

نمونه ها	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
۹۵۰ °C	۳/۲۰	۱/۷۴
۱۰۵۰ °C	۳/۰۶	۱/۴۷
۱۱۵۰ °C	۳/۱	۱/۶۴

## ۴-۳ - استفاده از حلال ۲ - متوکسی اتانول در تهیه سل مورد نیاز

### برای انباشت نمونه ها

در ادامه برای تهیه سل مورد نیاز از ۲ - متوکسی اتانول بجای آب به عنوان حلال استفاده شده است. در این روش علاوه بر اینکه حلال مورد استفاده متفاوت است، محدوده دمای بازپخت نیز فرق می کند. به منظور تهیه لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  از پیش ماده های استات مس یک آبه و نیترات آلومینیوم نه آبه استفاده شد. ابتدا ۲/۵ گرم پودر نیترات آلومینیوم نه آبه در ۱۵ سی سی ۲ - متوکسی اتانول<sup>۱</sup>  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  مخلوط شد، به دنبال آن ۱/۳ گرم استات مس یک آبه به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۴ ساعت توسط یک همزن مغناطیسی به هم خورد تا محلول شفاف آبی رنگی بدست آمد و بعد از ماندگی سل به مدت دو روز لایه نشانی انجام شد. زیرلایه های مورد استفاده از جنس کوارتز انتخاب شدند که ابتدا با آب و مایع پاک کننده آنها را شستشو داده و سپس به مدت کافی در یک حمام فراصوتی (آلتراسونیک) حاوی استون و الکل قرار گرفتند و در نهایت به وسیله گاز ازت کاملاً خشک شدند. نمونه ها در دمای محیط با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان ۱۲ ثانیه تهیه شدند. به منظور انجام عملیات خشک سازی لایه ها ابتدا به مدت ۵ دقیقه در یک مایکروفر در دمای  $^{\circ}\text{C}$

<sup>1</sup> 2-methoxyethanol

۱۲۰ و سپس روی یک صفحه داغ با دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. برای رسیدن به ضخامت مورد نظر، عملیات لایه نشانی هفت بار تکرار شد. در گزارشات مختلف عملیات بازپخت روی لایه های  $\text{CuAlO}_2$  انباشت شده تحت اتمسفر های متفاوتی نظیر گاز آرگون، نیتروژن، خلأ و محیط آزمایشگاه گزارش شده است [۱۲۶-۱۲۵، ۷۹، ۹۴]. بنابراین به نظر می رسد محیط نمونه ها در هنگام عملیات بازپخت روی کیفیت نمونه های سنتز شده می تواند موثر باشد. لذا در ادامه اثر محیط بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها بررسی شده است.

#### ۴-۳-۱- خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های بازپخت شده در محیط آرگون

در این کار با استفاده از سل تهیه شده به روش مذکور، بعد از ماندگی سل به مدت ۲ روز، لایه نشانی تحت عملیات خشک سازی اشاره شده در قسمت (۴-۳) انجام شد. سپس نمونه ها در دماهای  $750^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد در اتمسفر آرگون با فلوی  $450 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  به مدت ۳ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. ویژگی های ساختاری و اپتیکی نمونه های تهیه شده در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.

#### ۴-۳-۱-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

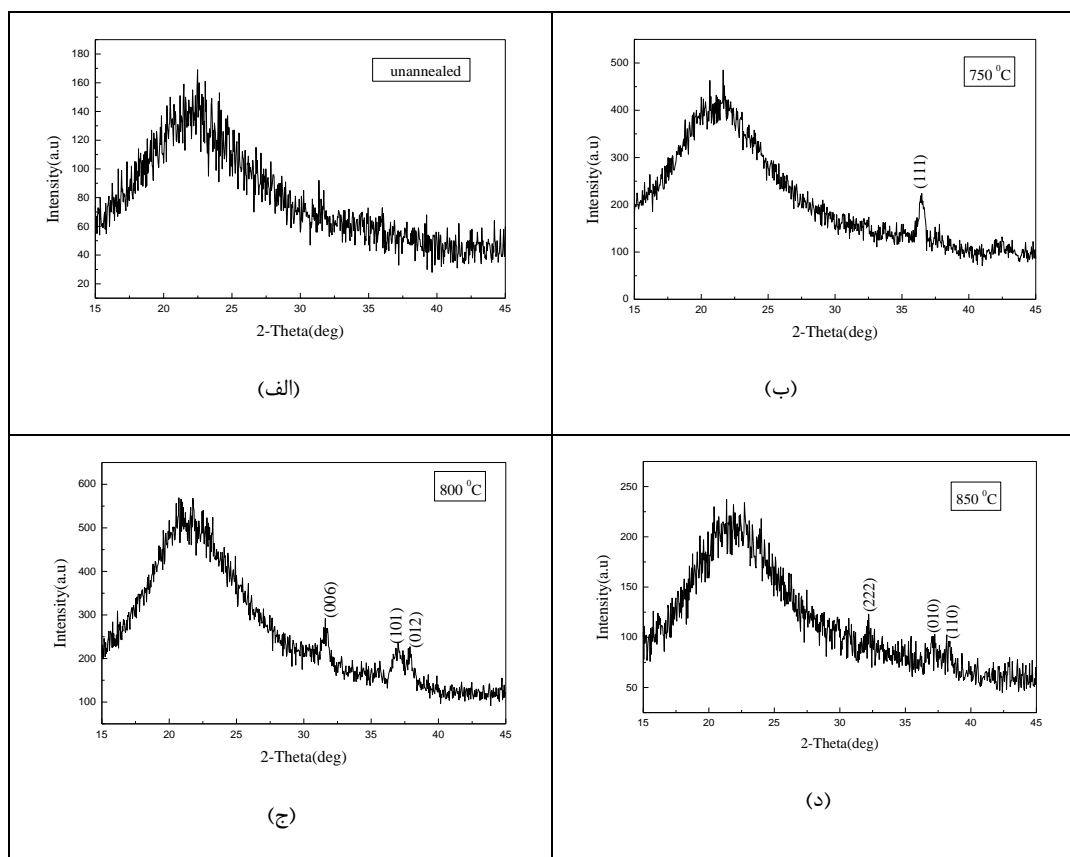
در شکل (۴-۸) طیف های XRD نمونه ها نشان داده شده است. با مشاهده این طیف ها مشخص می شود که ساختار نمونه قبل از عملیات بازپخت تقریباً آمورف است در حالیکه نمونه های بازپخت شده در دماهای  $800^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  دارای ساختار چند بلوری می باشند. در طیف XRD برای نمونه بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  پراش از صفحه (۱۱۱) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی فاز ثانوی  $\text{Cu}_2\text{O}$  دیده می شود و هیچ قله ای مربوط به تشکیل فاز اصلی  $\text{CuAlO}_2$  دیده نمی شود. اما برای نمونه های بازپخت شده در دماهای  $800^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  قله های ضعیفی که مربوط به تشکیل ساختار رومبوهدرال و هگزاگونال  $\text{CuAlO}_2$  می باشد دیده می شوند. در طیف

XRD نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  قله های پراش از صفحات (006) و (101) و (012) مربوط به تشکیل ساختاری رومبوهدرال  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود در حالی که طیف XRD نمونه بازپخت شده در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  شامل قله های پراش از صفحات (222) و (010) و (110) مربوط به تشکیل ساختار هگزاگونال  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود. مقایسه طیف های XRD این دو نمونه و همچنین ساختار تشکیل شده نشان می دهد که نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  از کیفیت بلوری بهتری برخوردار می باشد. مطالعه طیف های XRD نشان می دهد که اولاً عملیات بازپخت برای تشکیل ساختار بلوری  $\text{CuAlO}_2$  قابل مشاهده ضروری است و ثانیاً دمای بازپخت مناسب برای تشکیل ساختار بلوری در نمونه های تهیه شده به روش سل - ژل چرخشی دمای  $800^{\circ}\text{C}$  می باشد. عملیات حرارتی احتمالاً باعث تشکیل اکسیژن اضافی در لایه ها شده و امکان تشکیل فاز اصلی ( $\text{CuAlO}_2$ ) را افزایش می دهد. از سوی دیگر با افزایش دمای بازپخت احتمالاً به دلیل اختلاف ضریب انبساط گرمایی بین زیرلایه کوارتز و لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  تشکیل شده، کیفیت بلوری لایه های نازک کاهش می یابد. این نتایج تقریباً در توافق با نتایجی است که توسط سی جیا<sup>1</sup> و همکارانش گزارش شده است [96]. آنها نیز لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  با ضخامت تقریبی  $400\text{nm}$  را روی زیرلایه کوارتز، با روش سل - ژل چرخشی تهیه کردند. لایه ها در بازه دمایی  $700-900^{\circ}\text{C}$  در محیط آرگون تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. در نتایج گزارش شده توسط این گروه شروع تبلور ساختار رومبوهدرال از دمای  $700^{\circ}\text{C}$  و بهترین ساختار بلوری در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  مشاهده شده است و با افزایش دما ساختار بلوری تضعیف شده است. تشکیل ساختار هگزاگونال  $\text{CuAlO}_2$  در دمای بازپخت  $850^{\circ}\text{C}$  احتمالاً بدلیل نقص های صفحه ای که در بخش (1-3-1) به آن اشاره شد می باشد. اگرچه معمولاً عملیات بازپخت به طور قابل توجهی می تواند منجر به بهبود کیفیت بلوری نمونه شود ولی ضعیف تر شدن کیفیت بلوری نمونه ها با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا  $850^{\circ}\text{C}$  ممکن است بدلیل بازآرایی سریع و انعقاد دانه های لایه های  $\text{CuAlO}_2$  در دمای بالا باشد که در

---

<sup>1</sup>Si-Jia

گزارش گروه دیپلو لن<sup>۱</sup> نیز بدان اشاره شده است [۱۲۷].



شکل (۴-۸) - تصاویر XRD (الف) نمونه بدون بازیخت و نمونه های بازیخت شده تحت اتمسفر آرگون در دمای (ب) ۷۵۰°C (ج) ۸۰۰°C (د) ۸۵۰°C.

با استفاده از رابطه (۳-۱)، اندازه متوسط بلورک ها برای نمونه های بازیخت شده تحت اتمسفر آرگون در دماهای ۸۰۰°C و ۸۵۰°C به ترتیب ۳۵ nm و ۲۰ nm بدست آمدند. با توجه به رابطه (۳-۳) مقادیر ثابت های شبکه برای نمونه رشد داده شده در دمای ۸۰۰°C محاسبه شده است. نتایج این محاسبات در جدول (۴-۲) آمده است. این مقادیر با کارت های استاندارد JCPDS و همچنین گزارش گروه های لن و سینگ در توافق می باشد [۱۰۱، ۱۲۸].

<sup>1</sup>W Lan

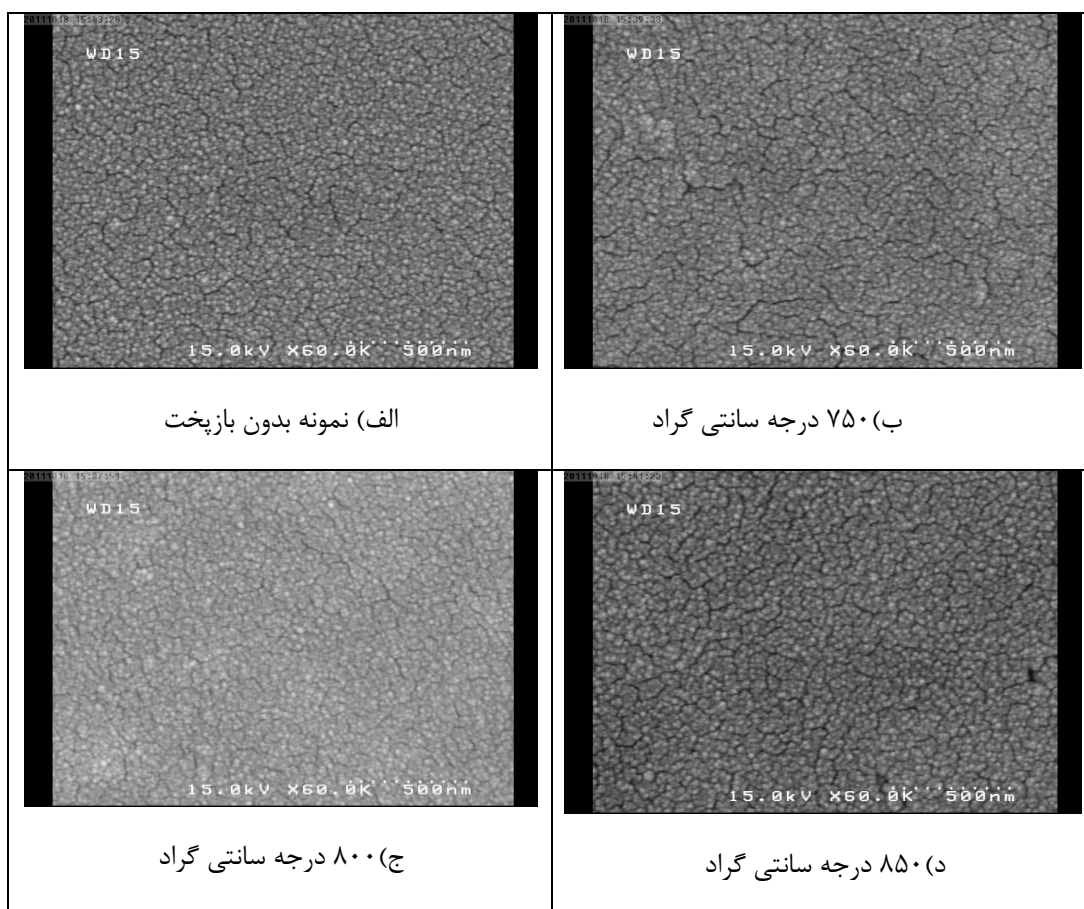
جدول (۴-۲) - ثابت های شبکه نمونه رشد داده شده تحت اتمسفر آرگون.

ثابت های شبکه	نمونه رشد داده شده در دمای ۸۰۰°C	کارت های استاندارد JCPDS
a(nm)	۰/۲۹۲۵	۰/۲۸۵۶۷
c(nm)	۱/۶۹۸	۱/۶۹۴۳

#### ۴-۳-۱-۲- مورفولوژی نمونه ها

به منظور بررسی مورفولوژی لایه ها، اندازه گیری های FESEM روی آنها صورت گرفت. در شکل (۴-۹) تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه ها نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از تشکیل لایه های نسبتاً یکنواخت با یک الگوی دانه ای نسبتاً مشابه همراه با شکستگیها و حفره هایی در سطح آن می باشد. دمای بازپخت ۷۵۰°C منجر به شکستگی هایی در سطح لایه شده است که این می تواند بدلیل اختلاف ضریب انبساط گرمایی بین لایه و زیرلایه اتفاق افتاده باشد. افزایش دمای بازپخت تا ۸۰۰ °C از میزان شکستگی های لایه کاسته و به نظر می رسد لایه پیوسته و یکنواخت تری ایجاد شده باشد. افزایش بیشتر دمای بازپخت تا ۸۵۰ °C مجدداً باعث افزایش شکستگی ها و پیدایش حفره هایی در سطح لایه شده است بنابراین افزایش بیشتر دمای بازپخت مجدداً باعث کاهش یکنواختی لایه شده است. نتایج بررسی تصاویر FESEM نشان می دهد که نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C در مقایسه با نمونه های دیگر از نظر ساختاری از یکنواختی نسبتاً بهتری برخوردار است. این نتیجه در توافق با اندازه گیری ها در طیف XRD نمونه ها می باشد. با توجه به این تصاویر اندازه متوسط دانه ها در نمونه ها در حدود ۲۵ nm می باشد. مقایسه دقیق تر این تصاویر حاکی از بهبود نسبی در کیفیت ساختاری نمونه ها با افزایش دمای بازپخت می باشد. بهبود کیفیت ساختاری نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C از سایر نمونه های

بازپخت شده مشهود تر می باشد. این نتایج در تطابق با گزارش گروه ونگ<sup>۱</sup> و همکارانش می باشد [۱۲۹]. در این گزارش خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم که به روش انباشت بخار شیمیایی افزایش یافته با پلاسما<sup>۲</sup> روی زیرلایه کوارتز رشد دادند بررسی شده است. تاثیر دمای بازپخت در محدوده °C ۶۳۰-۸۰۰ در این گزارش بررسی و بهبود ساختار بلوری با افزایش دمای بازپخت مشاهده شده است.



شکل (۴-۹) - تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف تحت اتمسفر آرگون.

#### ۳-۱-۳-۴- بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ابتدا شفافیت لایه ها در ناحیه نور مرئی در نزدیک قرمز بررسی شدند. برای این منظور طیف تراگسیل نمونه ها در محدوده طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm

<sup>1</sup>Wang

<sup>2</sup> Plasma enhanced CVD

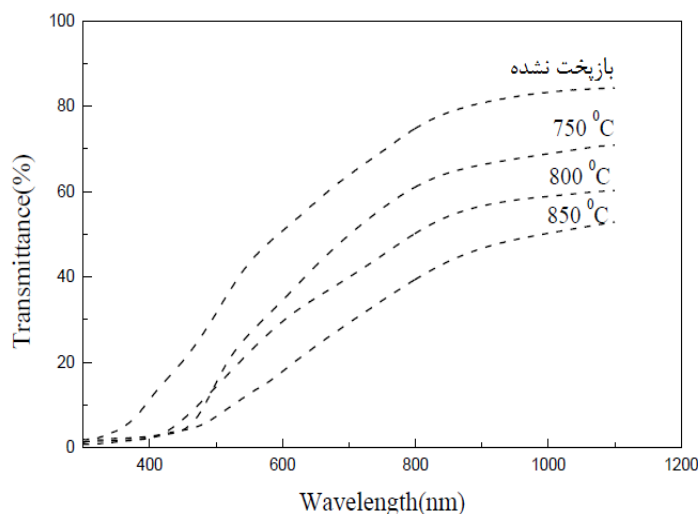
اندازه گیری شد که نتایج آن در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است.

همانطور که در این شکل دیده می شود رفتار کلی منحنی های عبور برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در محدوده طول موجی اندازه گیری شده شبیه به هم می باشد، یعنی با افزایش طول موج از حدود  $300-850$  nm عبور نمونه ها به تدریج و به نرمی افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر طول موج از حدود  $850-1100$  nm درصد عبور تقریباً ثابت می شود. میزان عبور در کل محدوده طول موجی اندازه گیری شده برای نمونه بدون بازپخت از همه بیشتر می باشد. حداکثر عبور این نمونه در محدوده طول موجی  $850-1100$  nm حدود  $80\%$  می باشد. منحنی های عبور نشان می دهند که عملیات بازپخت منجر به کاهش میزان عبور نور در نمونه ها در محدوده طول موجی اندازه گیری شده است و همچنین با افزایش دمای بازپخت شفافیت لایه ها نیز به طور قابل توجهی کاهش می یابد (حدود  $20\%$ ). رفتار منحنی های عبور در نزدیکی لبه جذب نشان می دهد که احتمالاً جذب در نمونه ها، ناشی از حضور گذار های مستقیم و غیر مستقیم در لایه ها می باشد. مقایسه نمودار های عبور نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت لبه جذب به سمت انرژی های کمتر جابجا می شود. شفافیت لایه ی بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  ممکن است بدلیل اکسید شدن مس و تشکیل فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  در این لایه باشد (همانگونه که در طیف XRD این نمونه دیدیم) که می تواند منجر به کدر شدن این لایه و در نتیجه کاهش شفافیت آن باشد. برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  که بر اساس نتایج اندازه گیری طیف های XRD و تصاویر FESEM از کیفیت ساختاری بهتری برخوردار است را کاهش میزان عبور ممکن است ناشی از افزایش زبری سطح و یا حضور تهی جاهای اکسیژن باشد. البته بررسی زبری نمونه نیاز به اندازه گیری های میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱</sup> (AFM) دارد که در این کار امکان این اندازه گیری ها میسر نشد. برای نمونه بازپخت شده در دمای بالاتر ( $850^{\circ}\text{C}$ ) باز هم شاهد کاهش عبور می باشیم. برای

---

<sup>1</sup> Atomic Force Microscope

این نمونه که ساختار بلوری هگزاگونال دارد کاهش میزان عبور ممکن است در اثر افزایش شکستگیها و حفره ها و در نتیجه پراکندگی از این نواحی باشد. همچنین ممکن است افزایش چگالی نقص های بلوری مانند نقص های صفحه ای (نظیر مرز دانه ها<sup>۱</sup>، در رفتگی لبه ای<sup>۲</sup>، و یا در رفتگی پیچشی<sup>۳</sup>) و در نتیجه افزایش پراکندگی نور از این نواحی باعث کاهش شفافیت این نمونه شده باشد. در گزارش گروه گانگ لی و همکاران که ابتدا نمونه  $\text{CuAlO}_2$  را به روش انباشت بخار شیمیایی روی زیرلایه کوارتز رشد داده و سپس تحت عملیات حرارتی در بازه  $650-1050^\circ\text{C}$  در محیط آزمایشگاه قرار دادند نیز این رفتار مشاهده می شود [۹۵].



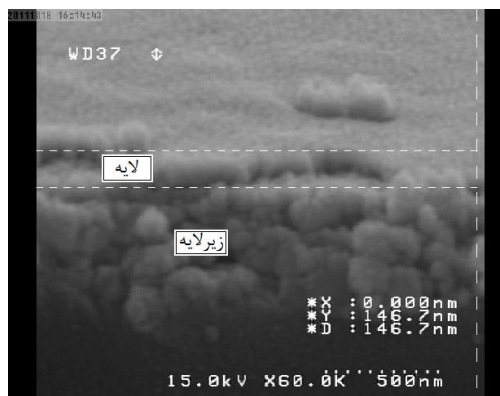
شکل (۴-۱۰) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه ها در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون.

ضخامت متوسط نمونه ها با توجه به داده های طیف عبور و با استفاده از نرم افزار پوما برای این نمونه ها در حدود  $160\text{ nm}$  بدست آمده است. برای اطمینان از ضخامت بدست آمده تصاویر FESEM از مقطع نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  ثبت گردید که در شکل (۴-۱۱) یک نمونه از این تصاویر در مقیاس  $500\text{ nm}$  نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود

<sup>1</sup>Grain boundaries  
<sup>2</sup>Edg dislocation  
<sup>3</sup>Screw dislocation

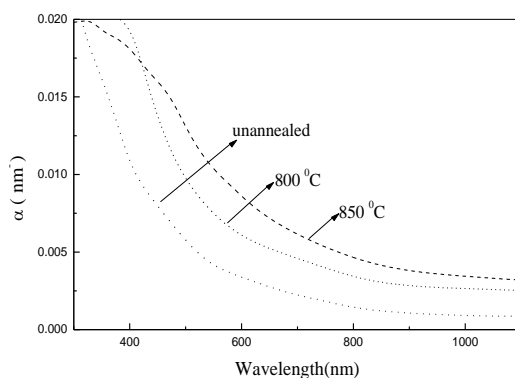


ضخامت لایه انباشت شده در حدود  $150\text{ nm}$  می باشد.



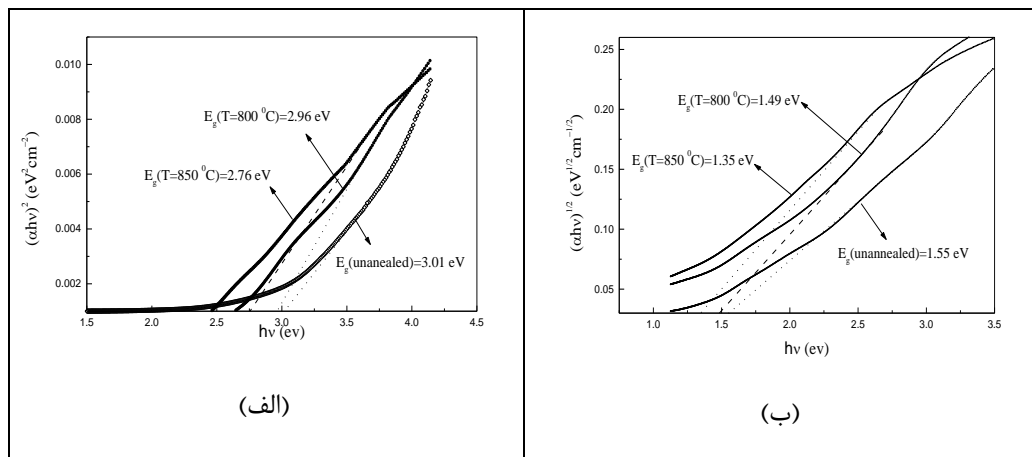
شکل (۴-۱۱)- تصویر FESEM از مقطع نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در محیط آرگون.

در ادامه نمودار ضریب جذب نمونه ها با استفاده از داده های طیف عبوری و به کمک رابطه (۳-۷) محاسبه شد. در شکل (۴-۱۲) نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج فوتون فرودی رسم شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود عملیات بازپخت باعث افزایش کلی جذب در بازه طول موجی مورد نظر شده است. نمودار ضریب جذب برای نمونه بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  که تبلور ساختار  $\text{CuAlO}_2$  در طیف XRD قابل مشاهده نبود را از این مجموعه حذف کرده ایم و این نمودارها فقط برای نمونه های دارای ساختار بلوری  $\text{CuAlO}_2$  ترسیم شده اند. گاف نواری نمونه بدون بازپخت فقط برای مقایسه با گاف های نواری نمونه های بازپخت شده و نیز مقایسه با گزارش دیگران بدست آمده است.



شکل (۴-۱۲)- نمودار ضریب جذب لایه ها در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون.

با استفاده از داده های ضریب جذب و رابطه (۳-۸) گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها را بدست آورده ایم. در شکل (۴-۱۳) تغییرات  $(\alpha hv)^2$  و  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون رسم شده است و با استفاده از برازش قسمت خطی این منحنی ها گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم این لایه ها را بدست آورده ایم.



شکل (۴-۱۳) الف) تغییرات  $(\alpha hv)^2$  و ب) تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف در محیط آرگون.

در جدول (۴-۳) مقادیر عددی مربوط به گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم محاسبه شده نمونه های بازپخت شده گزارش شده اند. مقادیر بدست آمده نشان می دهند که گاف های نواری مستقیم و با انجام عملیات بازپخت کاهش یافته اند. بنابراین کاهش شفافیت نمونه ها با عملیات بازپخت با کاهش مقادیر گاف نواری همراه می باشد. مقادیر گاف نواری بدست آمده در توافق با مقادیری است که توسط گروه لن<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش شده است [۱۳۰]. در این کار لایه های نازک  $CuAlO_2$  روی زیرلایه های کوارتز به روش کندوپاش مغناطیسی رشد داده شدند و سپس در محیط نیتروژن تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. گاف نواری مستقیم این نمونه ها بعد از بازپخت در محیط نیتروژن در محدوده ۲/۹۶-۳/۰۵ الکترون ولت گزارش شده است. همچنین

<sup>1</sup> Hong-Ying Chen

تصاویر گاف نواری غیر مستقیم بدست آمده در توافق با نتایجی است که توسط گروه جونلی<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش شده است [۱۳۱]. آنها لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  را با روش کندوپاش مغناطیسی RF روی زیرلایه کوارتز رشد داده و سپس تحت عملیات بازپخت قرار دادند. گاف غیر مستقیم بدست آمده برای نمونه قبل از بازپخت آنها  $1/56$  الکترون ولت و برای نمونه های بعد از بازپخت  $1/37$  الکترون ولت گزارش شده است. آنها گاف نواری مستقیم نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده خود را به ترتیب  $3/86$  و  $3/5$  الکترون ولت گزارش کردند. روند تغییرات گاف نواری بدست آمده در تمام گزارشات فوق الذکر و نیز نتایج بدست آمده در این کار تقریباً یکسان است.

جدول (۳-۴) - گاف نواری لایه ها در دمای بازپخت مختلف.

گاف نواری غیرمستقیم (eV)	گاف نواری مستقیم (eV)	نمونه ها
۱/۵۵	۳/۰۱	بدون بازپخت
۱/۴۹	۲/۹۶	بازپخت در $800^\circ\text{C}$
۱/۳۵	۲/۷۶	بازپخت در $850^\circ\text{C}$

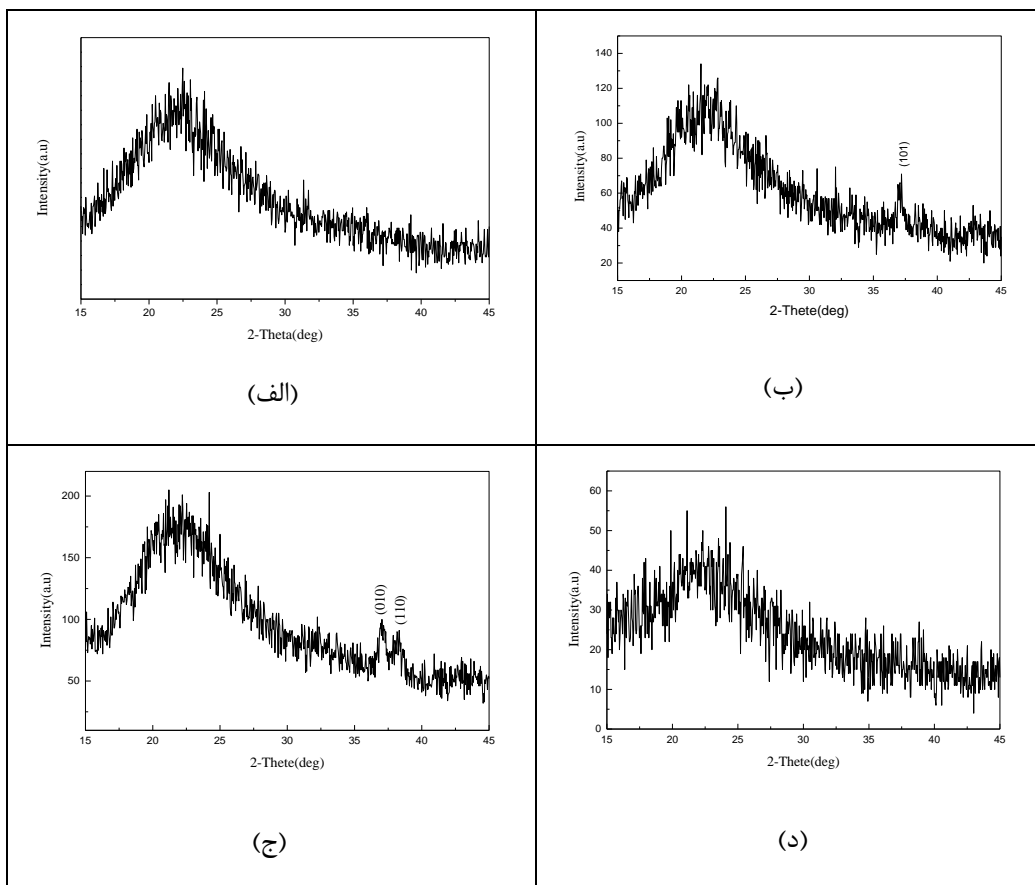
#### ۲-۳-۴ - بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های بازپخت شده در خلأ

در ادامه به منظور بررسی بیشتر اثر محیط بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها، با استفاده از محلولی که به روش اشاره شده در بخش (۳-۴) آماده شده است، ابتدا سه نمونه تحت شرایط مشابه به روش سل - ژل چرخشی تهیه شدند و سپس این نمونه ها در محیط خلأ در فشار  $10^{-3} \times 2/5$  میلی بار در دماهای  $750^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$  و  $850^\circ\text{C}$  تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. سپس خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به نتایج آنها اشاره شده است.

<sup>1</sup> Junleie

#### ۴-۳-۲-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه ها

در شکل (۴-۱۴) طیف های پراش پرتو X نمونه ها نشان داده شده است. همانطور که برای نمونه های سنتز شده در قسمت (۴-۳-۱-۱) دیده شد در اینجا نیز ساختار نمونه قبل از بازپخت آمورف می باشد.



شکل (۴-۱۴) - تصاویر XRD (الف) نمونه بدون بازپخت و نمونه های بازپخت شده تحت شرایط خلأ در دمای (ب)  $75^{\circ}\text{C}$  (ج)  $80^{\circ}\text{C}$  (د)  $85^{\circ}\text{C}$ .

در طیف XRD نمونه بازپخت شده در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  قله ضعیفی ناشی از پراش از صفحات (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار رومبوهدرل  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود. برای نمونه بازپخت شده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قله های مربوط به پراش از صفحات (۰۱۰) و (۱۱۰) نشانگر تبلور ساختار هگزاگونال  $\text{CuAlO}_2$  می باشد. این در حالی است که در طیف XRD نمونه بازپخت شده در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  هیچ قله پراش محسوسی که نشانگر تشکیل ساختار بلوری باشد دیده نمی شود و ساختار این نمونه

نیز تقریباً آمورف می باشد. همانطور که برای نمونه های بازپخت شده در محیط آرگون گزارش شد نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در این محیط دارای ساختار رومبوهدرال با گروه فضایی R3m بود در حالیکه نمونه بازپخت شده در همین دما، اما در خلأ دارای ساختار هگزاگونال با گروه فضایی P6<sub>3</sub> می باشد. همچنین در نمونه بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  و در محیط آرگون فقط شاهد تشکیل فاز ثانوی Cu<sub>2</sub>O بودیم در حالیکه در اینجا برای نمونه بازپخت شده در همان دما اما در خلأ شاهد تبلور ساختار رومبوهدرال (R3m) می باشیم. افزایش دمای بازپخت تا  $850^{\circ}\text{C}$  در خلأ تقریباً منجر به تضعیف کامل ساختار بلوری شده است. در حالیکه نمونه بازپخت شده در همین دما، اما در محیط آرگون تضعیف ساختار بلوری به شدت وضعیت قبل نمی باشد. این نتایج نشان می دهند که محیط بازپخت می تواند تاثیر قابل توجهی روی نوع ساختار بلوری و همچنین کیفیت آنها داشته باشد. مقایسه طیف های XRD نمونه ها نشان می دهند که در حالت کلی از نظر کیفیت ساختاری محیط آرگون برای عملیات بازپخت نمونه ها مناسب تر می باشد. این نتیجه در توافق با گزارش گروه شانمین<sup>۱</sup> و همکارانش می باشد [۲].

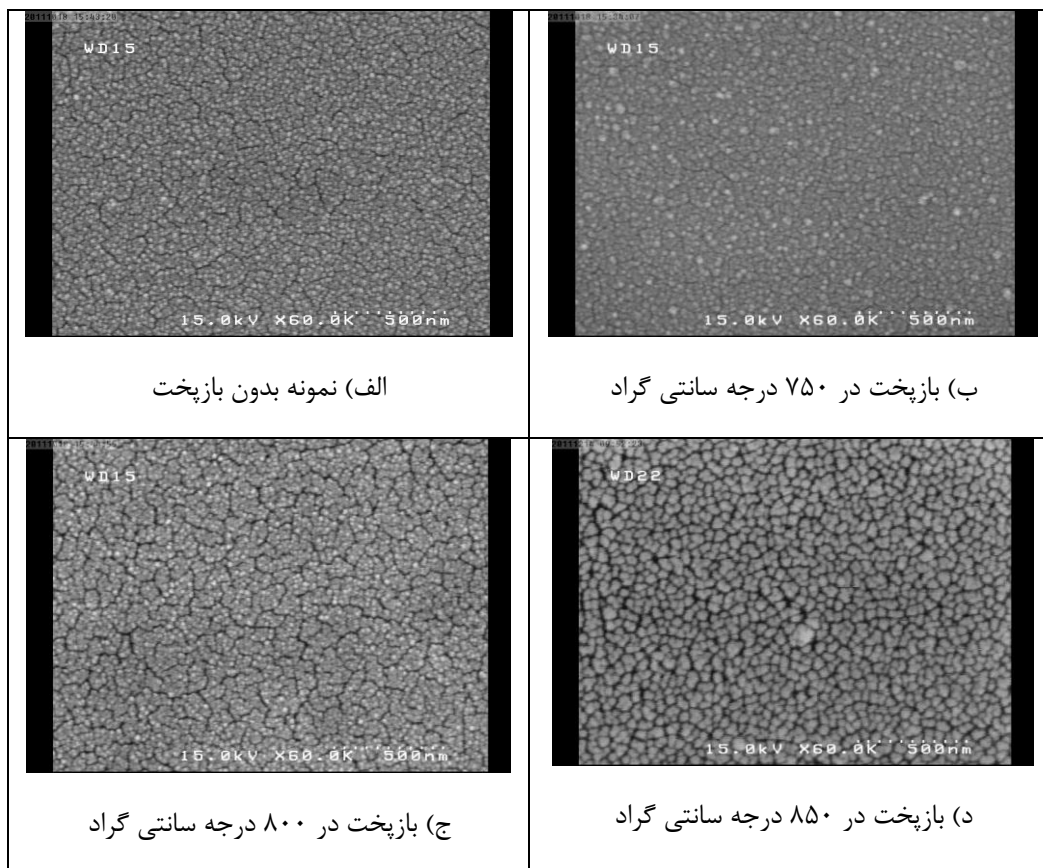
اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر برای نمونه های بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  بدست آمد. در این محاسبه اندازه بلورک ها برای نمونه بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  به ترتیب  $35\text{nm}$  و  $25\text{nm}$  بدست آمد.

#### ۴-۳-۲- مورفولوژی نمونه ها

به منظور تحلیل دقیقتری از تاثیر محیط بازپخت بر روی ساختار نمونه ها تصاویر FESEM گرفته شده از سطح لایه های بدون بازپخت و بازپخت شده ثبت شدند. در شکل (۴-۱۵) تصاویر FESEM ثبت شده از این نمونه ها در مقیاس  $500\text{nm}$  نشان داده شده اند.

---

<sup>1</sup>Shanmin



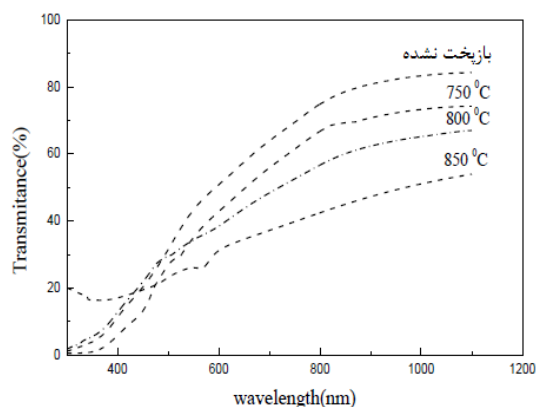
شکل (۴-۱۵) - تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در دماهای بازیخت مختلف.

مقایسه تصاویر FESEM نمونه ها نشان می دهد که الگوی تمام آنها از یک ساختار تقریباً دانه ای مانند تبعیت می کنند. در تصویر FESEM مربوط به نمونه بدون بازیخت حضور شکستگی هایی در الگوی ساختاری این نمونه مشهود است. با انجام عملیات بازیخت در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  به نظر می رسد این شکستگی ها تقریباً از بین رفته و وجود یک ساختار دانه ای تقریباً یکنواخت با اندازه دانه هایی در حدود  $30\text{nm}$  آشکار شده است. افزایش دمای بازیخت تا  $800^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد که چگالی شکستگی ها بطور قابل توجهی افزایش یافته و اندازه متوسط دانه ها نیز کوچکتر شده است (حدود  $15\text{nm}$ ). این ممکن است دلیل نوع ساختار بلوری این نمونه که با توجه به اندازه گیری های XRD هگزاگونال ( $\text{P6}_3$ ) گزارش شده است باشد. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد حضور نقص های صفحه ای می تواند منجر به ایجاد ساختار هگزاگونال ترکیب نیمرسانای  $\text{CuAlO}_2$  گردد. با

افزایش دمای بازپخت تا  $850^{\circ}\text{C}$  به نظر می رسد که بلورک ها به هم ملحق شده و توده هایی با ابعاد بزرگتری را ایجاد کرده اند. افزایش حفره ها در ساختار این نمونه ها نسبت به نمونه های دیگر قابل توجه می باشد. اختلاف ضریب انبساط گرمایی لایه انباشت شده و زیرلایه کوارتز ممکن است در دمای بازپخت بالاتر نیز منجر به افزایش چگالی نقص های بلوری شده و لذا باعث تضعیف کیفیت ساختاری بلور گردد. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که ساختار بلوری نمونه بازپخت شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  از سایر نمونه ها بهتر است. افزایش دما روی ابعاد دانه ها نیز تاثیر نسبتاً محسوسی داشته است و به نظر می رسد اندازه بلورک ها قدری کاهش یافته اند. با استفاده از رابطه شرر اندازه متوسط بلورک ها محاسبه شده است به طوریکه در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  متوسط اندازه بلورک ها  $35\text{ nm}$  و برای دمای بازپخت  $800^{\circ}\text{C}$  این مقدار به  $25\text{ nm}$  رسیده است، همچنین افزایش دما باعث پیدایش شکستگی هایی در سطوح لایه نیز شده است.

#### ۴-۳-۲-۳ خواص اپتیکی

طیف تراگسیل نمونه ها در ناحیه طول موجی  $300-1100\text{ nm}$  اندازه گیری شد و نتایج آن را در شکل (۴-۱۶) نشان داده ایم. همانطور که در این شکل مشاهده می شود شفافیت نمونه بدون بازپخت از همه بیشتر می باشد. همچنین شفافیت نمونه ها بعد از عملیات بازپخت کاهش یافته است. مقایسه طیف ها نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت باز هم شفافیت نمونه ها کاهش یافته است. لبه جذب نیز بعد از عملیات بازپخت به سمت طول موج های بلند تر (انرژی های کمتر) جابجا شده است. تغییرات نرم عبور می تواند نشانگر گذار های مستقیم و غیر مستقیم در این ناحیه باشد.



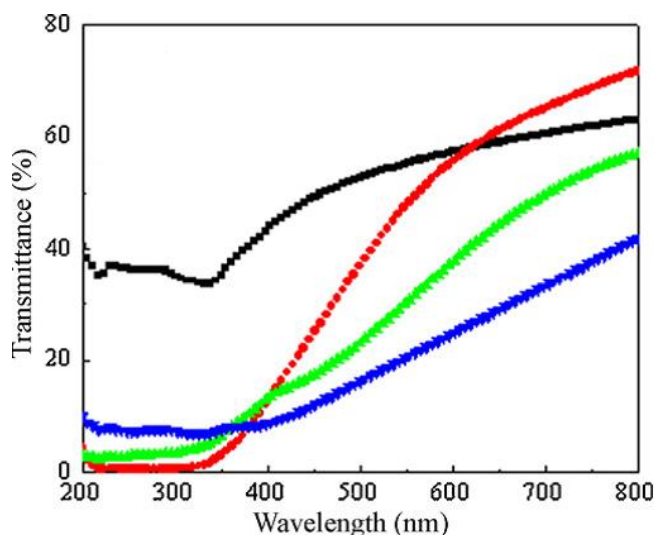
شکل (۴-۱۶) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف در محیط خلأ.

مقایسه تصاویر شفافیت نشان می دهد که برای نمونه بدون بازپخت حداکثر شفافیت در حدود ۸۲٪ و حداکثر شفافیت برای نمونه بازپخت شده در دمای ۷۵۰°C حدود ۷۲٪ می باشد. کمترین میزان شفافیت مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای ۸۵۰°C می باشد که حدود ۵۲٪ است.

بنابراین اگر بخواهیم فقط از نقطه نظر میزان شفافیت در خصوص نمونه ها قضاوت کنیم، باید بگوییم شفافیت نمونه بدون بازپخت هم در محدوده طول موجی فرابنفش و هم فروسرخ از همه بهتر می باشد و اگر بخواهیم از نظر ساختاری و اپتیکی در خصوص کیفیت نمونه ها قضاوت کنیم بایستی بگوییم نمونه بازپخت شده در دمای ۷۵۰°C از سایر نمونه ها بهتر است. با عنایت به تصاویر FESEM ثبت شده می توانیم بگوییم که کاهش شفافیت نمونه ها با افزایش دمای بازپخت احتمالاً بدلیل افزایش نقص های شبکه و شکستگی های بوجود آمده در ساختمان این نمونه ها (بدلیل اختلاف ضریب انبساط گرمایی لایه و زیرلایه و همچنین افزایش زبری سطح لایه و زیرلایه) می باشد. رفتار منحنی های عبور در محدوده طول موجی اندازه گیری شده تقریباً یکسان است. البته برای نمونه بازپخت شده در دمای ۸۵۰°C در محدوده طول موجی ۳۰۰-۵۰۰nm کمی متفاوت با سایر نمونه ها است. برای این محدوده طول موجی شفافیت این نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها بیشتر است. اینگونه رفتار در گزارش گروه جیانگ و همکارانش که در سال ۲۰۰۹ منتشر

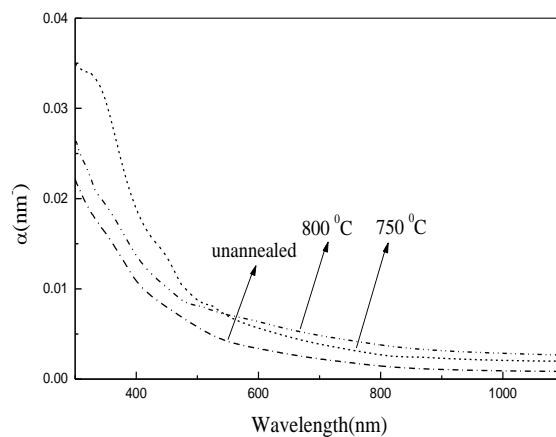


شده است نیز دیده می شود [۱۲۴]. در این گزارش خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  (با ضخامت متوسط ۲۰۰ نانومتر) به روش انباشت محلول شیمیایی که روی زیرلایه های سفایر ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) تهیه شدند بررسی شده است. سپس این لایه ها تحت عملیات بازپخت در دمای  $950^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. جهت مقایسه با نتایج این کار طیف تراگسیل این نمونه ها در شکل (۴-۱۷) نشان داده شده است. بر اساس گزارش ارائه شده توسط این گروه از نظر تئوری ممکن است بدلیل ضخامت کم لایه ها (در نتیجه عدم جذب طیف فرابنفش) و همچنین حضور فازهای ثانویه در ساختار اصلی باشد. ضخامت متوسط نمونه های تهیه شده در کار ما که با استفاده از نرم افزار پوما تخمین زده شده است حدود  $150\text{ nm}$  می باشد. با توجه به اینکه عملیات بازپخت نیز ممکن است باعث افزایش تراکم لایه و در نتیجه کاهش ضخامت آن شده باشد لذا احتمالاً ضخامت لایه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  قدری از ضخامت لایه های دیگر کمتر است. با توجه به اینکه در طیف XRD اندازه گیری شده برای نمونه اثری از تشکیل فازهای ثانویه دیده نمی شود لذا تغییر رفتار عبور نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  ممکن است بدلیل کافی نبودن ضخامت این لایه در جذب طیف فرابنفش و در نتیجه افزایش عبور آن در این ناحیه باشد.



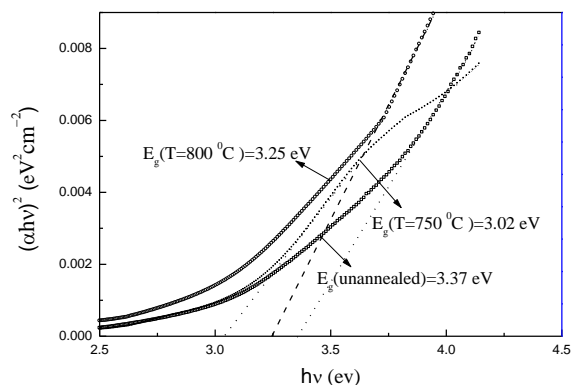
شکل (۴-۱۷) - تصاویر شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  تهیه شده با شرایط متفاوت توسط گروه جیانگ و همکاران [۱۲۶].

با استفاده از داده های طیف عبور ضرایب جذب نمونه ها محاسبه و نمودار تغییرات ضریب جذب برای نمونه ها در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود انتظار داریم تغییرات جذب در لبه جذب شدید تر از سایر نواحی طول موجی اندازه گیری شده آنها باشد. در محدوده طول موجی ۶۰۰-۱۱۰۰nm تغییرات ضریب جذب کوچک است. همچنین ضریب جذب در نمونه های بازپخت شده افزایش یافته است.

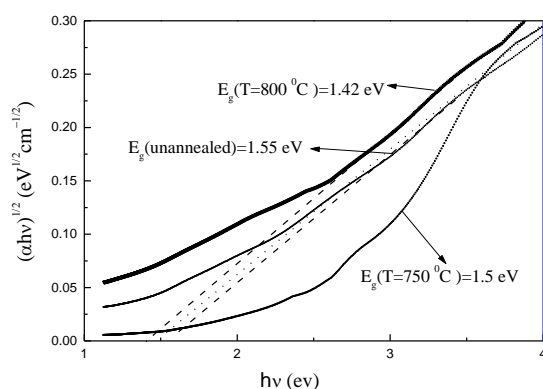


شکل (۴-۱۸) - تغییرات ضریب جذب نمونه ها با طول موج در دمای بازپخت متفاوت در محیط خلأ.

با استفاده از داده های جذب نمودار های تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی بررسی و در شکل های (۴-۱۹) و (۴-۲۰) نشان داده شده است. با استفاده از این نمودار ها گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم لایه ها را بدست آورده ایم. نتایج این محاسبات در جدول (۴-۴) آمده است.



شکل (۴-۱۹) - تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در محیط خلأ در دماهای متفاوت.



شکل (۴-۲۰) - تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در محیط خلأ در دما های متفاوت.

مقادیر گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم بدست آمده با افزایش دمای بازپخت کاهش یافته اند. مقدار گاف نواری مستقیم بدست آمده در توافق با گزارش ارائه شده توسط گروه جیانگ و همکارانش می باشد [۱۲۴]. آنها برای لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  رشد داده شده به روش انباشت محلول شیمیایی مقدار گاف نواری مستقیم را  $3/24$  الکترون ولت گزارش نموده اند. در گزارش گروه هیروشی یانگی<sup>۱</sup> گاف نواری لایه های نازک اکسید مس آلومینیوم نوع p که به روش انباشت لیزر پالسی روی تک بلور های سفایر رشد داده شده و سپس در دمای  $963$  کلین بازپخت شدند در

<sup>1</sup> Hiroshi Yanagi

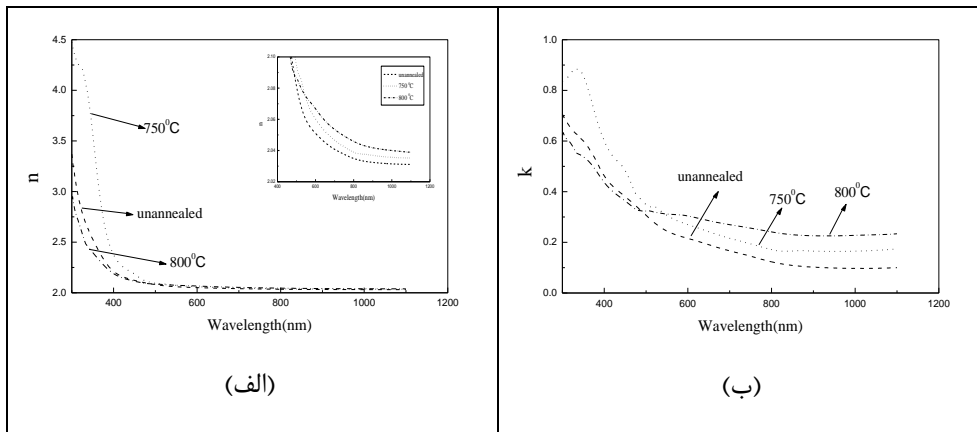
محدوده ۱/۸-۳/۵ الکترون ولت گزارش شده است [۱۳۲].

جدول (۴-۴) - گاف نواری لایه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای مختلف تحت محیط خلا.

نمونه ها	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیرمستقیم (eV)
بدون بازپخت	۳/۳۷	۱/۵۵
بازپخت در ۷۵۰°C	۳/۰۲	۱/۵
بازپخت در ۸۰۰°C	۳/۲۵	۱/۴۲

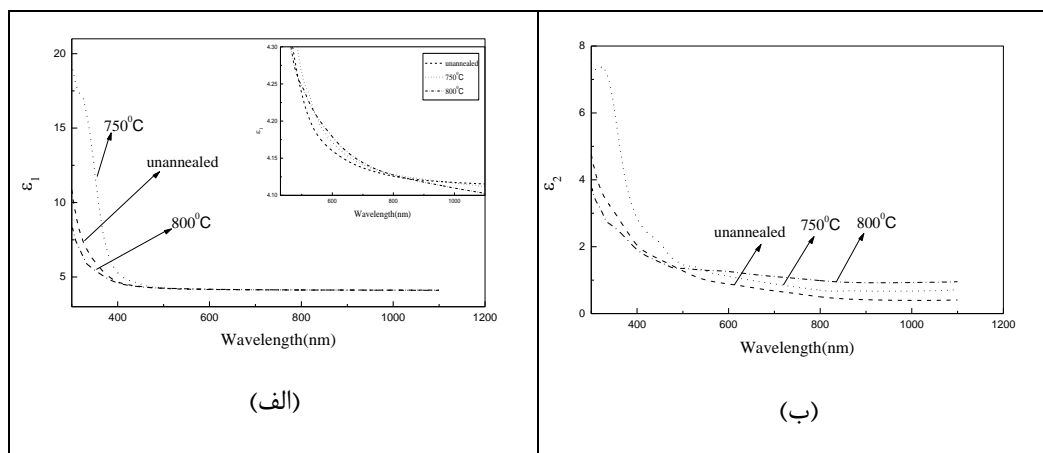
با استفاده از طیف های عبوری و استفاده از رابطه های (۳-۱۱) و (۳-۱۰) ضریب شکست و ضریب خاموشی محاسبه شده اند. در شکل (۴-۲۱) نمودار تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۲۱) (الف) دیده می شود تغییرات ضریب شکست در نزدیکی لبه جذب شدید و سپس آرام می شود. مقادیر ضریب شکست برای هر یک از نمونه ها در محدوده طول موجی ۶۰۰-۱۱۰۰nm تقریباً ثابت می شود. همانطور که در شکل (۴-۲۱) (الف) ضمیمه دیده می شود عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت باعث افزایش در ضریب شکست این نمونه ها در محدوده طول موجی ۵۰۰-۱۱۰۰nm ضریب شکست شده است. البته میزان این افزایش بسیار اندک است. این افزایش ممکن است بدلیل متراکم شدن نمونه ها در اثر عملیات بازپخت باشد. در این ناحیه ماکزیمم ضریب شکست مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ درجه می باشد همانطور که در شکل (۴-۲۱) (الف) دیده می شود مقدار متوسط ضریب شکست نمونه ها حدود ۲ می باشد. تغییرات ضرایب خاموشی نمونه ها نیز در محدوده طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰nm محاسبه شده است. تغییرات ضریب خاموشی برای هر یک از نمونه ها در محدوده طول موجی ۷۰۰-۱۱۰۰nm تقریباً ثابت است. مینیمم ضریب خاموشی تقریباً برابر یک می باشد که مربوط به نمونه قبل از بازپخت است. با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت ضریب خاموشی نمونه ها به ترتیب افزایش یافته است. رفتار ضریب خاموشی با رفتار عبور نمونه ها در

ناحیه طول موجی اندازه گیری شده در توافق است.



شکل (۴-۲۱) - نمودار تغییرات الف) ضریب شکست و ب) ضریب خاموشی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف تحت محیط خلا.

قسمت های حقیقی ( $\epsilon_1$ ) و موهومی ( $\epsilon_2$ ) ثابت دی الکتریک که به ترتیب معرف میزان بازتاب و تلف در نمونه ها می باشد نیز برای این نمونه ها محاسبه شده اند. نمودارهای تغییرات  $\epsilon_1$  و  $\epsilon_2$  بر حسب طول موج در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۲۲) الف) دیده می شود چون با افزایش دمای خشک سازی عبور کاهش می یابد لذا میزان بازتاب ( $\epsilon_1$ ) افزایش یافته است. البته میزان این افزایش اندک است. همچنین بررسی منحنی تلف نشان می دهد که در ناحیه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm با انجام عملیات بازپخت و با افزایش دمای بازپخت میزان تلف افزایش می یابد.



شکل (۴-۲۲) - نمودار تغییرات الف)  $\epsilon_1$  و ب)  $\epsilon_2$  نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف تحت محیط خلا.

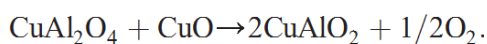
### ۴-۳-۳- بررسی اثر دمای خشک سازی

همانطور که قبلاً نیز اشاره شد یکی از پارامترهای مهم در هنگام تهیه لایه ها به روش سل - ژل عملیات خشک سازی لایه ها است و انتخاب دمای خشک سازی مناسب می تواند تاثیر قابل توجهی روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها داشته باشد. این مساله به خصوص هنگامی که تبلور ساختارهای بلوری به سختی انجام می شود می تواند از اهمیت بیشتری برخوردار باشد. لذا در این پایان نامه این مساله در هنگام سنتز لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  مورد توجه قرار گرفته و بررسی شده است. ابتدا سل مورد نظر برای تهیه نمونه های بررسی شده در این قسمت به روش اشاره شده در قسمت (۳-۴) تهیه شد. سپس نمونه های مورد نظر را در سه دمای مختلف  $200^\circ\text{C}$ ،  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  خشک سازی نموده و در پایان با توجه به نتایج قسمت های قبل در دمای  $800^\circ\text{C}$  در محیط آرگون به مدت ۳ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. هر نمونه در هر مرحله از لایه نشانی ابتدا به مدت ۵ دقیقه در دمای  $120^\circ\text{C}$  در مایکروفر خشک شد. بعد از خشک سازی اولیه این نمونه ها در دماهای  $200^\circ\text{C}$ ،  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه روی یک صفحه داغ تحت عملیات خشک سازی قرار گرفتند. برای رسیدن به ضخامت مطلوب عملیات لایه نشانی از جمله انباشت تا خشک سازی لایه ها هفت بار تکرار شد. زیرلایه های مورد استفاده برای تهیه نمونه ها در این بررسی از جنس کوارتز بوده است. در ادامه ویژگی های ساختاری و اپتیکی سه نمونه از نمونه های تهیه شده در این قسمت بررسی شده است.

### ۴-۳-۳-۱- بررسی طیف های پراش اشعه ایکس

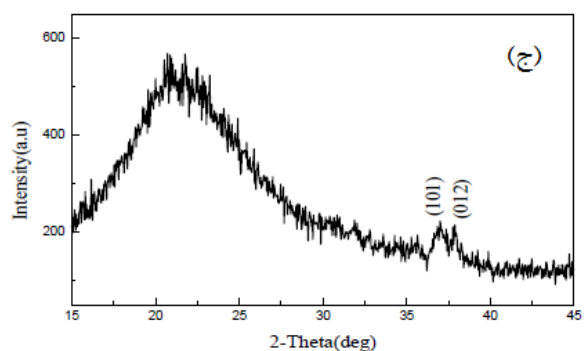
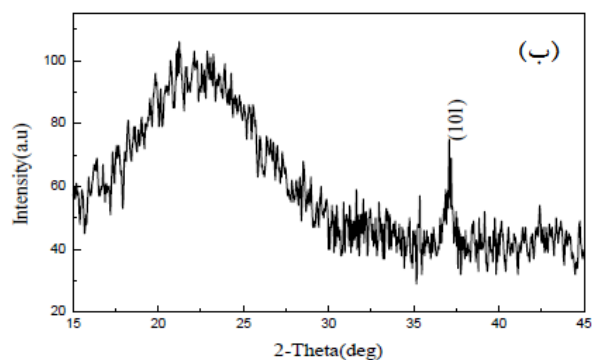
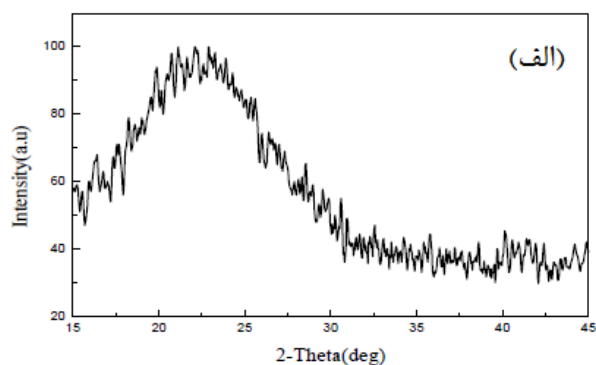
برای بررسی خواص ساختاری نمونه های فوق الذکر ابتدا اندازه گیری های XRD روی آنها انجام شد. در شکل (۴-۲۳) طیف های پراش پرتو X این نمونه ها نشان داده شده است. نتایج این اندازه گیری نشان می دهد که نمونه خشک سازی شده در دمای  $200^\circ\text{C}$  دارای ساختار آمورف می باشد در حالیکه طیف XRD نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^\circ\text{C}$  تشکیل ساختار

رومبوهدرال  $\text{CuAlO}_2$  با قله پراش از صفحات (۱۰۱) را نشان می دهد. همچنین در طیف XRD برای نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  قله های ضعیف ناشی از پراش از صفحات (۱۰۱) و (۰۱۲) مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری رومبوهدرال  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود. مقایسه شدت قله های پراش (۱۰۱) به قله های پهن زمینه مربوط به زیرلایه کوارتز نشان می دهد که شدت این قله در طیف XRD مربوط به نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^\circ\text{C}$  بیشتر است. با توجه به دمای تشکیل  $\text{CuO}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$  انتظار تبلور ساختار اکسید مس آلومینیوم را در دماهای خشک سازی  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  داریم. در فرایند تشکیل لایه های دلافوسیت اکسید مس آلومینیوم چند فاز میانی اتفاق می افتد. فاز  $\text{Cu(I)}_2\text{O}$  بعد از انجام عملیات خشک سازی سل در دمای  $200^\circ\text{C}$  تشکیل می شود. با افزایش دمای خشک سازی یونهای  $\text{Cu(II)}$  اکسید شده و فاز  $\text{Cu(II)O}$  را تشکیل می دهند. با افزایش بیشتر دما فاز  $\text{Cu(II)O}$  با آلومینیوم موجود در ترکیب واکنش انجام داده و فاز جدید  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  را بوجود می آورد. سپس در محیط بی اثر گاز آرگون فاز  $\text{Cu(II)O}$  با فاز  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  برهمکنش کرده و مطابق معادله شیمیایی زیر ساختار دلافوسیت اکسید مس آلومینیوم تشکیل می شود [۱۳۳].



البته در طیف های XRD نمونه های خشک سازی شده در دماهای  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  هیچ

فاز ثانویه مربوط به تشکیل ساختار  $\text{CuO}$  یا  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  دیده نمی شود.

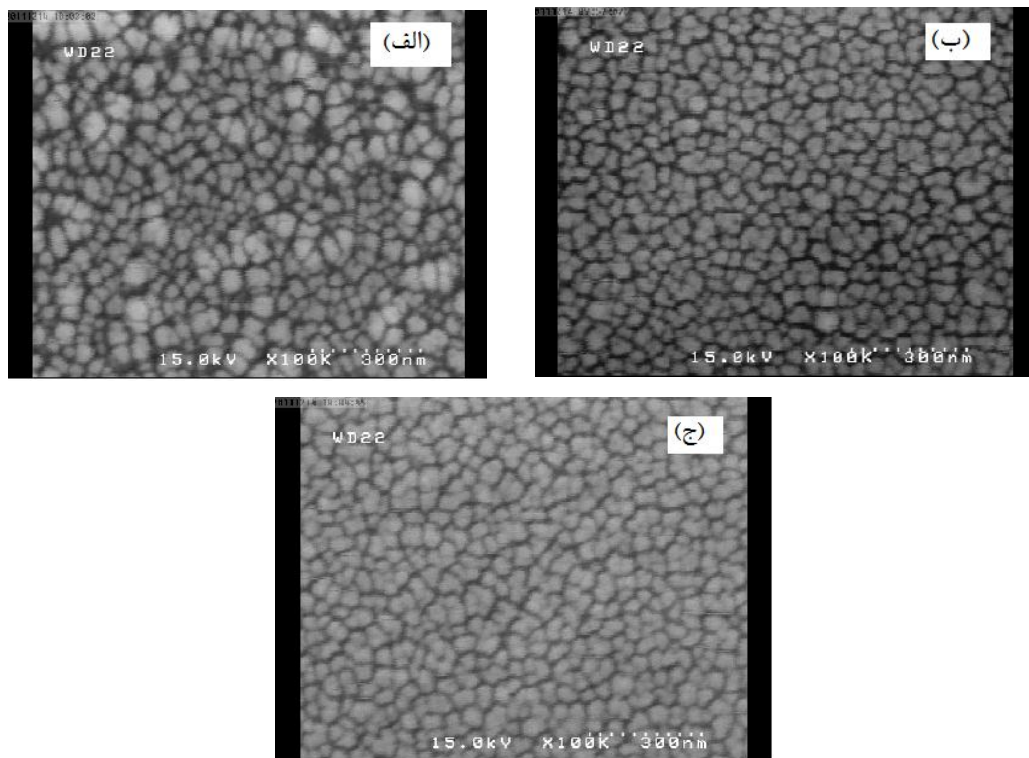


شکل (۴-۲۳) - تصاویر XRD نمونه های خشک سازی شده در دماهای الف)  $200^{\circ}\text{C}$  (ب)  $300^{\circ}\text{C}$  (ج)  $400^{\circ}\text{C}$ . با استفاده از رابطه شرر (۱-۳)، اندازه متوسط بلورک ها برای نمونه های رشد داده شده با دماهای خشک سازی  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  به ترتیب حدود  $25\text{ nm}$  و  $30\text{ nm}$  بدست آمد. این نتیجه نشان می دهد که با افزایش دمای خشک سازی، اندازه متوسط بلورک ها نیز قدری بزرگتر شده است.



#### ۴-۳-۲- مورفولوژی نمونه ها

در بررسی بیشتر ساختار نمونه ها اندازه گیری های FESEM از سطح آنها صورت پذیرفت. شکل (۴-۲۴) تصاویر FESEM لایه های سنتز شده با دماهای خشک سازی متفاوت را نشان می دهد.

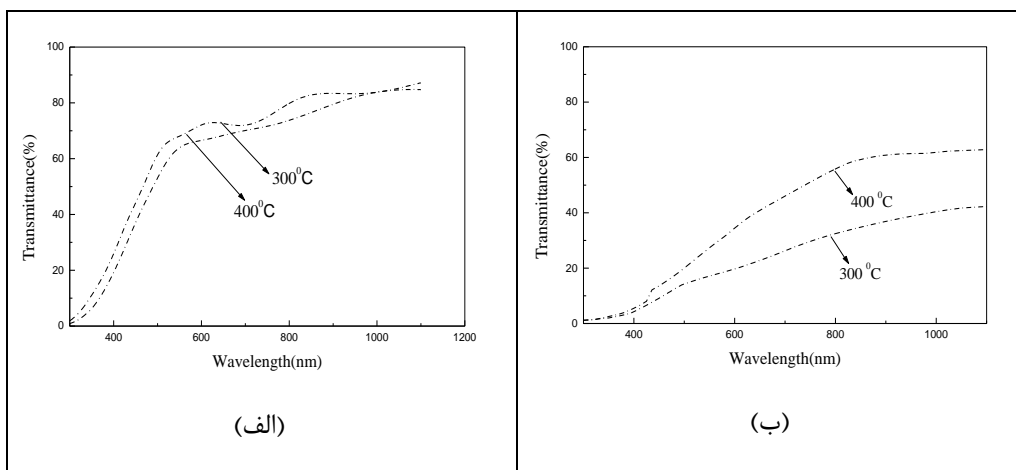


شکل (۴-۲۴) - تصاویر FESEM نمونه ها با دمای خشک سازی متفاوت (الف)  $200^{\circ}\text{C}$  (ب)  $300^{\circ}\text{C}$  (ج)  $400^{\circ}\text{C}$ .  
مقادیر ثبت شده نشانگر الگوی ساختاری نسبتاً مشابهی برای تمام نمونه ها می باشد که البته کیفیت آنها با یکدیگر متفاوت است. همانگونه که در شکل (۴-۲۲) (الف) دیده می شود، ساختار نمونه خشک سازی شده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  شامل دانه های کاملاً غیر یکنواختی می باشد و در فضای بین آنها حفره های قابل توجهی دیده می شوند. با افزایش دمای خشک سازی تا  $300^{\circ}\text{C}$  یکنواختی دانه ها و اندازه متوسط آنها بیشتر می شود. با افزایش بیشتر دمای خشک سازی تا  $400^{\circ}\text{C}$  پیوستگی و یکنواختی لایه بیشتر شده و اندازه متوسط دانه ها نیز به نظر بزرگتر می شود. مقدار متوسط دانه ها در این شکل حدود  $30\text{nm}$  می باشد که با اندازه گیری های بدست آمده از

رابطه شرر در توافق است. همچنین بررسی تصاویر FESEM نمونه ها نشان می دهد که نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  از کیفیت ساختاری بهتری برخوردار می باشد.

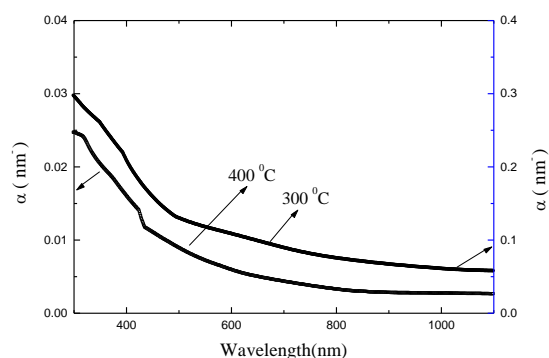
#### ۴-۳-۳- بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف تراگسیل آنها در محدوده طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ اندازه گیری شده است. به منظور مقایسه خواص اپتیکی طیف تراگسیل نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده اندازه گیری شده و نتایج آن در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. نمونه هایی که در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  خشک سازی شدند و عملیات بازپخت روی آنها انجام نشده است دارای میزان عبور تقریباً ۸۰٪ می باشند. نوسان طیف عبور نمونه ها بخصوص نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  می تواند نشانگر یکنواختی سطوح لایه های آنها باشد. این در حالی است که شکل (۴-۲۵) (ب) نشان می دهد که بعد از بازپخت، شفافیت نمونه ها به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. میزان عبور برای نمونه هایی که در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  خشک سازی شده اند به ترتیب به حدود ۶۰ و ۴۰ درصد کاهش می یابد (حدود ۳۳٪ اختلاف). مقایسه طیف های عبور قبل و بعد از بازپخت می تواند نشانگر این واقعیت باشد که زبری سطوح نمونه های بازپخت شده افزایش یافته است. همچنین مقایسه طیف عبور نمونه های خشک سازی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد که نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  از شفافیت اپتیکی بسیار بهتری برخوردار است. این نتیجه در توافق با اندازه گیری های طیف XRD و تصاویر FESEM نمونه ها است. نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  دارای اندازه متوسط بلورک های بزرگتری می باشد. لذا پراکندگی از مرزخانه های این نمونه، از نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  کمتر بوده و بنابراین شفافیت بهتری خواهد داشت.



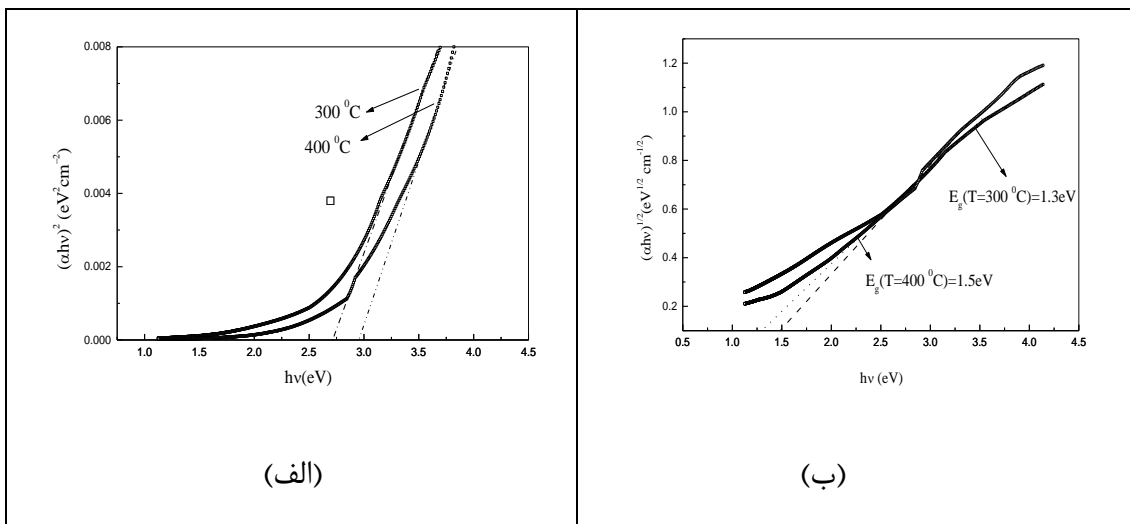
شکل (۴-۲۵) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک در دماهای خشک سازی مختلف الف) قبل از بازپخت ب) بعد از بازپخت در دمای ۸۰۰ °C در محیط آرگون.

در ادامه بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ضریب جذب ( $\alpha$ ) لایه ها با استفاده از رابطه (۳-۸) محاسبه شد که نتیجه این محاسبات در شکل (۴-۲۶) نشان داده شده است. ضخامت متوسط استفاده شده برای محاسبه ضریب جذب نمونه ها که با استفاده از داده های طیف عبوری و به کمک نرم افزار پوما بدست آمده است حدود ۱۵۰ nm می باشد. همانطور که از داده های طیف عبوری انتظار داریم و در شکل (۴-۲۶) نیز نشان داده شده است کمترین ضریب جذب مربوط به نمونه ای می باشد که در دمای ۴۰۰ °C خشک سازی شده است.



شکل (۴-۲۶) - نمودار های تغییرات ضریب جذب برحسب طول موج نمونه های خشک سازی شده در دو دمای ۳۰۰ °C و ۴۰۰ °C.

نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای محاسبه گاف نواری این نمونه ها در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲۷) الف) تغییرات  $(\alpha hv)^2$  و ب) تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های خشک سازی در دو دمای  $300^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$ .

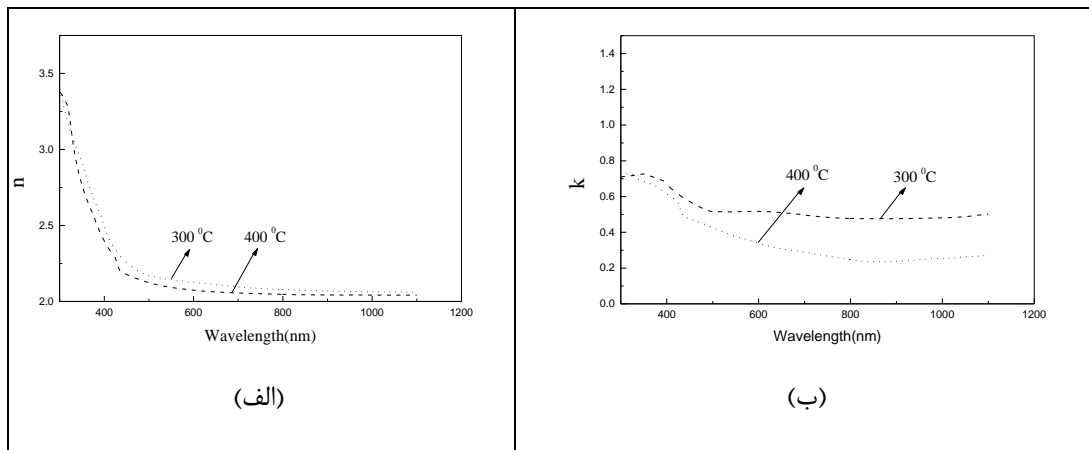
نتیجه این محاسبات در جدول (۴-۵) آمده است. با توجه به این نمودار افزایش گاف نواری را با افزایش دمای خشک سازی مشاهده می کنیم. مقایسه گاف های نواری نشان می دهد که گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه های خشک سازی شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  افزایش یافته است. مقادیر بدست آمده در توافق با گزارش گروه جونلی و گروه لن می باشد [۱۳۱-۱۳۰].

جدول (۴-۵) - گاف نواری لایه ها در دماهای خشک سازی متفاوت.

نمونه ها	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیرمستقیم (eV)
خشک سازی در دمای $300^\circ\text{C}$	۲/۷۲	۱/۳
خشک سازی در دمای $400^\circ\text{C}$	۲/۹۵	۱/۵

شکل (۴-۲۸) الف) و ب) نمودار تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج مربوط به نمونه های تهیه شده در دماهای خشک سازی مختلف را نشان می دهد. با توجه به شکل (۴-۲۸) الف) مشاهده می گردد در محدوده طول موجی کمتر از  $500\text{nm}$  یعنی در حوالی لبه جذب تغییرات ضریب شکست شدید است. با افزایش طول موج نسبت به این ناحیه، تغییرات ضریب شکست کاهش می یابد و تقریباً مستقل از طول موج می شود. مقدار ضریب شکست لایه

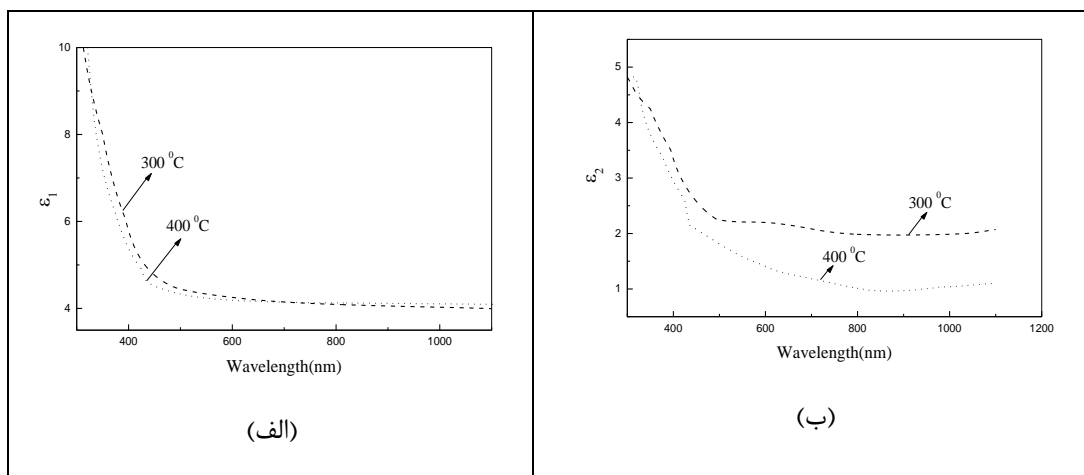
خشک سازی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  در این ناحیه طول موجی قدری کمتر از نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  بوده و با افزایش طول موج به عدد ۲ نزدیک می شود. همچنین تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های فوق الذکر محاسبه و نتایج آن در شکل (۴-۲۸) (ب) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود برای هر دو نمونه با افزایش طول موج ضریب خاموشی کاهش می یابد. مقایسه این نمودارها نشان می دهد در محدوده طول موجی که ضرایب شکست لایه ها تقریباً ثابت است ضرایب خاموشی آنها به طول موج وابسته نیست. این بررسی نشان می دهد ضریب خاموشی نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  که در محدوده طول موجی اندازه گیری شده از شفافیت بالاتری نیز برخوردار است کمتر است.



شکل (۴-۲۸) - (الف) تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج (ب) تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج نمونه های خشک سازی در دو دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ .

نمودار تغییرات ضرایب حقیقی ( $\epsilon_1$ ) و موهومی ( $\epsilon_2$ ) ثابت دی الکتریک برای نمونه های خشک سازی در دماهای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  بررسی و نتایج آن در شکل (۴-۲۹) نشان داده شده است. نمودار تغییرات بازتاب نشان می دهد که میزان بازتاب نمونه ها در حوالی طول موج لبه جذب (جایی که شفافیت نمونه ها به طور قابل توجهی با یکدیگر تفاوت دارند) تفاوت قابل توجهی با یکدیگر نداشته و تقریباً مستقل از طول موج می باشند. همچنین بررسی تغییرات تلف نمونه ها با طول موج بیانگر این واقعیت است که میزان تلف در نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  در نواحی طول موجی بیشتر از  $500\text{nm}$  به میزان قابل توجهی (حدود ۵۰٪) کمتر از نمونه خشک

سازی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  است. بنابراین به نظر می رسد عامل تلف نور فرودی در نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  فعال تر از نمونه دیگر بوده و نیز همچنین سبب کاهش شفافیت این نمونه نسبت به نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  شده است.



شکل (۴-۲۹) - نمودار الف) تغییرات  $n_1$  و ب) تغییرات  $k_2$  بر حسب طول موج برای نمونه های خشک سازی در دو دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴-۳-۴ - بررسی اثر ضخامت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک

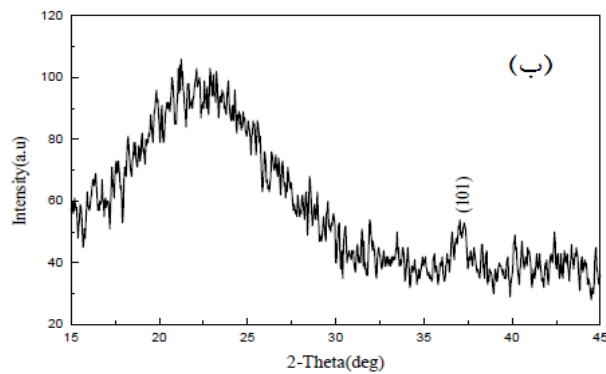
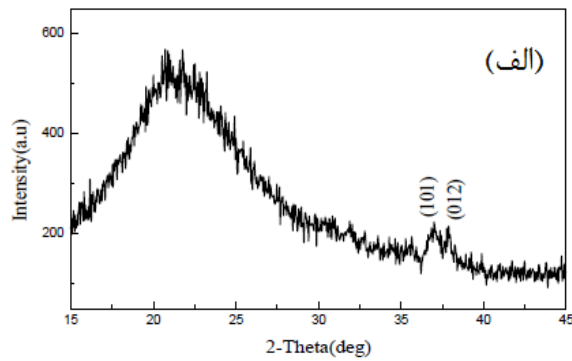
##### $\text{CuAlO}_2$

یکی از پارامتر های مهم در هنگام تهیه لایه ها به روش سل - ژل ضخامت آنها می باشد. بطوریکه گزارشات مختلف نشان می دهند که ضخامت لایه های نازک نیز می تواند خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها را تحت تاثیر قرار دهد [۱۳۴-۱۳۵]. لذا در این پایان نامه تاثیر این پارامتر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  انباشت شده با دو ضخامت متفاوت بررسی شد. سل مورد نیاز برای تهیه نمونه های مورد نظر به روش اشاره شده در قسمت (۳-۴) تهیه شد. از زیرلایه های کوارتز برای لایه نشانی این نمونه ها استفاده شد. به منظور تهیه نمونه هایی با ضخامت متفاوت، لایه هایی با تعداد دفعات لایه نشانی ۷ و ۱۰ مرتبه به روش سل - ژل چرخشی تهیه شدند. با توجه به نتایج بدست آمده در قسمت های قبلی برای خشک سازی نمونه ها

در هر مرحله بعد از انباشت لایه ها، ابتدا به مدت ۵ دقیقه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات خشک سازی قرار دادیم. پس از انباشت لایه ها آنها را در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در محیط آرگون تحت عملیات بازپخت قرار دادیم. در ادامه خواص ساختاری و اپتیکی نمونه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی در ادامه ارائه شده است. ضخامت لایه ها با استفاده از داده های عبور و نرم افزار پوما تخمین زده شد. ضخامت متوسط لایه برای نمونه های ۷ و ۱۰ بار لایه نشانی به ترتیب  $140\text{nm}$  و  $180\text{nm}$  بدست آمدند.

#### ۴-۳-۴-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها اندازه گیری های پراش اشعه X روی نمونه ها انجام شد. در شکل (۴-۳۰) طیف های پراش پرتو X برای نمونه ها با تعداد دفعات لایه نشانی ۷ (ضخامت متوسط  $140\text{nm}$ ) و ۱۰ بار (ضخامت متوسط  $180\text{nm}$ ) که در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند نشان داده شده است. در طیف XRD نمونه با ضخامت  $140\text{nm}$  قله های نسبتاً ضعیف پراش از صفحات (۱۰۱) و (۰۱۲) مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری رومبوهدرال  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود. همچنین در طیف XRD نمونه با ضخامت  $180\text{nm}$  قله ضعیف پراش از صفحه (۱۰۱) مربوط به تبلور ساختار رومبوهدرال اکسید مس آلومینیوم نیز قابل رویت است. قله قوی و پهن ظاهر شده در زوایای حدود ۲۲ درجه در هر نمونه مربوط به زیرلایه کوارتز می باشد.



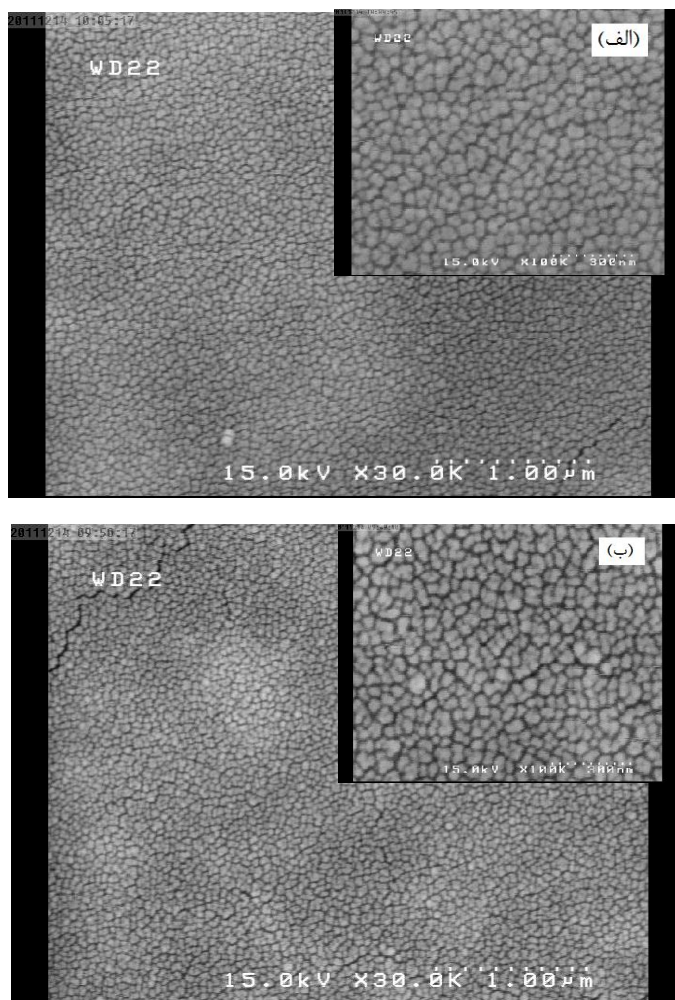
شکل (۴-۳) - تصاویر XRD نمونه های رشد داده شده با ضخامت های متفاوت الف) ۱۴۰ nm ب) ۱۸۰ nm. با استفاده از داده های طیف XRD و رابطه شرر (۳-۱)، اندازه متوسط بلورک ها برای نمونه ها محاسبه شد که نتیجه آن در جدول (۴-۵) آمده است. همانطور که این نتایج نشان می دهند با افزایش ضخامت لایه ها، اندازه متوسط بلورک ها قدری کوچکتر شده اند. اگرچه انتظار داریم با افزایش ضخامت لایه اندازه بلورک ها نیز افزایش یابد، اما در نمونه تهیه شده عکس این رفتار مشاهده می شود. با توجه به ابعاد بلورک ها با اندازه گیری های طیف XRD مشخص می شود که نمونه با ضخامت ۱۴۰ nm از نظر ساختاری از کیفیت نسبتاً بهتری برخوردار است. جدول (۴-۶) - اندازه متوسط بلورک ها برای نمونه ها با ضخامت های متفاوت.

اندامت متوسط بلورک ها (nm)	ضخامت لایه
۳۰	۱۴۰ nm
۲۷	۱۸۰ nm



#### ۴-۳-۲- مورفولوژی نمونه ها

با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می توان جزئیات بیشتری از ساختار نمونه های رشد داده شده بدست آورد. اندازه گیری های FESEM از سطح نمونه ها با ضخامت های متفاوت در مقیاس ۳۰۰ نانومتر و یک میکرون در شکل (۴-۳۱) نشان داده شده است. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که هر دو نمونه دارای الگوی ساختاری مشابهی می باشند و از یکنواختی قابل قبولی برخوردار می باشند. اگرچه این یکنواختی برای لایه با ضخامت ۱۴۰nm (ضخامت کمتر) مشهود تر می باشد. در سطح نمونه با ضخامت ۱۸۰nm (ضخامت بیشتر) شکستگیها واضح تر و عمیق تر به نظر می رسند. مقایسه تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه ها نشان می دهد که نمونه با ضخامت کمتر از کیفیت ساختاری بهتری برخوردار است. این نتیجه در توافق با اندازه گیری XRD می باشد. همچنین اندازه متوسط بلورک ها در نمونه با ضخامت بیشتر (۱۸۰nm) قدری کوچکتر از اندازه دانه ها در نمونه با ضخامت کمتر می باشد.

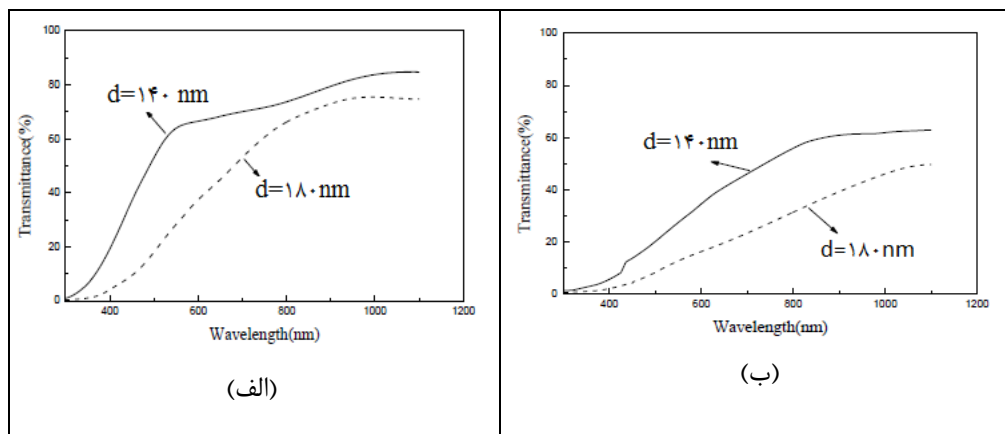


شکل (۴-۳۱) - اندازه گیری های FESEM لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  با ضخامت های متفاوت (الف)  $140 \text{ nm}$  (ب)  $180 \text{ nm}$

#### ۳-۴-۳-۴ ویژگی های اپتیکی

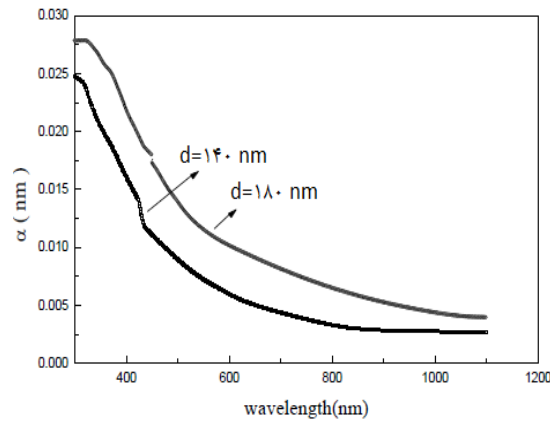
برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها شفافیت لایه های بازپخت شده و بدون بازپخت در ناحیه نور مرئی، نزدیک قرمز ( $1100 - 300 \text{ nm}$ ) بررسی شد. نتایج این اندازه گیری در شکل (۴-۳۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود شفافیت لایه های ضخیم تر هم قبل و هم بعد از بازپخت کاهش یافته است. میزان این کاهش برای نمونه های بازپخت شده که در اندازه گیری های XRD ساختار بلوری  $\text{CuAlO}_2$  را نشان دادند بیشتر است. همچنین طیف های عبور نشان می دهند شفافیت لایه های ضخیم تر همانطور که انتظار داریم به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است. مقایسه طیف های عبور قبل و بعد از بازپخت نشانگر تغییر رفتار این طیف با

عملیات بازپخت می باشد. طیف های عبور نمونه های بازپخت شده در محدوده طول موجی اندازه گیری شده در نواحی لبه جذب، با شیب نرم تری افزایش می یابند. این می تواند به دلیل حضور توام گذارهای مستقیم و غیر مستقیم در این فرایند باشد. حداکثر میزان عبور برای نمونه های بازپخت شده در محدوده طول موج های بزرگتر از ۸۰۰ نانومتر ۶۰٪ است که به نمونه با ضخامت ۱۴۰ nm مربوط می شود. حداکثر شفافیت نمونه بازپخت شده با ضخامت ۱۸۰ نانومتر ۵۰٪ است. مقایسه طیف عبور این نمونه ها نشان می دهد که لبه کلی جذب برای لایه با ضخامت بیشتر به سمت طول موج های بزرگتر جابه جا شده است. این نتایج نشان می دهند که از نقطه نظر شفافیت اپتیکی، نمونه بازپخت شده با ضخامت ۱۴۰ nm از کیفیت بهتری برخوردار است.



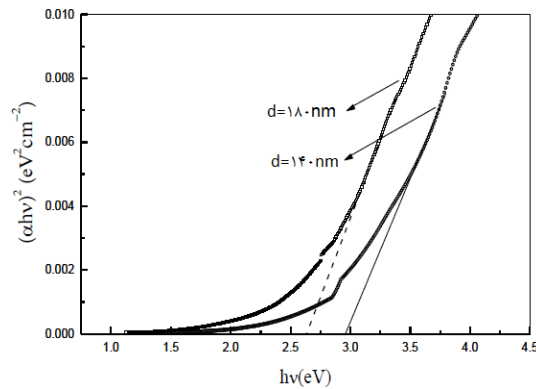
شکل (۴-۳۲)- نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک با ضخامت های متفاوت (الف) قبل از بازپخت (ب) بعد از بازپخت.

در ادامه ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه ها با استفاده از داده های طیف عبور و از رابطه (۳-۷) محاسبه شد. نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج فوتون فرودی در شکل (۴-۳۳) نشان داده شد. همانطور که انتظار داریم ضریب جذب برای لایه با ضخامت بیشتر، بزرگتر است. همچنین تغییرات ضریب جذب در محدوده لبه جذب نمونه ها بیشتر از سایر نواحی طول موجی اندازه گیری شده می باشد.

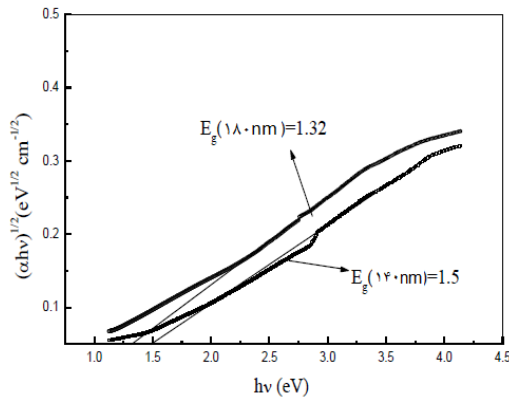


شکل (۴-۳۳) - ضریب جذب نمونه های تهیه شده با ضخامت های متفاوت.

با استفاده از داده های ضریب جذب نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای محاسبه گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها بدست آمدند. نتایج این بررسی در شکل های (۴-۳۴) و (۴-۳۵) نشان داده شده است.



شکل (۴-۳۴) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه ها با ضخامت های متفاوت.



شکل (۴-۳۵) - تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه ها با ضخامت های متفاوت.

مقادیر گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها در جدول (۴-۶) آمده است. مقادیر بدست آمده نشان می دهند که با افزایش ضخامت مقدار گاف نواری مستقیم از حدود  $3\text{eV}$  به مقدار  $2/6\text{eV}$  (حدود  $40\text{meV}$ ) کاهش می یابد. همچنین مقادیر گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها نیز با افزایش ضخامت از مقدار  $1/5\text{eV}$  به  $1/32\text{eV}$  کاهش ( $180\text{meV}$ ) می یابد. با توجه به اینکه با افزایش ضخامت لایه اندازه متوسط بلورک ها در مقایسه با نمونه دارای ضخامت  $140\text{nm}$  کاهش یافته است، انتظار داشتیم که گاف نواری مستقیم نمونه به دلیل اثر حبس کوانتومی<sup>۱</sup> افزایش یابد لیکن در اینجا به طور عکس گاف نواری با افزایش ضخامت کاهش یافته است. بطور کلی کاهش گاف نواری در یک نیمرسانا ممکن است به دلایل متعددی از جمله تغییر اندازه بلورک ها، غلظت حامل های بار، حضور ناخالصی ها، کرنش شبکه ای و یا انحراف از استوکیومتری لایه اتفاق بیفتد. بررسی هر یک از عوامل فوق نیازمند اندازه گیری های بیشتر و آنالیز دقیق نتایج این اندازه گیری ها می باشد. با توجه به موارد فوق کاهش گاف نواری در نمونه های بررسی شده در این کار احتمالاً ممکن است بدلیل کاهش کرنش شبکه ای (واهلش شبکه ای<sup>۲</sup>) در اثر افزایش ضخامت باشد.

مقادیر گاف نواری مستقیم بدست آمده تقریباً در توافق با نتایج بدست آمده توسط گروه بنرجی<sup>۳</sup> و همکارانش می باشد. در این گزارش لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  روی زیرلایه های شیشه ای به روش کندوپاش جریان مستقیم<sup>۴</sup> رشد داده شدند. در این کار با افزایش ضخامت گاف نواری مستقیم کاهش یافته است. گاف نواری مستقیم گزارش شده توسط این گروه برای نمونه هایی با ضخامت  $90$  و  $200$  نانومتر به ترتیب  $3/72$  و  $3/6$  الکترون ولت بدست آمده است [۱۳۶].

---

<sup>۱</sup> Quantum Confinement

<sup>۲</sup> Lattice relaxation

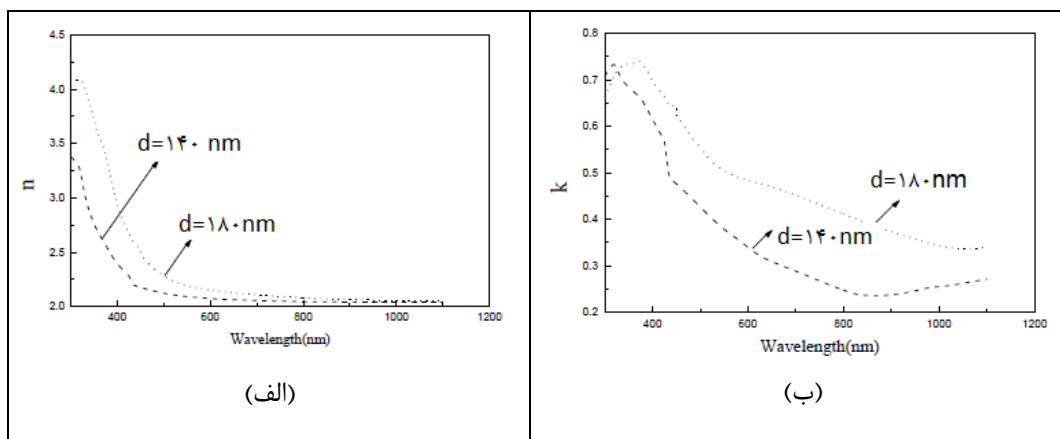
<sup>۳</sup> Banerjee

<sup>۴</sup> Direct current sputtering

جدول (۴-۷) - گاف نواری لایه های  $\text{CuAlO}_2$  تهیه شده با ضخامت های متفاوت.

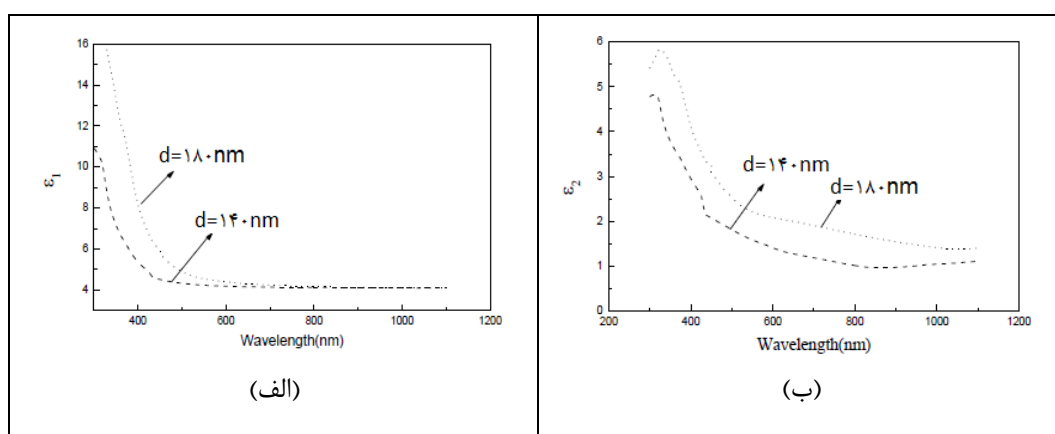
نمونه ها	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیرمستقیم (eV)
۱۴۰ nm	۲/۹۵	۱/۵
۱۸۰ nm	۲/۶۳	۱/۳۲

برای بررسی دیگر پارامترهای اپتیکی نمونه ها با ضخامت های ۱۴۰ nm و ۱۸۰ nm، ضریب شکست و خاموشی آنها به کمک روابط (۳-۱۱) و (۳-۸)، بدست آمدند. در شکل (۴-۳۶) نمودار تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای این نمونه ها نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۳۶) (الف) دیده می شود انتظار داریم در نزدیکی لبه جذب تغییرات ضریب شکست شدید می باشد با افزایش بیشتر طول موج مقدار ضریب شکست تقریباً ثابت و مستقل از تغییرات طول موج می شود. این رفتار بطور مشابه برای هر دو نمونه با ضخامت های متفاوت اتفاق می افتد. ضریب شکست لایه نازکتر که شفافیت بیشتری از خود نشان داد کمتر از لایه ضخیم تر می باشد. مقادیر ضریب شکست نمونه ها با افزایش طول موج تا حد نهایی محدوده طول موجی اندازه گیری شده به مقدار ثابت ۲ می رسند. در شکل (۴-۳۶) (ب) تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای این نمونه ها رسم شده است. با توجه به شکل (۴-۳۶) (ب) مشاهده می شود که با افزایش طول موج در محدوده لبه جذب (که جذب لایه بیشتر است) ضریب خاموشی ابتدا با یک شیب تند کاهش یافته (تا حدود طول موج ۸۰۰ nm) و سپس تغییرات آن در بازه طول موجی ۸۰۰ - ۱۱۰۰ nm با شیب کندتر اتفاق می افتد. ضریب خاموشی برای نمونه با ضخامت ۱۴۰ nm که در همین بازه طول موجی شفافیت بهتری از خود نشان داد کمتر است.



شکل (۴-۳۶)- نمودار تغییرات الف) ضریب شکست و ب) ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه ها با ضخامت متفاوت.

نمودار تغییرات  $\epsilon_1$  و  $\epsilon_2$  بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های با ضخامت 180 nm و 140 nm در شکل (۴-۳۷) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهند که به ازای یک طول موج معینی در نواحی طول موجی اندازه گیری شده میزان بازتاب از نمونه ها، از میزان تلف در نمونه ها کمتر است. همچنین مقادیر بازتاب و تلف در نمونه با ضخامت بیشتر، در محدوده طول موجی اندازه گیری شده بزرگتر می باشد. مقادیر بازتاب و تلف در نمونه با ضخامت کمتر، که شفافیت بیشتری را از خود نشان داد کمتر از نمونه با ضخامت بیشتر است.



شکل (۴-۳۷)- نمودار تغییرات الف)  $\epsilon_1$  و ب)  $\epsilon_2$  بر حسب طول موج برای نمونه های با ضخامت های متفاوت.

#### ۴-۳-۵- بررسی اثر نسبت مولی آلومینیوم با مس

در هنگام تهیه لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  انتخاب نسبت مولی آلومینیوم به مس یکی از مواردی است که حائز اهمیت بوده و ممکن است کیفیت ساختاری و خواص اپتیکی این ترکیب را به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار دهد. در گزارشات مختلف این مساله بررسی و نتایج آن ارائه شده است و در فصل های مقدمه نیز بدان اشاره شده است [۹۶، ۱۳۷، ۲۷]. به منظور بررسی این اثر نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  با نسبت های مولی دلخواه  $1/2$ ،  $1$ ،  $1/8$ ،  $\text{Al/Cu} =$  به روش سل - ژل چرخشی روی زیرلایه های کوارتز تهیه شدند. نحوه آماده سازی سل برای تهیه نمونه های مورد نظر مشابه روش ارائه شده در بخش (۳-۴) این پایان نامه می باشد. برای خشک سازی نمونه ها در هر مرحله از لایه نشانی لایه ها ابتدا به مدت ۵ دقیقه در دمای  $120^\circ\text{C}$  در مایکروفر و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $400^\circ\text{C}$  روی یک صفحه داغ تحت عملیات خشک سازی قرار گرفتند. نمونه ها بعد از لایه نشانی به تعداد دفعات کافی و خشک سازی، در دمای  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در محیط آرگون بازپخت شدند. در ادامه به بررسی ویژگی های ساختاری و اپتیکی این نمونه ها پرداخته شده است.

#### ۴-۳-۵-۱- بررسی طیف پراش اشعه ایکس

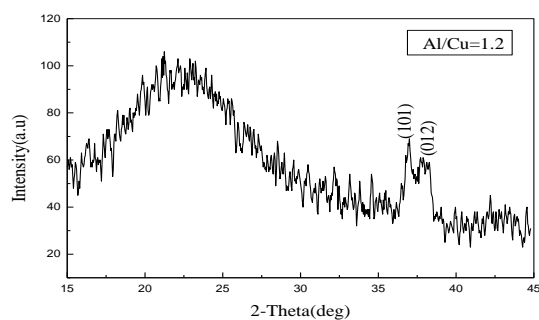
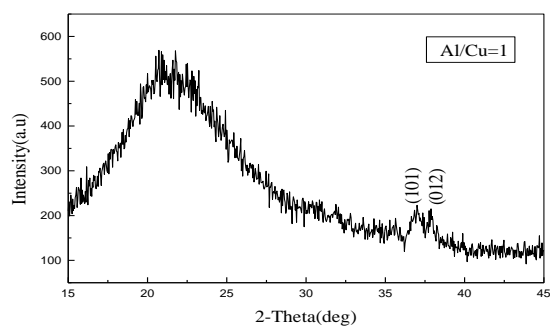
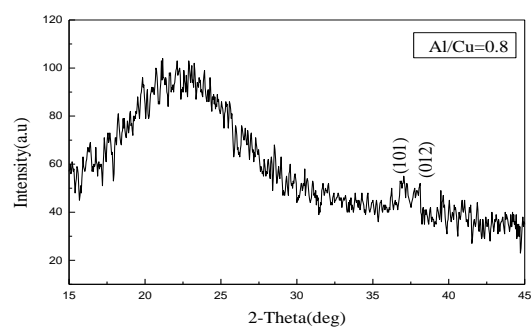
در بررسی ساختاری نمونه ها، طیف های پراش پرتو X ( $\text{XRD}$ ) آنها اندازه گیری شدند. در شکل (۳۸-۴) طیف های  $\text{XRD}$  لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  با نسبت های مولی  $1/8$ ،  $1$ ،  $1/2$ ،  $\text{Al/Cu} =$  نشان داده شده است. در طیف های  $\text{XRD}$  تمام نمونه ها قله های ضعیف پراش از صفحات (۱۰۱) و (۰۱۲) مربوط به تبلور ساختار رومبوهدرال  $\text{CuAlO}_2$  دیده می شود. محاسبه پهنای بیشینه در نصف ماکزیمم قله های پراش ( $\text{FWHM}$ ) نشان می دهد که مقدار متوسط این کمیت برای نمونه سنتز شده با نسبت مولی  $\text{Al/Cu} = 1/8$  کمتر از سایر نمونه ها است (جدول ۴-۸). با استفاده از داده های طیف های  $\text{XRD}$  نمونه ها و رابطه شرر (۱-۳) اندازه متوسط بلورک های آنها بدست آمدند که



مقادیر آنها در جدول (۴-۹) گزارش شده است. این مقادیر نشان می دهد که اندازه متوسط بلورک ها در نمونه آماده شده با نسبت مولی  $Al/Cu = 0/8$  کمی بزرگتر از سایر نمونه ها است. همچنین با افزایش این نسبت اندازه بلورک ها کاهش یافته است. این مقادیر نشان می دهند که نمونه سنتز شده با نسبت مولی  $Al/Cu = 0/8$  از کیفیت ساختاری نسبتاً بهتری در مقایسه با سایر نمونه ها برخوردار است. در گزارش گروه سی.جیا لیو<sup>۱</sup> بهبود خواص ساختاری و مورفولوژی نمونه های  $CuAlO_2$  تهیه شده به روش سل - ژل روی زیرلایه های کوارتز با نسبت های مولی متفاوت  $Al/Cu$ ، به ازای نسبت های مولی کمتر از  $1/2$  دیده می شود [۹۶]. همچنین در گزارش گروه سی. بوزیدی نیز بهبود کیفیت ساختاری نمونه های  $CuAlO_2$  تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای روی زیرلایه های شیشه ای به ازای نسبت  $Al/Cu = 1/2$  مشاهده می شود و برای نسبت های مولی کمتر خواص ساختاری تضعیف می شود [۲۷].

---

<sup>۱</sup>Si-Jia Liu



شکل (۴-۳۸) - تصاویر XRD نمونه‌ها ی رشد داده شده با نسبت های مولی متفاوت.

جدول (۴-۸) - اندازه FWHM قله های پراش در طیف XRD نمونه‌ها با نسبت های مولی Al/Cu متفاوت.

صفحات بلوری	FWHM (Al/Cu=۰/۸)	FWHM (Al/Cu=۱)	FWHM (Al/Cu=۱/۲)
(۱۰۱)	۰/۶۲۵	۰/۶۸۸	۰/۵۱۹
(۰۱۲)	۰/۳۹۳	۰/۴۴۱	۰/۶۹۹

اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه (۳-۱) بدست آمده و در جدول (۴-۷) نشان داده

شده است. این نتایج نشان می دهد که بزرگترین اندازه دانه ها به نمونه ای که با نسبت مولی ۰/۸

رشد داده شده اند مربوط می باشد.

جدول (۹-۴) - اندازه متوسط بلورک های نمونه ها با نسبت های مولی Al/Cu متفاوت.

نسبت مولی	اندازه متوسط بلورک ها (nm)
Al/Cu=۰/۸	۳۵
Al/Cu=۱	۳۰
Al/Cu=۱/۲	۲۵

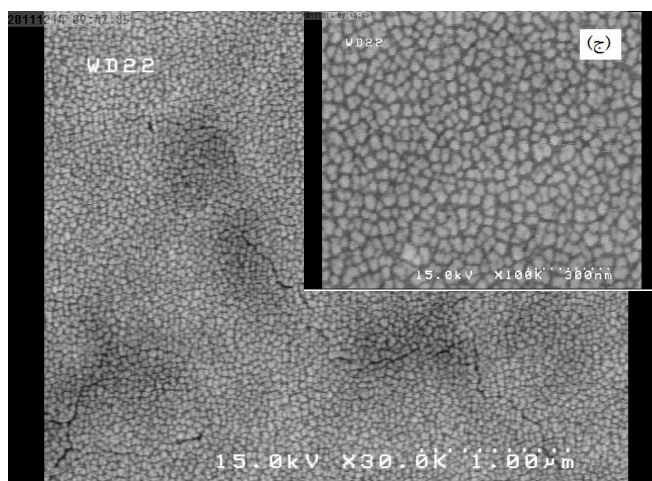
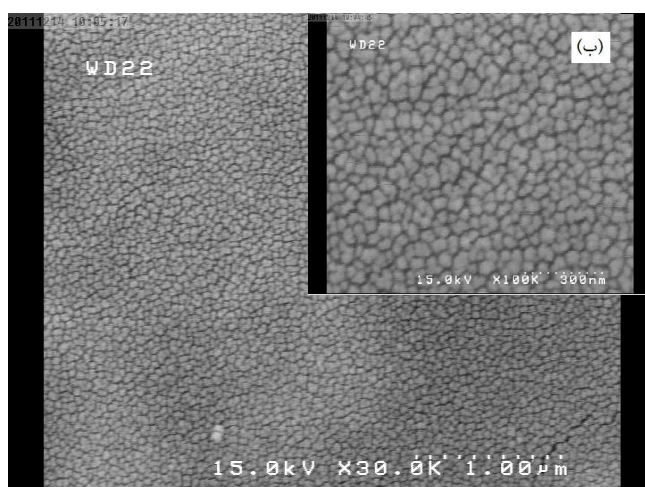
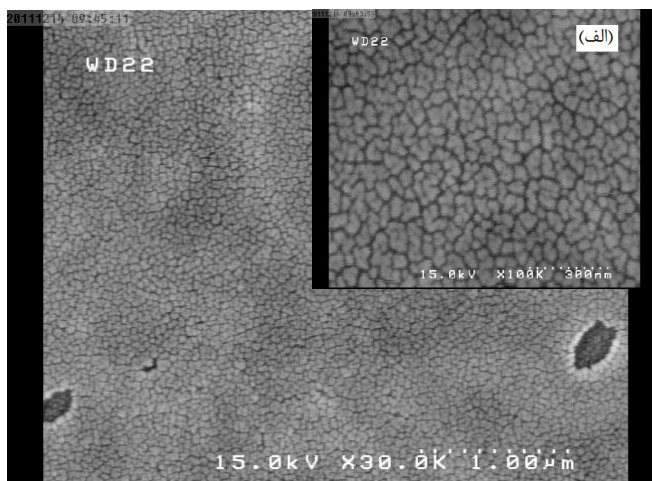
مقادیر ثابت های شبکه این نمونه ها با استفاده از داده های طیف XRD و رابطه (۳-۳) محاسبه شده است که نتایج آن در جدول (۸-۴) آمده است. با توجه به این مقادیر ملاحظه می شود که با افزایش نسبت مولی Al/Cu در حالیکه ثابت c شبکه بلوری CuAlO<sub>2</sub> افزایش می یابد لیکن ثابت a تقریباً بدون تغییر می ماند. کمترین مقدار ثابت شبکه متعلق به نمونه سنتز شده با نسبت مولی Al/Cu = ۰/۸ می باشد. نتایج بدست آمده برای ثابت های شبکه بلوری در محدوده گزارشات ارائه شده از نمونه های اکسید مس آلومینیوم سنتز شده می باشد [۶۲، ۱۳۸].

جدول (۱۰-۴) - ثابت های شبکه نمونه های رشد داده شده بانسبت مولی متفاوت.

نسبت مولی	a(nm)	c(nm)
Al/Cu=۰/۸	۰/۲۸۲	۱/۸۱۵
Al/Cu=۱	۰/۲۸۲	۱/۹۲۴
Al/Cu=۱/۲	۰/۲۸۳	۱/۹۷۳

#### ۴-۳-۵-۲- بررسی مورفولوژی نمونه ها

در شکل (۴-۳۹) تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه های با نسبت های مولی متفاوت در مقیاس های ۳۰۰ نانومتر و یک میکرون نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر مشاهده می شود الگوی ساختاری نمونه ها شامل دانه هایی نسبتاً هم شکل است که تقریباً بطور یکنواخت در سراسر نمونه توزیع شده اند. این تصاویر همچنین نشان می دهند که نسبت مولی Al/Cu از ۰/۸ به ۱ ابتدا اندازه دانه ها قدری بزرگتر شده و سپس با افزایش بیشتر این نسبت، مجدداً اندازه دانه ها کوچکتر می شوند. اندازه متوسط دانه ها برای نمونه ای با نسبت مولی ۰/۸ حدود ۶۰ نانومتر می باشد و به نظر می رسد اکثر دانه ها از بهم پیوستن دو دانه کوچکتر که احتمالاً همان بلورک ها می باشند تشکیل شده باشد. در نمونه با نسبت مولی ۱/۲ به نظر می رسد اکثر این دانه ها از هم جدا شدند و شاهد حضور بلورک هایی با ابعاد متوسط ۳۰ نانومتر از ساختار این نمونه هستیم. لذا حضور مرزدانه های بیشتری در تصویر FESEM این نمونه مشهود می باشد. در تصاویر FESEM نمونه ها در مقیاس یک میکرون شاهد حضور حفره ها و شکستگی هایی در سطح نمونه هستیم. این شکستگی ها در نمونه با نسبت مولی Al/Cu=۱/۲ از همه بیشتر است.

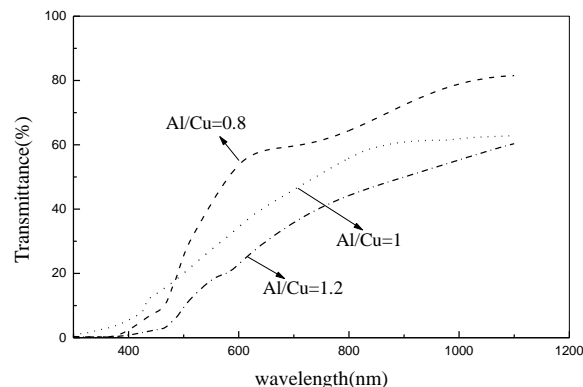


شکل (۴-۳۹) - اندازه گیری های FESEM نمونه ها با نسبت مولی متفاوت (الف)  $Al/Cu = 0/8$  (ب)  $Al/Cu = 1$  (ج)  $Al/Cu = 1/2$ .

#### ۴-۳-۵-۳- بررسی طیف عبوری نمونه ها

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف عبوری آنها در محدوده طول موجی nm

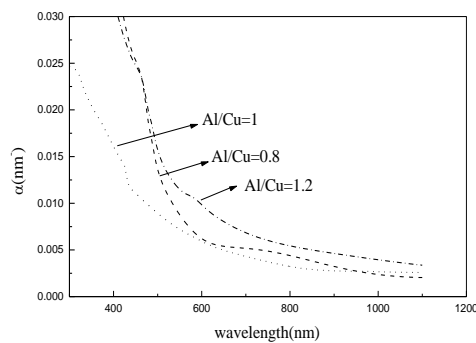
۱۱۰۰-۳۰۰ اندازه گیری شد. نتایج آن در شکل (۴-۴۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش نسبت مولی Al/Cu از ۰/۸ تا ۱/۲ شفافیت نمونه ها در محدوده طول موجی اندازه گیری شده کاهش می یابد. در رفتار طیف عبور نمونه با نسبت مولی ۰/۸ Al/Cu= یک حالت نسبتاً نوسانی قابل مشاهده می باشد که این می تواند نشانگر یکنواختی بهتر سطح این نمونه در مقایسه با نمونه های دیگر باشد. شفافیت نمونه با نسبت مولی ۱/۲ Al/Cu= نسبت به سایر نمونه ها کمتر و رفتار آن نیز قدری متفاوت با طیف عبور سایر نمونه ها می باشد. کاهش شفافیت این نمونه احتمالاً بدلیل افزایش مرزخانه ها و در نتیجه افزایش پراکندگی از ساختار این نمونه که منجر به کاهش عبور از آن می شود، باشد. عبور متوسط نمونه با نسبت مولی ۰/۸ از همه بیشتر (حدود ۰/۷۰) و نمونه با نسبت مولی ۱/۲ از همه کمتر (حدود ۰/۴۵) می باشد. همچنین در این نمودار با افزایش نسبت مولی Al/Cu شاهد جابجایی لبه جذب به سمت طول موج های بلندتر هستیم.



شکل (۴-۴۰) - نمودار شفافیت اپتیکی لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  با نسبت های مولی Al/Cu متفاوت بعد از بازپخت.

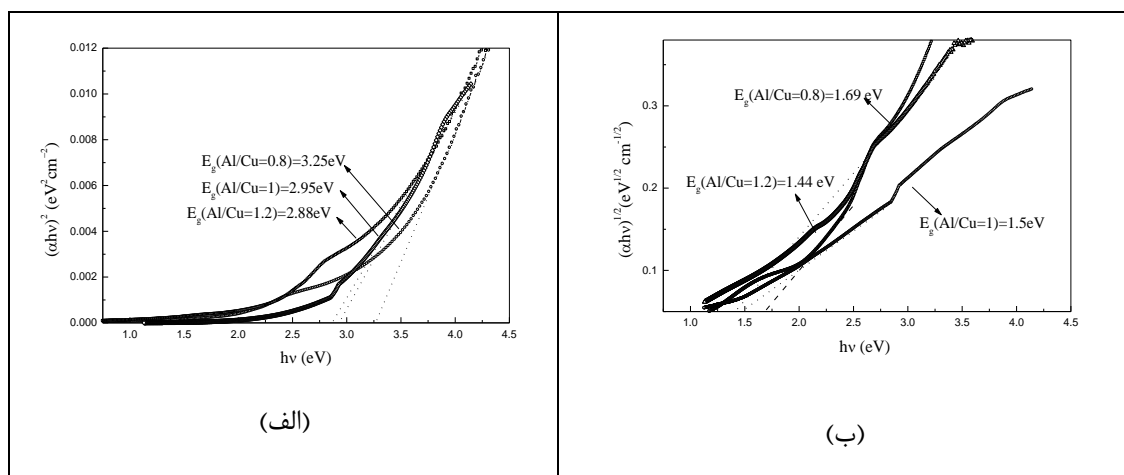
با استفاده از داده های عبور، ابتدا ضریب جذب نمونه ها محاسبه گردید و از آنجا با استفاده از رسم نمودار های  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها بدست آمدند. در شکل (۴-۴۱) نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج فوتون فرودی نشان داده شده

است. در شکل (۴-۴) خط برازش برای تخمین مقادیر گاف های مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها دیده می شود. مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول (۴-۱۱) آمده است. همانطور که این مقادیر نشان می دهند با افزایش نسبت مولی Al/Cu از ۰/۸ تا ۱/۲ گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها کاهش یافته اند. بنابراین کمترین گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم متعلق به نمونه با نسبت مولی ۰/۸ و بیشترین آنها متعلق به نمونه با نسبت مولی ۱/۲ می باشد.



شکل(۴-۴۱)- ضریب جذب نمونه های تهیه شده با نسبت مولی متفاوت.

شکل(۴-۴۲) نمودار تغییرات  $(\alpha hv)^2$  و  $(\alpha hv)^{1/2}$  را برحسب انرژی فوتون فرودی برای نسبت های مولی مختلف در دمای بازپخت  $800^\circ\text{C}$  نشان می دهد. نتیجه این محاسبات در جدول (۴-۹) نشان داده شده است.



شکل (۴-۴۲)- تغییرات الف)  $(\alpha hv)^2$  و ب)  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون های فرودی برای نمونه های با نسبت های مولی Al/Cu متفاوت.

جدول (۴-۱۱) - گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه های رشد داده شده بانسبت های مولی Al/Cu متفاوت.

نسبت مولی	گاف نواری مستقیم (eV)	گاف نواری غیر مستقیم (eV)
Al/Cu=۰/۸	۳/۲۵	۱/۶۹
Al/Cu=۱	۲/۹۵	۱/۵
Al/Cu=۱/۲	۲/۸۸	۱/۴۴

گاف های نواری بدست آمده تقریباً در توافق با نتایج بدست آمده توسط گروه لن و همکارانش می باشد [۱۳۹]. در این گزارش لایه های نازک  $\text{CuAlO}_2$  روی زیر لایه های کوارتز به روش کندوپاش مغناطیسی RF رشد داده شدند. گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم این لایه ها که با استفاده از داده های طیف عبور بدست آمده است در محدوده  $۳/۴$  و  $۱/۶$  می باشد.



## ۴-۴- نتیجه گیری

در این کار به منظور رسیدن به ساختار بلوری مطلوب، در آماده سازی محلول های مورد نیاز به ترتیب از حلال های آب دو بار یونیزه و ۲- متوکسی اتانول استفاده شده است.

طیف های XRD نمونه های تهیه شده با زیرلایه های شیشه ای به روش سل - ژل غوطه وری بعد از بازپخت در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد کاملاً آمورف بودند و عملیات بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری نمونه ها نشد. بررسی طیف های تراگسیل این نمونه ها نشان داد که این نمونه ها شفافیت نسبتاً بالایی دارند.

در ادامه از زیرلایه های کوارتز که امکان استفاده از دمای بازپخت تا حدود  $1200^{\circ}\text{C}$  را فراهم می کند برای رشد نمونه ها استفاده شد. همچنین به دلیل کوچک بودن ابعاد زیرلایه ها ( $1 \times 1 \text{Cm}$ ) از روش سل - ژل چرخشی برای لایه نشانی استفاده گردید.

نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  رشد داده شده به روش سل - ژل چرخشی روی زیرلایه های کوارتز، در دماهای ۹۵۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد در محیط خلأ تحت فشار  $10^{-3} \times 2/5$  میلی بار بازپخت شدند. نتایج اندازه گیری های XRD نشان دادند بعد از عملیات بازپخت در دمای ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد ساختار بلوری شکل نگرفته است، اما در طیف XRD برای نمونه بازپخت شده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد قله های بسیار ضعیف و پهن پراش ناشی از صفحات (۰۰۶) و (۱۰۴) مربوط به تشکیل ساختار بلوری رومبوهدرال اکسید مس آلومینیوم مشاهده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه رشد داده شده در دمای بازپخت  $1150^{\circ}\text{C}$  که تشکیل ساختار بلوری ضعیفی را از خود نشان داد، شامل دانه هایی به ابعاد حدود  $35 \text{ nm}$  بود که در بعضی از نواحی نمونه این دانه ها به یکدیگر چسبیده و توده های بزرگتری به شکل میله و نظایر آن را به وجود آوردند.

مطالعه طیف های XRD نمونه های رشد داده شده روی زیرلایه کوارتز به روش سل - ژل

چرخشی که در دماهای ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد در محیط آرگون با فلوی  $450 \frac{ml}{min}$  ، به مدت ۳ ساعت در محیط آرگون بازپخت شدند نشان داد که اولاً عملیات بازپخت برای تشکیل ساختار بلوری  $CuAlO_2$  ضروری است، ثانیاً دمای بازپخت مناسب برای تشکیل ساختار بلوری اکسید مس آلومینیوم به این روش دمای  $800^\circ C$  می باشد. در طیف XRD نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ C$  قله های پراش از صفحات (۰۰۶) و (۱۰۱) و (۰۱۲) مربوط به تشکیل ساختاری رومبوهدرال  $CuAlO_2$  دیده شد. تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه ها حاکی از تشکیل لایه های نسبتاً یکنواخت با یک الگوی دانه ای مشابه بود. بررسی خواص اپتیکی لایه ها نشان داد که آنها از شفافیت نسبتاً بالایی (حدود ۷۰ درصد) برخوردار بودند.

در ادامه کار برای بررسی اثر دمای خشک سازی روی خواص ساختاری و اپتیکی، نمونه ها در سه دمای مختلف  $200^\circ C$ ،  $300^\circ C$  و  $400^\circ C$  خشک سازی شدند و در پایان در دمای  $800^\circ C$  در محیط آرگون به مدت ۴ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. با اندازه گیری های طیف های پراش پرتو X این نمونه ها مشخص شد که نمونه ای که در دمای  $200^\circ C$  خشک سازی شد دارای ساختار آمورف بود. نمونه خشک سازی شده در دمای  $300^\circ C$  دارای بهترین ساختار بلوری بود که پراش از صفحات (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار رومبوهدرال اکسید مس آلومینیوم در آن مشاهده شد. برای نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^\circ C$  قله های ضعیف ناشی از پراش از صفحات (۱۰۱) و (۰۱۲) مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری رومبوهدرال  $CuAlO_2$  مشاهده گردید. تصاویر FESEM لایه های سنتز شده با دماهای خشک سازی متفاوت ساختار دانه ای تقریباً مشابهی را نشان داد که بهترین سطح مربوط به نمونه خشک سازی شده در دمای  $400^\circ C$  بود.

به منظور بررسی اثر ضخامت روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های  $CuAlO_2$  انباشت شده به روش سل - ژل چرخشی روی زیرلایه های کوارتز دو نمونه با ضخامت های متفاوت ۱۴۰ و

۱۸۰ نانومتر تهیه شد. طیف پراش پرتو X برای نمونه با ضخامت متوسط ۱۴۰nm قله های نسبتاً ضعیف پراش از صفحات (۱۰۱) و (۰۱۲) مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری رومبوهدرال  $\text{CuAlO}_2$  را نشان داد. همچنین در طیف XRD نمونه با ضخامت متوسط ۱۸۰nm قله ضعیف پراش از صفحات (۱۰۱) مربوط به تبلور ساختار رومبوهدرال اکسید مس آلومینیوم مشاهده شد. مقایسه تصاویر FESEM نمونه ها نشان داد که هر دو نمونه دارای الگوی ساختاری مشابهی بودند و همچنین یکنواختی قابل قبولی داشتند. اگرچه این یکنواختی برای لایه با ضخامت ۱۴۰nm (ضخامت کمتر) مشهود تر بود. در سطح نمونه با ضخامت ۱۸۰nm (ضخامت بیشتر) شکستگیها واضح تر و عمیق تر به نظر می رسیدند. همچنین اندازه گیری های عبور اپتیکی نشان داد که نمونه تهیه شده با ضخامت ۱۴۰nm از شفافیت نسبتاً بهتری برخوردار بود.

به منظور بررسی تاثیر نسبت مولی آلومینیوم و مس روی کیفیت ساختاری و اپتیکی نمونه های  $\text{CuAlO}_2$  سنتز شده به روش سل - ژل چرخشی روی زیر لایه کوارتز، نمونه هایی با نسبت های مولی دلخواه ۱/۲ ، ۱ ، ۰/۸  $\text{Al/Cu} =$  تهیه شدند. اندازه گیری های XRD نشان داد که نمونه سنتز شده با نسبت مولی  $\text{Al/Cu} = 0/8$  از کیفیت ساختاری نسبتاً بهتری در مقایسه با سایر نمونه ها برخوردار بود. همچنین نمونه تهیه شده با نسبت مولی  $\text{Al/Cu} = 0/8$  کیفیت اپتیکی بهتری نسبت به سایر نمونه ها داشت.

- [1] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, (2005), Prog. Cryst. Growth Charact .Mater ,50- 52.
- [2] Shanmin Gao, Yan Zhao, Pingping Gou, Nan Chen and Yi Xie, (2003), Nanotechnology, 538–541.
- [3] E. S. Yang, (1978)," Fundamentals of Semiconductor Devices", McGraw-Hill.
- [4] اس. ام. زی، (1985)، "فیزیک و تکنولوژی قطعات نیم رسانا"، ترجمه غلامحسین سدیرعابدی، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه امام رضا (ع)، مشهد.
- [5] <http://en.wikipedia.org>
- [6] J. Singh, (1995), Semiconductor Optoelectronics, Mc Grow-Hill Inc.
- [7] J.M. Dekkers, (2007), "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition".
- [8] R. L. Hoffmann, (1992), Master of Sciences Thesis, Oregon State University.
- [9] H.Sato, T.Minami, S.Takata, T.Yamada, (1993), Thin Solid Films 236, 27.
- [10] A.amberosini, A.Duarte, R.Poeppelimeier, M.Lane, C.R.Kannewarf and T.O.Masen, (2000), "Electrical and Tin-Doped  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ .Solid solutions" & Chemistry 153, 41-47.
- [11] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan and R.M.Perks,(2004), Dalton Trans, 2995.
- [12] A.N. Banerjee and K.K. Chattopadhyay," Reactive Sputtered Wide-Bandgap p-Type Semiconducting ", 414-481.
- [13] R. D. Shannon, D. B. Rogers, and C.T. Prewitt, (1971), Inorg Chem,10, 713.
- [14] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, (1997), Nature 389 , 939.
- [15] Kazuhiko Tonookaa, Katsuyoshi Shimokawaa, Okio Nishimurab, Thin Solid Films 411 (2002) 129–133.
- [16] J.P.Doumers, A.Ammar, A.Wichainchai, M.Pouchard and P.Hagenmuller, (1987), J.Phys.Chem.Solid 48,37.
- [17] M.A. Marquardt et al, (2006), Thin Solid Films 496, 146–156.
- [18] K. Ueda, S. Inoue, H. Hosono, N. Sarukura and M. Hirano, (2001) , Appl. Phys. Lett. 78 , 2333.
- [19] B. U. Köhler and M. Jansen, (1986), Z. Anorg. Allg. Chem. 543, 73.

- [20] J. P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, and P. Hagemuller, (1987), *J. Phys. Chem. Solids* 48, 37.
- [21] Meagen A. Marquardt, Nathan A. Ashmore, David P. Cann, M.A. Marquardt et al. (2006), *Thin Solid Films* 496 , 146–156.
- [22] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, ( 1997), *Nature*, 389, 939.
- [23] N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, F. Kanek,( 2003), *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 1671.
- [24] A. N. Banerjee, S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay,( 2003), *Thin Solid Films*, 440, 5.
- [25] A. Sivasankar Reddy, P. Sreedhara Reddy, S.Uthanna, G.Mohan Rao, ( 2006), *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 17, 615.
- [26] H. Gong, Y.Wang, Y. Luo, (2000), *Appl. Phys. Lett*, 76, 3959.
- b) J. L Cai, H. Gong, *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 033 707.
- [27] C. Bouzidi, H. Bouzouita, A. Timoumi, B. Rezig, ( 2005), *Mater. Sci. Eng. B*, 118, 259.
- [28] S. M. Gao, Y. Zhao, P. P. Gou, N. Chen, Y. Xie,(2003), *Nanotechnology*, 14, 538.
- [29] A. L. Dawar, J. C. JoshiI, (1984) , *Journal of materials science* 19 , 1.
- [30] E. Burestein, (1954), *Phys. Rev*, 93, 632.
- [31] Zhaohui Qjao, Msc, thesis, (1991), "Fabrication and study of ITO thin films prepared by magnetron sputtering" Physics department of Duisburg–Essen University.
- [32] H. Haitejma, J.J.Ph. Elich, *Thin Solid Films* 205 , 93.
- [۳۳] علیرضا بیارام، (۱۳۸۸)، "بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانو و میکرومتری"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [34] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan and R.M. Perks,(2004) , *Dalton Trans.* 299.
- [35] M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, Y.H. Yu, X.H. Liu, C. Sun & L.S. Wen, (2000), *J. Phys D: Appl. Phys.* 33, 2538.
- [36] V. A. Johnson, and K. Lark–Horovitz,(1947) , *Phys. Rev.* 71 ,374.
- [37] C. Erginsoy, (1950), *Phys. Rev.* 79 ,1013.

- [38] J. Appel, (1961) , Phys. Rev. 122 1760.
- [39] V. A. Johnson, and K. Lark–Horovitz, (1947),Phys. Rev. 71, 374.
- [40] C. Erginsoy, (1950), Phys. Rev. 79, 1013.
- [41] J. Appel, (1961) , Phys. Rev. 122 ,1760.
- [42] R. L Petritz, (1956), Phys. Rev. 104, 1508.
- [43] G. Frank & H. Köstlin, (1982), Appl. Phys. A 27, 197,15.
- [44] A. De & S. Ray, (1991), J. Phys. D: Appl. Phys. 24, 719.
- [45]K. Screenivas, T. Sudersena Rao & A. Mansingh, (1985), J. Appl. Phys. 57, 384.
- [46] H. Kim, U, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore & D.B. Chrisey, (2000), Thin Solid Films 377-378, 798.
- [47] S. Ghosh, A. Sarkar, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri & A.K. Pal, (1991), J. Cryst.Growth 108, 534.
- [48] H. Yanagi, S-i Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono & N. Hamada, (2000), J.Appl.Phys.88, 4159.
- [49] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono & H. Kawazoe, (1998), Appl. Phys. Lett.73, 220.
- [50]X. L. Guo, H. Tabata & T. Kawai,(2002) , Opt. Mater. 19,229.
- [51] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim & S. J. Park, (2003), Appl. Phys. Lett,83, 63.
- [52] P. Kofstad,( 1972), Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, Canada.
- [53] H. S. Kim, B. S. Lee, S. H. Ji, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, (2004), Phys. Stat. Sol. (b) 241, 1545, 58.
- [54]R. S. Yu, S. C Liang, C. J. Lu, D. C. Tasi, and F. S. Shieu, (2007), Appl. Phys. Lett.90, 1911, 17.
- [55] K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo, (2001), J. Mater. Chem, 11 , 251–252.
- [56] D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics and W. Gopel, (2000), Sens. Actuators B 69, 1.
- [57] S. R. Kim, H. K. Hong, C. H. Kwon, D. H. Yun, K. Lee, and Y. K. Sung, (2000), Sens. Actuators B 66, 59.
- [58].D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics, and W. Gopel, (2000), Sens. Actuators B 69, 1.

- [59] S. R. Kim, H. K. Hong, C. H. Kwon, D. H. Yun, K. Lee, and Y. K. Sung, (2000), *Sens. Actuators B* 66, 59.
- [60] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsuarakis, E. Natsakou, V. Cimalla, and G. Kiriakidis, (2001), *Sens. Actuators B* 80, 155.
- [61] J. Christopher and C. S. Swamy, (1992), *Journal of materials science* 27, 1353.
- [62] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider and M. Trari, (2005), *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 693.
- [63] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, (2007), *J. Photochem. Photobiol .A* 186 , 242.
- [64] J. R. Monnier, M. J. Hanrahan, and G. Apai, (1985), *Journal of catalysis* 92, 119.
- [65] G. Thomas, (1997), *Nature* 389, 907.
- [66] H. Hosono, H. Ohta, K. Hayashi, M. Orita and M. Hirano, (2002), *J. Crystal Growth* 237-239, 496.
- [67] H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Thin Solid Films* 445, 317 (2003).
- [68] Kasturi L. Chopra - Thin Film - Phenomena (1969).
- [69] Y. Koseglu, F.F. Yildiz, G.S. Alvarez, M. Toprak, M. Muhammed, B. Aktas, *phys .State solide (b)* 42(2005).
- [70] هادی ساوالانی، (۱۳۸۴)، "مبانی علم سطح در نانو فناوری"، جلد اول، چاپ اول، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران.
- [71] Dainius Peredins, Ludwig J. Gauckler, (2005), *Journal of Electroceramics*, 14.
- [72] J. B. Laughlin, J. L. Sarquis, V. M. Jones, and J. A. Cox, (2000), *Journal of Chemical Education*, 77 , 77-79.
- [73] [www.goalfinder.com](http://www.goalfinder.com).
- [74] P. Sagar, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, (2007), *Applied Surface Science* 253, 5419-5424.
- [75] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, (2008), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2, 181-192.
- [76] لودمیلا اکرانو، (۱۳۸۵)، "فیزیک لایه های نازک و سطح"، ترجمه دکتر هادی ساوالانی، چاپ

- [77] L. Y. Lin, D. E. Kim, (2009), *Thin Solid Films* 517, 1690–1700.
- [79] H. F. Jiang , X. B. Zhu , H. C. Lei ,G. Li , Z. R. Yang , W. H. Song , J. M. Dai ,Y. P. Sun , Y. K. Fu, (2010), *J Sol-Gel Sci Technol*.
- [80] [http://www.sol\\_gel.com](http://www.sol_gel.com).
- [81] [www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html](http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html).
- [82] H. Kawazoe et al, (1997) ,“P-Type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ ”, *Nature (London)* 389, 939.
- [83] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe and H. Hosono, (2000) ,“Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting  $\text{CuAlO}_2$ ”, *Journal of Applied Physics* 88, 4159.
- [84] M. Neumann-Spallart et al , (2007), “PLD growth of  $\text{CuAlO}_2$ ”, *Thin Solid Films* 515, 8641–8644.
- [85] R.E. Stauber, J.D. Perkins, P.A. Parilla and D.S. Ginley, (1999), “Thin Film Growth of Transparent p-Type  $\text{CuAlO}_2$ ”, *Electrochem. SolidState Lett.* 2, 654-656.
- [86] D.S. Kim, S.J. Park, E.K. Jeong, H.K. Lee and S.Y. Choi, (2007), “Optical and electrical properties of p-type transparent conducting  $\text{CuAlO}_2$  thin film”, *Thin Solid Films* 515, 5103-5108.
- [87] A.N.Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, (2003), “Effect of excess oxygen on the electrical properties of transparent p-type conducting  $\text{CuAlO}_{2+x}$  thin films”, *Thin Solid Films* 440, 5–10.
- [88] D.Y. Shahriari, A. Barnabè, T.O. Mason, and K.R. Poeppelmeier,(2001) , “A High-Yield Hydrothermal Preparation of  $\text{CuAlO}_2$ ”, *Inorg.Chem.* 40 , 5734-5735.
- [89] J.Cai and H. Gong, (2005), “The influence of Cu/Al ratio on properties of chemical-vapordeposition-grown p-type Cu–Al–O transparent semiconducting films”, *J. Appl. Phys.* 98,033707.
- [90] N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato and F. Kaneko, (2003), “Delafossite  $\text{CuAlO}_2$  films prepared by reactive sputtering using Cu and Al targets”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 1671-1674.
- [91] J.H. Shy, B.H. Tseng, (2005), “Characterization of  $\text{CuAlO}_2$  thin film prepared by rapid thermal annealing of an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}/\text{sapphire}$  structure”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*66, 2123–2126.



- [92] J.Y. Rim et. al., (2002), "Preparation of Copper Aluminium Oxide by Spray Pyrolysis", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* , 703 .
- [93] Benko, F. A. & Koffyberg, (1984), "Opto-Electronic Properties of  $\text{CuAlO}_2$ ", *F. P, J. Phys. Chem. Solids* 45, 57–59.
- [94] Juan Ding , Shikai Liu , Yi Zeng , Wenyan Zhao Peng Sun , Jin Guo , Hui Chen , Minghui Li , Yongming Sui , Wuyou Fu , Haibin, (2010) , *Applied Surface Science* 256 ,6441–6446.
- [95] Gang Li , Xuebin Zhu , Hechang Lei , Haifeng Jiang , Wenhai Song , Zhaorong Yang , Jianming Dai , Yuping Sun , Xu Pan , Songyuan Dai, (2010) , *J Sol-Gel Sci Technol* ,53:641–646.
- [96] Si-Jia Liu ,Hua Wang , Ji-Wen Xu ,Ming-Fang Ren , Ling Yang , Jin-Hua Ju , *J Mater Sci: Mater Electron*.
- [97] <http://nano.ir>.
- [98] Ramón David Díaz Martínez, (2009), "SYNTHESIS OF  $\text{CuAlO}_2$  THIN FILMS BY PULSED LASER DEPOSITION".
- [99] B.D.Cullity, (1978), *Elements Of X-Ray Diffractions*, Addison Wesley, London 102.
- [100] M.Srivastava ,A.K.Ojha ,S.Chaubey ,P.K.Sharma ,A.C.Pandey ,(2010) ,*Mater .Chem.Phys.*120,493-500.
- [101] W. Lan, J.Q.Pan, C.Q.Zhu, G.Q.Wanga, Q.Sua, X.Q.Liu, E.Q.Xie, H.Yan, (2011) *Journal of Crystal Growth* 314, 370–373.
- [102] [www.nano.ir](http://www.nano.ir).
- [103] Liu E K, Zhu B S and Luo J S, (1994), *Semiconductor Physics* 4th edn (Beijing: National Defense Industry Press), p 253.
- [104] Schubert, E. Fred,(2006), *Light-Emitting Diodes*, 2nd edition: Cambridge University Press.
- [105] Demichelis F, Kaniadakis G, Tagliaferro A, Tresso E,(1987), *Appl Opt*;26:1737–40.
- [106] Pankove JI,( 1971),*Optical processes in semiconductors*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- [107] Pankove, (1971),*Optical Processes in Semiconductors*.

[108] J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, (2006), Appl .Surf .Sci , 252, 6013.

[109] Arghya Banerjee, KalyanK.Chattopadhyay, (2011) , SangW.Joo Physica B 406 ,220–224.

[110] S.Ilican,(2007), "Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method"; Materials Science-Poland 25, No. 3.

[111] Jun Wang.Junhuai Xiag.Shuwang Duo, (2009) ,Wencoili.Mingsheng Li.J Mater Sci:Mater electeron ,20:319-322.

[112] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, (2009), Applied Surface Science 255, 4491–4496.

[113]S. Ilican, (2007), "Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method"; Materials Science-Poland 25, No. 3.

[114] ادوارد س.یانگ، "مبانی قطعات نیمرسانا"، ترجمه ناصر تجبر، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی تهران، صفحه ۸۸.

[115] Fabrication and characterization of p-type transparent conducting oxide  $CuAlO_2$  thin film,24.

[116] C.P.G. Schrauwen, J. Wienke,(2007)," Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates".

[117] اچ. ام. روزنبرگ، (۱۳۷۶)، "فیزیک حالت جامد"، ترجمه دکتر حسین عشقی و دکتر حسن عزیزی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، تهران.

[118] Manual, Model H 50 MMR technologies Inc. California.

[119] رضا اسدی فرد، رضاتیلکی، مهدی رنجبر، (۱۳۸۵)، "آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی فناوری نانو اندازه گیری و تعیین مشخصات"، چاپ اول، تهران.

[120] مرعشی، پیروز کاویانی، سعید سرپولکی، علیرضا حسینذولفقاری، (۱۳۸۳)، "اصول و کاربرد

میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز"، چاپ اول، تهران.

- [121] Runwei Mo .Yi Liu,( 2010), J Sol-Gel Sci Technol.
- [122] K. Park, K.Y. Ko,W.-S. Seo, (2005), Journal of the European Ceramic Society 25,2219–2222.
- [123] S.Nandy, U.N.Maiti, C.K.Ghosh, K.K.Chattopadhyay, (2007), 978-1-4244-1728-5/07/\$25.00 © IEEE.
- [124] H.F. Jiang, H.C. Lei, X.B. Zhu, G. Li, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun, Y.K. Fu, (2009), Journal of Alloys and Compounds 487 , 404–408.
- [125] Arghya Banerjee, KalyanK.Chattopadhyay, SangW.Joo, (2011), Physica B 406 , 220–224.
- [126] Stefan Götzendörfer,Christina Polenzky, Stephan Ulrich, Peer Löbmann, (2009) , Thin Solid Films 518 ,1153–1156.
- [127] Lan W, Zhang M, Dong GB, Wang YY, Yan H, (2007), J Mater Res 22:3338.
- [128] Madhav Singh, A. Ranga Rao, Viresh Dutta, (2008), Materials Letters 62, 3613–3616.
- [129] Yue Wang, Hao Gong, Furong Zhu, Ling Liu, Lei Huang, A.C.H. Huan, (2001), Materials Science and Engineering B85, 131–134.
- [130]W.Lan ,W.L.Cao ,M.Zang ,X.Q.Liu ,Y.Y.Wang ,Q.Xie ,H.Yang ,(2009) ,JMater Sci ,44:1594-1599.
- [131] Junleie Li ,XianWang ,ShiweiShi ,XuepingSONG ,JianguoLv ,Jingbiao Cui and Zhaoqisun,J.Am, (2012),Ceram.Soc,431-435.
- [132] Hiroshi Yanagi, Shin-ichiro Inoue, Kazushige Ueda, Hiroshi Kawazoe,(2000), JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan,.
- [133] Stefan Götzendörfer,Christina Polenzky, Stephan Ulrich, Peer Löbmann, (2009) , Thin Solid Films 518 ,1153–1156.
- [134] P. Sagar, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, (2007), Applied Surface Science 253 5419–5424.
- [135] Stefan Gotzendorfer, Peer Lobmann, (2010), J Sol-Gel Sci Tecchnol.
- [136] A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay,(2005), JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97, 084308 .
- [137] Jianling Cai and Hao Gong, (2005), Journal of applied physics 98,033377.
- [138] R. Brahim, B. Bellal, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, (2008), Journal

of Crystal Growth 310 , 4325–4329.

[139] Wei Lan, Ming Zhang , Guobo Dong, Peiming Dong, Yinyue Wang, Hui Yan,  
(2007), Materials Science and Engineering B 139 , 155–159.

## **Abstract**

In this thesis, copper aluminum oxide ( $\text{CuAlO}_2$ ) thin films were prepared by spin and dip sol-gel techniques. The average thickness of the samples was 150 nm. In order to obtain optimized conditions for synthesis of the samples, the effect of some parameters such as type of substrate, drying and annealing temperature and the molar ratio of aluminum to copper on the optical properties of the samples were investigated. The results showed that annealing process at the range of 750-1100 °C is essential for the crystallization of the  $\text{CuAlO}_2$  structures. Moreover, the annealing atmosphere (vacuum or inert gas) can affect the structural and optical properties of the samples.

Comparison of the results showed that the structural and optical properties of the samples which annealed in argon atmosphere are better than the other samples. This study also showed that the selection of drying good temperature is an important parameter in order to prepare samples with structural and optical properties. our results showed that the appropriate drying temperature for  $\text{CuAlO}_2$  thin films which are grown on quartz substrates by spin sol-gel method is 400 °C .

The effect of film thickness on structural and optical properties of copper-aluminum oxide thin films were also investigated .This study showed that the sample with layer thicknesses of 140nm had better structural and optical properties.

The effect molar ratio Al/Cu (=0.8,1,1.2) on structural and optical properties of the sample were also studied. This study showed that the sample grown with Al/Cu=0.8 had better quality than the others.

**Key words:** thin films, sol-gel, structural and optical properties.



**Shahrood University of Technology**

**physics Department**  
**(solid-physics)**

**Preparation and Characterization of Thin Film  $\text{CuAlO}_2$**

**Bentolhoda Hamidi Sabeghi**

**Supervisor:**

**Dr. Morteza Izadifard**

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**Advisor:**

**Dr. Bahram Bahramian**

**Feb 2012**