

قدردانی و تشکر

توفیق دادار بزرگ اگر نمی بود این کار رنگ بودن نمی گرفت، قبل از هر چیز او را شکر می نهم.

از پدر و مادرم که مشوق اصلی من برای تحصیل و تحقیق بوده نهایت تشکر را دارم.

از استاد راهنمای محترم، جناب آقای دکتر سید محمد روضاتی به خاطر همکاری ها و بحث های مفیدشان تشکر می کنم. بی شک آموختن نکته های بسیار ارزنده و راهنمایی بی دریغ و سودمند ایشان نقش تعیین کننده ای در شکل گیری اطلاعات علمی ام در این زمینه داشته اند.

از خواهر و برادرانم که همواره شریک شادی و اندوهم بوده اند سپاسگذارم.

از نظرات ارزشمند اساتید داور این پروژه جناب آقای دکتر قدسی و جناب آقای دکتر فرجامی و همچنین از نماینده تحصیلات تکمیلی، جناب آقای دکتر صفاری بسیار سپاسگذارم.

از نظرات ارزنده خانم نفیسه معماریان کمال قدردانی را دارم.

از همراهی، همدلی و حضور انرژی بخش دوستان عزیزم خانم ها زهرا باژن و عاطفه امام دوست متشکرم.

و در پایان از سایر دوستان و همکارانم در آزمایشگاه ماده چگال خانم مینا غلامی و آقایان باقری، مظلوم، عبدالله زاده و احمدی که یاور و پشتیبانم بودند سپاسگذارم.

تقدیم به ؛

آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر.
توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید
بماند. آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان
سرمایه جاویدان زندگی من است.

استوره های زندگی،

پناه خستگی ام

و امید بودنم :

پدر و مادر عزیزم

مطالعه اثر آلابیدگی در لایه های نانو ساختار اکسید کادمیم به روش افشانه پیرولیز

زهرا الندی حلاج

کلید واژه: نانو ساختار، اکسید کادمیم، اسپری پیرولیز، لایه نازک.

در این پروژه نانو ساختارهای اکسید کادمیم بدون آلابی و آلائیده شده با مواد منیزیم و منگنز و آلومینیوم بر روی زیر لایه های سودالایم و به روش اسپری تهیه شدند و سپس خواص فیزیکی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. پارامتر های مختلفی نظیر دما، غلظت، مقدار محلول و آهنگ شارش هوا مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق از استات کادمیم ($\text{Cd}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$) به عنوان ماده منبع و از $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ و MnCl_2 و AlCl_3 به ترتیب به عنوان دوپ های Mg ، Mn و Al استفاده شده است. در این پروژه به مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید کادمیم پرداخته و سپس به بررسی نانو ساختار در لایه های دوپ شده و خالص پرداخته شده است. خواص ساختاری و مورفولوژی این لایه ها به ترتیب توسط دستگاههای XRD و SEM بررسی شده است. خواص الکتریکی و اپتیکی لایه ها نیز به ترتیب با دستگاههای اثر هال و اسپکتروفتومتر UV-Visible مورد بررسی قرار گرفته است. ضخامت این لایه توسط روش Dektak اندازه گیری شد و نیز انرژی گاف نواری آنها نیز محاسبه شد. دمای زیر لایه بهینه برای لایه های اکسید کادمیم 350°C ، بهینه غلظت یون های کادمیم برای این فیلم ها 0/015 مولار و بهینه شار هوا 20 ml/min بدست آمد. بهینه فیلم های CdO:Mg در محلول 0/015 مولار با غلظت 5% از Mg و در دمای 450°C حاصل شد. طبق این شرایط بهینه، مقاومت سطحی $95/2\Omega/\square$ و شفافیت 81% برای این لایه ها بدست آمد. بهینه فیلم های CdO:Mn در محلول 0/015 مولار با غلظت 3% از Mn و در دمای 400°C بدست آمد. این نمونه بهینه دارای، مقاومت سطحی $120\Omega/\square$ و شفافیت 83% می باشد. بهینه فیلم های CdO:Al در محلول 0/015 مولار با غلظت 5% از Al و در دمای 400°C حاصل شد. طبق این شرایط بهینه، مقاومت سطحی $60\Omega/\square$ و شفافیت 85% برای این لایه ها بدست آمد.

چکیده فارسی	ژ
چکیده انگلیسی	س
فصل اول : مفاهیم، تعاریف و کاربرد لایه های نازک نیمه رسانا	1
1-1-1- فلزات، نیمه رساناها، عایق ها	2
1-1-1-1- حامل های بار در نیمه رساناها	3
1-1-2- انواع نیمه رسانا	3
1-2-1- لایه نازک	4
1-2-1- ساختارهای بلوری متداول در اکسیدها	4
1-5- اکسید های رسانای شفاف (TCO)	5
1-6- فرآیند لایه نشانی و رشد آنها	7
1-7- عوامل مؤثر روی خواص فیلم های نازک	8
1-8- زیر لایه و آماده سازی آن	8
1-9- روشهای لایه نشانی	9
1-9-1- لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)	10
1-9-1-1- مزایای روش CVD	10
1-9-1-2- محدودیت ها و معایب روش CVD	11
1-9-2- روش کندوپاش	12
1-9-3- تبخیر در خلا	12

- 13-9-1 (1-3-9-1) مزایای روش تبخیر در خلاء..... 13
- 13-9-1 (2-3-9-1) معایب روش تبخیر در خلاء..... 13
- 14-9-1 (4-9-1) لایه نشانی به روش پالس لیزر 14
- 15-9-1 (5-9-1) روش سل - ژل..... 15
- 15-9-1 (6-9-1) روش اسپری پایرولیز..... 15
- 16-9-1 (1-6-9-1) زیر لایه و آماده سازی آن..... 16
- 16-9-1 (2-6-9-1) مکانیسم تشکیل لایه نازک به روش اسپری پایرولیز..... 16
- 18-1 (10-1) کاربرد لایه های نازک نیمه رساناها 18
- 18-1 (2-10-1) آینه حرارتی..... 18
- 21-10-1 (3-10-1) سیستم های جفت بازتابنده-جاذب 21
- 22-10-1 (4-10-1) تجهیزات ایتوالکتریک..... 22
- 23-10-1 (5-10-1) حسگرهای گازی..... 23
- 24-10-1 (6-10-1) کاربردهای پایداری در برابر فرسایش..... 24
- 24-10-1 (7-10-1) کاربرد های دیگر..... 24

فصل دوم: "مروری بر مقالات" بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید کادمیم

- 27-2 (1-2) ساختار و تولید اکسید کادمیم..... 27
- 28-2 (2-2) تاثیر پارامتر های مختلف لایه نشانی بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک اکسید کادمیم..... 28
- 28-2 (1-2-2) تاثیر دمای زیر لایه..... 28
- 28-2 (1-1-2-2) تاثیر دمای زیر لایه بر خواص ساختاری..... 28
- 29-2 (2-1-2-2) تاثیر دمای زیر لایه بر خواص الکتریکی..... 29
- 31-2 (2-2-2) تاثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده به روش تبخیر حرارتی..... 31

- 31.....(1-2-2-2) تاثیر باز پخت فیلم بر خواص ساختاری.....
- 32.....(2-2-2-2) تاثیر باز پخت فیلم بر خواص مورفولوژی.....
- 33.....(2-2-2-2) تاثیر باز پخت فیلم بر خواص اپتیکی.....
- 34.....(3-2-2) تاثیر غلظت گاز اکسیژن موجود در محفظه لایه نشانی بر خواص فیزیکی فیلم های تهیه شده به روش کندوپاش/مگنترون.....
- 34.....(1-3-2-2) تاثیر غلظت گاز اکسیژن بر خواص ساختاری.....
- 36.....(2-3-2-2) تاثیر غلظت گاز اکسیژن بر خواص مورفولوژی.....
- 37.....(3-3-2-2) تاثیر غلظت گاز اکسیژن بر خواص الکتریکی.....
- 37.....(4-3-2-2) تاثیر غلظت گاز اکسیژن بر خواص اپتیکی.....
- 39.....(4-2-2) تاثیر بازپخت فیلم پس از لایه نشانی به روش اسپری پایرولیزز.....
- 39.....(1-4-2-2) تاثیر بازپخت نمونه بر خواص ساختاری.....
- 40.....(1-4-2-2) تاثیر بازپخت نمونه بر خواص مورفولوژی.....
- 41.....(3-4-2-2) تاثیر بازپخت نمونه بر خواص الکتریکی.....
- 42.....(4-4-2-2) تاثیر بازپخت نمونه بر خواص اپتیکی.....
- 43.....(3-2) تاثیر دوپینگ بر لایه های اکسید کادمیم.....
- 43.....(1-3-2) اکسید کادمیم آلائیده شده با منیزیم.....
- 44.....(1-1-3-2) بررسی تاثیرات دوپینگ منیزیم بر خواص ساختاری اکسید کادمیم.....
- 45.....(2-1-3-2) بررسی تاثیرات دوپینگ منیزیم بر خواص اپتیکی اکسید کادمیم.....
- 46.....(2-3-2) اکسید کادمیم آلائیده شده با آلومینیوم.....
- 46.....(1-2-3-2) بررسی تاثیرات دوپینگ آلومینیوم بر خواص ساختاری اکسید کادمیم.....
- 47.....(2-2-3-2) بررسی تاثیرات دوپینگ آلومینیوم بر خواص مورفولوژی اکسید کادمیم.....

47.....3-2-3) بررسی تاثیرات دوپینگ آلومینیوم بر خواص الکتریکی اکسید کادمیم.....

فصل سوم: تهیه، مطالعه و رشد نانو ساختار اکسید کادمیم

49.....1-3) مقدمه.....

49.....2-3) بهینه کردن لایه های اکسید کادمیم.....

50.....1-2-3) تعیین دمای بهینه برای زیر لایه.....

51.....2-2-3) تعیین میزان نرخ شارش هوای بهینه.....

52.....3-2-3) بررسی تغییرات غلظت کادمیم در محلول.....

53.....4-2-3) بررسی تغییرات حجم محلول.....

3-3) مطالعه اثر دمای زیر لایه بر روی خواص ساختاری، الکتریکی، مورفولوژیکی و اپتیکی لایه های نازک

53.....اکسید کادمیم.....

54.....1-3-3) خواص ساختاری.....

56.....2-3-3) خواص الکتریکی.....

58.....4-3-3) خواص مورفولوژی.....

59.....4-3-3) خواص اپتیکی.....

4-3) مطالعه اثر غلظت کادمیم لایه بر روی خواص ساختاری، الکتریکی، مورفولوژیکی و اپتیکی لایه های

61.....نازک اکسید کادمیم.....

61.....1-4-3) خواص ساختاری.....

64.....2-4-3) خواص الکتریکی.....

65.....3-4-3) خواص مورفولوژی.....

66.....4-4-3) ویژگی های اپتیکی.....

68.....5-3) بررسی تاثیر بازپخت لایه های اکسید کادمیم بر جذب رطوبت نمونه ها.....

70.....6-3) بررسی تغییرات حجم محلول.....

فصل چهارم: تهیه، مطالعه و رشد نانو ساختار اکسید کادمیم آلاینده شده

- 76.....(1-4) اکسید کادمیم آلاینده شده با منیزیم.....
- 76.....(1-1-4) تاثیر میزان غلظت آرایش Mg بر روی لایه های نازک اکسید کادمیم.....
- 76.....(1-1-1-4) خواص ساختاری.....
- 79.....(2-1-4-4) خواص الکتریکی.....
- 80.....(3-1-4-4) خواص مورفولوژی سطح.....
- 82.....(4-1-4-4) خواص اپتیکی.....
- 84.....(2-4-4) تاثیر دمای زیر لایه بر خصوصیات فیزیکی فیلمهای Cd:Mg با درصد آلاینده گی 5%.....
- 85.....(1-2-4-4) خواص اپتیکی.....
- 86.....(2-2-4-4) خواص الکتریکی.....
- 87.....(5-4) اکسید کادمیم آلاینده شده با منگنز.....
- 87.....(1-5-4) تاثیر میزان غلظت دوپ Mn بر روی لایه های نازک اکسید کادمیم.....
- 87.....(1-1-5-4) خواص ساختاری.....
- 90.....(2-1-5-4) خواص الکتریکی.....
- 91.....(3-1-5-4) عنصر سنجی.....
- 92.....(4-1-5-4) خواص اپتیکی.....
- 96.....(6-4) اکسید کادمیم آلاینده شده با آلومینیوم.....
- 96.....(1-6-4) تاثیر میزان غلظت Al بر روی لایه های نازک اکسید کادمیم.....
- 96.....(1-1-6-4) خواص ساختاری.....
- 99.....(2-1-6-4) خواص مورفولوژی.....
- 101.....(3-1-6-4) خواص اپتیکی.....

105.....	نتیجه گیری (7-4)
106.....	پیشنهاد برای ادامه ی کار
107.....	مراجع

- شکل (4-1): ساختارهای متداول اکسیدهای فلزی [3] 5
- شکل (2-1): تصویر شماتیکی از سیستم لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) [28] 11
- شکل (3-1): نمای شماتیکی از سیستم کند و پاش [33] 12
- شکل (4-1): تصویر شماتیکی از دستگاه تبخیر در خلاء [34] 13
- شکل (5-1): نمای شماتیکی از دستگاه پالس لیزر [36] 14
- شکل (7-1): نمای شماتیکی از کاربرد یک آینه حرارتی در صنعت [45] 18
- شکل (8-1): تغییرات عبور طیف مرئی نسبت به $T^{-2650 K}$ در دمای $2650^{\circ} K$ برای فیلم In_2O_3 [9] 20
- شکل (9-1): تغییرات طیف مرئی و طیف انعکاس دو نمونه از آینه های حرارتی In_2O_3 و $TiO_2/Ag/TiO_2$ [9] 21
- شکل (10-1): تغییرات گسیل گرمایی در دمای $80^{\circ} C$ با تغییر مقاومت برای فیلم ITO [9] 22
- شکل (11-1): تصویر شماتیکی از مقطع یک ساختار الکترو لومینسانس ساخته شده بر اساس فیلم $ZnS:Mn$ و استفاده از به عنوان الکتروود ITO [9] 23
- شکل (12-1): منحنی پاسخ حسگر SnO_2 برای گازهای H_2 (منحنی b)، گاز H_2S (منحنی c). [9] 24
- شکل (1-2): بلور اکسید کادمیم 27
- شکل (2-2): پودر اکسید کادمیم 27
- شکل (3-2): طیف XRD فیلمهای نازک اکسید کادمیم در دماهای مختلف زیر لایه و با دمای لایه نشانی $430^{\circ} C$ تهیه شده به روش تبخیر حرارتی [70] 29
- شکل (4-2): تعداد حامل های بار در دماهای متفاوت زیر لایه [70] 30
- شکل (5-2): تغییرات موبیلیتی بر حسب تغییرات دمای زیر لایه [70] 30
- شکل (6-2): طیف XRD فیلمهای نازک اکسید کادمیم (a) بدون باز پخت، (b) بازپخت تدریجی در دمای $650^{\circ} K$ (c) بازپخت دفعتی در دمای $650^{\circ} K$ [71] 31
- شکل (7-2): طیف XPS حاصل از لایه اکسید کادمیم تهیه شده به روش تبخیر حرارتی [71] 32
- شکل (8-2): تصویر AFM برای فیلم های اکسید کادمیم (a) قبل از باز پخت (b) تحت بازپخت تدریجی (c) تحت بازپخت دفعتی [71] 32
- شکل (9-2): نمودار شفافیت و بازتاب برای فیلم های اکسید کادمیم تهیه شده به روش تبخیر حرارتی تحت بازپخت دفعتی [71] 33
- شکل (10-2): نمودار α_{hv} بر حسب انرژی گاف نواری برای فیلم های نازک اکسید کادمیم (a) بازپخت تدریجی در دمای $650^{\circ} K$ (b) بازپخت دفعتی در دمای $650^{\circ} K$ [71] 34
- شکل (11-2): تصویر XRD لایه های CdO تهیه شده به روش کند و پاش، لایه نشانی شده در فشار متفاوت گاز اکسیژن موجود در محفظه [72] 35
- شکل (12-2): تصویر XRF لایه های CdO تهیه شده به روش کند و پاش، لایه نشانی شده در فشار متفاوت گاز اکسیژن موجود در محفظه [72] 35
- شکل (13-2): تصویر SEM برای لایه های اکسید کادمیم تهیه شده به روش کند و پاش و لایه نشانی شده در فشار متفاوت گاز اکسیژن [72] موجود در محفظه (a) فشار 10 sccm (b) فشار 40 sccm 36

- شکل (2-14): تغییرات تعداد حامل های بار و موبیلیتی لایه های اکسید کادمیم بر حسب تغییر فشار گاز اکسیژن موجود در محفظه [72] 37
- شکل (2-15): طیف عبور فیلم های اکسید کادمیم بر حسب افزایش فشار گاز اکسیژن موجود در محفظه [72] 38
- شکل (2-16): تصویر حاصل از OTM لایه های نازک اکسید کادمیم در غلظت های مختلف به روش اسپری پایرولیز [73]. 38
- شکل (2-17): طیف XRD برای فیلم های CdO با تکرار باز پخت متفاوت. دمای زیر لایه 250°C ، دمای باز پخت $^{\circ}\text{C}$ 39
- جدول (1-2): تغییرات اندازه دانه، ثابت شبکه و گاف نواری برای فیلم های اکسید کادمیم با تعداد دفعات متفاوت باز پخت [74]..... 40
- شکل (2-18): تغییرات اندازه دانه با زمان های باز پخت متفاوت و انرژی گاف نواری نمونه های اکسید کادمیم بر حسب عکس مربع اندازه دانه [74] 40
- شکل (2-19): تغییر سطح فیلم اکسید کادمیم پس از باز پخت (a) قبل از باز پخت (b) پس از باز پخت [75] 40
- شکل (2-20): تصویر SEM فیلم های CdO تهیه شده در دمای 573°K (a) بدون باز پخت (b) باز پخت شده در دمای K 623° به مدت 10 دقیقه (c) باز پخت شده در دمای 673°K به مدت 60 دقیقه [76] 41
- شکل (2-21): تغییرات مقاومت فیلم های نازک اکسید کادمیم با افزایش دمای باز پخت [74] 42
- شکل (2-22): طیف عبور فیلم های CdO با دمای لایه نشانی 250°C و تعداد دفعات باز پخت متفاوت [74] 42
- شکل (2-23): تاثیر باز پخت نمونه در طیف عبور فیلم اکسید کادمیم [76] 43
- شکل (2-24): طیف پراش اشعه ایکس برای فیلم های CdO:Mg با درصد دوپ متفاوت [77] 44
- شکل (2-25): تصویر AFM برای فیلم های CdO:Mg با درصد دوپ متفاوت [76] 45
- شکل (2-26): (a) طیف عبور ، (b) طیف جذب فیلم های نازک CdO:Mg برای درصد های متفاوت ناخالصی [76] 45
- شکل (2-27): نمودار $\alpha\text{h}\nu$ بر حسب انرژی گاف نواری برای فیلم های نازک CdO:Mg برای درصد های متفاوت ناخالصی [76] 46
- شکل (2-28): طیف پراش اشعه ایکس برای فیلم های CdO;Al با درصد های دوپ متفاوت [78] 46
- شکل (2-29): تصویر AFM برای فیلم های اکسید کادمیم آلانید شده با آلومینیوم [78] 47
- شکل (2-30): تغییرات رسانندگی برای فیلم های CdO:Al با درصد های دوپ متفاوت [78] 47
- شکل (3-1): نمای شماتیکی از دستگاه اسپری پایرولیز 50
- شکل (3-2): طرح پراش پرتو X لایه های نازک CdO تهیه شده به روش اسپری با دمای زیر لایه متفاوت 55
- شکل (3-3): تغییرات مقاومت فیلم های اکسید کادمیم بر حسب تغییر دمای زیر لایه 57
- شکل (3-4): تصویر حاصل از SEM برای فیلم های اکسید کادمیم تهیه شده با دمای زیر لایه متفاوت 58
- شکل (3-5): نمودار طیف عبور فیلم های CdO با دمای زیر لایه متفاوت 59
- شکل (3-7): طرح پراش اشعه X، لایه های اکسید کادمیم با غلظت های متفاوت در دمای 350°C 63
- شکل (3-8): تغییرات مقاومت فیلم های اکسید کادمیم بر حسب تغییرات غلظت محلول با دمای زیر لایه 350°C 65

شکل (9-3): تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، لایه های تهیه شده به روش اسپری با دمای زیر لایه 350°C ، با مولاریته متفاوت.....66

شکل (10-3): تغییرات طیف عبور (UV-Visible) لایه های تهیه شده در دمای 350°C غلظت های مختلف نسبت به طول موج.....67

شکل (11-3): طیف عبور برای فیلم های اکسید کادمیم با حجم محلول متفاوت.....71

شکل (12-3): تغییرات شفافیت اپتیکی فیلم اکسید کادمیم با دمای زیر لایه 350°C بر حسب تغییرات حجم محلول (ضخامت فیلم).....72

شکل (13-3): بررسی تاثیر انیل در طیف عبور فیلم های اکسید کادمیم برای نمونه تهیه شده در دمای 350°C ، مدت بازپخت 2 ساعت در دمای 350°C73

شکل (1-4): طرح پراش پرتو X لایه های نازک CdO تهیه شده به روش اسپری با درصد آلاینده های متفاوت در دمای 350°C78

شکل (2-4): تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم های CdO: Mg با درصد دوپ متفاوت.....81

شکل (3-4): آنالیز EDX از نمونه اکسید کادمیم آلاینده شده با منیزیم با درصد دوپ 10% در دمای 350°C82

شکل (4-4): تغییرات طیف عبور (UV-Visible) لایه های CdO:Mg تهیه شده با درصد آلاینده های متفاوت نسبت به طول موج.....83

شکل (5-4): طیف عبور فیلم های CdO:Mg با درصد دوپ 5% با دمای زیر لایه متفاوت.....85

شکل (6-4): طرح پراش پرتو X لایه های نازک Cd:Mn تهیه شده به روش اسپری با درصد آلاینده های متفاوت با دمای زیر لایه 350°C89

شکل (7-4): آنالیز EDX از نمونه اکسید کادمیم آلاینده شده با منگنز با درصد 10%92

شکل (8-4): تغییرات طیف عبور لایه های تهیه شده با درصد آلاینده های متفاوت منگنز نسبت به طول موج.....93

شکل (9-4): طیف عبور فیلم های اکسید کادمیم با 4% آلاینده های منگنز نشانده شده در دماهای متفاوت.....94

شکل (10-4): پراش اشعه ایکس برای فیلم های CdO:Al با درصد آلاینده های متفاوت.....98

شکل (11-4): تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم های CdO:Al با درصد آلاینده های متفاوت.....100

شکل (12-4): تغییرات طیف عبور (UV-Visible) لایه های تهیه شده CdO:Al با درصد آلاینده های متفاوت نسبت به طول موج.....101

شکل (13-4): طیف عبور اپتیکی بر حسب تغییرات دمای زیر لایه برای فیلم های CdO:Al با درصد دوپ 6%.....102

عنوان جدول

صفحه

- جدول (3-1): تغییرات مقاومت سطحی و شفافیت بدست آمده برای فیلم های CdO نسبت به تغییر دمای زیر لایه.....51
- جدول (3-2): نتایج حاصل از تغییرات نرخ شارش گاز حامل برای لایه های نازک اکسید کادمیم.....52
- جدول (3-5): نتایج حاصل از تغییرات غلظت کادمیم در محلول با دمای زیر لایه 325°C52
- جدول (3-4): بررسی تغییرات مقاومت و شفافیت با تغییر حجم محلول با دمای زیر لایه 350°C53
- جدول (3-5): ویژگی های الکتریکی فیلم های اکسید کادمیم تهیه شده با دمای زیر لایه متفاوت.....57
- جدول (3-6): تغییرات شفافیت اپتیکی و مقاومت فیلم های اکسید کادمیم ناشی از تغییر دمای زیر لایه.....60
- جدول (3-7): میزان تغییرات گاف نواری فیلم های اکسید کادمیم با تغییر دمای زیر لایه.....60
- جدول (3-8): پیک های مشخصه پراش اشعه ایکس برای اکسید کادمیم.....64
- جدول (3-9): خواص الکتریکی فیلم های اکسید کادمیم با غلظت های متفاوت.....65
- جدول (3-10): تغییرات گاف نواری برای فیلم های اکسید کادمیم با غلظت های متفاوت با دمای زیر لایه 350°C68
- جدول الف (3-11): روند تغییر مقاومت برای فیلم های اکسید کادمیم موجود در هوای آزاد با گذشت زمان.....68
- جدول ب (3-11): روند تغییر مقاومت برای فیلم های اکسید کادمیم موجود در هوای آزاد با گذشت زمان.....69
- جدول (3-12): روند تغییر مقاومت برای فیلم های اکسید کادمیم موجود در دسیکاتور با گذشت زمان.....69
- جدول (3-13): بررسی تغییرات مقاومت و شفافیت با تغییر حجم محلول با دمای زیر لایه 325°C72
- جدول (3-14): بررسی تاثیر حرارت دهی بعد از لایه نشانی، حرارت دهی به مدت 2 ساعت انجام شد.....74
- جدول (3-15): تغییرات گاف نواری برای فیلم های اکسید کادمیم با حجم محلول متفاوت با دمای زیر لایه 350°C و غلظت

- 74.....محلول 0/015 مولار.....
- 79.....جدول(1-4): خواص الکتریکی فیلم های CdO:Mg با درصد آلائیدگی متفاوت.....
- 84.....جدول(2-4): گاف نواری اپتیکی فیلم های CdO:Mg با درصد متفاوت دوپینگ.....
- 86.....جدول(3-4): تغییرات ویژگی های الکتریکی فیلم های Cd:Mg با آلائیدگی 5% در دماهای زیر لایه متفاوت.....
- 91.....جدول(4-4): خواص الکتریکی برای فیلم های CdO:Mn با درصد آلائیدگی متفاوت.....
- 94.....جدول(5-4): گاف نواری اپتیکی فیلم های CdO:Mn با درصد متفاوت دوپینگ.....
- جدول(6-4): تغییرات مقاومت سطحی و شفافیت اپتیکی برای فیلم های CdO:Mn با تغییر درصد آلائیدگی با دمای زیر لایه C
95.....350°
- 95.....جدول(7-4): تغییرات مقاومت سطحی و شفافیت اپتیکی با تغییر دمای زیر لایه برای فیلم های CdO:Mn با 3% دوپ.....
- 103.....جدول(8-4): گاف نواری اپتیکی فیلم های CdO:Al با درصد متفاوت دوپینگ.....
- جدول(9-4): تغییرات مقاومت سطحی و شفافیت اپتیکی برای فیلم های CdO:Al با تغییر درصد آلائیدگی با دمای زیر لایه C
103.....350°
- 104.....جدول(10-4): تغییرات مقاومت سطحی و شفافیت اپتیکی با تغییر دمای زیر لایه برای فیلم های CdO:Al با 5% دوپ.....

طی سالیان اخیر تلاش‌های گسترده‌ای بر روی پیدا کردن راه‌هایی برای کاهش قیمت و هزینه تولید قطعات اپتوالکترونیکی متمرکز شده است، تا خرید و استفاده آن‌ها در استطاعت همگان باشد و بنابراین از نظر اجتماعی قابل پذیرش باشند و جایگاه در خور خود را در جامعه پیدا کنند. یک راه برای رسیدن به هدف فوق، استفاده از لایه‌های نازک به جای تک بلورهای حجیم برای این گونه قطعات است [1]. امروزه بسیاری از قطعات پیچیده اپتوالکتريکی و الکترونیکی به صورت لایه نازک ساخته می‌شوند. با پیشرفت صنایع الکترونیک، به قطعاتی نیاز است که قادر به واکنش سریع در مقابل تغییر سوی جریان و همچنین قادر به پاسخگویی در بسامدهای بالا باشند. با رشد زمینه‌های مختلف استفاده از مدارهای الکترونیکی، که شامل وسایل صنعتی، آزمایشگاهی، خانگی و به ویژه فضایی و نظامی می‌شود، آزمایشگران و محققان به این فکر افتادند که به جای ساختن قطعات جداگانه بتوانند تا حد ممکن تعداد زیادی از این قطعات را در یک واحد گنجانیده و تولید کنند. برای بالا بردن تمرکز مدارهای مجتمع، تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک دارای اهمیت اساسی است [2]. مفید بودن لایه‌های نازک و جالب توجه بودن مطالعه بر روی رفتار جامدهای دوبعدی باعث شده که چه از نظر تکنولوژیکی به لایه‌های نازک توجه ویژه‌ای شود.

از بین گروه مواد معدنی، اکسیدها به صورت لایه نازک، مهمترین طیف متنوع از مواد کاربردی را تشکیل می‌دهند. طبیعت پیوند اکسیژن-کاتیون، باعث می‌شود تا در خصوصیات الکترونیکی مواردی باشد، که با تئوری نواری حالت جامد توضیح داده می‌شود و مواردی باشد که با به کار بردن پیوندهای یونی از مفهوم شیمی جامدات توضیح داده می‌شود. اما در اکثر موارد بهترین درک از ویژگی‌های الکترونیکی آنها، با ترکیب ر دو دیدگاه بدست می‌آید. تاثیر متقابل بین خصوصیات جایگزیده و سیار الکترونها، باعث می‌شود که خصوصیات الکترونیکی لایه‌های نازک اکسید فلزی محدوده وسیعی را در بر داشته باشد [3]. در این بین، به طور خاص، اکسیدهای نیمه رسانای ترکیب گروه II-V و III-IV [4] به دلیل کاربردشان در زمینه اپتوالکترونیک، ابزارهای گسیل نور ماورابنفش و لیزرهای دیودی، توجه خاصی را در تحقیقات به خود جلب کرده‌اند.

1-1- فلزات، نیمه رساناها، عایق‌ها

هر جامد ساختار نوار انرژی خاص خود را دارد. این تغییرات در ساختار نواری، عامل مشاهده طیف وسیعی از خصوصیات الکترونیکی متنوع در مواد گوناگون، می‌باشد.

برای اینکه الکترونها در فرآیند رسانش شرکت کنند، وقتی تحت میدان الکتریکی اعمالی شتابی را تجربه می‌کنند، باید به حالت‌های انرژی جدید بروند. این ایجاب می‌کند که باید ترازهای خالی (حالت‌های انرژی مجازی که هنوز توسط الکترونها اشغال نشده‌اند) در

دسترس الکترونها باشد. در عایق‌ها، نوار ظرفیت کاملاً پر است و نوار رسانش خالی است. در نتیجه الکترونی در نوار رسانش قرار ندارد، و چون حالت‌های خالی در نوار ظرفیت برای الکترونها در دسترس نمی‌باشد تا آنها حرکت کنند، بنابراین انتقال باری نمی‌تواند رخ دهد.

مواد نیمه‌رسانا در صفر کلونین دارای ساختاری مشابه با عایق‌ها می‌باشند. نوار ظرفیت پر، که از نوار رسانش خالی توسط باند گاف که شامل هیچ تراز مجازی نمی‌باشد، جدا شده است. تفاوت بین این دو دسته مواد در اندازه باند گاف آنها می‌باشد. باند گاف به نسبت کوچک در نیمه‌رساناها، اجازه می‌دهد که الکترونها با میزان مناسبی از انرژی گرمایی یا اپتیکی، از نوار پایینتر (ظرفیت) به نوار بالاتر (رسانش) گذار پیدا کنند. بنابراین یک تفاوت عمده بین نیمه‌رساناها و عایق‌ها این است که، تعداد الکترونها ی شرکت‌کننده در مکانیزم رسانش در نیمه‌رساناها، را می‌توان با وارد کردن انرژی اپتیکی یا گرمایی به میزان قابل توجهی افزایش داد.

در فلزات نوارها رویهم افتادگی دارند، و یا به طور کامل پر نشده‌اند. بنابراین الکترونها و ترازهای انرژی خالی درون نوارها با هم حضور دارند، و در نتیجه تحت میدان الکتریکی الکترونها می‌توانند آزادانه حرکت کنند [5]. شکل‌های (1-1) و (2-1) ساختارهای نواری سه دسته مواد را به تفکیک نشان داده‌اند. به تفاوت اندازه گاف انرژی بین دو دسته عایق و نیمه‌رسانا دقت شود.

رسانندگی الکتریکی مواد بر مبنای این دسته بندی محدوده وسیعی را در بر می‌گیرد. رساناها با مقاومت ویژه کمتر از $10^{-1} \Omega cm$ ، نیمه‌رساناها با مقاومت ویژه بین $10^{-1} \Omega cm - 10^7$ و موادی که مقاومت ویژه بیشتر از $10^5 \Omega cm$ را دارند، جزو عایق‌ها محسوب می‌شوند. مهمترین خصوصیت ویژه یک نیمه‌رسانا، مقدار مقاومت ویژه الکتریکی آن است، که مقدار آن بین دو مقدار بسیار پایین و بسیار بالا برای عایق‌ها قرار دارد [6].

1-1-1- حامل‌های بار در نیمه‌رساناها

تجسم کردن مکانیزم هدایت جریان الکتریکی در مورد فلزات به نسبت ساده است. اتم‌های فلز در دریای از الکترونها آزاد، جای گرفته‌اند، و این الکترونها می‌توانند مانند یک گروه، تحت تاثیر میدان الکتریکی حرکت کنند. با وجود اینکه می‌توان از دیدگاه الکترون آزاد بسیاری از خواص رسانندگی مهم در فلزات را می‌توان از این مدل استخراج کرد، اما این دیدگاه کلاسیکی برای توضیح تمام خواص الکتریکی نیمه‌رساناها کامل نیست. یک نیمه‌رسانا، در دمای صفر کلونین، نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی دارد. بنابراین باید افزایش الکترون‌های نوار رسانش را با افزایش دما از طریق تحریکات گرمایی از بین باند گاف در نظر گرفت. علاوه بر این، پس از گذار الکترونها به نوار رسانش، حالت‌های خالی در نوار ظرفیت بر جای می‌ماند که حفره نامیده می‌شوند. حفره‌ها بار الکتریکی مثبت و اندازه حرکتی عکس الکترون دارند و در فرآیند هدایت الکتریکی مشارکت می‌کنند [5].

1-1-2- انواع نیمه رسانا

به طور کلی نیمه رساناها به دو گونه ذاتی و غیر ذاتی طبقه‌بندی می‌شوند. نیمه رساناهای ذاتی جامدهای خالص می‌باشند. با افزودن ناخالصی مناسب به گونه ذاتی، آنها تبدیل به غیرذاتی می‌شوند. مقادیر رسانندگی الکتریکی نیمه رساناهای ذاتی بسبب پایین‌تر از میزان مناسب برای کاربردهای موردنظری باشد، اما رسانندگی آنها با افزودن اندکی ناخالصی مناسب چندین مرتبه افزایش می‌یابد. بنابراین بسیاری از قطعات بر مبنای نیمه رساناهای غیرذاتی می‌باشند. همچنین در نظر گرفتن یک ماده به صورت کاملاً خالص دشوار است. زیرا حتی بلورهای خالص نیز درجاتی از ناخالصی را در بر دارند. با این وجود، اینگونه ناخالصی‌ها، رسانندگی ماده را به میزان مناسبی افزایش نمی‌دهند. روش استاندارد افزایش رسانندگی یک ماده خالص، اضافه کردن ناخالصی مناسب به میزان اندک می‌باشد. این روش، آرایش نامیده می‌شود.

ناخالصی‌هایی که چگالی حامل را با افزودن الکترون آزاد به نوار رسانش بالا می‌برند، دهنده نامیده می‌شوند و آنهایی که حفره اضافی در نوار ظرفیت تولید می‌کنند پذیرنده نامیده می‌شوند. در شکل (1-3) انواع نیمه رساناها به همراه تابع چگالی حالات و موقعیت تراز فرمی در آنها نمایش داده شده است.

برای مثال هنگامی که بلورهای سیلیسیوم و یا ژرمانیوم، عناصری از گروه V مانند P یا As اضافه شود، نیمه رسانای نوع n خواهیم داشت. ساختار ژرمانیوم ساختار الماس ایت که هر اتم با چهار اتم همسایه پیوند دارد. وقتی اتمی از گروه V وارد شبکه بلوری می‌شود خود را در اطراف چهار اتم ژرمانیوم می‌بیند، چهار الکترون آن با چهار اتم همسایه پیوند تشکیل می‌دهد و یک الکترون ظرفیت اضافی بدون ایجاد پیوند باقی می‌ماند که می‌تواند به راحتی از قید اتم رها شده و برای رسانش در نوار رسانش در دسترس قرار بگیرد.

آرایش با عناصر گروه III مانند B و Al و In نیمه رسانای نوع P را به وجود می‌آورد. در این حالت اتم ناخالصی آلاینده یک الکترون برای کامل کردن پیوند با اتمهای مجاورش کم دارد. یک الکترون ظرفیت از ماده میزبان این جای خالی را پر می‌کند که باعث یونیزه شدن اتم و ایجاد یک جای خالی در نوار ظرفیت می‌شود، که حفره خوانده می‌شود و چون حامل بار مثبت فرض می‌شود، ماده حاصل، نیمه رسانای نوع P نامیده می‌شود [7].

1-2-2- لایه نازک

لایه نازک به جامد یا مایعی گفته می‌شود که یکی از ابعاد آن در مقایسه با دو بعد دیگر بسیار کوچک باشد [8]. این مواد به صورت پوششی بر یک سطح یا ماده دیگر قرار گرفته و سبب ایجاد خواص الکترونیکی، فیزیکی و مکانیکی جدید می‌شود که نه خصوصیات ماده تشکیل دهنده لایه را داشته باشند و نه خصوصیات سطحی که لایه بر روی آن انباشت شده است. لایه‌های مورد بحث در این رساله، لایه‌های نازک جامد بر روی زیر لایه جامد می‌باشند. معمولاً لایه‌ها از نظر ضخامت به سه دسته تقسیم می‌شوند:

الف) لایه‌های خیلی نازک در حد 10^{-3}nm .

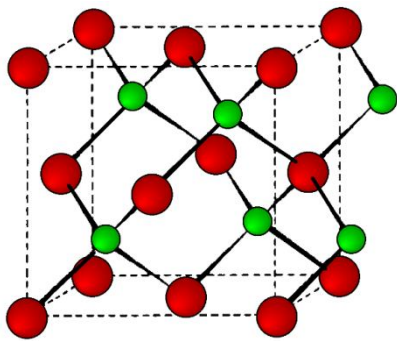
ب) لایه‌های نازک با ضخامت کمتر از 10^{-3}nm .

ج) لایه‌های ضخیم با ضخامت بیشتر از 10^{-3}nm .

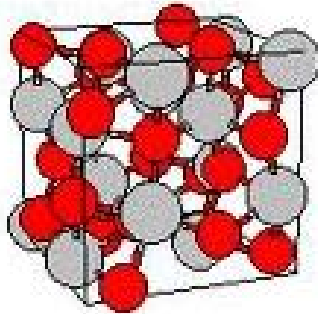
همچنین لایه‌ها را بر اساس ماده به کار رفته و ویژگی‌های لایه، می‌توان به لایه‌های فلزی، لایه‌های نیمه‌رسانا و لایه‌های عایق از مواد معدنی و آلی تقسیم بندی کرد [2].

1-2-1- ساختارهای بلوری متداول در اکسیدها

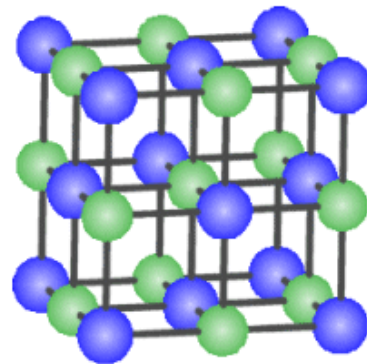
در حالی که ساختارهای بلوری پیدا شده در ترکیبات اکسیدی، متعدد و در مواردی پیچیده هستند، اغلب می‌توان آنها را به صورت ساختارهای زیر واحد که عموماً در ترکیبات اکسیدهای دوتایی و سه تایی دیده می‌شوند در نظر گرفت. ساختارهای عمومی تک اکسید (MO) که M کاتیون فلزی است، به صورت ورتسایت و نمک طعام مشاهده شده‌اند. CdO دارای ساختار نمک طعام است. ساختار ZnO ورتسایت هگزاگونال می‌باشد. برای اکسیدهای MO_2 ، ساختارهای عمومی فلئوریت و روتیل می‌باشد. ساختار SnO_2 روتیل است. برای کاتیون‌های سه ظرفیتی، ساختارهای عمومی باکسبایت و کروندوم است. در شکل (1-4) شمایی از ساختارهای ذکر شده آمده است.



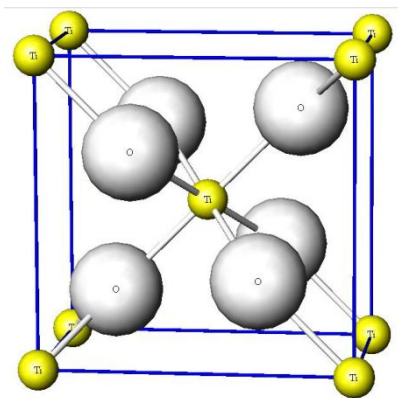
Wurizite



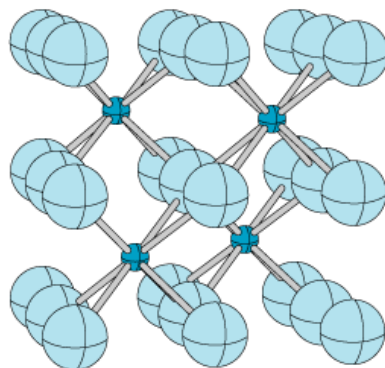
Corundum



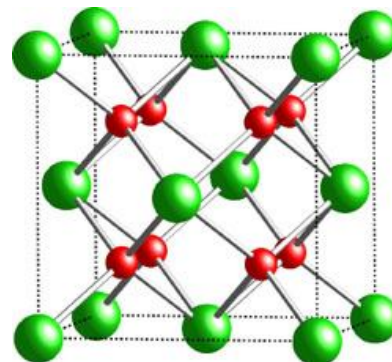
Rock salt



Rutile



bixbyite



Fluorite

شکل(1-4): ساختارهای متداول اکسیدهای فلزی [3]

5-1) اکسید های رسانای شفاف¹ (TCO):

یکی از حوزه های جالب علم مواد، ویژگی های اساسی و کاربرد لایه های نازک شفاف و نیمه رسانا است. مشخصه بارز لایه های نازک، هدایت الکتریکی نسبتا زیاد و شفافیت اپتیکی خوب در ناحیه مرئی طیف نور خورشید می باشد. لایه های شفاف اکسید

¹Transparent Conductor Oxide

رسانا (TCO)، اکسیدهای رسانایی می‌باشند که، دارای شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، بازتاب بالا در ناحیه IR و رسانندگی بالا در حدود رسانندگی فلزی می‌باشند [9].

از آنجایی که وجود همزمان شفافیت اپتیکی خوب (بیش از 70%) و هدایت الکتریکی زیاد (حدود $9 \Omega \text{ cm}^{-2}$) در یک ماده استوکیومتریک ذاتی امکان پذیر نیست با استفاده از لایه های نازک بعضی فلزات می توانیم شرایط فوق را تامین نمائیم. بنابراین چون این لایه ها به طور همزمان هم از شفافیت مرئی بالا و هم از رسانایی بالایی برخوردار هستند به آنها TCO ها گفته می شود و کاربردهای بسیار متنوعی را در ساخت ابزارهایی همچون: نصب المنت های حرارتی بر روی پنجره های شیشه هواپیما و اتومبیل، سلولهای خورشیدی، آینه های منعکس کننده گرما، پوششهای ضد انعکاسی، الکترودهای شفاف نوری، حسگرهای گازی، اجزای جاذب انتخابی در جمع کننده های گرمای خورشیدی، پوششهای مقاوم برای ظروف شیشه ای و ... را دارند. توجه به مواد نیمه رسانا نوع n مانند CdO، به منظور شناخت توسعه و رساناهای شفاف با مقاومت پایین، ضروری است. اکسید رساناهای شفاف (TCO) معمولا به صورت ترکیبات دوتایی مانند $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Cu}_2\text{O}, \text{SnO}_2, \text{CdO}, \text{SnO}_2, \text{ZnO}$ یا سه تایی مانند Cd_2SnO_4 مورد استفاده قرار میگیرند. کاربرد نیمه رساناها در زمینه ساخت ابزارهای الکتریکی و اپتوالکتریکی شایان توجه است. به طور کلی استفاده از این مواد به صورت کپه ای مشکل است، به همین دلیل استفاده از آن ها به صورت فیلم نازک مورد توجه قرار گرفته است. روشهای رایج برای ساخت فیلم نازک عبارتند از: کندوپاش [10]، روش حمام شیمیایی [11]، روش تبخیر [12]، اکسیداسیون گرمایی [13]، سل-ژل [14] و اسپری [15].

حضور همزمان شفافیت و رسانندگی الکتریکی در گونه‌های متفاوتی از مواد قابل دسترسی است. یک دسته از آنها شامل لایه‌های بسیار نازک از فلزات، به طور خاص طلا (Au)، نقره (Ag) و یا مس (Au) می‌باشد. عبور اپتیکی آنها برای تک لایه در حدود 50% می‌باشد، اما اگر این لایه بین لایه‌های بدون جذب به کار رود، عبور به طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

شیشه با پوشش‌های شامل نقره به عنوان عایقهای حرارتی در تکنولوژی شبکه بندی فضا [16]، و همچنین در اقلیم‌هایی که به خنک کردن فضا نیاز است، برای کاهش دادن گرمای تابش خورشیدی در نزدیکی طیف مادون قرمز، کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده است.

دسته دوم مواد برای هدف ذکر شده، در اکسید نیمه‌رساناهایی با باند گاف پهن پیدا می‌شوند. مشاهدات اولیه مربوط به اکسید کادمیوم (CdO) می‌باشد که در حدود 65 سال قبل (سال 1951) رسانندگی الکتریکی و شفافیت اپتیکی به طور همزمان در این ماده مشاهده شده است [17]. علاوه بر آن رفتار مشابه در مورد اکسید ایندیوم In_2O_3 دیده شد و کاربردهایی در پنجره‌های گرمایی پیدا کرد. پس از آن تلاش‌های تحقیقاتی متمرکز شده بر روی لایه‌های آلاییده هم صورت گرفت و لایه‌های ITO