

## چکیده

جایگذاری سیستم لایه نازک دوتایی نانوساختار  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  به روش اسپری پایرولیز و مطالعه خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری آن

به وسیله‌ی:

فاطمه محرمی

در این تحقیق، لایه‌های نازک دوتایی  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  و سه تایی  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:S}$  به روش اسپری پایرولیز تهیه شده‌اند. برای تهیه محلول اولیه از کلرید قلع ۵ آبه، آب و اتانول (۱:۱:۱) استفاده شد و تاثیر تغییرات غلظت آلومینیوم و گوگرد بر روی خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی و فوتورسانایی این لایه‌ها بررسی شد. سیستم لایه نازک  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  از ترکیب کلرید قلع (۰/۰۰۹ مول) و درصدهای مختلف ناخالصی  $\text{Al}$  (۰/۱۰۰-۰)، و لایه‌های  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:S}$  نیز برای دو نسبت اتمی ۴۰٪ و ۱۰٪  $\text{Al/Sn}$  و مقادیر مختلف ناخالصی گوگرد (۰/۰۵-۰/۰۵)  $\text{S/Sn}$  تهیه شدند. نتایج بدست آمده برای لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  نشان می‌دهد که در تراکم پایین آلومینیوم، در طیف‌های XRD تنها فاز  $\text{SnO}_2$  مشاهده می‌شود، ولی در مقادیر بالاتر، فاز  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نیز قابل مشاهده است. شفافیت اپتیکی این لایه‌ها، با افزایش نسبت اتمی  $\text{Al/Sn}$  ابتدا کاهش و سپس در مقادیر بالاتر از ۴۰٪ افزایش می‌یابد. مقاومت سطحی لایه‌های  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  در ابتدا تا ۲۰٪  $[\text{Al/Sn}]$  افزایش، سپس در مقادیر بین ۲۰٪ تا ۴۰٪ کاهش می‌یابد و مجدداً مقاومت سطحی روند افزایشی دارد. نتایج آزمایش‌ها و سبک نشان می‌دهد که در مقادیر بالای ناخالصی آلومینیوم، رسانش حاملها نوع-p می‌باشد. با افزایش مقادیر ناخالصی آلومینیوم، سیستم لایه نازک دوتایی  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  خواص فوتورسانایی قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد.

بررسی‌های انجام شده در لایه‌های  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:S}$  نشان می‌دهد که در تراکم پایین ناخالصی گوگرد، در طیف‌های XRD فازهای پالی کریستالی  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، و با افزایش ناخالصی گوگرد فازهای  $\text{Al}_2\text{S}_3$  و  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  نیز مشاهده می‌شود. شفافیت این لایه‌ها در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که رسانش حاملها در همه لایه‌های  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  آلییده شده با گوگرد نوع-p می‌باشد. در آزمایش سبک نیز برای مقادیر بالای ناخالصی گوگرد (۰/۰۵ و ۰/۳)  $\text{S/Sn}$  لایه‌ها رسانش نوع-p دارند. در  $[\text{Al/Sn}]$  و با نسبت اتمی  $[\text{S/Sn}]$  و در  $[\text{Al/Sn}]$  و  $[\text{S/Sn}]$  خواص نوررسانایی (کاهش مقاومت الکتریکی) افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: بررسی مواد، خواص و کاربردهای سیستمهای دوتایی-سه تایی لایه نازک نیمرسانا
۲	۱-۱: مقدمه: اهمیت و کاربرد سیستمهای چندتایی و چندلایه‌ای لایه نازک
۴	۲-۱: سیستمهای دوتایی-سه تایی اکسیدهای نیمرسانای شفاف
۹	۳-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای مغناطیسی
۱۲	۴-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای اپتیکی
۱۷	۵-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای دی الکترونیک-فروالکترونیک
۲۲	فصل دوم: مروری بر خواص ساختاری، الکترونیکی و اپتیکی لایه‌های نازک دوتایی و سه تایی اکسیدهای نیمرسانا بر پایه اکسید قلع
۲۳	۱-۲: معرفی شبکه ساختاری اکسید قلع
۲۴	۲-۲: مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک دوتایی اکسیدهای نیمرسانای مغناطیسی بر پایه اکسید قلع (ناخالصیهای آهن، کبالت، منگنز)
۲۴	۱-۲-۲: لایه‌های نازک $SnO_2$ آلاینده شده با آهن ( $Fe$ )
۳۱	۲-۲-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای مغناطیسی شفاف $SnO_2: Co$
۳۴	۳-۲-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای مغناطیسی $SnO_2: Mn$
۳۵	۳-۲: مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک دوتایی اکسیدقلع با ناخالصی دهنده فلونور ( $F$ ) و آنتیموان ( $Sb$ )
۳۵	۱-۳-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: F$
۳۸	۲-۳-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Sb$
۴۲	۴-۲: مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک دوتایی اکسیدقلع با ناخالصی پذیرنده ایندیوم ( $In$ ) ؛ آلومینیم ( $Al$ ) ؛ لیتیم ( $Li$ ) ؛ روی ( $Zn$ ) ؛ مس ( $Cu$ ) و کادمیوم ( $Cd$ )
۴۲	۱-۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: In$
۴۷	۲-۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Al$
۵۱	۳-۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Li$
۵۵	۴-۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2-ZnO$
۵۸	۵-۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Cu$
۶۲	۶-۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Cd$
۶۳	۵-۲: مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک دوتایی اکسیدقلع با ناخالصی غیرمعمول طلا ( $Au$ ) ؛ توریوم ( $Th$ ) ، نیتروژن ( $N$ ) ، و گوگرد ( $S$ )
۶۳	۱-۵-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Au$
۶۵	۲-۵-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف $SnO_2: Th$

- ۶۸  $SnO_2: N$ : بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیم‌رسانای شفاف
- ۷۲  $SnO_2: S$ : بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیم‌رسانای شفاف
- ۷۵  $ZO-TO:F$  و  $ZTO:Al$ : مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک سه تایی
- ۷۵  $ZTO:Al$ : بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیم‌رسانای شفاف
- ۷۸  $ZO-TO:F$ : بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیم‌رسانای شفاف
- ۸۱ فصل سوم: تهیه محلول ولایه‌نشانی سیستم لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و آلاینده شده با گوگرد (S) به روش اسپری پایرولیز
- ۸۲ ۱-۳: معرفی روش اسپری پایرولیز در تهیه لایه های نازک
- ۸۴ ۲-۳: آماده سازی محلولها و شرایط اولیه ساخت و الکتروگذاری لایه‌ها.
- ۸۵ ۳-۳: تهیه سیستم لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  به روش اسپری پایرولیز
- ۸۷ ۴-۳: تهیه سیستم لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد (S) به روش اسپری پایرولیز
- ۸۹ فصل چهارم: مشخصه‌یابی و مطالعه خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریک سیستم لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و لایه نازک S:  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد (S)
- ۹۰ ۱-۴: مقدمه
- ۹۰ ۲-۴: معرفی روشهای مشخصه‌یابی
- ۹۰ ۱-۲-۴: مشخصه‌یابی‌های ساختاری و اپتیکی
- ۹۱ ۲-۲-۴: مشخصه‌یابی خواص الکتریکی
- ۹۴ ۳-۲-۴: مشخصه‌یابی خواص ترموالکتریک
- ۹۴ ۴-۲-۴: مشخصه‌یابی نور-رسانایی
- ۹۵ ۳-۴: خواص ساختاری لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و S:  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۹۵ ۱-۳-۴: مطالعه خواص ساختاری لایه‌های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۹۷ ۲-۳-۴: مطالعه خواص ساختاری لایه‌های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد
- ۹۹ ۴-۴: خواص سطحی (مورفولوژی) لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و S:  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۹۹ ۱-۴-۴: مطالعه خواص سطحی (مورفولوژی) لایه‌های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۰۱ ۲-۴-۴: مطالعه خواص سطحی (مورفولوژی) لایه‌های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد
- ۱۰۲ ۵-۴: خواص اپتیکی لایه‌های نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و S:  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۰۲ ۱-۵-۴: مطالعه خواص اپتیکی لایه‌های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۰۴ ۲-۵-۴: مطالعه خواص اپتیکی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده با گوگرد
- ۱۰۸ ۶-۴: خواص الکتریکی لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و S:  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۰۸ ۱-۶-۴: مطالعه خواص الکتریکی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۱۱ ۲-۶-۴: مطالعه خواص الکتریکی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد
- ۱۱۴ ۷-۴: خواص فوتورسانایی لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و S:  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۱۴ ۱-۷-۴: مطالعه خواص فوتورسانایی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$

- ۱۱۵ ۲-۷-۴: مطالعه خواص فوتورسانایی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد
- ۱۱۶ ۸-۴: خواص ترموالکتریکی لایه نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۱۶ ۱-۸-۴: مطالعه خواص ترموالکتریکی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۱۸ ۲-۸-۴: مطالعه خواص ترموالکتریکی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$  آلاینده شده با گوگرد
- ۱۲۰ فصل پنجم: نتیجه گیری نهایی و پیشنهادات
- ۱۲۱ ۱-۵: جمع بندی از خواص ساختاری لایه های نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۱ ۱-۱-۵: جمع بندی از خواص ساختاری لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۲ ۲-۱-۵: جمع بندی از خواص ساختاری لایه های نازک  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۳ ۲-۵: جمع بندی از خواص اپتیکی و فوتو-رسانایی لایه های نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۳ ۱-۲-۵: جمع بندی از خواص اپتیکی و فوتو-رسانایی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۴ ۲-۲-۵: جمع بندی از خواص اپتیکی و فوتو-رسانایی لایه های نازک  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۵ ۳-۵: جمع بندی و مقایسه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه های نازک دوتایی  $SnO_2-Al_2O_3$  و  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۵ ۱-۳-۵: جمع بندی از خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه های نازک  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۶ ۲-۳-۵: جمع بندی از خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه های نازک  $S$ :  $SnO_2-Al_2O_3$
- ۱۲۶ ۴-۵: پیشنهادات
- ۱۲۷ مراجع

# فصل اول

بررسی مواد، خواص و کاربردهای سیستمهای دوتایی - سه تایی

لایه نازک نیمرسانا

- ۱-۱: مقدمه: اهمیت و کاربرد سیستمهای چندتایی و چندلایه‌ای لایه نازک
- ۲-۱: سیستمهای دوتایی - سه تایی اکسیدهای نیمرسانای شفاف
- ۳-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای مغناطیسی
- ۴-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای اپتیکی
- ۵-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای دی الکتریک - فروالکتریک

## ۱-۱: مقدمه: اهمیت و کاربرد سیستمهای چندتایی لایه نازک

به دلیل نیازهای ضروری جوامع پیشرفته امروزی، مطالعه و تحقیق بر روی مواد جدید می تواند راهی به سوی توسعه سیستمهای جدید و اصلاح شده باز کند که به ساخت قطعات جدید منجر می شود. علاوه بر این، برای افزایش کارایی مواد و ساخت قطعات پیشرفته، نیاز به درک عمیق تری از روابط بین ساختارها و ویژگیهای الکترواپتیکی آنها داریم. تعداد زیادی از این مواد، ویژگیهای اصلاح شده ای نسبت به مواد اولیه شان دارند. استفاده از ترکیبات چند مولفه - ای و چند لایه ای لایه نازک در طی چند دهه اخیر به طور گسترده ای مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. محققان به این نتیجه دست یافته اند که در ترکیبات چند تایی، به دلیل وجود دو یا چند ماده مختلف و در نتیجه ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی متفاوت، ترکیب حاصل احتمالاً تلفیقی از ویژگیهای ترکیبات به کار برده شده را دارا می باشد. این ترکیبات می توانند اکسیدی و یا غیر اکسیدی باشند [۱]. ترکیبات چند مولفه ای، به دلیل دارا بودن ویژگیهای جالب توجه برای کاربرد در میکروالکترونیک، به طور گسترده ای بررسی شده اند. این مواد می توانند در گستره ای از مواد ابررسانا، رسانا، نیمرسانا، عایق و مغناطیسی باشند که در بسیاری از سیستمها همچون ابزارهای فروالکترونیک، پیزوالکتریک، مغناطیسی، و سیستمهای مادون قرمز و میکروموجها استفاده شوند [۲]. با استفاده از ترکیبات چندتایی یا چند مولفه ای، نه فقط ویژگیهای الکتریکی، اپتیکی و شیمیایی آنها، بلکه ویژگیهای فیزیکی دیگری نیز مانند انرژی گاف نواری و تابع کار را می توان با تغییر ترکیبات شیمیایی کنترل کرد [۳]. تحقیقات گسترده ای بر روی سیستمهای ترکیبی دوتایی صورت گرفته است که ناشی از برهم کنش بین دو ترکیب تک مولفه ای است [۴]، و منجر به تولید یک سیستم جدید با ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی متفاوت می گردد و ممکن است بازده کاتالیستی بالایی را در مقایسه با سیستم تک مولفه ای نشان دهد. ویژگیهای این کاتالیستها به ترکیبات شیمیایی و روش تهیه آنها بستگی دارد [۵]. ترکیبات سه تایی نیز، بدلیل وجود سه ترکیب شیمیایی متفاوت و در نتیجه ویژگیهای فیزیکی قابل توجه، محدوده وسیعی از کاربردها را در تکنولوژی دارند. ترکیبات سه تایی، بعنوان

دیویدهای گسیلنده نوری<sup>۱</sup>، سیستمهای اپتیکی غیرخطی<sup>۲</sup> و سلولهای خورشیدی فوتوولتاییک<sup>۳</sup> استفاده می‌شوند. امروزه تلاش برای تهیه و بررسی ترکیبات چهارتایی و بالاتر نیز صورت گرفته است، اما مزیت استفاده از ترکیبات دوتایی این است که کنترل تناسب ترکیب شیمیایی آنها در لایه‌های نشانده شده، نسبت به ترکیبات سه تایی و چندتایی آسانتر است [۶].

افزون بر این، در بعضی از کاربردهای الکترونیکی، امروزه محققان برآنند تا لایه‌های با بهترین کیفیت، بالاترین رسانایی، بیشترین شفافیت اپتیکی و پایدارترین حالت شیمیایی و مکانیکی را تهیه کنند [۷]. به این منظور روش‌های مختلفی برای بهبود خواص اپتیکی، ساختاری و الکتریکی سیستم‌های لایه نازک دوتایی و چند تایی نیمرسانا پیشنهاد و بررسی شده است. از آن جمله می‌توان به تهیه لایه‌های نازک از اکسیدهای فلزی مختلف، افزودن ناخالصی با درصدهای گوناگون به اکسیدهای رسانای شفاف یا TCOها، سیستم‌های ترکیبی اکسیدهای فلزی<sup>۴</sup>، پوشش‌های چندلایه‌ای با لایه نشانی جداگانه شامل سیستم‌های دو و سه چند لایه‌ای که لایه ثانویه معمولاً از جنس فلز، نیمرسانا و نارسانا است، اشاره کرد [۸-۹]. به عنوان مثال تا به حال ابزارهای اپتوالکترونیکی شامل الکترودهای فلزی شفاف طلا، نقره و مس در سیستم‌های سه لایه‌ای دی‌الکتریک/فلز/دی‌الکتریک<sup>۵</sup> (D/M/D) و با ضخامت خیلی کم (در حدود ۱۵nm) مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷]. در یک دیدگاه کلی سیستم‌های چند لایه-ای را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی کرد [۷-۹]:

۱- سیستم‌های دو لایه‌ای<sup>۶</sup> که می‌توانند شامل لایه‌هایی به صورت فلز / فلز، دی‌الکتریک / فلز و دی‌الکتریک / دی‌الکتریک باشند.

۲- سیستم‌های سه لایه‌ای<sup>۷</sup> که می‌توان آنها را به صورت سیستم‌های دی‌الکتریک / فلز / دی‌الکتریک، فلز / فلز / فلز، فلز / دی‌الکتریک / فلز و دی‌الکتریک / دی‌الکتریک / دی-

---

1- Light emitting diodes  
2-Non-linear optical devices  
3-Photovoltaic solar cells  
4-Mixed oxides  
5-Dielectric/Metal/Dielectric  
6-Binary systems  
7-Ternary systems

الکتریک طبقه بندی کرد. در این سیستمها، معمولاً لایه میانی به صورت یک لایه ساندویچی بین دو لایه قرار می گیرد.

۳- سیستمهای دولایه‌ای و سه‌لایه‌ای با تکرار لایه نشانی.

این سیستمها از تکرار لایه‌نشانی سیستم اولیه ساخته می‌شود، مانند سیستم پنج مرحله‌ای Al/Ti و سیستم Al/Ni که در سیستم دولایه‌ای Al/Ti پنج مرحله متوالی و سیستم دو-لایه‌ای Al/Ni با ضخامت هر لایه ۱۰nm؛ بطورپشت سر هم تا ضخامت کلی ۲۱۰nm لایه-نشانی شده است [۱۰].

دستیابی به خواص جدید و انتخابی در سیستمهای چندلایه‌ای از طریق بهینه‌سازی مناسب عوامل موثر در فرایند ساخت لایه‌ها امکان پذیر است. از جمله آنها می‌توان به تاثیر عواملی مانند اثر ضخامت لایه‌های میزبان و میهمان، دمای زیرلایه، دمای بازپخت، جنس زیر لایه، روش لایه‌نشانی، نوع اکسید فلزی و یا فلز بر روی بهبود خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی اشاره کرد. از مزایای دیگر سیستمهای چند لایه‌ای می‌توان به فراوانی مواد اولیه و ارزان بودن آنها اشاره کرد. به همین سبب برخی از محققان معتقدند که در سالهای آتی سیستمهای چند-لایه‌ای جایگزین سیستمهای تک‌لایه‌ای شوند [۸،۹،۱۱]. با این وجود، در حال حاضر گزارشهای کمی از سیستمهای چند لایه‌ای در سطح جهانی در دسترس است، از این لحاظ سیستمهای چندتایی و چندلایه‌ای جزء پژوهش‌های بسیار جدید در علم فیزیک لایه‌های نازک می‌باشد [۷].

#### ۱-۲: سیستمهای دوتایی - سه تایی اکسیدهای رسانای شفاف

از آنجا که اکسیدهای رسانای شفاف مانند نیمرساناها دارای گاف انرژی نسبتاً پهن (بیش از ۳/۲eV) هستند، لذا می‌توان آنها را نوع جدیدی از نیمرساناها با خواص منحصر بفرد دانست [۵۷]. اکسیدهای رسانای شفاف که به اختصار به TCO<sup>۱</sup>ها مشهور هستند، بیش از چند دهه است که شناخته شده‌اند. نسل اول اکسیدهای رسانای شفاف در گروه نیمرساناهای نوع n قرار دارند و تحقیقات جدی بر روی آنها از یک سابقه ۴۰ ساله برخوردار است. کارهای

1-Transparent conducting oxide



گسترده‌ای در زمینه روشهای ساخت و مطالعه خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری و ترکیب شیمیایی این مواد انجام شده است که مهمترین آنها، لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف -  $\text{SnO}_2$  است که تهیه آن در سال ۱۹۳۱ و لایه‌های بر پایه  $\text{SnO}_2$  در سال ۱۹۴۱ گزارش شده است [۱۲]. این لایه‌ها در هواپیماهای جنگ جهانی دوم به کار گرفته شده‌اند. در دهه‌های بعدی اکسیدهای رسانای شفاف بر پایه  $\text{In}_2\text{O}_3$  شامل اکسید ایندیوم قلع ITO، نیمرساناهای شفاف بر پایه  $\text{ZnO}$  با ناخالصی Al و واریستورهای بر پایه  $\text{ZnO}$  گزارش شده است. در دهه‌های اخیر TCOهای پیچیده شامل اکسیدهای دو تایی و سه تایی و محلولهای جامد سه تایی به اکسیدهای رسانای شفاف اضافه شده‌اند [۵۷]. در سال ۱۹۹۰، مواد TCO جدید شامل اکسیدهای فلزی چند تایی مانند ترکیبات  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_6:\text{Y}$ ،  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{Zn}_2\text{SnO}_{12}$ ،  $\text{AgInO}_2:\text{Sn}$  و  $\text{In}_4\text{SnO}_{12}$ ،  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ،  $\text{GaInO}_3$ ،  $\text{ZnSnO}_3$  همچنین، سیستم‌های دوتایی- دوتایی و سه تایی- سه تایی نیز بعنوان مواد جدید توسعه یافته‌اند. مینامی و همکارانش ماده جدید TCO (در سال ۱۹۹۴) سیستم اکسیدی چند مولفه‌ای  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  را ارائه کردند. سیستم دوتایی-دوتایی دیگر  $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$  است که به روش اسپاترینگ تهیه شده است. در توسعه و اصلاح لایه‌های TCO، مینامی و همکارانش (در سال ۱۹۹۵) سیستم ترکیبی سه تایی- سه تایی  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-MgIn}_2\text{O}_4$  را بعنوان یک ماده جدید TCO تهیه نمودند. علاوه بر این، لایه‌های TCO جدید سه تایی- سه تایی از مواد رسانای شفافی همچون  $\text{ZnSnO}_3\text{-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ،  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ،  $\text{GaInO}_3\text{-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ،  $\text{ZnSnO}_3\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  و  $\text{GaInO}_3\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  تهیه شده‌اند [۱۳]. آنها به دلیل خواص و ویژگیهای استثنایی، توأم با شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی و رسانایی الکتریکی خوب (نزدیک به رساناها)، به عنوان الکترودهای شفاف<sup>۱</sup> در قطعات اپتوالکترونیک<sup>۲</sup> و قطعات حالت جامد<sup>۳</sup> از قبیل قطعات نمایشی بلور مایع (LCD)، سلولهای الکتروکرومیک (ELC)، دیودهای گسیل نوری (LED)، صفحات نمایشی پلاسما (PDP)، سلولهای خورشیدی، قطعات نمایشی الکتروکرومیک (ECD)، قطعات نمایشی تروکرومیک (TCD) و قطعات

1-Transparent electrode

2-Optoelectronic device

3-Solid state device

پیزوالکتریک و همچنین، به سبب بازتاب بالا در ناحیه حرارتی طیف الکترومغناطیسی، به عنوان آینه‌های حرارتی و به دلیل تغییر رسانش الکتریکی در اثر جذب سطحی گازهای شیمیایی (از جمله گازهای سمی و الکل‌ها) به عنوان حسگر گازهای شیمیایی، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۲، ۱۴، ۱۵]. نسل دوم رساناهای شفاف، نوع-p (p-TCO) می‌باشند، و تا سالهای اخیر کارهای زیادی در زمینه تهیه آنها انجام نگرفته بود. برای اولین بار در سال ۱۹۹۳ توسط ساتو<sup>۱</sup> در انجمن تکنولوژی کانازاوا<sup>۱</sup> ژاپن نیمرسانای شفاف نوع p از اکسید نیکل با شفافیت ۴۰٪ در گستره مرئی گزارش شد. در سالهای بعد، با توسعه تحقیقات و کارهای آزمایشگاهی گسترده در این زمینه مطالعه بر روی مواد دیگر نیز آغاز شد [۱۲]. در واقع با کشف p-TCO حوزه جدیدی در تکنولوژی قطعات اپتوالکترونیک به نام «الکترونیک شفاف یا نامرئی» که حاصل اتصال p-n می‌باشد، ایجاد گردید. به طور کلی نیمرساناهای شفاف نوع p به چهار گروه عمده تقسیم شده‌اند [۵۷]:

الف) نیمرساناهای شفاف نوع p با ساختار دلافوسیت<sup>۲</sup>

ب) نیمرساناهای شفاف نوع p با ساختار غیر دلافوسیت<sup>۳</sup>

ج) نیمرساناهای شفاف غیر اکسیدی نوع p

د) نیمرساناهای شفاف اکسیدی نوع p تبدیل یافته<sup>۴</sup>

به طور کلی خصوصیات اساسی لایه‌های رسانای شفاف که در کاربردهای مختلف حایز اهمیت‌اند شامل ساختار، نحوه شکل‌گیری هدایت الکتریکی و شفافیت اپتیکی آنهاست، و می‌توان این خصوصیات را با انتخاب یک ناخالصی مناسب و نیز با استفاده از روشهای رشد متفاوت بهینه کرد. در این قسمت به اختصار به توصیف برخی از خواص لایه‌های نازک رسانای شفاف می‌پردازیم.

1-Sato

2-Delafossite

3-Non-delafossite

4-Converted p-type TCO's

## خواص اپتیکی

اکسیدهای نیمرسانای شفاف از نظر اپتیکی در ناحیه نور مرئی شفافیت بالایی دارند و نور مرئی را از خود عبور می‌دهند. این شفافیت اپتیکی بستگی زیادی به ساختار این لایه‌ها (که از بی شکل<sup>۱</sup> تا بس بلوری<sup>۲</sup> متفاوت است) دارد. به طوری که لایه‌های بی شکل به خاطر پراکندگی بیشتر شفافیت اپتیکی پایین‌تری دارند. در رابطه با مباحث نظری و تجربی اکسیدهای رسانای شفاف، در هر دو مورد نظریه‌های کوانتومی و کلاسیک قابل طرح هستند.

یکی از مشخصه‌های اپتیکی TCOها، محدوده عبور اپتیکی آنها بین طول موجهای  $0.4 \mu m$  و  $1.5 \mu m$  است. در طول موجهای کوتاهتر از  $0.4 \mu m$  (فرابنفش و به سمت طول موجهای کوتاهتر) جذب به علت یک گاف اپتیکی اتفاق می‌افتد. در واقع در این ناحیه پدیده تولید حامل اپتیکی بر اثر جذب نور رخ می‌دهد که با انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش همراه است. بنابراین نور نمی‌تواند عبور کند. در ناحیه حرارتی طیف الکترومغناطیسی (فروسرخ و به سمت طول موجهای بلندتر) بازتاب رخ می‌دهد، زیرا در این ناحیه، گاز الکترون آزاد در لایه نیمرسانا با برانگیختگی اپتیکی در بسامد پلاسما به طور جمعی نوسان می‌کند و نور اجازه عبور ندارد، این نتیجه‌ای از پدیده کلاسیکی است. طول موجهایی که عبور اپتیکی در آنها اتفاق می‌افتد به وسیله تعدادی از مشخصه‌های اصلی، بویژه با چگالی الکترونها بیان می‌شوند [۱۵]. در فرکانسهای بالا TCOها مانند یک دی الکتریک واقعی عمل می‌کنند، و لذا به عنوان لایه‌های محافظ امواج رادار در سطوح بدنه هواپیماهای نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶].

## خواص الکتریکی

یکی از خواص بسیار مهم TCOها، رسانایی الکتریکی بالای آنها (نزدیک به رساناها) است که منشأ کاربردهای بسیار زیادی شده است. رسانش الکتریکی نیمرساناهای شفاف بستگی زیادی به نوع ناخالصی و ساختار لایه دارد، به طوری که لایه‌های با نظم بلوری بیشتر و ساختار بس

1-Amorphous

2-Poly-crystalline

بلوری، از رسانش الکتریکی و تحرک پذیری بالایی برخوردارند. همچنین هدایت الکتریکی به روش تهیه لایه‌ها نیز بستگی دارد. مقاومت ویژه رساناهای خوب تا  $\rho = 10^{-6} \Omega cm$  گزارش شده است. علاوه بر این می‌توان با انجام فرآیند ناخالص سازی با استفاده از ناخالصی‌های پذیرنده نیمرساناهای الکتریکی نوع p را نیز تهیه کرد. بدین ترتیب تهیه دیودها و ترانزیستورهای کاملاً شفاف امکان پذیر شده است [۱۶].

### خواص ساختاری

ساختار بلوری این لایه‌ها بستگی زیادی به نوع روش لایه نشانی، عملیات حرارتی و فرایندهای ساخت دارد. معمولاً در روشهای لایه نشانی شیمیایی مانند بخار شیمیایی (CVD)، لایه نشانی چرخشی (اسپینی) و اسپری پیرولیز لایه‌ها ساختار بلوری بهتری دارند. در صورتی که روشهای فیزیکی مانند تبخیر حرارتی در خلاء و کندوپاش (اسپاترینگ) معمولاً لایه‌های تهیه شده بی شکل (آمورف) هستند و معمولاً برای بهتر شدن ساختمان بلوری در روشهای فیزیکی، عملیات لایه نشانی در دماهای بالا انجام می‌شود [۱۴]. افزون بر این فقط گروه خاصی از اکسیدهای رسانای شفاف دارای خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری مطلوب هستند که آنها را بر اساس ساختارشان به چهار گروه مهم، خانواده کاتیونهای تتراهدرال، خانواده کاتیونهای اکتاهدرال، ساختار قفسی شکل، و خانواده کاتیونهای خطی دسته‌بندی می‌کنند [۱۴]. در جدول (۱-۱) TCOها بر حسب ساختارشان دسته‌بندی شده‌اند.

جدول ۱-۱ : خانواده های اکسیدهای رسانای شفاف [۱۴]

Structural feature	Carrier type	Examples
Tetrahedrally-coordinated cations	<i>n</i> -type	ZnO
Octahedrally-coordinated cations	<i>n</i> -type	CdO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , etc.
Linearly-coordinated cations	<i>p</i> -type	CuAlO <sub>2</sub> , SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , etc.
Cage framework	<i>n</i> -type	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

در جدولهای (۱-۲) تا (۱-۴) به ترتیب بهترین لایه‌های رسانای شفاف بر حسب خاصیت مورد نظر معرفی شده‌اند [۵۷].

جدول (۲-۱) مقایسه برخی از انواع و مرتبه برتری تعدادی از رساناهای شفاف بر پایه اکسید روی [۵۷]

ماده نیمرسانا	مقاومت سطحی $RS (\Omega/)$	ضریب جذب در ناحیه مرئی $(\alpha)$	مرتبه شایستگی $\Omega^{-1}$ ، $(\sigma/\alpha)$
<i>ZnO:F</i>	۵	۰٫۰۳	۷
<i>ZnO:Al</i>	۳٫۸	۰٫۰۵	۵
<i>ZnO:Ga</i>	۳	۰٫۱۲	۳
<i>ZnO:B</i>	۸	۰٫۰۶	۲
<i>ZnO:In</i>	۲۰	۰٫۰۲	۰٫۲

جدول (۳-۱): مقایسه تابع کار و چگالی الکترونی ویژه تعدادی از رساناهای شفاف [۵۷]

ماده نیمرسانا	تابع کار $eV, \Phi$	تراکم الکترونی $(cm^{-3})$
<i>ZnO:F</i>	۴٫۲	$2 \times 10^{20}$
<i>ZnO</i>	۴٫۵	$7 \times 10^{19}$
<i>In<sub>v</sub>O<sub>v</sub>:Sn</i>	۴٫۸	$10^{21}$
<i>SnO<sub>v</sub>:F</i>	۴٫۹	$4 \times 10^{20}$
<i>ZnSnO<sub>v</sub></i>	۵٫۳	$6 \times 10^{20}$

جدول (۴-۱) مقایسه کمترین مقاومت ویژه و طول موج پلاسما رساناهای شفاف [۵۷]

ماده رسانا	مقاومت ویژه $(\Omega \mu m)$	طول موج پلاسما $(\lambda_p), \mu m$
<i>Ag</i>	۱٫۶	۰٫۴
<i>TiN</i>	۲۰	۰٫۷
<i>In<sub>v</sub>O<sub>v</sub>:Sn</i>	۱۰۰	$1.0 <$
<i>Cd<sub>v</sub>SnO<sub>v</sub></i>	۱۳۰	$1.3 <$
<i>ZnO:Al</i>	۱۵۰	$1.3 <$
<i>SnO<sub>v</sub>:F</i>	۲۰۰	$1.6 <$
<i>ZnO:F</i>	۴۰۰	$2.0 <$

### ۳-۱: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای مغناطیسی

نیمرساناهای مغناطیسی موادی هستند که ویژگی‌های نیمرسانایی و فرومغناطیسی را با هم دارا می‌باشند. این مواد با تزریق یونها یا اتمهای مغناطیسی در محلول جامد در ماده نیمرسانای میزبان تهیه می‌شوند و محصول نهایی بسته به چگالی یونهای مغناطیسی، فرایند سنتز و شرایط آزمایشگاهی، رفتار مغناطیسی متفاوتی را نشان می‌دهند [۱۷]. اولین گروه از این نوع نیمرساناها بر پایه مواد نیمرسانای مشهور گالیم آرسناید (GaAs) و گالیم نیتراید (GaN) هستند. در نیمرساناهای مغناطیسی، با افزودن مقدار جزئی از اتمهای مغناطیسی به شبکه

میزبان یک نیمرسانا، گشتاورهای مغناطیسی موضعی ایجاد می شود که از طریق برهم کنش تبادلی، بایکدیگر برهم کنش می کنند. به این ترتیب یک نظم مغناطیسی در نیمرسانای میزبان شکل می گیرد، و تحت تاثیر میدان مغناطیسی خارجی این نظم توسعه یافته و بنابراین خاصیت فرومغناطیس در نیمرسانا ایجاد می شود. [۵۷].

شاید جالبترین و مهمترین دستاورد در علم مغناطیس در قرن ۲۱ این است که نیمرساناهای غیرمغناطیسی و عایقهایی مثل اکسید روی (ZnO) یا اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) در دمای اتاق و بالاتر از آن فقط با چند درصد از کاتیونهای فلزاتی همچون آهن (Fe)، کبالت (Co)، منگنز (Mn)، کروم (Cr)، وانادیوم (V) یا نیکل (Ni) فرومغناطیسی شوند.

گزارشهای فرومغناطیسی در لایه های نازک  $\text{TiO}_2$  با عناصر ناخالصی Co, Fe, Cr, V یا  $\text{Ni}$  [۱۸-۲۱],  $\text{SnO}_2$  با ناخالصی Mn, Cr, Fe و یا Co [۲۲-۲۴] و ZnO با ناخالصی های V, Mn, Cr, Fe, Ni, Co و Cu [۲۵-۲۸] ارائه شده است. در نانوذرات برخی از این سیستمها نیز خاصیت فرومغناطیسی مشاهده شده، اما این مواد دارای نظم بلوری بالا و خاصیت فرومغناطیسی خوبی نیستند. این مسئله نیز جالب توجه است که ادعا می شود لایه های غیرآلاییده ی برخی از این اکسیدها، فرومغناطیسی اند یا اینکه می توانند با کاتیونهای غیرمغناطیسی، آلاییده شده و مغناطیسی شوند مثل  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  و ZnO آلاییده شده با Sc [۲۹].

گونه ای از مواد نیمرسانای آلاییده شده، نیمرساناهای مغناطیسی رقیق<sup>۱</sup> (DMS) نام دارد که در اواخر سال ۱۹۶۰ مورد بررسی قرار گرفت [۳۰] و حوزه جدید جالبی در فیزیک ماده چگال ایجاد کرده است که دارای دو ویژگی ماهیت نیمرسانا و رفتار فرومغناطیسی می باشد [۳۱]. علت توجه به اکسیدهای مغناطیسی رقیق این است که یک نیمرسانای فرومغناطیسی مناسب را می توان در دمای اتاق تهیه کرد. اکسیدهای مغناطیسی رقیق در حال حاضر در دماهای بالا نیز، فرومغناطیس می شوند، اما این موضوع واضح نیست که آنها بعنوان نیمرساناهای فرومغناطیسی اند [۲۹].

1-Dilute magnetic semiconductor

نیمرساناهای مغناطیسی رقیق که در آن یونهای فلزی انتقالی، جانشینی برای کاتیونهای ماده نیمرسانای میزبان فرض شده است، سیستم ایده‌الی برای اسپین ترونیک<sup>۱</sup> می‌باشند [۳۲]. از آنجا که نیمرساناهای فرومغناطیسی با دمای کوری بالا ( $T_c$ ) به شدت برای سیستمهای اسپین ترونیک مورد تقاضا هستند، نیمرساناهای مغناطیسی رقیق (DMS) و نیمرساناهای باگاف نواری پهن، کاندیدهای امیدوارکننده‌ای هستند [۳۳]. اکسیدهای نیمرسانا که موادی با گاف نواری پهن‌اند و در ناحیه مرئی شفاف‌اند، اگر به میزان معینی با حامل‌های نوع n-آلییده شوند، برای بهبود و اصلاح دستگاههای اپتو اسپین ترونیک مثل حافظه‌های اتفافی مغناطیسی، عایقهای اپتیکی، کامپیوترهای کوانتومی و ... مناسب می‌باشند [۱۷]. اسپین ترونیک تکنولوژی‌ای است که اطلاعات خواندن و نوشتن را به وسیله هر دو حالت اسپین و بارالکترون تغییر می‌دهد [۳۴]. در حقیقت مزیت DMS برای دستگاههای اسپین ترونیک، افزایش توانایی کامپیوتر، ظرفیت انتگرالی بالا، سرعت پردازش بالاتر داده‌ها، نیاز کمتر به انرژی الکتریکی و نیز قابلیت ساخت آنها با روشهای مرسوم در صنعت است. اثر مغناطوآپتیکی<sup>۲</sup> در DMS ها به طور مستقیم با برهم‌کنش بین الکترونهای d و یونهای فلزی انتقالی و الکترونهای اربیتالهای s و p نیمرساناهای میزبان ارتباط دارد.

برای یک DMS دمای کوری ( $T_c$ ) بالاتر از دمای اتاق مطلوب است، چرا که دماهای کوری پایین، موجب کاهش کاربرد این مواد می‌شود [۳۵]. در DMS ها، فلزات انتقالی آلییده نیمرساناهای II-VI و III-V به طور گسترده‌ای بررسی شده‌اند. یکی از موادی که بیشترین توجه را به خود جلب کرده، فاز "ورتسایت" با گاف نواری پهن اکسید روی (ZnO) است که یک نیمرسانا در گروه II-IV است و بعنوان ماده‌ای الکتروآپتیکی و پیزوالکتریک<sup>۳</sup> با گاف نواری مستقیم (eV ۳/۳) و انرژی بستگی بزرگ مربوط به برخی از یونهای روی است که می‌تواند با یونهای منگنز جایگزیده شود. در شبکه نیمرسانای ZnO در میان ناخالصی‌های فلزات انتقالی (TM)، ناخالصی منگنز (Mn) به دلیل اینکه بالاترین ممان مغناطیسی ممکن را دارد و نیز ماده‌ای که دارای نوار d نیمه پر است و در نتیجه حالت پر شده پلاریزه‌ی پایدار را ایجاد می‌-

1-Spintronics  
2-Magnto-optic  
3-Piezoelectric

کند، بیشتر مورد توجه است [۳۶]. عناصر III-VI نیز می‌توانند محلول جامد با فلزات انتقالی را تشکیل دهند. ترکیبات دیگری نیز چون GaMnAs، InMnAs [۳۷]، CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> [۳۹]- [۳۸]، Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [۴۰] و Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te [۴۱] و همچنین Al(Cr)N، Ga(Cr)N و آلیاژهای آنها گزینه‌های مناسبی برای DMS ها می‌باشند. در جدول (۱-۵) تعدادی از نیمرساناهای شفاف مغناطیسی آورده شده است.

جدول (۱-۵): تعدادی از نیمرساناهای شفاف مغناطیسی [۲۹]

Material	$E_g$ (eV)	Doping	Moment ( $\mu_B$ )	$T_c$ (K)
TiO <sub>2</sub>	3.2	V - 5%	4.2	>400
		Co - 1-2%	0.3	>300
		Co - 7%	1.4	>650
		Fe - 2%	2.4	300
SnO <sub>2</sub>	3.5	Fe - 5%	1.8	610
		Co - 5%	7.5	650
ZnO	3.3	V - 15%	0.5	>350
		Mn - 2.2%	0.16	>300
		Fe - 5%	0.75	550
		Cu - 1%		
		Co - 10%	2.0	280-300
Cu <sub>2</sub> O	2.0	Ni - 0.9%	0.06	>300
		Co - 5%	0.2	>300
		Al - 0.5%		
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	Mn - 0.3%	0.6	>300
		Fe - 5%	1.4	>600
(In <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	Cr - 2%	1.5	900
		Mn - 5%	0.8	>400
CeO <sub>2</sub>	3.4	Co - 3%	6.0	~800
(LaSr)TiO <sub>3</sub>		Co - 2%	3.0	>400

#### ۱-۴: سیستمهای ترکیبی لایه نازک نیمرسانای اپتیکی

اطلاع دقیق از ثابتهای اپتیکی، جذب، عبور و بازتاب نور در گستره وسیعی از طول موجها، برای موادی که در سیستمهای اپتیکی چون فیلترهای تداخلی<sup>۱</sup>، فیبرهای اپتیکی<sup>۲</sup> و روکشهای بازتابی<sup>۳</sup> کاربرد دارند، مورد نیاز است. ویژگیهای اپتیکی همه مواد با ساختار اتمی، ساختار نوار الکترونیکی و ویژگیهای الکتریکی آنها ارتباط دارد [۴۲].

1-Interference filters  
2-Optical fibres  
3-Reflective coating



به دلیل ویژگیهای اپتیکی و الکتریکی ویژه، شیشه‌ها یا نیمرساناهای کلکوجناید<sup>۱</sup> جایگاه مهمی را برای کاربرد در مواد غیر بلوری دارند. این نوع نیمرساناها به دلیل شفافیت در ناحیه مرئی، ویژگیهای شیمیایی، مکانیکی و گرمایی نسبتاً خوب، مواد اپتیکی امید بخشی هستند [۴۳]، و بر پایه عناصر کلکوجناید S (گوگرد)، Se (سلنیوم) و Te (تلوریم) می‌باشند. از این گذشته، شیشه‌های کلکوجناید با افزودن عناصر دیگری چون Ge (ژرمانیوم)، As (آرسنیک)، Sb (آنتیموان)، Ga (گالیم) و... ساخته می‌شوند. این شیشه‌ها موادی با انرژی فونونی پایین می‌باشند و معمولاً از ناحیه مرئی تا مادون قرمز شفاف هستند. و در فیبرهای اپتیکی، خشک نگاری<sup>۲</sup>، سیستم‌های فوتوولتائیک<sup>۳</sup> و دستگاههای جدید حافظه کاربرد دارند. شیشه‌های کلکوجناید را می‌توان با عناصر خاکی کمیاب، مثل Er, Nd, Pr آلائیده نمود، که این موجب افزایش کاربرد آنها در دستگاههای اپتیکی می‌گردد. این شیشه‌های آلائیده، از لحاظ اپتیکی غیرخطی هستند و بنابراین برای سوئیچ زنی تمام اپتیکی<sup>۴</sup> (AOS) به کار برده می‌شوند [۴۴].

### ترکیبات نیمرسانای کلکوجناید

ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI به طور پیوسته‌ای در طی ۶۰ سال گذشته پیشرفت کرده است. بررسی‌های اساسی بلورهای حجمی II-VI تا دهه‌های ۵۰ و ۶۰ ادامه یافت [۴۵]. بررسی نیمرساناهای کلکوجناید گروه II-VI از قبیل CdTe, CuInSe, CdSe در سال ۱۹۸۰ آغاز شد [۴۶]. در اوایل دهه ۱۹۹۰، تمرکز تکنولوژی II-VI بر روی ترکیب نقره کادمیم تلوراید (MCT) برای آشکارسازی مادون قرمز (IR)، با رشد بلور کادمیم تلوراید (CdTe) و CdZnTe همراه بوده است. از دهه ۹۰ تاکنون بیشترین کاربردهای این بلورهای اپتیکی برای قطعات اپتوالکترونیک، اپتیک غیرخطی، آشکارسازهای اشعه X و گاما، حسگرها و منابع تراهرتز<sup>۵</sup> است [۴۵].

1-Chalcogenide

2-Xerography

3-Photovoltaic

4-All-optical switching

5-Terahertz source

اگر در این مواد نیمرسانا، تغییر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکترونیکی، بطور پیوسته و قابل کنترل باشد، می توانند در ساخت قطعات با ویژگی های از پیش تعیین شده، به کار گرفته شود. به طور کلی مواد نیمرسانای اپتیکی در گروه II-VI سه مشخصه اصلی دارند:

- (۱) گاف نواری مستقیم، مقدار مناسب برای آشکارسازی یا منابع نوری.
- (۲) گافهای نواری از نیمه فلزی تا گاف نواری پهن ۴ الکترون ولت.
- (۳) ارتباط بین پارامترهای شبکه و گاف نواری توسط ترکیبات نیمرسانای سه تایی و چهار تایی.

یکی از ترکیبات نیمرسانای II-VI، تلوراید روی (ZnTe) است که گاف نواری مستقیم آن در تطابق با طول موج نور سبز در دمای اتاق است. بنابراین ZnTe یکی از مواد امید بخش برای دستگاههای گسیل کننده نور سبز خالص می باشد. مسأله اصلی برای این دستگاههای نیمرسانا با گاف پهن، ترازهای ناخالصی و تهیه اتصالات اهمی مناسب است.

اغلب نیمرساناهای گروه II-VI با گاف نواری پهن مثل ZnTe به راحتی با ناخالصی نوع  $n$ -آلاییده می شوند، اما به طور موثری نمی توانند با ناخالصی نوع  $p$ -آلاییده شوند. ZnTe تنها نیمرسانای II-VI است که رسانش نوع  $p$  را نشان می دهد [۴۷]. ساختارهای نامتجانس بر پایه ترکیبات II-VI مواد مناسبی برای کاربرد در سیستمهای لایه نازک فوتوولتائیک خورشیدی (PV) هستند. زیرا ضریب جذب بالایی دارند. ترکیبات بر پایه گروه ۶ می توانند آلیاژهای سه تایی و چهار تایی با گاف نواری مستقیم و ضرایب جذب اپتیکی بالا تشکیل دهند که می توانند برای ساخت دستگاههای PV با پیوند همگن به کار بروند [۴۸]. کادمیم - سلنیوم (CdSe) نیز نیمرسانای گروه II-VI است که گاف نواری مناسب (۱٫۷ eV)، ضریب جذب و خاصیت فوتورسانایی بالایی دارد. CdSe ماده نوع  $n$  است که می تواند در برخی از دستگاههای اپتوالکترونیک مثل سلولهای PEC<sup>۱</sup>، سلولهای خورشیدی هیبریدی و دیودهای گسیل نوری<sup>۲</sup> و ... به کار برده شوند [۴۹].

1-Photoelectrochemical

2-Light emitting diode

ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI مانند GeTe، GeSe، کلوکجناید های قلع مانند SnS، [50] SnSe، ترکیبات سولفور مانند CdS، PbS، (Cd-Pb) آلیاژ شده با [51] La/Na/Sm/Pr، ترکیبات شامل بیسموت مانند Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>، Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>، ترکیبات سلنیوم مانند [52] MoSe<sub>2</sub>، [53] Ge<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2(1-x)</sub>Sb<sub>x</sub> (با درصد  $x=0.16-0.24$ )، Zn<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>، [43] Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>، ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>، [47] ZnS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>، و ترکیب نیمرسانای A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>X<sup>VI</sup> (X=S, Te, Se, B=Al, Ga, A=Cu, Ag) [42] از مهمترین نیمرساناهای اپتیکی هستند. ترکیبات کلوکجناید به تابش الکترومغناطیسی حساس هستند و اثرهای فوتورسانایی و فوتوالقایی متفاوتی را نشان می‌دهند، مدل‌های نظری مختلفی برای توضیح این پدیده‌ها وجود دارد، که می‌توان از این ترکیبات برای دستگاههای پراش نور، موجرها و فیبرهای نوری استفاده نمود [44].

### پدیده فوتوالقایی<sup>۱</sup>

حداقل هفت نوع پدیده فوتوالقایی در کلوکجناید های آمورف مشاهده شده است. این پدیده‌ها شامل نور- تبلور<sup>۲</sup>، نور- پلیمریزاسیون<sup>۳</sup>، نور- تجزیه‌ای<sup>۴</sup>، نور- انقباضی<sup>۵</sup> یا نور- انبساطی<sup>۶</sup>، نور- تبخیری<sup>۷</sup> و نور-حلالیت<sup>۸</sup> و لایه نشانی نوری است که موجب تغییرالقای نوری، در ساختار اتمی مواد نمی‌شود. این تغییرات همراه با تغییرات ثابتهای اپتیکی مثل تغییر در گاف نواری الکترونی، ضریب شکست و ضریب جذب اپتیکی است. تغییرات نوری القا شده در ترکیبات نیمرساناهای کلوکجناید به دلیل ساختار انعطاف‌پذیری که دارند و نیز به دلیل دارا بودن یک زوج حالت p در نوار رسانش، مطلوبند. همچنین بازپخت نیمرساناهای کلوکجناید می‌تواند بر روی تغییرات فوتوالقایی تأثیر بگذارد. چرا که در لایه‌های نشانده شده اثرها به صورت برگشت-ناپذیر و در لایه‌های باز پخت شده، اثرهای برگشت‌پذیر رخ می‌دهد. این تغییرات در ساختار

1-Photo induced phenomona

2-Photocrystallization

3-Photopolymerization

4-Photodecomposition

5-Photocontraction

6-Photo expansion

7-Photo vaporization

8-Photo dissolution

اتمی موضعی، نیز مشاهده شده است [۴۴]. در جدول (۶-۱) مشخصات برخی از ترکیبات کلکوجنایدی که می توانند برای ساخت سیستمهای اپتیکی مانند فیبرهای نوری، موجبرها و... به کار برده شوند، آورده شده است. جدول (۷-۱) نیز ویژگیهای اپتیکی لایه های کلکوجناید کادمیم و روی را نشان می دهد [۵۴].

جدول (۶-۱) : مشخصات برخی از ترکیبات کلکوجناید [۵۴]

Starting material	Deposition method* (evaporation temperature)	Film composition	Film structure, packing density (p), and substrate temperature (T <sub>s</sub> )	Transmittance range (μm) α<10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>	Refractive index (n), wavelength (μm), and substrate temperature (T <sub>s</sub> )	Chemical and mechanical film properties
ZnS	B (1100°C)	ZnS	Crystalline P≥0.94 (T <sub>s</sub> = 35°C)	0.4 – 14	2.3 - 2.4 (0.55μm) (T <sub>s</sub> = 35°C)	Soft, medium compressive stress
CdS	B (800°C)	CdS	Crystalline	0.55 – 7	2.5 (0.6μm)	Soft
ZnSe	B (950°C)	ZnSe	Crystalline	0.55 – 15	2.57(0.6μm) (T <sub>s</sub> = 30°C)	Soft
ZnTe	B (1000°C)	ZnTe	Crystalline	-	2.8(0.55μm)	Soft
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	B (370°C)	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	0.5 – 10	3.0(0.55μm)	Soft
Ge <sub>30</sub> As <sub>17</sub> - Te <sub>30</sub> Se <sub>23</sub>	E	Ge <sub>30</sub> As <sub>17</sub> - Te <sub>30</sub> Se <sub>23</sub>	Amorphous	-	3.1(10.6μm)	Toxic
InSb	B <sup>b</sup>	InSb	-	7 – 16	4.3	Toxic
InAs	B <sup>b</sup>	InAs	-	3.8 – 7	4.5	Toxic
PbTe	B (850°C)	PbTe	-	3.5 – 20	5.6(5.0μm)	Soft, toxic
Si	B or E (1500°C)	Si	Amorphous up to T <sub>s</sub> = 300°C	1 – 9	3.4(3.0μm)	Hard
Ge	B or E (1600°C)	Ge	Amorphous up to T <sub>s</sub> = 300°C	2 – 23	4.4(2.0μm) (T <sub>s</sub> = 30°C)	Fairly hard

جدول (۷-۱) : ویژگیهای اپتیکی لایه های کلکوجناید کادمیم و روی [۵۴]

Starting material	Sputtering method	Film composition	Film structure	Useful transmittance range (nm)	Refractive index (visible range)	Ref
ZnS	reactive HF sputtering Ar/H <sub>2</sub> S	ZnS	polycrystalline (cubic and hexagonal)	400-14000	2.3	[205]
CdS	-''-	CdS	polycrystalline	600-11000	2.5	[204]
CdTe	reactive HF sputtering	CdTe	-''-	900-11000	2.70	[204]
ZnSe	-''-	ZnSe	-''-	500-20000	2.6	[204]