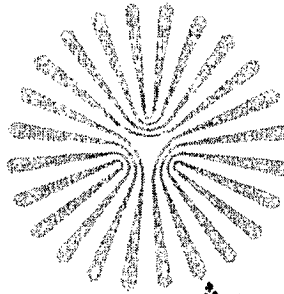


عظیم ظلوٹا جن و خرد
حزین برٹر اللیٹہ برنگر



دانشگاه شاهرود

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

عنوان پایان نامه

سنتز، لایه نشانی و بررسی خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری لایه های اکسید رسانای شفاف ZnO:Al به روش اسپری پایرولیز

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته فیزیک حالت جامد

مؤلف

مریم شه پوری فریمانی

اساتید راهنما

دکتر ناصر شاه طهماسبی

دکتر محمد رضا بنام

استاد مشاور

محمد مهدی باقری محقق

شهریور ۱۳۸۶

۷۵۸۶۱

دفتر اطلاع رسانی و ارتباطات
شهریور ۱۳۸۶

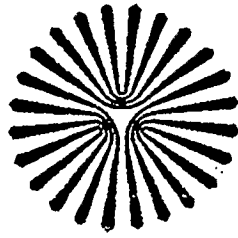
۱۳۸۷ / ۲ / ۱۴

۱۳۸۶ / ۷ / ۸

تاریخ:

شماره: ۱۹۵۶ / ۸۱۹

نویسنده:



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

جمهوری اسلامی ایران

وزارت علوم و تحقیقات و فناوری

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: *عسولای شماری و بررسی خواص الکتریکی، ایستایی و ساختاری پلیمرهای آکریل استایرن* که توسط *سرپرست پوریا خرمکانی* تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۶ / ۶ / ۲۰ نمره ۱۹ درجه ارزشیابی: کال
اعضای هیئت داوران: کریم زاده

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	کریم زاده	دانشیار	
استاد راهنمای همکار	کریم زاده	دانشیار	
استاد مشاور	کریم زاده	دانشیار	
استاد ممتحن	کریم زاده	دانشیار	
نماینده گروه امور آموزشی	کریم زاده	دانشیار	

رونوشت:

- ۱- امتحانات
- ۲- تصویبات تکمیلی
- ۳- پرونده دانشجو
- ۴- دانشجو

فرم ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

ملاحظات	نمره کسب شده	حداکثر نمره	معیارهای ارزشیابی	
	۲,۵	۳	انسجام در تنظیم و تدوین مطالب، حسن نگارش و رعایت دستورالعمل کیفیت تصاویر، اشکال و منحنی های استفاده شده.	کیفیت نگارش
	۲	۲	مقدمه، بررسی تاریخچه موضوع و بیان سابقه پژوهش در موضوع	کیفیت علمی
	۱	۱	ابتکار و نوآوری	
	۳	۳	پردازش علمی داده ها و یافته ها	
	۱	۱	استفاده از منابع و مآخذ به لحاظ کمی و کیفی (به روز بودن)	
	۳	۳	بحث و نتیجه گیری یافته ها	
	۱	۱	نتیجه گیری کلی	
	۰,۵	۰,۵	کیفیت نظرات و پیشنهادات برای ادامه تحقیق	
	۳	۳	تسلط به موضوع و توانایی در پاسخگویی به سئوالات در جلسه دفاع نحوه ارائه (رعایت زمان - تفهیم موضوع، تکنیک ارائه)	کیفیت ارائه
	۰,۵	۰,۵	مقاله مستخرج از پایان نامه که بر اساس دستورالعمل تهیه و به تأیید استاد راهنما رسیده و به همراه پایان نامه تحویل گردیده است.	مقاله
	۱	۱	پذیرش و ارائه مقاله در کنفرانس ها و مجلات معتبر	
	۱	۱	اتمام به موقع دوره و تحویل گزارشات بر اساس نظر استاد راهنما	تمام به موقع
	۱۹,۵	۲۰	نمره پایان نامه	

اعضاء هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	نام دانشگاه	امضاء
استاد راهنما (۱)	دکتر سید علی حسینی	دانشیار	زاهدی	
استاد راهنما (۲)	دکتر محمد رضا بنام	استاد	میرزا	
استاد مشاور	مهندس باقر حسینی	مهندس	عدم پیروان	
استاد داور	دکتر اله حسینی	دانشیار	عزادویی	

برگزار گردید و نمره نامبرده ۱۹,۵ است و درجه ارزشیابی عالی می باشد.

اعضاء و تاریخ نماینده گروه

۱۳۹۵/۶/۲۹

همه اعضای هیئت داوران در ارزشیابی یکسان است. محاسبه میانگین و افعال یک نمره مربوط به بخش اتمام به موقع با توجه به شروع و پایان تحصیل توسط نماینده تحمیلات تکمیلی گزوه انجام می گیرد.

تقدیم به

ستاره هشتم آسمان نور

علی بن موسی الرضا (ع)

که وجودش دلیل این تلاش و موهبت های آسمانی او سرمایه زندگی مان است .

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که پیوسته در سایه دعای خیرشان از عنایات و الطاف خداوندی بهره جستم و

سپاس و تقدیر از ایشان در قالب کلام نمی گنجد.

تشکر و قدردانی:

همه وجودم تقدیم به آن بزرگ مرتبه ای که مقتدر تنها و لایق است آن عزیزی که اگر آهنگ متوازن کمکش نبود زندگی نه معنی و نه مفهومی داشت. ای خدای هر بودن، امیدم تو هستی و شاکرم بر این که توفیق این راه را برایم عرضه کردی که بندگی فقط تو را سزد و اقرار با همه وجودم دارم که آنچه که داده ای بیش از شایستگی من است اگر چه این درخور بخشندگی توست.

اکنون که به یاری خداوند متعال و لطف و عنایت حضرت دوست، این پژوهش به پایان رسیده، بر خود می دانم که با نهایت تواضع و با کمال افتخار و سربلندی از زحمات بیدریغ اساتید گرانقدر آقایان دکتر ناصر شاه طهماسبی، دکتر محمد رضا بنام و محمد مهدی باقری محقق تشکر و قدر دانی کنم.

همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر احمد کمپانی بخاطر تقبل زحمت مطالعه پایان نامه و دکتر جمیل آریایی نماینده گروه فیزیک بخاطر حضور در جلسه دفاع کمال تشکر و قدردانی را دارم. از سرکار خانمها درخشانی و جمشید نسب که همواره با گشاده رویی و مهربانی راه گشای من بوده اند نیز تشکر می کنم. در نهایت از پدر و مادرم به خاطر تمام زحمتهای بیدریغ و دلسوزانه شان سپاسگزارم.

مریم شه پوری فریمانی

شهریور ماه ۱۳۸۶

صفحه	عنوان
I	پیشگفتار
III	چکیده
۱	فصل اول: معرفی اکسیدهای رسانای شفاف
۲	۱-۱: مقدمه
۲	۱-۲: تاریخچه و کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف
۴	۱-۳: چگونگی عملکرد اکسیدهای رسانای شفاف
۶	۱-۴: ساختارهای اکسیدهای رسانای شفاف
۷	۱-۴-۱: خانواده کاتیونهای تراهدرال
۹	۱-۴-۲: خانواده کاتیونهای اکتاهدرال
۱۲	۱-۴-۳: ساختار قفسی شکل
۱۲	۱-۴-۴: خانواده کاتیون خطی
۱۷	۱-۵: بررسی نظری خواص اکسیدهای رسانای شفاف
۱۷	۱-۵-۱: خواص اپتیکی
۲۰	۱-۵-۲: خواص الکتریکی
۲۵	فصل دوم: تکنیکهای لایه نشانی لایه های رسانای شفاف
۲۶	۲-۱: مقدمه
۲۶	۲-۲: بخار شیمیایی
۲۸	۲-۳: تبخیر حرارتی در خلا
۳۰	۲-۴: کندوپاش
۳۴	۲-۵: همبستگی یونی
۳۵	۲-۶: اسپری پایرولیز
۳۶	۲-۷: روش فروردنی
۳۶	۲-۸: سل - ژل
۳۷	۲-۹: روشهای دیگر
۳۸	فصل سوم: مروری بر خواص اپتیکی، الکتریکی و ساختاری لایه های نازک ZnO

۳۹	۱-۳: مقدمه
۴۰	۲-۳: خواص اپتیکی
۴۰	۱-۲-۳: ویژگیهای اپتیکی لایه های نازک ZnO: Al
۴۷	۲-۲-۳: ویژگیهای اپتیکی لایه های نازک ZnO: In
۴۷	۳-۲-۳: ویژگیهای اپتیکی لایه های نازک ZnO: Ga
۴۷	۴-۲-۳: ویژگیهای اپتیکی لایه های نازک ZnO: B
۴۸	۳-۳: خواص الکتریکی
۴۸	۱-۳-۳: ویژگیهای الکتریکی لایه های نازک ZnO: Al
۵۳	۲-۳-۳: ویژگیهای الکتریکی لایه های نازک ZnO: In
۵۴	۳-۳-۳: ویژگیهای الکتریکی لایه های نازک ZnO: Ga
۵۶	۴-۳-۳: ویژگیهای الکتریکی لایه های نازک ZnO: B
۵۷	۴-۳: خواص ساختاری
۵۷	۱-۴-۳: ویژگیهای ساختاری لایه های نازک ZnO: Al
۶۳	۲-۴-۳: ویژگیهای ساختاری لایه های نازک ZnO: In
۶۴	۳-۴-۳: ویژگیهای ساختاری لایه های نازک ZnO: Ga
۶۴	۴-۴-۳: ویژگیهای ساختاری لایه های نازک ZnO: B
۶۵	فصل چهارم: لایه نشانی لایه های نازک ZnO: Al به روش اسپری پایرولیز
۶۶	۱-۴: مقدمه
۶۶	۲-۴: روش تهیه و لایه نشانی لایه های نازک ZnO
۶۸	۳-۴: تهیه لایه های نازک ZnO با ناخالصی های مختلف آلومینیم
۶۹	۴-۴: تهیه لایه های نازک ZnO: Al با ضخامت های مختلف لایه
۷۰	۵-۴: تهیه لایه های نازک ZnO: Al در دماهای مختلف زیر لایه
۷۱	فصل پنجم: نتایج اندازه گیری های خواص اپتیکی، ساختاری و الکتریکی لایه های نازک ZnO: Al
۷۲	۱-۵: مقدمه
۷۲	۲-۵: مطالعه خواص اپتیکی لایه های نازک ZnO: Al

۷۷	۳-۵: مطالعه خواص سطحی (مورفولوژی) توسط تصاویر SEM
۸۴	۴-۵: مطالعه خواص الکتریکی لایه های نازک ZnO:Al
۹۱	بحث و نتیجه گیری
۹۵	مراجع

پیشگفتار:

لایه های رسانای شفاف به علت دو خاصیت همزمان رسانندگی الکتریکی نسبتا بالا و شفافیت اپتیکی در طول موجهای مرئی به طور وسیعی در قطعات اپتوالکتریکی از قبیل قطعات بلور مایع^۱ (LCD) و سلولهای فوتوولتائی ، حافظه های اپتیکی، الکتروسرامیک (EC)^۲، حسگرها و دیودهای نوری کاربرد پیدا کرده اند. در میان رساناهای شفاف، لایه های اکسید روی بخاطر بیشترین شفافیت و چسبندگی به زیر لایه های سیلیکونی در صنعت میکروالکترونیک در سطح وسیعی مورد استفاده قرار می گیرد. با استفاده از افزودنی های دهنده در ساختار شبکه مانند Al می توان رسانش الکتریکی لایه ها را تا چند مرتبه بزرگی افزایش داد.

هدف از اجرای این پروژه ، لایه نشانی اکسید روی با ناخالصی آلومینیم به روش اسپری پایرولیزیز و بررسی خواص الکتریکی ، اپتیکی و ساختاری این لایه ها با تغییر پارامترهای لایه نشانی ، می باشد. برای این منظور اثر سه پارامتر ناخالصی، دمای زیر لایه و ضخامت را بر روی خواص لایه های رسانای شفاف اکسید روی با ناخالصی آلومینیم مورد بررسی قرار داده ایم . تاکنون در این زمینه کارهای آزمایشگاهی متنوعی روی اکسید روی با ناخالصی های مختلف و با روشهای مختلف لایه نشانی ، انجام شده است. اما بر اساس منابع علمی در میان رساناهای شفاف، لایه های اکسید روی با ناخالصی آلومینیم دارای کمترین مقاومت سطحی و کمترین ضریب جذب اپتیکی می باشند و از میان روشهای به کاررفته برای لایه نشانی اکسید روی، روش اسپری پایرولیزیز بخاطر طرح ساده و پوشش زیرلایه های بزرگ و مقرون به صرفه بودن هزینه ها، در سطح وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است . با این روش لایه هایی با رسانندگی و شفافیت خوب گزارش شده اند. بنابراین مطالبی که در این پایان نامه ارائه می شود را می توان به صورت زیر دسته بندی کرد.

در فصل اول به بررسی تاریخچه ، چگونگی عملکرد، نظریه خواص الکتریکی و اپتیکی و ساختاری اکسیدهای رسانای شفاف می پردازیم. در فصل دوم به روشهای ساخت اکسیدهای رسانای شفاف اشاره کرده ایم. در فصل سوم به بررسی خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری اکسیدروی با ناخالصی های گروه سوم که با روشهای مختلف لایه نشانی تهیه شده اند، می پردازیم. فصلهای چهارم و پنجم را به ترتیب به لایه نشانی لایه های اکسیدروی با ناخالصی آلومینیم و نتایجی آزمایشگاهی که به دست آمده، اختصاص

۱- Liquid crystal device

۲- Electroceramis

می‌دهیم و در فصل ششم بحث و نتیجه‌گیری مربوط به کارهای انجام شده را ارائه داده ایم و در پایان مراجعی که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفته است، جمع‌آوری شده‌اند.

چکیده:

در این پروژه لایه های نازک اکسید روی با ناخالصی آلومینیم، که از ترکیب استات روی و کلرید آلومینیم تهیه شد، با روش اسپری پایرولیز روی بستر شیشه ای لایه نشانی شد. پس از تهیه نمونه ها، اثر پارامترهائی نظیر ناخالصی، دمای زیر لایه و ضخامت لایه ها روی خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری لایه های نازک تهیه شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می دهند که افزایش ناخالصی دهنده تا حد ۳٪ باعث کاهش مقاومت الکتریکی لایه ها می شود. سپس افزایش ناخالصی بیشتر از ۳٪ باعث افزایش مقاومت الکتریکی سطحی لایه ها می گردد. از طرفی با افزایش ناخالصی تا ۲٪ گاف اپتیکی افزایش یافته و لذا، شفافیت اپتیکی لایه ها تا ناخالصی ۱٪ در ناحیه مرئی افزایش می یابد اما با افزایش ناخالصی به مقادیر بیش از ۱٪ کاهش در شفافیت اپتیکی مشاهده می شود. مطالعه خواص سطحی (مورفولوژی) توسط میکروسکوپ SEM نشان می دهد که نمونه های با ناخالصی ۳٪ اندازه دانه های بزرگتری دارند به همین علت در این ناخالصی کمترین مقاومت مشاهده شده است. بررسی اثر ضخامت لایه ها، با فرض ثابت بودن بقیه پارامترهای لایه نشانی، نشان می دهد که افزایش ضخامت باعث ازدیاد حاملهای بار و در نتیجه کاهش مقاومت الکتریکی لایه ها می شود. همچنین با افزایش ضخامت، چگالی حاملهای آزاد در حجم لایه بیشتر شده، لذا جذب فوتون های نور در طول موجهای مرئی توسط حاملها یا الکترونهای آزاد افزایش می یابد و شفافیت اپتیکی کاهش پیدا می کند. با لا رفتن دمای زیر لایه نیز سبب کاهش مقاومت الکتریکی می شود. مطالعه خواص سطحی با میکروسکوپ SEM نشان می دهد که با بالا رفتن دمای زیر لایه تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد اندازه دانه ها افزایش یافته اند.

به طور کلی نتایج به دست آمده در این پروژه، با امکانات موجود، در مقایسه با کارهای آزمایشگاهی مشابه انجام شده در آزمایشگاه های پیشرفته در سطح جهانی در توافق خوبی می باشند.

فصل اول

معرفی اکسیدهای رسانای شفاف

۱-۱: مقدمه

۱-۲: تاریخچه و کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف

۱-۳: چگونگی عملکرد اکسیدهای رسانای شفاف

۱-۴: ساختارهای اکسیدهای رسانای شفاف

۱-۵: بررسی نظری خواص اکسیدهای رسانای شفاف

۱-۱: مقدمه

در این فصل مروری بر تاریخچه اکسیدهای رسانای شفاف و کاربرد آنها که منجر به توسعه آنها شده است، خواهیم داشت. شایان ذکر است که فقط گروه خاصی از این ترکیبات دارای خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری مطلوب هستند که آنها را براساس ساختارشان به چهار گروه مهم، خانواده کاتیونهای تتراهدرال، خانواده کاتیونهای اکتاهدرال، ساختار قفسی شکل و خانواده کاتیونهای خطی دسته بندی می کنند. آنچه اکسیدهای رسانای شفاف را مورد توجه قرار می دهد خصوصیات آنها در حوزه اپتیک و الکترونیک است. بنابراین خصوصیات اپتیکی و الکتریکی آنها را در پایان این فصل مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۱-۲: تاریخچه و کاربردهای اکسیدهای رسانای شفاف

اکسیدهای رسانای شفاف که به اختصار TCO^۱ ها نشان داده می شوند، بیش از یک قرن است که شناخته شده اند. اکسید کادمیوم در حجم ماکروسکوپی در سال ۱۹۰۲ مورد بررسی قرار گرفته است. اولین لایه های نازک رسانای شفاف اکسید کادمیوم (CdO) در سال ۱۹۰۷ توسط بادیکر^۲ گزارش شده است [۱]. بادیکر لایه های رسانای شفاف CdO را توسط اکسیداسیون حرارتی لایه های اسپاتر شده کادمیوم تهیه کرد. از آن به بعد کارهای گسترده ای در زمینه ساخت اکسیدهای رسانای شفاف انجام شده است که مهمترین آنها، لایه های نازک اکسید رسانای شفاف SnO₂ بود که در سال ۱۹۳۱ و لایه های بر پایه SnO₂ در سال ۱۹۴۱ گزارش شده است [۲]. این لایه ها در هواپیماهای جنگ جهانی دوم به کار گرفته شده اند. در دهه های بعدی اکسیدهای رسانای شفاف بر پایه In₂O₃ شامل اکسید ایندیوم-قلع ITO و TCO ها بر پایه ZnO با ناخالصی Al و واریستورهای بر پایه ZnO گزارش شده است. در دهه های اخیر TCO ها پیچیده شامل اکسیدهای دوتائی و سه تائی و محلولهای جامد سه تائی به اکسیدهای رسانای شفاف اضافه شده اند. اولین TCO نوع P بر پایه مس، CuAlO₂، در سال ۱۹۹۷ و اخیراً، TCO ترکیبی 12CaO.7Al₂O₃ با ناخالصی هیدروژن گزارش شده است [۲].

۱- Transparent conducting oxide

۲-Badekar

دو نمونه از مهمترین کاربردهای متداول TCO ها استفاده در شیشه های پنجره های ساختمانی با گسیل کم (لایه های برپایه SnO_2 روی شیشه) و الکترودهای شفاف نمایشگرهای صفحه تخت (لایه های برپایه ITO روی شیشه) می باشد. علاوه بر این کارهای گسترده ای در زمینه ی فناوری TCO برای تهیه انواع جدید اکسیدهای رسانای شفاف با گستره وسیع کاربردی انجام گرفته است [۲]. از جمله کاربردهای این لایه ها، می توان به گرمکنهای الکتریکی شفاف برای پنجره های اتومبیل، حسگرهای گازی، سلولهای خورشیدی، آئینه های حرارتی، پوششهای محافظ، الکترودهای شفاف نور، پوششهای مقاوم لیزر، لایه های سطحی ضد استاتیک در ماهواره ها، لایه های سطحی در قطعات الکترو لومینسانس، نمایشگرهای صفحه تخت (FPD)^۱، پنجره با گسیل پایین (LOW-e)^۲، پوشش مغناطیسی لوله های اشعه کاتدی در ویدئو، الکتروسرامیک (EC)^۳، پنجره های هوشمند، قطعات حسگری، پنجره های ضد یخ زدگی در هواپیماها و یخچالها، مدارهای ایمنی نامرئی، حسگرهای زیستی، دیودهای نوری- الی (OLED)^۴، دیودهای نوری- پلیمری (PLED)^۵ و... اشاره کرد [۱، ۲، ۳].

از جمله جدیدترین کاربردهای TCO ها که در سالهای اخیر پیشنهاد شده است می توان موجرها با ضریب شکست بالا، حسگرها و قطعات مخابراتی، انواع تراشه های الکترونیکی یک بارنویس و چند بار قابل خواندن (WORM)^۶، چاپ الکترونیکی و... نام برد [۱].

دردهماهای پایین TCO ها روی پلی اتیلن تریپتالت (PET)^۷، پلی آمیدها و دیگر زیرلایه های پلیمری درحین پوشش دادن لوله ای در چاپ پرده ای و بازتابنده های مادون قرمز مورد توجه قرار گرفته است [۱].

از جمله TCO هایی که بطور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند، می توان به $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{F}$ ، Cd_2SnO_4 ، $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}/\text{F}/\text{Sb}/\text{Pb}$ ، $\text{ZnO}:\text{In}/\text{Al}/\text{F}/\text{B}/\text{Ga}$ ، $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ، $\text{CdSb}_2\text{O}_6:\text{Y}$ ، MgIn_2O_4 ، $\text{AgInO}_2:\text{Sn}$ ، $\text{GaInO}_3:\text{Ge}/\text{Sn}$ ، ZnSnO_3 ، Zn_2SnO_4 ، $\text{CdIn}_2\text{O}_4:\text{Sn}$ ، $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ، ZnGa_2O_4 ، $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ نام برد [۱].

لایه های نازک فلزات (طلا، نقره، مس، آهن) نیز دارای خصوصیات مشابه TCO ها می باشند، اما به طور کلی خیلی ناپایدارند و خواص شان به مرور زمان تغییر می کند. علاوه بر این، لایه ها از نظر سختی و شفافیت نامرغوبند [۳].

1- Flat panel displays

۲- Low-emissivity

۳- Electroceramics

۴- Organic light emitting diode

۵- Polimer light emitting diode

۶- Write-once read-many-times memory

۷- Poly ethylene terephthalate

خصوصیات اساسی لایه های رسانای شفاف که در کاربردهای مختلف حائز اهمیت اند، شامل، ساختار، نحوه شکل گیری، هدایت الکتریکی و شفافیت اپتیکی آنهاست. می توان این خصوصیات را با انتخاب یک ناخالصی مناسب و نیز با استفاده از روشهای رشد متفاوت بهینه ساخت. اگرچه TCO ها دامنه کاربردی وسیعی را در برمی گرفت، اما تا سالهای اخیر کارهای زیادی در زمینه ساخت p-TCO انجام نگرفته بود، زیرا بیشترین TCO ها، نیمرسانای نوع n بوده و برای ساخت قطعات با اتصال p-n به نوع p نیز نیاز بود که اولین آنها در سال ۱۹۹۳ توسط ساتو^۱ درانجمن تکنولوژی کاناواوی ژاپن از اکسید نیکل با شفافیت ۴۰٪ در گستره مرئی گزارش شد. هنگامی آنها سعی به ساخت دیود p-i-n به شکل p-NiO/i-NiO/n ZnO کردند، عبور مرئی تقریباً تا ۲۰٪ کاهش یافت [۱]. در سال ۱۹۹۷ گروه دیگری نیمرسانای نوع p با شفافیت بالا از اکسید آلومینیم-مس ($CuAlO_{2+x}$) گزارش کردند.

با کشف p-TCO حوزه ی جدیدی در تکنولوژی قطعات اپتوالکترونیک بنام «الکترونیک نامرئی» که حاصل اتصال p-n می باشد، ایجاد شد.

۳-۱: چگونگی عملکرد اکسیدهای رسانای شفاف

از نظر ساختار نواری اکسیدهای رسانای شفاف دارای نوارگاف انرژی بالاتر از $3/1 \text{ eV}$ (متناظر با انرژی 400 nm فوتون آبی) می باشند. بنابراین فوتونها یی با انرژی بین $2/1 \text{ eV}$ و $3/1 \text{ eV}$ نمی توانند الکترون را از نوار ظرفیت (VB)^۲ به نوار رسانش (CB)^۳ منتقل کنند در نتیجه از میان آن عبور می کنند و لذا باعث شفافیت اکسیدهای رسانای شفاف می شوند. درحالیکه آنها انرژی کافی برای برانگیختن الکترون از تراز دهنده به CB (n-TCO) یا حفره ها از تراز پذیرنده به VB (P-TCO) دارند (شکل ۱-۳-۱). این ترازهای دهنده و پذیرنده در TCO ها توسط عدم تناسب عنصری و یا افزودن ناخالصی مناسب به صورت کنترل شده ایجاد می شوند [۱].

بطور کلی شرایط حاکم برای توصیف TCO را می توان با یک دیاگرام ساده، از ساختار نوار نشان داد (شکل ۱-۳-۲). اولین شرط این است که، اکسید میزبان یک گاف نواری به بزرگی $3/1 \text{ eV}$ داشته باشد. شرط دوم این است که گاف نواری کوچکتر را می توان با ناخالصی ها، به بیش از $3/1 \text{ eV}$ افزایش داد که به شیفت برشتین-موس^۴ مشهور است (شکل ۱-۳-۲). در واقع انتقالهای بین نواری با انرژی کمتر از $3/1 \text{ eV}$ ، نمی تواند وجود داشته باشد. این مفهوم، به کاتیونهایی با پوسته پر d مانند $3d^{10}$ برای Cu^+ ، Zn^{2+} ، Ga^{3+} و d^{10} برای Ag^+ ، Cd^{2+} ، In^{3+} ، Sn^{4+} محدود می شود که معیاری برای عبور مرئی

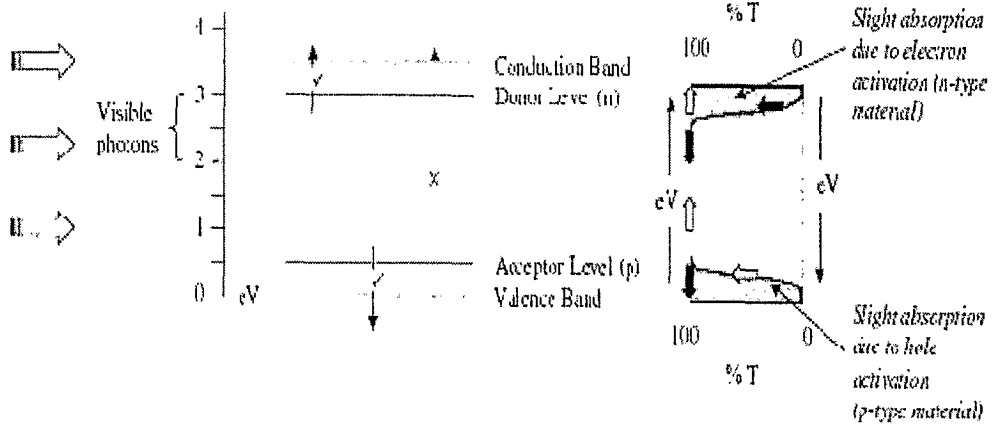
۱- Sato

۲- Valence band

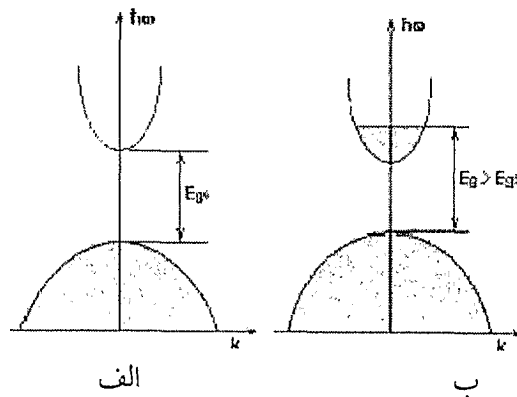
۳- Conduction band

۴- Burstein-Moss

است. سومین شرط TCO توانائی ناخالص شدن اکسیدهای میزبان با چگالی حاملهایی به بزرگی 10^{20} cm^{-3} است. اما تنها حاملها، عهده دار هدایت الکتریکی بالا نیستند. آخرین شرط، وجود انحناى نوار رسانش (برای نوع n) و نوار ظرفیت (برای نوع p) که تحرک پذیری الکترون و حفره را تعیین می کند [۲].



شکل ۱-۳-۱: طرحی از گاف نواری برای رساناهای شفاف. فوتونهای مرئی انرژی لازم برای عبور الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش را ندارند، اما انرژی کافی برای انتقال دادن حفره ها (برای نوع p) از تراز پذیرنده به VB یا الکترون (برای نوع n) از تراز دهنده به CB را دارند [۱].



شکل ۱-۳-۲: طرحواره ای از ساختار نواری اکسیدهای رسانای شفاف الف) بدون ناخالصی ب) با ناخالصی [۲].

در مجموع این نیمرساناها بدون ناخالصی مقاومت بالایی دارند (از مرتبه $< 10^7 \Omega \text{cm}$). برای نوع n، هدایت الکتریکی با چگالی حاملهایی در محدوده 10^{21}cm^{-3} و 10^{22}cm^{-3} که نمایانگر ناخالصی بالایی هستند، تقریباً 10^4S/cm است و دارای ضرایب جذب اپتیکی کمتر از ۰/۱ می باشد. در لایه های نازک (با ضخامت کمتر از $1 \mu\text{m}$) عبور بیش از ۸۰٪ در سراسر طیف مرئی مشاهده شده است [۲]. بنابراین برای کاهش مقاومت الکتریکی به دوروش عمل می شود [۳]:

- نقایص ذاتی شبکه که می تواند محل های خالی اکسیژن یا اتم های فلزی در غیر از جایگاه های شبکه باشد. اصولاً نقص نقطه ای را می توان با M_S^C بیان کرد. به طوری که M بیانگر نوع ویژه (اتم، محل خالی، الکترون و...)، S بیانگر موقعیتشان و c معرف بار موثر مربوط به طبیعت شبکه می باشد (علامت ' برای بار منفی و ' برای بار مثبت به کار می رود).
- افزودن ناخالصی ها (اتم های بیگانه) می توانند روی مکان های شبکه جانشین اتم پایه (میزبان) با تولید یک الکترون اضافی شوند. عمومترین آنها ITO و ZnO هستند که، ZnO به علت پایداری در پلاسما، قیمت تولید پایینتر بیشتر از ITO مورد توجه قرار گرفته است.

۴-۱: ساختارهای اکسیدهای رسانای شفاف

در جدول ۱-۴-۱، TCO ها بر حسب ساختارشان دسته بندی شده اند. اولین خانواده، کاتیونهای تتراهدرال^۱ بودند که اتم های اکسیژن در گوشه های آن قرار دارند (شکل ۱-۴-۱ الف) و نیمرسانای نوع n می باشند. ZnO تنها اکسیدی است که دارای این مختصه انحصاری می باشد. دومین خانواده، کاتیونها با مختصات اکتاهدرال^۲ هستند (شکل ۱-۴-۱ ب) ترکیبات این گروه نیز حامل های نوع n بودند و بزرگترین خانواده TCO ها شامل CdO ، Cd_2SnO_4 ، CdIn_2O_4 ، SnO_2 ، In_2O_3 و بیشترین مواد اکسیدی پیچیده نوع n متعلق به این گروه است. سومین خانواده کاتیونهای با مختصه خطی اکسیژن می باشند که دارای حامل های نوع p هستند (شکل ۱-۴-۱ ج). ترکیبات این گروه شامل CuAlO_2 و دلا فستیهای بر پایه Ag، Cu، و SrCu_2O_2 می باشد. بالاخره آخرین گروه شامل، اکسیدهای با ساختار قفسی شکل، $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ، که به عنوان تنها عضو این خانواده جدید با کاربرد وسیع و به عنوان نیمرسانای نوع n پذیرفته شده است (شکل ۱-۴-۱ د). نوع p، ZnRh_2O_4 به علت گاف نواری کوچک در این دسته قرار داده نشده است [۲]. در ادامه این بخش برای آشنایی بیشتر با اکسیدهای رسانای شفاف، به مطالعه این گروهها می پردازیم.

۱-Tetrahedral

۲-Octahedral

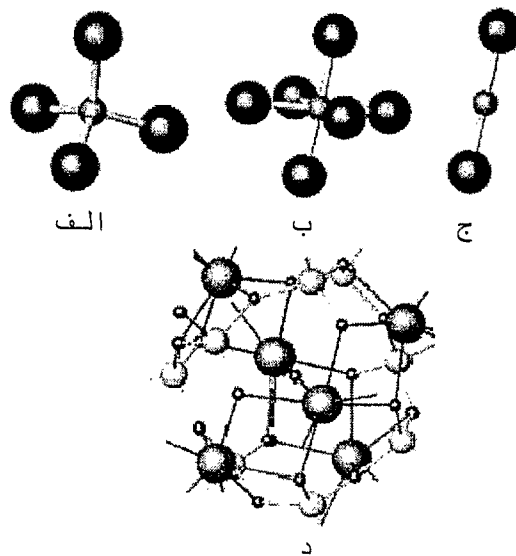
۱-۴-۱: خانواده کاتیونهای تتراهدرال [۲]

اکسید روی، تنها اکسید ساده این گروه است که همه کاتیونهایش درمختصات تتراهدرال قرار دارند و دارای ساختار بلوری وورتسایت می باشد. ZnO با نقصهای ذاتی و با ناخالصی خارجی بوسیله کاتیونها (In^{3+} ، Al^{3+} ، Ga^{3+})، یا آنیونها (F^-) می تواند به عنوان نوع n باشد. نوع p اکسید روی نیز برای مقادیر ناخالصی بزرگتر از 10^{20} cm^{-3} تهیه شده است.

کاتیونهای تتراهدرال Zn و Cd در ساختارهای دیگر از جمله در ساختارهای اسپینل^۱، مانند $kZnO \cdot In_2O_3$ ، Zn_2SnO_4 ، Cd_2SnO_4 ، $CdIn_2O_4$ و در ترکیبات مجموعه های همگن با تناسب عنصری $kZnO \cdot In_2O_3$ (و... ۱۳ و ۱۱ و ۹ و ۳ = k) وجود دارد. Zn درمختصات تتراهدرال با ساختار اسپینل، در رسانش الکتریکی اثر قابل ملاحظه ای ندارد. هدایت در این ساختارها نتیجه ای از فاصله زیاد Zn-Zn است. در هر دو ساختار، اسپینل و ترکیبات مجموعه های همگن لایه ای، کاتیونهای In یا Sn هنگامی که در مختصات اکتاهدرال هستند، انتقال حاملها امکان پذیر است. برای مثال رسانش الکتریکی با کاهش k در $kZnO \cdot In_2O_3$ (و... ۱۳ و ۱۱ و ۹ و ۳ = k) به طوری که In_2O_3 ثابت بوده و لایه ها در شرایط یکسانی تهیه شده باشند، افزایش می یابد.

جدول ۱-۴-۱: خانواده های اکسیدهای رسانای شفاف [۲]

Structural feature	Carrier type	Examples
Tetrahedrally-coordinated cations	n-type	ZnO
Octahedrally-coordinated cations	n-type	CdO, In_2O_3 , SnO_2 , $CdIn_2O_4$, Cd_2SnO_4 , etc.
Linearly-coordinated cations	p-type	$CuAlO_2$, $SrCu_2O_2$, etc.
Cage framework	n-type	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$



شکل ۱-۴-۱: طرحواره ای از مختصه کاتیون الف) خانواده تراهدرال TCO ها ، ب) خانواده اکتاهدرال TCO ها ، ج) خانواده خطی TCO ها ، د) ساختار قفسی TCO ها را نشان می دهد. در شکل های الف) تا ج) توپهای کوچک کاتیونها و توپهای بزرگ آنیونهای اکسیژن هستند. در شکل د) توپهای بزرگ تیره یونهای Ca توپهای خاکستری روشن یونهای Al و توپهای تیره کوچک آنیونهای اکسیژن هستند. باید توجه کرد که یکی از ۱۲ قفس ممکن، در شکل نشان داده شده است [۲].

اگر چه خانواده کاتیونهای تراهدرال TCO ها به ZnO محدود می شود، اما با ترکیب نسبتهای ساختاری با خصوصیات ویژه می توان خانواده اکتاهدرال را که در ادامه بحث خواهد شد، گسترش داد. برای مثال گوردن^۱ توانست [۲] یک محدوده ای برای تحرک پذیری الکترون به خاطر پراکندگی فونون ($\sim 250 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$) با مقدار ناخالصی کم ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ در ZnO)، پراکندگی ناخالصی یونیزه شده ($\sim 90 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1} < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) و پراکندگی توسط مرز دانه ها ($\sim 200 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$) تخمین بزنند. در این میان پراکندگی توسط مرز دانه ها از توجه خاصی برخوردار شد و با بعضی روشها توانسته اند میزان این پراکندگی را کاهش دهند. با اعمال این روشها پراکندگی توسط مرز دانه ها تا مقدار $50-66 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ کاهش یافت، که به خوبی با مقادیر بدست آمده برای لایه های بر پایه ZnO بهینه شده، در توافق بوده و هدایت الکتریکی برابر $1 \times 10^4 \text{ s/cm}$ در عمل به دست آمده است.