



دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

گرایش حالت جامد

تهیه و مطالعه لایه های شفاف و رسانای نانو ساختار  $\text{SnO}_2$  به روش CVD

از

مسعوده ملکی

استاد راهنما: دکتر سید محمد روضاتی

اسفند ۹۱

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر رضائی پاسکزارم که همواره بارها نمانهای بجا مسیر روشن و راه را هموار نمودند. همچنین

از خانواده عزیزم به دلیل تمام حمایت‌های بی‌دریغشان تشکر می‌کنم.

هر چند که در برابر زحمات بی‌توقعشان کوچک است، این پایان نامه را تقدیم می‌کنم به

پدرم به دلیل اینکه همواره به وجودم کرامی نهند

مادرم به خاطر صبر و تحمل ستودنی‌اش و اینکه همواره مشوقم است

و همسرم زیرا همیشه در کنارم است.

## چکیده

تهیه و مطالعه لایه های شفاف و رسانای نانو ساختار  $\text{SnO}_2$  به روش CVD

مسعوده ملکی

در این کار اثر دمای زیرلایه، فلوی گاز اکسیژن و زاویه زیرلایه بر خواص اپتوالکتریکی، ساختاری و ریخت‌شناسی سطحی اکسید قلع خالص به منظور دستیابی به یک اکسید رسانای شفاف نانو ساختار برای کاربردهای سلول خورشیدی بررسی شد. بهترین نتایج در دمای زیرلایه  $500^\circ\text{C}$  با فلوی اکسیژن ۲۰۰-۱۰۰ sccm و در فاصله ۵ cm از پیش‌ماده بدست آمد. در گام بعدی تلاش کردیم تا اکسید قلع آلائیده با نیتروژن با رسانندگی نوع p بدست آوریم که در دیودهای شفاف و سلولهای خورشیدی استفاده می‌شود. این موضوع بسیار بحث برانگیزی در سالهای اخیر بوده است و ما به نتایج بسیار جالبی در بخشهای مختلف تحلیلهای تجربی رسیدیم. ما اثر دما و درصد اتمی N/Sn را به عنوان دو فاکتور مهم در آرایش مطالعه کردیم. می‌توانیم ادعا کنیم که رسیدن به رسانندگی نوع p در دمای پایین و غلظت بالاتر آرایش محتمل‌تر می‌باشد. سپس اکسید قلع بهینه شده را بر دو نوع سیلیکون تک‌بلور و بس‌بلوری لایه‌نشانی کردیم و اثر دمای زیرلایه را روی ولتاژ آغاز جریان، سد پتانسیل، مقاومت سری و رفتار یکسوکنندگی این نوع ساختارهای نامتجانس نانو ساختار بررسی کردیم. نتایج اندازه‌گیری IV نشان داد که ارتفاع سد و مقاومت سری با افزایش دمای زیرلایه در سیلیکون تک‌بلوری افزایش می‌یابد، در حالیکه در سیلیکون بس‌بلوری، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فیلم نازک اکسید قلع، ساختار نامتجانس، سلول خورشیدی سیلیکونی فیلم نازک، نهشت بخار شیمیایی در فشار هوا، ویفر سیلیکونی

## فهرست مطالب

فصل ۱ مقدمه.....	۱
۱-۱- تاریخچه.....	۲
۲-۱- ساختار بلوری اکسید قلع.....	۷
۳-۱- گاف نوار انرژی.....	۸
۱-۳-۱- نوارهای انرژی الکترون در TCO با حامل آزاد.....	۹
۴-۱- خواص الکتریکی و اپتیکی.....	۱۱
۱-۴-۱- تئوری کلاسیکی انتقال بار.....	۱۲
۲-۴-۱- منشاء ثابت دی الکتریک-نوسانگر هماهنگ.....	۱۴
۳-۴-۱- تحرک پذیری هال در یک TCO نوع n.....	۱۷
۴-۴-۱- افزایش تحرک پذیری الکترون در فیلمهای TCO.....	۱۹
۵-۱- کاربردها.....	۲۰
۶-۱- روش طیف سنجی فتوالکترون پرتو X.....	۲۱
۷-۱- روش نورد.....	۲۴
فصل ۲ روش نهشت بخار شیمیایی.....	۲۸
۱-۲- روش لایه نشانی نهشت بخار شیمیایی.....	۲۹
۱-۱-۲- سیستم فراهم کننده پیش ماده در فاز گازی.....	۳۰
۲-۱-۲- راکتور CVD.....	۳۱
۳-۱-۲- بخش خارج کننده گاز.....	۳۲
۲-۲- اصول و ساز و کار لایه نشانی.....	۳۴
۳-۲- پیش ماده ها و واکنشهای شیمیایی.....	۳۶
۴-۲- پدیده های ترمودینامیک، سینتیک و انتقال جرم.....	۳۸
۱-۴-۲- ترمودینامیک.....	۳۸
۱-۱-۴-۲- امکان انجام واکنش.....	۳۸
۲-۱-۴-۲- دیاگرام فاز CVD.....	۳۹
۲-۴-۲- جنبشی.....	۴۱
۳-۴-۲- انتقال جرم.....	۴۴

۴۵	۴-۴-۲ کنترل انتقال جرم.....
۴۵	۵-۲ پارامترهای فرایند CVD.....
۴۶	۱-۵-۲ یکنواختی فیلم.....
۴۶	۲-۵-۲ چسبندگی زیر لایه و لایه.....
۴۷	۳-۵-۲ یکنواختی ترکیب لایه.....
۴۷	۶-۲ نظارت و اندازه‌گیری فرایند CVD.....
۴۸	۱-۶-۲ دما.....
۴۸	۲-۶-۲ انواع واکنشهای شیمیایی.....
۴۹	۳-۶-۲ جریان سیال.....
۴۹	۷-۲ ارتباط میکروساختار / خواص / فرایند CVD.....
۵۰	۱-۷-۲ رشد هم‌محور.....
۵۰	۲-۷-۲ رشد بس‌بلور.....
۵۱	۳-۷-۲ رشد خوشه‌ای.....
۵۱	۴-۷-۲ رشد آمورف.....
۵۳	۸-۲ روشهای مختلف نهشت بخار شیمیایی.....
۵۴	۱-۸-۲ نهشت بخار شیمیایی حرارتی.....
۵۵	۱-۱-۸-۲ مراحل طراحی و ساخت دستگاه.....
۵۶	۲-۸-۲ نهشت بخار شیمیایی به کمک پلاسما.....
۵۸	۳-۸-۲ نهشت بخار شیمیایی به کمک نور.....
۶۰	۴-۸-۲ فرایند نهشت هم‌محور لایه اتمی.....
۶۱	۵-۸-۲ روش نهشت بخار شیمیایی فلز آلی.....
۶۲	۶-۸-۲ نهشت بخار شیمیایی تزریق پالسی فلز آلی.....
۶۳	۷-۸-۲ نهشت بخار شیمیایی به کمک ابروسل.....
۶۵	۸-۸-۲ نهشت بخار شیمیایی به کمک شعله.....
۶۶	۹-۸-۲ نهشت بخار الکتروشیمیایی.....
۶۷	۱۰-۸-۲ تراوش بخار شیمیایی.....
۶۸	۹-۲ مقایسه روشهای مختلف نهشت بخار شیمیایی.....
۶۹	۱۰-۲ مقایسه روش CVD با سایر روشها.....

فصل ۳ لایه‌های اکسید قلع خالص.....	۷۰
۱-۳ مقدمه.....	۷۱
۲-۳ بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص لایه‌های اکسید قلع خالص.....	۷۱
۱-۲-۳ بررسی اثر دمای زیرلایه روی خواص الکتریکی لایه‌های اکسید قلع.....	۷۲
۲-۲-۳ بررسی اثر دما روی خواص ساختاری لایه‌های اکسید قلع.....	۷۴
۳-۲-۳ بررسی اثر دما روی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک اکسید قلع.....	۷۶
۴-۲-۳ بررسی تاثیر دما روی تراگسیل لایه‌های اکسید قلع.....	۷۷
۳-۳ بررسی اثر فلوی اکسیژن روی خواص لایه‌های اکسید قلع.....	۷۸
۱-۳-۳ بررسی اثر فلوی اکسیژن روی خواص الکتریکی اکسید قلع.....	۷۹
۲-۳-۳ بررسی اثر فلوی اکسیژن روی خواص ساختاری اکسید قلع.....	۸۰
۳-۳-۳ بررسی اثر فلوی اکسیژن روی خواص ریخت‌شناسی اکسید قلع.....	۸۲
۴-۳-۳ بررسی اثر فلوی اکسیژن روی تراگسیل اکسید قلع.....	۸۳
۴-۳ بررسی اثر زاویه زیرلایه روی خواص لایه‌های اکسید قلع.....	۸۳
۱-۴-۳ بررسی اثر زاویه زیرلایه روی خواص الکتریکی لایه‌های اکسید قلع.....	۸۴
۲-۴-۳ بررسی اثر زاویه زیرلایه روی خواص ساختاری لایه‌های اکسید قلع.....	۸۵
۳-۴-۳ بررسی اثر زاویه زیرلایه روی خواص ریخت‌شناسی لایه‌های اکسید قلع.....	۸۷
۴-۴-۳ بررسی اثر زاویه زیرلایه روی تراگسیل لایه‌های اکسید قلع.....	۸۹
فصل ۴ لایه‌های اکسید قلع آلئیده با نیتروژن.....	۹۰
۱-۴ مقدمه.....	۹۱
۲-۴ بررسی خواص الکتریکی لایه‌های اکسید قلع آلئیده با نیتروژن در دماهای مختلف زیرلایه.....	۹۲
۳-۴ بررسی خواص ساختاری لایه‌های اکسید قلع آلئیده با نیتروژن در دماهای مختلف زیرلایه.....	۹۷
۴-۴ بررسی خواص ریخت‌شناسی لایه‌های اکسید قلع آلئیده با نیتروژن در دماهای مختلف زیرلایه.....	۱۰۰
۵-۴ بررسی تراگسیل لایه‌های اکسید قلع آلئیده با نیتروژن در دماهای مختلف زیرلایه.....	۱۰۱
۶-۴ بررسی حضور نیتروژن در ساختار اکسید قلع با استفاده از آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو X.....	۱۰۳
فصل ۵ اتصالات نامتجانس $\text{SnO}_2\text{-Si}$ .....	۱۰۷
۱-۵ مقدمه.....	۱۰۸
۲-۵ بررسی خواص الکتریکی لایه‌های اکسید قلع نهشته شده روی انواع ویفر.....	۱۱۰
۳-۵ بررسی خواص ساختاری لایه‌های اکسید قلع نهشته شده روی انواع ویفر.....	۱۱۱

۱۱۲.....	۴-۵ بررسی مشخصه I-V اتصالات نامتجانس $\text{SnO}_2\text{-Si}$
۱۱۶.....	فصل ۶ نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....
۱۱۷.....	۱-۶ مقدمه.....
۱۱۷.....	۲-۶ لایه‌های اکسید قلع خالص تهیه شده به روش نهشت بخار شیمیایی در فشار جو.....
۱۱۷.....	۱-۲-۶ بررسی اثر دمای زیرلایه روی لایه‌های اکسید قلع خالص.....
۱۱۷.....	۲-۲-۶ بررسی اثر فلوی اکسیژن روی لایه‌های اکسید قلع خالص.....
۱۱۸.....	۳-۲-۶ بررسی اثر زاویه زیرلایه و موقعیت آن روی لایه‌های اکسید قلع.....
۱۱۸.....	۳-۶ لایه‌های اکسید قلع آلائیده با نیتروژن تهیه شده به روش نهشت بخار شیمیایی در فشار جو.....
۱۱۹.....	۴-۶ بررسی خواص اتصالات نامتجانس $\text{Si/SnO}_2$ .....
۱۲۰.....	۵-۶ پیشنهادات.....
۱۲۱.....	مراجع.....



## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ خواص الکتریکی و اپتیکی اکسید قلع و آلیشهای آن که به روشهای متفاوت تهیه شده‌اند..... ۱۲
- جدول ۱-۳ تغییرات مقاومت سطحی، مقاومت ویژه، موبیلیتی، غلظت حامل و ضرایب هال بر اساس دما..... ۷۴
- جدول ۲-۳ مقادیر پارامترهای مقاومت سطحی، مقاومت ویژه، موبیلیتی، ضرایب هال و غلظت حامل نمونه‌های اکسید قلع بر اساس تغییرات فلوی اکسیژن..... ۸۰
- جدول ۳-۳ مقادیر پارامترهای خواص الکتریکی و ضخامت لایه‌های اکسید قلع بر حسب زوایای مختلف زیرلایه نسبت به پیش‌ماده..... ۸۵
- جدول ۱-۴ مقادیر پارامترهای الکتریکی و ضخامت لایه‌های اکسید قلع آلائیده با نیتروژن بر حسب دمای زیرلایه برای نسبت‌های مختلف اتمی..... ۹۵
- جدول ۲-۴ مقادیر پهنای پیک ترجیحی (۱۱۰) در نصف ماکزیمم بر حسب نسبت‌های اتمی N/Sn..... ۱۰۰
- جدول ۳-۴ تغییرات طیف عبور نمونه‌ها در طول موج ۵۵۰ nm بر حسب دمای زیرلایه در نسبت‌های مختلف اتمی N/Sn..... ۱۰۲
- جدول ۱-۵ مقادیر مقاومت فیلم‌های اکسید قلع لایه‌نشانی شده روی سیلیکون تک‌بلوری و بس‌بلوری و شیشه..... ۱۰۹
- جدول (۲-۵) مقادیر پارامترهای ولتاژ مدار باز، فاکتور کیفیت، مقاومت سری و سد پتانسیل در دماهای مختلف برای دیود شاتکی SnO<sub>2</sub>/p-Single crystalline Si..... ۱۱۴
- جدول (۳-۵) مقادیر پارامترهای ولتاژ مدار باز، فاکتور کیفیت، مقاومت سری و سد پتانسیل در دماهای مختلف برای دیود شاتکی SnO<sub>2</sub>/p-Poly crystalline Si..... ۱۱۴

## فهرست شکلها

- شکل ۱-۱ سلول واحد تتراگونال روتیل..... ۸
- شکل ۱-۲ ساختار نوار انرژی اکسید قلع کپه‌ای..... ۸
- شکل ۱-۳ فیلم Ga:ZnO به ضخامت ۲۵۰ نانومتر روی زیرلایه کوارتز..... ۱۰
- شکل ۱-۴ تاثیر آرایش روی ساختار باند الکترونیکی محاسبه شده CdO آلائیده با اسکاندیم (a) Undoped (b) آلائیده با Sc..... ۱۱
- شکل ۱-۵ مقایسه محاسبات موبیلیتی رانشی (خط پر) با اندازه گیریهای اثر هال برای فیلمهای آلائیده و آلائیده نشده..... ۱۹
- شکل ۱-۶ طرحواره دستگاه طیف سنج فتوالکترون پرتو X..... ۲۲
- شکل ۱-۷ نمودار طرح‌وار چگونگی عملکرد یک تحلیلگر XPS..... ۲۳
- شکل ۱-۸ نمودار  $F(V)$  و  $F_R(V)$  با مقدار  $\phi_B = 0.79$ ،  $A = 1 \text{ cm}^2$ ،  $A^{**} = 120 \text{ A} (\text{C cm}^2)^{-1}$  و  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... ۲۵
- شکل ۱-۲ طرحواره دستگاه CVD مجهز به پمپ خلاء..... ۳۰
- شکل ۲-۲ طرحواره لایه نشانی CVD..... ۳۲
- شکل ۲-۳ شکل‌های مختلف راکتور CVD، (a) افقی (b) عمودی (c) شبه پنکیک (d) بشکه‌ای (e) چند ویفری..... ۳۲
- شکل ۲-۴ تصویر و طرحواره دستگاه CVD..... ۳۴
- شکل ۲-۵ طرحواره مراحل مختلف در فرایند CVD..... ۳۶
- شکل ۲-۶ مثالی از دیگرام فاز CVD ماده  $\text{BiT}_2$  در نسبت گازی، دما و فشار مختلف..... ۴۰
- شکل ۲-۷ نمودار آزنوس پوشش  $\text{TiB}_2$ ..... ۴۲
- شکل ۲-۸ نمایش طرح‌وار ارتباط پارامترهای فرایند CVD و خواص لایه..... ۴۹
- شکل ۲-۹ تصاویر SEM نمونه‌های  $\text{TiB}_2$  در دماهای مختلف زیرلایه با بزرگنمایی یکسان (a) ۱۰۵۰ درجه (b) ۱۱۰۰ درجه (c) ۱۱۵۰ درجه (d) ۱۲۵۰ درجه و (e) ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد..... ۵۲
- شکل ۲-۱۰ تصاویر SEM نمونه‌های  $\text{TiB}_2$  در فشارهای مختلف (a) ۶kPa (b) ۱۵kPa (c) ۲۳kPa..... ۵۳
- شکل ۲-۱۱ دستگاه CVD موجود در آزمایشگاه خلاء..... ۵۵
- شکل ۲-۱۲ طرحواره نهشت بخار شیمیایی حرارتی..... ۵۶
- شکل ۲-۱۳ طرحواره انواع نهشت بخار شیمیایی به کمک پلاسما (a) میکروویو پلاسما (b) فیلامان گرم (c) آرک پلاسما..... ۵۷
- شکل ۲-۱۴ طرحواره نهشت بخار شیمیایی به کمک نور..... ۵۹
- شکل ۲-۱۵ طرحواره نهشت هم‌محور لایه اتمی..... ۶۰
- شکل ۲-۱۶ طرحواره نهشت بخار شیمیایی تزریق پالسی فلز آلی..... ۶۲
- شکل ۲-۱۷ تاثیر دما روی فرایند نهشت بخار شیمیایی به کمک ایروسول..... ۶۳
- شکل ۲-۱۸ طرحواره نهشت بخار شیمیایی به کمک ایروسول..... ۶۴
- شکل ۲-۱۹ طرحواره روش نهشت بخار شیمیایی به کمک شعله..... ۶۵
- شکل ۲-۲۰ نهشت بخار الکتروشیمیایی MeO روی زیرلایه متخلخل..... ۶۶
- شکل ۲-۲۱ طرحواره روش تراوش بخار شیمیایی..... ۶۸
- شکل ۳-۱ نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه‌های اکسید قلع با دمای زیرلایه..... ۷۳
- شکل ۳-۲ نمودار تغییرات مقاومت ویژه، موبیلیتی و غلظت حامل با دما در اکسید قلع خالص..... ۷۳

- شکل ۳-۳ نمودار XRD لایه‌های نازک اکسید قلع بر حسب دمای زیرلایه..... ۷۵
- شکل ۳-۴ نمودار تغییرات اندازه دانه بر حسب دمای زیرلایه..... ۷۵
- شکل ۳-۵ تصاویر FESEM لایه‌های اکسید قلع خالص در دماهای (a) ۳۰۰ °C (b) ۴۰۰ °C (c) ۵۰۰ °C..... ۷۶
- شکل ۳-۶ نمودار طیف عبور لایه‌های اکسید قلع بر حسب دمای زیرلایه..... ۷۷
- شکل ۳-۷ نمودار تغییرات پارامترهای الکتریکی اکسید قلع بر اساس فلوی اکسیژن..... ۷۹
- شکل ۳-۸ نمودار XRD اکسید قلع بر حسب فلوی اکسیژن..... ۸۱
- شکل ۳-۹ نمودار اندازه دانه بر حسب فلوی اکسیژن..... ۸۱
- شکل ۳-۱۰ شکل‌های FESEM اکسید قلع در فلوهای مختلف اکسیژن (a) ۰ sccm (b) ۱۰۰ sccm (c) ۲۰۰ sccm (d) ۳۰۰ sccm..... ۸۲
- شکل ۳-۱۱ نمودار تغییرات طیف عبور لایه‌های اکسید قلع بر حسب فلوی اکسیژن..... ۸۳
- شکل ۳-۱۲ نمودار تغییرات خواص الکتریکی بر حسب زاویه زیرلایه نسبت به افق..... ۸۴
- شکل ۳-۱۳ نمودار XRD لایه‌های اکسید قلع در زوایای مختلف زیرلایه نسبت به پیش‌ماده و یک نمونه در فاصله ۵ cm از پیش‌ماده با زاویه صفر درجه..... ۸۶
- شکل ۳-۱۴ نمودار اندازه دانه لایه‌های اکسید قلع بر حسب زاویه زیرلایه نسبت به پیش‌ماده و نمونه روی کف راکتور با زاویه صفر درجه..... ۸۷
- شکل ۳-۱۵ تصاویر SEM لایه‌های اکسید قلع در زوایای مختلف زیرلایه نسبت به پیش‌ماده و نمونه روی کف راکتور با زاویه صفر درجه (a) صفر درجه (b) ۳۰ درجه (c) ۶۰ درجه (d) ۹۰ درجه (f) روی کف راکتور با زاویه صفر درجه با فاصله ۵ cm..... ۸۸
- شکل ۳-۱۶ نمودار تغییرات شفافیت لایه‌های اکسید قلع بر حسب زاویه زیرلایه و برای نمونه روی کف راکتور با زاویه صفر درجه..... ۸۹
- شکل ۴-۱ نمودار تغییرات خواص الکتریکی لایه‌های اکسید قلع آلاییده با نیتروژن نسبت به دمای زیرلایه..... ۹۳
- شکل ۴-۲ نمودار تغییرات خواص الکتریکی لایه‌های اکسید قلع آلاییده با نیتروژن بر حسب غلظت‌های مختلف نیتروژن..... ۹۴
- شکل ۴-۳ نمودار تغییرات طرح‌های XRD نمونه‌های اکسید قلع نسبت به آلایش نیتروژن در دمای ۳۰۰ °C..... ۹۸
- شکل ۴-۴ نمودار تغییرات طرح‌های XRD نمونه‌های اکسید قلع نسبت به آلایش نیتروژن در دمای ۴۰۰ °C..... ۹۸
- شکل ۴-۵ نمودار تغییرات طرح‌های XRD نمونه‌های اکسید قلع نسبت به آلایش نیتروژن در دمای ۵۰۰ °C..... ۹۹
- شکل ۴-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی فیلم‌های اکسید قلع خالص و آلاییده با نیتروژن را که در در سه دمای زیرلایه ۳۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C با فلوی اکسیژن ۲۰۰ sccm در مدت یک ساعت بدست می‌آید را نشان می‌دهد، به طوریکه (a)  $T=۳۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $N/Sn=۲/۴$  (b)  $T=۳۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $N/Sn=۰$  (c)  $T=۴۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $N/Sn=۲/۴$  (d)  $T=۴۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $N/Sn=۰$  (e)  $T=۵۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $N/Sn=۲/۴$  (f)  $T=۵۰۰\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $N/Sn=۰$ ..... ۱۰۱
- شکل ۴-۷ نمودار تغییرات طیف عبور در دماهای مختلف زیرلایه و در نسبت‌های مختلف اتمی N/Sn..... ۱۰۳
- شکل ۴-۸ طیف XPS گسترده برای لایه‌های اکسید قلع خالص و آلاییده با نیتروژن..... ۱۰۵
- شکل ۴-۹ نمودار XPS لایه‌های اکسید قلع آلاییده و خالص..... ۱۰۶
- شکل ۵-۱ شکل طرح‌وار ساختار p-n..... ۱۱۰
- شکل ۵-۲ مدار معادل دیود..... ۱۱۰
- شکل ۵-۳ نمودار XRD مربوط به لایه‌های اکسید قلع لایه‌نشانی شده روی سیلیکون تک‌بلوری و بس‌بلوری..... ۱۱۲
- شکل ۵-۴ نمودار مشخصه I-V برای ساختارهای polycrystalline Si/SnO<sub>2</sub> در دماهای مختلف زیرلایه..... ۱۱۳
- شکل ۵-۵ نمودار مشخصه I-V برای ساختارهای Single crystalline Si/SnO<sub>2</sub> در دماهای مختلف زیرلایه..... ۱۱۳
- شکل ۵-۶ نمودار تابع F(V) بر حسب ولتاژ در دماهای مختلف زیرلایه روی دو نوع ویفر سیلیکونی..... ۱۱۴

---

## فصل اول: مقدمه

## -۱-۱- تاریخچه

در لایه نشانی به روش نهشت بخار شیمیایی<sup>۱</sup>، یک ماده جامد از ترکیب شیمیایی دو یا چند گاز در مجاورت یا روی زیرلایه بوجود می‌آید که به صورت پودر یا بلور نهشته می‌شود. امروزه روش نهشت بخار شیمیایی به عنوان یک فرایند منحصر به فرد برای تولید لایه‌هایی یکنواخت با خلوص بالا، خلل و فرج پایین و چسبندگی مناسب و قابلیت تکرارپذیری ایده آل محسوب می‌شود. همچنین این روش یک فرایند نهشت غیرخطی می‌باشد، بطوریکه امکان لایه نشانی محدوده وسیعی از زیرلایه‌های گوناگون با آهنگ لایه نشانی بالا وجود دارد. بعلاوه با تنظیم پارامترهای مختلفی مثل دمای زیرلایه، آهنگ شارش گازهای حامل، زمان لایه نشانی، عملیات حرارتی و... ساختار بلوری و ریخت‌شناسی سطح لایه‌های تولید شده قابل کنترل است. روش نهشت بخار شیمیایی به عنوان یکی از روشهای متداول و شناخته شده برای ساخت لایه‌های اکسید رسانای شفاف<sup>۲</sup> بشمار می‌رود [۱].

بیشتر اکسیدهای رسانای شفاف، ترکیبات دوتایی یا سه تایی مشتمل بر یک یا دو عنصر فلزی می‌شوند. مقاومت ویژه شان پایین تر از  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  و ضریب خاموشی آنها  $k$  در ناحیه طیف مرئی کمتر از ۰.۰۱ به دلیل نوار گاف بزرگشان (بزرگتر از ۳eV) است. این تلفیق رسانایی و شفافیت به طور معمول در اکسیدهای استوکیومتریکی ذاتی غیر ممکن است. هرچند با تولید یک ترکیب غیر استوکیومتریکی یا اعمال آلایش مناسب قابل دسترس خواهد شد. بادکر<sup>۳</sup> در سال ۱۹۰۷ کشف کرد که فیلمهای نازک CdO دارای چنین خاصیتی هستند. بعدها خواص مشابهی برای فیلمهای نازک  $\text{In}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$  و آلایزهای آنها هم مشاهده شد.

آلایش این مواد منجر به بهبود رسانایی شد. ZnO آلاییده با Al، (AZO)،  $\text{In}_2\text{O}_3$  آلاییده با Sn، (ITO)،  $\text{SnO}_2$  آلاییده با F و Sb، (FTO, ATO) بیشترین استفاده را در فیلمهای TCO در تکنولوژی مدرن دارند [۲].

در سال ۱۹۷۸ مورانوی<sup>۴</sup> و همکارش اکسید قلع خالص را با استفاده از دو پیش ماده متفاوت  $\text{SnCl}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{SnCl}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  به روش نهشت بخار شیمیایی در فشار هوا لایه نشانی کردند [۳]. آنها دریافتند که اکسید قلع تولید شده از  $\text{SnCl}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}$  نسبت به  $\text{SnCl}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  دارای خواص الکتریکی بهتری است. همچنین این مطالعه وابستگی خواص الکتریکی لایه‌ها را به جذب هیدروژن پر اکساید و اندازه دانه که تحت تاثیر دمای زیرلایه اند را نشان داد. در سال ۱۹۷۹ ادوانی<sup>۵</sup> و همکارانش اکسید قلع خالص را از تبخیر  $\text{SnCl}_4$  و آب با روش نهشت بخار شیمیایی در خلا بدست آوردند و محاسبات نظری

<sup>1</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

<sup>2</sup> Transparent Conductive Oxide (TCO)

<sup>3</sup> Badeker

<sup>4</sup> Muranoi

<sup>5</sup> Advani

ترمودینامیکی واکنش هیدرولیز را انجام دادند [۴]. این مطالعه نشان داد که واکنش هیدرولیز تحت شرایط تعادلی انجام می‌شود و تغییرات ریخت‌شناسیکی و آهنگ رشد لایه‌ها با دمای زیرلایه مرتبط است. همچنین آنها دریافتند که افزایش دمای زیرلایه اگرچه باعث افزایش اندازه دانه می‌شود ولی به دلیل افزایش غیریکنواختی سطحی باعث کاهش رسانایی می‌شود. در همان سال باگاوات<sup>۱</sup> و همکارانش خواص الکتریکی و فتوولتایی ساختار  $\text{Si}/\text{SnO}_2$  را بررسی کردند [۵]. آنها با استفاده از پیش ماده  $\text{SnCl}_2$  و اکسیژن اکسید قلع را روی سیلیکون نوع n و p به روش نهشت بخار شیمیایی لایه نشانی کردند. تحقیقات نشان داد که لایه اکسید قلع لایه نشانی شده روی سیلیکون نوع n دارای خواص فتوولتایی بهتری است. این بهبود خاصیت در لایه قرار گرفته روی سیلیکون نوع n را به تشکیل میان لایه  $\text{SiO}_2$  نسبت دادند.

در سال ۱۹۸۱ ساندارام<sup>۲</sup> و همکارانش اکسید قلع را با استفاده از پیش ماده  $\text{SnCl}_2$  و اکسیژن به روش نهشت بخار شیمیایی لایه نشانی کردند [۶]. بررسی اثر دمای زیرلایه روی خواص ساختاری فیلم نشان داد افزایش دمای زیرلایه باعث بهبود خواص ساختاری لایه‌ها می‌شود. در سال ۱۹۸۳ سرینیواسا<sup>۳</sup> و همکارانش تاثیر دمای زیرلایه و فلوی اکسیژن را روی خواص ریخت‌شناسیکی لایه‌های اکسید قلع با استفاده از پیش ماده  $\text{SnCl}_2$  و اکسیژن بررسی کردند [۷]. مطالعات آنها افزایش یکنواختی و اندازه دانه با افزایش دما در فلو اکسیژن ثابت را نشان داد. در حالیکه در دمای ثابت با افزایش فلو اندازه دانه و یکنواختی کاهش می‌یافت.

یک سال بعد در سال ۱۹۸۴ ناگانو<sup>۴</sup> و همکارانش اکسید قلع را با استفاده از روش نهشت بخار شیمیایی روی سطح  $\text{TiO}_2$  لایه نشانی کردند [۸]. در این مطالعه از پیش ماده‌های  $\text{SnCl}_4$  و اکسیژن استفاده شد و نیتروژن به عنوان گاز حامل بکار گرفته شد. اثر فلوی  $\text{SnCl}_4$  و دمای زیرلایه روی ساختار لایه‌ها بررسی شد. در سال ۱۹۸۵ تار<sup>۵</sup> و همکارانش اکسید قلع را با استفاده از پیش ماده ای متفاوت  $\text{SnI}_4$  و اکسیژن به روش نهشت بخار شیمیایی لایه نشانی کرده و خواص اپتیکی و الکتریکی آن را مطالعه کردند [۹]. در این مطالعه اثر فاصله زیرلایه از ورودی راکتور و زمان لایه نشانی روی مقاومت سطحی نمونه‌ها بررسی شد. در همان سال ساکسنا<sup>۶</sup> و همکارانش اثر فلوی اکسیژن و دمای زیرلایه را روی خواص الکتریکی اپتیکی، ساختاری و موفولوژی سطحی اکسید قلع آلاییده با فلونور بررسی کردند [۱۰]. لایه‌های بدست آمده دارای مقاومت سطحی  $6 \Omega/\square$  و شفافیت ۸۳٪ بود که گزینه مناسبی جهت استفاده در سلولهای خورشیدی بشمار می‌رفت. در سال ۱۹۸۸ کارانجای<sup>۷</sup> و همکارانش لایه‌های شفاف و رسانای اکسید قلع خالص و آلاییده با آنتیموان را با یک تکنیک ساده و دست ساز با استفاده از

<sup>1</sup> Bhagavat

<sup>2</sup> Sundaram

<sup>3</sup> Srinivasa

<sup>4</sup> Nagano

<sup>5</sup> Tarey

<sup>6</sup> Saxena

<sup>7</sup> Karanjai

پیش ماده های  $\text{SnCl}_2$  و آب لایه نشانی کردند [۱۱]. از  $\text{SbCl}_3$  به عنوان آلاینش استفاده شد. در این آزمایش مشاهده شد که با افزایش ضخامت لایه ها مقاومت سطحی کاهش می یابد. در سال ۱۹۹۰ و لاویچ<sup>۱</sup> و همکارش اکسید قلع آلاینده با آنتیموان را به روش نهشت بخار شیمیایی با استفاده از پیش ماده  $\text{SnI}_4$  و اکسیژن و  $\text{SbI}_3$  به عنوان آلاینش لایه نشانی کردند [۱۲]. اثر آلاینش و دمای زیرلایه جهت یافتن بهینه شرایط رشد بررسی شد. در طی این سالها کم هزینه بودن روش لایه نشانی همواره مورد توجه بوده است. در همان سال سانن<sup>۲</sup> و همکارانش اکسید قلع خالص را با استفاده از پیش ماده های  $\text{SnCl}_4$  و آب به روش نهشت بخار شیمیایی لایه نشانی کردند [۱۳]. اثر دمای زیرلایه روی اندازه دانه و خواص الکتریکی لایه ها بررسی شد. اندازه دانه با افزایش دما افزایش را نشان داد. لایه ها دارای شفافیت ۹۰٪ و مقاومت سطحی  $25 \Omega/\square$  بودند. اثر گذشت زمان روی خواص لایه ها بررسی شد.

در ادامه میکروساختار اکسید قلع خالص و آلاینده با آنتیموان به روش نهشت بخار شیمیایی توسط مانی<sup>۳</sup> و همکارانش بررسی شد [۱۴].  $\text{SnCl}_4$  و  $\text{SbCl}_2$  به عنوان پیش ماده استفاده شد و اثر عملیات حرارتی روی ریخت شناسی لایه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در کاری متفاوت در سال ۱۹۹۰ پیوا<sup>۴</sup> و همکارانش خواص ریخت شناسی و ساختاری اکسید قلع لایه نشانی شده روی ویفر سیلیکونی با سه روش نهشت بخار شیمیایی و اسپری پیرولیز و اسپاترینگ با یکدیگر مقایسه کردند [۱۵]. نتایج نشان داد که راستای ترجیحی لایه های تولید شده به روش اسپاترینگ متفاوت از دو روش دیگر است در حالیکه لایه های آماده شده به دو روش نهشت بخار شیمیایی و اسپری پیرولیز از نظر راستای ترجیحی مشابه اند. یک دهه بعد در سال ۲۰۰۰، پارک<sup>۵</sup> و همکارش اکسید قلع را بر روی زیرلایه شیشه ای به دو روش نهشت بخار شیمیایی و پوشش دهی چرخشی لایه نشانی و با استفاده از آنالیز EDX و آنالیز TEM این دو نمونه را با هم مقایسه کردند [۱۶]. این بررسیها نشان داد که لایه های بدست آمده به روش نهشت بخار شیمیایی از چهار لایه مجزای  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  تشکیل شده اند در حالیکه لایه های بدست آمده از روش پوشش دهی چرخشی فقط از دو لایه  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$  تشکیل شده است.

در سال ۲۰۰۲، راجرام<sup>۶</sup> و همکارانش اکسید قلع را به روش نهشت بخار شیمیایی روی زیرلایه شیشه ای و کوارتز لایه نشانی کردند [۱۷]. این مطالعه نشان داد که خواص لایه های بدست آمده روی شیشه و کوارتز هر دو خوب و قابل قبول است. همچنین بررسی ساختار لایه ها به روش پراکندگی پرتو ایکس نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه پیکهای تیز تری بدست می آید. در سال ۲۰۰۳، صالحی<sup>۷</sup> و همکارانش اثر آلاینش ایندیم روی حساسیت حسگری اکسید قلع بدست آمده به روش

<sup>1</sup> Vlahovic

<sup>2</sup> Sanon

<sup>3</sup> Mani

<sup>4</sup> Popova

<sup>5</sup> Park

<sup>6</sup> Rajaram

<sup>7</sup> Salehi

نهشت بخار شیمیایی را بررسی کردند [۱۸]. آنها دریافتند که حساسیت حسگر با مقدار آلاینش تغییر می‌کند. در همان سال جئونگ<sup>۱</sup> و همکارانش خواص فتولومیناسانس اکسید قلع بدست آمده به روش نهشت بخار شیمیایی را بررسی کردند [۱۹]. این مطالعه اثر مثبت دمای زیرلایه روی خواص ساختاری لایه ها را تایید کرد. در سال ۲۰۰۵ پاپادوپولوس<sup>۲</sup> اکسید قلع را در مجاورت دو گاز حامل متفاوت اکسیژن خالص و هوا به روش نهشت بخار شیمیایی لایه نشانی کرد [۲۰]. او دریافت که لایه های بدست آمده در مجاورت هوا دارای ساختار بلوری بهتری نسبت به نمونه های رشد داده شده در مجاورت اکسیژن اند. در حالیکه زبری سطحی نمونه های رشد داده شده در مجاورت اکسیژن خالص نسبت به نمونه های رشد داده شده در مجاورت هوا کمتر است. همچنین در هر دو حالت عملیات حرارتی لایه ها تاثیر مثبتی روی خواص ساختاری نمونه ها دارد. در همان سال اثر افزایش آلاینش روی خواص ساختاری و مکانیکی لایه های اکسید قلع آلانیده با فلئور توسط فنگ<sup>۳</sup> و همکارش بررسی شد [۲۱]. یک سال بعد ساندکوئست<sup>۴</sup> و همکارانش اکسید قلع را با استفاده از پیش ماده های SnI<sub>4</sub> و اکسیژن به دو روش نهشت بخار شیمیایی و نهشت لایه اتمی<sup>۵</sup> لایه نشانی کرده و نتایج را مقایسه نمودند [۲۲]. این مطالعه نشان داد که نمونه های بدست آمده به روش لایه اتمی تک کریستالی و با چگالی نواقص شبکه ای و زبری کم هستند در حالیکه نمونه های بدست آمده به روش نهشت بخار شیمیایی دارای زبری سطحی هستند که آنها را گزینه مناسبتری جهت استفاده در سلولهای خورشیدی می‌سازد. زیرا احتمال گیر افتادن نور در سطوح صاف کمتر است. در سال ۲۰۰۶ کمب<sup>۶</sup> و همکارانش در کاری متفاوت با استفاده از روش نهشت بخار شیمیایی لایه ای از اکسید تیتانیوم را روی اکسید قلع آلانیده با فلئور لایه نشانی کردند و از آن در ساخت سلول خورشیدی سیلیکونی استفاده نمودند [۲۳]. حضور اکسید تیتانیوم در این نوع سلول خورشیدی باعث بهبود خواص جریان ولتاژ سلول تا ۳٪ شد. در همین سال کوروتکو<sup>۷</sup> و همکارانش تاثیر نوع پیش ماده، فلوی گاز حامل و ضخامت لایه را روی خواص ساختاری لایه های اکسید قلع با استفاده از روش نهشت بخار شیمیایی بررسی کردند [۲۴]. در این روش از پیش ماده های فلز آلی<sup>۸</sup> مانند<sup>۹</sup> MBTC،<sup>۱۰</sup> DBTA،<sup>۱۱</sup> TBT،<sup>۱۲</sup> PTTC استفاده شد.

<sup>1</sup> Jeong

<sup>2</sup> Papadopoulos

<sup>3</sup> Fang

<sup>4</sup> Sundqvist

<sup>5</sup> Atomic layer deposition (ALD)

<sup>6</sup> Kambe

<sup>7</sup> Korotkov

<sup>8</sup> Metalorganics

<sup>9</sup> Monobutyltintrichloride

<sup>10</sup> Dibutyltindiacetate

<sup>11</sup> Tetrabutyltin

<sup>12</sup> Phenylbutyltin-trichloride



در سال ۲۰۰۷ ماتسویی<sup>۱</sup> و همکارانش اثر افزودن الکل را در مراحل اول رشد اکسید قلع با پیش ماده کلرید قلع بررسی کردند [۲۵]. افزودن الکل چگالی دانه ها را افزایش می دهد در حالیکه اندازه دانه ها کاهش می یابند. این مطالعه از نظر امکان کنترل ریخت شناسی سطحی و رسانندگی لایه ها ارزشمند است. در همان سال اوتمزابت<sup>۲</sup> و همکارانش اکسید قلع آلاییده با آنتیموان را به روش نهشت بخار شیمیایی روی شیشه و سیلیکون لایه نشانی کردند [۲۶]. این مطالعه نشان داد که افزایش آلایش اگرچه باعث بهبود خواص الکتریکی نمونه ها می شود ولی شفافیت لایه ها را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد. همچنین نوع زیرلایه تاثیری روی ریخت شناسی لایه ها ندارد. در آزمایش دیگری که در سال ۲۰۰۸ توسط مورالز<sup>۳</sup> انجام شد فیلمهای اکسید قلع خالص و آلاییده با فلئور در دماهای پایین زیرلایه بدست آمد [۲۷]. این آزمایش نشان داد که افزایش دما باعث بهبود ساختار لایه ها می شود و همچنین بهبود ساختار باعث افزایش شفافیت لایه می گردد. در این آزمایش از بخار آب و ازن به عنوان عامل اکسایش به صورت جداگانه استفاده شد. در آزمایشی دیگر در سال ۲۰۰۹ اکسید قلع آلاییده با فلئور که با روش ساده نهشت بخار شیمیایی آماده شده بود جهت مقایسه با نمونه تجاری آن در ساخت سلول خورشیدی تک اتصاله a-Si:H استفاده شد [۲۸]. این آزمایش نشان داد که این نمونه کاملاً قابل مقایسه با نمونه صنعتی آن است که با استفاده از روشهای پر هزینه ساخته می شود. در کار مشابه دیگری در همان سال، اکسید قلع خالص روی زیرلایه سیلیکونی لایه نشانی شد [۲۹]. در این آزمایش نشان داده شد که خواص اکسید قلع لایه نشانی شده وابسته به سه پارامتر دمای زیرلایه، زمان لایه نشانی و فشار اکسیژن است. این پارامترها بهینه یابی شد و اثر آن روی خواص اپتوالکتریکی و ریخت شناسی لایه ها بررسی شد. اندازه گیری I-V به منظور بررسی خواص سلول بدست آمده انجام شد. در مطالعه ای دیگر ماتسویی و همکارانش اکسید قلع آلاییده با فلئور با ضخامت حدود ۲۰ nm را به روش نهشت بخار شیمیایی بدست آوردند [۳۰]. خواص الکتریکی لایه ها تحت تاثیر افزایش یافته های مختلفی است که در حین فرایند رشد اضافه شد. این مطالعه نشان داد که تغییر در خواص الکتریکی لایه ها ناشی از اندازه و چگالی دانه ها می باشد. در مطالعه دیگری که در همان سال ۲۰۰۹ توسط رمز<sup>۴</sup> و همکارانش انجام شد خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های اکسید قلع آلاییده با فلئور، تحت تاثیر ضخامت لایه ها دمای زیرلایه و آلایش بررسی شد [۳۱]. آنها نتیجه گرفتند که دمای زیرلایه و آلایش روی میزان نفوذ اتمهای آلایش و همچنین نواقص شبکه ای تاثیرگذار است. آسیا<sup>۵</sup> و همکارانش در همان سال اثر زیرلایه بس بلوری سیلیکونی را روی خواص اپتیکی لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده با آنتیموان بررسی کردند [۳۲]. این مطالعه نشان داد که زبری سطح زیرلایه سیلیکونی باعث کاهش شدت بازتاب در نمونه های لایه نشانی شده روی سیلیکون شده است. همچنین جابجایی واضحی در کمینه طیف بازتابش مشاهده می شود که در نتیجه

<sup>1</sup> Matsui

<sup>2</sup> Outemzabet

<sup>3</sup> Morales

<sup>4</sup> Remes

<sup>5</sup> Assia

جذب ناشی از حامل‌های آزاد در نمونه های آلاییده می‌باشد. در سال ۲۰۱۰ اثر افزودن هیدروکربنها بر کنترل ریخت‌شناسی سطحی لایه ها بررسی شد [۳۳]. این مطالعه نشان داد که افزودن ترکیبات ارگانیک فرار باعث تغییر در نرخ رشد، راستای ترجیحی، اندازه و شکل سطح لایه ها و در نتیجه تغییر در خواص اپتیکی لایه ها می‌شود. اثر افزایش متانول حین رشد لایه های اکسید قلع به روش نهشت بخار شیمیایی در همان سال توسط ولنتیرو<sup>۱</sup> و همکارانش بررسی شد [۳۴]. این مطالعه نشان داد که در نتیجه افزودن متانول هنگام فرایند رشد، در ضخامتهای بسیار پایین در حدود ۱۰ nm لایه هایی با مقاومت بسیار پایین بدست می‌آید که ناشی از چگال شدن لایه است. در سال ۲۰۱۲ گسکل<sup>۲</sup> و همکارانش اکسید قلع الاییده با ایندیم را با استفاده از پیش ماده های MBTC و  $\text{Me}_2 \text{In}(\text{acac})^3$  به روش نهشت بخار شیمیایی لایه نشانی کردند [۳۵]. این پیش ماده ها به دلیل اینکه پایدار و در دسترس هستند انتخاب شدند. اثر دمای زیرلایه، غلظت پیش ماده و فلوی اکسیژن روی خواص الکتریکی و ساختاری نمونه ها بررسی شد.

با توجه به مقالات منتشر شده طی ۴۰ سال گذشته مشاهده می‌شود که به دلیل خواص منحصر به فرد اکسید قلع و کاربردهای متعدد این ماده در صنعت، همچنان این ماده مورد توجه محققین می‌باشد و روش نهشت بخار شیمیایی به عنوان روشی مطمئن، کم هزینه و تکرار پذیر برای رشد اکسید قلع به شمار می‌رود.

## ۲-۱- ساختار بلوری اکسید قلع

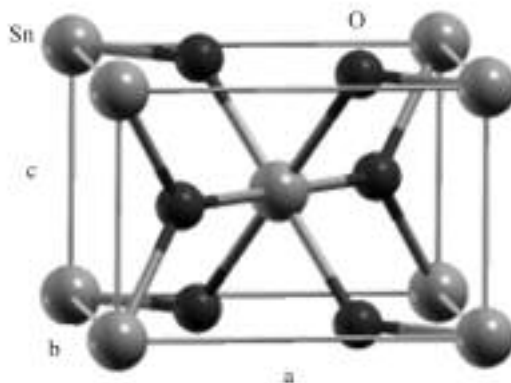
اکسید قلع،  $\text{SnO}_2$  دارای ساختار چهار کنجی روتیل می‌باشد و متعلق به گروه فضایی  $P4_2/mnm$  است. سلول واحد آن شامل دو اتم قلع و چهار اتم اکسیژن مانند شکل ۱-۱ می‌باشد. اتم قلع در مرکز شش اتم اکسیژن واقع شده و اتمهای اکسیژن در کنجهای یک هشت وجهی منظم قرار گرفته اند [۳۶]. هر اتم اکسیژن با سه اتم قلع که در گوشه های یک مثلث متساوی الاضلاع قرار دارند، احاطه شده است.

سلول واحد اکسید قلع با دو پارامتر شبکه  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$  و  $c = 3.186 \text{ \AA}$  و یک پارامتر درونی  $u = 0.306 \text{ \AA}$  که مرتبط با مکان اتمی اکسیژن است، مشخص می‌شود [۳۷].

<sup>1</sup> Volintiru

<sup>2</sup> Gaskell

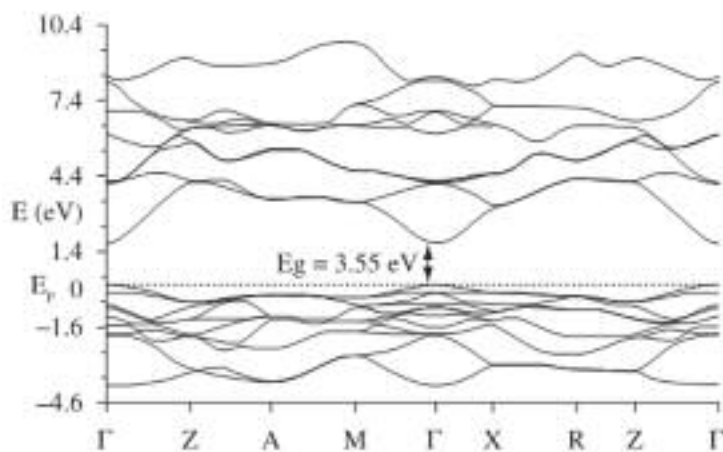
<sup>3</sup> Dimethylindium acetyl acetate



شکل ۱-۱ سلول واحد تتراگونال روتیل [۳۷].

### ۳-۱- گاف نواری انرژی

شکل ۱-۲ ساختار نواری انرژی اکسید قلع کپه‌ای را نمایش می‌دهد. بیشینه نواری ظرفیت در نقطه  $\Gamma$  منطقه بریلوئن واقع شده است. مقدار انرژی گاف در توافق با مطالعات نظری [۳۸-۴۰] و تجربی [۴۱-۴۲] انجام شده  $3.55 \text{ eV}$  می‌باشد و مستقیم است. ساختار نواری انرژی نشان داده شده در شکل فوق به روش شبه پتانسیل موج تخت<sup>۱</sup>، با استفاده از تقریب  $GGA^2$  چگالی موضعی<sup>۳</sup> محاسبه شده است. مهمترین مشخصه در شکل ۱-۲ کمینه نواری رسانش شبه الکترون آزاد آن در ناحیه  $\Gamma$  است. این کمینه اصلی از حالت‌های  $\text{Sn } 5s$  تشکیل می‌شود [۴۳]. جرم موثر الکترون در این نواحی  $0.23-0.3$  است. نواری ظرفیت بالاتر از



شکل ۱-۲ ساختار نواری انرژی اکسید قلع کپه‌ای [۳۷].

<sup>1</sup> Plane wave pseudopotential method

<sup>2</sup> Generalised gradient approximation

<sup>3</sup> Local density formalism (LDF)

تا زیر  $8/1\text{ eV}$  از حالت‌های  $O 2p$  تشکیل شده اند که با بعضی ترازهای  $Sn s, p$  ترکیب شده‌اند. نهایتاً در  $16\text{ eV}$  - حالت‌های  $O 2s$  وجود دارند که در تشکیل نوار شرکت نمی‌کنند. همه حالت‌های  $Sn 4d$  زیر این انرژی قرار می‌گیرند و قابل چشم پوشی‌اند. نوار ظرفیت در ساختار انرژی اکسید قلع مشابه سایر اکسیدها است. این نوار نسبتاً تخت است و بنابراین دارای جرم موثر بزرگی می‌باشد که مناسب بکارگیری در رسانایی نوع  $p$  نسبت.

### ۱-۳-۱- نوارهای انرژی الکترون در TCO با حامل آزاد

یک راه برای بهبود خاصیت رسانایی الکتریکی مواد TCO با نوار گاف پهن، اعمال سطوح انرژی ناخالصی است که بتواند الکترون را به نوار رسانش ببخشد (رسانایی نوع  $n$ ) یا آنرا از نوار ظرفیت بگیرد (رسانایی نوع  $p$ ). مواد TCO دارای نوار ظرفیت پر شده مربوط به سطوح انرژی اکسیژن آنیونی و نوار رسانش پر نشده مربوط به کاتیون فلزی هستند. آلایشها می‌توانند سطوح انرژی نزدیک به کمینه نوار رسانش یا بیشینه نوار ظرفیت معرفی کنند که به ماده TCO خاصیت رسانایی دهد.

قانون اول برای داشتن یک TCO خوب ماده ای است که دارای الکترون‌گاتیویته بالا و کمینه نوار رسانش پایین باشد. همچنین غلظت نواقص بالا اگرچه موجب پایین آمدن کمینه نوار رسانش می‌شود ولی در نتیجه پراکندگی حاملها از این نقاط و کاهش تحرک پذیری باعث کاهش رسانایی خواهد شد. بنابراین در غلظت بالای چگالی حامل باید توزیع سطوح انرژی نوار رسانش پهن باشد تا از پراکندگی حاملها جلوگیری شود.

قانون دوم برای داشتن رسانایی نوع  $p$  مواد باید دارای تابع کار پایین باشند که بیشتر اکسیدهای فلزی دارای تابع کار بالایی ناشی از طبیعت پیوند فلز اکسیژن اند. اکسیدهای فلزی خاصی با پوسته  $d$  ناکامل تابع کار پایینتری دارند، اگرچه که گذارهای نوری در ترازهای  $d$  می‌تواند شفافیت لایه را کاهش دهد. قانون سوم توجه به پایداری شبکه است. وقتی غلظت نواقص شبکه ای زیاد شود، می‌تواند منجر به ناپایداری و ویران شدن شبکه شود.

آلایش و اعمال سطوح انرژی ناخالصی به دلیل اثر برستین ماوس<sup>۱</sup> لزوماً منجر به افزایش رسانایی نمی‌شود. به طور مثال مطابق شکل ۱-۳ وقتی  $ZnO$  با گالیم آلاییده می‌شود، دارای لبه جذب حدود  $3\text{ eV}$  است. سپس این لایه در حضور هیدروژن به مدت ۱۵ دقیقه در دمای  $400$  درجه سانتی گراد کاهیده می‌شود.

لبه جذب به  $3/4\text{ eV}$  افزایش می‌یابد که ناشی از اثر فوق است. در این حالت برای گذار از نوار ظرفیت به رسانش انرژی بیشتری از حالت قبل لازم است و یک جابجایی آبی<sup>۱</sup> در لبه جذب خواهیم داشت.

<sup>۱</sup> Burstein-Moss