



۸۷/۱/۱۰۵۶۵۶
۸۷/۱۲۶



دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان:

تهیه لایه نازک قلع سولفید (SnS) به روش حمام شیمیایی
و پخت آن برای تبدیل به نانو بلور دی اکسید قلع (SnO_2) شفاف

استاد راهنما:

آقای دکتر غفار متدین اول

استاد مشاور:

آقای دکتر علیرضا خانچی

دانشجو:

سمانه صرفی

شهریور ۱۳۸۶

۱۳۸۶ / ۱۱ / ۲۵



۱۰۸۱۷۵



بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سمانه صرفی دانشجوی گرایش شیمی فیزیک
تحت عنوان: تهیه لایه نازک نانو بلور قلع سولفید (SnS) به روش حمام شیمیایی و پخت آن
برای تبدیل به نانو بلور دی اکسید قلع شفاف
در ساعت ۱۰:۳۰ صبح روز یکشنبه مورخ ۱۳۸۶/۶/۱۸ در محل سالن همایش های دانشکده شیمی
با حضور امضاء کنندگان ذیل تشکیل شد.

خانم سمانه صرفی خلاصه کارهای تحقیقاتی خود را ارائه نمود و پس از پرسش و پاسخ هیأت داوران
کبار تحقیقاتی خانم سمانه صرفی را در سطح عالی ارزشیابی نموده و برای نامبرده نمره (۱۹,۲۵)
را منظور نمودند.
(نمره مثبت و جمع دارد)

۱- استاد راهنما: آقای دکتر غفار متدین اول

۲- استاد راهنما:

۳- استاد مشاور: آقای دکتر علیرضا خانچی

۴- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: آقای دکتر مهرداد قائمی

۵- عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر فرهنگ سهیلیان

۶- عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر آرمن آوانس

۱۳۸۷ / ۱۱ / ۲۵

اسدا... بیرقی

رئیس دانشکده شیمی

پاس خدای را که برتر است به قدرت و نزدیک است از جهت عطا و نعمت، او را

پاس گویم که بخششهای او از روی مهربانی است و نعمتهای او فراگیر و بیکسانی. بدو ایمان

دارم چرا که از هر چیزش است و هستی او به خویش است و از او راه می جویم که نزدیک

است و راسخ، و از او یاری می خواهم که تواناست و چهره کرد، و بر او تکیه می کنم که بنده است یاورد.

تقديم

علمي الدين في الدنيا والآخرة

واستوارترین الگوی صداقت و پاکی پدر

و به زیباترین اسوه عطف و مهربانی مادر

و آنان که بهترین مشوق و راهنما و همکار تنها می‌ایم بوده اند، خواهر و برادرم باشد که در طی این طریق توفیق
حفظ تمامی مواهب، خدمت به عزیزی که در کسب این توشه یاریم کردند نصیب گردد.

تقدیر و شکر:

نخست خدای را شاکرم که به من توفیق علم آموزی عنایت فرمود تا بتوانم به شناخت قطره ای از دریای بی کران علم را بنمون شوم پس از خدای متعال موفقیت خود را فراموش زحمات بی دریغ پدر و مادری مهربان، مستم که عمر گرانه ایه خود را وقف من نموده و در تمام مراحل زندگی و تحصیل مشوق اصلی من بوده اند که از آنان نهایت شکر و سپاسگذاری را دارم.

پنجمین بر خود لازم می دانم از استاد بزرگوارم آقای دکتر غفارمدین اول، به خاطر زحمات فراوانی که در جهت به ثمر رسیدن این پروژه متحمل شدند شکر و قدردانی کنم.

از استاد مشاور این پروژه آقای دکتر علیرضا خانچی به خاطر زحمات بی دریغ و راهنماییهای ارزنده شان صمیمانه شکر می کنم.

از آقای دکتر فرسنگ سبیلیان و دکتر آرمین آوانس که زحمت دآوری این پایان نامه را متقبل شدند کمال شکر را دارم.

از آقای دکتر رضا صحرايي و آقای دکتر سید جواد احمدی به خاطر همکاریها و راهنمایی هایشان در طول انجام این پروژه صمیمانه سپاسگزارم.

سازۀ صرّنی

شهر پور ماه ۸۶

چکیده

لایه نازک قلع سولفید از نیمه هادی های گروه IV-VI می باشد که همراه با لایه نازک شفاف و رسانای دی اکسید قلع کاربرد وسیعی در وسایل اپتوالکترونیکی، حسگر های گازی، ولایه های موجود در اتصالات سل های خورشیدی پیدا کرده است. روش لایه نشانی حمام شیمیایی اخیرا برای تهیه لایه نازک قلع سولفید به سبب سادگی، تکرارپذیری، قابلیت کنترل و همچنین پتانسیل آن برای تعیین شرایط واکنش مورد توجه قرار گرفته است. در این پروژه تهیه لایه های نانوبلور قلع سولفید بر روی بسترهای شیشه ای که به صورت عمودی در محلول آمونیاکی شامل: یون های Sn^{2+} کمپلکس شده با تری اتانل آمین و تیواستامید بعنوان منبع یون سولفید در دمای اتاق، انجام شده است و لایه هایی به رنگ قرمز قهوه ای و چسبنده بر روی بستر شیشه ای به دست آمد. بررسی XRD لایه های قلع سولفید تازه تهیه شده ساختار اورترومبیک را برای قلع سولفید نشان داد و پخت لایه نازک قلع سولفید در اتمسفر هوا در دزون کوره الکتریکی منجر به تبدیل لایه قهوه ای SnS به لایه شفاف دی اکسید قلع در دمای 360°C درجه سانتیگراد شده است. این تبدیل در دمای 500°C و پس از مدت زمان دو ساعت کامل می شود. الگوی پراش اشعه X برای لایه نازک دی اکسید قلع تهیه شده در 500°C ساختار کسیتريت را برای نانوبلورهای آن نشان داد. شکاف انرژی نیز برای لایه های نازک SnS و SnO_2 با استفاده از طیف مرئی-فرابنفش تعیین شد و میزان $2/1$ ، $3/70$ الکترون ولت به ترتیب برای آن ها به دست آمد. همچنین تصاویر SEM برای لایه ها ساختار یکنواخت و عاری از حفره و اندازه ذرات کمتر از 250 نانومتر را نشان داد.

کلمات کلیدی: قلع سولفید؛ نانوبلور های دی اکسید قلع؛ لایه نازک؛ روش حمام شیمیایی

فهرست مطالب

فصل اول : نظری

بخش اول : نیمه رساناها

- ۱-۱-۱) رسانایی الکتریکی در مواد ۳
- ۱-۱-۲) نیمه رساناها ۴
- ۱-۱-۳) برانگیختگی مستقیم و غیر مستقیم ۷
- ۱-۱-۴) پیوند گاه p-n ۸
- ۱-۱-۵) کاربردهای ساده ای از نیمه رساناها ۸
- ۱-۱-۶) ترمیستورها ۸
- ۱-۱-۶-۲) آشکارسازی نور سرخ : فوتو رسانندگی ۹
- ۱-۱-۶-۳) تابش سنج ها ۹

بخش دوم : نیمه رسانای قلع سولفید و دی اکسید قلع

- ۱-۲-۱) برخی خواص فیزیکی و شیمیایی قلع سولفید ۱۱
- ۲-۲-۱) کاربردهای لایه نازک قلع سولفید ۱۱
- ۳-۲-۱) کاربرد انرژی خورشیدی ۱۲
- ۴-۲-۱) لایه نازک دی اکسید قلع ۱۳
- ۵-۲-۱) خواص ساختاری دی اکسید قلع ۱۴
- ۶-۲-۱) خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک اکسید قلع ۱۹

بخش سوم: روش حمام شیمیایی، مزایا و معایب آن

- ۲۲..... (۱-۳-۱) مزایا و معایب لایه نشانی به روش حمام شیمیایی
- ۲۲..... (۲-۳-۱) تاریخچه تهیه لایه نازک قلع سولفید
- ۲۴..... (۳-۳-۱) لایه نشانی به روش حمام شیمیایی

بخش چهارم: عوامل موثر بر ویژگی های لایه نازک قلع سولفید

- ۲۷..... (۱-۴-۱) بررسی پارامترهای حمام در رشد لایه نازک قلع سولفید
- ۲۷..... (۱-۴-۱) عامل کمپلکس کننده تری اتانول آمین
- ۲۸..... (۲-۴-۱) تاثیر آمونیاک
- ۲۹..... (۳-۴-۱) تاثیر تغییر غلظت عامل گوگرد
- ۲۹..... (۲-۴-۱) ضخامت
- ۳۰..... (۳-۴-۱) تاثیر pH
- ۳۱..... (۴-۴-۱) غلظت های متفاوت از محلول اولیه
- ۳۲..... (۵-۴-۱) دما
- ۳۳..... (۶-۴-۱) پخت لایه ها

بخش پنجم: روشهای مطالعه و بررسی ویژگی های لایه های نازک نیمه رسانا

- ۳۷..... (۵-۱) روشهای مطالعه لایه نازک ها
- ۳۷..... (۱-۵-۱) تعیین نوع n یا p بودن فیلم های نازک SnO_2
- ۳۸..... (۲-۵-۱) آنالیز حرارتی
- ۳۹..... (۳-۵-۱) گرماسنج رویشی تفاضلی (DSC)
- ۳۹..... (۴-۵-۱) گرما وزن سنج (TGA)
- ۴۰..... (۵-۵-۱) اندازه گیری های الکتریکی
- ۴۰..... (۱-۵-۵-۱) مقاومت سطحی

- ۴۱..... (۲-۵-۵-۱) اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی
- ۴۱..... (۶-۵-۱) روش تعیین ضخامت لایه نازک
- ۴۲..... (۱-۶-۵-۱) تعیین ضخامت لایه با استفاده از منحنی عبور
- ۴۳..... (۲-۶-۵-۱) تعیین ضخامت لایه با استفاده از توزین زیر لایه
- ۴۳..... (۳-۶-۵-۱) تعیین ضخامت لایه با استفاده از دستگاه SEM
- ۴۳..... (۴-۶-۵-۱) تعیین ضخامت لایه با استفاده از پس پراکندگی رادرفورد (RBS)

فصل دوم : تجربی

تهیه لایه نازک های قلع سولفید به روش حمام شیمیایی

- ۴۷..... (۱-۲) مواد استفاده شده
- ۴۷..... (۲-۲) دستگاهها
- ۴۸..... (۳-۲) آماده سازی حمام
- ۴۸..... (۴-۲) آماده سازی زیر لایه ها
- ۴۹..... (۵-۲) تهیه محلولهای استفاده شده
- ۵۰..... (۱-۵-۲) ظرف واکنش
- ۵۰..... (۶-۲) تهیه لایه نازک SnS به روش غوطه ور سازی
- ۵۰..... (۱-۶-۲) تهیه لایه نازک SnS با نسبت های مختلف از غلظت قلع و تیواوره
- ۵۲..... (۷-۲) تهیه لایه نازک سولفید قلع به روش حمام شیمیایی
- ۵۲..... (۱-۷-۲) روش اول
- ۵۲..... (۲-۷-۲) روش دوم
- ۵۲..... (۱-۲-۷-۲) تهیه محلول Sn^{2+} ، ۰/۱ مولار
- ۵۳..... (۲-۲-۷-۲) لایه نشانی لایه های نازک سولفید قلع

- ۵۳.....(۸-۲) پخت لایه نازک های تهیه شده در دماهای مختلف.....
- ۵۴.....(۹-۲) تهیه لایه نازک سولفید قلع بر روی بستری از CdS.....
- ۵۵.....(۱۰-۲) تهیه لایه نازک های سولفید قلع برای مطالعات XRD.....
- ۵۵.....(۱۱-۱-۲) تهیه لایه نازک SnS با استفاده از کمپکس کننده های مختلف.....
- ۵۶.....(۱-۱۱-۱-۲) تیواوره.....
- ۵۶.....(۲-۱۱-۱-۲) EDTA.....
- ۵۶.....(۳-۱۱-۱-۲) Aethanolamin.....

فصل سوم: نتایج بررسی های انجام شده

- ۵۹.....(۱-۳) نتایج چسبندگی لایه به زیر لایه.....
- ۵۹.....(۲-۳) نتایج طیف سنجی مرئی-فرابنفش.....
- ۶۶.....(۳-۳) تصاویر SEM سطح لایه نازک ها.....
- ۶۶.....(۱-۳-۳) تصاویر SEM سطح لایه نازک قلع سولفید.....
- ۶۷.....(۱-۳-۳) تصاویر SEM سطح لایه نازک قلع سولفید در 300°C
- ۶۸.....(۲-۳-۳) تصاویر SEM سطح لایه نازک دی اکسید قلع.....
- ۶۹.....(۴-۳) طیف EDAX لایه نازک ها.....
- ۶۹.....(۱-۴-۳) طیف EDAX لایه نازک قلع سولفید As-Prepared.....
- ۷۰.....(۲-۴-۳) طیف EDAX لایه نازک قلع سولفید پخته شده در دمای 300°C
- ۷۱.....(۳-۴-۳) طیف EDAX لایه نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دمای 500°C
- ۷۳.....(۵-۳) نتایج حاصل از سنجش ضخامت لایه ها.....
- ۷۳.....(۶-۳) طیف XRD لایه نازک ها.....
- ۷۳.....(۱-۶-۳) پراش اشعه X لایه نازک SnS.....
- ۷۴.....(۲-۶-۳) پراش اشعه X لایه نازک SnO_2

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۴) چسبندگی بلور های قلع سولفید ۷۷
- ۲-۴) بررسی نتایج طیف سنجی مرئی-فرابنفش ۷۸
- ۱-۲-۴) بررسی اثر پخت لایه نازک های قلع سولفید ۷۸
- ۲-۲-۴) بررسی اثر کادمیم سولفید به عنوان زیر لایه ۷۹
- ۳-۲-۴) بررسی نتایج برای لایه های قلع سولفید و دی اکسید قلع به روش غوطه ور سازی ۸۰
- ۳-۴) بررسی مورفولوژی سطح ۸۰
- ۴-۴) بررسی طیفهای EDAX ۸۱
- ۵-۴) بررسی طیف های XRD ۸۲
- مراجع ۸۴

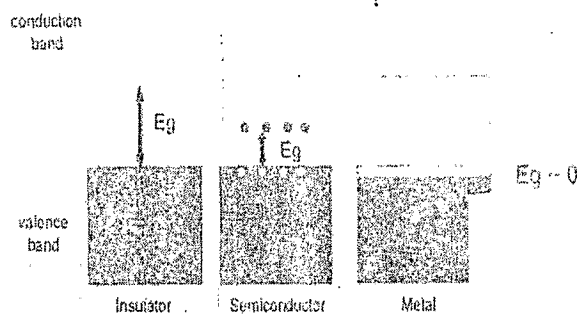
فصل اول : نظری

فصل اول : نظری

بخش اول :
نیمه رساناها

۱-۱-۱) رسانایی الکتریکی در مواد

بر اساس میزان رسانایی الکتریکی می توان مواد را بر سه گروه تقسیم کرد. الف) رساناها ب) نیمه رساناها ج) نارساناها، دامنه رسانایی مواد نیمه رسانا از 10^{-8} تا 10^3 زیمنس بر سانتیمتر می باشد. رسانایی مواد به ساختار نوار انرژی مربوط به باندهای هدایتی و ظرفیت آنها بستگی دارد. مطابق شکل (۱-۱)، شکاف انرژی^۱ (E_g) در نارساناها بزرگ است در نتیجه نوار رسانایی در این مواد کاملاً خالی است. از آنجایی که جریان الکتریکی به معنی تحرک الکترون ها است و الکترون ها برای حرکت، به حالت های در دسترس نیاز دارند لذا، در یک نوار کاملاً خالی یا کاملاً پر جریان الکتریکی ایجاد نمی شود.



شکل ۱-۱) شکاف انرژی در مواد مختلف

نیمه رساناها شکاف انرژی کوچکتری (حدود ۱ الکترون ولت و کوچک تر) از نارساناها دارند. [۱] وقتی که تراز فرمی در بین شکاف انرژی قرار دارد، انرژی گرمایی می تواند الکترون ها را به نوار رسانایی برانگیخته کند و برخی از حالتها در نوار ظرفیت خالی می شوند. [۱] در این حالت جابجایی الکترون ها امکان پذیر می شود.

در یک فلز گپ انرژی با هم کوچکتر می شود و تراز فرمی در نوار رسانایی یا نوار ظرفیت قرار می گیرد. امکان دیگر برای یک فلز این است که نوار ظرفیت و نوار رسانایی با یکدیگر همپوشانی

¹ Band Gap Energy

داشته باشند و در نتیجه گپ انرژی وجود نداشته باشد. در چنین سیستمی تراز فرمی می تواند در هر جایی قرار گیرد. و از آنجایی که در غیررساناها آمار فرمی - دیراک برای تعیین جمعیت الکترون ها به کار می رود. دما نیز یک عامل تعیین کننده خواهد بود. در دمای صفر مطلق غیررساناها به صورت عایق در می آیند. [۲]

۱-۱-۲) نیمه رساناها

نیمه هادی ها موادی هستند که هدایت الکتریکی آنها کمتر از فلزات و بیشتر از مواد عایق می باشد. هدایت الکتریکی نیمه هادیها تابع دما می باشد و معمولاً با افزایش دما هدایت الکتریکی آنها افزایش پیدا می کند. بر خلاف فلزات در نیمه هادیها اربیتالهای ظرفیت همپوشانی ندارند، در نتیجه الکترونها نمی توانند آزادانه بین اتم ها حرکت کنند. در واقع اربیتالها سطوح انرژی مختلفی ایجاد می کنند. در شکل (۱-۲) مشاهده می شود که پایین ترین سطح انرژی E_v مربوط به الکترونهای ظرفیت می باشد این ناحیه را باند ظرفیت می نامند. سطح بالاتر E_c یک ناحیه خالی از الکترون می باشد مگر اینکه الکترون ها در اثر گرما یا تشعشع از محل خود (باند ظرفیت) ارتقاء پیدا کنند. این ناحیه را باند هدایت می گویند. وقتی که یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت می رود یک جای خالی^۱ ایجاد می کند و الکترون ارتقاء یافته به باند هدایت می تواند هدایت الکتریکی ایجاد کند. در باند هدایت الکترون ها آزادی کافی برای حرکت دارند. به طور کلی در نیمه هادی سه روش برای ایجاد هدایت الکتریکی وجود دارد. [۳]

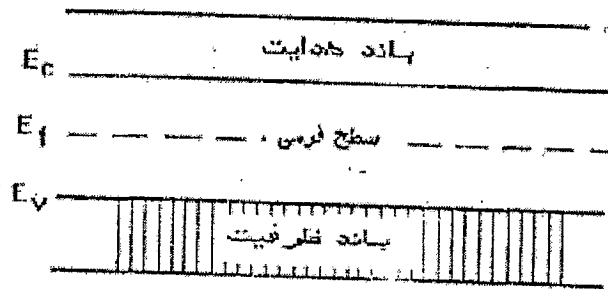
۱- در اثر تهییج الکترون ها در اثر گرما یا تشعشع (نیمه هادی ذاتی)

۲- در اثر اضافه کردن ناخالصی ها (نیمه هادی غیر ذاتی)

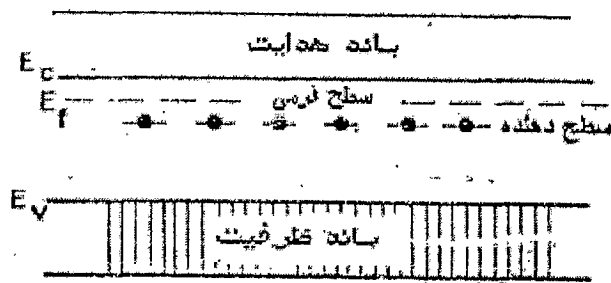
۳- در نتیجه انحراف از حالت استوکیومتری (نیمه هادیهای غیر استوکیومتری)

در نیمه هادیهای ذاتی در اثر تهییج الکترون به وسیله گرما و تشعشع، الکترون وارد باند هدایت می شود و در مقابل یک حفره در باند ظرفیت باقی می گذارد. به طور کلی هدایت الکتریکی در نیمه

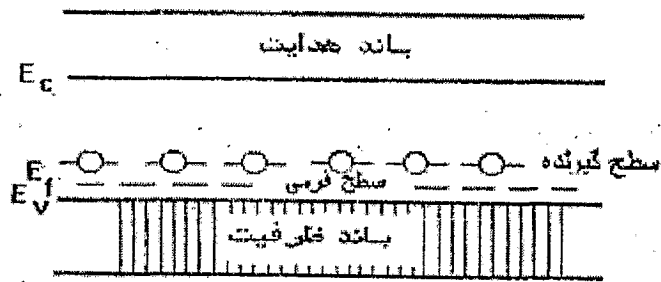
هادیهای ذاتی کم می باشد. در نیمه هادیهای غیر ذاتی هدایت الکتریکی به طور عمده به حضور یک ناخالصی خارجی بستگی پیدا می کند. به عنوان مثال اگر به نیمه هادی سیلیکان مقدار مشخصی فسفر اضافه شود، اتمهای فسفر به جای اتم های سیلیسیم می نشینند و چون ظرفیت فسفر (تعداد الکترونهاى لایه آخر) پنج می باشد و ظرفیت سیلیسیم چهار می باشد، بنابراین هر اتم فسفر یک الکترون وارد باند هدایت می کند که در نتیجه باعث افزایش هدایت می شود. در این حالت به نیمه هادی، نوع n گفته می شود. و از طرف دیگر اگر به سیلیکان، آلومینیوم اضافه شود چون ظرفیت آن سه می باشد ایجاد یک حفره در شبکه می نماید و این حفره دارای این خاصیت است که الکترونها از اتمهای همسایه به داخل این حفره ها می خزند. در این حالت به نیمه نوع p گفته می شود. در نیمه هادیهای غیراستوکیومتری آنیونها یا کاتیونها بیشتر از مقدار استوکیومتری هستند مثلاً اگر در ZnO ، Zn^{2+} زیادتر از مقدار استوکیومتری باشد، الکترون در باند هدایت ایجاد می کند. که در این صورت نیمه هادی از نوع n می باشد و اگر آنیونها بیشتر از مقدار استوکیومتری باشند ایجاد حفره در باند ظرفیت می کنند که در این صورت نیمه هادی از نوع p می باشد. در واقع در نیمه هادی نوع n سطح انرژی دهنده الکترون نزدیک به باند هدایت ایجاد می شود و با انرژی کم ارتقاء الکترون امکان پذیر می گردد و در نوع p سطح گیرنده الکترون نزدیک به باند ظرفیت ایجاد می شود. سطح فرمی^۱ سطحی از انرژی می باشد که احتمال حضور الکترون در آن سطح ۱/۲ می باشد. با اضافه شدن سطح دهنده (نوع n) انرژی فرمی زیاد می شود. و به E_c نزدیکتر می شود. در نیمه هادیهای ذاتی سطح فرمی متوسط میان E_v و E_c می باشد. با اضافه شدن سطح گیرنده (نوع p) انرژی فرمی کم می شود و به E_v نزدیک می شود. این پتانسیل (انرژی فرمی) اندازه گیری می شود و از روی آن تغییرات ساختار الکترونیک قابل تشخیص است.



شکل (۲-۱) نیمه رسانای ذاتی



شکل (۳-۱) نیمه رسانای نوع n



شکل (۴-۱) نیمه رسانای نوع p

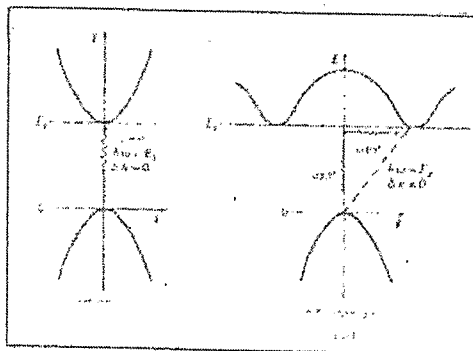
۱-۱-۴) برانگیختگی مستقیم و غیر مستقیم

شرط برانگیختگی حامل ها توسط تابش الکترومغناطیس تنها این نیست که شکاف انرژی کوچکتر از $h\nu$ باشد در ماده ی بلورین این شرط اضافی نیز وجود دارد که بردار موج نیز باید پایسته بماند. [۱]

$$\vec{K}_e + \vec{K}_{photon} = \vec{K}_{e'}$$

یعنی

که $\vec{K}_e, \vec{K}_{e'}$ به ترتیب بردارهای موج الکترون قبل از واحد برانگیختگی هستند. به علت سرعت بسیار زیاد نور، بردار موج فوتون در مقایسه با $\vec{K}_e, \vec{K}_{e'}$ بسیار کوچک است و در نتیجه عبارت بالا به $\vec{K}_{e'} = \vec{K}_e$ کاهش می یابد یعنی برای برانگیختگی در عرض باریکترین قسمت شکاف انرژی مینیمم، نوار رسانش باید با همان بردار موج، ماکزیمم نوار ظرفیت قرار داشته باشد. این فرآیند را گذار مستقیم می نامند.



شکل ۱-۵) نمایش گذار های مستقیم و غیر مستقیم در نیمه رساناها

ژرمانیم و سیلیسیم نسبت به غیر رساناهای گفته شده در بالا ساختارهای نواری پیچیده تری دارند و مطابق شکل (۱-۵) برانگیختگی در عرض شکاف نواری غالباً به یک برهمکنش اضافی با یک