

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید بهشتی  
پژوهشکده لیزر و پلاسما

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد فوتونیک

عنوان:

ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نیمه‌رسانای  
 $\text{SnO}_2:\text{Co}$  به روش تبخیر پرتو الکترونی

دانشجو:

مهتاب اصل دهقان

استاد راهنما:

دکتر مجید قناعت شعار

شهریور ۱۳۸۶

۱۰۲۴۴۳

کتابخانه تخصصی مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما

۱۳۸۷ / ۱ / ۲۱



دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ .....  
شماره .....  
پیوست .....

بسمه تعالی

تهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

تلفن: ۲۹۹۰۱

«صورتجلسه دفاع از پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد»

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۱۸۷۳/۲۰۰/ت/د مورخ ۸۶/۶/۱۷ جلسه هیأت داوران ارزیابی پایان نامه خانم مهتاب اصل دهقان به شماره شناسنامه ۶۴۲۴ صادره از تهران متولد ۱۳۵۸ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته فوتونیک

با عنوان: "ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک نیمه رسانای  $SnO_2 : Co$  به روش تبخیر پرتو الکترونی"

به راهنمایی: دکتر قناعت شعار

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۸۶/۶/۱۷ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با نمره ..... و درجه عالی ..... مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما: دکتر قناعت شعار

۲- استاد داور: دکتر مهاجرانی

۳- استاد داور: دکتر محمدی زاده

۴- نماینده تحصیلات تکمیلی پژوهشکده: دکتر طهرانچی

يَا نُورَ النُّورِ يَا مُنَوَّرَ النُّورِ يَا خَالِقَ النُّورِ يَا مُدَبِّرَ النُّورِ يَا مُقَدِّرَ النُّورِ  
يَا نُورَ كُلِّ نُورٍ يَا نُورًا قَبْلَ كُلِّ نُورٍ يَا نُورًا بَعْدَ كُلِّ نُورٍ  
يَا نُورًا فَوْقَ كُلِّ نُورٍ يَا نُورًا لَيْسَ كَمِثْلِهِ نُورٌ

ستایش خداوندی را که اول است، بی آنکه پیش از او اولی باشد و آخر است، بی آنکه پس از وی  
آخری باشد. خدایی که چشم بینندگان از دیدن او ناتوان و اندیشه وصف کنندگان از توصیف او  
درمانده است. خلایق را به دست قدرت خود به گونه‌ای شایسته آفرید و در راه اراده خویش راهی  
نمود و در مسیر عشق به خود برانگیخت.

سپاس خداوند را بر آنچه از معرفت خود به ما عنایت کرد و بر شکر خود به ما الهام نمود، و بر  
ابواب دانش که به روی ما گشود، و ما را در اخلاص و رزی در یگانگی اش راه نمود و از الحاد و  
تردید در امر خود دور داشت.

سپاس خدای را، سپاسی که با آن در زمره بندگان اهل حمد و ستایش خداوند زندگی بگذرانیم؛  
سپاسی که با آن تاریکی‌های برزخ را بر ما روشن سازد و راه رستخیز را بر ما هموار گرداند.  
سپاس خداوندی را که زیبایی‌های آفرینش را برای ما برگزید و روزی‌های پاک را بر ما جاری  
ساخت و ما را به چیرگی و تسلط بر همه خلایق برتری داد.

و خداوند را سپاس، در برابر تمام نعمت‌هایی که به ما و به بندگان گذشته و آینده اش عطا می‌کند،  
سپاسی به عدد همه چیزها که علم او بر آن احاطه دارد، سپاسی که حد آن را سرانجام و عدد آن را  
حساب و پایان آن را نهایت و زمان آن را گسستگی نباشد. پس چگونه می‌توانیم او را

سپاس‌گزاریم و شکرانه او بجای آوریم؟ هیچگاه نتوانیم!

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

و تمام کسانی که دوستشان دارم.

## تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانم از همه کسانی که به لطف خدا در انجام این پروژه یاری رسان من بودند تشکر و قدردانی کنم. به ویژه از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر قناعت شعار که صبورانه من را در این مسیر هدایت و پشتیبانی کردند بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر طهرانچی برای راهنمایی‌های ارزنده‌ایشان کمال تشکر را دارم. دستان پر مهر و عطوفت پدر و مادر عزیزم را می‌بوسم و از زحمات و حمایت‌های بی‌دریغشان که در لحظه لحظه مایه دلگرمی بود سپاسگزارم.

از تمامی همکاران خوبم در آزمایشگاه مگنتواپتیک مخصوصاً آقای مرادی و آقایان محسنی، افروزی، ستوده، فلاحی و خانمها حمیدی، نبی پور، هاشمی، مطرودی و سایر دوستان بواسطه راهنمایی‌ها و کمک‌های ارزشمندشان تشکر و قدردانی می‌کنم.

از همکاری‌های صمیمانه جناب آقای دکتر مهاجرانی و جناب آقای دکتر قاسمپور و تمامی دوستان در آزمایشگاه پلیمر پژوهشکده لیزر و پژوهشکده گیاهان دارویی بسیار متشکرم.

از همکاران محترم پژوهشکده لیزر و کارکنان محترم نیز کمال تشکر و قدردانی دارم.

## چکیده

پیشرفت امروز بشر در تکنولوژی و صنعت مدیون گسترش صنعت نیمه‌رسانا است. دو دسته مهم از مواد نیمه‌رسانا، نیمه‌رساناهای شفاف و نیمه‌رساناهای مغناطیسی هستند. دی‌اکسید قلع یک نیمه‌رسانای شفاف است که با تزریق ناخالصی‌های مختلف می‌توان رسانندگی آن را افزایش داد و یا آن را به یک نیمه‌رسانای مغناطیسی تبدیل کرد. تزریق ماده مغناطیسی به یک جامد غیرمغناطیسی و ایجاد خاصیت مغناطیسی از نظر درک برهمکنش‌های فیزیکی و صنعت الکترونیک بر پایه اسپین (اسپینترونیک) بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مسائلی که دانشمندان را در این زمینه به شدت به خود مشغول کرده کشف علت فرومغناطیس دمای اتاق در نیمه‌رساناهای اکسیدی است که می‌توانند بستر مناسبی برای برهمکنش‌های پیچیده بین بار و اسپین باشند. پدیده فرومغناطیس دمای اتاق اخیراً در نیمه‌رساناهای  $ZnO$ ،  $TiO_2$  و  $SnO_2$  که با فلزات واسطه آلاینده شده‌اند گزارش شده است.

دی‌اکسید قلع یک ماده خوب از لحاظ رسانندگی شبه فلزی، شفافیت نوری بالا و پایداری شیمیایی است. علاوه بر این با قیمت کم و کیفیت مناسب قابل ساخت است و امروزه به دلیل کاربرد آن در حوزه اسپینترونیک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کبالت از جمله عناصری است که با تزریق آن در لایه‌های نازک دی‌اکسید قلع و فراهم کردن شرایط مناسب لایه‌نشانی این قابلیت را دارد که دی‌اکسید قلع را به یک نیمه‌رسانای مغناطیسی تبدیل کند. دمای‌گذار بیشتر از دمای اتاق، قابلیت حل‌شدگی بیشتر از ۲۷٪ برای کبالت و ممان مغناطیسی قابل توجه، از ویژگی‌های بارز لایه‌های نازک  $Sn_{1-x}Co_xO_2$  است.

در پروژه حاضر لایه‌های نازک  $SnO_2$  و  $Sn_{1-x}Co_xO_2$  با درصد وزنی ناخالصی کبالت ۵٪، ۷/۵٪ و ۱۰٪ به روش لایه‌نشانی تبخیر پرتو الکترونی بر روی زیرلایه شیشه تهیه شده و خواص نوری، الکتریکی، ساختاری و مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. لایه‌نشانی به روش تبخیر پرتو الکترونی از جمله روش‌هایی است که می‌توان یک لایه نازک یکنواخت بر روی سطح وسیعی تهیه کرد. لایه‌ها با ضخامت‌های ۲۰، ۲۲۰ و ۶۶۰ نانومتر تهیه شده و شرایط رشد بهینه برای ایجاد لایه‌ای با سطح مطلوب بدست آمده است. پس از ساخت، ساختار، طیف عبوری، گاف انرژی، ضریب شکست و رسانندگی لایه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. اثرات حاصل از تزریق ناخالصی کبالت و بازپخت در دماهای مختلف نیز در خواص مختلف فیلم‌ها بررسی شده است. ساختار فیلم‌ها بعد از لایه‌نشانی آمورف بوده و بعد از بازپخت ساختار بس‌بلور پیدا

می‌کنند و مقاومت آنها قابل اندازه‌گیری می‌شود. لایه‌های دی‌اکسید قلع دارای شفافیت نوری بیشتر از ۷۰ درصد و رسانندگی از مرتبه ۱۰ اهم-سانتیمتر هستند. شفافیت و رسانندگی لایه‌های نازک دی‌اکسید قلع آلاینده با کبالت کمتر از لایه‌های دی‌اکسید قلع است. بازیخت در دماهای مختلف باعث تغییر در شفافیت نوری، جابجایی لبه جذب و ضریب شکست لایه‌ها می‌شود. پاسخ مغناطیسی لایه‌ها با چیدمان مدولاتور فارادی بررسی شده است. چرخش قابل توجهی در لایه‌های نازک دی‌اکسید قلع و دی‌اکسید قلع آلاینده با کبالت ملاحظه نشده است. همچنین وضعیت مشابهی نیز برای لایه‌های تهیه شده با زیرلایه گرم وجود داشت.

کلمات کلیدی: نیمه‌رسانای شفاف، نیمه رسانای مغناطیسی، دی‌اکسید قلع، دی‌اکسید قلع آلاینده با کبالت، بازیخت،

لایه‌نشانی، تبخیر پرتو الکترونی



## فهرست مطالب

### فصل اول: معرفی نیمه‌رسانای اکسید قلع

- ۱-۱ مقدمه..... ۱
- ۲-۱ دی اکسید قلع..... ۲
- ۱-۲-۱ خواص الکتریکی دی اکسید قلع..... ۳
- ۲-۲-۱ خواص نوری دی اکسید قلع..... ۵
- ۳-۲-۱ خواص الکترواپتیکی دی اکسید قلع..... ۶
- ۴-۲-۱ خواص بلوری دی اکسید قلع..... ۶
- ۳-۱ ناخالصی در لایه‌های  $\text{SnO}_2$ ..... ۹
- ۴-۱ کاربرد لایه‌های نازک دی اکسید قلع..... ۱۰
- ۱-۴-۱ رسانای شفاف..... ۱۰
- ۲-۴-۱ کاتالیست..... ۱۱
- ۳-۴-۱ حسگرهای گاز..... ۱۲
- ۴-۴-۱ تجهیزات اسپیترونیک..... ۱۲

### فصل دوم: نیمه‌رساناهای مغناطیسی

- ۱-۲ معرفی نیمه رساناهای مغناطیسی..... ۱۴
- ۲-۲ خواص مغناطیسی لایه های نازک دی اکسید قلع..... ۱۹
- ۳-۲ بررسی علل خاصیت فرومغناطیسی دمای اتاق در نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق اکسید..... ۲۱

### فصل سوم: روشهای ساخت و اندازه‌گیری

- ۱-۳-۱ خواص نوری..... ۲۲
- ۱-۱-۳ علت حضور هم‌زمان رسانندگی الکتریکی و شفافیت نوری در فیلم های دی اکسید قلع..... ۲۲
- ۱-۱-۳-۱ رسانندگی الکتریکی..... ۲۴
- ۲-۱-۳-۱ شفافیت نوری..... ۲۶
- ۲-۱-۳ اثر Burstein-Moss (BM)..... ۲۷
- ۳-۱-۳ محاسبه ضریب جذب فیلم‌های دی اکسید قلع..... ۲۹
- ۲-۳ خواص الکتریکی..... ۳۴
- ۱-۲-۳ مقاومت پذیری و اندازه گیری آن با روش وندریاوا..... ۳۵
- ۱-۱-۲-۳ تئوری و روش اندازه‌گیری..... ۳۵

۳۷	..... محاسبه خطا در اندازه گیری
۳۸	..... اثر هال
۴۰	..... خواص مغناطیسی
۴۳	..... فرایند لایه‌نشانی لایه‌های نازک دی‌اکسید قلع

فصل چهارم: بخش تجربی

۴۹	..... $\text{Sn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ و $\text{SnO}_2$ لایه‌نشانی فیلم‌های نازک
۴۹	..... ۱-۱-۴ فراهم کردن هدف برای لایه نشانی
۵۱	..... ۲-۱-۴ نحوه لایه‌نشانی
۵۳	..... ۳-۱-۴ اثر پارامترهای لایه‌نشانی در خواص فیلم‌ها
۵۳	..... ۱-۳-۱-۴ فاصله زیرلایه از هدف
۵۳	..... ۲-۳-۱-۴ دمای زیرلایه
۵۳	..... ۳-۳-۱-۴ فشار محفظه
۵۳	..... ۴-۳-۱-۴ نرخ لایه نشانی
۵۴	..... ۲-۴ بررسی ساختار بلوری لایه‌های $\text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2:\text{Co}$
۶۰	..... ۳-۴ بررسی خواص نوری
۶۸	..... ۴-۴ بررسی خواص الکتریکی
۷۱	..... ۵-۴ بررسی خاصیت مگنتوآپتیکی فارادی
۷۴	..... نتیجه‌گیری
۷۵	..... پیشنهادات
۷۶	..... مراجع
۸۱	..... پیوست

- شکل (۱-۱): کاهش مقاومت به دست آمده برای اکسیدهای رسانای شفاف  $\text{SnO}_2$  و  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  در طی ۳۰ سال گذشته ..... ۴
- شکل (۲-۱): پنجره عبور نوری  $\text{SnO}_2$  ..... ۵
- شکل (۳-۱): الف) یاخته بسیط و ساختار تراگونال  $\text{SnO}_2$  با پارامترهای شبکه  $a=4.737 \text{ \AA}$  و  $c=3.186 \text{ \AA}$  و  $u=0.306$  (ب) (ج) و (د) به ترتیب پایانه‌های حجمی، برای سطوح (۱۱۰) و (۱۰۰) و (۱۰۱) را نشان می‌دهند. در سمت چپ پایانه‌های حجمی استوکیومتری نشان داده شده است. اشکال سمت راست، نمایشگر سطوح اکسیژن از دست داده هستند ..... ۷
- شکل (۴-۱): تصویر تک بلور  $\text{SnO}_2$  که به روش انتقال فاز بخار رشد داده شده است. .... ۸
- شکل (۵-۱): یاخته بسیط و ساختار تراگونال  $\text{SnO}$  با پارامترهای شبکه  $a=3.802 \text{ \AA}$  و  $c=4.836 \text{ \AA}$  ..... ۹
- شکل (۱-۲): سه نوع مختلف نیمه رسانا (A) نیمه رسانای مغناطیسی (B) نیمه رسانای مغناطیسی رقیق (C) نیمه رسانای غیر مغناطیسی ..... ۱۵
- شکل (۲-۲): دمای کوری محاسبه شده برای چند نیمه رسانای نوع p که حاوی ۵٪ Mn هستند ..... ۱۵
- شکل (۳-۲): دمای کوری پیش بینی شده برای تعدادی از نیمه رساناها بر حسب گاف. .... ۱۸
- شکل (۴-۲): نتایج حلقه پسماند و تغییرات مغناطش اشباع بر حسب درصد کبالت و تغییرات مغناطش اشباع با دما برای فیلم‌های دی اکسید قلع آلائیده با کبالت که به روش لایه نشانی لیزری فراهم شده‌اند ..... ۱۹
- شکل (۱-۳): ساختار نوار  $\text{SnO}_2$  با محاسبات WDA ..... ۲۴
- شکل (۲-۳): الف) فضای درون شبکه ای خالی (با x مشخص شده) (ب) فضای درون شبکه ای که قلع در آن قرار گرفته (مانند قرار گرفتن قلع در ساختار  $\text{SnO}_2$ ) به دلیل بزرگ بودن شعاع اتم قلع خشتی، قرار گرفتن آن در فضای بین شبکه ای باعث انحراف بزرگ در زاویه پیوند شده و به انرژی شکل گیری بالا (حدود  $6.7\text{eV}$ ) نیاز است. (ج) فضای درون شبکه ای که قلع یونیزه در آن قرار گرفته است. یون  $\text{Sn}_i$  به اندازه کافی کوچک است و در فضای درون شبکه ای به راحتی قرار می‌گیرد. (د) شبکه شامل قلع درون شبکه ای و جای خالی اکسیژن. اتمهایی که با خطوط ضخیم مشخص شده اند فاز شبه  $\text{SnO}$  را شکل می‌دهند. دایره های توخالی / توپر بیانگر اتمهای اکسیژن / قلع هستند ..... ۲۶
- شکل (۳-۳): طرح پهن شدگی لبه نوار نوری ناشی از اثر Burstein-Moss.  $E_g$  بیانگر گاف اصلی و  $E_0$  گاف نوری است.  $m_p$  جرم مؤثر حفره و  $m_n$  جرم مؤثر الکترون است. اختلاف انرژی  $E_0$  و  $E_g$  به صورت  $\Delta E_g^{BM}$  بیان شده است ..... ۲۷
- شکل (۴-۳): ساختار نواری فرضی از دی‌اکسید قلع با نوارهای رسانش و ظرفیت سهموی شکل ..... ۲۸
- شکل (۵-۳): طرح یک لایه نازک که در بر روی یک لایه شفاف با ضخامت نامحدود قرار گرفته است ..... ۳۰
- شکل (۶-۳): منحنی طیف عبوری یک لایه نازک ..... ۳۰

- شکل (۷-۳): طرح اندازه‌گیری مقاومت به روش ون‌درپاوا ..... ۳۵
- شکل (۸-۳): سه نمونه اتصال الکتریکی در یک لایه مربعی شکل ..... ۳۸
- شکل (۹-۳): طرح اندازه‌گیری اثر هال ..... ۳۹
- شکل (۱۰-۳): طرح اولیه چیدمان فارادی ..... ۴۱
- شکل (۱۱-۳): نمایش زاویه قطبی  $\theta$  و سمتی  $\psi$  ..... ۴۳
- شکل (۱-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم‌های در فاز آمورف ..... ۵۴
- شکل (۲-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم  $\text{SnO}_2$  که در دمای  $550^\circ\text{C}$  برای یکساعت بازیخت شده است ..... ۵۵
- شکل (۳-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم  $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  که در دمای  $450^\circ\text{C}$  برای یکساعت بازیخت شده است ..... ۵۶
- شکل (۴-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم  $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  که در دمای  $550^\circ\text{C}$  برای یکساعت بازیخت شده است ..... ۵۶
- شکل (۵-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم  $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  که در دمای  $550^\circ\text{C}$  برای ۲ ساعت بازیخت شده است ..... ۵۷
- شکل (۶-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم  $\text{Sn}_{0.925}\text{Co}_{0.075}\text{O}_2$  که در دمای  $550^\circ\text{C}$  برای ۲ ساعت بازیخت شده است ..... ۵۸
- شکل (۷-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلم  $\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  که در دمای  $550^\circ\text{C}$  برای ۲ ساعت بازیخت شده است ..... ۵۸
- شکل (۸-۴): طرح پراش اشعه X برای فیلمی که با دمای زیر لایه  $550^\circ\text{C}$  لایه نشانی شده است ..... ۵۹
- شکل (۹-۴): طیف عبوری فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت متوسط ۲۰ نانومتر (a) قبل از بازیخت (b) بعد از بازیخت در  $450^\circ\text{C}$  و (c) در  $550^\circ\text{C}$  برای یکساعت ..... ۶۱
- شکل (۱۰-۴): طیف عبوری فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت متوسط ۲۲۰ نانومتر (a) قبل از بازیخت بعد از بازیخت در  $250^\circ\text{C}$  و (c)  $350^\circ\text{C}$  (d و  $450^\circ\text{C}$  (e و  $550^\circ\text{C}$  برای یکساعت. عبور زیر لایه در منحنی (f) آمده است ..... ۶۱
- شکل (۱۱-۴): طیف عبوری فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت متوسط ۶۰۰ نانومتر (a) قبل از بازیخت (b) بعد از بازیخت در  $250^\circ\text{C}$  و (c)  $350^\circ\text{C}$  (d و  $450^\circ\text{C}$  (e و  $550^\circ\text{C}$  برای یکساعت ..... ۶۲
- شکل (۱۲-۴): نمودار  $(h\nu\alpha)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت متوسط ۲۲۰ نانومتر (a) قبل از بازیخت و بعد از بازیخت در (b)  $250^\circ\text{C}$  (c و  $350^\circ\text{C}$  (d و  $450^\circ\text{C}$  برای یکساعت ..... ۶۳
- شکل (۱۳-۴): تغییرات لبه جذب نوری برای فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت متوسط ۲۲۰ نانومتر با دمای بازیخت ..... ۶۴
- شکل (۱۴-۴): تغییرات ضریب شکست با دمای بازیخت برای فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت متوسط ۲۲۰ نانومتر ..... ۶۵
- شکل (۱۵-۴): طیف عبوری فیلم‌های  $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  با ضخامت متوسط ۲۲۰ نانومتر (a) قبل از بازیخت (b) بعد از بازیخت در  $250^\circ\text{C}$  (c و  $350^\circ\text{C}$  (d و  $450^\circ\text{C}$  (e و  $550^\circ\text{C}$  (f) برای ۲ ساعت ..... ۶۵
- شکل (۱۶-۴): طیف عبوری برای فیلم‌های  $\text{SnO}_2$  آلاینده با کبالت با درصد وزنی (a) صفر، (b) ۵٪، (c) ۷٫۵٪، (d) ۱۰٪ و ضخامت ۲۰۰ نانومتر که در  $550^\circ\text{C}$  برای یکساعت بازیخت شده‌اند ..... ۶۶
- شکل (۱۷-۴): نمودار تغییرات لبه جذب فیلم‌های  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  با درصد‌های مختلف صفر، ۵٪، ۷٫۵٪ و ۱۰٪ ..... ۶۷
- شکل (۱۸-۴): طیف عبوری فیلم‌های  $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  با ضخامت متوسط ۲۲۰ نانومتر (a) قبل از بازیخت (b) بعد از بازیخت در  $550^\circ\text{C}$  (برای یکساعت) و (c) با دمای زیر لایه  $500^\circ\text{C}$  رشد داده شده است ..... ۶۷

- شکل (۴-۱۹): طرح اندازه گیری ولتاژ هال و واندرپاو..... ۶۸
- شکل (۴-۲۰): تغییرات مقاومت با دمای بازپخت (به مدت یکساعت) برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  با ضخامت ۲۲۰ نانومتر..... ۶۹
- شکل (۴-۲۱): تغییرات مقاومت فیلم های  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  با مقدار ناخالصی کبالت..... ۷۰
- شکل (۴-۲۲): چیدمان اندازه گیری چرخش فارادی به روش مدولاتور..... ۷۱
- شکل (۴-۲۳): موج مشاهده شده بر روی اسیلوسکوپ قبل از اعمال میدان مغناطیسی..... ۷۲
- شکل (۴-۲۴): موج مشاهده شده بر روی اسیلوسکوپ که به دلیل چرخش فیلم بعد از اعمال میدان مغناطیسی از حالت سینوسی خارج شده است..... ۷۲
- شکل (۴-۲۵): چیدمان آزمایشگاهی اندازه گیری چرخش فارادی به روش مدولاتور..... ۷۳

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱): خلاصه‌ای از خواص فیزیکی اکسیدهای رسانای شفاف  $\text{ZnO}$  و  $\text{In}_2\text{O}_3$  ،  $\text{SnO}_2$  ..... ۳
- جدول (۲-۱): خواص الکتریکی تک کریستالهای بدون ناخالصی و تقریباً استوکیومتری  $\text{SnO}_2$  ..... ۴
- جدول (۳-۱): انرژی سطوح مختلف محاسبه شده برای حالت استوکیومتری دی اکسید قلع (بر حسب ژول بر مترمربع) ..... ۷
- جدول (۴-۱): تعدادی از ناخالصی‌هایی که در لایه های نازک  $\text{SnO}_2$  آلاینده شده‌اند و خواص نوری و الکتریکی آنها بررسی شده است. .... ۹
- جدول (۱-۲): لیست نیمه رساناهای مغناطیسی اکسید که تا سال ۲۰۰۴ گزارش شده است ..... ۱۷
- جدول (۲-۲): مقایسه خواص مغناطیسی تعدادی از فیلم های  $\text{SnO}_2$  که با مواد مختلف آلاینده شده‌اند همراه با ذکر روش لایه نشانی و پارامترهای آن ..... ۲۰
- جدول (۱-۳) محاسبه خطا در یک لایه دایروی با سه نوع اتصال الکتریکی متفاوت ..... ۳۷
- جدول (۲-۳): رنگ مشاهده شده بر روی یک لایه نازک (با ضریب شکست ۲) در مرتبه‌های مختلف تداخل ..... ۴۵
- جدول (۱-۴): شرایط لایه نشانی فیلم‌های دی اکسید قلع و شرایط ظاهری آنها ..... ۵۱
- جدول (۲-۴): شرایط لایه نشانی فیلم‌های  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  برای درصد وزنی مختلف کبالت ..... ۵۲
- جدول (۳-۴): خلاصه نتایج طیف پراش اشعه X برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  و  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  ..... ۶۰
- جدول (۴-۴): پارامترهای هال و مقاومت برای نمونه های  $\text{SnO}_2$  و  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  ..... ۷۱

## فصل اول: معرفی نیمه رسانای اکسید قلع

### ۱-۱ مقدمه

به طور کلی مواد را می‌توان به سه دسته عایق، رسانا و نیمه رسانا تقسیم بندی کرد. نیمه رساناها دسته‌ای از مواد هستند که رسانندگی آنها بین مواد عایق و رسانا است. دو دسته عمومی نیمه رساناها مواد نیمه رسانای عنصری و نیمه رساناهای ترکیبی هستند؛ که دسته اول اغلب عناصر گروه چهارم جدول تناوبی (که مهمترین آن سیلیکون است) و دسته دوم ترکیبات خاصی از مواد گروه II-VI و III-V هستند. دی اکسید قلع به خانواده مهمی از نیمه رساناهای اکسیژن دار<sup>۱</sup> متعلق است که دارای خاصیت هم‌زمان مقاومت الکتریکی کم و شفافیت اپتیکی در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی است. شفافیت نوری بیشتر از ۹۰٪ (برای فیلم‌های با ضخامت ۰/۱ تا ۱ میکرومتر) و مقاومت  $10^{-4}$  تا  $10^6$  اهم - سانتیمتر که به طور قابل توجهی کمتر از اغلب نیمه رساناها ( $10^{-3}$  تا  $10^9$  اهم - سانتیمتر) است [۱] از ویژگی های بارز این نوع نیمه رسانا است. لایه‌های نازک دی اکسید قلع از لحاظ شیمیایی، چگال، از لحاظ مکانیکی سخت و در دمای بالا بسیار مقاوم بوده و دارای خاصیت مقاومت الکتریکی کم، عبور نوری بالا، پایداری محیطی، طول عمر بالا و، پایداری شیمیایی هستند. این خواص، باعث شده در بسیاری از کاربردهای صنعتی این ماده به کار گرفته شود.

<sup>۱</sup> Oxide Semiconductors

از دهه ۱۹۹۰ اکسیدهای نیمه رسانای نوع n که به عنوان رساناهای شفاف، بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند شامل  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{CdO}$ ،  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ،  $\text{ITO}$ ،  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  می‌باشند. نیمه رساناهای اکسید نسبت به نیمه رساناهای غیر اکسید دارای مزایایی هستند که از جمله آنها می‌توان به (۱) گاف بزرگ که برای کاربردهای با طول موج کوتاه مناسب است، (۲) شفافیت و قابلیت آلایده شدن با رنگینه‌ها، (۳) غلظت حامل‌های بالای نوع n، (۴) قابلیت رشد در دمای پایین حتی بر روی زیر لایه پلاستیکی، (۵) برگشت پذیر به چرخه طبیعت و (۶) قیمت کم اشاره کرد. در بخش آینده خواص فیزیکی دی اکسید قلع را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### ۱-۲ دی اکسید قلع

خانواده اکسیدهای رسانای شفاف گسترده است ولی معروفترین آنها  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  هستند. خلاصه‌ای از خواص فیزیکی  $\text{SnO}_2$  و دو ماده  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  در جدول (۱-۱) آمده است [۲]. همانطور که در جدول (۱-۱) آمده انرژی گاف  $\text{SnO}_2$  و  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  بیشتر از انرژی فوتونها در ناحیه مرئی است. بنابراین هر سه این مواد در ناحیه مرئی شفاف هستند و به عنوان اکسیدهای رسانای شفاف<sup>۱</sup> در مورد آنها مطالعه می‌شود. آنچه این نیمه رساناها را از نیمه رساناهای معمول متمایز می‌کند نقش اکسیژن در خواص فیزیکی آنها است. در فصل سوم تأثیر اکسیژن در خواص نوری و الکتریکی لایه‌های نازک دی اکسید قلع را بیان می‌کنیم.

خواص الکتریکی، نوری و ساختاری، از جمله خواصی هستند که در تعیین نوع و کاربری یک نیمه رسانا نقش اساسی دارند. بنابراین مطالعه این خواص اولین گام در شناخت نیمه رسانا بوده که بر اساس آن می‌توان به شناخت و به کارگیری صحیح آنها پرداخت. در بخش آینده این خواص را در نیمه رسانای دی اکسید قلع بررسی کرده‌ایم.

<sup>۱</sup>Transparent Conducting Oxides



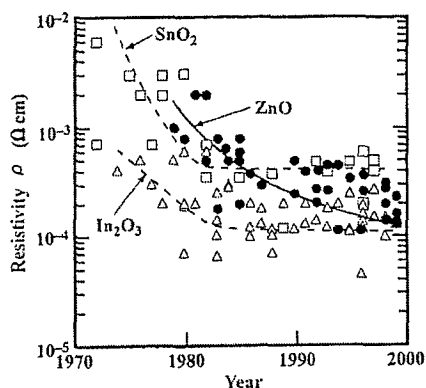
جدول (۱-۱): خلاصه‌ای از خواص فیزیکی اکسیدهای رسانای شفاف  $\text{ZnO}$  و  $\text{In}_2\text{O}_3$  [۲]

Property	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{SnO}_2$
Mineral name	-	Zincite	Cassiterite
Abundance of the metal in the earth's crust (ppm)	0.1	132	40
Crystal structure	Cubic, bixbyite	Hexagonal, wurtzite	Tetragonal, rutile
Space group	$I2_13$	$P6_3mc$	$P4_2/mnm$
Lattice constants [nm]	$a = 1.012$	$a = 0.325$ $b = 0.5207$	$a = 0.474$ $b = 0.319$
Density $\rho$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	7.12	5.67	6.99
Mohs hardness [50]	~5	4	6.5
Thermal expansion coefficient (300 K) [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	6.7	c: 2.92 ⊥c: 4.75	c: 3.7 ⊥c: 4.0
Melting point [ $^{\circ}\text{C}$ ]	2190	2240	>1900 <sup>a</sup>
Melting point of metal [ $^{\circ}\text{C}$ ]	157	420	232
Vapor pressure of metal at 500 $^{\circ}\text{C}$ [Torr]	$10^{-6}$	10	$5 \times 10^{-9}$
Heat of formation [eV]	9.7	3.6	6.0
Band gap [eV]	3.75	3.4	3.6
Static dielectric constant $\epsilon_r$ (the complex dielectric functions are calculated in Ref. [51])	~9	c: 8.75 ⊥c: 7.8	c: 9.6 ⊥c: 13.5
Effective electron mass of conduction electrons $m^*/m_0$ (experimental)	0.3 [53]	-	c: 0.23 ⊥c: 0.3 [54]
Effective electron mass of conduction electrons $m^*/m_0$ (computational)	0.34 [52]	c: 0.58, 0.59 ⊥c: 0.6, 0.59 [52,55]	c: 0.20 ⊥c: 0.26 [52]
Common extrinsic n-type dopants	Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sb, F, Cl

## ۱-۲-۱ خواص الکتریکی دی اکسید قلع

خواص الکتریکی و نوری دی اکسید قلع در حالت پودر و تک کریستال تاکنون موضوع تحقیقات وسیعی بوده است [۳-۶].

[۶] افزایش رسانندگی (کاهش مقاومت) این ماده در کاربردهای الکترونیکی بسیار حائز اهمیت است. در تمامی نیمه رساناهای شفاف می‌توان غلظت حاملهای بار و در نتیجه رسانندگی را با تزریق یک ماده خارجی افزایش داد. هر چند افزایش رسانندگی در  $\text{SnO}_2$  تاکنون به اندازه افزایش رسانندگی در  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  نبوده است. روند کاهش مقاومت با افزایش ناخالصی این مواد در طی ۳۰ سال گذشته در شکل (۱-۱) آمده است [۷]. ناخالصی‌های آنتیموان (Sb) و فلئوئور (F) بیشترین افزایش رسانندگی را در فیلم های  $\text{SnO}_2$  ایجاد می‌کنند.



شکل (۱-۱): کاهش مقاومت به دست آمده برای اکسیدهای رسانای شفاف  $\text{SnO}_2$  و  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZnO}$  در طی ۳۰ سال گذشته [۷]

$\text{SnO}_2$  یک نیمه رسانای غیر ذاتی (نقص) است و خواص الکتریکی آن به شدت به وضعیت استوکیومتری<sup>۱</sup> آن وابسته

است [۸]. جدول (۲-۱) خواص الکتریکی تک بلورهای بدون ناخالصی و تقریباً استوکیومتری  $\text{SnO}_2$  را نشان می دهد.

جدول (۲-۱): خواص الکتریکی تک کریستالهای بدون ناخالصی و تقریباً استوکیومتری  $\text{SnO}_2$  [۸]

$\rho(\Omega\text{cm})$	Carrier Concentration( $\text{cm}^{-3}$ )	Donor Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Hall Mobility( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Fundamental Band Gap (eV)	Donor Activation Energy
0.2-0.27	$1.1-1.5 \times 10^{17}$	-	185-240	-	-
0.4-15	$0.7-1.5 \times 10^{17}$	$0.15-5.7 \times 10^{17}$	45-150	-	0.081-0.138
-	-	-	-	4	0.5-0.74
-	-	-	-	3.7 ( $\perp$ c axis)	-
-	-	-	-	4.1 ( $\parallel$ c axis)	-
-	-	-	-	3.47 ( $\perp$ c axis)	-
-	-	-	-	3.95 ( $\parallel$ c axis)	-
$0.5-6.1 \times 10^3$	$0.11-12 \times 10^{18}$	-	91-152	-	-

<sup>۱</sup> Stoichiometry

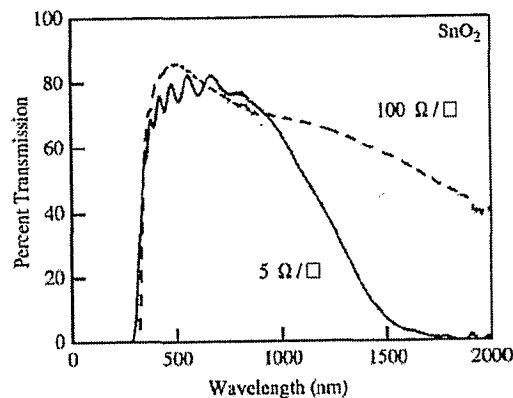
تمامی نمونه‌ها در این نمودار کاملاً خالص بوده و علت پراکندگی داده‌ها، انحراف بسیار کم از شرایط استوکیومتری و یا ناخالصی‌های اندک در ماده است. با توجه به وابستگی شدید خواص الکتریکی به وضعیت استوکیومتری در  $\text{SnO}_2$ ، قابل انتظار است که داده‌های مربوط به خواص نوری و الکتریکی نمونه‌های پودری و بس‌بلور نسبت به نمونه تک بلور پراکنده‌تر باشد.

### ۲-۲-۱- خواص نوری دی اکسید قلع

اکسیدهای فلزی در بازه طول موجی ۰/۴ تا ۱/۵ میکرومتر شفاف هستند. در شکل (۲-۱) ناحیه شفاف نوری  $\text{SnO}_2$  برای دو مقاومت  $5 \Omega/\square$  و  $100 \Omega/\square$  آمده است [۱۱]. در طول موج‌های کوتاه، گذارهای بین باندهای الکترونی از باند ظرفیت به باند رسانش عبور را محدود می‌کند در حالیکه برای طول موج‌های بلندتر به دلیل لبه پلاسما نور بازتاب می‌شود. با افزایش رسانندگی ماده، عبور طول موج‌های بلند به دلیل کاهش فرکانس پلاسما ماده که نتیجه مستقیم افزایش حامل‌های بار است، کاهش می‌یابد. فرکانس پلاسما با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\omega_p = (ne^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m^*)^{1/2}$$

$n$  غلظت حامل‌ها،  $e$  بار الکترون،  $\epsilon_0$  گذردهی فضای آزاد،  $\epsilon_\infty$  گذردهی فرکانس بالا و  $m^*$  جرم مؤثر حامل رسانش است.



شکل (۲-۱): پنجره عبور نوری  $\text{SnO}_2$  [۱۱]

## ۳-۲-۱ خواص الکترواپتیکی دی اکسید قلع

اولین مطالعات الکترواپتیکی در مورد  $\text{SnO}_2$  طبیعی در سال ۱۹۶۲ توسط کوهن<sup>۱</sup> انجام شد [۳]. او یک گاف نواری  $3.45\text{eV}$ ، یک پیک جذب تیز در  $\lambda=3.07\ \mu\text{m}$  (مربوط به خانواده O-H در کریستال)، چگالی حامل‌های  $10^{14}$ - $10^{15}/\text{cm}^3$ ، قابلیت حرکت<sup>۲</sup>  $10^3$ - $300\text{cm}^2/\text{Vs}$ ، چگالی دهنده<sup>۳</sup>  $10^{20}/\text{cm}^3$  و انرژی فعال سازی دهنده حدود  $0.7\ \text{eV}$  برای این ماده گزارش کرد. با اندازه‌گیری هدایت نوری<sup>۴</sup>،  $\text{SnO}_2$  به عنوان یک نیمه رسانای تپه‌گن<sup>۵</sup> در دمای اتاق با رسانش بیش از  $10^4(\Omega\text{cm})^{-1}$  شناخته شد [۱۰].

## ۴-۲-۱ خواص بلوری دی اکسید قلع

ساختار  $\text{SnO}_2$  شش گوشه<sup>۶</sup>، با ثابت شبکه  $a=4.73727\ \text{\AA}$  و  $c=3.186\ \text{\AA}$  است که به گروه تقارنی  $D_{4h}^{14}(\text{P}42/\text{nm})$  تعلق دارد. سلول واحد بسیط<sup>۷</sup> این ماده در شکل (۱-۳-الف) آمده است. اشکال (۱-۳-ب) و (۱-۳-ج) و (۱-۳-د)، به ترتیب پایانه‌های حجمی<sup>۸</sup> برای سطوح (۱۱۰) و (۱۰۰) و (۱۰۱) را نشان می‌دهند. در سمت چپ، پایانه‌های حجمی استوکیومتریک نشان داده شده‌اند. اشکال سمت راست، نمایشگر سطوح کاهش یافته (سطوحی که ردیف‌هایی از اکسیژن را از دست داده‌اند) هستند. سطوح کاهش یافته (۱۰۰) و (۱۰۱) از لحاظ ترمودینامیکی نسبت به سطح کاهش یافته (۱۱۰) دارای پتانسیل شیمیایی کمتری هستند. بنابراین این سطوح بیشتر شکل می‌گیرند [۱۲].

<sup>۱</sup> kohnke<sup>۲</sup> Mobility<sup>۳</sup> Donor density<sup>۴</sup> Photoconductivity<sup>۵</sup> Degenerate Semiconductor<sup>۶</sup> Tetragonal<sup>۷</sup> Primitive unit cell<sup>۸</sup> Bulk terminates