

رسالة الرجل من الرجل

دانشکده علوم پایه  
گروه فیزیک  
گرایش حالت جامد

مطالعه لایه های نازک شفاف و رسانای پنتاکسید وانادیم  
و اکسید ایندیم در حسگرهای گازی

از:

مژده عباسی

استاد راهنما:

دکتر سید محمد روضاتی

مرداد ۱۳۹۲

مطالعه لایه های نازک شفاف و رسانای پنتاکسید وانادیم و اکسید ایندیم در حسگرهای گازی

مژده عباسی

لایه های نازک نانو ساختار پنتاکسید وانادیم و اکسید ایندیم به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی شدند. دمای زیر لایه برای فیلم های  $V_2O_5$  بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ و برای  $In_2O_3$  بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس تغییر داده شد. خواص ساختاری و مورفولوژیکی فیلم ها به وسیله ی آنالیز های  $XRD$  و  $SEM$  و  $AFM$  مورد مطالعه قرار گرفت. حساسیت فیلم های تهیه شده با دماهای مختلف زیر لایه نسبت به بخار اتانول بررسی شد. تصاویر  $XRD$  نشان داد که فیلم های نهشته شده در کمترین دمای پیرولیز پیک های ضعیفی دارند اما با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سلسیوس بلورینگی فیلم ها افزایش یافته است. آنالیز فرکانال یک گرایش به کاهش را نسبت به دمای پیرولیز نشان می دهد. دمای کار حسگر برای رسیدن به بهترین پاسخ حسگری بهینه شد. حساسیت به طور خطی با افزایش غلظت اتانول افزایش یافت. مشخص شد که فیلم های نهشته شده در پایین ترین دمای زیر لایه، بالاترین پاسخ حسگری را به اتانول داشته اند. تغییر مدت زمان رسوب نیز برای حسگر پنتاکسید وانادیوم مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داد که کم بودن مدت زمان لایه نشانی عامل مناسبی برای حسگری بوده است.

کلید واژه: اسپری پیرولیز، اکسید ایندیم، پنتاکسید وانادیم، دمای زیر لایه، خواص ساختاری، فرکانال آنالیز، حسگر گازی

## فهرست مطالب

ر.....	چکیده فارسی
ز.....	چکیده انگلیسی
۱.....	فصل اول مقدمه ای بر لایه نازک
۲.....	۱-۱) مقدمه
۲.....	۲-۱) فلزات، نیمه رساناها، عایقها
۳.....	۱-۲-۱) حامل های بار در نیمه رساناها
۴.....	۳-۱) ساختارهای بلوری متداول در اکسیدها
۴.....	۴-۱) تعریف لایه نازک
۶.....	۵-۱) فرآیند لایه نشانی و رشد آنها
۷.....	۱-۵-۱) عوامل مؤثر روی خواص فیلم های نازک
۸.....	۲-۵-۱) زیر لایه و آماده سازی آن
۸.....	۶-۱) روش های لایه نشانی
۹.....	۷-۱) اسپری پایرولیزز
۱۰.....	۱-۷-۱) مکانیسم تشکیل لایه نازک به روش اسپری پایرولیزز
۱۲.....	۸-۱) نانو مواد
۱۳.....	۹-۱) کاربرد لایه های نازک نیمه رسانا
۱۳.....	۱-۹-۱) اکسید های رسانای شفاف (TCO)
۱۴.....	۲-۹-۱) تجهیزات ایتوالکتریک
۱۵.....	۳-۹-۱) حسگرهای گازی
۱۵.....	۴-۹-۱) کاربرد های دیگر
۱۶.....	فصل دوم مقدمه ای بر حسگر
۱۷.....	۱-۲) مقدمه
۱۸.....	۲-۲) تعریف حسگر :

- ۱۸..... ۱-۲-۲) انواع حسگرها :
- ۱۸..... ۲-۲-۲) حسگرهای شیمیایی :
- ۱۸..... ۳-۲) حسگرهای گازی :
- ۱۸..... ۴-۲) روش‌های عمده‌ی حس کردن گاز .....
- ۱۹..... ۵-۲) انواع حسگرهای گازی :
- ۱۹..... ۶-۲) انواع حسگرهای حالت جامد .....
- ۲۰..... ۱-۶-۲) حسگرهای الکترولیتی جامد .....
- ۲۰..... ۲-۶-۲) حسگرهای کاتالیزوری .....
- ۲۰..... ۳-۶-۲) حسگرهای گاز اکسیدی نیم رسانا (حسگرهای مقاومتی): .....
- ۲۲..... ۷-۲) نظریه گروه (Band theory) .....
- ۲۳..... ۸-۲) مکانیزم عملکرد حسگرهای گازی :
- ۲۳..... ۱-۸-۲) شرکت اکسیژن هوا در واکنش .....
- ۲۷..... ۲-۸-۲) شرکت اکسیژن‌های های موجود در فیلم به عنوان کاتالیزگر واکنش .....
- ۲۸..... ۹-۲) حسگرهای گازی لایه های نازک اکسید ایندیم : .....
- ۳۰..... ۱۰-۲) حسگرهای گازی لایه های نازک پنتاکسید وانادیم : .....
- ۳۱..... ۱۱-۲) نقش دمای کار و نوع گاز بر حساسیت .....
- ۳۳..... ۱۲-۲) پاسخ دینامیکی .....
- ۳۳..... ۱۳-۲) مکانیزم حسگری حسگرهای مقاومتی گاز .....
- ۳۴..... ۱۴-۲) انواع حسگرهای مقاومتی .....
- ۳۴..... ۱-۱۴-۲) حسگرهای هدایت سطحی .....
- ۳۶..... ۲-۱۴-۲) حسگرهای هدایت بدنه .....
- ۳۸..... ۱۵-۲) ساختار یک حسگر مقاومتی گاز .....
- ۳۸..... ۱-۱۵-۲) تعریف حساسیت در حسگرهای گاز مقاومتی .....
- ۴۰..... فصل سوم تهیه و مشخصه یابی اکسید ایندیم و پنتاکسید وانادیم .....

۴۱.....	۱-۳) مقدمه
۴۱.....	۲-۳) اکسید ایندیم
۴۲.....	۳-۳) تهیه لایه های نازک اکسید ایندیم
۴۲.....	۱-۳-۳) تأثیر دمای زیر لایه بر خواص ساختاری
۴۴.....	۳-۳-۲) تأثیر دمای زیر لایه بر مورفولوژی سطح فیلم‌ها
۴۵.....	۳-۳-۳) تصاویر AFM :
۴۸.....	۴-۳) پنتاکسید وانادیم
۴۹.....	۵-۳) تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیم در دماهای پایرولیز مختلف
۴۹.....	۱-۵-۳) تأثیر دمای زیر لایه بر خواص ساختاری
۵۱.....	۵-۳-۲) تأثیر دمای زیر لایه بر مورفولوژی سطح فیلم‌ها
۵۲.....	۵-۳-۳) بررسی خواص مورفولوژیکی لایه های پنتاکسید وانادیم در دماهای مختلف زیر لایه ...
۵۵.....	۶-۳) تهیه فیلم‌های نازک پنتاکسید وانادیم در مدت زمان‌های مختلف لایه نشانی
۵۵.....	۱-۶-۳) تأثیر مدت زمان لایه نشانی بر خواص ساختاری
۵۶.....	۲-۶-۳) تغییر مدت زمان لایه نشانی بر مورفولوژی سطح فیلم‌ها
۵۷.....	۳-۶-۳) مطالعه‌ی تأثیر تغییر مدت زمان لایه نشانی توسط تصاویر AFM:
۶۰.....	فصل چهارم بحث و نتیجه گیری
۶۱.....	۱-۴) مقدمه
۶۱.....	۲-۴) ساخت حسگر
۶۱.....	۱-۲-۴) اتصال‌های الکتریکی
۶۱.....	۲-۲-۴) سیم نیکل-کروم و چسب نقره
۶۱.....	۳-۲-۴) نصب سنسور روی هیتر
۶۱.....	۴-۲-۴) نحوه‌ی اندازه گیری دمای کار سنسور
۶۲.....	۳-۴) محاسبه‌ی تراکم گاز
۶۴.....	۴-۴) مدار و روش اندازه گیری

۶۵.....	۱-۴-۴) روش اندازه گیری
۶۶.....	۵-۴) بررسی رفتار دمایی لایه های نازک $\text{In}_2\text{O}_3$
۷۰.....	۶-۴) پارامترهای حسگری یک حسگر گاز
۷۰.....	۱-۶-۴) تغییر حساسیت بر حسب دما
۷۲.....	۲-۶-۴) تغییر حساسیت بر حسب غلظت گاز
۷۴.....	۳-۶-۴) منحنی پاسخ دینامیکی
۷۵.....	۴-۶-۴) زمان پاسخ و بازیابی
۷۷.....	۷-۴) لایه های نازک $\text{V}_2\text{O}_5$ تهیه شده در دماهای مختلف پیرولیز
۷۷.....	۱-۷-۴) بررسی رفتار دمایی لایه های نازک $\text{V}_2\text{O}_5$ تهیه شده در دماهای مختلف پیرولیز
۸۰.....	۲-۷-۴) پارامترهای حسگری یک حسگر گاز
۸۰.....	۳-۷-۴) تغییر حساسیت بر حسب دما
۸۲.....	۴-۷-۴) تغییر حساسیت بر حسب غلظت گاز
۸۴.....	۵-۷-۴) منحنی پاسخ دینامیکی
۸۶.....	۶-۷-۴) نمودارهای زمان پاسخ و بازیابی نمونه های دمایی پنتاکسید وانادیم
۸۷.....	۸-۴) لایه های نازک $\text{V}_2\text{O}_5$ تهیه شده در مدت زمان های متفاوت لایه نشانی
۸۷.....	۱-۸-۴) بررسی رفتار دمایی لایه های نازک $\text{V}_2\text{O}_5$ تهیه شده در مدت زمان های متفاوت لایه نشانی
۹۰.....	۲-۸-۴) دمای کار
۹۱.....	۳-۸-۴) تغییر حساسیت بر حسب غلظت گاز
۹۳.....	۴-۸-۴) منحنی پاسخ دینامیکی برای فیلم های با زمان های مختلف لایه نشانی
۹۵.....	۹-۴) نتیجه گیری
۹۶.....	۱۰-۴) پیشنهاد برای کارهای آینده
۹۷.....	مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): ساختارهای متداول اکسیدهای فلزی [۳] ..... ۴
- شکل (۲-۱): سه روش فرایند رشد فیلم [۸] ..... ۷
- شکل (۳-۱): نمای شماتیکی از دستگاه اسپری پایرولیز [۱۷] ..... ۱۱
- شکل (۴-۱): فرایند نهشت فیلم بر روی زیر لایه [۱۷] ..... ۱۲
- شکل (۵-۱): تصویر شماتیکی از مقطع یک ساختار الکترو لومینسانس ساخته شده بر اساس فیلم ZnS:Mn و استفاده از به عنوان الکترو د ITO [۲۹] ..... ۱۴
- شکل (۱-۲): نمای شماتیکی از ساختار یک سنسور تجاری ..... ۲۱
- شکل (۲-۲): نمونه ای از دستگاه حسگر گازی آزمایشگاهی [۲۹] ..... ۲۲
- شکل (۳-۲): طرح شماتیکی از دیگرام باندها در مواد عایق، نیمه رسانا و رسانا ..... ۲۲
- شکل (۴-۲): طرح شماتیک از باند خمش بعد از جذب شیمیایی عامل‌های بار  $E_V, E_C, E_F$  به ترتیب نشان دهنده انرژی فرمی، انرژی باند هدایت و انرژی باند ظرفیت می‌باشند [۴۷] ..... ۲۵
- شکل (۵-۲): مکانیزم عملکرد حسگرهای گازی  $SnO_2$  را در حضور گاز کاهشی CO [۴۹] ..... ۲۶
- شکل (۶-۲): مقایسه ای بین مکانیزم عملکرد حسگرهای گازی  $SnO_2$  در حضور گازهای کاهشی و اکسایشی [۴۹] ..... ۲۷
- شکل (۷-۲): مکانیزم تأثیر اکسیژن‌های پیوندی اکسید وانادیم در فرایند حسگری [۵۰] ..... ۲۸
- شکل (۸-۲): طرح شماتیک اندرکنش CO با اکسیژن مولکولی روی سطح لایه نازک  $In_2O_3$  در جو خشک [۶۵] ..... ۲۹
- شکل (۹-۲): طرح شماتیک از فرایند جذب گاز توسط سطح فیلم  $V_2O_5$  [۶۹] ..... ۳۱
- شکل (۱۰-۲): وابستگی دمایی حساسیت برای حسگر  $WO_3$  دوپ شده با Au, Pt, Pd [۷۳] ..... ۳۲
- شکل (۱۱-۲): اثر دماهای مختلف بر حساسیت بر لایه های اکسید قلع [۷۵] ..... ۳۲
- شکل (۱۲-۲): منحنی ولتاژ بر حسب زمان ..... ۳۳
- شکل (۱۳-۲): نمودار آرنیوس ..... ۳۸
- شکل (۱-۳): تصاویر XRD فیلم‌های نهشته شده در دماهای  $400^\circ C$ ،  $450^\circ C$ ،  $500^\circ C$  ..... ۴۳
- شکل (۲-۳): تصاویر SEM برای فیلم‌های اکسید ایندیم لایه نشانی شده در دماهای مختلف. (a)  $400^\circ C$ ، (b)  $450^\circ C$ ، (c)  $500^\circ C$  ..... ۴۴
- شکل (۳-۳): تصاویر AFM از فیلم‌های اکسید ایندیم نهشته شده در دماهای پایرولیز مختلف ..... ۴۵
- شکل (۴-۳) اطلاعات فراکتال نمونه‌ها (a)  $400^\circ C$ ، (b)  $450^\circ C$ ، (c)  $500^\circ C$  ..... ۴۷
- شکل (۵-۳): نمودار XRD برای نمونه های نهشته شده در دماهای  $300^\circ C$ ،  $400^\circ C$  و  $500^\circ C$  درجه ..... ۴۹
- شکل (۶-۳): اندازه بلورک بر حسب دمای پایرولیز ..... ۵۱
- شکل (۷-۳): تصاویر FESEM فیلم‌های نهشته شده در دماهای مختلف ..... ۵۱
- شکل (۸-۳): تصاویر AFM فیلم‌های نازک  $V_2O_5$  لایه نشانی شده دمای (a)  $300^\circ C$  (b)  $400^\circ C$  و (c)  $500^\circ C$  ..... ۵۳



- شکل (۳-۹): اطلاعات فراکتال نمونه‌ها (a) ۳۰۰، (b) ۴۰۰، (c) ۵۰۰..... ۵۴
- شکل (۳-۱۰): طرح پراش پرتو X برای فیلم‌های نهشته شده در مدت زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه..... ۵۵
- شکل (۳-۱۱): تصاویر FESEM از لایه‌های نازک تهیه شده در زمان‌های مختلف..... ۵۶
- شکل (۳-۱۲): تصاویر AFM فیلم‌های نازک  $V_2O_5$  لایه نشانی شده در زمان‌های (a) ۲۰ دقیقه (b) ۴۰ دقیقه و (c) ۶۰ دقیقه..... ۵۷
- شکل (۳-۱۳): اطلاعات فراکتال نمونه‌های (a) ۲۰ دقیقه، (b) ۴۰ دقیقه، (c) ۶۰ دقیقه..... ۵۹
- شکل (۴-۱): طرح شماتیک سنسور گازی..... ۶۲
- شکل (۴-۲): سامانه‌ی استفاده شده برای اندازه‌گیری حساسیت..... ۶۴
- شکل (۴-۳): سیستم تهیه شده در آزمایشگاه..... ۶۵
- شکل (۴-۴): منحنی آرنیوس نمونه‌ی اکسید ایندیم نهشته شده در دمای ۴۰۰ درجه در مجاورت هوا..... ۶۷
- شکل (۴-۵): منحنی آرنیوس نمونه‌ی اکسید ایندیم نهشته شده در دمای ۴۵۰ درجه در مجاورت هوا..... ۶۷
- شکل (۴-۶): منحنی آرنیوس نمونه‌ی اکسید ایندیم نهشته شده در دمای ۵۰۰ درجه در مجاورت هوا..... ۶۸
- شکل (۴-۷): نمودارهای آرنیوس به همراه انرژی فعال سازی برای حسگرهای اکسید ایندیم..... ۶۹
- شکل (۴-۸): منحنی دمای کار نمونه لایه نازک اکسید ایندیم با دمای زیر لایه‌ی ۴۰۰..... ۷۰
- شکل (۴-۹): منحنی دمای کار نمونه لایه نازک اکسید ایندیم با دمای زیر لایه‌ی ۴۵۰..... ۷۱
- شکل (۴-۱۰): دمای کار نمونه لایه نازک اکسید ایندیم با دمای زیر لایه‌ی ۵۰۰..... ۷۱
- شکل (۴-۱۱): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر  $In_2O_3$  نهشته شده در دمای پیرولیز ۴۰۰ درجه..... ۷۲
- شکل (۴-۱۲): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر  $In_2O_3$  نهشته شده در دمای پیرولیز ۴۵۰ درجه..... ۷۳
- شکل (۴-۱۳): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر  $In_2O_3$  نهشته شده در دمای پیرولیز ۵۰۰ درجه..... ۷۳
- شکل (۴-۱۴): منحنی پاسخ زمانی سنسور اکسید ایندیم نهشته شده در دمای ۴۰۰ برای گاز اتانول..... ۷۴
- شکل (۴-۱۵): منحنی پاسخ زمانی سنسور اکسید ایندیم نهشته شده در دمای ۴۵۰ برای گاز اتانول..... ۷۵
- شکل (۴-۱۶): منحنی پاسخ دینامیکی سنسور اکسید ایندیم نهشته شده در دمای ۵۰۰ برای گاز اتانول..... ۷۵
- شکل (۴-۱۷): نمودار زمان پاسخ به غلظت حسگر اکسید ایندیم..... ۷۶
- شکل (۴-۱۸): نمودار زمان بازیابی به غلظت حسگر اکسید ایندیم..... ۷۶
- شکل (۴-۱۹): منحنی آرنیوس نمونه‌ی پنتاکسید وانادیم نهشته شده در دمای ۳۰۰ درجه در مجاورت هوا..... ۷۷
- شکل (۴-۲۰): منحنی آرنیوس نمونه‌ی پنتاکسید وانادیم نهشته شده در دمای ۴۰۰ درجه در مجاورت هوا..... ۷۸
- شکل (۴-۲۱): منحنی آرنیوس نمونه‌ی پنتاکسید وانادیم نهشته شده در دمای ۵۰۰ درجه در مجاورت هوا..... ۷۸
- شکل (۱۱): نمودارهای آرنیوس به همراه انرژی فعال سازی برای حسگرهای پنتاکسید وانادیم..... ۷۹
- شکل (۴-۲۳): منحنی تغییرات حساسیت به ۲۵۰۰ ppm بخار اتانول بر حسب دما برای نمونه لایه نازک پنتاکسید وانادیم با دمای زیر لایه‌ی ۳۰۰..... ۸۰

- شکل (۴-۲۴): منحنی تغییرات حساسیت به ppm ۲۵۰۰ بخار اتانول بر حسب دما برای نمونه لایه نازک پنتاکسید وانادیم با دمای زیر لایه‌ی ۴۰۰ ..... ۸۱
- شکل (۴-۲۵): منحنی تغییرات حساسیت به ppm ۲۵۰۰ بخار اتانول بر حسب دما برای نمونه لایه نازک پنتاکسید وانادیم با دمای زیر لایه‌ی ۵۰۰ ..... ۸۱
- شکل (۴-۲۶): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر پنتاکسید وانادیم نهشته شده در دمای پایرولیز ۳۰۰ درجه .... ۸۳
- شکل (۴-۲۷): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر پنتاکسید وانادیم نهشته شده در دمای پایرولیز ۴۰۰ درجه .... ۸۳
- شکل (۴-۲۸): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر پنتاکسید وانادیم نهشته شده در دمای پایرولیز ۵۰۰ درجه .... ۸۴
- شکل (۴-۲۹): منحنی پاسخ دینامیکی ۳۰۰ ..... ۸۴
- شکل (۴-۳۰): منحنی پاسخ دینامیکی ۴۰۰ ..... ۸۵
- شکل (۴-۳۱): منحنی پاسخ دینامیکی ۵۰۰ ..... ۸۵
- شکل (۴-۳۱): نمودار زمان پاسخ به غلظت حسگر های پنتاکسیدوانادیم ..... ۸۶
- شکل (۴-۳۲): نمودار زمان بازیابی به غلظت حسگر پنتاکسیدوانادیم ..... ۸۶
- شکل (۴-۳۳): منحنی آرنیوس نمونه‌ی پنتاکسید وانادیم نهشته شده در مدت زمان ۲۰ دقیقه در مجاورت هوا ..... ۸۷
- شکل (۴-۳۴): منحنی آرنیوس نمونه‌ی پنتاکسید وانادیم نهشته شده در مدت زمان ۴۰ دقیقه در مجاورت هوا ..... ۸۸
- شکل (۴-۳۵): منحنی آرنیوس نمونه‌ی پنتاکسید وانادیم نهشته شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه در مجاورت هوا ..... ۸۸
- شکل (۴-۳۶): نمودارهای آرنیوس به همراه انرژی فعال سازی برای حسگرهای پنتاکسید وانادیم زمانی ..... ۸۹
- شکل (۴-۳۷): دمای کار فیلم تهیه شده در مدت زمان ۲۰ دقیقه اسپری ..... ۹۰
- شکل (۴-۳۹): دمای کار فیلم تهیه شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه اسپری ..... ۹۱
- شکل (۴-۴۰): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر پنتاکسید وانادیم نهشته شده در مدت زمان ۲۰ دقیقه ..... ۹۱
- شکل (۴-۴۱): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر پنتاکسید وانادیم نهشته شده در مدت زمان ۴۰ دقیقه ..... ۹۲
- شکل (۴-۴۱): منحنی حساسیت بر حسب غلظت بخار اتانول حسگر پنتاکسید وانادیم نهشته شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه ..... ۹۲
- شکل (۴-۴۲): منحنی پاسخ دینامیکی برای فیلم با مدت زمان لایه نشانی ۲۰ دقیقه ..... ۹۳
- شکل (۴-۴۳): منحنی پاسخ دینامیکی برای فیلم با مدت زمان لایه نشانی ۴۰ دقیقه ..... ۹۳
- شکل (۴-۴۴): منحنی پاسخ دینامیکی برای فیلم با مدت زمان لایه نشانی ۶۰ دقیقه ..... ۹۴

## فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲): اثر تغییرات مقاومت در مقابل تغییر گاز محیط ..... ۲۳
- جدول (۲-۲): دمای کار برخی از مواد حسگر گاز با هدایت سطحی [۷۸] ..... ۳۶
- جدول (۱-۳): مقادیر میانگین زبری، ریشه میانگین مربعی،  $\alpha$  و  $D$  نمونه های (۱)  $C^{400}$ ، (۲)  $C^{450}$  و (۳)  $C^{500}$  ..... ۴۸
- جدول (۲-۳): اندازه دانه ..... ۵۰
- جدول (۳-۳): مقادیر میانگین زبری، ریشه میانگین مربعی،  $\alpha$  و  $D$  نمونه‌ها ..... ۵۵
- جدول (۴-۳): مقادیر میانگین زبری، ریشه میانگین مربعی،  $\alpha$  و  $D$  نمونه‌های ..... ۵۸
- جدول (۱-۴): انرژی فعال سازی ..... ۶۹
- جدول (۲-۴): مقادیر بدست آمده برای انرژی فعال سازی نمونه‌ها از روی شیب نمودارها ..... ۷۹
- جدول (۳-۴): مقادیر انرژی فعال سازی نمونه‌ها ..... ۸۹
- جدول (۴-۴): تغییر ضخامت لایه های نازک با تغییر مدت زمان لایه نشانی در ۲۰ و ۴۰ دقیقه ..... ۹۴



# فصل اول

## مقدمه ای بر لایه نازک

## ۱-۱) مقدمه

طی سالیان اخیر تلاش‌های گسترده‌ای برای پیدا کردن راه‌هایی جهت کاهش قیمت و هزینه تولید قطعات اپتوالکترونیکی متمرکز شده است، تا خرید و استفاده آن‌ها در استطاعت همگان باشد. یک راه برای رسیدن به هدف فوق، استفاده از لایه‌های نازک به جای تک بلورهای حجیم برای این گونه قطعات است. امروزه بسیاری از قطعات پیچیده اپتوالکتریکی و الکترونیکی به صورت لایه نازک ساخته می‌شوند. با پیشرفت صنایع الکترونیک، به قطعاتی نیاز است که قادر به واکنش سریع در مقابل تغییر سوی جریان و همچنین قادر به پاسخگویی در بسامدهای بالا باشند. با رشد زمینه‌های مختلف استفاده از مدارهای الکترونیکی، که شامل وسایل صنعتی، آزمایشگاهی، خانگی و به ویژه فضایی و نظامی می‌شود، آزمایشگران و محققان به این فکر افتادند که به جای ساختن قطعات جداگانه بتوانند تا حد ممکن تعداد زیادی از این قطعات را در یک واحد گنجانیده و تولید کنند. برای بالا بردن تمرکز مدارهای مجتمع، تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک دارای اهمیت اساسی است. اخیراً دانشمندان در حوزه فیزیک نیمه رسانا از پیشرفت‌های قابل توجهی برخوردار شده‌اند. مواد نیمه رسانا به خاطر کاربردهای عملی زیادشان مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱].. با ساخت دیود و ترانزیستور اولین گام جدی جهت به‌کارگیری لایه‌های نازک برداشته شد. در سال‌های اخیر بیشتر تلاش سازندگان این رشته متوجه به این امر بوده است که چگونه می‌توانند تعداد زیادی از قطعات و مدارها را در واحدهای کوچک‌تر بگنجانند. امروزه بسیاری از قطعات مدرن و پیچیده نوری - الکتریکی و الکترونیکی به صورت لایه نازک ساخته می‌شود. از تکنولوژی لایه نازک در ساخت مدارهای مجتمع با مقیاس بزرگ (LSI) و مدارهای مجتمع با مقیاس بسیار بزرگ (VLSI) استفاده می‌شود، که برای تولید، تقویت، ضبط و انتشار علائم الکترونیکی و نوری بکار می‌روند. علاوه بر این مدارهای مجتمع توانسته‌اند در کامپیوترها و دستگاه‌های محاسبه، ظرفیت حافظه و سرعت محاسبات و انتقال اطلاعات را افزایش دهند [۲].

## ۱-۲) فلزات، نیمه رساناها، عایق‌ها

هر جامد ساختار نوار انرژی خاص خود را دارد. این تغییرات در ساختار نواری، عامل مشاهده طیف وسیعی از خصوصیات الکتریکی متنوع در مواد گوناگون، می‌باشند. برای اینکه الکترون‌ها در فرآیند رسانش شرکت کنند، وقتی تحت میدان الکتریکی اعمالی، شتاب می‌گیرند، باید به حالت‌های انرژی جدید بروند. این ایجاب می‌کند که ترازهای خالی (حالت‌های انرژی مجازی که هنوز توسط الکترون‌ها اشغال نشده‌اند) در دسترس الکترون‌ها باشد. در عایق‌ها، نوار ظرفیت

کاملاً پر است و نوار رسانش خالی است. در نتیجه الکترونی در نوار رسانش قرار ندارد، و چون حالت‌های خالی در نوار ظرفیت برای الکترون‌ها در دسترس نمی‌باشد تا آن‌ها بتوانند حرکت کنند، بنابراین انتقال باری نمی‌تواند رخ دهد.

مواد نیمه رسانا در صفر کلوین دارای ساختاری مشابه با عایق‌ها می‌باشند. نوار ظرفیت پر، از نوار رسانش خالی توسط باند گاف که شامل هیچ تراز مجازی نمی‌باشد، جدا شده است. تفاوت بین این دو دسته مواد در اندازه باند گاف آن‌ها می‌باشد. باند گاف به نسبت کوچک در نیمه رساناها، اجازه می‌دهد که الکترون‌ها با میزان مناسبی از انرژی گرمایی یا اپتیکی، از نوار پایین‌تر (ظرفیت) به نوار بالاتر (رسانش) گذار پیدا کنند. بنابراین یک تفاوت عمده بین نیمه رساناها و عایق‌ها این است که، تعداد الکترون‌ها شرکت کننده در مکانیزم رسانش در نیمه رساناها، را می‌توان با وارد کردن انرژی اپتیکی یا گرمایی به میزان قابل توجهی افزایش داد.

در فلزات نوارها روی هم افتادگی دارند، و یا به طور کامل پر نشده‌اند. بنابراین الکترون‌ها و ترازهای انرژی خالی درون نوارها با هم حضور دارند، و در نتیجه تحت میدان الکتریکی الکترون‌ها می‌توانند آزادانه حرکت کنند [۲]. از لایه های رسانا در ساختن مقاومت‌ها، اتصالات الکتریکی، نوارهای نازک در مدارهای ماکروویو و همچنین بعضی از قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود. ویژگی این نوع لایه‌ها، هدایت گرمایی و الکتریکی بالا توأم با شفافیت خوب می‌باشد. لایه های نارسانا چون عایق خوبی برای جداسازی فلزات از نیمه رساناها در قطعات الکترونیکی می‌باشند، در مدارات مجتمع مورد استفاده قرار می‌گیرند. لایه های نیمه رسانا بیشترین کاربرد در صنایع الکترونیک و میکرو الکترونیک را دارا می‌باشند، به طوری که تمام قطعات الکترونیکی از چند لایه نیمه رسانا با خصوصیات مختلف تشکیل می‌شود.

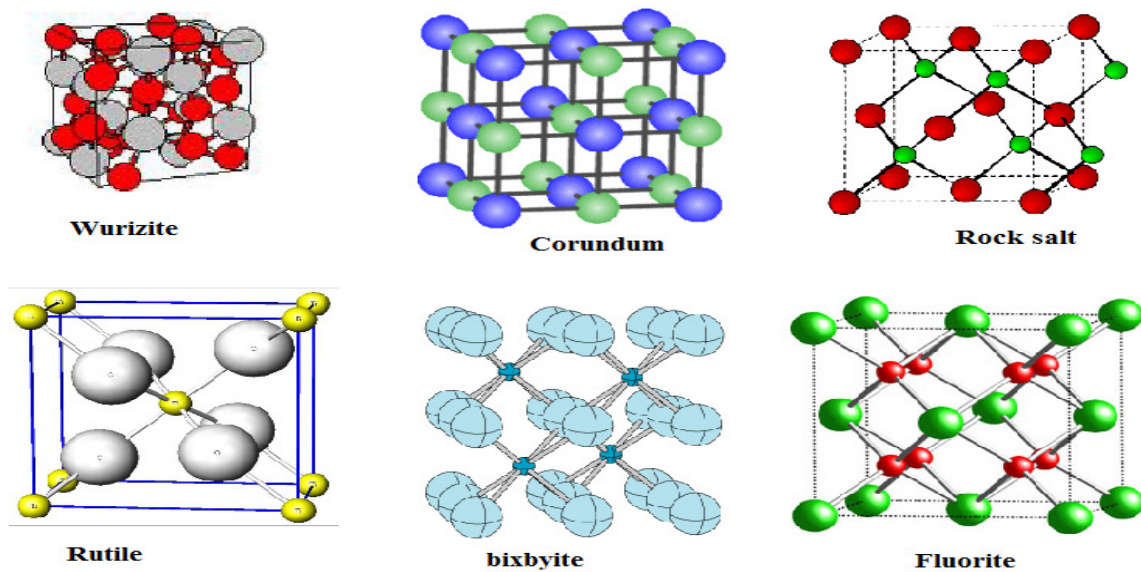
### ۱-۲-۱) حامل‌های بار در نیمه‌رساناها

تجسم کردن مکانیزم هدایت جریان الکتریکی در مورد فلزات به نسبت ساده است. اتم‌های فلز در دریایی از الکترون‌های آزاد، جای گرفته‌اند، و این الکترون‌ها می‌توانند مانند یک گروه، تحت تأثیر میدان الکتریکی حرکت کنند. با وجود اینکه می‌توان از دیدگاه الکترون آزاد بسیاری از خواص مهم رسانندگی در فلزات را استخراج کرد، اما این دیدگاه کلاسیکی برای توضیح تمام خواص الکتریکی نیمه رساناها کامل نیست. یک نیمه رسانا، در دمای صفر کلوین، نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی دارد. بنابراین باید افزایش الکترون‌های نوار رسانش را با افزایش دما از طریق تحریکات گرمایی از بین باند گاف در نظر گرفت. علاوه بر این، پس از گذار الکترون‌ها به نوار رسانش، حالت‌های خالی در نوار ظرفیت بر جای

می‌ماند که حفره نامیده می‌شوند. حفره‌ها بار الکتریکی مثبت و اندازه حرکتی عکس الکترون دارند و در فرآیند هدایت الکتریکی مشارکت می‌کنند [۲].

### ۳-۱) ساختارهای بلوری متداول در اکسیدها

در حالی که ساختارهای بلوری پیدا شده در ترکیبات اکسیدی، متعدد و در مواردی پیچیده هستند، اغلب می‌توان آن‌ها را به صورت ساختارهای زیر واحد که عموماً در ترکیبات اکسیدهای دوتایی و سه تایی دیده می‌شوند در نظر گرفت. ساختارهای عمومی تک اکسید (MO) که M کاتیون فلزی است، به صورت ورتسایت و نمک طعام مشاهده شده‌اند. برای اکسیدهای  $MO_2$ ، ساختارهای عمومی فلئوریت و روتیل می‌باشد. برای کاتیون‌های سه ظرفیتی، ساختارهای عمومی بیکسپایت و کروندوم است. تک بلور اکسید ایندیم دارای ساختار مکعبی بیکسپایت است. در شکل (۳-۱) شمایی از ساختارهای ذکر شده آمده است [۳].



شکل (۱-۱): ساختارهای متداول اکسیدهای فلزی [۳].

### ۴-۱) تعریف لایه نازک

لایه به ماده یا موادی گفته می‌شود که به صورت پوششی بر یک سطح یا ماده دیگر سبب ایجاد خواص الکترونیکی، فیزیکی و مکانیکی جدیدی شود که نه خصوصیات ماده تشکیل دهنده لایه را داشته باشد و نه خصوصیات سطحی که



لایه بر روی آن انباشت شده است. معمولاً در فیزیک حالت جامد، مواد را به صورت توده ای مورد بررسی قرار می دهند. در عموم روش های لایه نشانی، هنگامی که ماده از حالت توده ای به صورت اتم، مولکول یا یون مجزا تبدیل شود و روی سطح زیر لایه بنشیند، پوششی ایجاد می شود که آنرا لایه می نامند. چگالش ذرات اتمی، مولکولی یا یونی برای تشکیل لایه روی زیر لایه توسط فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی صورت می گیرد. لایه های مورد بحث در این پژوهش، لایه های نازک جامد روی زیر لایه جامد می باشند. معمولاً لایه ها از نظر ضخامت به سه دسته تقسیم می شوند:

الف) لایه های بسیار نازک با ضخامت کمتر از ۵۰ آنگستروم

ب) لایه های نازک با ضخامت بین ۵۰ تا ۵۰۰۰ آنگستروم

ج) لایه های ضخیم با ضخامت بیش از ۵۰۰۰ آنگستروم

به بیان دیگر لایه های نازک، لایه های با دقت اتمی طراحی شده ای از انواع مواد اعم از فلزات، عایق ها، نیمه رساناها هستند. لایه های نازک را می توان در دسته پوشش های نانو ساختار دسته بندی کرد. همچنین کاربرد عمده این لایه های نازک در اصلاح خواص سطح جامدات است.

لایه های نازک و بسیار نازک، از دو ویژگی مهم برخوردار هستند. اولین ویژگی، ضخامت زیر میکرونی آن است که هر چه به اندازه نانو نزدیک تر شود، ویژگی های متفاوت تری را برای لایه به وجود می آورد. دومین ویژگی آن است که لایه ها می توانند سطوح فوق العاده بزرگی نسبت به ضخامت داشته باشند [۴]. لایه های نازک با ضخامت زیر میکرونی، با خواص ناشی از همان دو ویژگی اصلی آن ها که شامل نازک بودن و بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم است، کاربردهای فراوانی در فناوری های نوین یافته اند. برخی خصوصیتی که در اثر نازک بودن سطح به وجود می آید شامل افزایش مقاومت ویژه، ایجاد پدیده تداخل نور، پدیده تونل زنی، مغناطیس شدگی سطحی، تغییر دمای بحرانی ابررساناها می باشد. همچنین برخی خصوصیتی که از بزرگی سطح لایه های نازک ناشی می شود شامل پدیده جذب سطحی فیزیکی و پدیده جذب سطحی شیمیایی، پدیده پخش و فعال سازی می باشد [۵]. با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک، می توان از آن ها جهت بهبود تکنولوژی هایی نظیر سلول های خورشیدی، سنسورها، کاربردهای نوری، مهندسی الکترونیک و فرو الکترونیک نیز استفاده نمود. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته ای است، به گونه ای که بخش بزرگی از زندگی مدرن را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می دانند [۶].

## ۱-۵) فرآیند لایه نشانی و رشد آنها

تشکیل فیلم نازک از طریق فرایند هسته سازی و رشد اتفاق می افتد. تصویر کلی از فرایند رشد مرحله به مرحله که ناشی از تجربیات مختلف و مطالعات تئوری است را می توان به صورت زیر نشان داد:

۱) ذرات در برخورد با سطح زیر لایه سرعت خود را از دست داده و بطور فیزیکی جذب سطح می شوند. (انرژی برخورد خیلی بالا نیست).

۲) ذرات جذب شده با زیر لایه تعادل گرمایی ندارند. در ابتدا روی سطح حرکت می کنند و در این فرایند بین خودشان واکنش می دهند تا خوشه های بزرگ تر را تشکیل دهند.

۳) خوشه ها به طور ترمودینامیکی پایدار نیستند و این ممکن است باعث واجذب آنها با گذر زمان شود، که به پارامترهای لایه نشانی بستگی دارد. اگر پارامترهای لایه نشانی طوری باشند که یک ذره جذب شده قبل از واجذب با یک خوشه برخورد کند می تواند اندازه آن را بزرگ تر نماید. بعد از رسیدن به یک اندازه بحرانی، خوشه پایدار شده و هسته تشکیل می گردد.

۴) هسته بحرانی در اندازه و تعداد رشد می کند تا جایی که چگالی هسته سازی به یک حالت اشباع برسد. چگالی هسته سازی و متوسط اندازه هسته بستگی به پارامترهایی از قبیل انرژی برخورد ذرات، نرخ برخورد، انرژی فعال سازی جذب، واجذب، پخش گرمایی، دما، توپوگرافی و طبیعت شیمیایی زیر لایه دارد. یک هسته می تواند به دو صورت موازی با سطح به وسیله پخش سطحی ذرات جذب شده و عمود بر آن به وسیله برخورد مستقیم ذرات به سطح، رشد کند. به طور معمول نرخ افقی رشد در این مرحله بزرگتر از نرخ عمودی آن است. هسته رشد کرده، جزیره نامیده می شود.

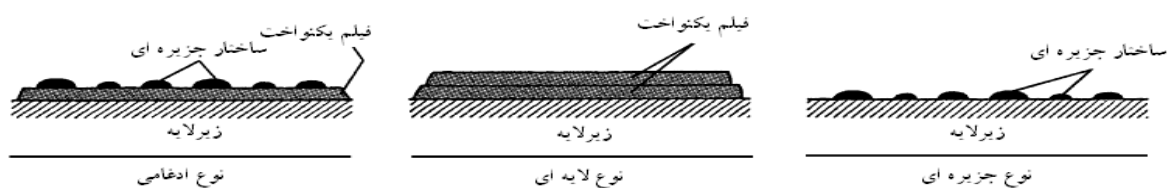
۵) مرحله بعد در فرایند تشکیل فیلم، مرحله آمیزش است که در آن جزایر کوچک به هم می پیوندند تا مساحت سطح زیر لایه را کاهش دهند. این تمایل برای تشکیل جزایر بزرگتر تراکم سازی نامیده می شود و با افزایش موصلیتی سطح ذرات جذب شده افزایش می یابد.

۶) جزایر بزرگ تر رشد می کنند، حفره ها و کانال های زیر لایه را می پوشانند. ساختار فیلم ها در این مرحله از نوع غیر بهم پیوسته جزایر به نوع شبکه خلل و فرج دار می رسد و با پر کردن حفره ها و کانال ها یک فیلم کاملاً پیوسته را تشکیل می دهد.

بنابراین فرایند رشد به طور خلاصه شامل فرایند استاتیکی هسته سازی، پخش سطحی کنترل کننده رشد هسته سه بعدی و تشکیل یک ساختار شبکه ای و سپس پر شدن آن برای ایجاد یک فیلم پیوسته است.

با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی لایه نشانی و سطح زیر لایه، هسته اولیه و مراحل رشد را می توان در سه نوع دسته بندی کرد: جزیره ای، لایه ای و ترکیبی که از دو نوع قبل ایجاد شده است. شکل (۱-۲) این مراحل رشد را نشان می دهد [۷]. بنابراین به منظور ساخت لایه نازک باید به گونه ای اتم ها و یا مولکول های ماده مورد نظر را از منبع بر روی سطح مورد نظر فرستاد. اتم هایی که از منبع به سمت سطح مورد نظر حرکت می کنند، ممکن است در یکی از موقعیت های زیر قرار بگیرند:

اتم ها به سطح نزدیک و توسط آن جذب می شوند. با رسیدن به روی سطح، مدتی روی سطح شروع به حرکت می کنند تا انرژی خود را از دست داده و روی آن مستقر شوند. بعد از این مرحله اتم هایی که روی سطح مستقر شده اند با یکدیگر تشکیل خوشه های بزرگ تری را می دهند که این خوشه ها با بزرگ تر شدن، تشکیل هسته های پایدار می دهند. سپس این هسته ها در محل خود شروع به رشد در دو یا سه بعد می کنند که معمولاً در این حالت آهنگ تشکیل هسته های جدید به سرعت کاهش می یابد و همه اتم هایی که به سطح می رسند، جذب هسته های قبلی می شوند و به رشد آن ها کمک می کنند. در نهایت با بزرگ تر شدن و نزدیک تر شدن هسته های مجاور به یکدیگر لایه پیوسته بر روی سطح بستر به وجود می آید [۸].



شکل (۱-۲): سه روش فرایند رشد فیلم [۸]

### ۱-۵-۱) عوامل مؤثر روی خواص فیلم های نازک

به طور کلی فیلم های نازک لایه نشانی شده خواص متفاوتی از حالت کپه ای شان دارند. لایه نشانی یک فیلم خاص با استفاده از هر روش لایه نشانی به عوامل زیر بستگی دارد:

۱- شرایط سطح بستر قبل و بعد از تمیز کردن مانند مورفولوژی سطح (سختی و ناهمواری سطوح)، شیمی سطح،

خواص مکانیکی، عیوب سطحی، مکان‌های ترجیحی هسته و پایداری سطح

۲- جزییات فرآیند لایه نشانی مانند نوع فرآیند لایه نشانی، دمای بستر، نرخ لایه نشانی

۳- جزییات رشد فیلم روی سطح زیر لایه مانند چگالش و هسته سازی اتم‌های ورودی، مورفولوژی رشد فیلم، واکنش با محیط لایه نشانی شده و تغییر در خواص فیلم در طول لایه نشانی.

### ۱-۵-۲) زیر لایه و آماده سازی آن

بسته به روش لایه نشانی، زیر لایه می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر خواص فیلم داشته باشد. رایج‌ترین زیر لایه های مورد استفاده زیر لایه‌های شیشه‌ای هستند. در روش‌های لایه نشانی که در دمای پایین انجام می‌شوند مانند کند و پاش با اشعه یونی یا با مگنترون برای لایه نشانی لایه‌های اکسیدی می‌توان از بسترهای پلیمری مثل پلاستیک، مایلر<sup>۱</sup> و پلی اتیلن(ترفالات)<sup>۲</sup> استفاده کرد. ضریب انبساط گرمایی زیر لایه بر ویژگی‌های الکتریکی این فیلم‌ها تأثیر مستقیم دارد مخصوصاً در روش‌هایی مثل اسپری و سل-ژل که در آن تنش ذاتی در درون فیلم القا شده است. ضریب انبساط گرمایی همچنین بر جهت گیری ارجح حالت کریستالی فیلم تأثیر می‌گذارد [۹ و ۱۰]. در روش‌هایی که با دمای لایه نشانی بالا درگیر هستند، تأثیر انتشار یون‌های قلیایی<sup>۳</sup> از زیر لایه شیشه‌ای به فیلم بسیار حائز اهمیت است [۱۱-۱۴]. این یون‌ها نقش کاتیون‌ها را در یک دوپینگ نوع p بازی کرده و دهنده های منفی را جبران می‌کنند. این مسئله در حالتی که از زیر لایه های سودالایم که حاوی مقدار بالایی سدیم هستند (تقریباً ۱۵-۱۰٪) استفاده شود بسیار بیشتر است. برای غلبه بر این مشکل باید یک پروسه پاک‌سازی برای جلوگیری از ورود یون‌های قلیایی به فیلم انجام شود، نظیر فرآیند سنگ شویی زیر لایه توسط اسید نیتریک به منظور حل کردن یون‌های قلیایی و یا استفاده از یک لایه میانی از یک اکسید دیگر برای جلوگیری از وارد شدن یون‌های قلیایی به نمونه مورد نظر.

### ۱-۶) روش‌های لایه نشانی

از آنجائیکه خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک شدیداً به ریز ساختار، مورفولوژی و ناخالصی‌ها بستگی دارد، بنابراین هر تکنیک لایه نشانی همراه با پارامترهای وابسته‌اش، فیلم‌هایی با خواص مختلف را ارائه می‌دهد. از جمله

1 mylar

2 Terephthalate

3 Alkali ions