



MCVY E

دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک
(گرایش حالت جامد)

تأثیر روش خشک سازی روی خواص اپتیکی و ساختاری فیلم های

نازک اکسید روی تهیه شده به روش سل - ژل

از:

آرش پاکدل

استاد راهنما:

فرهاد اسماعیلی قدسی

۱۳۸۸/۰۲/۰۷

بهمن ۱۳۸۷

ابراهیمیان مارک صنعت
تسبیح مارک



۱۱۳۷۶۴

تعدیم به او که ثانیه نادر انتظار اجرای عدالت ش سپری می شوند.

روح پاک پدرم که نخونگندشت و فدآکاری بود.

یکانه عاشقی منظر مرد عطوفت و صداقت و سادگی نادرم

برادر و خواهر هم بان و صمیمی ام روزبه و اندیشه عزیزم که افتخار وجودشان برایم

از هر مرد ک و مقامی ارزشند تر و بالاتر است

و آن ک که ذره، ذره وجودم لبیز از عشق و محبتان است.

تقدیر و تشکر

بارالهاسپاس می‌کویم تو را که به من نعمت زیستن عطا فرمودی و دکنار آن من را لایت آمودت و دانستی که تما مر و زکه در زندگی و تحصیل بیاری تو پیش آمده ام. این مرحله از تحصیل من نزیره مد توبایان بردن این پروژه کذشت حال به شکرانه این موقیت برخود واجب می‌دانم که پس از شکر تو سپاس گزار کیه عزیزانی باشم که در پیشبرد این پروژه به خواست تویاریم کرده اند. و از تو می خواهم که تک این بزرگواران را در پرتو اطاف هر خودباری، و برای همه آنان زندگی سرشار از موقیت و هر آرزو مندم.

بزرگوارانی از جمله جناب آقای دکتر فرجاد اسمعیلی قدسی استاد راهنمایی کرامی که بدون راهنمایی های ایشان این محض میسر نبود، از جناب آقای دکتر سید محمد روضانی و جناب آقای دکتر صابر فرجامی شایر که مسئولیت داوری این پایان نامه را تقبل نمودند و از استاد محترم جناب آقای دکتر حسین فرج الهمی که به عنوان ناینده تحصیلات تکمیلی در جلد حضور داشته، تشکر می کنم.

از دوستان خوبم جناب آقای دکتر حمزه موسوی، آقای جمال مظلوم، سید راستگو و محمد یونسی به خاطر راهنمایی های خوبشان و همکاران خوبم «آن رایگانه تحقیقاتی ماده چگال، آقای سیلک گلشاهی و خانم هاسارا پیش ادیان، نفسیه معاریان، فاطمه زارع نژاد، الهام شادمانی، صدیقه سلیمانی، طیبه قاسمپور، مازنا حمزه ساروی و سید سعادت که در مراحل مختلف این پروژه مرا میاری نموده اند، تشکر می کنم.

از استادی محترم گروه شیمی دانشگاه کیلان، جناب آقای دکتر علی اکبر و جناب آقای دکتر آزادونکه از دانش و تجربیات ایشان در زینه شیمی پروژه بسیه برد و نزیر از خانم ابراهیمیان و پور کریم که در تهیه نمونه های XRD و IR همکاری داشته اند گفالت شکر و قدردانی را دارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
س	چکیده فارسی
ش	چکیده انگلیسی
۱	مقدمه
۴	فصل اول: فیلم های نازک و روش ساخت
۴	۱-۱- لایه های نازک
۵	۲-۱- تقسیم‌بندی انواع لایه‌ها
۵	۳-۱- فرآیند رشد لایه های نازک
۶	۱-۳-۱- رشد لایه به لایه(سازوکار ون در مرو)
۶	۱-۳-۲- هسته بندی سه بعدی، تشكیل، رشد و به هم پیوستن جزیره ها(سازوکار ولمر- وبر)
۷	۱-۳-۳- جذب سطحی تک لایه و هسته بندی بعدی روی این لایه(سازوکار استرانسکی - کراستاف)
۸	۱-۴- روش‌های ساخت لایه‌های نازک
۸	۱-۴-۱- روش‌های فیزیکی برای ساخت لایه‌های نازک
۹	۱-۴-۱-۱- روش‌های فیزیکی انباشت بخار
۹	۱-۴-۱-۱-۱- روش تبخیر حرارتی
۹	۱-۴-۱-۲- روش کندوپاش
۱۰	۱-۴-۱-۲- روش انباشت به کمک باریکه یونی
۱۱	۱-۴-۱-۳- روش رونشانی باریکه مولکولی (MBE)
۱۴	۱-۴-۱-۴- روش انباشت با پالس لیزر (PLD)
۱۴	۱-۴-۲- روش‌های شیمیایی برای ساخت لایه‌های نازک
۱۴	۱-۴-۲-۱- روش انباشت شیمیایی بخار (CVD)
۱۵	۱-۴-۲-۲- روش لایه نشانی به کمک حمام شیمیایی
۱۵	۱-۴-۳- روش‌های فیزیکی - شیمیایی برای ساخت لایه‌های نازک
۱۵	۱-۵-۱- کاربرد لایه های نازک
۱۶	۱-۵-۱-۱- کاربرد لایه های نازک در صنعت الکترونیک
۱۶	۱-۵-۱-۲- کاربرد های نوری(اپتیکی) لایه نازک
۱۷	۱-۵-۱-۳- سد های نفوذی
۱۷	۱-۵-۱-۴- کاربردهای مکانیکی

فصل دوم: سل - ژل

۱۹	تاریخچه ای بر روش سل-ژل
۱۹	۲-۱- فرآیند سل - ژل

۱۹	- پارامترهای شیمیایی
۲۰	- تهیه سل
۲۱	- ژلاسیون
۲۳	pH - اثر
۲۳	- پارامترهای فیزیکی
۲۴	- انباست
۳۲	- خشک سازی
۳۲	- بازپخت
۳۳	- مزایا و کاربردهای روش سل - ژل

فصل سوم: ضخامت سنجھی و اپتیک

۳۶	روشهای اندازگیری ضخامت لایه ها
۳۶	روش مکانیکی استایلوس
۳۶	روش گرانی سنجی
۳۷	روش بلور کوارتز
۳۸	اندازه گیری مقاومت الکتریکی
۳۹	اندازه گیری ظرفیت
۴۰	روشهای اپتیکی
۴۱	روش قطبش سنجی (بیضی سنجی)
۴۲	پدیده های بنیادی داشن نور
۴۵	دامنه های امواج بازتابش و تراگسیل
۴۸	ضرایب عبور و بازتاب یک تیغه در هوا
۴۹	تعیین ضرایب عبور و بازتاب سیستم لایه نازک - تیغه
۵۰	روشهای تعیین ثوابت اپتیکی فیلم های نازک با استفاده از اندازه گیری های تراگسیل
۵۱	استفاده از دو اندازه گیری مستقل
۵۱	برازش روابط پراکندگی
۵۵	استفاده از اندازه گیری های مجازی
۵۵	روش پوشی
۵۶	آنالیزهای k_{lk} داده های طیف تراگسیل
۵۷	تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک با استفاده از روش پوش منحنی (سوان پول)
۵۹	ناحیه شفاف
۶۰	ناحیه جذب ضعیف و متوسط
۶۱	ناحیه جذب قوی
۶۲	تعیین ضریب شکست
۶۲	تعیین ضخامت

۶۳	۳-۶-۶- محاسبه ضریب جذب α و ضریب خاموشی K
۶۳	۳-۷- روش بهینه سازی چامبولیرون

۷۷	فصل چهارم: شناخت ساختاری و خصوصیات اپتیکی نیمرساناها و اکسید روی
۷۸	۴-۱- ساختار کریستالی اکسید روی
۷۹	۴-۲- مواد نیمرسانا
۸۰	۴-۱- نیمرساناهای ترکیبی
۸۰	۴-۲- نیمرسانای غیر ذاتی
۸۲	۴-۳- ویژگیهای نیمرسانا
۸۲	۴-۴- حفره
۸۲	۴-۵- خواص الکتریکی
۸۳	۴-۶- گاف نواری
۸۴	۴-۷- گاف نواری مستقیم
۸۵	۴-۸- گاف نواری غیر مستقیم
۸۵	۴-۹- شفافیت اپتیکی در نیمه رساناها
۸۶	۴-۱۰- ضریب شکست و جذب
۸۷	۴-۱۱- لایه های نازک شفاف و رسانا
۸۷	۴-۱۲- لایه های بسیار نازک فلزی
۸۷	۴-۱۳- لایه های نازک اکسید نیمه رساناها
۸۸	۴-۱۴- TCO
۸۹	۴-۱۵- مرور منابع

۹۱	فصل پنجم: تأثیر خشک سازی بر خواص اپتیکی و ساختاری اکسید روی
۹۱	۱-۱- مقدمه
۹۲	۱-۲- ویژگی های آنالیزهای انجام شده
۹۳	۱-۳- نحوه بهینه سازی سل ها
۹۳	۱-۴- نسبت های آزمون شده در سل شماره ۱
۹۳	۱-۵- نسبت های آزمون شده در سل شماره ۲
۹۴	۱-۶- نسبت های آزمون شده در سل شماره ۳
۹۵	۱-۷- نسبت های آزمون شده در سل شماره ۴
۹۶	۱-۸- نسبت های آزمون شده در سل شماره ۵
۹۷	۱-۹- پارامتر های موثر
۹۷	۱-۱۰- معرفی پارامترهای شیمیایی
۹۷	۱-۱۱- معرفی پارامترهای فیزیکی
۹۸	۱-۱۲- بسترهای

۹۹	- تشریح آنالیزها
۹۹	۱- تاثیر پارامترهای فیزیکی
۹۹	۲- بررسی اثر خشک سازی
۱۰۰	۳- اثر خشک سازی با آون
۱۰۹	۴- خشک سازی با دستگاه های دیگر
۱۱۱	۵- ۱- تاثیر خشک سازی بر خاصیت نور نابی فیلم ها
۱۱۳	۶- ۱- بررسی تاثیر غلظت در روند خشک سازی
۱۱۷	۷- ۱- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص مورفولوژیکی فیلم های نازک اکسید روی
۱۲۴	۸- ۱- نقش حالات و تاثیر آنها در دمای خشک سازی و ساختار فیلم ها
۱۳۴	۹- ۱- تاثیر زمان خشک سازی بر خواص اپتیکی فیلم ها
۱۴۰	۱۰- ۱- تاثیر خشک سازی بر خواص اپتیکی لایه های تهیه شده با سل اسیدی
۱۴۴	۱۱- ۲- تاثیر دما و زمان بازیخت بر خواص اپتیکی و ساختاری اکسید روی
۱۴۵	۱۲- ۲- طرز تهیه سل و نانو پودر های اکسید روی
۱۴۷	۱۳- ۲- تاثیر دما و زمان بازیخت بر خواص اپتیکی فیلم های اکسید روی
۱۵۱	۱۴- ۱- نقش ماندگی سل بر خواص اپتیکی و ساختاری فیلم های اکسید روی
۱۵۳	۱۵- ۲- روش تهیه سل مورد استفاده
۱۵۷	۱۶- نتایج
۱۵۹	۱۷- پیشنهاداتی براب پیشبرد تحقیقات در آینده
۱۶۱	مراجع

صفحه	عنوان
۶	شکل(۱-۱): رشد لایه به لایه
۷	شکل(۲-۱): رشد جزیره ای
۷	شکل(۳-۱): رشد استرانسکی - کرستانف
۸	شکل(۴-۱): تقسیم بندی روشهای لایه نشانی بر حسب ضخامت
۱۰	شکل(۵-۱): الف، نمایی از لحظه برخورد اتم یا یون پرانرژی با سطح فلز در روش کندوپاش
۱۰	شکل(۵-۲): ب، نمایی از لحظه کنده شدن و پخش شدن اتم های فلز در اثر برخورد در همان کندوپاش
۱۱	شکل (۶-۱): طرحواره ای از محفظه Knudsen
۱۲	شکل (۷-۱): طرحواره ای از یک سیستم رشد بلور MBE
۱۳	شکل(۸-۱): الگوی RHEED در حین فرایند رشد لایه AlAs یا GaAs بر روی زیرلایه (۰۰۱) GaAs. یک دوره تناوب نوسانگر شامل رشد یک تک لایه AlAs یا GaAs می باشد
۲۰	شکل (۱-۲): (a) ژل کلوئیدی، (b) ژل پلیمری
۲۱	شکل (۲-۲): واکنش هیدرولیز و چگالش.
۲۴	شکل(۳-۲): سیستم انباست غوطه وری آزمایشگاه سل - ژل دانشگاه گیلان
۲۵	شکل (۴-۲) : مراحل مختلف انباست با تکنیک غوطه وری
۲۷	شکل (۵-۲): نمایی از پروسه ژلاسیون در تکنیک غوطه وری
۲۷	شکل(۶-۲): تصویر روش غوطه وری زاویه ای آزمایشگاه سل- ژل دانشگاه گیلان
۲۸	شکل(۷-۲): نمودار الگو وار فرایند لایه نشانی چرخشی
۳۰	شکل (۸-۲): نمودار طرح وار نازک شدگی فیلم در فرایند لایه نشانی چرخشی (a) مرحله اول، (b) مرحله دوم
۳۱	شکل (۹-۲): نمایی از سیستم لایه نشانی الکتروفورز
۳۷	شکل(۱-۳): سمتگیری تیغه کوارتز از نوع پرشی AT
۳۸	شکل(۲-۳): اندازه گیری ضخامت با استفاده از پل ویستون
۳۹	شکل(۳-۳): تعیین ضخامت لایه دی الکتریک با روش اندازه گیری ظرفیت
۴۱	شکل(۴-۳): دستگاه مربوط به آنالیز بیضی سنجی
۴۳	شکل(۵-۳): راستهای انتشار نور غیر قطبیده را نشان می دهد
۴۴	شکل (۶-۳): رابطه بین میدانهای تابش و عبوری برای یک قطبیگر خطی
۴۴	شکل(۷-۳): بردارهای موج برای نورتابشی بر موز جدانی دو محیط نوری متفاوت
۴۴	شکل(۸-۳): دستگاه مختصات برای تحلیل بازتابش و شکست در یک موز تخت
۴۶	شکل(۹-۳-الف): بردارهای موج و میدانهای مربوطه برای قطبش TE
۴۶	شکل (۹-۳ ب): بک بردارهای موج و میدانهای مربوطه برای قطبش TM
۴۸	شکل(۱۰-۳): پرتوهای عبوری و بازتابی از یک تیغه قوار گرفته در هوا
۴۹	شکل(۱۱-۳): پرتوهای عبوری و بازتابی از سیستم لایه - زیر لایه
۵۷	شکل (۱۲-۳): سیستم یک فیلم نازک جاذب روی یک زیرلایه شفاف متناهی ضخیم
۵۹	شکل(۱۳-۳): نمائی از طیف عبوری از فیلم و زیرلایه
۶۷	شکل(۱۴-۱) ساختار هگزاگونال ورتسایت ZnO در این تصویر کره های بزرگ اتمهای اکسیژن و کره های کوچکتر

- شکل(۴-۲) : تصویر سمت راست فاز زینک بلند و سمت چپ فازنمک معدنی اکسید روی را نشان می دهد در این
بر کره های بزرگ اتمهای اکسیژن و کره های کوچکتر اتمهای روی
- شکل(۴-۳) : رسانندگی و مقاومت ویژه برای مواد مهم در هر سه گروه
- شکل(۴-۴) : وابستگی مقاومت ویژه به دما برای فلزات شکل (الف) و برای نیمرساناهای شکل (ب)
- شکل(۴-۵) : آلاینده با یک اتم پذیرنده(الف) و آلاینده با یک اتم دهنده (ب)
- شکل(۴-۶) : جذب اپتیکی در نیمرسانا مستقیم در دمای صفر درجه کلوین
- شکل(۴-۷) : نمودار پاشندگی انرژی برای گاف مستقیم
- شکل(۴-۸) : نمودار پاشندگی انرژی برای گاف غیرمستقیم
- شکل(۴-۹) : جذب نواری نیمه رساناهای با گاف مستقیم و غیرمستقیم
- شکل(۱۰-۴) : شماتیکی از شفافیت در نیمه رساناهای
- شکل(۱۱-۴) نمودار SDTA-TGA بر سل اکسید روی
- شکل(۱۲-۴) : طیف FT-IR مربوط به سل(a)، فیلم های در دماهای (b)، (c)، (d) و
(e) 400°C
- شکل(۱۳-۴) : طرح پراش فیلم های تحت عملیات گرمایش مختلف
- شکل(۱۴-۴) : تصویر AFM فیلم های خشک سازی شده در دماهای 300°C ، 400°C و 450°C و بازپخت 700°C
- شکل(۱۵-۴) : طرح پراش XRD اکسید روی در دمای خشک سازی 250°C و دمای بازپخت 650°C
- شکل(۱۶-۴) : نمودار TG/DTA برای سل M
- شکل (۱۷-۴) : طرح پراش XRD فیلم های اکسید روی در دماهای خشک سازی متفاوت و بازپخت 650°C
- شکل (۱۸-۴) : تصویر SEM فیلم های اکسید روی (a) خشک سازی شده در دمای 200°C (b)، 225°C (c)، 250°C (d)، 275°C (e) و دمای بازپخت 300°C و 650°C را به مدت ۱ ساعت نشان می دهد
- شکل(۱۹-۴) : طیف عبوری فیلم های اکسید روی در دماهای خشک ساری مختلف و دمای بازپخت 650°C را به مدت ۱ ساعت
- شکل(۲۰-۴) : تصویر ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) با طول موج (λ) برای (a) : اکسید روی (b) : اکسید روی با آلاینده ۱٪ Al و (c) : اکسید روی با ۲٪ آلاینده Al
- شکل(۲۱-۴) : مقدار جذب بر حسب طول موج برای فیلم های ZnO غیرآلائیده (Δ)، آلائیده ۱٪ آن با Al (○) و با مقدار ۲٪ الایش Al
- شکل (۲۲-۴) : مقدار گاف نواری برای فیلم های ZnO غیرآلائیده (○)، آلائیده ۱٪ آن با Al (●) و با مقدار ۲٪ الایش Al (Δ)
- شکل(۱-۵) : طیف IR از سل و لایه های خشک سازی شده به مدت ۲۰ دقیقه در دماهای مختلف 110°C ، 150°C و 180°C و IR را نشان می دهد
- شکل (۲-۵) : طیف عبوری فیلمهای اکسید روی خشک سازی شده در دماهای مختلف 100°C ، 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C به مدت ۲۰ دقیقه و دمای بازپخت 500°C
- شکل (۳-۵) : الگوی پراش پرتو X فیلم های اکسید روی تهیه شده در دماهای مختلف خشک سازی 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و به مدت ۲۰ دقیقه و بازپخت 500°C

- شکل(۴-۵): راستای جهت گیری بلورهای اکسیدروی در راستای (۰۰۲) محور نوری c-axis را نشان می دهد ۱۰۵
- شکل(۵-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال مтанول با ۳ بار لایه نشانی ۱۰۶
و خشک سازی در دماهای مختلف ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C و بازپخت ۵۰۰°C
- شکل(۶-۵): نمودار ضریب شبکست فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال مтанول با ۳ بار لایه نشانی و خشک ۱۰۷
سازی در دماهای مختلف ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C و بازپخت ۵۰۰°C
- شکل(۷-۵): نمودار ضریب خاموشی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال مtanول با ۳ بار لایه نشانی و خشک ۱۰۷
سازی در دماهای مختلف ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C و بازپخت ۵۰۰°C
- شکل(۸-۵): نمودار گاف نواری اپتیکی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال مtanول با ۳ بار لایه نشانی و خشک ۱۰۸
سازی در دماهای مختلف ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C و بازپخت ۵۰۰°C
- شکل(۹-۵) الف: خشک سازی تحت تابش IR را نشان می دهد. شکل(۹-۵) ب لایه های خشک شده تحت ۱۱۰
تابش IR را نشان می دهد.
- شکل(۹-۵) ج: طیف عبوری فیلم ها که با دستگاه های مختلف خشک سازی شده اند را نشان می دهد. ۱۱۰
- شکل (۱۰-۵): طرح پراش XRD لایه های خشک سازی شده تحت تابش IR با تعداد دفعات لایه نشانی ۱۰ بار و ۱۱۱
دمای بازپخت ۵۰۰°C را به مدت ۳۰ دقیقه نشان می دهد
- شکل(۱۱-۵): طیف نورتابی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال مtanول با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی ۱۱۲
در دماهای مختلف ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C و بازپخت و خشک سازی شده با IR
- شکل(۱۲-۵): نمودار طیف عبوری فیلم های خشک سازی شده در دماهای مختلف ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C ۱۱۳
و دمای بازپخت ۵۰۰°C برای ۵ بار لایه نشانی با سل ۰/۶M را نشان می دهد
- شکل(۱۳-۵): نمودار ضریب شبکست فیلم های اکسید خشک سازی به مدت ۲۰ دقیقه در دماهای مختلف ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰ ۱۱۴
۲۲۵ و ۲۵۰°C و بازپخت ۵۰۰°C برای ۵ بار لایه نشانی با سل ۰/۶M را نشان می دهد
- شکل(۱۴-۵) الف: از راست به چپ تصویر فیلم های تهیه در دماهای خشک سازی ۲۰۰ و ۱۵۰°C ۱۱۵
- شکل(۱۴-۵) ب: از راست به چپ تصویر فیلم های تهیه در دماهای خشک سازی ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰°C ۱۱۶
- شکل(۱۵-۵): نمودار ضریب خاموشی فیلم های اکسید روی خشک سازی در دماهای مختلف ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C ۱۱۷
و بازپخت ۵۰۰°C برای ۵ بار لایه نشانی با سل ۰/۶M را نشان می دهد
- شکل(۱۶-۵): نمودار گاف نواری اپتیکی فیلم های اکسید روی خشک سازی در دماهای مختلف ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C ۱۱۸
و بازپخت ۵۰۰°C برای ۵ بار لایه نشانی با سل ۰/۶M را نشان می دهد
- شکل(۱۷-۵) الف: تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد ۱×۱ میکرومتر و شکل(۱۷-۵) ب) پروفیل نقاط ۱۱۹
عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده با IR را برای نمونه های تهیه شده با سل ۰/۶M و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد
- شکل(۱۸-۵) الف: تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد ۱×۱ میکرومتر و شکل(۱۸-۵) ب) پروفیل ۱۲۰
نقاط عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰°C را برای نمونه های تهیه شده با سل ۰/۶M و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد
- شکل(۱۹-۵) الف: تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد ۱×۱ میکرومتر و شکل(۱۹-۵) ب) پروفیل ۱۲۱
نقاط عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰°C را برای نمونه های تهیه شده با سل ۰/۶M و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد

- شکل(۲۰-۵): تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ میکرومتر و شکل(۵-۲۰-ب) پروفیل نقاط عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده در دمای 200°C را برای نمونه های تهیه شده با سل $M_{0.6}$ و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد ۱۲۱
- شکل(۲۱-۵): تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ میکرومتر و شکل(۵-۲۱-ب) پروفیل نقاط عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده در دمای 225°C را برای نمونه های تهیه شده با سل $M_{0.7}$ و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد ۱۲۲
- شکل(۲۲-۵): تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ میکرومتر و شکل(۵-۲۲-ب) پروفیل نقاط عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده در دمای 250°C را برای نمونه های تهیه شده با سل $M_{0.8}$ و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد ۱۲۳
- شکل(۲۳-۵): تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ میکرومتر و شکل(۵-۲۳-ب) پروفیل نقاط عمود بر خط مقطع طولی را برای نمونه خشک شده در دمای 300°C را برای نمونه های تهیه شده با سل $M_{0.9}$ و تعداد لایه نشانی ۵ بار را نشان می دهد ۱۲۴
- شکل(۲۴-۵): نمودار طیف عبوری فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ایزوفرولیل الكل با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۲۶
- شکل(۲۵-۵): نمودار ضرب ضریب شکست فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ایزوفرولیل الكل با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۲۷
- شکل(۲۶-۵): نمودار ضرب ضریب خاموشی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ایزوفرولیل الكل با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۲۷
- شکل(۲۷-۵): نمودار گاف نوای اپتیکی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ایزوفرولیل الكل با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۲۸
- شکل(۲۸-۵): طیف IR مربوط به سل تهیه شده با ۲-متوكسی اتانول و لایه های خشک شده در دماهای مختلف 175°C ، 200°C و 300°C را نشان می دهد ۱۲۹
- شکل(۲۹-۵): نمودار طیف عبوری فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ۲-متوكسی اتانول با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۳۰
- شکل(۳۰-۵): نمودار ضرب ضریب شکست فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ۲-متوكسی اتانول با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۳۰
- شکل(۳۱-۵): نمودار ضرب ضریب خاموشی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ۲-متوكسی اتانول با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۳۱
- شکل(۳۲-۵): نمودار گاف نواری اپتیکی فیلم های اکسید روی تهیه شده با حلال ۲-متوكسی اتانول با ۳ بار لایه نشانی و خشک سازی در دماهای مختلف 175°C ، 200°C ، 225°C و 250°C و بازپخت 500°C ۱۳۱
- شکل(۳۳-۵): طرح پراش XRD مربوط به فیلم های ۳ بار لایه نشانی شده با سل های $M_{0.5}$ و حلالهای مختلف متانول، ایزوفرولیل الكل و ۲-متوكسی اتانول برای این حللهای به ترتیب بادماهای خشک سازی 225°C ، 250°C و 250°C و 30°C دقیقه بازپخت در دمای 500°C ۱۳۲
- شکل(۳۴-۵): تصویر توپوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ میکرومتر برای نمونه خشک شده در دمای 200°C را برای نمونه های تهیه شده با سل $M_{0.5}$ ، با حلال متانول و تعداد لایه نشانی ۳ بار را نشان می دهد ۱۳۳

- شکل(۳۵-۵): تصویر توبوگرافی دو بعدی و سه بعدی در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ میکرومتر برای نمونه خشک شده در دمای 200°C را برای ۱۳۴ نمونه های تهیه شده با سل $M_{5,0}$ با حلal ایزوفرولیکل و تعداد لایه نشانی ۳ بار را نشان می دهد
- شکل(۳۶-۵) طیف عبوری فیلم ها در دمای خشک سازی 100°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر ۱۳۵ روی صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و قبل از بازپخت
- شکل(۳۷-۵) طیف عبوری فیلم ها در دمای خشک سازی 100°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر ۱۳۶ روی صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و بعد از بازپخت در دمای 500°C و به مدت ۳۰ دقیقه
- شکل(۳۸-۵) طیف عبوری فیلم ها در دمای خشک سازی 175°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر ۱۳۷ روی صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و قبل از بازپخت
- شکل(۳۹-۵) طیف عبوری فیلم ها در دمای خشک سازی 175°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر روی ۱۳۷ صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و بعد از بازپخت در دمای 500°C و به مدت ۳۰ دقیقه
- شکل(۴۰-۵) نمودار ضربی شکست فیلم ها در دمای خشک سازی 175°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر روی صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و بعد از بازپخت در دمای 500°C و به مدت ۳۰ دقیقه
- شکل(۴۱-۵) نمودار ضربی شکست فیلم ها در دمای خشک سازی 175°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر روی صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و بعد از بازپخت در دمای 500°C و به مدت ۳۰ دقیقه
- شکل(۴۲-۵) نمودار ضربی شکست فیلم ها در دمای خشک سازی 175°C او زمانهای خشک سازی ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر روی صفحات داغ برای ۴ بار لایه نشانی با حلal ۲-متوكسی اتانول و بعد از بازپخت در دمای 500°C و به مدت ۳۰ دقیقه
- شکل(۴۳-۵): طرز تهیه سل اسیدی با برقراری رفلکس را نشان می دهد ۱۴۰
- شکل(۴۴-۵): طیف عبوری فیلم ها را در دماهای مختلف خشک سازی و خشک سازی تحت تابش ۱۴۱ را برای سل اسیدی نشان می دهد.
- شکل(۴۵-۵): نمودار ضربی شکست فیلم های خشک شده در دماهای مختلف خشک سازی و IR برای سل اسیدی ۱۴۲
- شکل(۴۶-۵): نمودار ضربی خاموشی فیلم های خشک شده در دماهای مختلف خشک سازی و IR برای سل اسیدی ۱۴۳
- شکل(۴۷-۵): نمودار گاف واری اپتیکی فیلم های خشک شده در دماهای مختلف و خشک سازی IR برای سل اسیدی ۱۴۳
- شکل(۴۸-۵): مقایسه بین طرح پراش ($\lambda_{C0}=1,79$)X فیلم های اکسید روی در دمای بازپخت 500°C و در زمانهای ۱۴۶ او ۶۰ دقیقه
- شکل(۴۹-۵): طرح پراش ($\lambda_{C0}=1,79$)X فیلم های در دماهای مختلف بازپخت 400 و 500°C و زمانهای بازپخت ۱۴۷ ۳۰ و ۶۰ دقیقه
- شکل(۵۰-۵): نمودار طیف عبوری تجربی و تئوری فیلم های اکسید روی در دماهای مختلف بازپخت 200 ، 300 و 400°C ، ۱۴۸ و زمانهای بازپخت 60 و 90 دقیقه
- شکل(۵۱-۵): نمودار ضربی شکست تجربی و تئوری فیلم های اکسید روی در دماهای مختلف بازپخت 200 ، 300 و 400°C و زمانهای بازپخت 30 ، 60 و 90 دقیقه ۱۴۹
- شکل(۵۲-۵): نمودار ضربی خاموشی تجربی و تئوری فیلم های اکسید روی در دماهای مختلف بازپخت 200 ، 300 و 400°C و زمانهای بازپخت 30 ، 60 و 90 دقیقه ۱۴۹

، 400°C و 500°C و زمانهای بازپخت 30 ، 60 و 90 دقیقه

شکل (۵۳-۵): نمودار گاف نواری فیلم های اکسید روی در دماهای مختلف بازپخت 200 ، 300 ، 400 و 500°C و زمانهای بازپخت 30 ، 60 و 90 دقیقه

شکل (۵۴-۵): تصویر سل در روزهای ماندگی مختلف 1 ، 20 و 30

شکل (۵۵-۵): وضعیت ذرات در داخل محلول لایه نشانی را نشان می دهد

شکل (۵۶-۵): طیف عبوری فیلم های 3 بار لایه نشانی شده در روزهای 1 ، 10 ، 20 و 30 و خشک سازی در دمای 200°C و بازپخت در دمای 500°C و به مدت 30 دقیقه

شکل (۵۷-۵): نمودار ضریب شکست فیلم های لایه نشانی شده در روزهای 1 ، 10 ، 20 و 30 و خشک سازی در دمای 200°C و بازپخت در دمای 500°C و به مدت 30 دقیقه

شکل (۵۸-۵): نمودار ضریب خاموشی فیلم های لایه نشانی شده در روزهای 1 ، 10 ، 20 و 30 و خشک سازی در دمای 200°C و بازپخت در دمای 500°C و به مدت 30 دقیقه

شکل (۵۹-۵): نمودار گاف نواری اپتیکی فیلم های لایه نشانی شده در روزهای 1 ، 10 ، 20 و 30 و خشک سازی در دمای 200°C و بازپخت در دمای 500°C و به مدت 30 دقیقه

شکل (۶۰-۵): طرح پراش XRD پودر و فیلم های 3 بار لایه نشانی شده در روزهای 1 ، 10 ، 20 و 30 و بازپخت در دمای 500°C و به مدت 30 دقیقه

جدول

فهرست جداول

صفحه

جدول (۱-۴): نیمرساناهای تک عنصری A و دو عنصری AB	۷۰
جدول (۲-۴): محدوده طول موجی برای رنگهای مختلف را نشان می دهد	۷۷
جدول (۳-۴): انواع انتقالات انرژی در نواحی مختلف طیف الکترومغناطیسی	۸۰
جدول (۴-۴): نواحی تقریبی ای که پیوندهای مختلف در آن نواحی جذب می دهند	۸۰
جدول (۱-۵): نسبت های آزمون شده در سل شماره ۲	۹۴
جدول (۲-۵): نسبت های آزمون شده در سل شماره ۳	۹۰
جدول (۳-۵): نسبت های آزمون شده در سل شماره ۵	۹۶
جدول (۴-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف خشک سازی و در 550 nm در مورد سل بازی. M _{0/5}	۱۰۹
جدول (۵-۵): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف خشک سازی و در 550 nm در مورد سل بازی. M ₁₁₇	۱۱۷
با حلال اتانول	۰/۶
جدول (۶-۶): خصوصیات حلالهای مختلف در دمای 20°C	۱۲۵
جدول (۷-۷): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف خشک سازی و در 550 nm در مورد سل بازی. M _{0/5} با حلال ایزوپروپیل الکل	۱۲۸
جدول (۸-۸): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف خشک سازی و در 550 nm در مورد سل بازی. M _{۱۳۲} با حلال ۲-متوكسی اتانول	۱۳۲
جدول (۹-۹): مقایسه مقادیر به دست آمده در زمانهای مختلف خشک سازی در دمای 175°C بر روی صفحه داغ و در 550 nm در مورد سل بازی. M _{۰,۵} با حلال ۲-متوكسی اتانول	۱۳۹
جدول (۱۰-۱۰): مقایسه مقادیر به دست آمده در دماهای مختلف خشک سازی و خشک سازی با IR در 550 nm در مورد سل اسیدی. M _{۰,۵} با حلال متانول	۱۴۴

عنوان: تأثیر خشک سازی بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک اکسید روی تهیه شده به روش سل - ژل

آرش پاکدل

در این تحقیق فیلم های نازک اکسید روی با روش غوطه وری سل - ژل بر روی زیر لایه های شیشه ای تهیه شدند. فیلم های اکسید روی با محلولی از استات روسی دو آبه با حلالهای مختلف و پایدار ساز مونواثانول آمین تهیه شدند. فیلم ها در دماهای مختلف و تابش IR خشک شده و سپس در دمای 500°C تحت باز پخت قرار گرفتند. نتایج XRD نشان می داد که دمای خشک سازی بر روی جهت گیری های کربستالی در راستای صفحه (۰۰۲) تأثیر گذار است. طیف عبوری فیلم ها با طیف سنج UV-Visible اندازه گیری شد و ثوابت اپتیکی و ضخامت آنها با روش الگوریتم بهینه سازی نا مقید عطف به نقطه پوما در ناحیه مرئی تعیین شد. نتایج نشان می داد که فیلم های اکسید روی که دارای بالاترین جهت گیری در راستای محور c-axis را داشتند بیشترین شفافیت و در نتیجه کمترین پراکندگی اپتیکی را داشته، پس ضریب شکست و ضریب خاموشی آنها کاهش داشت. مورفولوژی سطح فیلم ها به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفت. زیری و ضخامت فیلم ها با افزایش دمای خشک سازی کاهش می یافتد. شدت طیف فوتولومینسانس فیلم ها نیز با خشک سازی در انتشار ماوراء بنفس و نزدیک لبه باندها با تابش نور سیز در 465nm تغییر می کرد.

کلید واژه ها: فیلم های نازک، اکسید روی، سل - ژل، خشک سازی، خواص اپتیکی، خواص ساختاری، روش بهینه سازی نامقید.

Abstract

Title: Effect of drying on optical and structural properties of Zinc Oxide thin films by sol-gel process

Arash Pakdel

In this investigation, zinc oxide thin films are prepared on glass substrate by sol-gel dip-coating method. Zinc oxide thin films have been prepared by different solvent solution of zinc acetate dehydrate stabilized by monoethanolamine. The films were dried in different temperatures and was exposed on IR radiation, then films were annealed in 500°C. The XRD results, show that the drying temperature affect on the orientation of crystallization along the (002) plane. The transmission spectra of films were measured by means of UV-Visible spectrophotometer. The optical constant and the thickness of the films were determined by Unconstraint Optimization Algoritm method using empirical transmittance spectra in the visible region range. The result show that the ZnO thin film highly oriented along the c-axis has high transmittance due to the decrease of optical scattering. Thus, the refractive index and extinction coefficient are decrease. The surface morphology of the films was studied by Atomic force microscopy (AFM) analys. The roughness and thichness of the films decreased with increasing dried temperatures. The photoluminescence of films show the UV emission at near band edge and broad green radiation at 465nm.

Key words: Thin films, Zinc Oxide, Sol-Gel, Drying, Optical Properties, Structural Properties, Unconstrained Optimization Method.

اکسیدهای فلزی با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار متنوعی که دارند، آنها را برای پژوهش‌های بنیادی و کاربردهای تکنولوژی جذاب ساخته است. این اکسید‌ها با گستره وسیع کاربردی، از عایق‌ها با گاف نواری پهن تا فلزی و ابر رسانایی را در بر می‌گیرند. لایه به موادی گفته می‌شود که به صورت پوشش بر سطح یک ماده دیگر سبب ایجاد خواص فیزیکی و مکانیکی جدیدی می‌شود. فیزیک لایه نازک یکی از شاخه‌های فیزیک حالت جامد می‌باشد که امروزه به دلیل ساختار ویژه (هندسه دو بعدی و فیزیک سطح) در تکنولوژی سیستم‌های پیچیده اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی به طور گسترشده مورد استفاده قرار می‌گیرند. اخیراً لایه‌های نازک اکسید روی به علت داشتن خصوصیات برجسته مورد مطالعات گسترشده‌ای قرار گرفته‌اند. اکسید روی یک اکسید فلزی نیم رساناً است که به علت رسانایی الکتریکی خوب و تراگسیلنگی بالا در ناحیه مرئی و بازتابندگی خوب در ناجهه فرو سرخ جزو دسته مهم اکسیدهای فلزی شفاف^۱ قرار می‌گیرد. این خصوصیات به همراه با داشتن گاف نواری پهن از فیلم‌های این ماده بعنوان الکترود‌های رسانایی شفاف در ابزارهای نوری نظرسلول‌های خورشیدی، دیودهای گسیل کننده نور، نمایشگرهای صفحه تخت، پنجره‌های هوشمند و آینه‌های گرمایی و... استفاده می‌شود. در فصل اول پژوهش روش‌های متداول تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی نظری اباست فیزیکی بخار^۲، لایه نشانی پاریکه مولکولی^۳، اسپری پایرولیزز و کندوپاش به طور خلاصه بررسی شده است. در فصل دوم بطور اجمالی فرایند سل-ژل و تکنیک‌های لایه نشانی مرتبط با این روش مورد مطالعه قرار گرفت. روش سل-ژل به دلیل داشتن مزایای فراوان از جمله دمای پایین فرایند لایه نشانی، یکتواختی و خلوص بالای فیلم‌ها و امکان لایه نشانی سطوح بزرگ و پیچیده با کیفیت خوب از روش‌های مناسب لایه نشانی می‌باشد. امروزه محققین ترجیح می‌دهند برای انجام لایه نشانی از روش‌هایی نوین و ارزان استفاده کنند از این میان روش سل-ژل به دلیل داشتن این خصوصیات مورد توجه بسیار قرار گرفته است. در فصل سوم خواص اپتیکی فیلم‌های نازک نیمه رساناً و روش‌های متفاوت تعیین ثوابت اپتیکی فیلم‌های شفاف مورد بررسی قرار گرفت. و در فصل چهارم به بررسی خصوصیات برجسته اکسید روی و ساختار آن پرداختیم. در فصل پنجم این پژوهش فیلم‌های نازک اکسید روی از روش سل-ژل و به کمک تکنیک غوطه وری تهیه شدند. سپس به تاثیر دمای خشک‌سازی بر خواص اپتیکی و ساختاری فیلم‌های اکسید روی پرداختیم. در روش سل-ژل عملیات گرمایشی روی فیلم‌ها در دو مرحله

¹ TCO² CVD³ MBE

خشک سازی و بازپخت صورت می گیرد. که در زمینه بازپخت در دماهای بالا کارهای متعددی صورت گرفته ولی در زمینه عملیات خشک سازی کار زیادی صورت نگرفته، حال آنکه همان طور که در این پژوهش دیده می شود عملیات خشک سازی می تواند تأثیرات اساسی بر ساختار فیلم ها و به طبع بر خواص فیزیکی آنها داشته باشد. در این پژوهش بعد از تأثیر پارامترهای مختلف برای بررسی خواص اپتیکی و ضخامت فیلم ها از طریق داده های حاصل از طیف تراگسیل تجربی در گستره طول موج مرئی ($300-800\text{nm}$) و با استفاده از روش بهینه سازی نامقید ثابت های اپتیکی و ضخامت فیلم ها تعیین گشت. پاشیدگی داده های حاصل با استفاده از روابط کوشی^۱ برازش شد. برای بررسی بیشتر از طیف فوتولومینسانس فیلم ها نیز استفاده شد. در ادامه خصوصیات ساختاری فیلم ها و پودرهای حاصل از فرایند سل-ژل با استفاده از الگوی پراش پرتو X و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. در پایان فصل، نتایج حاصل از تحقیق و پیشنهاداتی برای فعالیت های آینده بیان شده است.

¹ Cauchy

فصل اول

فیلم‌های نازک و روش ساخت