

سليم بن ابي

دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

(گرایش حالت جامد)

پایان نامه کارشناسی ارشد

مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید قلع آلیایده شده با روی به روش افشانه پیلرولیز

از:

الهام شادمانی

۱۳۸۸ / ۳ / ۳

مجموعه اطلاعات مرکز علمی بزرگ  
قمیه مارک

استاد راهنما:

دکتر سید محمد روضاتی



آذر ۱۳۸۷

۱۱۳۷۱۱

تقدیم به عزیزانم که

صبورانه در این راه یاریم نمودند

## تقدیر و تشکر

بزرگی گفته است " پشت هر تجربه خوشایند یا دردناک خداوند وجود دارد، پرده از تجربه ها بردارید و چهره واقعیت را مشاهده کنید " خدا را سپاس که مرا به راهی هدایت نمود که تجربه ای شیرین برایم در پی داشت و کسانی را در سر راهم قرار داد که سختی این راه را برایم آسان نمودند. سپاسگزارم از: استاد محترم دکتر سید محمد روضاتی بخاطر راهنمایی های ارزشمندشان در طی انجام این پروژه. استاد محترم دکتر صابر فرجامی شایسته داور این پایان نامه. استاد محترم دکتر فرهاد اسمعیلی قدسی داور این پایان نامه. استاد محترم دکتر سعید مهدوی فر نماینده تحصیلات تکمیلی این پایان نامه. دوستان عزیزم صدیقه سلیمیان، طیبه قاسم پور، فاطمه زارع نژاد، نفیسه معماریان، شراره میرزائی، عادلہ مخلص گرامی، سیامک گلشاهی، آرش پاکدل و سعید راستگو. به ویژه از خانواده عزیزم برای یاری و همراهی همیشگی شان بینهایت سپاسگزارم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده فارسی.....
۱	چکیده انگلیسی.....
<b>فصل اول: لایه های نازک</b>	
۲	(۱-۱) مقدمه.....
۲	(۲-۱) فرایند رشد فیلم نازک.....
۳	(۳-۱) تکنیک های لایه نشانی.....
۴	(۱-۳-۱) تبخیر در خلا.....
۵	(۲-۳-۱) پراکنش.....
۶	(۳-۳-۱) پالس لیزر.....
۸	(۴-۳-۱) لایه نشانی بخار شیمیایی.....
۹	(۵-۳-۱) اسپری پایرولیز.....
۱۰	(۴-۱) اسپری لایه های $\text{SnO}_2$ آلاینده نشده.....
<b>فصل دوم: خواص فیزیکی لایه های اکسید قلع</b>	
۱۷	(۱-۲) مقدمه.....
۱۷	(۲-۲) ساختار اکسید قلع.....
۱۸	(۳-۲) خواص الکتریکی لایه های اکسید قلع.....
۱۹	(۱-۳-۲) اثر دما و ضخامت بر خواص الکتریکی لایه های اکسید قلع.....
۲۱	(۲-۳-۲) اثر مکانیزم های هدایت.....
۲۲	(۴-۲) خواص اپتیکی فیلم های اکسید قلع.....
۲۳	(۱-۴-۲) تغییرات ضریب شکست و خاموشی نسبت به پارامترهای رشد.....
<b>فصل سوم: اثر آلاینده ها بر لایه های اکسید قلع</b>	
۲۷	(۱-۳) مقدمه.....

- ۲۷..... (۲-۳) اثر فلوتور و آنتیمونی بر خواص فیزیکی لایه های اکسید قلع.
- ۲۷..... (۱-۲-۳) خواص ساختاری.....
- ۳۰..... (۲-۲-۳) خواص الکتریکی.....
- ۳۱..... (۳-۲-۳) خواص اپتیکی.....
- ۳۲..... (۳-۳) اثر آلاینده های لیتیم و آلومینیوم بر خواص فیزیکی لایه های اکسید قلع.....
- ۳۶..... (۴-۳) اثر آلاینده توریم بر ویژگی های ساختاری لایه های اکسید قلع.....
- ۳۸..... (۵-۳) اثر آلاینده های مس، آهن، کبالت یا نیکل بر خواص ساختاری لایه های اکسید قلع.....
- ۴۱..... (۶-۳) اثر آلاینده Au بر ویژگی های ساختاری اکسید قلع.....

فصل چهارم: مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار اکسید قلع آلاییده شده با روی به روش افشانه پاپرولیز

- ۴۴..... (۱-۴) مقدمه.....
- ۴۴..... (۲-۴) بهینه کردن لایه های اکسید قلع.....
- ۴۵..... (۱-۲-۴) اثر مقدار اسید بر لایه های اکسید قلع.....
- ۴۶..... (۲-۲-۴) اثر غلظت بر لایه های نازک اکسید قلع.....
- ۴۹..... (۳-۲-۴) اثر فلوی گاز حامل بر لایه های اکسید قلع.....
- ۵۱..... (۴-۲-۴) اثر دما بر ساخت لایه های نازک اکسید قلع.....
- ۵۵..... (۳-۴) اثر آلاینده Zn از ماده استات روی بر ساخت لایه های نازک اکسید قلع.....
- ۵۵..... (۱-۳-۴) خواص ساختاری.....
- ۶۰..... (۲-۳-۴) خواص الکتریکی.....
- ۶۴..... (۳-۳-۴) خواص اپتیکی.....
- ۶۵..... (۴-۴) اثر آلاینده Zn از ماده کلرید روی بر ساخت لایه های نازک اکسید قلع.....
- ۶۵..... (۱-۴-۴) خواص ساختاری.....
- ۶۹..... (۲-۴-۴) خواص الکتریکی.....
- ۶۹..... (۳-۴-۴) خواص اپتیکی.....

- ۷۲.....۵wt% آلییدگی روی با  $Zn:SnO_2$  از محلول استات روی با آلییدگی ۵wt% (۵-۴) اثر دما بر لایه های  $Zn:SnO_2$  از محلول استات روی با آلییدگی ۵wt%
- ۷۵.....۵wt% آلییدگی روی با  $Zn:SnO_2$  از ماده استات روی با آلییدگی ۵wt% (۶-۴) اثر حجم محلول بر لایه های نازک  $Zn:SnO_2$  از ماده استات روی با آلییدگی ۵wt%
- ۷۷.....۵wt% آلییدگی  $Zn:SnO_2$  با آلییدگی ۵wt% (۷-۴) اثر حرارت دهی پس از لایه نشانی بر لایه های نازک  $Zn:SnO_2$  با آلییدگی ۵wt%
- ۷۸.....۵wt% آلییدگی روی با  $Zn:SnO_2$  از ماده استات روی با آلییدگی ۵wt% (۸-۴) اثر زمان ماندگی بر لایه های  $Zn:SnO_2$  از ماده استات روی با آلییدگی ۵wt%
- ۸۱..... (۹-۴) تخمین ضخامت و ثابت های اپتیکی با طیف عبور.....
- ۸۲..... (۱-۹-۴) اثر آلاینده Zn بر ضخامت و ثابت های اپتیکی.....
- ۹۱..... (۹-۴) اثر دما بر ضخامت و ثابت های اپتیکی لایه های آلییده شده.....
- ۹۵..... (۱۰-۴) نتیجه گیری.....
- ۹۶..... پیشنهاد برای کارهای آینده.....
- ۹۷..... مراجع.....

## فهرست جدولها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): خواص فیلم های $\text{SnO}_2$ رشد داده شده با تکنیک های مختلف.....	۱۵
جدول (۱-۳): تغییرات مقاومت سطحی و ویژه با افزایش آلاینده های پذیرنده لیتیم و آلومینیوم در فیلم های اکسید قلع.....	۳۳
جدول (۲-۳): نتایج آزمایش اثر حال برای فیلم های $\text{SnO}_2:\text{Li}$ و $\text{SnO}_2:\text{Al}$ .....	۳۴
جدول (۳-۳): نتایج اندازه گیری لبه جذب و گاف انرژی برای فیلم های $\text{SnO}_2:\text{Al}$ و $\text{SnO}_2:\text{Li}$ .....	۳۵
جدول (۴-۳): اثر آلایندگی بر شدت پیک (۱۱۰) از طرح XRD.....	۴۱
جدول (۱-۴): نتایج آزمایشات بهینه سازی مقدار اسید در محلول اولیه.....	۴۵
جدول (۲-۴): نتایج تغییرات مولاریته در محلول اولیه در شرایط یکسان آزمایشی.....	۴۷
جدول (۳-۴): نتایج تغییرات فلو برای لایه های اکسید قلع.....	۵۰
جدول (۴-۴): نتایج تغییرات دما بر لایه های اکسید قلع.....	۵۱
جدول (۵-۴): پارامترهای سطح برای فیلم های اکسید قلع خالص و آلاییده شده.....	۵۸
جدول (۶-۴): نتایج اثر تغییرات غلظت ماده آلاینده بر خواص لایه های نازک اکسید روی.....	۶۱
جدول (۷-۴): خواص الکتریکی فیلم های $\text{Zn}:\text{SnO}_2$ بعنوان درصدی از نسبت $\text{Zn}/\text{Sn}$ در محلول اولیه.....	۶۴
جدول (۸-۴): پارامترهای سطح برای فیلم های اکسید قلع خالص و آلاییده شده.....	۶۷
جدول (۹-۴): اثر تغییرات دما بر لایه های آلاییده شده با روی.....	۷۳
جدول (۱۰-۴): اثر تغییرات حجم محلول بر لایه های نازک اکسید قلع آلاییده شده با روی.....	۷۵
جدول (۱۱-۴): اثر حرارت دهی تحت اتمسفر محیط بر لایه های اکسید قلع آلاییده شده با روی.....	۷۷
جدول (۱۲-۴): اثر زمان ماندگی محلول بر لایه های نازک اکسید قلع آلاییده شده.....	۷۹
جدول (۱۳-۴): تغییرات ضخامت و ثابت های اپتیکی با تغییر غلظت آلاینده برای لایه های اکسید قلع.....	۸۳
جدول (۱۴-۴): اثر دما بر ضخامت و ثابت های اپتیکی لایه های $\text{Zn}:\text{SnO}_2$ - ۵ wt%.....	۹۱



## فهرست شکلها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): سه روش فرایند رشد فیلم.....	۳
شکل (۲-۱): دستگاه تبخیر الکترونی.....	۴
شکل (۳-۱): طرحی از سیستم های پراکنشی DC,RF.....	۵
شکل (۴-۱): طرحی از سیستم پراکنش مگترون.....	۶
شکل (۵-۱): طرحی از سیستم پالس لیزر (PLD).....	۷
شکل (۶-۱): نوعی راکتور LPCVD با دیواره گرم.....	۸
شکل (۷-۱): طرحی از یک دستگاه اسپری.....	۹
شکل (۸-۱): رشد فیلم های SnO <sub>2</sub> نسبت به زمان اسپری در دماهای زیرلایه نشان داده شده.....	۱۱
شکل (۹-۱): طرحی از ژنراتور ابروسل برای اسپری پایرولیز.....	۱۱
شکل (۱۰-۱): رابطه بین دمای زیرلایه و ضخامت اپتیکی فیلم های SnO <sub>2</sub> تحت شرایط یکسان دیگر.....	۱۲
شکل (۱۱-۱): طیف پراکندگی اشعه X فیلم های SnO <sub>2</sub> (a): رشد داده شده؛ (b): پالس ۳۰ و ۱۰ mJ cm <sup>-2</sup> ؛ (c): پالس ۳۰ و ۲۰ mJ cm <sup>-2</sup> و (d): پالس ۳۰ و ۳۰ mJ cm <sup>-2</sup> .....	۱۳
شکل (۱-۲): سلول واحد ساختار کریستالی SnO <sub>2</sub> .....	۱۷
شکل (۲-۲): تصاویر سطح SEM از فیلم های SnO <sub>2</sub> لایه نشانی شده روی زیرلایه سیلیکون در دماهای تجزیه مختلف: (a): ۳۱۰°C (۳۲nm) ؛ (b): ۳۷۰°C (۷۰nm) ؛ (c): ۴۱۰°C (۱۰۰nm) ؛ (d): ۴۵۵°C (۴۸ nm) ؛ (e): ۵۲۰°C (۷۸nm). متوسط ضخامت فیلم <d> در داخل پراتز داده شده. بزرگنمایی برای تمام تصاویر، ۱۰ <sup>۰</sup> .....	۱۹
شکل (۳-۲): تغییرات سطحی زیرلایه با افزایش ضخامت فیلم در دمای ۴۵۵°C. متوسط اندازه ضخامت فیلم (a): ۴۸؛ (b): ۶۵؛ (c): ۱۶۰؛ (d): ۳۰۰ nm بزرگنمایی برای تمام تصاویر، ۱۰ <sup>۰</sup> ، زیرلایه: سیلیکون.....	۲۰
شکل (۴-۲): اثر ضخامت فیلم روی طرح های XRD از فیلم های SnO <sub>2</sub> لایه نشانی شده به روش اسپری (a): ۳۷۵ °C، (b): ۴۷۰ °C، (c): ۵۱۰ °C.....	۲۱
شکل (۵-۲): تغییرات $\mu H$ با دما برای فیلم های SnO <sub>2</sub> لایه نشانی شده به روش اسپری.....	۲۲
شکل (۶-۲): عبور و بازتاب نوعی فیلم SnO <sub>2</sub> .....	۲۳

- شکل (۷-۲): تغییرات  $n$  و  $k$  به عنوان تابعی از انرژی فوتون برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  اسپری شده..... ۲۳
- شکل (۸-۲): تغییرات  $n$  (منحنی  $a$ ) و  $k$  (منحنی  $b$ ) به عنوان تابعی از طول موج  $\lambda$  برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  اسپری شده..... ۲۴
- شکل (۱-۳): طرح های XRD از فیلم های  $\text{SnO}_2:\text{F}$ : (a) و  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ : (b) در غلظت های مختلف آلییدگی..... ۲۸
- شکل (۲-۳): میکروگراف SEM برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  در درصد های مختلف آلییدگی فلئور..... ۲۹
- شکل (۳-۳): میکروگراف SEM برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  در درصد های مختلف آلییدگی آنتیمونی..... ۲۹
- شکل (۴-۳): میکروگراف AFM برای فیلم های  $\text{SnO}_2$ : (a)،  $\text{SnO}_2:\text{F}$ : (b)،  $15 \text{ wt}\%$   $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ : (c)..... ۳۰
- شکل (۵-۳): تغییرات مقاومت سطحی، مقاومت ویژه، موصلیتی هال و تراکم حامل ها برای فیلم های  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (ردیف اول) و  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  (ردیف دوم) نسبت به غلظت های آلییدگی شان..... ۳۱
- شکل (۶-۳): طیف های عبور و بازتاب برای فیلم های  $\text{SnO}_2:\text{F}$  و  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با غلظت های مختلف آلییدگی..... ۳۲
- شکل (۷-۳): طرح های XRD برای فیلم های  $\text{SnO}_2:\text{Li}$  و  $\text{SnO}_2:\text{Al}$  در غلظت های مختلف آلییدگی  $\text{Li}$  و  $\text{Al}$ ..... ۳۴
- شکل (۸-۳): طرح XRD برای فیلم های خالص و آلییده شده با توریم اکسید قلع در دماهای (a):  $300^\circ\text{C}$ ، (b):  $350^\circ\text{C}$ ، (c):  $400^\circ\text{C}$ ، (d):  $450^\circ\text{C}$ ، (e):  $500^\circ\text{C}$ ..... ۳۶
- شکل (۹-۳): مقایسه مورفولوژی فیلم های اکسید قلع خالص (b,d,f,h,j) و آلییده شده ( $1/18 \text{ wt}\%$ ) (a,c,e,g,i) در دماهای  $300^\circ\text{C}$  (a,b)،  $350^\circ\text{C}$  (c,d)،  $400^\circ\text{C}$  (e,f)،  $450^\circ\text{C}$  (g,h)،  $500^\circ\text{C}$  (i,j)..... ۳۷
- شکل (۱۰-۳): تصاویر SEM برای لایه های خالص اکسید قلع و آلییده شده با  $\text{Fe}$ ،  $\text{Ni}$ ،  $\text{Co}$ ،  $\text{Cu}$  قبل و بعد از آنلینگ در دمای  $850^\circ\text{C}$  متوسط ضخامت لایه ها  $120 \text{ nm}$  و دمای لایه نشانی  $450^\circ\text{C}$ ..... ۳۸
- شکل (۱۱-۳): تصاویر SEM برای فیلم های  $\text{SnO}_2$  خالص ( $T_{\text{pyr}} = 350^\circ\text{C}$  و ضخامت  $250 \text{ nm}$ ) قبل و بعد از آنلینگ..... ۳۹
- شکل (۱۲-۳): اثر ائیل بر متوسط اندازه دانه در فیلم های  $\text{SnO}_2$  و  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  با استفاده از مقادیر بدست آمده از طرح XRD دمای لایه نشانی  $350^\circ\text{C}$  و متوسط ضخامت لایه  $250 \text{ nm}$ ..... ۴۰
- شکل (۱۳-۳): طرح XRD و اثر غلظت  $\text{Au}$  بر ساختار فیلم های اکسید قلع و تغییرات اندازه دانه با افزایش غلظت  $\text{Au}$ ..... ۴۱
- شکل (۱۴-۳): تصاویر SEM برای فیلم های خالص و آلییده شده اکسید روی با غلظت های مختلف  $\text{Au}$ : (a):  $0 \text{ wt}\%$ ، (b):  $0.03 \text{ wt}\%$ ، (c):  $0.1 \text{ wt}\%$ ، (d):  $0.17 \text{ wt}\%$ ، (e):  $0.23 \text{ wt}\%$ ، (f):  $0.33 \text{ wt}\%$ ..... ۴۲
- شکل (۱-۴): طرح های XRD برای لایه های نازک اکسید قلع (a):  $0.05 \text{ M}$ ، (b):  $0.2 \text{ M}$ ، (c):  $0.8 \text{ M}$ ، (d):  $1 \text{ M}$ ..... ۴۶
- شکل (۲-۴): طیف عبوری برای لایه های نازک اکسید قلع در مولاریته های مختلف..... ۴۸

- شکل (۳-۴): تصاویر میکروگراف SEM برای لایه های اکسید قلع در غلظت های متفاوت . (a): ۰/۰۵M ، (b): ۰/۲M ، (c): ۰/۸M ..... ۴۹
- شکل (۴-۴): تغییرات طیف عبوری لایه های اکسید قلع در فلوهای مختلف..... ۵۰
- شکل (۵-۴): تغییرات طیف عبوری برحسب طول موج برای دماهای مختلف..... ۵۲
- شکل (۶-۴): تغییرات ضریب ترکیب نسبت به دما برای لایه های اکسید قلع..... ۵۳
- شکل (۷-۴): تغییرات انحراف از حالت استاندارد ضریب ترکیب نسبت به دماهای مختلف برلی لایه های اکسید قلع..... ۵۴
- شکل (۸-۴): نتایج XRD برای فیلم های خالص و آلییده شده با Zn (1): ۰ ، (2): ۰/۱wt% ، (3): ۱/۷۵wt% ، (4): ۵wt% ، (5): ۱۲/۵ wt% ، (6): ۲۵ wt% ..... ۵۶
- شکل (۹-۴): میکروگراف SEM برای لایه های اکسید قلع خالص و آلییده شده (a): SnO<sub>2</sub> ، (b): Zn:SnO<sub>2</sub> ۲۵,۵wt% ..... ۵۹
- شکل (۱۰-۴): تصاویر فاز برای لایه های اکسید قلع خالص و آلییده شده (a): SnO<sub>2</sub> ، (b): Zn:SnO<sub>2</sub> ..... ۵۹
- شکل (۱۱-۴): تصاویر AFM برای لایه های اکسید قلع خالص و آلییده شده (a): SnO<sub>2</sub> ، (b): Zn:SnO<sub>2</sub> ۲/۵wt% ..... ۵۹
- شکل (۱۲-۴): تصاویر EDX برای لایه های اکسید قلع آلییده شده در غلظت های ۱۷/۵ wt% و ۵۰wt% ..... ۶۰
- شکل (۱۳-۴): تغییرات مقاومت نسبت به غلظت روی در محلول اولیه..... ۶۲
- شکل (۱۴-۴): شماتیکی از قرار گرفتن نمونه در میدان مغناطیسی..... ۶۳
- شکل (۱۵-۴): طریقه برقراری جریان و ولتاژ (a): روش واندرپو (b): اثرهال در روش واندرپو برای تعیین موصلیتی و تراکم حامل ها..... ۶۳
- شکل (۱۶-۴): طیف عبوری برای فیلم های خالص و آلییده شده با روی..... ۶۵
- شکل (۱۷-۴): طرح های XRD برای لایه های آلییده شده با کلراید. (1): ۰wt% ، (2): ۰/۶wt% ، (3): ۵wt% ، (4): ۲۵wt% ..... ۶۶
- شکل (۱۸-۴): میکروگراف SEM لایه های اکسید قلع خالص و آلییده شده با کلرید روی (a): SnO<sub>2</sub> ، (b): Zn:SnO<sub>2</sub> - ۲۵wt% ..... ۶۷
- شکل (۱۹-۴): تصاویر فاز برای لایه های اکسید قلع خالص و آلییده شده (a): SnO<sub>2</sub> ، (b): Zn:SnO<sub>2</sub> ..... ۶۸
- شکل (۲۰-۴): تصاویر AFM برای لایه های اکسید قلع خالص و آلییده شده (a): SnO<sub>2</sub> ، (b): Zn:SnO<sub>2</sub> ۲/۵wt% ..... ۶۸
- شکل (۲۱-۴): تغییرات مقاومت نسبت به غلظت روی در محلول اولیه برای مواد کلراید و استات روی..... ۶۹

- شکل (۴-۲۲): تغییرات طیف عبوری برای فیلم های خالص و آلاینده شده با کلرید روی در غلظت های مختلف آلاینده گی... ۷۰
- شکل (۴-۲۳): طیف فوتولومینسانس برای لایه های اکسید قلع خالص و آلاینده شده..... ۷۱
- شکل (۴-۲۴): طرح های XRD فیلم های اکسید قلع دو آبه با درصد های خلوص متفاوت. (1): اکسید قلع دو آبه با ناخالصی های:  $So_4, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ . (2): اکسید قلع دو آبه با ناخالصی های:  $So_4, As, Cu, Fe, Hg$ . (3): اکسید قلع دو آبه با ناخالصی های:  $Pb, Fe, As, So_4$ ..... ۷۲
- شکل (۴-۲۵): تغییرات طیف عبوری برای دماهای مختلف با آلاینده گی ۵wt%..... ۷۴
- شکل (۴-۲۶): تصاویر SEM برای لایه های اکسید قلع آلاینده شده با روی در دو دمای (a):  $450^{\circ}C$  و (b):  $550^{\circ}C$ ..... ۷۴
- شکل (۴-۲۷): طیف عبوری لایه های اکسید قلع آلاینده شده با روی در حجم های مختلف..... ۷۶
- شکل (۴-۲۸): تصاویر SEM برای لایه های اکسید قلع آلاینده شده با روی در حجم های (a):  $40ml$  و (b):  $120ml$ ..... ۷۶
- شکل (۴-۲۹): طیف عبوری برای لایه های  $Zn:SnO_2$  در دماهای مختلف حرارت دهی با اتمسفر محیط..... ۷۸
- شکل (۴-۳۰): اثر زمان ماندگی بر طیف عبوری لایه های اکسید قلع آلاینده شده..... ۷۹
- شکل (۴-۳۱): طرح های XRD برای لایه های اکسید قلع آلاینده شده با زمان ماندگی (1): ۰ روز، (2): ۹ روز، (3): ۲۱ روز..... ۸۰
- شکل (۴-۳۲): تصاویر SEM برای لایه های اکسید قلع آلاینده شده با زمان ماندگی (a): ۰ روز، (b): ۱۲ روز..... ۸۱
- شکل (۴-۳۳): تغییرات ثابت های اپتیکی برای لایه های  $SnO_2$ ..... ۸۴
- شکل (۴-۳۴): تغییرات ثابت های اپتیکی برای لایه های  $Zn:SnO_2 - 5 wt\%$  از ماده استات..... ۸۵
- شکل (۴-۳۵): تغییرات ثابت های اپتیکی برای لایه های  $Zn:SnO_2 - 25 wt\%$  از ماده استات..... ۸۶
- شکل (۴-۳۶): تغییرات ثابت های اپتیکی برای لایه های  $Zn:SnO_2 - 5 wt\%$  از ماده کلراید..... ۸۷
- شکل (۴-۳۷): تغییرات ثابت های اپتیکی برای لایه های  $Zn:SnO_2 - 25 wt\%$  از ماده کلراید..... ۸۸
- شکل (۴-۳۸): نمودار وابستگی  $(\alpha h\nu)^2$  به انرژی بند گاف برای فیلم های  $SnO_2$  و  $Zn:SnO_2 - 25 wt\%$  از ماده استات..... ۸۹
- شکل (۴-۳۹): نمودار وابستگی  $(\alpha h\nu)^2$  به انرژی بند گاف برای فیلم های  $Zn:SnO_2 - 25 wt\%$ ،  $5 wt\%$  از ماده استات و کلراید..... ۹۰
- شکل (۴-۴۰): تغییرات ثابت های اپتیکی نسبت به طول موج در دمای  $350^{\circ}C$ ..... ۹۲
- شکل (۴-۴۱): تغییرات ثابت های اپتیکی نسبت به طول موج در دمای  $450^{\circ}C$ ..... ۹۳
- شکل (۴-۴۲): نمودار وابستگی  $(\alpha h\nu)^2$  به انرژی بند گاف برای فیلم های  $Zn:SnO_2 - 5 wt\%$  در دماهای مختلف..... ۹۴

عنوان: مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید قلع آلاینده شده با روی به روش افشانه پائیزز  
الهام شادمانی

در این تحقیق، فیلم های نازک اکسید قلع خالص و آلاینده شده با روی ( $\text{Zn:SnO}_2$ ) بر سطح زیرلایه های شیشه ای و با روش اسپری پائیزز تهیه شده اند. کلرید قلع دو آبه ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، استات روی ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و کلرید روی ( $\text{ZnCl}_2$ ) به ترتیب بعنوان منابع اصلی قلع ( $\text{Sn}$ ) و روی ( $\text{Zn}$ ) مورد استفاده قرار گرفتند. برای بدست آوردن نتیجه ای مطلوب، ما ابتدا مقدار اسید، غلظت کلرید قلع در محلول اولیه، نرخ شارش گاز حامل و دمای زیرلایه فیلم ها را بهینه کردیم. لایه بهینه برای تهیه فیلم های نازک اکسید قلع با سطوح مختلف آلاینده  $\text{Zn}$  مورد استفاده قرار گرفت. اثر افزایش غلظت  $\text{Zn}$  بر خواص فیزیکی فیلم های اکسید قلع با روش های مختلف از قبیل: SEM, UV-visible, XRD, AFM و فوتولومینسانس بررسی شد. نتایج طیف پراش اشعه X نشان داد که فیلم های لایه نشانی شده پلی کریستال با جهت ترجیحی (۲۱۱) هستند. افزایش مقدار روی نسبت به ماده قلع جهت ترجیحی را به (۱۰۱) تغییر می دهد. تغییر در غلظت محلول و جهت فیلم ها در مورفولوژی سطح لایه ها اثر می گذارد که این اثر توسط SEM و AFM بررسی می شود. اندازه گیری عبور اپتیکی نشان می داد که فیلم های نازک در ناحیه قابل رویت بطور کامل شفاف هستند و متوسط عبور فیلم ها بین ۷۱٪-۸۱٪ است. خواص الکتریکی فیلم ها توسط روش دو پراب و دستگاه اثر هال اندازه گیری شد. اثر دما، حجم، حرارت دهی پس از لایه نشانی و زمان ماندگی بر خواص فیزیکی لایه های  $\text{Zn:SnO}_2$  بررسی شد. علاوه بر آن تغییرات ضخامت و ثابت های اپتیکی (ضریب شکست و ضریب خاموشی) و نیز تغییرات باند گاف با افزایش غلظت  $\text{Zn}$  در محلول اولیه بررسی شد.

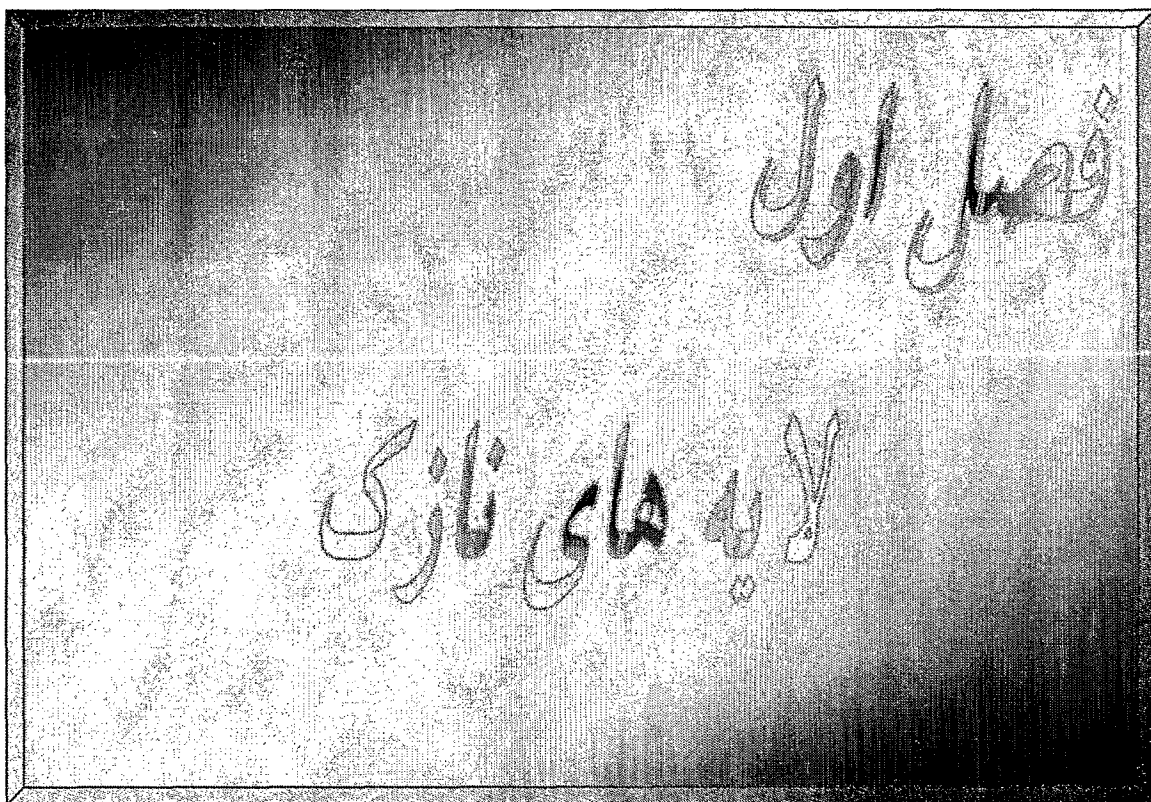
کلید واژه: اکسید قلع، اسپری پائیزز، خواص فیزیکی، لایه نازک.

## Abstract

Title: Characterization of zinc doped tin oxide nanostructure thin films prepared by spray pyrolysis technique.  
Elham Shadmani

In this research, thin films of undoped and Zn doped tin oxide ( $\text{Zn:SnO}_2$ ) were prepared on glass substrates by spray pyrolysis technique. Tin chloride dehydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Zinc acetate dehydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ) were used as source for tin (Sn) and zinc (Zn) respectively. To obtain an optimum result, we first optimized the amount of acid, tin chloride concentration in start solution, carrier gas flow rate and substrate temperature in thin films. The optimum layer used for preparing  $\text{SnO}_2$  thin films with different zinc doping levels. The effect of increasing Zn concentration on physical properties of  $\text{SnO}_2$  thin films characterized by different method such as: XRD, UV-Visible, SEM, AFM and Photoluminescence. The results of X-ray diffraction show that the deposited films are polycrystalline with the preferred orientation (211). Increasing the amount of zinc with respect to tin material changes the preferred orientation to (101). The variation in the solution concentration and orientation of the films was reflected in their morphology as examined by SEM and AFM. Optical transmittance measurements show that thin films are fully transparent in the visible region and the average transmittance of the films was between 71%-81%. The electrical properties of thin films measured by 2-prob and Hall effect set-up. The influence of temperature, volume, annealing and aging time investigated on physical properties of  $\text{Zn:SnO}_2$ . Besides, the variation of thickness and optical constants (refractive index and extinction coefficient) and also the variation of band gap with increasing Zn concentration in the start solution characterized.

**Key words:** tin oxide, spray pyrolysis, physical properties, thin film.



شفافیت و رسانایی بالای فیلم های اکسیدی نیمه رسانا توجه بسیاری از محققان را بخاطر گستره بالای کاربرد آنها در علم و صنعت به خود جلب کرده است. فیلم های نازک رسانای شفاف (TCOs)<sup>۱</sup> می توانند ساختار پلی کریستال یا آمورف داشته باشند. مقاومت آنها از مرتبه  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  یا کمتر است و متوسط عبور آنها ۸۰٪ در ناحیه قابل رویت می باشد. خواص یک فیلم نازک می تواند از نوع کپه ای آن کاملاً متفاوت باشد، به ویژه اگر ضخامت فیلم خیلی کوچک باشد. این خواص غیر عادی بخاطر ساختار ویژه فیلم ها است و این ساختار در ابتدا به وسیله فرایندهایی که در طول تشکیل فیلم رخ می دهد به آن دیکته می شود. از طرفی روش رشد لایه نازک نیز تاثیر زیادی بر خصوصیات فیزیکی آن دارد. زیرا خواص الکتریکی و اپتیکی لایه ها به میکروساختار، ویژگی های سطحی و وجود ناخالصی در آنها وابسته است [۱]. بنابراین ما در این فصل روش های تشکیل لایه نازک و همچنین چند تکنیک لایه نشانی را مورد بررسی قرار می دهیم.

## (۲-۱) فرایند رشد فیلم نازک

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 زیرلایه سرعت خود را از دست داده و بطور فیزیکی جذب سطح می شوند. (انرژی برخورد خیلی بالا نیست).

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

(۳) خوشه ها بطور 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 جاییکه 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 زیرلایه دارد. یک هسته می تواند به دو صورت موازی با سطح به وسیله

<sup>1</sup> Transparent conductive oxide



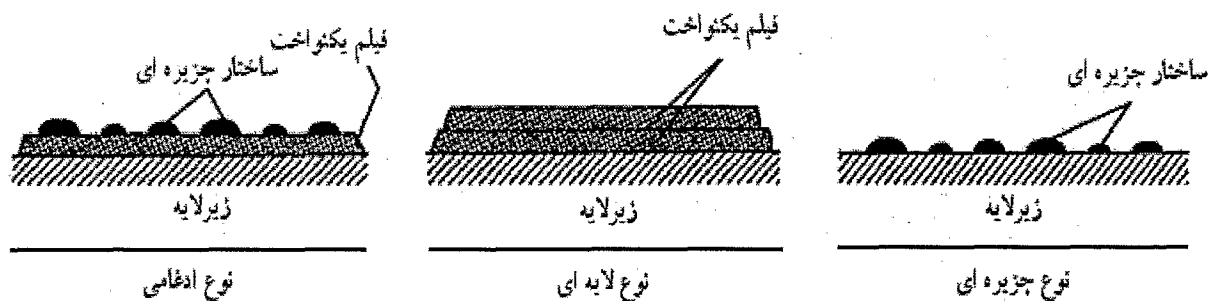
پخش سطحی ذرات جذب شده و عمود بر آن به وسیله برخورد مستقیم ذرات به سطح، رشد کند. بطور معمول نرخ افقی رشد در این مرحله بزرگتر از نرخ عمودی آن است. هسته رشد کرده، جزیره نامیده می شود.

۵) مرحله بعد در فرایند تشکیل فیلم، مرحله آمیزش است که در آن جزایر کوچک به هم می پیوندند تا مساحت سطح زیرلایه 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 بزرگتر رشد می کنند، حفره ها و کانال های زیرلایه 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 بطور 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 بهم پیوسته است.

با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی لایه نشانی و سطح زیرلایه، هسته اولیه و مراحل رشد را می توان در سه نوع دسته بندی کرد: جزیره ای، لایه ای و ادغامی که ترکیبی از دو نوع قبل است. شکل زیر این مراحل رشد را نشان می دهد [۲].



شکل (۱-۱): سه روش فرایند رشد فیلم [۲]

### ۳-۱) تکنیک های لایه نشانی

در این قسمت تعدادی از تکنیک های ساخت لایه نازک را بررسی می کنیم که عبارتند از:

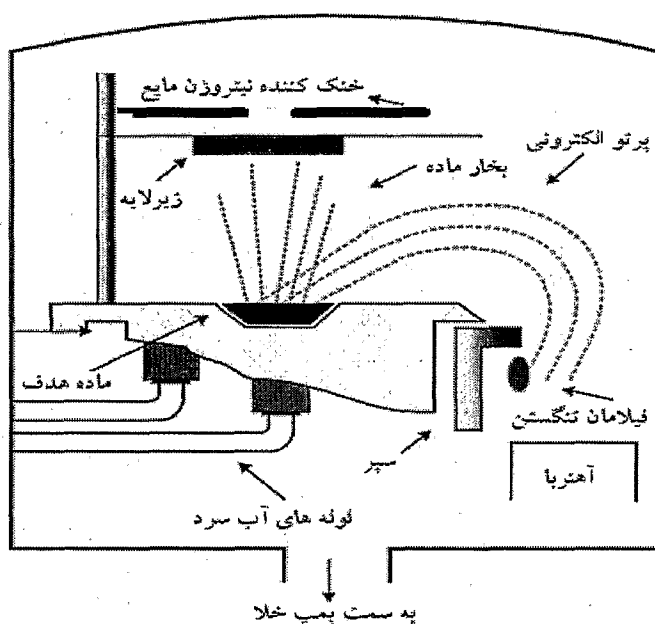
- تبخیر درخلاء<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>Vacuum evaporation

- پراکش<sup>۱</sup>
- پالس لیزر<sup>۲</sup>
- لایه نشانی بخار شیمیایی<sup>۳</sup>
- افشانه پایرولیز<sup>۴</sup>

### ۱-۳-۱) تبخیر در خلاء

تبخیر گرمایی یکی از قدیمی ترین روشهای لایه نشانی فیلم نازک است. در این روش ماده منبع در یک مخزن خلاء در دمایی بالاتر از نقطه ذوبش گرم می شود. این کار را می توان توسط یک فیلامان حرارتی برای ماده با نقطه ذوب پایین یا به وسیله حرارت پرتو الکترونی انجام داد. ماده بخار شده روی سطح زیرلایه ای که در بالای منبع حرارتی قرار دارد می نشیند. سیستم تبخیر الکترونی معمولاً شامل چند بوته برای مواد متفاوت است. همانطور که در شکل (۱-۲) نشان داده شده پرتو الکترونی از زیر می آید و توسط یک میدان مغناطیسی به سطح مواد هدایت می شود. ماکزیمم دما برای ذوب ماده  $2000^{\circ}\text{C}$  است. زیرلایه ها ممکن است توسط نیتروژن مایع خنک شوند. ضخامت فیلم را می توان در داخل دستگاه توسط یک نوسانگر کریستال کوارتز کنترل کرد [۳].



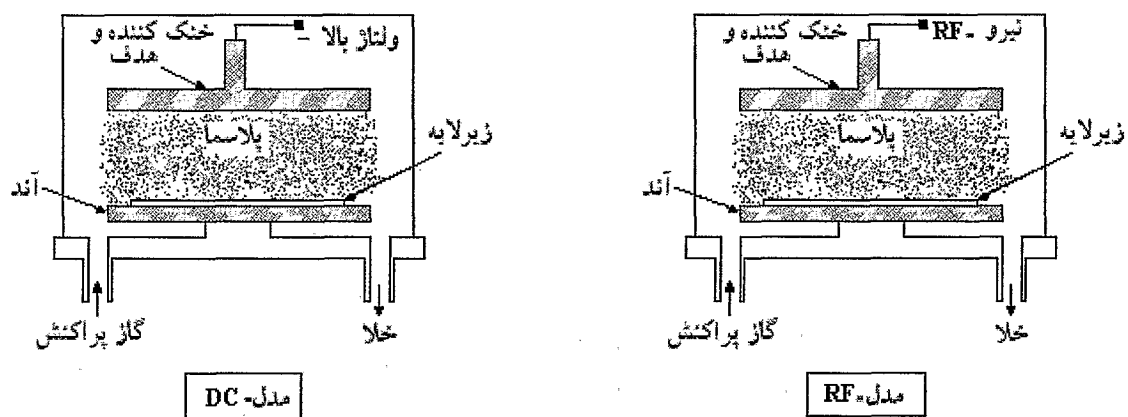
شکل (۱-۲): دستگاه تبخیر الکترونی [۴]

1 Sputtering  
 2 Pulsed laser deposition  
 3 Chemical vapour deposition  
 4 Spray pyrolysis

### ۱-۳-۲) پراکنش

چندین سیستم پراکنشی برای لایه نشانی فیلم های نازک وجود دارد که در بین آنها مدل پایه سیستم پراکنشی است. در واقع سیستم های دیگر اصلاح شده مدل dc هستند.

پراکنش dc: سیستم پراکنشی dc از یک جفت الکتروود مسطح تشکیل شده که یکی کاتد و دیگری آند است. روی سطح کاتد ماده هدف قرار دارد و با آب خنک می شود و زیرلایه ها روی آند قرار می گیرند. مخزن پراکنش در گاز آرگون (Ar) و با فشار ۱ Torr نگهداری می شود. هنگامی که ولتاژ چند کیلوولتی dc با مقاومت  $1-10\text{ k}\Omega$  بین الکتروودها برقرار می شود یک جریان دشارژ که پلاسما نام دارد ایجاد می گردد. یون ها در این جریان شتابدار شده به کاتد برخورد و ذرات را از هدف جدا می سازند ذرات جدا شده با مولکول های گاز داخل مخزن برخورد می کنند و سپس روی سطح زیرلایه پخش می شوند [۲].

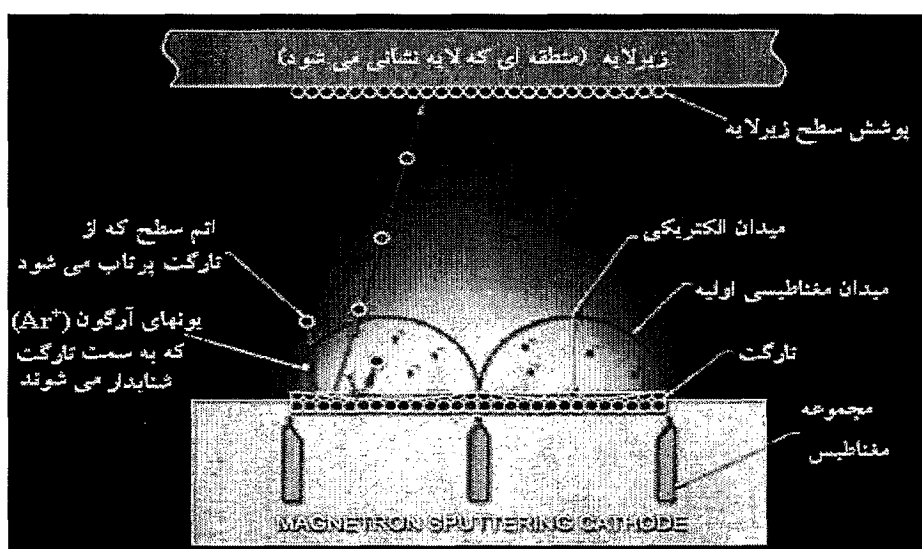


شکل (۱-۳): طرحی از سیستم های پراکنشی DC, RF [۲].

پراکنش rf: با جایگزینی یک هدف عایق بجای هدف فلزی در سیستم dc جریان دشارژ، بخاطر ایجاد یک بار سطحی مثبت از یونها در مقابل عایق، نمی تواند ایجاد شود. در این حالت برای نگهداری جریان دشارژ ولتاژ dc با rf جایگزین می شود تا تابش rf گازهای داخل مخزن را یونیزه کند. در این سیستم از فرکانس بالای ۱۳/۵۶ MHz استفاده می گردد و فشار بکار رفته در سیستم rf به کمتر از ۱ millitorr کاهش می یابد. شکل (۱-۳) طرحی از دو سیستم نام برده شده را نشان می دهد

[۲]

پراکنش مگنترون<sup>۱</sup>: اگرچه دانشمندان پراکنش را به عنوان یک روش مناسب برای کاربردهای فیلم نازک شناخته اند اما مشکل هدایت جریان اتم ها در این فرایند موجب انجام تحقیقاتی در این زمینه شد تا جاییکه با معرفی مگنترون مسطح در سال ۱۹۶۰ این مشکل حل شد. در این تکنولوژی از میدان های مغناطیسی قوی برای محدود کردن پلازما به ناحیه بسته تری به سطح هدف استفاده می شود. در این روش با نگر داشتن چگالی بالایی از یونها، نرخ لایه نشانی بهتر شد از طرفی این امر باعث شد مولکول های الکترونی و گازی در فرایند برخورد موثرتر باشند. امروزه پراکنش یکی از روش های سریع لایه نشانی در کارخانجات مدرن است. شکل (۱-۴) طرحی از یک سیستم پراکنشی مگنترون را نشان می دهد [۵].



شکل (۱-۴): طرحی از سیستم پراکنش مگنترون [۵].

### ۱-۳-۳) پالس لیزر

پالس لیزر (PLD) یکی از مهم ترین تکنیک های مورد استفاده برای لایه نشانی فیلم های نازک است. در این فرایند از ضربات کوتاه و پرنرژی لیزر برای تبخیر ماده از سطح هدف استفاده می شود که در نتیجه آن جریان ماورای صوتی از ذرات که پلام<sup>۲</sup> نامیده می شود از سطح هدف خارج و با سرعت بالایی به سمت یک زیرلایه که در خلاف جهت آن قرار دارد پرتاب می شود. فرایند قطع در یک مخزن خلا یا در حضور بعضی گازهای موجود اتفاق می افتد. پالس های لیزر به وسیله ابزارهای اپتیکی از قبیل آینه ها و لنزها به سمت مخزن خلا هدایت می شوند که در این عمل علاوه بر تمرکز پرتو به سمت هدف چگالی انرژی پالس های لیزر بهینه می شود. معمولاً هدف با یک سرعت ثابت می چرخد تا فرایند قطع بطور همگن بدست

<sup>۱</sup> Magnetron

<sup>۲</sup> Plume