

الف



دانشگاه صنعتی شهرود

دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف  
رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانو و میکرومتری

نگارش:

علیرضا بی آرام

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

استاد مشاور:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۸۸

## دانشگاه صنعتی شهرود

دانشکده : فیزیک

پایان نامه ارشد علیرضا بی آرام

تحت عنوان:

بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل  
با ابعاد نانو و میکرومتری

در تاریخ ۸۸/۴/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد  
ارزیابی و با درجه .....کمالی..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور:	امضاء	اساتید راهنما:
	نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدی فرد		نام و نام خانوادگی: دکتر حسین عشقی
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور:
	نام و نام خانوادگی: دکتر جهانفر ابویی		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ابراهیم قاضی
			نام و نام خانوادگی: دکتر سعید حسامی پیله رود
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

## تقدیم به

پدرم و مادرم به خاطر مهر و محبتها، حمایتها و دعاها یشان. و تقدیم به او که شکوفاگر جوانه‌های طراوت و امید در جسم و جانم گشته است.

## تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خداوند منان را که به من نعمت حیات بخشید و مرا از جویندگان راه علم و حقیقت قرار داد. اکنون که در سایه الطاف بیکرانش این مرحله از تحصیل را به پایان میرسانم، بر خود وظیفه میدانم از زحمات بیدریغ استاد فرزانه و ارجمند جناب آقای دکتر حسین عشقی که همواره از شخصیت والای ایشان درسها آموخته‌ام، صمیمانه تشکر نمایم؛ که موفقیت در این عرصه را مدیون زحمات، حمایتها و پیگیریهای دلسوزانه ایشان می‌دانم. همچنین از زحمات استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و استاد ارجمند جناب آقای دکتر قاضی و جناب آقای دکتر حسامی که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل نموده‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

در پایان از زحمات برادرانه جناب آقای رضا مسکنی که در مراحل آزمایشگاهی این پروژه کمکهای شایانی داشته‌اند، تشکر ویژه می‌نمایم. همچنین از زحمات آقای وحید کلی، دوست عزیزم آقای روح الله حفیظی و آقای دکتر افتخاری، مهندس نعمتزاده و سرکار خانم بوخاری (مدیر عامل و کارکنان شرکت الکترونیک سازان) و همه عزیزانی که به هر نوع در انجام این کار یاریم نموده‌اند کمال تشکر را دارم.

## تعهد نامه

اینجانب علیرضا بی‌آرام دانشجوی دوره کارشناسی ارشد فیزیک - حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شهرود نویسنده پایان‌نامه بررسی خواص الکترونیکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانو و میکرو متري تحت راهنمائی دکتر حسین عشقی معهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب درج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

امروزه مواد رسانای شفاف اکسیدی ( $\text{TCO}^1$ ) با خاطر خصوصیات فیزیکی منحصر بفردشان نظری پایین بودن مقاومت ویژه الکتریکی، ضریب عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک و چسبندگی سطحی با زیرلایه‌ها از توجه زیادی در انواع تکنولوژیهای کاربردی برخوردار شده‌اند.  $\text{SnO}_2$  یک نیم‌رسانای نوع  $n$  با گاف نواری مستقیم نسبتاً پهن (۳-۴ الکترون ولت) بوده و لایه نشانی آن بر روی زیرلایه  $\text{Si}$  نوع  $p$  می‌تواند به ساخت دیود منجر شود.

در این رساله نخست به بررسی دو پدیده تاثیر دمای زیرلایه و آلایش ماده با ناخالصی آنتیموان (Sb) بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک (در حدود ۲۰۰ نانومتر) اکسید قلع که با روش اسپری پایرولیزیز بر روی شیشه رشد یافته‌اند پرداخته‌ایم. سپس لایه خالص با خواص بهینه را بر سطح سیلیکون متخلخل نشانده و خواص الکتریکی قطعه را مورد بررسی قرار داده‌ایم. در مرحله نخست بررسی‌های ما نشان دادند که دمای زیرلایه‌ای  $425^\circ\text{C}$  مناسب‌ترین دما برای دستیابی به لایه اکسید قلع خالص با ضریب بهینگی بیشینه است. در این شرایط گاف نواری ماده بیشینه مقدار و برابر  $3/75 \text{ eV}$  و مقاومت ویژه کمینه مقدار و برابر  $\Omega\text{cm}^{3/10}$  است. در این لایه ضریب عبور اپتیکی در بازه طول موجی  $500-800$  نانومتری به طور متوسط در حدود ۸۵ درصد می‌باشد. در مرحله آلایش لایه‌ها با ناخالصی آنتیموان در بازه صفر تا  $1/5$  درصد وزنی ملاحظه شد که لایه با  $1/5$  درصد ناخالصی دارای ضریب بهینگی بیشینه بوده و گاف نواری آن  $3/73 \text{ eV}$  و مقاومت ویژه الکتریکی آن  $\Omega\text{cm}^{2/22}$  است.

با شرایط رشد لایه  $\text{SnO}_2$  خالص بهینه، این لایه بر روی سطح ویفرهای  $\text{Si}$  مسطح و متخلخل (با مدت زمان آنودیزاسیون متفاوت) لایه نشانی شدند. دریافتیم این قطعات همگی از یک مشخصه  $I-V$  با رفتار یکسو شونده برخوردارند. علاوه بر این محاسبات ما نشان دادند که در نمونه  $\text{Si}$  مسطح ضریب ایده‌آلی ( $n$ ) برابر ۵ و مقاومت سری ( $r_s$ ) برابر ۱۹ اهم بوده و در نمونه‌های متخلخل پارامتر اول در حدود ۲ برابر و پارامتر دوم در حدود ۲۰ برابر افزایش می‌یابند. این تغییرات به حضور حالت‌های جایگزیده سطحی و نیز لایه اکسیدی عایق در محل فصل مشترک لایه نازک اکسید قلع و زیرلایه سیلیکون نسبت داده می‌شوند.

**کلید واژه‌ها:** رسانای شفاف اکسیدی، اکسید قلع، ناخالصی آنتیموان، اسپری پایرولیزیز، سیلیکون متخلخل، پیوندگاه  $p-n$

<sup>1</sup> Transparent conducting oxide

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- علیرضا بی‌آرام، حسین عشقی، (۱۳۸۷) « بررسی اثر دمای زیرلايه بر ساختار، خواص الکتریکی و نوری لایه‌های نانومتری رسانای شفاف اکسید قلع تهیه شده با روش اسپری پایرولیزیز »، پانزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، صفحه ۹۳۷، دانشگاه اصفهان.
- ۲- علیرضا بی‌آرام، حسین عشقی، (۱۳۸۷) « خواص ساختاری و نوری لایه‌های نازک نانومتری آلایش شده  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با روش اسپری پایرولیزیز »، نهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران، صفحه ۷۵۷، دانشگاه شهید چمران اهواز.
- ۳- علیرضا بی‌آرام، حسین عشقی، (۱۳۸۸) « تاثیر تراکم ناخالصی Sb بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$  »، پانزدهمین کنفرانس فیزیک ماده چگال، مرکز تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه‌ای بر رساناهای شفاف و سیلیکون متخلخل	
۱-۱-۱- رساناهای شفاف	۲
۱-۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲-۱- رساناهای شفاف و دوگانگی خواص آنها	۲
۱-۳-۱- خواص لایه‌های نازک رسانای شفاف	۴
۱-۳-۱-۱- خواص الکتریکی	۴
۱-۳-۲- خواص اپتیکی	۵
۱-۴-۱- برخی از کاربردهای رساناهای شفاف	۷
۱-۴-۱-۱- آینه‌های گرمایی شفاف	۸
۱-۴-۱-۲- سلولهای خورشیدی با پیوندگاه ناهمگون	۸
۱-۴-۱-۳- حسگرهای گازی	۸
۱-۴-۱-۴- لیزرهای توان بالا	۹
۱-۴-۱-۵- فضانوردنی	۱۰
۱-۲- سیلیکون متخلخل	۱۰
۱-۲-۱- تاریخچه سیلیکون متخلخل	۱۰
۱-۲-۲- روش‌های متداول تهیه سیلیکون متخلخل	۱۱
۱-۲-۲-۱- خوردگی شیمیایی	۱۲

۱۲	- خوردگی الکتروشیمیایی ..... ۱-۲-۲-۲
۱۵	- تاثیر پارامترهای آنودیزاسیون بر شکل‌گیری سیلیکون متخلخل ..... ۱-۲-۳
۱۶	- برخی ویژگیهای الکتریکی سیلیکون متخلخل ..... ۱-۲-۴
۱۷	- برخی از کاربردهای سیلیکون متخلخل ..... ۱-۲-۵

## فصل دوم: برخی از روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک رسانای شفاف و پیوندگاه $p-n$

۱۹	- روش‌های مشخصه‌یابی رساناهای شفاف و تئوریهای فیزیکی مرتبط با آن ..... ۲-۱
۱۹	- مقدمه ..... ۲-۱-۱
۱۹	- روش مشخصه‌یابی ویژگیهای ساختاری ..... ۲-۱-۲
۱۹	- پراش پرتو X ..... ۲-۱-۲-۱
۲۱	- روش‌های مشخصه‌یابی خواص اپتیکی ..... ۲-۱-۳
۲۱	- طیف عبور اپتیکی ..... ۲-۱-۳-۱
۲۲	- ضریب شکست ..... ۲-۱-۳-۲
۲۳	- ضخامت لایه ..... ۲-۱-۳-۳
۲۴	- ضریب جذب ماده ..... ۲-۱-۴
۲۷	- گاف نواری اپتیکی ماده ..... ۲-۱-۵
۲۸	- روش مشخصه‌یابی خواص الکتریکی ..... ۲-۱-۴
۲۸	- مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه ..... ۲-۱-۴-۱
۳۰	- ضریب بهینگی ..... ۲-۱-۵
۳۰	- پیوندگاه $p-n$ ..... ۲-۲-۲
۳۰	- مقدمه ..... ۲-۲-۲-۱
۳۱	- حالت تعادل گرمایی پیوندگاه $p-n$ ..... ۲-۲-۲-۲

۳۳	..... ناحیه تهی ۲-۲-۳
۳۴	..... مشخصه جریان - ولتاژ دیود ۲-۲-۴
<b>فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک اکسید قلع با روش اسپری پایرولیزیز و تهیه سیلیکون متخلخل</b>	
۳۸	..... ۳-۱- لایه‌های نازک
۳۸	..... ۳-۱-۱- مقدمه
۳۹	..... ۳-۱-۲- روش‌های رشد لایه نازک
۴۰	..... ۳-۱-۳- روش اسپری پایرولیزیز
۴۴	..... ۳-۱-۴- آشنایی با دستگاه لایه نشانی روش اسپری پایرولیزیز
۴۶	..... ۳-۱-۵- مراحل لایه نشانی با روش اسپری پایرولیزیز
۴۶	..... ۳-۱-۵-۱- تمیزکردن زیرلایه
۴۷	..... ۳-۱-۵-۲- تهیه محلول اولیه
۴۹	..... ۳-۱-۵-۳- آماده سازی دستگاه
۵۱	..... ۳-۱-۶- آماده سازی نمونه‌ها برای مشخصه‌یابی
۵۱	..... ۳-۱-۶-۱- برش نمونه‌ها برای مشخصه‌یابی اپتیکی
۵۱	..... ۳-۱-۶-۲- الکترود گذاری نمونه‌ها برای مشخصه‌یابی الکتریکی
۵۲	..... ۳-۱-۶-۳- تعیین مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها
۵۲	..... ۳-۲- مراحل آزمایشگاهی تهیه سیلیکون متخلخل
۵۲	..... ۳-۲-۱- ایجاد تماس اهمی با ویفر سیلیکون
۵۴	..... ۳-۲-۲- تمیزکاری ویفر سیلیکون
۵۴	..... ۳-۲-۳- آنودیزاسیون و تشکیل سیلیکون متخلخل
۵۶	..... ۳-۳- لایه نشانی اکسید قلع خالص روی زیرلایه سیلیکون نوع $p$ (در حالت مسطح و متخلخل) ...

## فصل چهارم: خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع رشد یافته با روش اسپری پایرولیزیز

### بر روی زیرلایه شیشه، سیلیکون مسطح و متخخلخ

۵۹ .....	۱-۴- مقدمه
۵۹ .....	۲-۴- تاثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع
۶۰ .....	۱-۲-۴- خواص ساختاری
۶۰ .....	۱-۲-۱- طرح پراش پرتو X
۶۲ .....	۲-۲-۴- ناهمورای سطح لایه‌ها
۶۳ .....	۲-۲-۴- خواص اپتیکی
۶۳ .....	۲-۲-۱- ضریب عبور اپتیکی
۶۴ .....	۲-۲-۲- ضریب شکست لایه‌ها
۶۶ .....	۲-۲-۳- ضخامت لایه‌ها
۶۷ .....	۲-۲-۴- ضریب جذب لایه‌ها
۶۸ .....	۲-۲-۵- گاف نواری اپتیکی لایه‌ها
۷۰ .....	۲-۳-۴- خواص الکتریکی لایه‌ها
۷۰ .....	۳-۲-۴- مشخصه جریان - ولتاژ، مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه
۷۳ .....	۲-۳-۲- ضریب بهینگی
۷۴ .....	۳-۴- بررسی تاثیر تراکم ناخالصی آنتیموان بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید قلع
۷۴ .....	۱-۳-۴- خواص اپتیکی
۷۴ .....	۱-۳-۱- ضریب عبور اپتیکی
۷۵ .....	۲-۱-۳-۴- ضریب شکست لایه‌ها
۷۶ .....	۳-۱-۳-۴- ضخامت لایه‌ها

۷۶	..... ۴-۳-۱-۴- ضریب جذب لایه‌ها
۷۷	..... ۴-۳-۱-۵- گاف نواری اپتیکی
۷۸	..... ۴-۳-۲- خواص الکتریکی لایه‌ها
۷۸	..... ۴-۳-۲- مشخصه جریان - ولتاژ، مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه
۸۰	..... ۴-۳-۲-۲- ضریب بهینگی
۸۰	..... ۴-۴- سیلیکون متخلخل
۸۰	..... ۴-۴-۱- تصاویر SEM نمونه‌های متخلخل شده
۸۳	..... ۴-۵- خواص الکتریکی اتصال لایه نازک اکسید قلع خالص با سیلیکون نوع $p$ (در حالت مسطح و متخلخل)
۸۳	..... ۴-۵-۱- مشخصه جریان - ولتاژ در تاریکی
۹۰	..... ۴-۶- نتیجه گیری
۹۲	..... مراجع

## فهرست شکل‌ها

صفحه	شکل
۵	شکل ۱-۱: تغییرات عبور ( $T$ ) و بازتاب ( $R$ ) لایه نازک $\text{In}_2\text{O}_3$ بر حسب تابعی از طول موج
۶	شکل ۱-۲: طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری یک ماده نیمرسانا بر اثر افزایش تراکم حاملهای آزاد
۱۱	شکل ۱-۳: تصویر SEM از سطع مقطع سیلیکون متخلخل نوع $p$
۱۳	شکل ۱-۴: سلول الکتروشیمیایی تک مخزنی برای تهییه سیلیکون متخلخل
۱۵	شکل ۱-۵: سلول الکتروشیمیایی دو مخزنی برای تهییه سیلیکون متخلخل
۱۶	شکل ۱-۶: تخلخل بر حسب تابعی از چگالی جریان برای غلظتهای مختلف HF در سیلیکون نوع $p$ با آلایش کم
۲۰	شکل ۲-۱: طرح پراش پرتو $x$ لایه‌های نازک $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ لایه نشانی شده با روش کند و پاش مگنترون RF و با توانهای متفاوت
۲۱	شکل ۲-۲: دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-160) Shimadzu
۲۳	شکل ۲-۳: منحنی عبوری اپتیکی و پوش‌های آن برای لایه شفاف $\text{As}_{14}\text{Ge}_{14}\text{Se}_{58}\text{Sb}_{15}$ با ضخامت nm ۸۳۰ که با روش تبخیر حرارتی در خلا رشد یافته است
۲۴	شکل ۲-۴: پرتوهای بازتابنده از مرز هوا - لایه نازک و مرز لایه نازک - زیرلایه
۲۵	شکل ۲-۵: موج الکترومغناطیسی در عبور از یک جسم
۲۶	شکل ۲-۶: نمودار عبور اپتیکی لایه نازک SnS رشد یافته با روش اسپری در دمای زیرلایه‌ای ۲۷۵ °C
۲۸	شکل ۲-۷: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های نازک $\text{SnO}_2$ رشد یافته با روش اسپری پایرولیزیز در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

..... ۲۸	شكل ۲-۸: جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک
..... ۲۹	..... شکل ۲-۹: لایه الکترود گذاری شده برای اندازه‌گیری مقاومت ورقه‌ای
..... ۳۱	..... شکل ۲-۱۰: مشخصه جریان - ولتاژ در یک پیوندگاه $p-n$ سیلیسیومی نوعی
..... ۳۲	..... شکل ۲-۱۱-۲: (الف) نیم‌رساناهای نوع $p$ و $n$ قبل از تشکیل پیوندگاه و نوار انرژی آنها، (ب) میدان الکتریکی در ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی پیوندگاه $p-n$ در تعادل گرمایی
..... ۳۳	..... شکل ۲-۱۲-۲: (الف) توزیع بار فضایی در ناحیه تهی در تعادل گرمایی، (ب) توزیع میدان الکتریکی
..... ۳۵	..... شکل ۲-۱۳-۲: ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی (الف) بایاس مستقیم، (ب) بایاس وارون پیوندگاه $p-n$
..... ۳۶	..... شکل ۲-۱۴-۲: مشخصه جریان - ولتاژ پیوندگاه ITO/ $p$ -PoSi و ITO/ $p$ -Si در ولتاژهای پایین
..... ۳۹	..... شکل ۳-۱: مهمترین روش‌های رشد لایه نازک
..... ۴۱	..... شکل ۳-۲: طرح شماتیک دستگاه اسپری پایرولیزیز
..... ۴۳	..... شکل ۳-۳: (الف) پوشش مناسب و (ب) نامناسب زیرلایه‌ها توسط مخروط اسپری
..... ۴۵	..... شکل ۳-۴: دستگاه لایه نشانی Spray Coating System-S.C.S 86
..... ۴۶	..... شکل ۳-۵: گرمکن دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز
..... ۴۷	..... شکل ۳-۶: دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک
..... ۵۰	..... شکل ۳-۷: کمپرسور و صافی دستگاه اسپری پایرولیزیز
..... ۵۱	..... شکل ۳-۸: دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی در خلا
..... ۵۲	..... شکل ۳-۹: مدار لایه نازک الکترود گذاری شده برای رسم مشخصه جریان - ولتاژ
..... ۵۳	..... شکل ۳-۱۰-۱: مدار الکتریکی برای بررسی اهمی بودن تماس آلومینیوم با سیلیکون نوع $p$
..... ۵۳	..... شکل ۳-۱۱-۳: مشخصه جریان - ولتاژ ویفر سیلیکون نوع $p$ با تماس اهمی آلومینیوم
..... ۵۴	..... شکل ۳-۱۲-۳: ویفر سیلیکون بریده شده به همراه اتصالات فلزی، پوشیده شده توسط چسب پلاستیکی
..... ۵۵	..... شکل ۳-۱۳-۳: توری پلاتین استفاده شده در سلول الکتروشیمیایی برای متخلخل کردن سیلیکون ..

..... ۵۶	شكل ۱۴-۳: سلول الکتروشیمیایی برای تهیه سیلیکون متخلخل
..... ۵۷	..... شکل ۱۵-۳: مدار الکتریکی برای تعیین مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p$ -porous silicon در شرایط بایاس خارجی
..... ۶۰	..... شکل ۱۴-۱: طرح پراش پرتو $\times$ لایه نازک $\text{SnO}_2$ خالص رشد یافته در دمای $400^{\circ}\text{C}$
..... ۶۱	..... شکل ۱۴-۲: طرح پراش پرتو $\times$ لایه نازک $\text{SnO}_2$ خالص رشد یافته در دمای $425^{\circ}\text{C}$
..... ۶۱	..... شکل ۱۴-۳: طرح پراش پرتو $\times$ لایه نازک $\text{SnO}_2$ خالص رشد یافته در دمای $450^{\circ}\text{C}$
..... ۶۳	..... شکل ۱۴-۴: میزان همواری سطح لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای $350^{\circ}\text{C}$ و $400^{\circ}\text{C}$
..... ۶۴	..... شکل ۱۴-۵: ضریب عبور بر حسب تابعی از طول موج در نمونه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای مختلف
..... ۶۵	..... شکل ۱۴-۶: نمودار پاشندگی لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت
..... ۶۸	..... شکل ۱۴-۷: ضریب جذب نوری لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای متفاوت
..... ۶۹	..... شکل ۱۴-۸: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای مختلف
..... ۶۹	..... شکل ۱۴-۹: نمودار تغییرات گاف نواری اپتیکی لایه‌های $\text{SnO}_2$ بر حسب تغییر دمای زیرلایه
..... ۷۰	..... شکل ۱۰-۴: مشخصه ( $I-V$ ) لایه‌های نازک $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت
..... ۷۲	..... شکل ۱۱-۴: نمودار $\Delta E_g$ را بر حسب $(\Delta R_s / R_s^2)^{2/3}$
..... ۷۳	..... شکل ۱۲-۴: ضریب بهینگی لایه‌های $\text{SnO}_2$ بدون آلایش بر حسب تابعی از دمای زیرلایه
..... ۷۴	..... شکل ۱۳-۴: نمودار عبور اپتیکی لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ با تراکم‌های مختلف بر حسب تابعی از طول موج
..... ۷۵	..... شکل ۱۴-۴: نمودار پاشندگی ضریب شکست لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ بر حسب تابعی از طول موج
..... ۷۷	..... شکل ۱۵-۴: تغییرات ضریب جذب لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ بر حسب تابعی از انرژی فوتون

شکل ۴-۱۶: تغییرات $\alpha h\nu^2$ بر حسب $h\nu$ و همچنین تغییرات گاف نواری در نمونه‌های	
۷۸ ..... با درصدهای ناخالصی متفاوت ..... $\text{SnO}_2:\text{Sb}$	
شکل ۴-۱۷: مشخصه (I-V) لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ با تراکمهای مختلف ناخالصی	۷۹
شکل ۴-۱۸: تصویر SEM از سطح بالای سیلیکون متخلخل نوع $p$ با مدت زمان آنودیزاسیون	
۸۱ ..... ۱۰ دقیقه	
شکل ۴-۱۹: تصویر SEM از سطح بالای سیلیکون متخلخل نوع $p$ با مدت زمان آنودیزاسیون	
۸۱ ..... ۱۵ دقیقه	
شکل ۴-۲۰: تصویر SEM از سطح بالای سیلیکون متخلخل نوع $p$ با مدت زمان آنودیزاسیون	
۸۲ ..... ۲۰ دقیقه	
شکل ۴-۲۱: تصاویر SEM از مقطع سیلیکون متخلخل نوع $p$ با مدت زمان آنودیزاسیون	
۸۲ ..... الف) ۱۰ دقیقه، ب) ۲۰ دقیقه	
شکل ۴-۲۲: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p\text{-Si}$	۸۴
شکل ۴-۲۳: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$ با ۱۰ دقیقه آنودیزاسیون	۸۵
شکل ۴-۲۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$ با ۲۰ دقیقه آنودیزاسیون	۸۵
شکل ۴-۲۵: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه‌های $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$ با زمانهای آنودیزاسیون متفاوت	۸۶
شکل ۴-۲۶: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p\text{-Si}$ در بایاس مستقیم	۸۶
شکل ۴-۲۷: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$ با ۱۰ دقیقه آنودیزاسیون در بایاس	
۸۷ ..... مستقیم	
شکل ۴-۲۸: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$ با ۲۰ دقیقه آنودیزاسیون در بایاس	
۷۸ ..... مستقیم	

## فهرست جدول‌ها

صفحه

جدول

جدول ۱-۱: دسته‌بندی مواد جامد بر اساس مقاومت ویژه و گاف نواری ..... ۳	۳
جدول ۱-۲: برخی از خواص چند ماده رسانای شفاف در دمای اتاق ..... ۳	۳
جدول ۱-۳: انواع آلاینده‌های استفاده شده در شبکه حسگرهای ساخته شده از جنس $\text{SnO}_2$ برای آشکارسازی گازهای مختلف ..... ۹	۹
جدول ۱-۴: تاثیر پارامترهای آنودیزاسیون بر شکل‌گیری سیلیکون متخلخل ..... ۱۵	۱۵
جدول ۲-۱: ضرایب $x$ در رابطه $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^x$ با توجه به نوع گاف نواری ماده ..... ۲۷	۲۷
جدول ۳-۱- خواص الکتریکی و اپتیکی لایه نازک ITO رشد یافته با سه روش رشد متفاوت ..... ۴۰	۴۰
جدول ۳-۲: خواص مواد به کار گرفته شده برای تهیه محلول اولیه ..... ۴۸	۴۸
جدول ۳-۳: تنظیمات اعمال شده برای دستگاه اسپری پایرولیزیز ..... ۵۰	۵۰
جدول ۴-۱: پهنه‌ای نصف ماکزیمم $[B]$ مربوط به صفحات (۲۰۰) و اندازه دانه‌ها ( $D$ ) در لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای متفاوت ..... ۶۲	۶۲
جدول ۴-۲: روابط پاشندگی (طبق مدل کوشی) لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای متفاوت ..... ۶۶	۶۶
جدول ۴-۳: ضخامت لایه‌های $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دمای زیر لایه‌ای متفاوت و مقایسه آن با مقادیر گزارش شده در مقاله مشابه ..... ۶۷	۶۷
جدول ۴-۴: خواص الکتریکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2$ رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت ..... ۷۱	۷۱
جدول ۴-۵: روابط پاشندگی (طبق مدل کوشی) لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ با تراکمهای ناخالصی مختلف ..... ۷۶	۷۶
جدول ۴-۶: ضخامت لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ با تراکمهای مختلف که در شرایط یکسان رشد یافته‌اند . ..... ۷۶	۷۶

جدول ۴-۷: خواص الکتریکی (شامل مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه) و نیز ضریب بهینگی

۷۹ ..... لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$  با تراکم‌های مختلف ناخالصی Sb

۸۳ ..... جدول ۴-۸: مشخصات الکتریکی لایه‌های  $p$  و  $n$  در پیوندگاه تهیه شده

۸۸ ..... جدول ۴-۹: مشخصات الکتریکی قطعات  $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$  با زمان آنودیزاسیون مختلف

# فصل اول

## مقدمه‌ای بر رساناهای شفاف و سیلیکون متخلخل

- رساناهای شفاف
- رساناهای شفاف و دوگانگی خواص آنها
- خواص لایه‌های نازک رسانای شفاف
- برخی از کاربردهای رساناهای شفاف
- سیلیکون متخلخل
- تاریخچه سیلیکون متخلخل
- روش‌های تهیه سیلیکون متخلخل
- تاثیر پارامترهای آنودیزاپیون بر شکل‌گیری سیلیکون متخلخل
- برخی ویژگیهای الکتریکی سیلیکون متخلخل
- برخی از کاربردهای سیلیکون متخلخل

## ۱-۱-۱- رساناهای شفاف

### ۱-۱-۱- مقدمه

رساناهای شفاف ترکیبات ویژه‌ای هستند که از نظر فیزیکی دارای خواص منحصر‌بفردی می‌باشند. از آن جمله می‌توان به رسانندگی الکتریکی بالا (در حدود  $10^2 \text{ Scm}^{-1}$ ، شفافیت اپتیکی زیاد در ناحیه طیف مرئی (در حدود ۷۵ تا ۹۰ درصد) و بازتاب زیاد در ناحیه فرو سرخ (در حدود ۸۰ الی ۹۰ درصد) اشاره کرد [۱]. از این رو این مواد مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته و تلاش‌های زیادی برای افزایش همزمان رسانندگی الکتریکی و شفافیت اپتیکی‌شان صورت گرفته است. امروزه لایه‌های نازک رسانای شفاف کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف از جمله میکرو الکترونیک، اپتو الکترونیک و هوا فضا پیدا کرده‌اند و از آنها در ساخت بسیاری از قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نظیر نمایشگرها، صفحات نمایشگر، حسگرهای گازی و شیمیایی و سلولهای خورشیدی استفاده می‌شود [۲]. در این فصل به اختصار منشا خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف را بیان کرده و به برخی از کاربردهای آنها اشاره خواهیم کرد.

## ۱-۱-۲- رساناهای شفاف و دوگانگی خواص آنها

مواد جامد از نظر هدایت الکتریکی به سه دسته رسانا، نیم‌رسانا و عایق تقسیم می‌شوند که در جدول (۱-۱) خصوصیات الکتریکی این مواد بیان شده است. فلزات که مهمترین مواد رسانا هستند از

جدول ۱-۱: دسته‌بندی مواد جامد بر اساس مقاومت ویژه و گاف نواری [۳].

مواد	رسانا	نیم‌رسانا	عایق
مقاومت ویژه ( $\Omega \text{ cm}$ )	$10^{-6}-10^{-4}$	$10^{-4}-10^{-8}$	$10^{-8}-10^{-18}$
گاف نواری (eV)	-	~1	~9

نظر نوری بازتاب کننده‌های خوبی در ناحیه طیف مرئی و فروسرخ هستند، در حالیکه مواد شفاف نوری مثل شیشه، الماس معمولاً دیالکتریک هستند [۴]. به بیان دیگر خواص نوری و الکتریکی این دو گروه از مواد، متضاد هم است.

اما در طبیعت گروهی از اکسیدها وجود دارند که لایه‌های نازک ساخته شده از آنها دارای خاصیت دوگانه‌اند. به این معنی که هم دارای شفافیت اپتیکی دیالکتریکها هستند و هم از رسانندگی الکتریکی فلزات برخوردارند. این مواد به رساناهای شفاف اکسیدی<sup>۱</sup> موسومند. مشخصات ساختاری و الکتریکی چند نمونه از این مواد در جدول (۲-۱) آمده است. از مقایسه داده‌های جدول (۱-۱) و (۲-۱) می‌توان نتیجه گرفت که این مواد از نظر مقاومت الکتریکی ( $\rho$ ) جزء رساناهای محسوب می‌شوند؛ در حالیکه گاف نواری ( $E_g$ ) آنها در محدوده مواد نیم‌رسانا قرار دارد.

جدول ۲-۱: برخی از خواص چند ماده رسانای شفاف در دمای اتاق [۶-۴].

ماده	نوع ساختار	مقاومت ویژه ( $\Omega \text{ cm}$ )	گاف نواری (eV)
$\text{SnO}_2$	rutile tetragonal	$10^{-4}-10^{-2}$	$3/5-4/6$
$\text{In}_2\text{O}_3$	rutile	$10^{-4}-10^{-2}$	$3/7-4/4$
$\text{ZnO}$	hexagonal wurtzite <sup>۲</sup>	$\sim 10^{-4}$	$\sim 3/3$
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	$\text{Sr}_2\text{PbO}_4$	$10^{-2}-10^{-1}$	$2/3-2/7$

<sup>1</sup> Transparent Conducting Oxide (TCO)

<sup>2</sup> or cubic zincblende or cubic rocksalt

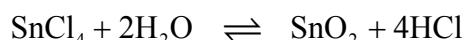
## ۱-۱-۲- خواص لایه‌های نازک رسانای شفاف اکسیدی

### ۱-۱-۲- خواص الکتریکی

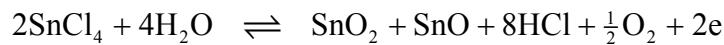
منشا رسانندگی بالای رساناهای شفاف اکسیدی، تراکم بالای حاملهای آزاد در این مواد است.

این تراکم بالا به دو دلیل ایجاد می‌گردد [۷]: الف) تهی‌جاه‌های اکسیژن<sup>۱</sup> در شبکه بلوری و ب) وجود عناصر آلاینده.

الف) تهی‌جاه‌های اکسیژن در شبکه: انتظار می‌رود در شرایط تناسب عنصری<sup>۲</sup>، لایه‌های اکسیدی این مواد از نظر الکتریکی عایق باشند. لکن اندازه‌گیریهای تجربی حاکی از وجود نقص در تناسب عنصری ماده است که غالباً با حذف اتمهای اکسیژن همراه است. عدم حضور هر اتم اکسیژن در شبکه بلوری ماده می‌تواند باعث اضافه شدن یک یا دو الکترون به شبکه گردد. به عنوان مثال برای لایه‌های نازک SnO<sub>2</sub> ای که با روش شیمیایی اسپری پایرولیزیز<sup>۳</sup> رشد یافته‌اند، واکنش شیمیایی می‌تواند به صورت:



باشد که در این حالت لایه ایجاد شده عایق خواهد بود. اما از آنجا که لایه‌های SnO<sub>2</sub> تهیه شده دارای رسانندگی الکتریکی هستند، واکنش شیمیایی می‌تواند به یکی از دو صورت زیر انجام شده باشد [۲]:



بنابراین در این لایه‌ها نسبت تناسب عنصری  $\frac{\text{O}}{\text{Sn}}$  بوده و کمبود کسیژن باعث اضافه شدن الکترون به ساختار ماده می‌شود.

<sup>1</sup> Oxygen vacancy

<sup>2</sup> Stoichiometry

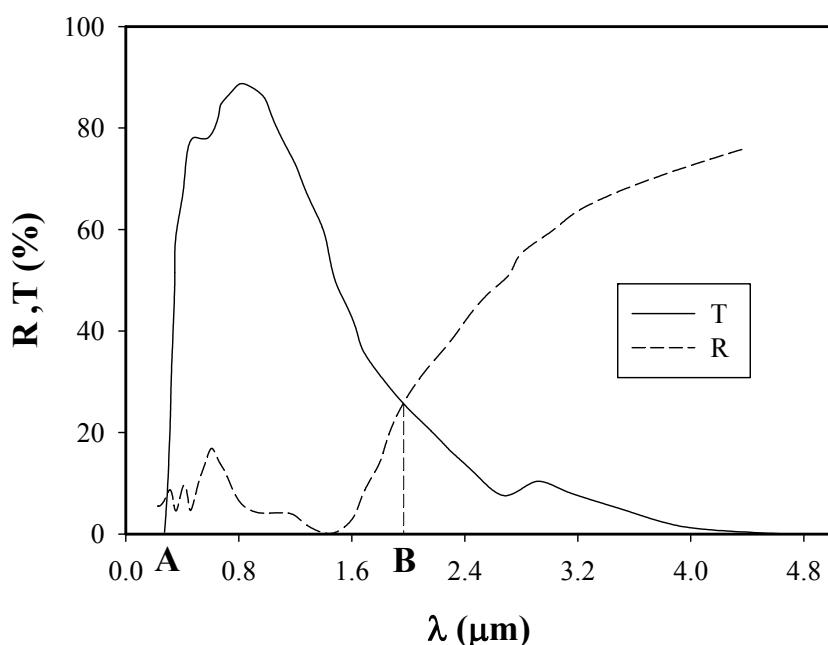
<sup>3</sup> Spray pyrolysis

ب) وجود عناصر آلاینده<sup>۱</sup>: معمولاً در دمای اتاق هر اتم آلاینده می‌تواند سبب حضور یک حامل از نوع الکترون یا حفره در شبکه بلوری ماده شود. از آنجا که کنترل تراکم تهی‌جاه‌های اکسیژن در شبکه امکان‌پذیر نمی‌باشد، برای کنترل رسانندگی، از آلایش آنها استفاده می‌شود [۸].

## ۲-۱-۱-۱- خواص اپتیکی

منشا خواص اپتیکی رساناهای شفاف گاف نواری نسبتاً پهن این مواد می‌باشد [۹]. دو طول موج، نقش تعیین کننده‌ای در خواص اپتیکی رساناهای شفاف دارند که این دو طول موج عبارتند از:

الف) طول موج لبه جذب<sup>۲</sup> و ب) طول موج پلاسمما<sup>۳</sup> ( $\lambda_p$ ).



شکل ۱-۱: تغییرات عبور (T) و بازتاب (R) لایه نازک  $\text{In}_2\text{O}_3$  بر حسب تابعی از طول موج [۴]. نقاط A و B بر روی محور افقی به ترتیب متناظر با طول موجهای وابسته به لبه جذب و طول موج پلاسمما در این ماده هستند.

<sup>1</sup> Dopant

<sup>2</sup> Absorption Edge

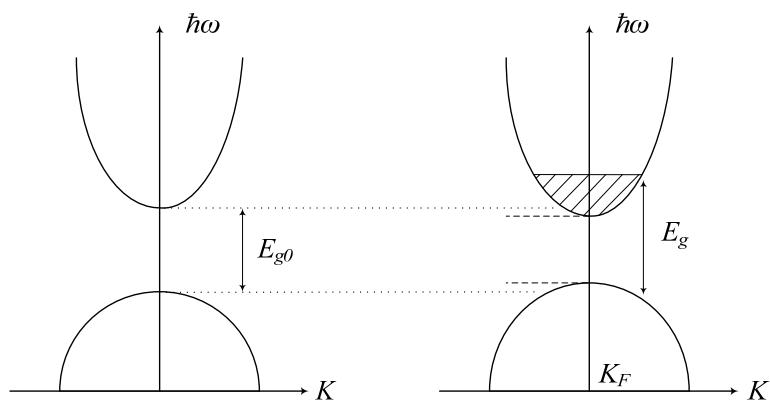
<sup>3</sup> Plasma Wavelength

**الف) طول موج لبه جذب:** لبه جذب یک ماده متناظر با طول موجی است که به ازای آن انرژی پرتو فروودی با گاف نواری ماده برابر باشد. در این شرایط به دلیل پدیده گذار بین نواری<sup>۱</sup>، پرتوفروودی توسط ماده جذب می‌شود [۴]. این طول موج در شکل (۱-۱) متناظر با موقعیت نقطه A روی محور افقی است.

تراکم حاملهای آزاد ( $n$ ) یکی از پارامترهای مهم است که علاوه بر رسانندگی، می‌تواند بزرگی گاف نواری مواد نیمرسانا را تغییر دهد. مطابق شکل (۲-۱) با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا، لبه نوار رسانش توسط این الکترونها اشغال می‌شود. لذا الکترونها بی‌یکی که از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند، نیازمند انرژی بیشتری هستند که این به معنی افزایش گاف نواری ماده است. این تغییر در بزرگی گاف نواری، به جابجایی بروشتین-ماس<sup>۲</sup> معروف است که توسط رابطه:

$$E_g - E_{g0} = \frac{\hbar}{2m_{vc}} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1-1)$$

با تراکم الکترونی ماده در ارتباط است [۱۱ و ۱۲]. در این رابطه  $E_{g0}$  گاف نواری ماده در غیاب الکترونها آزاد،  $E_g$  گاف نواری بعد از اضافه شدن الکترونها آزاد و  $m_{vc}$  از رابطه



شکل ۱-۲: طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری یک ماده نیمرسانا بر اثر افزایش تراکم حاملهای آزاد [۱۰].

<sup>1</sup> Interband Absorption

<sup>2</sup> Burstein-Moss shift

بدست می‌آید که در آن  $m_e$  و  $m_c$  به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می‌باشد. از آنجا که بزرگی گاف نواری به تراکم حاملهای آزاد در ماده بستگی دارد، می‌توان لبه جذب را با تغییر تراکم حاملها (مثلاً با اعمال ناخالصی) جابجا نمود. طبق رابطه (۱-۱) با افزایش تراکم حاملها، لبه جذب به سمت طول موجهای کوتاهتر جابجا می‌شود که به شیفت آبی<sup>۱</sup> معروف است.

**ب) طول موج پلاسمما:** طول موج پلاسمما ( نقطه **B** در شکل ۱-۱ ) به طول موجی اطلاق می‌شود که در آن لایه نازک از نظر اپتیکی تغییر ماهیت می‌دهد؛ به این معنی که رفتار دیالکتریک گونه (شفافیت اپتیکی) ماده در پایین این طول موج، به رفتار فلزگونه (بازتاب پرتو تابشی) در بالای این طول موج تبدیل می‌شود. طول موج پلاسمما طبق معادله [۱۳]:

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_L m_e - \gamma^2}{n e^2}} \quad (2-1)$$

با تراکم حاملها  $n$  رابطه دارد. در رابطه فوق  $c$  سرعت نور در خلا،  $\epsilon_0$  گذردهی خلا،  $\epsilon_L$  ثابت دیالکتریک ماده در غیاب حاملها،  $m_e$  جرم الکترون،  $e$  بار الکترون و  $\gamma = \frac{em_e}{\mu}$  است که در آن  $\mu$  تحرک حاملها می‌باشد. طبق رابطه (۲-۱) با افزایش تراکم حاملها، طول موج پلاسمما به طول موجهای کوتاهتر شیفت پیدا می‌کند. چنانچه در شکل (۱-۱) دیده می‌شود در طول موجهای بین لبه جذب و طول موج پلاسمما، مواد رسانای شفاف پرتو فرودی را تا حد زیادی از خود عبور می‌دهند.

### ۱-۱-۳- برخی از کاربردهای رساناهای شفاف اکسیدی

چنانچه ذکر شد رساناهای شفاف به دلیل خواص فیزیکی ویژه‌شان کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. در ادامه برخی از مهمترین کاربردهای این مواد را بیان خواهیم کرد.

<sup>۱</sup> Blue shift

### ۱-۱-۳- آینه‌های گرمایی شفاف<sup>۱</sup>

آینه‌های گرمایی، سطوح طول موج گزینی<sup>۲</sup> هستند که بخشی از گستره طیف را که سهم عمده‌ای در ایجاد گرما دارند، تا حد زیادی بازتاب می‌کنند. یکی از روش‌های ساده ساخت این آینه‌ها، پوشاندن سطوح توسط لایه‌های نازک  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  یا ترکیبات آنها می‌باشد که به منظور افزایش بازتاب گرما، مقاومت ورقه‌ای این لایه‌ها باید از  $\Omega/\square < 20$  کمتر باشد [۱۴ و ۱۵].

### ۱-۳-۲- سلولهای خورشیدی پیوند ناهمگون<sup>۳</sup>

سلولهای خورشیدی با پیوندگاه ناهمگون ساخته شده از رساناهای شفاف در مقایسه با سلولهای خورشیدی با پیوندگاه  $p-n$  همگون دارای مزایای متعددی می‌باشند؛ از آن جمله [۴]:

- ۱- به دلیل دمای نسبتاً کم مورد نیاز برای رشد لایه، ساخت پیوندگاه ساده‌تر است.
- ۲- در سلولهای خورشیدی، به دلیل شفافیت لایه رویی پرتوهای خورشیدی می‌توانند با کمترین اتلاف به ناحیه فعال سلول منتقل شوند. این امر می‌تواند سبب افزایش بازده سلول شود.
- ۳- این لایه‌ها علاوه بر داشتن خاصیت مقاومت الکتریکی کم، می‌توانند در نقش یک پوشش ضد بازتاب در سلولهای خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند.

### ۱-۳-۳- حسگرهای گازی

مواد نیم‌رسانایی که مقاومت الکتریکی سطحی آنها در اثر واکنش با یک گاز فعال تغییر می‌کند، سالیان متمادی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این مواد، فرآیند برگشت پذیر جذب شیمیایی گاز فعال در سطح ماده با فرآیند تغییر مقاومت الکتریکی ماده مستقیماً در ارتباط است [۱۶]. بسیاری از

<sup>1</sup> Transparent heat-reflector

<sup>2</sup> Wavelength-selective surface

<sup>3</sup> Heterojunction solar cells

حسگرهای گازی که تا به حال مورد استفاده قرار گرفته‌اند بر پایه اکسید قلع ساخته شده‌اند که در جدول (۱-۳) نوع آلایش بکار رفته برای اکسید قلع، به منظور آشکارسازی یک گاز بخصوص بیان شده است.

جدول ۱-۳: انواع آلاینده‌های استفاده شده در شبکه حسگرهای ساخته شده از جنس  $\text{SnO}_2$  برای آشکارسازی گازهای مختلف.

جنس حسگر	مورد استفاده برای گاز	آلاینده	مرجع
$\text{SnO}_2$	مونوکسید کربن	-	[۱۷]
$\text{SnO}_2$	مونوکسید کربن	$\text{ThO}_2$	[۱۸]
$\text{SnO}_2$	هیدروژن	$\text{Pd} - \text{Rh} - \text{MgO}$	[۱۹]
$\text{SnO}_2$	پروپان	$\text{Nb} - \text{V} - \text{Ti} - \text{Mo}$	[۲۰]

#### ۴-۳-۱-۱- لیزرهای توان بالا

در ساختمان لیزرهای توان بالا که در عملیات گداخت هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، به منظور حفاظت سیستم لیزری از پرتوهای بازتاب شده از هدف، باید از بلورهای استوانه‌ای شکلی استفاده شود که در سطح خارجی آن حلقه‌های فلزی موازی قرار گرفته است. به منظور ایجاد یک میدان الکتریکی یکنواخت در نزدیکی روزنه، نسبت ارتفاع بلور استوانه‌ای به قطر آن باید بزرگتر یا مساوی ۱/۱ باشد [۲۱]. رشد چنین بلورهایی که برای روزنه‌های ۵ سانتی‌متری مناسب باشد، مشکل و بسیار پر هزینه است. اما استفاده از رساناهای شفاف در سطح خارجی این بلورها، محدودیت ابعادی بلور استوانه‌ای (نسبت ارتفاع به قطر) را حذف می‌کند. به طوریکه این بلورها را می‌توان حتی به صورت صفحه‌ای شکل درست کرد [۲۱].

### ۱-۳-۴- فضانوردي

نوسانات شدت ميدان مغناطيسى در مغناطوكره اتمسفر زمين، همچنین تابش پرتو فرا بنفس از ذرات باردار ممکن است باعث شود اجزا مختلف يك سفينه فضائي تا اختلاف پتانسيل  $V^+$  ۱۰ بايس شود [۲۲]. اين پدیده باعث ايجاد اختلال در ميدان الکترومغناطيسى محیط اطراف سفینه شده و ممکن است اپراتور را دچار اشتباها جبران ناپذير کند. استفاده از يك پوشش نازک رساناي شفاف در سطح خارجي سفینه، می‌تواند با ايجاد يك سطح هم پتانسيل از بروز چنین پدیده‌هایی جلوگيري کند.

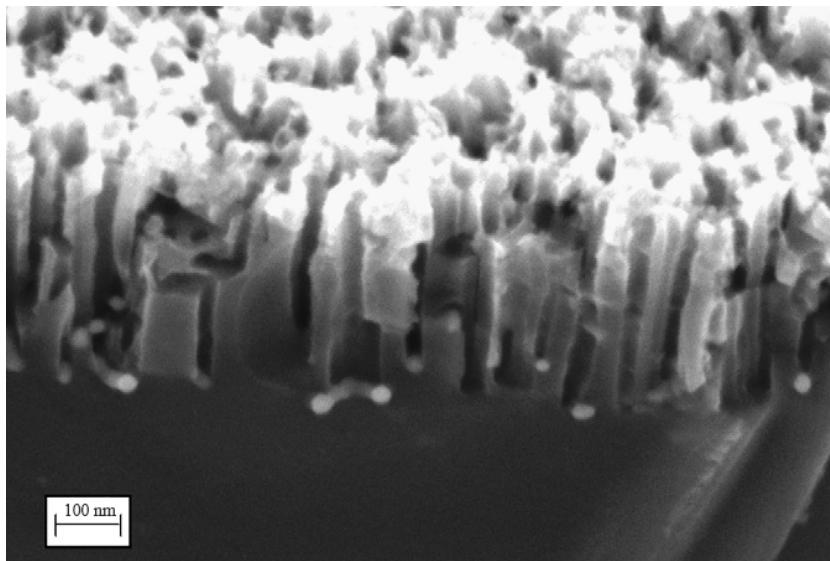
### ۱-۲- سيليكون متخلخل

#### ۱-۱- تاریخچه سيليكون متخلخل

سيليكون متخلخل<sup>۱</sup> (شکل ۱-۳) اولين بار در سال ۱۹۵۶ توسط اوهرلر و در حين از بين بردن لایه‌های صدمه دیده سطوح ویفرهای سيليكون به روش خوردگی شیمیایی، به طور تصادفی کشف شد [۲۳]. از آن زمان تلاش برای شناخت جنبه‌های مختلف اين ماده آغاز گردید. بعدها تورنر موفق به ساخت اولين لایه سيليكون متخلخل شد [۲۴]. پیکرینگ در سال ۱۹۸۴ برای نخستین بار موفق به مشاهده فوتولومینسانس اين ماده در دماي K ۴/۲ شد [۲۵]. ولی از آنجا که اين دما بسیار پایین بود، چندان مورد توجه قرار نگرفت.

مطالعات گسترده روی سيليكون متخلخل از سال ۱۹۹۰ و از زمانی آغاز شد که کنهام توانست در دماي اتاق و تحت روشنایي UV گسیل قابل توجهی از نور مرئی را توسط اين ماده مشاهده کند. اين مسئله منجر به وقوع انقلابی در عرصه تکنولوژی سيليكون متخلخل گردید [۲۶]. چند سال بعد

<sup>۱</sup> Porous silicon (ps)



شکل ۱-۳: تصویر SEM از سطع مقطع سیلیکون متخلخل نوع *p* [۲۷].

کنهام موفق شد ارتباط بین شدت فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل و ابعاد ستونهای سیلیکونی را پیدا کند. وی گزارش کرد که با باریکتر شدن قطر ستونهای سیلیکونی بر جای مانده، بیشینه شدت فوتولومینسانس به سمت انرژیهای بالاتر جابجا می‌شود [۲۸].

با وجود پیشرفت‌های بسیاری که در زمینه ساخت و کاربردهای سیلیکون متخلخل صورت گرفته است، هنوز جنبه‌های ناشناخته‌ای از این ماده وجود دارد که به ساختار نامنظم آن مربوط می‌شود. از جمله مهمترین آنها مستقیم یا غیر مستقیم بودن گاف نواری سیلیکون متخلخل است. بر خلاف انتظار گزارشهایی مبتنی بر مستقیم بودن گاف نواری سیلیکون متخلخل وجود دارد [۲۸]، ولی برخی از محققین هم، سیلیکون متخلخل را ماده‌ای با گاف نواری غیر مستقیم می‌دانند [۲۹].

## ۱-۲-۲- روشهای متداول تهییه سیلیکون متخلخل

چنانچه سطح سیلیکون با موادی مانند HF، KOH و NaOH در تماس باشد، در سطح آن خوردگی ایجاد می‌شود و به ساختاری اسفنجی شکل شامل ستونهای سیلیکونی و حفره‌های خورده شده تبدیل می‌شود. تهییه سیلیکون متخلخل معمولاً با روشهای زیر انجام می‌گیرد [۲۸]:

الف) خوردگی شیمیایی<sup>۱</sup>

ب) خوردگی الکتروشیمیایی<sup>۲</sup>.

### ۱-۲-۲-۱- خوردگی شیمیایی:

محلول تشکیل یافته از اسید هیدروفلوئوریک (HF)، اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) و آب با ایجاد خوردگیهای نامنظم در سطح سیلیکون، می‌تواند باعث تشکیل سیلیکون متخلخل شود [۳۰]. این روش به دو دلیل مورد توجه قرار گرفته است. اولاً به دلیل سادگی و فراوان بودن مواد خورنده آن (اسید نیتریک رقیق و اسید فلوئوریک). ثانیاً به کمک این روش می‌توان لایه‌های سیلیکون متخلخل با ضخامت بسیار کم (در حدود  $25\text{ \AA}$  تهیه کرد [۳۱ و ۳۰]). اما باید توجه داشت که در این روش بدليل اینکه گاز هیدروژن ساطع شده، در سطح ویفر باقی می‌ماند تخلخل<sup>۳</sup> و همچنین عمق خلل و فرجهای<sup>۴</sup> ایجاد شده غیر یکنواخت هستند [۳۲].

### ۱-۲-۲-۲- خوردگی الکتروشیمیایی

متداولترین روش برای تهیه سیلیکون متخلخل، روش خوردگی الکتروشیمیایی است. در این روش واکنشهای شیمیایی لازم برای تشکیل سیلیکون متخلخل در داخل یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود. ماده اصلی در تهیه محلول الکترولیت، معمولاً HF می‌باشد؛ هر چند در بعضی مقاله‌ها استفاده از فلوئورید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) به جای HF نیز گزارش شده است [۳۳ - ۳۵]. جنس الکترود(ها) از فلز پلاتین (Pt) و یا هر ماده رسانایی است که الکترولیت - که معمولاً از جنس HF

<sup>1</sup> Stain etching

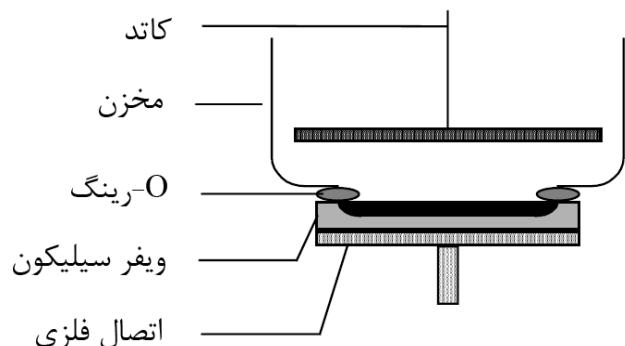
<sup>2</sup> Electrochemical Anodisation

<sup>3</sup> Porosity

<sup>4</sup> Pore

است - بر آن بی اثر باشد. در این روش به منظور جلوگیری از ایجاد جریانهای تشکیل یافته در اثر نور<sup>۱</sup> و شرکت این جریانها در تشکیل خلل و فرج، سلول را در محیط تاریک قرار می دهند. در این روش سلول الکتروشیمیایی را می توان به یکی از این دو شکل تهیه کرد:

**الف) سلول تک مخزنی:** شکل (۱-۴) نمونه ای از سلول تک مخزنی را نشان می دهد. چنانچه مشاهده می شود، در این روش از خود ویفر سیلیکون به عنوان الکترود مثبت (آند) استفاده می کنند. برای اینکه خلل و فرجهای ایجاد شده در سطح سیلیکون تا حد امکان یکنواخت و همگن باشند، بایستی در پشت ویفر سیلیکون یک اتصال اهمی برقرار کرد. این اتصال اهمی از ایجاد پتانسیل عرضی<sup>۲</sup> در سطح مقطع (عرض) ویفر که باعث تغییر در چگالی جریان محلی می شود، جلوگیری می کند. ثابت ماندن چگالی جریان در زیرلایه، باعث ثابت و یکنواخت ماندن تخلخل<sup>۳</sup> می شود [۳۶].



شکل ۱-۴: سلول الکتروشیمیایی تک مخزنی برای تهیه سیلیکون متخلخل.

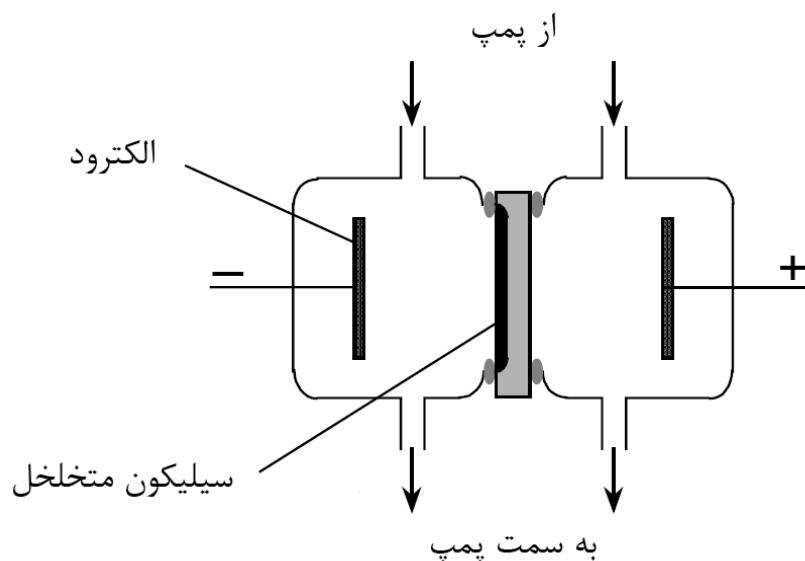
**ب) سلول دو مخزنی:** شکل (۱-۵) طرح ساده ای از سلول الکتروشیمیایی دو مخزنی برای تهیه سیلیکون متخلخل را نشان می دهد. اساس کار این روش مشابه روش تک مخزنی است. اما بر

<sup>1</sup> Photogenerated currents

<sup>2</sup> Lateral potential

<sup>3</sup> Porosity

خلاف حالت تک مخزنی، الکترود مثبت (آند) نیز از جنس فلز پلاتین است و محفظه توسط ویفر سیلیکون به دو ناحیه مجزا تقسیم می‌شود. با توجه به اینکه سیلیکون متخلخل در اثر واکنش آندی<sup>۱</sup> تشکیل می‌شود، لذا در شکل (۱-۵) واکنش الکتروشیمیایی مورد نیاز برای تشکیل سیلیکون متخلخل فقط در سلول سمت چپ انجام گرفته و در نتیجه فقط سمت چپ ویفر سیلیکون، متخلخل می‌شود. مزیت این روش نسبت به روش تک مخزنی این است که از ایجاد تماس اهمی برای پشت ویفر سیلیکون بی‌نیاز است. چرا که این تماس توسط الکتروولیت ایجاد می‌گردد. در طی واکنش بخشی از حبابهای ایجاد شده، به سطح ویفر می‌چسبند که می‌توانند باعث ایجاد تغییر در پتانسیل محلی گردند. این مساله در مورد سلول دو مخزنی اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. چون ویفر از دو طرف با الکتروولیت در تماس است. برای حل این مشکل، مطابق شکل (۱-۵) توسط پمپ، الکتروولیت را به چرخه در می‌آورند.



شکل ۱-۵: سلول الکتروشیمیایی دو مخزنی برای تهیه سیلیکون متخلخل.

<sup>۱</sup> Anodic reaction

### ۳-۲-۱- تاثیر پارامترهای آنودیزاسیون بر شکل‌گیری سیلیکون متخلخل

قبل از بررسی تاثیر پارامترهای آنودیزاسیون بر شکل‌گیری سیلیکون متخلخل، به معرفی کمیت تخلخل می‌پردازیم. تخلخل به صورت جزئی از فضای خالی در سیلیکون متخلخل تعریف می‌شود که می‌توان آن را با اندازه‌گیری وزن سیلیکون، توسط رابطه:

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (3-1)$$

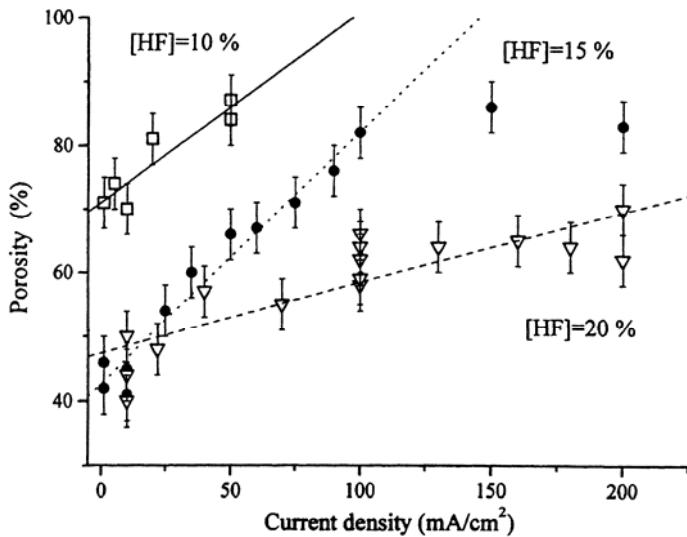
محاسبه کرد. در این رابطه  $m_1$  و  $m_2$  به ترتیب جرم سیلیکون قبل و بعد از آنودیزاسیون و  $m_3$  جرم آن پس از برداشتن لایه متخلخل از سطح سیلیکون توسط محلول سه درصد KOH می‌باشد.

تمام ویژگیهای سیلیکون متخلخل از قبیل تخلخل، عمق و قطر حفره‌ها و ریزساختار<sup>۱</sup> آن بستگی به شرایط آنودیزاسیون دارد. این شرایط شامل چگالی جریان، غلظت HF، نوع ویفر و مقاومت ویژه آن، زمان آنودیزاسیون، روشنایی محیط (در ویفر نوع  $n$ ، دما، رطوبت محیط و شرایط خشک کردن ویفر می‌شود [۳۷]. تاثیر برخی از این پارامترها در جدول (۴-۱) آمده است.

جدول ۴-۱: تاثیر پارامترهای آنودیزاسیون بر شکل‌گیری سیلیکون متخلخل [۳۷].

جریان بحرانی	سرعت خوردگی	تخلخل	با افزایش ...
افزایش	کاهش	کاهش	غلظت HF
-	افزایش	افزایش	چگالی جریان
-	تقریباً ثابت	افزایش	زمان آنودیزاسیون
افزایش	-	-	دما
افزایش	افزایش	کاهش	آلایش ویفر (نوع $p$ )
-	افزایش	افزایش	آلایش ویفر (نوع $n$ )

<sup>۱</sup> Microstructuer



شکل ۱-۶: تخلخل بر حسب تابعی از چگالی جریان برای غلظتهای مختلف HF در سیلیکون نوع  $p$  با آلایش کم [۳۸].

چنانچه در شکل (۱-۶) دیده می‌شود در سیلیکون نوع  $p$  در یک غلظت ثابت از HF، با افزایش چگالی جریان درصد تخلخل افزایش می‌یابد. همچنین در یک جریان ثابت، با افزایش غلظلت HF تخلخل کاهش می‌یابد.

#### ۴-۲-۱- برخی ویژگیهای الکتریکی سیلیکون متخلخل

ویژگیهای الکتریکی سیلیکون متخلخل از قبیل رسانندگی و گاف نواری به شدت تحت تاثیر ساختار نامنظم و درصد تخلخل آن می‌باشد. همین مساله باعث شده است که نتوان یک مقدار مشخص به گاف نواری آن نسبت داد [۲۸]. یکی از روشهای اندازه‌گیری گاف نواری این ماده، اندازه‌گیری طیف فوتولومینسانس (PL) آن می‌باشد. برای بزرگی گاف نواری سیلیکون متخلخل مقادیر مختلفی در گستره  $2/2 - 1/3 \text{ eV}$  گزارش شده است [۲۸].

مقاومت ویژه سیلیکون متخلخل نسبت به سیلیکون غیر متخلخل بزرگتر می‌باشد. این امر حاکی از کاهش یافتن حاملهای آزاد در این ماده است. پهن شدن گاف نواری به دلیل اثر حبس

کوانتمی<sup>۱</sup> موجب می‌شود که تراکم حاملها در یک دمای معین کاهش یابد. از طرفی به دلیل ساختار نامنظم سیلیکون متخلخل، احتمال به دام افتادن حاملها نیز وجود دارد. مجموع این عوامل باعث کم شدن تعداد حاملهای آزاد در ناحیه پوسته متخلخل می‌شود [۲۸].

تحرک الکترونی در سیلیکون متخلخل از مرتبه  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  تا  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  است که در مقایسه با مقدار آن در سیلیکون غیر متخلخل (که در سیلیکون نوع  $p$  و  $n$  به ترتیب  $1500$  و  $500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) تقریباً  $10^8$  تا  $10^7$  برابر کوچکتر است [۳۹].

## ۲-۵-برخی از کاربردهای سیلیکون متخلخل

امروزه قابلیتهای استفاده از سیلیکون متخلخل در عرصه‌های گوناگون آشکار شده است. از جمله کاربردهای این ماده در صنایع اپتوالکترونیک می‌توان به استفاده آن در دیودهای نور گسیل (LED<sup>۲</sup>) [۴۰]، آشکارسازهای مادون قرمز [۴۱-۴۳] و موجبرها [۲۸] اشاره کرد که بهره‌گیری از سیلیکون متخلخل به ترتیب سبب کنترل طول موج نور خروجی با تغییر درصد تخلخل، افزایش کارایی کوانتمی، اتلاف توان کمتر و کنترل ضریب شکست با تغییر درصد تخلخل می‌شود. همچنین چسبندگی سطحی و نسبت بالای سطح به حجم سیلیکون متخلخل، موجب کاربرد وسیع آن در ساخت حسگرهای گازی شده است [۴۴]. حسگرهایی که با سیلیکون متخلخل ساخته می‌شوند، در مقایسه با سایر حسگرها از زمان پاسخ کوتاهتری برخودار بوده و در گستره دمایی وسیع‌تری قابل استفاده می‌باشند [۴۵ و ۲۷]. به علاوه از سیلیکون متخلخل در سلولهای خورشیدی به عنوان لایه ضد بازتاب مناسب استفاده می‌شود [۴۶].

---

<sup>1</sup> Quantum Confinement

<sup>2</sup> Light Emission Diodes

# فصل دوم

## برخی از روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

### رسانای شفاف و پیوندگاه $p-n$

- روش‌های مشخصه‌یابی رساناهای شفاف و تئوریهای فیزیکی مرتبط با آن
- روش مشخصه‌یابی ویژگیهای ساختاری
- روش‌های مشخصه‌یابی خواص اپتیکی
- روش مشخصه‌یابی خواص الکتریکی
- پیوندگاه  $p-n$
- حالت تعادل گرمایی پیوندگاه  $p-n$
- ناحیه تهی
- مشخصه جریان - ولتاژ دیود

## ۲-۱-۲- روشهای مشخصه‌یابی رساناهای شفاف و نظریه‌های فیزیکی مرتبط با آن‌ها

### ۱-۱-۲- مقدمه

مهمترین مسئله بعد از رشد لایه‌های نازک رسانای شفاف، تعیین مشخصات آنها از جمله مشخصات ساختاری، اپتیکی و الکتریکی می‌باشد. روشی که برای تعیین و اندازه‌گیری این مشخصات بکار می‌رود بایستی دقیق و تا حد ممکن ساده و اقتصادی باشد. در این بخش به طور خلاصه برخی از روشهای مشخصه‌یابی رساناهای شفاف و تئوریهای حاکم بر آنها را بیان خواهیم کرد.

### ۲-۱-۲- روش مشخصه‌یابی ویژگیهای ساختاری

#### ۱-۲-۱- پراش پرتو X

پراش پرتو X یک تکنیک قوی برای شناختن فازهای بلوری مواد، تعیین نقصهای ساختاری، جهت‌یابی ترجیه‌ی بلورکها و اندازه آنها و همچنین بررسی حالات تنش (کششی<sup>۲</sup> یا تراکمی<sup>۳</sup>) در ساختار بلوری می‌باشد. برای شناسایی مواد مختلف و تعیین فازهای بلوری و جهتگیری صفحات برآگ،

<sup>1</sup> XRD (X-Ray Diffraction)

<sup>2</sup> Tensile stress

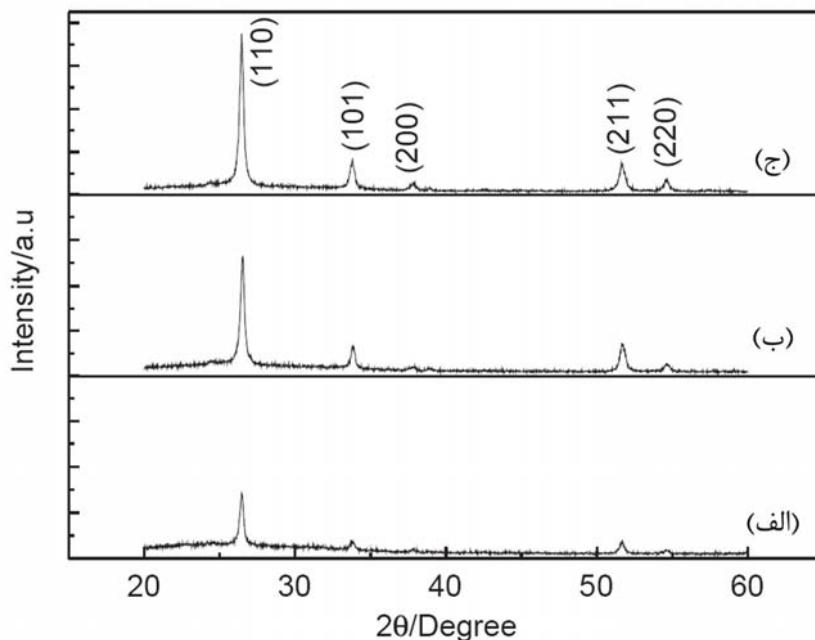
<sup>3</sup> Compressive stress

می‌توان از بانکهای اطلاعاتی موجود نظیر کارت‌های JCDPS<sup>1</sup> استفاده کرد. در کارت مربوط به هر ماده، اطلاعاتی از قبیل شرایط آزمایشگاهی لازم (از قبیل دما یا فشار) برای ایجاد یک قله پراش، ساختار بلوری ماده و شاخصهای میلر ( $hkl$ ) متناظر با یک زاویه پراش خاص موجود است.

برای محاسبه اندازه بلورکها ( $D$ ) در راستای عمود بر صفحه رشد با استفاده از طرح پراش پرتو  $x$  که شکل (۱-۲) نمونه‌ای از آن می‌باشد، می‌توان از فرمول شر<sup>۲</sup> به صورت:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1-2)$$

استفاده کرد که در آن  $\theta$  زاویه پراش برآگ،  $B$  پهنای خط پراش در نیمه شدت بیشینه و  $\lambda$  طول موج پرتو  $x$  است [۴۷].



شکل ۱-۲: طرح پراش پرتو  $x$  لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  لایه نشانی شده با روش کند و پاش مگنترون RF و با توانهای مختلف. (الف) ۱۰۰ وات، (ب) ۱۵۰ وات و (ج) ۲۰۰ وات [۴۸].

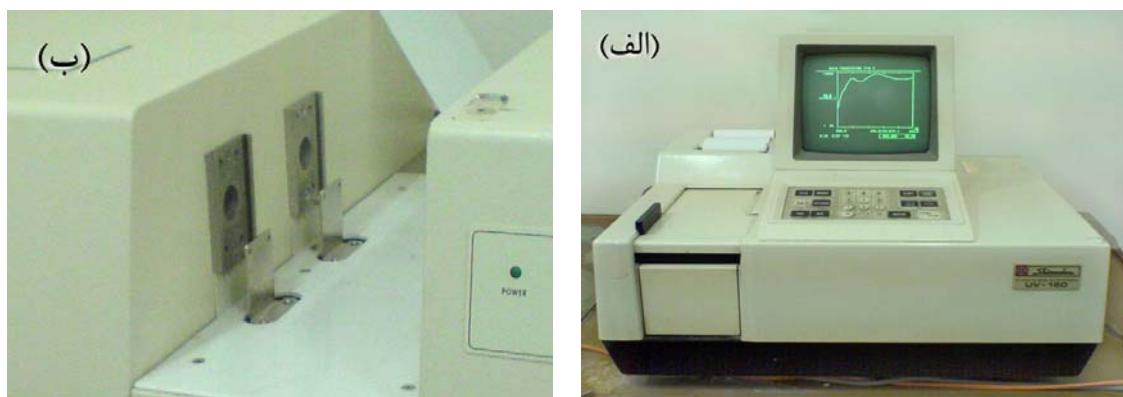
<sup>1</sup> Joint Committee for Powder Diffraction Standards

<sup>2</sup> Scherrer's formula

### ۳-۱-۲- روشهای مشخصه‌یابی خواص اپتیکی

#### ۱-۳-۱- طیف عبوری اپتیکی<sup>۱</sup>

شاید بتوان گفت که طیف عبوری اپتیکی ماده بر حسب تابعی از طول موج پرتو فرودی ( $\lambda$ )<sup>۲</sup> یکی از مهمترین و مفیدترین مشخصه‌های اپتیکی لایه‌های نازک رسانای شفاف باشد. به کمک این مشخصه‌یابی می‌توان اطلاعات مفیدی درباره سایر خصوصیات اپتیکی ماده از جمله ضریب شکست<sup>۳</sup> ( $n$ ), ضخامت لایه نازک ( $t$ ), ضریب جذب<sup>۳</sup> ( $\alpha$ ) و گاف نواری ( $E_g$ ) بدست آورد. طیف عبوری ماده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر دو باریکه‌ای بر حسب تابعی از طول موج در بازه‌ای مشخص تعیین می‌شود که نمونه‌ای از این دستگاه را در شکل (۲-۲-الف) نشان داده شده است. مطابق شکل (۲-۲-ب) این دستگاه دارای دو قسمت برای قرار دادن نمونه است که از یکی برای قرار دادن نمونه مرجع و از دیگری برای قرار دادن شاهد استفاده می‌شود. دستگاه ضریب عبور اپتیکی جسمی را که در جایگاه مرجع قرار گرفته، نسبت به جسمی که در جایگاه شاهد قرار گرفته است، بر حسب تابعی از طول موج اندازه‌گیری می‌کند. در صورتی که نمونه دارای ظرف بوده (مثل محلول داخل لوله آزمایش)



شکل ۲-۲: (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-160) Shimadzu (ب) بخش‌های مربوط به نمونه مرجع و شاهد.

<sup>1</sup> Transmittance

<sup>2</sup> Refractive index

<sup>3</sup> Absorption coefficient

و یا روی یک زیرلایه باشد، در قسمت شاهد باید مشابه همان ظرف یا زیرلایه قرار گیرد تا خروجی دستگاه فقط مربوط به طیف عبوری ماده مورد نظر باشد.

### ۲-۳-۱-۲- ضریب شکست

چنانچه می‌دانیم سرعت عبور نور در اجسام به جنس جسم بستگی دارد. نسبت سرعت فاز نور در خلا ( $c$ ) به سرعت فاز نور در ماده ( $v_p$ ) را ضریب شکست آن جسم می‌گویند که توسط روابط:

$$n = \frac{c}{v_p} \quad (2-2)$$

$$n = \sqrt{K_e K_m} \quad (3-2)$$

محاسبه می‌شود. در رابطه (۳-۲)  $K_m = \frac{\mu}{\mu_0}$  ثابت دیالکتریک نسبی و  $K_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$  گذردهی نسبی ماده می‌باشد. در لایه‌های نازک شفاف، به کمک منحنی عبور اپتیکی بر حسب تابعی از طول موج ( $\lambda$ ،  $T(\lambda)$ ، می‌توان ضریب شکست ماده را بر حسب تابعی از طول موج،  $n(\lambda)$ ، محاسبه کرد. بدین منظور پس از رسم پوشاهای گذرنده از نقاط ماکزیمم و مینیمم منحنی عبور اپتیکی، می‌توان از رابطه:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}} \quad (4-2)$$

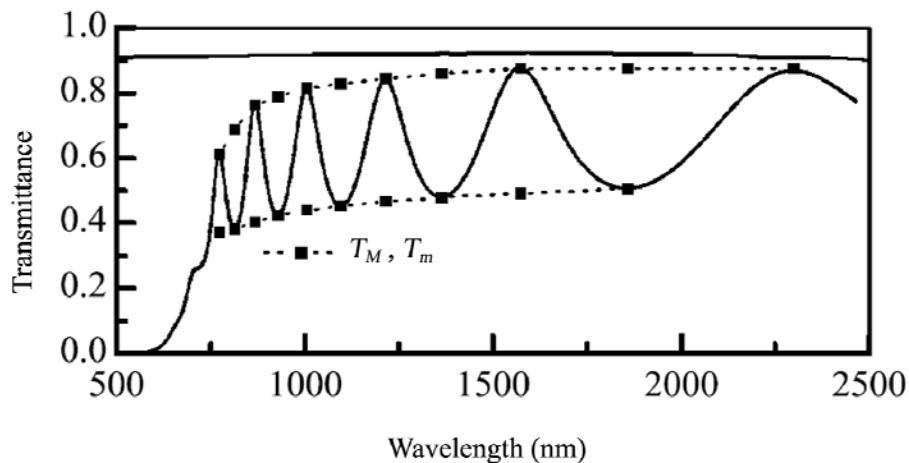
استفاده [۴۹]، کرد که در آن:

$$N = \frac{1+n_s^2}{2} + 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \quad (5-2)$$

و  $n_s$  ضریب شکست زیر لایه است که از رابطه:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (6-2)$$

قابل محاسبه است. در روابط اخیر  $T_M$  و  $T_m$  ضریب عبور بیشینه و کمینه در طول موج  $\lambda$  و ضریب عبور اپتیکی زیرلایه می‌باشد. این روش در سال ۱۹۸۴ توسط سوانپل<sup>۱</sup> ارائه شد. شکل (۳-۲) نحوه رسم پوشها را نشان می‌دهد.

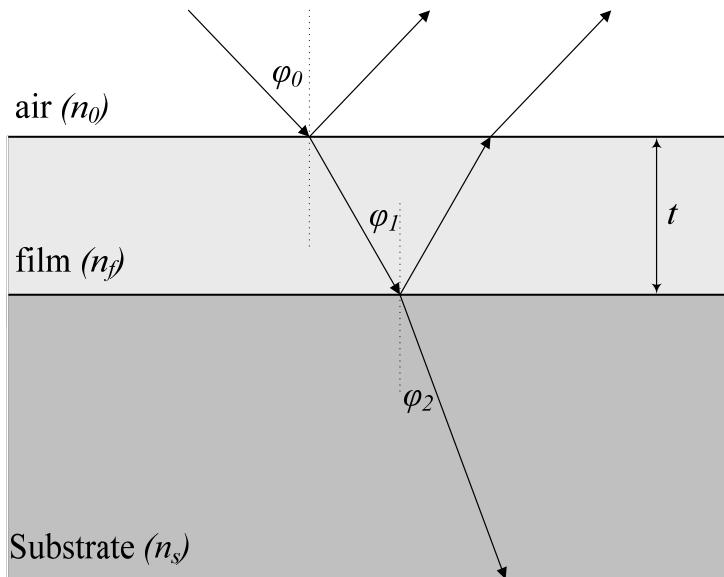


شکل ۳-۲: منحنی عبور اپتیکی و پوش‌های آن برای لایه شفاف  $\text{As}_{14}\text{Ge}_{14}\text{Se}_{58}\text{Sb}_{15}$  با ضخامت ۸۳۰ nm که با روش تبخیر حرارتی در خلا رشد یافته است [۵۰].

### ۳-۱-۳-۲- ضخامت لایه

ضخامت لایه‌های نازک شفاف را می‌توان به روش اپتیکی و با استفاده از قله‌ها یا دره‌های نمودار ضریب عبور اپتیکی لایه محاسبه کرد. وجود قله و دره در منحنی عبور اپتیکی لایه نازک به دلیل تداخل پرتوهای بازتابنده از مرز هوا - لایه نازک با پرتوهای بازتابنده از مرز لایه نازک - زیرلایه می‌باشد [۵۱] که در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. این پدیده فقط در لایه‌های همگن و دارای ضخامت یکنواخت مشاهده می‌شود [۱]. به کمک طول موجهای مربوط به این قله‌ها و دره‌ها ضخامت لایه را می‌توان از رابطه:

<sup>۱</sup> R. Swanepoel



شکل ۲-۴: پرتوهای بازتابنده از مرز هوا - لایه نازک و مرز لایه نازک - زیرلایه [۵۲].

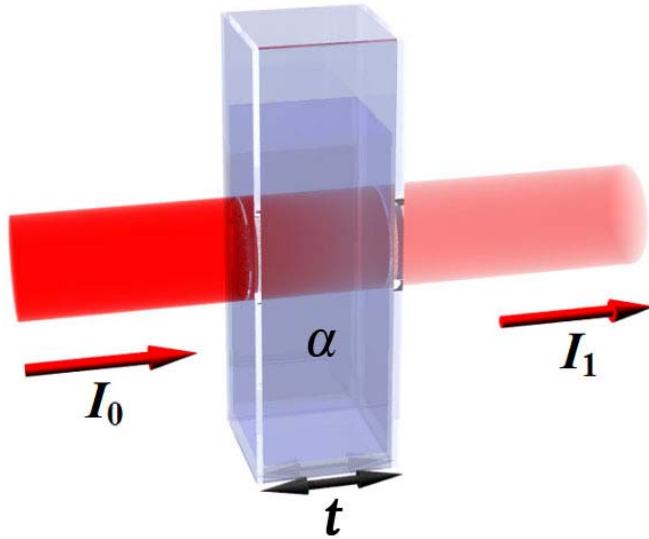
$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_f(\lambda_2) - \lambda_2 n_f(\lambda_1))} \quad (7-2)$$

محاسبه کرد [۵۳ و ۵۴]. در این رابطه  $t$  ضخامت لایه،  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  طول موجهای مربوط به قله‌ها یا دره‌ها،  $M$  تعداد نوسان بین  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  و  $n_f(\lambda_i)$  ضریب شکست لایه نازک در طول موج  $\lambda_i$  می‌باشد.

#### ۴-۳-۱-۲- ضریب جذب ماده

در اثر برخورد یک پرتو الکترومغناطیسی به یک جسم، بخشی از پرتو بازتابیده می‌شود، بخشی دیگر از جسم عبور می‌کند و بقیه جذب جسم می‌شود که مقدار جذب در ماده به بزرگی ضریب جذب آن ( $\alpha$ ) بستگی دارد. مطابق شکل (۵-۲) اگر  $I_0$  شدت پرتو فروودی و  $I$  شدت آن در فاصله  $x$  از سطح ماده باشد طبق قانون تجربی بیر - لمبرت<sup>۱</sup> روابط زیر برقرار خواهند بود [۵۵]:

<sup>1</sup> Beer-Lambert law



شکل ۲-۵: موج الکترومغناطیسی در عبور از یک جسم.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (8-2)$$

$$T = \frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (9-2)$$

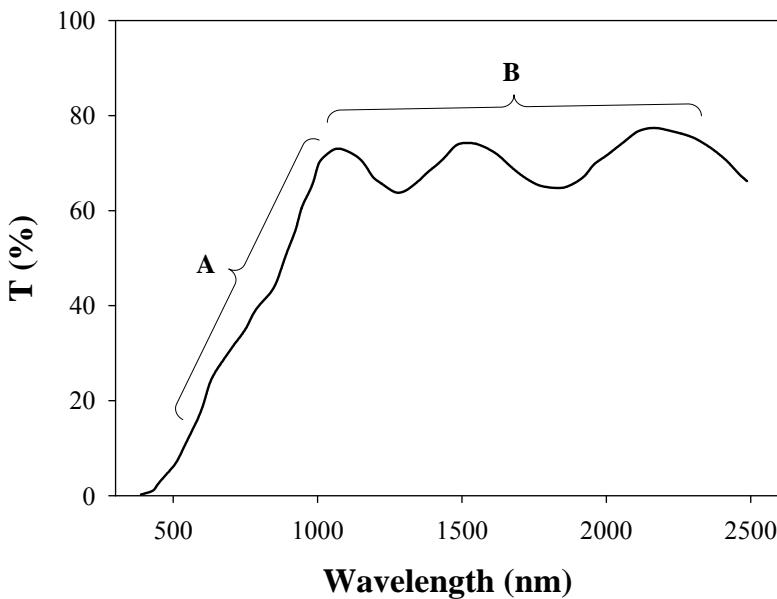
$$A = -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \alpha t \quad (10-2)$$

در این روابط  $T$  عبور اپتیکی،  $A$  جذب اپتیکی و  $t$  ضخامت جسم است. با استفاده از این روابط می‌توان ضریب جذب جسم را به صورت تابعی از ضریب عبور اپتیکی به شکل:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(T) \quad (\text{رابطه تجربی لمبرت}) \quad (11-2)$$

نوشت [۵۶]. واضح است که اگر در این معادله  $T$  تابعی از طول موج باشد،  $\alpha$  نیز تابعی از طول موج خواهد بود.

در لایه‌های نازک شفاف ضریب جذب ماده را می‌توان به کمک نمودار عبور اپتیکی مربوط به آن ماده محاسبه کرد. بدین منظور در طول موجهایی که جذب اپتیکی جسم زیاد است یا همان لبه



شکل ۲-۶: نمودار عبور اپتیکی لایه نازک SnS رشد یافته با روش اسپری در دمای زیرلایه‌ای  $275^{\circ}\text{C}$ . بخش‌های A و B به ترتیب نشانگر نواحی جذب اپتیکی قوی و ضعیف هستند.

جذب نمودار عبور اپتیکی (بخش A شکل ۲-۶)، ضریب جذب از رابطه تجربی لمبرت (۱۱-۲) محاسبه می‌شود [۵۸]. اما در طول موجه‌ای که جذب اپتیکی جسم کم بوده و اثر تداخلهای نوری در لایه دیده می‌شود، می‌توان با رسم پوشش‌های کمینه و بیشینه بر نمودار عبور اپتیکی (ناحیه B شکل ۲-۶) ضریب جذب را از رابطه:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left( \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - n_s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n - n_s^2)} \right) \quad (12-2)$$

که در آن:

$$E_M = \frac{8n^2 n_s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2) \quad (13-2)$$

می‌باشد، محاسبه کرد [۴۹]. در این روابط  $t$  ضخامت لایه،  $n_s$  ضریب شکست زیرلایه و  $T_M$  بزرگی عبور اپتیکی در پوش بالایی (بیشینه) منحنی عبور اپتیکی ماده است.

### ۲-۱-۳-۵- گاف نواری اپتیکی ماده

هر گاه فوتونی با انرژی  $h\nu$  بر ماده‌ای فروود آید که انرژی آن مساوی گاف نواری آن ماده باشد، فوتون جذب شده و انرژی اش صرف برانگیختگی یک الکترون از نوار انرژی طرفیت به نوار رسانش می‌گردد. این پدیده می‌تواند مبنای محاسبه گاف نواری اجسام باشد. گذار اپتیکی در بین نوارهای سهمی‌گون<sup>۱</sup> را می‌توان با استفاده از معادله:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^x \quad (14-2)$$

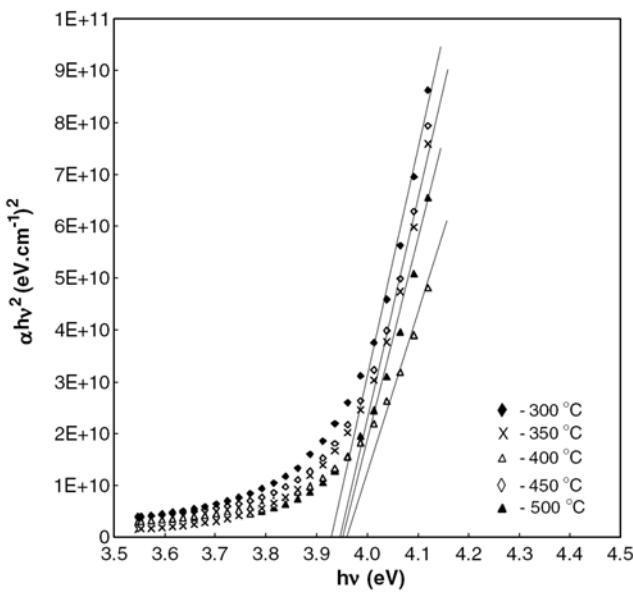
مطالعه کرد [۵۹] که در آن  $A$  یک ضریب ثابت،  $\alpha$  ضریب جذب ماده و  $x$  ضریبی است که با توجه به نوع گذار در ماده می‌تواند مقادیر زیر را اختیار کند:

جدول ۲-۱: ضرایب  $x$  در رابطه  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^x$  با توجه به نوع گاف نواری ماده [۵۹].

نوع گذار	$x$
مستقیم مجاز	$\frac{1}{2}$
مستقیم ممنوع	$\frac{3}{2}$
غیرمستقیم مجاز	۲
غیرمستقیم ممنوع	۳

گاف نواری ماده را می‌توان به کمک معادله (۱۴-۲) محاسبه کرد. بدین صورت که مطابق شکل (۲-۷)، نمودار  $(ah\nu)^x$  را بر حسب انرژی فوتون فروودی رسم کرده و قسمت خطی آن را با یک خط راست برازش می‌کنند. از برآن یابی محل تلاقی این خط با محور انرژی، گاف نواری ماده حاصل می‌شود.

<sup>۱</sup> Parabolic bands

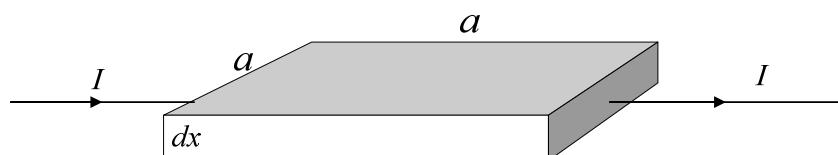


شکل ۲-۷: منحنی  $(\alpha h v)^2$  بر حسب  $h v$  لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$  رشد یافته با روش اسپری پایرولیزیز در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت. خطی بودن این منحنی بیانگر مستقیم بودن گاف نواری در این ماده می‌باشد. از این نمودار برای محاسبه گاف نواری استفاده می‌شود [۱].

## ۲-۱-۴-۲- روش مشخصه‌یابی خواص الکتریکی

### ۲-۱-۴-۱- مقاومت ورقه‌ای<sup>۱</sup> و مقاومت ویژه

شکل (۲-۸) یک لایه رسانای مربعی شکل به ضلع  $a$  و ضخامت  $dx$  را نشان می‌دهد که ضخامت لایه نسبت به ابعاد آن کم بوده و جریان الکتریکی  $I$  از آن عبور می‌کند. اگر  $\rho$  مقاومت ویژه مادی آن باشد مقاومت الکتریکی لایه، با توجه به جهت جریان عبوری، برابر خواهد بود با:



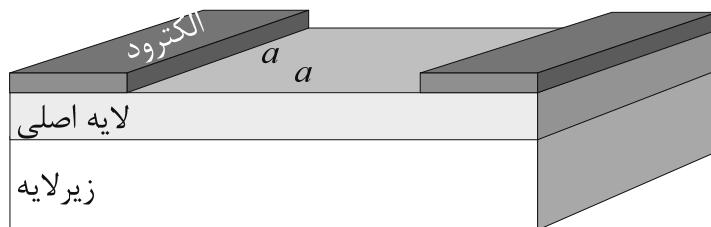
شکل ۲-۸: جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک [۶۰].

<sup>۱</sup> Sheet resistance

$$R_s = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{a}{adx} = \frac{\rho}{dx} \quad (15-2)$$

یعنی هر مربع از این لایه دارای مقاومت الکتریکی  $\rho/dx$  خواهد بود که مستقل از طول ضلع آن می‌باشد. کمیت  $R_s$  مقاومت ورقه‌ای لایه نام دارد که واحد آن  $\Omega/\square$  می‌باشد [۶۰]. یکی از روش‌های اندازه‌گیری مقاومت ورقه‌ای روش تعیین مشخصه (I-V) لایه است. به منظور انجام این آزمایش نخست بایستی مطابق شکل (۹-۲) یک قسمت مربعی شکل از لایه را ماسک گذاری کرده و سپس سطح لایه را توسط یک ماده رسانا الکترود گذاری کرد. پس از برداشتن ماسک، می‌توان با استفاده از یک منبع جریان متغیر DC مقدار افت پتانسیل بین دو الکترود را اندازه‌گیری کرد. بدیهی است شبیه مشخصه (I-V) نشانگر مقاومت ورقه‌ای خواهد بود. هرچند روش الکترود گذاری روش دقیقی برای اندازه‌گیری مقاومت ورقه‌ای می‌باشد، اما یک روش غیر اقتصادی است. یک روش دیگر در تعیین این کمیت استفاده از دستگاه چهار پایانه‌ای<sup>۱</sup> است. این روش در مقایسه با روش قبلی به مراتب اقتصادی‌تر و ساده‌تر است.

چنانچه از معادله (۱۵-۲) ملاحظه می‌شود، کمیت  $R_s$  وابسته به ضخامت لایه نازک است. بنابراین در صورت اطلاع از ضخامت لایه می‌توان مقاومت ویژه لایه ( $\rho$ ) را که کمیتی مستقل از ابعاد لایه بوده و فقط به جنس ماده و دمای محیط بستگی دارد، تعیین کرد.



شکل ۹-۲: لایه الکترود گذاری شده برای اندازه‌گیری مقاومت ورقه‌ای.

<sup>۱</sup> Four probe

## ۱-۲-۵- ضریب بهینگی<sup>۱</sup>

چنانچه در فصل ۱ بیان شد لایه‌های نازک رسانای شفاف اکسیدی علاوه بر دارا بودن خصلت فلزی (رسانندگی الکتریکی نسبتاً بالا) از خصلت دیالکتریکی (شفافیت اپتیکی زیاد) نیز برخوردار هستند. اما در عمل تغییرات این دو ویژگی بر خلاف یکدیگرند، بدین معنا که تقویت هر کدام از این کمیتها، از طریق کنترل پارامترهای رشد نظیر دمای زیرلایه، فشار گاز اکسیژن، غلظت آلاینده و ...، به تضعیف ویژگی دیگر منجر می‌شود [۲]. به عنوان مثال باز پخت در خلا<sup>۲</sup> که باعث افزایش رسانندگی لایه می‌شود، از شفافیت نوری آن می‌کاهد [۶۱]. از این رو برای آنکه معیاری برای بهینه بودن خواص الکتریکی و اپتیکی لایه رشد یافته وجود داشته باشد، کمیتی تحت عنوان «ضریب بهینگی» توسط هاک به صورت:

$$\varphi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (16-2)$$

تعریف شد [۶۲]. در این رابطه  $T$  ضریب عبور اپتیکی ماده در طول موج ۵۵۰ نانومتر و  $R_s$  مقاومت ورقه‌ای لایه نازک است. بالا بودن مقدار  $\varphi_{TC}$  در یک لایه نازک رسانای شفاف، به معنای بهینه بودن همزمان خواص اپتیکی و الکتریکی لایه می‌باشد.

## ۲-۲- پیوندگاه $p-n$

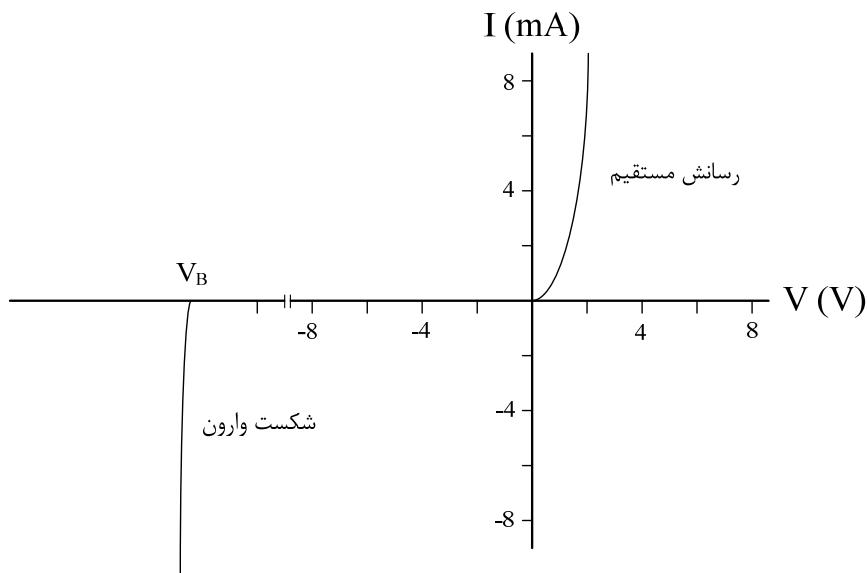
### ۱-۲-۲- مقدمه

مهمنترین ویژگی پیوندگاههای  $p-n$  یکسوکنندگی آنهاست. شکل (۱۰-۲) مشخصه جریان - ولتاژ ( $I-V$ ) یک پیوندگاه  $p-n$  نوعی سیلیسیومی را نشان می‌دهد [۳]. در شرایط «بایاس مستقیم» با

<sup>1</sup> Figure of merit

<sup>2</sup> Vacuum annealing

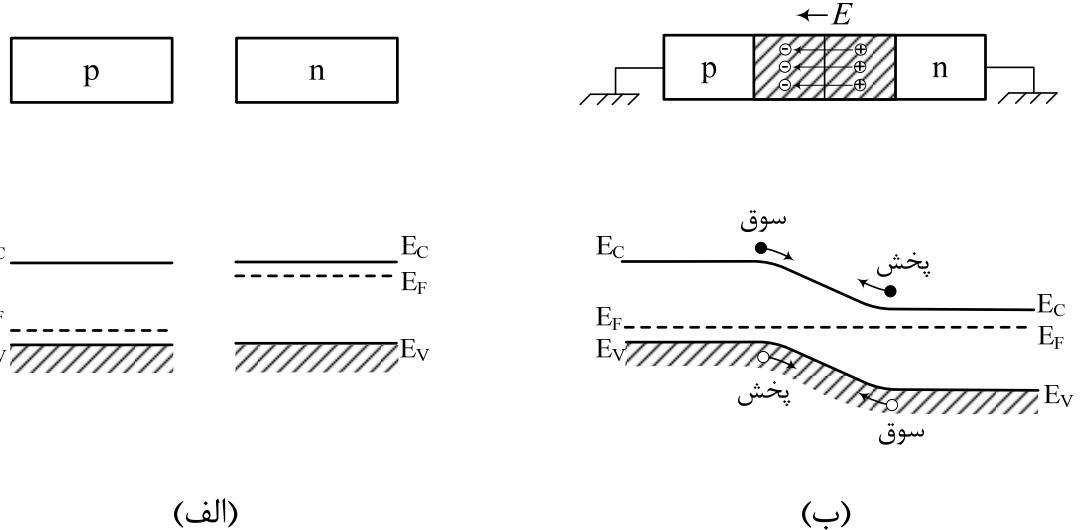
افزایش ولتاژ، جریان به سرعت افزایش می‌یابد. اما در شرایط «بایاس معکوس» جریان عبوری بسیار کوچک است. ملاحظه می‌شود در این شرایط به ازای یک ولتاژ بحرانی موسوم به ولتاژ شکست ( $V_B$ ) جریان ناگهان افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰-۲: مشخصه جریان - ولتاژ در یک پیوندگاه  $p-n$  سیلیسیومی نوعی.

## ۱۱-۲-۲-۲- حالت تعادل گرمایی پیوندگاه $p-n$

شکل (۱۱-۲-الف) دو قطعه ماده نیمرسانای نوع  $p$  و  $n$  جدا از هم را نشان می‌دهد که به طور یکنواخت آلایش یافته‌اند. پیوندگاه  $p-n$  وقتی تشکیل می‌شود که این دو ناحیه به هم ملحق شوند. پس از ایجاد پیوندگاه، شرط ثابت بودن تراز فرمی باعث می‌شود که نوار انرژی سیستم به صورت شکل (۱۱-۲-ب) درآید. به علت پدیده پخش حامل در مجاور پیوندگاه، حفره‌ها از سمت  $p$  به ناحیه  $n$  و الکترونها از سمت  $n$  به ناحیه  $p$  پخش می‌شوند. بدین ترتیب در نزدیک طرف  $p$  پیوندگاه بار فضایی منفی و نزدیک طرف  $n$  بار فضایی مثبت تشکیل می‌شود که به آن تهی لایه گفته می‌شود. این ناحیه



شکل ۱۱-۲: (الف) نیم‌رساناهای نوع  $p$  و  $n$  قبل از تشکیل پیوندگاه و نوار انرژی آنها و (ب) میدان الکتریکی در ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی پیونددگاه  $p-n$  در تعادل گرمایی.

همانطور که در شکل (۱۱-۲-ب) نشان داده شده است یک میدان الکتریکی ایجاد می‌کند که جهت آن از طرف بارهای مثبت به طرف بارهای منفی می‌باشد.

در حالت تعادل گرمایی جریان خالص عبوری از پیوندگاه برابر صفر است. همچنین میدان الکتریکی حاضر در محل تهی برای هر دو نوع حامل، در خلاف جهت جریان پخش آنها است [۳]. اختلاف پتانسیل الکترواستاتیکی کل بین طرف  $p$  و  $n$  در حالت تعادل گرمایی، سد پتانسیل درونی<sup>۱</sup>

( $V_{bi}$ ) نامیده می‌شود که از رابطه زیر قابل محاسبه است [۳]:

$$V_{bi} = \psi_n - \psi_p = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (17-2)$$

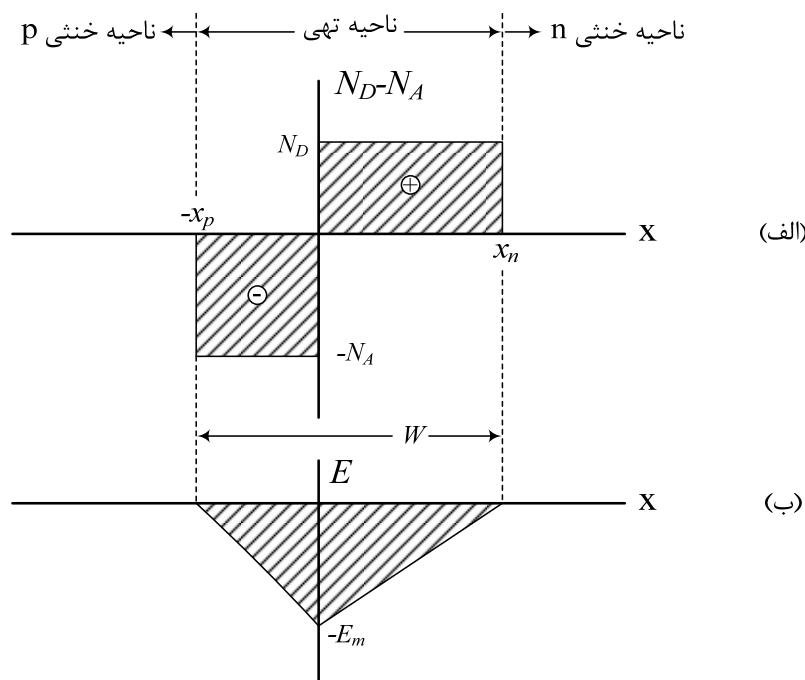
در این رابطه  $\psi_p$  و  $\psi_n$  پتانسیل ناحیه  $p$  و  $n$  ثابت بولتزمان،  $T$  دمای مطلق،  $q$  بار الکترون،  $N_A$  و  $N_D$  چگالی یونهای پذیرنده و اهدا کننده و  $n_i$  چگالی حامل ذاتی ( $n_i^2 = np$ ) و برای سیلیسوم در دمای اتاق<sup>۱</sup> ( $n_i = 1/45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) است.

<sup>۱</sup> Built-in potential barrier

### ۳-۲-۳- ناحیه تهی

در پیوندگاه  $p-n$  ناحیه تهی (ناحیه بار فضایی) به قسمتی اطلاق می‌شود که فاقد حاملهای بار (الکترون یا حفره) آزاد می‌باشد. در حالت بایاس مستقیم عرض این ناحیه بسیار کاهش یافته و پیوندگاه به صورت مدار بسته عمل کرده و در حالت بایاس معکوس، عرض این ناحیه افزایش یافته و پیوندگاه به صورت مدار باز رفتار می‌کند. شکل (۱۲-۲-الف) نمودار توزیع بار فضایی در ناحیه تهی برای یک پیوندگاه پله‌ای در تعادل گرمایی را نشان می‌دهد. در این نمودار  $x_p$  و  $x_n$  به ترتیب عرض ناحیه تهی در سمت  $p$  و  $n$  است. با اطلاع از توزیع بار در این ناحیه می‌توان معادله پواسون را برای پیوندگاه حل کرده و عرض ناحیه تهی ( $W$ ) را بدست آورد که به صورت زیر می‌باشد [۳].

$$W = x_p + x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left( \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}} \quad (18-2)$$



شکل ۱۲-۲: (الف) توزیع بار فضایی در ناحیه تهی در تعادل گرمایی و (ب) توزیع میدان الکتریکی. مساحت ناحیه سایه زده در شکل (ب) برابر با پتانسیل الکترواستاتیکی ( $V_{bi}$ ) است.

در این رابطه  $\varepsilon_0 = 11.9 \text{ } \mu\text{F/m}$  گذردهی الکتریکی سیلیکون است. وقتی تراکم ناخالصی در یک طرف پیوند پله‌ای خیلی بیشتر از طرف دیگر باشد، به آن «پیوندگاه پله‌ای یک طرفه» گفته می‌شود. به عنوان مثال اگر  $N_A >> N_D$  و یا تراکم ناخالصی سمت  $n$  بیشتر باشد، پیوندگاه را به صورت  $p-n$  نمایش می‌دهند. در این حالت پهنانی لایه تهی  $n$  خیلی کوچکتر از پهنانی طرف  $p$  است ( $x_p >> x_n$ ) و از رابطه ساده شده زیر بدست می‌آید.

$$W \approx x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s V_{bi}}{qN_A}} \quad (19-2)$$

#### ۴-۲-۲- مشخصه جریان - ولتاژ دیود

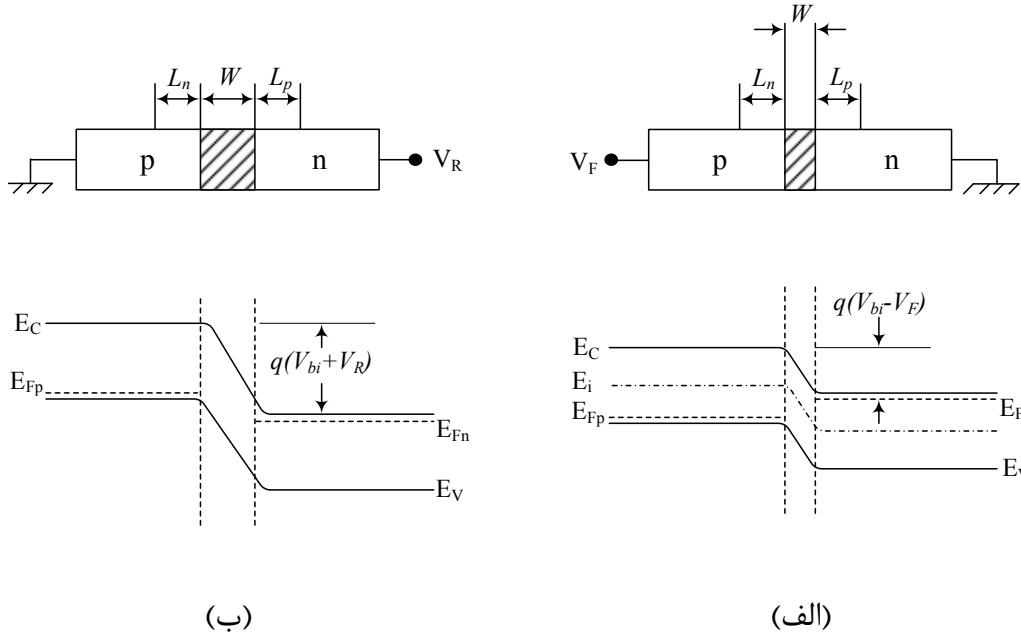
ولتاژ اعمال شده به پیوندگاه  $p-n$  تعادل دقیق بین جریانهای پخش و سوق الکترونها و حفره‌ها را به هم می‌زند. تحت بایاس مستقیم، ولتاژ اعمال شده پتانسیل الکترواستاتیکی در ناحیه تهی را مطابق شکل (۱۳-۲-الف) کاهش می‌دهد. همین امر سبب غالب شدن جریان پخش بر جریان سوق گردیده و در دو سوی پیوندگاه تزریق حامل اقلیت (تزریق الکترونها به طرف  $p$  و حفره‌ها به طرف  $n$ ) رخ می‌دهد. تحت بایاس معکوس، ولتاژ اعمال شده مطابق شکل (۱۳-۲-ب) پتانسیل الکترواستاتیکی در ناحیه تهی را افزایش داده و همین امر سبب کاهش شدید جریانهای پخشی حاملها می‌گردد؛ به طوری که جریان سوق کوچکی در قطعه جاری می‌شود.

معادله جریان - ولتاژ پیوندگاه دیودی به صورت زیر می‌باشد [۳]:

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (20-2)$$

که در آن  $I_s$  جریان اشباع و  $n$  ضریب ایده‌آلی<sup>۱</sup> می‌باشد که معیاری از انطباق دیود بر جریان پخش

<sup>1</sup> Ideality factor



شکل ۱۳-۲: ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی (الف) بایاس مستقیم و (ب) بایاس وارون پیوندگاه  $p-n$

حامله است. مقدار  $n$  از محاسبه شبیه مشخصه جریان - ولتاژ دیود در بایاس مستقیم و توسط رابطه:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (21-2)$$

قابل محاسبه است [۶۳ و ۶۴]. اما در عمل مشخصه جریان - ولتاژ دیود از معادله (۲۰-۲) تبعیت نمی‌کند. یعنی بدلیل وجود مقاومت سری  $^1(r_s)$  در پیوندگاه، یک افت ولتاژ به اندازه  $Ir_s$  در ولتاژ دیود ایجاد می‌شود ( $V_d = V - Ir_s$ ). لذا معادله جریان - ولتاژ یک دیود واقعی به صورت زیر تصحیح می‌شود

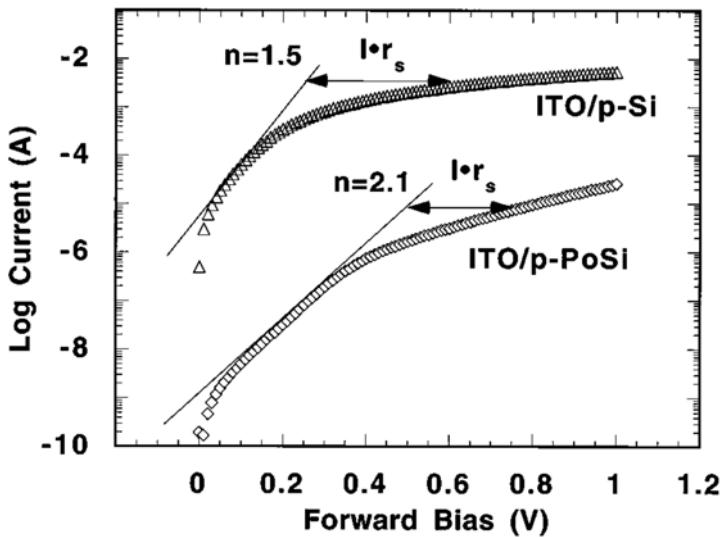
[۶۴]

$$I = I_s \exp \left( \frac{q(V - Ir_s)}{nkT} \right) \quad (22-2)$$

یک روش ساده برای محاسبه  $r_s$  استفاده از مشخصه جریان - ولتاژ دیود می‌باشد. بدین صورت که در ولتاژهای پایین که افت ولتاژ دیود بدلیل وجود مقاومت سری ناچیز است، می‌توان مشخصه

<sup>1</sup> Series resistance

جريان - ولتاژ دیود را در مقیاس نیم لگاریتمی، خطی با شیب ثابت در نظر گرفت (شکل ۱۴-۲). این خط راست همان مشخصه جریان - ولتاژ دیود ایده‌آل (با فرض صفر بودن مقاومت سری) است که شیب آن متناسب با ضریب ایده‌آلی ( $n$ ) می‌باشد که اختلاف ولتاژ (فاصله عرضی) خط برآذشی با منحنی جریان - ولتاژ دیود در یک جریان معین  $I$  با افت ولتاژ در دیود یا  $Ir_s$  برابر است [۶۵].



شکل ۱۴-۲: مشخصه جریان - ولتاژ پیوندگاه ITO/p-Si و ITO/p-PoSi در ولتاژهای پایین. فاصله عرضی منحنیها از خطوط با شیب ثابت، به دلیل افت ولتاژ دیود ( $Ir_s$ ) ناشی از وجود مقاومت سری در پیوندگاه می‌باشد [۶۵].

# فصل سوم

## مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک اکسید قلع

### با روش اسپری پایرولیزیز و تهیه سیلیکون متخلخل

- روش‌های رشد لایه‌های نازک
- روش اسپری پایرولیزیز
- آشنایی با دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز
- مراحل لایه نشانی با روش اسپری پایرولیزیز
- مراحل آزمایشگاهی تهیه سیلیکون متخلخل
- ایجاد تماس اهمی با ویفر سیلیکون
- تمیز کاری سیلیکون
- آنودیزاپیون و تشکیل سیلیکون متخلخل
- لایه نشانی اکسید قلع خالص روی زیرلایه سیلیکون نوع  $p$  (در حالت مسطح و متخلخل)

## ۱-۳- لایه‌های نازک

### ۱-۱-۳- مقدمه

احتمالاً اولین لایه نازک در سال ۱۸۳۸ به روش الکترولیز بدست آمده است. بونسن<sup>۱</sup> و گروو<sup>۲</sup> توانستند لایه‌های نازک فلزی را به ترتیب با روش واکنش شیمایی<sup>۳</sup> و پراکنش تخلیه نورانی<sup>۴</sup> بدست آورند. فارادی در سال ۱۸۵۷ توانست با استفاده از تبخیر حرارتی سیمی که از آن جریان زیاد می‌گذرد، لایه نازک فلزی بدست آورد [۶۶]. مفید بودن خصوصیات لایه‌های نازک و جذاب بودن مطالعه رفتاری آنها باعث شده است که این لایه‌ها از نظر علمی و تکنولوژیکی توجه محققین بسیاری را به خود جذب کنند. این موضوع سبب شده است که فناوری لایه‌های نازک در اغلب قطعات جدید و پیچیده الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مورد استفاده قرار گیرد. در این بخش به طور خلاصه روش لایه نشانی اسپری پایرولیزیز<sup>۵</sup> را که یکی از ساده‌ترین و رایج‌ترین روش‌های لایه نشانی است معرفی کرده و روش کار با دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز ۸۶ Spray Coating System-S.C.S ۸۶ را شرح خواهیم داد.

<sup>1</sup> Bunsen

<sup>2</sup> Grove

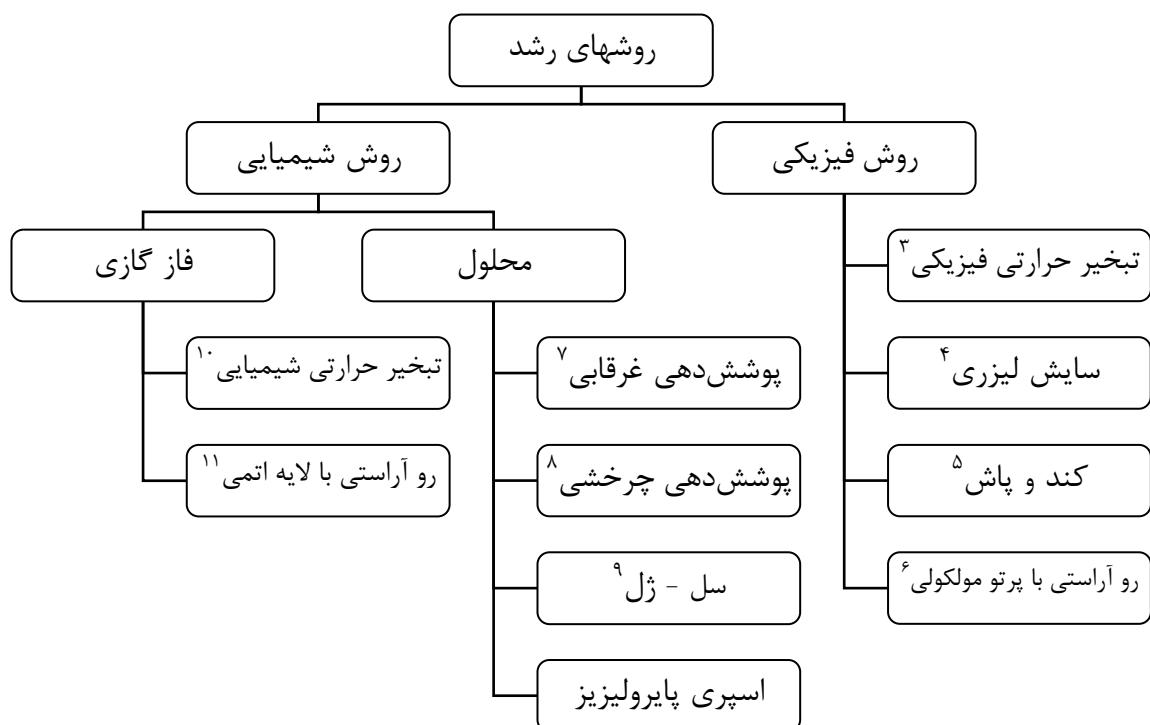
<sup>3</sup> Chemical reaction

<sup>4</sup> Glow discharge sputtering

<sup>5</sup> Spray pyrolysis

### ۲-۱-۳- روش‌های رشد لایه نازک

روش‌های متعددی برای رشد لایه‌های نازک وجود دارد که هر کدام از این روشها نسبت به سایر روشها دارای مزایای خاصی هستند. به عنوان مثال برخی از روشها مانند روش تبخیر حرارتی در خلا<sup>۱</sup> تا حد زیادی تکرارپذیر هستند، اما در عین حال از نظر اقتصادی چندان مقرن به صرفه نیستند. برخی دیگر می‌توانند لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا ایجاد کنند ولی روش پیچیده‌ای هستند. مانند روش مگنترون اسپاترینگ<sup>۲</sup>. اما برخی روشها مثل روش تجزیه گرمایی افشارهای یا اسپری پایرولیزیز بسیار ساده و اقتصادی هستند، اما معایب خاص خود را نیز دارند؛ به عنوان مثال تکرار پذیری روش



شکل ۳-۳: مهمترین روش‌های رشد لایه نازک [۶۷].

<sup>۱</sup> Vacuum thermal evaporation

<sup>۲</sup> Magnetron sputtering

<sup>۳</sup> Physical vapour deposition (PVD)

<sup>۴</sup> Laser ablation

<sup>۵</sup> Sputtering

<sup>۶</sup> Molecular beam epitaxy

<sup>۷</sup> Dip coating

<sup>۸</sup> Spin coating

<sup>۹</sup> Sol-Gel

<sup>۱۰</sup> Chemical vapour deposition (CVD)

<sup>۱۱</sup> Atomic layer epitaxy (ALE)

اسپری پایرولیزیز نسبتاً کم است. لذا با توجه کاربردی که لایه نازک خواهد داشت، نوع روش رشد تعیین می‌گردد. به طور کلی روش‌های رشد به دو دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از روش شیمیایی و روش فیزیکی. این تقسیم بندی به فرآیندی که طی آن مولکولهای ماده اولیه از منبع جدا و در سطح زیرلایه<sup>۱</sup> تشکیل لایه می‌دهند، بستگی دارد. در شکل (۱-۳) مهمترین روش‌های رشد لایه‌های نازک نشان داده شده است.

روش رشد یکی از عوامل موثر بر خواص و کیفیت لایه نازک است. چون تا حد زیادی بر تبلور<sup>۲</sup> و شکل<sup>۳</sup> لایه نازک تاثیر می‌گذارد. به عنوان مثال در جدول (۱-۲) خواص الکتریکی و اپتیکی لایه نازک ITO<sup>۴</sup> که با سه روش متفاوت رشد یافته است، با هم مقایسه شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود روش اسپری پایرولیزی یکی از روش‌های مناسب برای لایه‌نشانی این نوع لایه‌ها است.

جدول ۱-۳ - خواص الکتریکی و اپتیکی لایه نازک ITO رشد یافته با سه روش رشد متفاوت [۴].

ماده	روش رشد	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$T$ (%)	$\varphi_{TC}$ ( $\Omega^{-1}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
ITO	Spray pyrolysis	۴	۹۰	$8/7 \times 10^{-2}$	۵۰	$6 \times 10^{20}$
ITO	Ion beam sputtering	۶	۸۴	$2/9 \times 10^{-2}$	۳۰	$4 \times 10^{20}$
ITO	Magnetron sputtering	۶/۶	۸۵	$3 \times 10^{-2}$	۲۰	$10^{21}$

### ۳-۱-۳ - روش اسپری پایرولیزیز

بر خلاف اغلب روش‌های لایه نشانی، روش اسپری پایرولیزیز یک روش ساده و نسبتاً ارزان برای لایه نشانی انواع لایه‌های اکسید رسانای شفاف به صورت تک لایه و یا فیلم‌های چند لایه‌ای<sup>۵</sup> است

<sup>۱</sup> Substrate

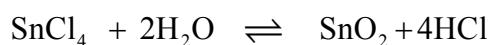
<sup>۲</sup> Crystallite

<sup>۳</sup> Morphology

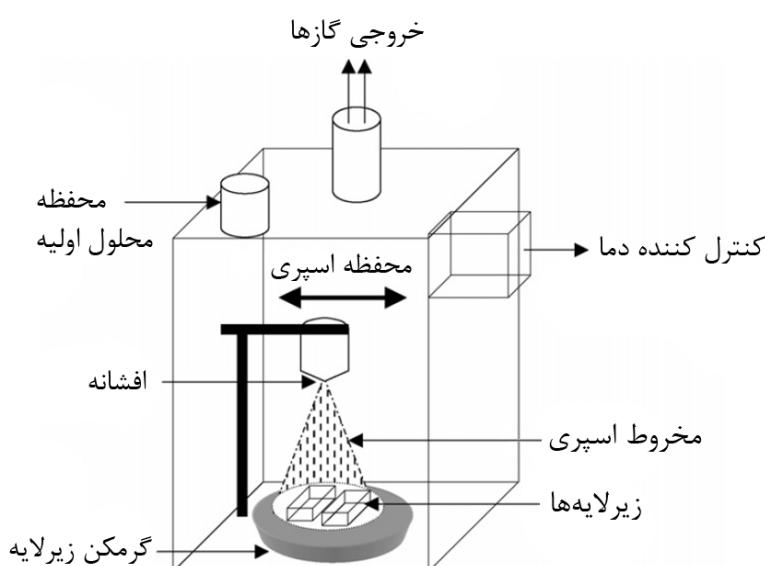
<sup>۴</sup> Indium-tin Oxide

<sup>۵</sup> Multilayer films

[۲]. به دلیل بینیاز بودن این روش از ایجاد خلا، از آن می‌توان در مقیاسهای بزرگ و صنعتی نظیر صنعت شیشه‌گری و تولید سلولهای خورشیدی استفاده کرد [۶۷]. اساس کار این روش به این صورت است که ابتدا ماده مورد نظر را به صورت محلول تهیه می‌کنند. این محلول باستی چنان اختیار شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرمایشی معین، بتواند ماده هدف را بدون ایجاد ناخالصی بر روی زیرلایه بنشاند. به عنوان مثال برای تهیه لایه نازک  $\text{SnO}_2$ ، محلول اولیه مورد نیاز  $\text{SnCl}_4$  و واکنش شیمیایی انجام شده به صورت [۶۸]:



می‌باشد. پس از تهیه محلول اولیه، آن را بوسیله پودر کننده<sup>۱</sup> (یا افشنانه)<sup>۲</sup> بر روی زیرلایه‌ها که بر روی گرمکن قرار گرفته‌اند، اسپری می‌کنند. شکل (۲-۳) طرح شماتیکی از دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز را به همراه اجزا اصلی آن شامل محفظه اسپری، افشنانه، گرمکن زیرلایه، کنترل کننده دما و هود نشان می‌دهد. در ادامه در مورد کار هر کدام از این اجزا و تاثیر آن بر خواص لایه خواهیم پرداخت.



شکل ۲-۳: طرح شماتیک دستگاه اسپری پایرولیزیز.

<sup>۱</sup> Atomizer  
<sup>۲</sup> Nozzle

## الف) محفظه اسپری

محفظه به بخشی از دستگاه اسپری اطلاق می‌شود که شامل افشانه و گرمکن زیرلايه است. دیوارهای محفظه بایستی به خوبی عایق بندی شوند تا دمای نسبتاً بالای گرمکن هدر نرفته و قطرات ریز محلول اولیه حین انتقال از افشانه تا زیرلايه گرمای لازم را کسب کنند. در بعضی از دستگاهها برای رسیدن به این مقصود در دیوارهای محفظه از گرمکن الکتریکی استفاده می‌شود.

## ب) افشانه

به منظور پودر کردن محلول اولیه در فرآیند اسپری غالباً از یکی از سه روش زیر استفاده می‌شود:

۱. هوا یا گاز فشرده<sup>۱</sup> که در آن مایع در مسیر هوا یا یک گاز حامل فشرده نظیر نیتروژن قرار

می‌گیرد [۶۹].

۲. افشانه فراصوت<sup>۲</sup> که با ایجاد امواجی با طول موج کوتاه، مایع به صورت ذراتی ریز در می‌آید

[۷۰]

۳. افشانه الکتروستاتیکی<sup>۳</sup> که در آن محلول اولیه در معرض یک میدان الکتریکی قوی قرار

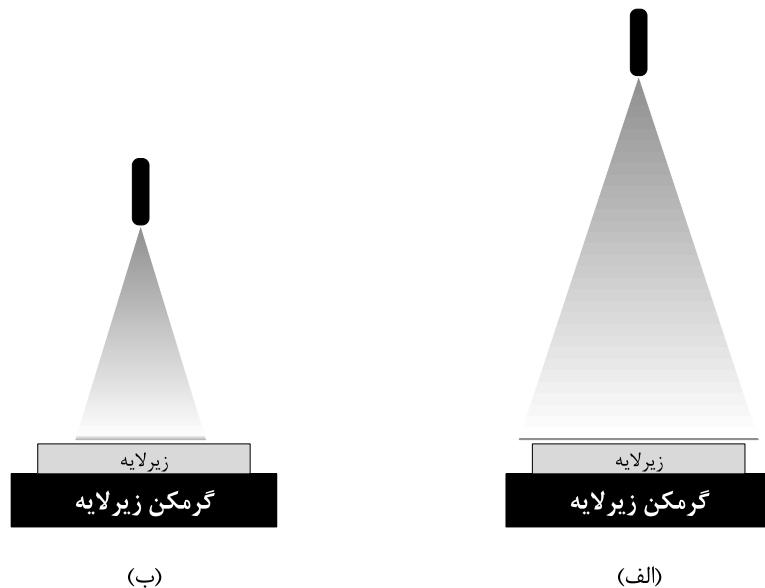
گرفته و پودر می‌شود [۷۱].

فاصله افشانه تا زیرلايه یکی از عوامل تاثیر گذار بر یکنواختی لایه می‌باشد. این فاصله بایستی طوری تنظیم گردد که اولاً ذرات در فاصله رسیدن به زیرلايه، گرمای لازم را کسب کنند و ثانیاً قاعده مخروط اسپری به طور موثر تمام زیرلايهها را پوشش دهد (شکل ۳-۳).

<sup>1</sup> Air blast

<sup>2</sup> Ultrasonic

<sup>3</sup> Electrostatic



شکل ۳-۳: (الف) پوشش مناسب و (ب) نامناسب زیرلايهها توسط مخروط اسپری.

### ج) گرمکن زیرلايه

همان طور که قبل اشاره شد، رسیدن به دمای لازم برای انجام واکنش شیمیایی در سطح زیرلايه توسط گرمکن زیرلايه امکانپذیر میشود. دمای زیرلايه عامل مهمی است که میتواند تعیین کننده کیفیت لایه روآراستی باشد. با افزایش دما شکل (مورفولوژی<sup>۱</sup>) سطح لایه از حالت ترک دار به سطحی با ساختار ریز متخلخل تغییر میکند [۶۷]. این کمیت همچنین میتواند باعث تغییر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه شود که در فصل ۴ در این مورد بحث خواهد شد.

از نکات قابل ذکر آنکه برای دستیابی به یک لایه یکنواخت از نظر ضخامت، صفحه فلزی فوقانی گرمکن موسوم به «صفحه داغ<sup>۲</sup>» بایستی فاقد گرadiان دمایی باشد. یک راه برای رسیدن به این مقصود آن است که صفحه مزبور دارای قابلیت چرخش باشد. صفحه داغ باید از موادی ساخته شود که ظرفیت گرمایی زیادی داشته و از نظر شیمیایی مقاوم باشد. این موارد سبب میشود که طی فرآیند اسپری، دمای صفحه داغ تغییر چندانی نکرده و همچنین با محلول اولیه واکنش شیمیایی انجام ندهد.

<sup>1</sup> Morphology

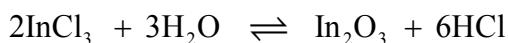
<sup>2</sup> Hot plate

## د) هود

واکنش شیمیایی که در سطح زیرلایه انجام می‌گیرد معمولاً با تبخیر گازهای سمی همراه است.

به عنوان مثال در فرآیند لایه نشانی  $\text{In}_2\text{O}_3$  با محلول اولیه  $\text{InCl}_3$ , طبق واکنش زیر گاز سمی  $\text{HCl}$

متضاد می‌شود [۶۸]:



به منظور خروج این گازهای سمی و همچنین گاز حامل خارج شده از افسانه، از هود استفاده می‌شود.

اما باید این نکته را مد نظر داشت که قدرت مکش هود نباید آنقدر زیاد باشد که باعث ایجاد گردباد در

محفظه اسپری شود و یا بخش عمدۀ گرمای داخل محفظه را به بیرون هدایت کند.

## ۴-۱-۳- آشنایی با دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز

شکل (۴-۳) نمونه آزمایشگاهی دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز (موجود در آزمایشگاه رشد

لایه‌های نازک دانشگاه صنعتی شاهرود) را نشان می‌دهد. این دستگاه توسط شرکت داخلی «فن آوری

توسعه صنعت روز» طراحی و تولید و با نام تجاری Spray Coating System به مراکز تحقیقاتی

عرضه می‌شود. این دستگاه با توجه به کنترل کاربر بر پارامترهای گوناگون رشد امکان رشد لایه‌هایی

با کیفیت بالا را فراهم کرده است. از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

الف) گرمکن الکتریکی با المنت مارپیچی شکل (شکل ۳-۵) که می‌تواند گرمای یکنواختی تا

دمای  $600^{\circ}\text{C}$  با دقت  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  ایجاد کند. صفحه بالای گرمکن از جنس استیل با ضخامت  $0.8\text{ mm}$

است که علاوه بر داشتن ظرفیت گرمایی بالا، از نظر شیمیایی تا حد زیادی بی‌اثر بوده و با محلول

اولیه واکنشی انجام نمی‌دهد. این صفحه دارای قابلیت چرخش با امکان تنظیم سرعت چرخش از صفر

تا ۳۰ دور بر دقیقه است که باعث می‌شود گرمای آن یکنواخت شده و در نتیجه ضخامت لایه در روی

زیرلایه یکنواخت باشد.

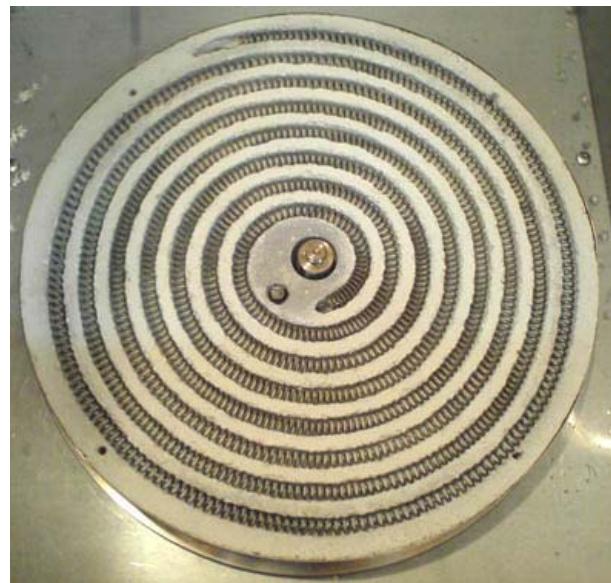


شکل ۳-۴: دستگاه لایه نشانی Spray Coating System-S.C.S 86

ب) افشاره این دستگاه که از نوع هوای فشرده است دارای یک شیر مدرج است که شار خروجی محلول اولیه را می‌توان توسط آن تنظیم نمود. همچنین مدرج بودن شیر، تکرار پذیری کار لایه نشانی را ممکن می‌سازد. افشاره دارای قابلیت حرکت عمودی در روی گرمکن است و این امکان را فراهم می‌کند که فاصله آن را از زیر لایه، از ۳۰ cm تا ۸۰ cm تنظیم کرد. همچنین نازل می‌تواند بر روی زیرلایه‌ها حرکت رفت و برگشت انجام دهد که سرعت آن از صفر تا ۲۰ حرکت رفت و برگشت در

دقیقه قابل تنظیم است. این باعث می شود که در صورت زیاد بودن تعداد زیرلایه ها و یا بزرگ بودن اندازه آنها، اطمینان داشته باشیم که کل سطح زیرلایه از محلول اولیه پوشیده خواهد شد.

ج) فشار هوای نازل و سرعت فن دستگاه می توانند توسط کاربر تنظیم شوند.



شکل ۳-۵: گرم کن دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز.

### ۳-۱-۵- مراحل لایه نشانی با روش اسپری پایرولیزیز

در این پروژه ما با استفاده از دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیزیز که در بخش قبل معرفی شد، کار لایه نشانی لایه های رسانای شفاف اکسید قلع را بر روی زیرلایه شیشه، سیلیکون غیر متخلخل و سیلیکون متخلخل انجام دادیم. در این بخش ابتداً به شرح جزئیات مراحل کار آزمایشگاهی برای لایه نشانی روی زیرلایه شیشه می پردازیم.

### ۳-۱-۵-۱- تمیز کردن زیرلایه

به منظور مشخصه یابی لایه های نازک اکسید فلزی مورد نظر خود از زیرلایه شیشه و در ابعاد  $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$  استفاده کردیم. زیرلایه ها را قبل از لایه نشانی به منظور رفع اکسیدهای احتمالی

موجود، ابتدا به مدت ده دقیقه در محلول غلیظ ( $M \sim 6$ ) و در حال جوش اسید هیدروکلریک (HCl) قرار دادیم. سپس برای رفع چربی از سطح زیرلايهها، آنها را به مدت ده دقیقه در استون قرار دادیم. پس از این مرحله زیرلايهها را توسط دستگاه آلتراسونیک به مدت پانزده دقیقه در آب مقطر شستشو می‌شوند. در پایان برای خشک شدن زیرلايهها، آنها را در معرض فشار گاز نیتروژن قرار دادیم.

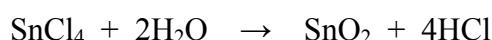


شکل ۳-۶: دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک.

### ۱-۳-۵-۲- تهیه محلول اولیه

#### الف) تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی $\text{SnO}_2$ خالص

محلول اولیه‌ای که به کار بردہ‌ایم محلول  $1 / 0$  مولار کلرید قلع مایع ( $\text{SnCl}_4$ ) با خلوص ۹۹/۹ درصد (Merck – 7810) بوده است. از آنجا که طبق واکنش:



آب نیز جز مواد واکنش دهنده می‌باشد به ازای هر مول کلرید قلع، دو مول آب مقطر خالص  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Merck – 100986) به محلول اضافه کرده‌ایم. از اتانول خالص (Merck – 115333) به

عنوان حلال و رقیق کننده محلول اولیه استفاده کرده‌ایم. تمامی مراحل آزمایش را با حجم ۵۰ ml از محلول اولیه انجام داده‌ایم. لذا با دانستن اطلاعات زیر در مورد مواد اولیه، مقدار موادی که برای تهیه ۵۰ ml محلول اولیه لازم داریم به این صورت محاسبه کرده‌ایم:

جدول ۲-۳: خواص مواد به کار گرفته شده برای تهیه محلول اولیه.

ماده اولیه	جرم مولی (g/mol)	چگالی (g/ml)	خلوص
SnCl <sub>4</sub>	۲۶۰/۵	۲/۲۱	۹۹/۹
H <sub>2</sub> O	۱۸	۱	۹۹/۹۹

$$\text{SnCl}_4: \quad ۲۶۰/۵ \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times ۰/۱ \left( \frac{\text{mol}}{۱} \right) \times ۰/۰۵ (\text{l}) \times \frac{۱}{۲/۲۱} \left( \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right) \times \frac{۱}{۰/۹۹} = ۰/۵۹۵ \text{ (ml)}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad ۱۸ \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times ۰/۲ \left( \frac{\text{mol}}{۱} \right) \times ۰/۰۵ (\text{l}) \times ۱ \left( \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right) \times \frac{۱}{۰/۹۹} = ۰/۱۸۲ \text{ (ml)}$$

برای تهیه محلول اولیه این حجم از مواد اولیه را توسط پیپت جدا کرده و در یک ارلن مدرج ۵۰ ml می‌ریزیم. سپس محلول را توسط اتانول خالص به حجم مورد نظر می‌رسانیم.

### ب) تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی SnO<sub>2</sub> با ناخالصی آنتیموان

ماده‌ای که از آن به عنوان ناخالصی استفاده کرده‌ایم پودر تری اکسید آنتیموان (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Merck – 7835) است که با درصدهای وزنی ۰/۵ و ۱/۵ درصد به محلول اولیه اضافه کرده‌ایم. آنجا که پودر اکسید آنتیموان در اتیلن حل نمی‌شود، ابتدا آن را در مقدار کمی اسید هیدروکلریک (HCl) حل کرده و سپس به محلول اضافه کردیم. حال به عنوان مثال برای تهیه ۵۰ ml از محلول اولیه‌ای که غلظت ناخالصی آن ۱ درصد وزنی است به این صورت عمل می‌کنیم: چون ماده اصلی در

محلول اولیه کلرید قلع می‌باشد، لذا وزن ناخالصی باید یک درصد وزن آن باشد. پس ابتدا وزن  $\text{SnCl}_4$  موجود در  $50 \text{ ml}$  محلول  $10 \text{ مولار}$  محاسبه می‌کنیم:

$$260/5 \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 10 \left( \frac{\text{mol}}{1} \right) \times 0.1 = 1/30.3 (\text{g})$$

اکنون یک درصد این مقدار یعنی  $(\text{g}) 130.3 / 100$  پودر  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  را توسط ترازوی دیجیتال وزن کرده و در داخل اrlen مدرج می‌ریزیم. سپس توسط پیپت  $\text{HCl}$  غلیظ ( $M \sim 12$ ) را قطره قطره روی آن می‌ریزیم تا پودر حل شود. حال حجمی از مواد اولیه که مقدار آن در بخش قبل محاسبه شد را داخل arlen مدرج ریخته و توسط اتیلن آن را به حجم مورد نظر می‌رسانیم.

### ۳-۵-۱-۳- آماده سازی دستگاه

قبل از روشن کردن گرمکن دستگاه، زیرلايهای تمیز شده را بر روی صفحه گرمکن قرار داده و آن را در حالت چرخش قرار می‌دهیم تا زیرلايهای آرامی و به طور یکنواخت گرم شوند. با توجه به اینکه لایه نشانی با روش اسپری پایرولیزیز در دمای نسبتاً بالا انجام می‌گیرد، لذا باید مطمئن شویم که دمای دستگاه به مقدار مورد نظر و به حالت پایدار رسیده است. کنترل کننده دما، گرمکن دستگاه را تا وقتی که به دمای معینی برسد، روشن نگه می‌دارد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، گرمکن به طور مداوم خاموش و روشن می‌شود تا دمای زیرلایه در این مقدار ثابت بماند. پس از اینکه دمای دستگاه به مقدار مورد نظر رسید، می‌توان کار لایه نشانی را شروع کرد. تنظیماتی را که برای دستگاه اعمال کردہایم به طور خلاصه در جدول (۳-۳) آمده است. در تمامی مراحل لایه نشانی از هوا فشرده به عنوان گاز حامل استفاده شده است که توسط یک کمپرسور تامین می‌شد و قبل از ورود به دستگاه از یک صافی رطوبت‌گیر و چربی‌زدا رد می‌شد. مواد به کار رفته در این صافی سیلیکاژن می‌باشد. شکل (۷-۳) کمپرسور و صافی آن را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۳: تنظیمات اعمال شده برای دستگاه اسپری پایرولیزیز.

کمیت	مقدار اعمال شده
فشار هوا نازل	۲/۵ bar
سرعت شارش محلول اولیه از نازل	۵ ml/min
سرعت چرخش صفحه گرم کن	۱۰ RPM
فاصله نازل تا زیرلايه	۴۵ cm
زمان اسپری	۱۰ min



شکل ۳-۷: کمپرسور و صافی دستگاه اسپری پایرولیزیز.

### ۳-۱-۶- آماده سازی نمونه ها برای مشخصه یابی

#### ۳-۱-۶-۱- برش نمونه ها برای مشخصه یابی اپتیکی

برای اینکه بتوانیم نمونه ها را در دستگاه های مشخصه یابی مثل دستگاه اسپکتروفوتومتر یا دستگاه XRD قرار دهیم باید آنها را در ابعادی برش دهیم که برای این دستگاه ها قابل استفاده باشند. بدین منظور نمونه ها را در ابعاد  $2/5 \times 2/5 \text{ cm}$  برای قرار دادن در دستگاه XRD و  $5 \times 1 \text{ cm}$  برای قرار دادن در دستگاه اسپکتروفوتومتر برش می دهیم.

#### ۳-۱-۶-۲- الکتروود گذاری نمونه ها برای مشخصه یابی الکتریکی

پس از اینکه طیف عبور اپتیکی نمونه ها را توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر تهیه کردیم یک قسمت مربعی شکل از آنها را ماسک گذاری کرده و سطح آنها را توسط فلز مس با ضخامت تقریبی  $1000 \text{ \AA}$

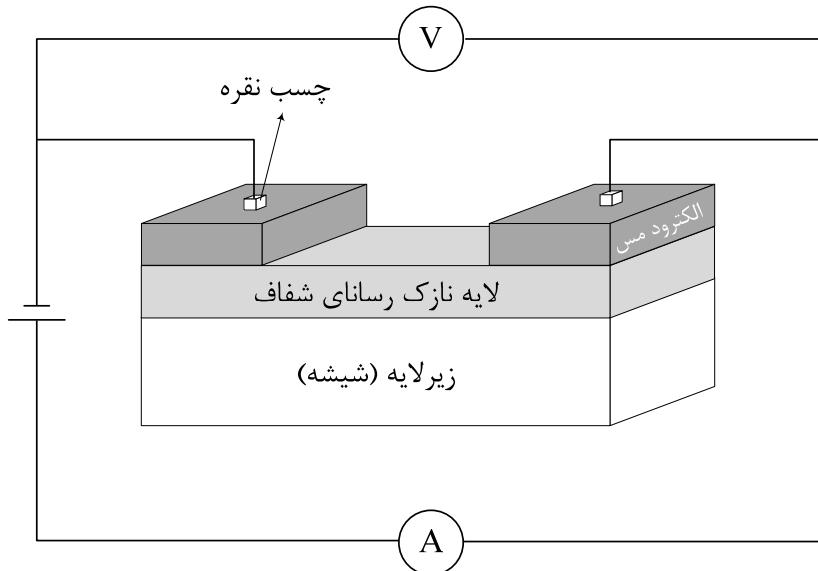


شکل ۳-۸: دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی در خلا

الکترود گذاری می‌کنیم. کار الکترود گذاری را توسط دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی در خلا انجام داده‌ایم که لایه نشانی در دمای اتاق و در خلا  $5 \times 10^{-6}$  mbar انجام گرفته است.

### ۳-۶-۱-۳- تعیین مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها

پس از الکترود گذاری نمونه‌ها، برای یافتن مشخصه جریان - ولتاژ آنها را در مداری مطابق شکل ۹-۳) قرار داده‌ایم. بدیهی است شبیب نمودار مربوطه متناظر با مقاومت ورقه‌ای لایه نازک خواهد بود.



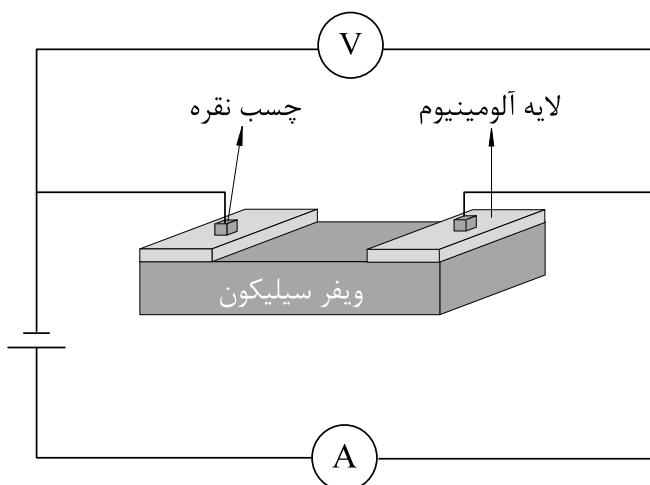
شکل ۹-۳: مدار لایه نازک الکترود گذاری شده برای رسم مشخصه جریان - ولتاژ.

## ۳-۲-۳- مراحل آزمایشگاهی تهیه سیلیکون متخلخل

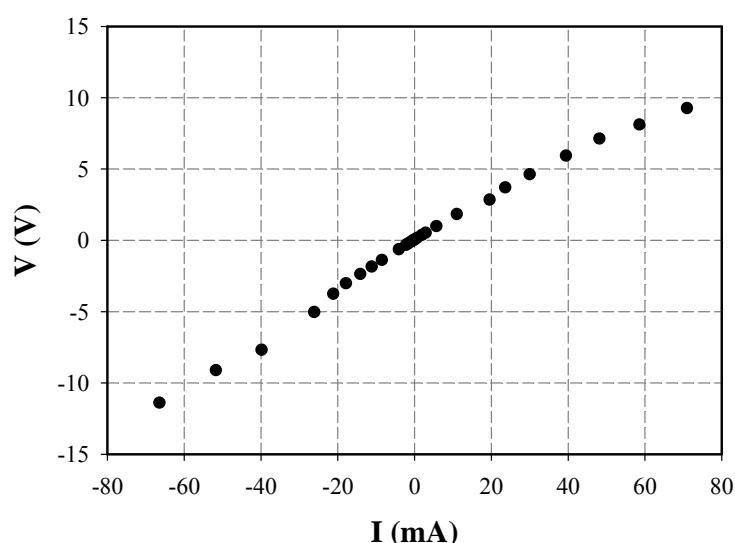
### ۳-۲-۱- ایجاد اتصال اهمی با ویفر سیلیکون

ویفرهای سیلیکونی که فرآیند متخلخل کردن را بر روی آن انجام داده‌ایم، از نوع  $p$  با قطر  $4\text{ }\mu\text{m}$  و با آلایش فسفر (P) و مقاومت سطحی  $\square/\Omega = 30 - 25$  بوده‌اند. در

این ویفرها به منظور برقراری تماس اهمی در بخش پشتی آن از یک لایه نازک آلومینیوم با ضخامت  $0.2 \mu\text{m}$ <sup>۱</sup> که به روش PVD<sup>۱</sup> لایه نشانی شده است، استفاده شده است. برای حصول اطمینان از اهمی بودن تماس آلومینیوم با ویفر، یک قسمت از آن را با روش فیزیکی (سایش) برداشته و در مداری مشابه شکل (۱۱-۳) قرار داده و مشخصه جریان - ولتاژ (شکل ۱۱-۳) آن را بدست آوردیم. خطی بودن این نمودار حاکی از اهمی بودن تماس لایه آلومینیوم با ویفر سیلیکون است.



شکل ۱۱-۳: مدار الکتریکی برای بررسی اهمی بودن تماس آلومینیوم با سیلیکون نوع  $p$



شکل ۱۱-۳: مشخصه جریان - ولتاژ ویفر سیلیکون نوع  $p$  با تماس اهمی آلومینیوم.

<sup>۱</sup> Physical vapour deposition

### ۲-۲-۳- تمیز کاری ویفر سیلیکون

قبل از انجام عمل آنودیزاپیون، ویفر سیلیکون را در ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  برش دادیم. سپس سیمهای رابط را به پشت قطعات بریده شده، سمتی که دارای اتصال آلومینیم است، وصل کرده و آنها را - بجز یک قسمت دایره‌ای شکل در جلوی ویفر که باید توسط اسید خورده شود - مطابق شکل (۷-۵) پوشاندیم. سپس این قطعات را در طی دو مرحله شستشو دادیم. ابتدا آنها را به مدت پنج دقیقه در اتانول ۹۶ درصد در حال جوش قرار دادیم. بعد از آن نمونه‌ها را به مدت دو دقیقه و در دمای اتاق در محلول ۲۵ درصد حجمی CP-4 که متشکل از اسید هیدروفلوئوریک (HF)، اسید نیتریک (HNO<sub>3</sub>)، اسید استیک (CH<sub>3</sub>COOH) و آب مقطر (DI water) با نسبتهای حجمی ۳:۵:۳:۳:۳ است، قرار دادیم. بعد از این مرحله، بلا فاصله نمونه‌ها را در سلول و در داخل محلول الکترولیت قرار دادیم.



شکل ۳-۱: ویفر سیلیکون بریده شده به همراه اتصالات فلزی، پوشیده شده توسط چسب پلاستیکی، آماده برای تمیز کاری و قرار گرفتن در داخل سلول الکتروشیمیایی (قسمت دایره‌ای روی ویفر فاقد ماسک بوده و در معرض خوردگی قرار می‌گیرد).

### ۳-۲-۳- آنودیزاپیون و تشکیل سیلیکون متخلخل

سلول الکتروشیمیایی که از آن برای متخلخل کردن سیلیکون استفاده نمودیم، از نوع سلول تک مخزنی است. با این تفاوت که به جای استفاده از اورینگ و قرار دادن ویفر سیلیکون در خارج

سلول، پشت ویفر را با چسب پلاستیکی پوشش داده (شکل ۱۲-۳) و آن را در داخل سلول و در درون الکتروولیت قرار دادیم. همچنین به جای استفاده از صفحه پلاتین به عنوان الکترود منفی (کاتد)، از یک توری استوانه‌ای شکل از جنس پلاتین (شکل ۱۳-۳) استفاده کردیم. با توجه به اینکه نسبت سطح به حجم در اجسام توری شکل بسیار زیاد است، لذا استفاده از این نوع الکترود خللی در یکنواختی میدان الکتریکی بین الکترود و ویفر سیلیکون ایجاد نمی‌کند. تصاویر<sup>۱</sup> SEM تهیه شده از نمونه‌ها (بخش ۴-۴) تایید کننده این موضوع است.

شرایط آزمایشگاهی در حین عمل آنودیزاسیون به این صورت بوده است: الکتروولیت متتشکل از اسید هیدروفلوریک ۴۰ درصد (Merck-100337) و اتانول خالص با درصدهای حجمی ۱:۱، فاصله الکترودها ۱ cm، چگالی جریان الکتریکی  $45 \text{ mA/cm}^2$  و آنودیزاسیون در دمای اتاق انجام گرفته است. برای زدودن حبابهای هیدروژن از سطح ویفر که یکی از پارامترهای مهم برای یکنواخت شدن تخلخل است، سلول را بر روی دستگاه همزن مغناطیسی<sup>۲</sup> قرار داده و الکتروولیت را به طور پیوسته هم



شکل ۱۳-۳: توری پلاتین استفاده شده در سلول الکتروشیمیایی برای متخخل کردن سیلیکون.

<sup>۱</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>۲</sup> Rotate Magnet

می‌زنیم. زمان آنودیزاسیون را به عنوان پارامتر متغیر انتخاب کرده و در بازه‌های زمانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه این کار را انجام داده‌ایم. شکل (۱۴-۳) سلول الکتروشیمیایی که از آن برای متخلخل کردن سیلیکون استفاده کردہ‌ایم را نشان می‌دهد.

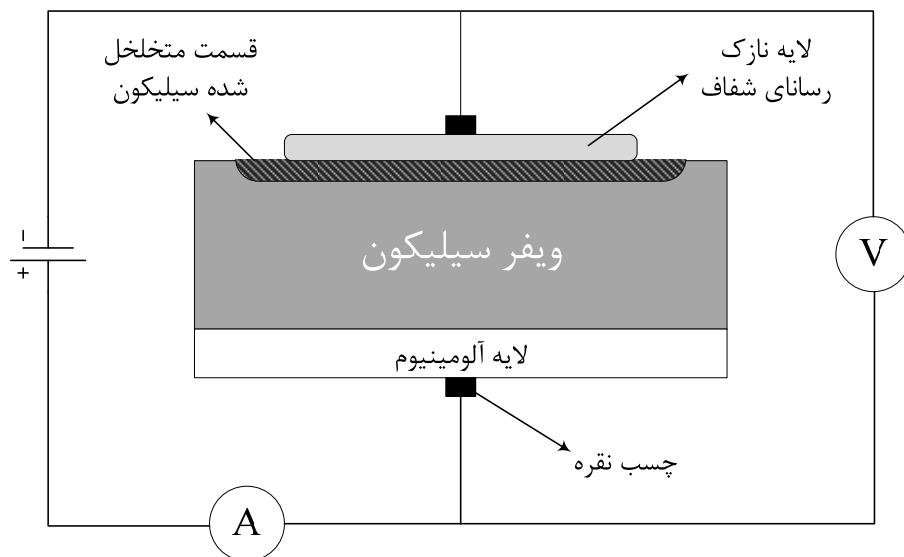


شکل ۱۴-۳: سلول الکتروشیمیایی برای تهیه سیلیکون متخلخل.

### ۳-۳-۳- لایه نشانی اکسید قلع خالص روی زیر لایه سیلیکون نوع $p$ (در حالت مسطح و متخلخل)

در ادامه این کار تجربی به بررسی خواص الکتریکی حاصل از اتصال لایه نازک اکسید قلع با سیلیکون نوع  $p$  در حالت مسطح و متخلخل (با زمانهای آنودیزاسیون متفاوت) پرداخته‌ایم. در این مرحله از سیلیکون به عنوان زیر لایه استفاده کرده و یک لایه نازک از اکسید قلع خالص در شرایط بهینه الکتریکی و اپتیکی، که در بخش (۲-۴) توضیح داده شده است، را در دمای  $425^{\circ}\text{C}$  با توجه به

بهینه بودن خواص الکتریکی و اپتیکی لایه رشد یافته در این دما (بخش ۲-۳-۴) بر روی آن نشاندیم. در انجام این لایه نشانی برای جلوگیری از ارتباط لایه اکسید قلع به اتصال اهمی پشت قطعه از ماسک آلومینیومی استفاده کردیم. سرانجام به منظور دستیابی به مشخصه جریان - ولتاژ قطعات بدست آمده، نمونه‌ها را در مداری مشابه شکل (۱۵-۳) قرار دادیم. در این اندازه‌گیریها دستگاه‌های ولت سنج و آمپرسنج بکار رفته در مدار به ترتیب دارای دقت  $1 \text{ mV}/0.001$  و  $1 \mu\text{A}/0.001$  بودند.



شکل ۱۵-۳: مدار الکتریکی برای تعیین مشخصه جریان - ولتاژ قطعه  $\text{SnO}_2/p$ -porous silicon در شرایط بایاس خارجی.

# فصل پنجم

**خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع رشد**

**یافته با روشن اسپری پایرولیزیز بر روی زیرلایه**

**شیشه، سیلیکون مسطح و متخلخل**

- بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید قلع
- بررسی تاثیر تراکم ناخالصی آنتیموان بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید قلع
- خواص الکتریکی اتصال لایه‌های اکسید قلع خالص با سیلیکون نوع  $p$  (در حالت مسطح و متخلخل)

## ۱-۴- مقدمه

در این فصل به بررسی خواص الکتریکی حاصل از اتصال لایه‌های نازک رسانای شفاف اکسید قلع رشد یافته با روش اسپری پایرولیزیز با سیلیکون نوع  $p$  (در حالت مسطح و متخلخل) پرداخته‌ایم. به منظور مشخصه‌یابی این لایه‌های نازک، ابتدا آنها را بر روی زیرلایه شیشه رشد داده و تاثیر دمای زیرلایه و ناخالصی آنتیموان با غلظت‌های مختلف را بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آنها بررسی کرده‌ایم.

سپس از سیلیکون نوع  $p$  (در حالت مسطح و متخلخل، با زمان آنودیزاسیون متفاوت) به عنوان زیرلایه استفاده کرده و خواص الکتریکی این پیوندگاه را بررسی کرده‌ایم. در پایان نتایج بدست آمده را بر اساس نظریه‌ها و مدل‌های فیزیکی که در فصل دوم ارائه شده است، مورد بررسی قرار داده‌ایم.

## ۲-۴- تاثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع

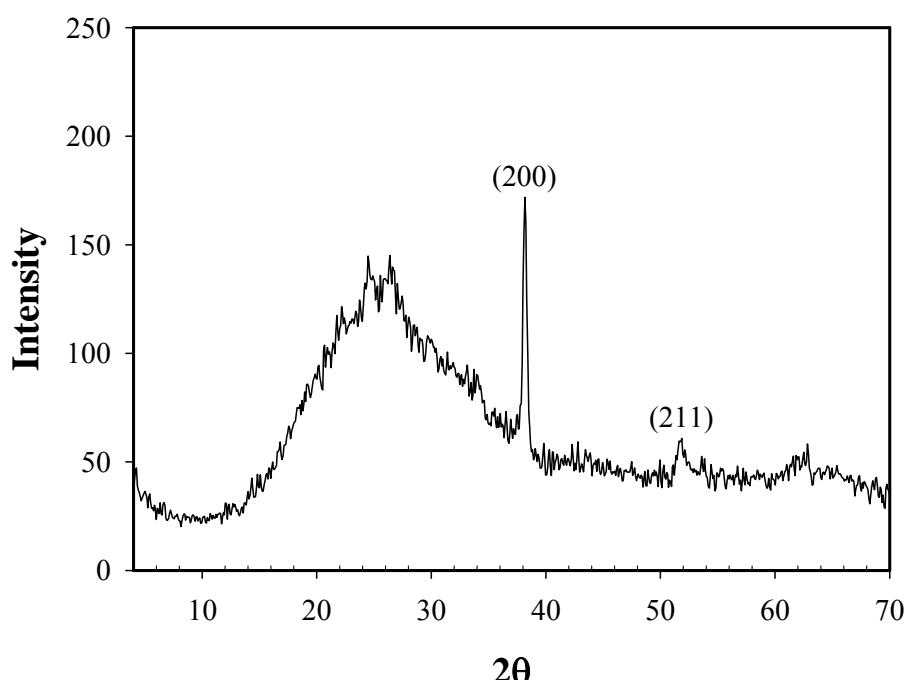
همانطور که در بخش (۳-۱-۳- ج) بیان شد در روش لایه نشانی اسپری پایرولیزیز، دمای زیرلایه یکی از عوامل مهم تاثیرگذار بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه است. از این رو در نخستین مرحله از کار آزمایشگاهی، دمای زیرلایه را به عنوان پارامتر متغیر انتخاب کردیم تا دمای مناسب را به منظور دستیابی به شرایط بهینه خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$ ، به طور تجربی تعیین کنیم. برای این مقصود کار لایه نشانی را با یکسان قرار دادن کلیه پارامترهای رشد که

در بخش (۳-۵-۱) آمده است، در دماهای زیرلایه‌ای  $350^{\circ}\text{C}$ ،  $375^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $425^{\circ}\text{C}$  بر روی شیشه انجام دادیم. در ادامه نتایج بدست آمده، مربوط به خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

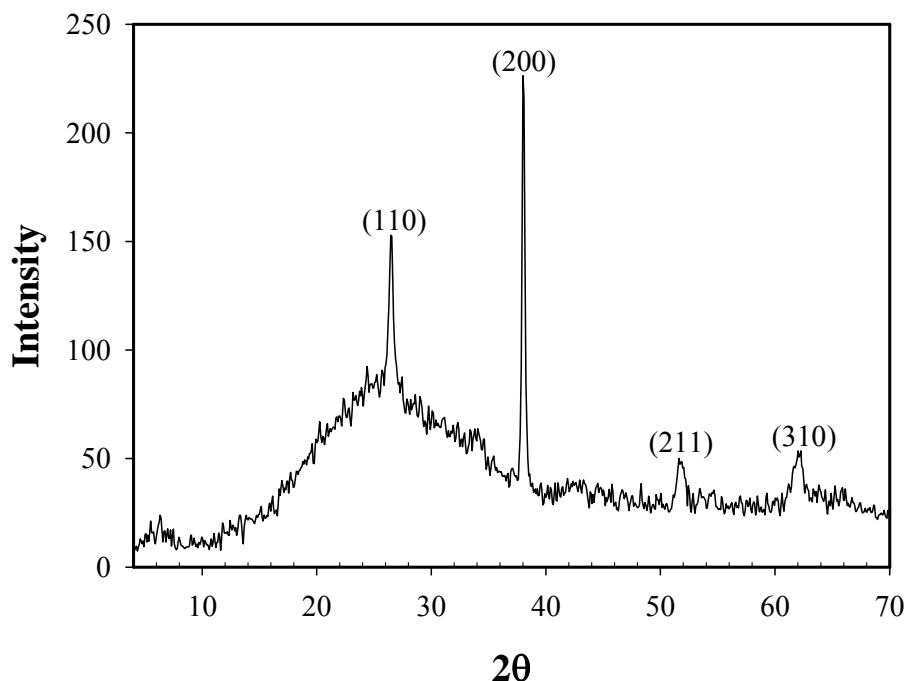
#### ۱-۲-۴- خواص ساختاری

##### ۱-۲-۴-۱- طرح پراش پرتو $\text{x}$

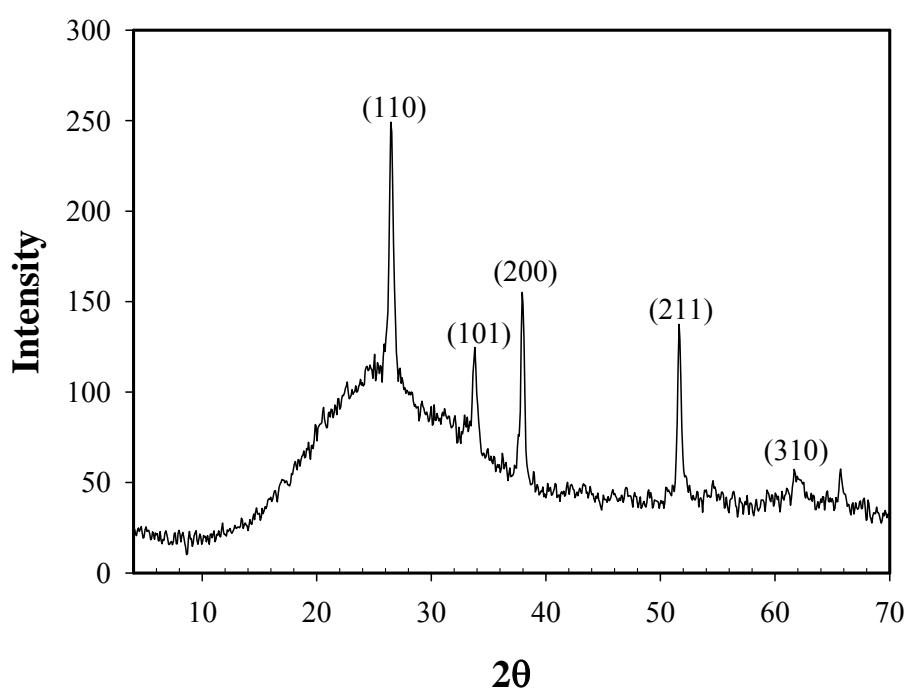
به منظور مطالعه ساختار لایه‌ها از روش پراش پرتو ایکس  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $154\text{ nm}$  استفاده کردیم. شکلهای (۱-۴)، (۲-۴) و (۳-۴) طرح پراش پرتو  $\text{x}$  لایه‌های رشد یافته را به ترتیب در دماهای زیرلایه‌ای  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $425^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهند.



شکل ۴-۱: طرح پراش پرتو  $\text{x}$  لایه نازک  $\text{SnO}_2$  خالص رشد یافته در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۴-۲: طرح پراش پرتو X لایه نازک  $\text{SnO}_2$  خالص رشد یافته در دمای  $425^\circ\text{C}$



شکل ۴-۳: طرح پراش پرتو X لایه نازک  $\text{SnO}_2$  خالص رشد یافته در دمای  $450^\circ\text{C}$

این طیفها نشانگر لایه‌ای با ساختار بسیلوری است و چنانچه پیداست با افزایش دمای زیرلایه تعداد قله‌های مربوط به صفحات بلوری افزایش یافته است که می‌تواند حاکی از افزایش تبلور لایه‌ها باشد. برای مثال در لایه رشد یافته در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تنها یک قله، مربوط به صفحه بلوری ( $200$ ) مشاهده می‌شود و با افزایش دمای زیر لایه تا  $450^{\circ}\text{C}$  تعداد قله‌ها به چهار - با راستای ترجیحی ( $110$ ) - افزایش می‌یابد. این تغییر سمتگیری صفحات بلوری با گزارش آما و همکاران [۲] سازگار است. افزایش دمای زیرلایه علاوه بر تاثیر بر تبلور لایه‌ها، تغییراتی را در اندازه بلورکها (دانه‌ها)<sup>۱</sup> نیز سبب می‌شود. برای تحقیق در این مورد از رابطه شرر ( $1-2$ ) استفاده کردہ‌ایم. با توجه به حضور قله ( $200$ ) در هر سه نمودار، از پهنه‌ای نصف ماکزیمم این قله پراش برای محاسبه اندازه دانه‌ها استفاده کردہ‌ایم. نتیجه محاسبات در جدول ( $1-4$ ) آمده است. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که افزایش دمای زیرلایه به افزایش ابعاد دانه‌ها از  $19/2$  به  $21/5$  نانومتر منجر می‌شود.

جدول  $1-4$ : پهنه‌ای نصف ماکزیمم [ $B$ ] مربوط به صفحات ( $200$ ) و اندازه دانه‌ها ( $D$ ) در لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای متفاوت.

دمای زیرلایه	$400^{\circ}\text{C}$	$425^{\circ}\text{C}$	$450^{\circ}\text{C}$
$B_{(200)} \text{ (deg)}$	$0/438$	$0/420$	$0/391$
$D \text{ (nm)}$	$19/2$	$20/0$	$21/5$

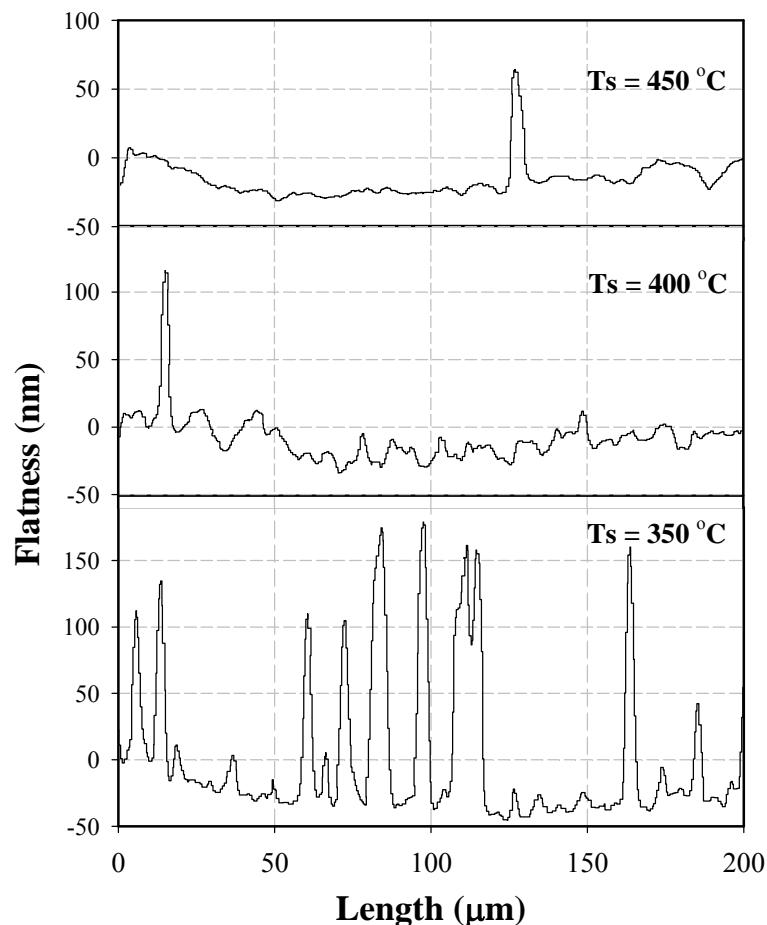
#### ۴-۲-۱-۲-۳- ناهمواری سطح لایه‌ها

به منظور اطلاع از کیفت سطح لایه‌ها و میزان ناهمواری در آنها، نمودار همواری<sup>۲</sup> سطح لایه‌های رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای  $350$ ،  $400$  و  $450^{\circ}\text{C}$  را توسط دستگاه Alpha Step در طول  $200 \mu\text{m}$  از سطح این نمونه‌ها تهیه کردہ‌ایم. حاصل این اندازه‌گیری در شکل ( $4-4$ ) نشان داده

<sup>1</sup> Grain size

<sup>2</sup> Flatness

شده است. این تصاویر حاکی از آنند که با افزایش دمای زیرلایه از ناصافی سطح نمونه‌ها در حدود سه برابر کاسته شده است. این موضوع می‌تواند ناشی از جنبش عناصر تشکیل دهنده در دماهای بالا و تمایل آنها به رشد دانه‌های مسطح با ابعاد بزرگتر باشد [۲].



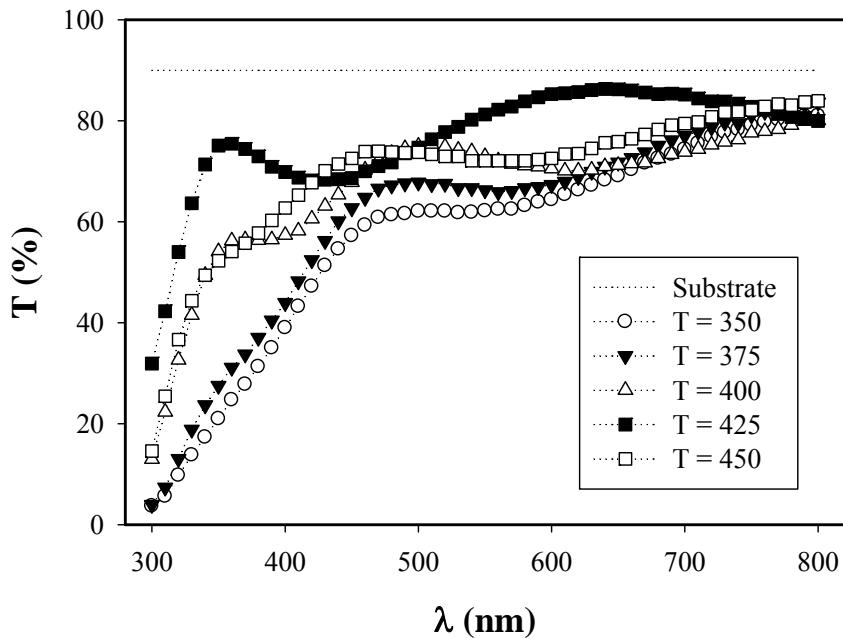
شکل ۴-۴: میزان همواری سطح لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای  $350$ ،  $400$  و  $450$   $^{\circ}\text{C}$ .

## ۲-۲-۴- خواص اپتیکی

### ۱-۲-۲-۴- ضریب عبور اپتیکی

شکل (۴-۵) نمودار ضریب عبور اپتیکی لایه‌های  $\text{SnO}_2$  به ازای دماهای زیرلایه‌ای متفاوت را بر حسب تابعی از طول موج (در گستره طول موجی  $300$  تا  $800$  nm) نشان می‌دهد. روند کلی رفتار

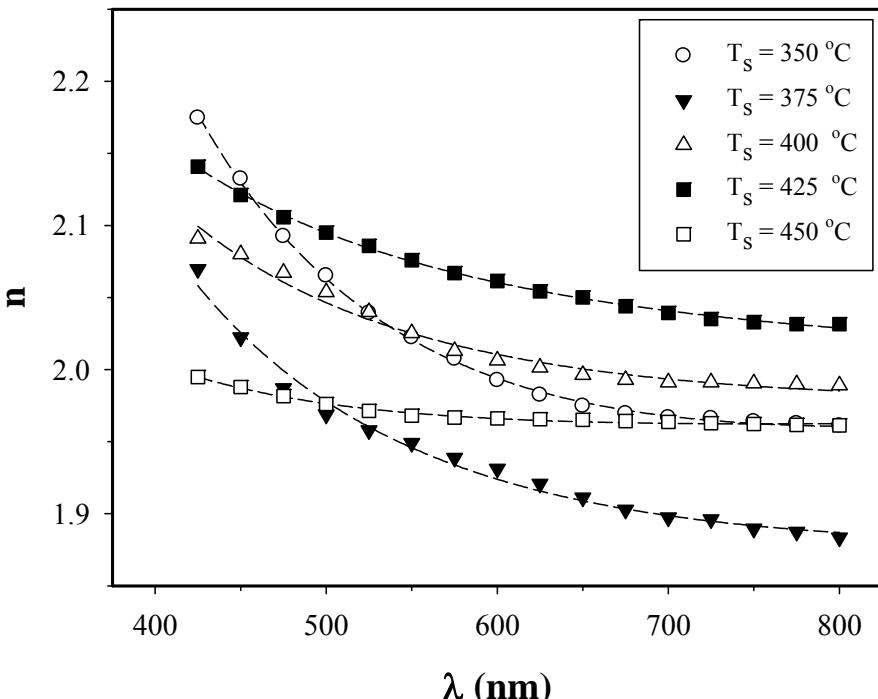
این داده‌ها نشانگر آن است که با افزایش دمای زیرلایه، شفافیت اپتیکی لایه‌ها رو به فزونی است. این امر می‌تواند به دلیل افزایش تبلور لایه‌ها و در نتیجه کاهش پراکندگی نور از مرز دانه‌ها باشد [۲]. حضور فریزهای تداخلی و نقاط مینیمم و ماکزیمم در این طیفها حاصل تداخل پرتوهای باز تابیده از مرز هوا - لایه با پرتو بازتابیده از مرز لایه - زیرلایه است [۵۱]. وضوح هر چه بیشتر در نقاط ماکزیمم و مینیمم، به ویژه در دماهای زیرلایه‌ای بالاتر به معنای دستیابی به لایه‌های همگن‌تر و ضخامت‌های یکنواخت‌تر است [۱].



شکل ۴-۵: ضریب عبور بر حسب تابعی از طول موج در نمونه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای مختلف.

#### ۴-۲-۲-۲-۲- ضریب شکست لایه‌ها

همانطور که در بخش (۳-۳-۱-۲) بیان شد ضریب شکست لایه‌ها را می‌توان با استفاده از روش سوانپل (معادله ۴-۲) و با رسم پوشاهای منحنی عبور اپتیکی بدست آورد. شکل (۶-۴) تغییرات ضریب شکست لایه‌های اکسید قلع خالص رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶: نمودار پاشندگی لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت.

چنانچه مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها با افزایش طول موج پرتو فرودی، ضریب شکست لایه کاهش می‌یابد. به منظور تحقیق بیشتر در مورد ضریب شکست لایه‌ها، از مدل نظری کوشی<sup>۱</sup> نیز استفاده کردہ‌ایم. طبق این مدل ضریب شکست یک لایه بر حسب تابعی از طول موج پرتو فرودی ( $\lambda$ ) را می‌توان به صورت [۷۲]:

$$n(\lambda) = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2} \quad (1-4)$$

نوشت که در آن  $\alpha$  و  $\beta$  به پارامترهای کوشی موسوم هستند. از برآش داده‌های حاصل شده از روش سوانپل در این شکلها با معادله (۱-۴)، پارامترهای برآشی  $\alpha$  و  $\beta$  بدست می‌آید. نتایج این محاسبات در جدول (۲-۴) آمده است که در این روابط  $\lambda$  بر حسب نانومتر می‌باشد.

<sup>۱</sup> Cauchy model

جدول ۲-۴: روابط پاشندگی (طبق مدل کوشی) لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای متفاوت.

دمازیرلایه	رابطه پاشندگی
۳۵۰ °C	$n = 1/859 + \frac{5/314 \times 10^4}{\lambda^2}$
۳۷۵ °C	$n = 1/813 + \frac{4/229 \times 10^4}{\lambda^2}$
۴۰۰ °C	$n = 1/945 + \frac{2/497 \times 10^4}{\lambda^2}$
۴۲۵ °C	$n = 1/985 + \frac{2/735 \times 10^4}{\lambda^2}$
۴۵۰ °C	$n = 1/942 + \frac{9/519 \times 10^4}{\lambda^2}$

### ۳-۲-۲-۴- ضخامت لایه‌ها

برای تعیین ضخامت لایه‌ها از روشی که در بخش (۳-۱-۲) آمده است استفاده کردہ‌ایم. با توجه به اینکه نمودارهای عبور اپتیکی (در بازه طول موجی ۳۰۰ nm تا ۸۰۰ nm) لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دماهای ۴۰۰ و ۴۲۵ °C دارای دو نقطه ماکزیمم هستند، فقط ضخامت این دو لایه را محاسبه نموده‌ایم (جدول ۴-۳). این مقادیر با مقادیر گزارش شده توسط آما و همکاران [۲] که توسط روش تداخل سنجی تلانسکی<sup>۱</sup> برای لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته با شرایط مشابه، اندازه‌گیری شده است تطابق بسیار نزدیکی دارد. با توجه به اینکه تمامی نمونه‌ها با حجم و غلظت یکسانی از محلول اولیه لایه نشانی شده‌اند، انتظار می‌رفت ضخامت همه لایه‌ها تقریباً برابر باشد. اما با توجه به یکسان نبودن دمای زیرلایه، با افزایش دمای زیرلایه، به دلیل افزایش باز تبخیر اتمها از سطح لایه، ضخامت لایه‌ها کاهش یافته است [۲]. مقادیر گزارش شده توسط آما و همکاران برای ضخامت لایه‌ها، حاکی از آن است که به ازای هر ۲۵ °C افزایش دمای زیرلایه، ضخامت لایه در حدود ۲۰ nm کاهش یافته است.

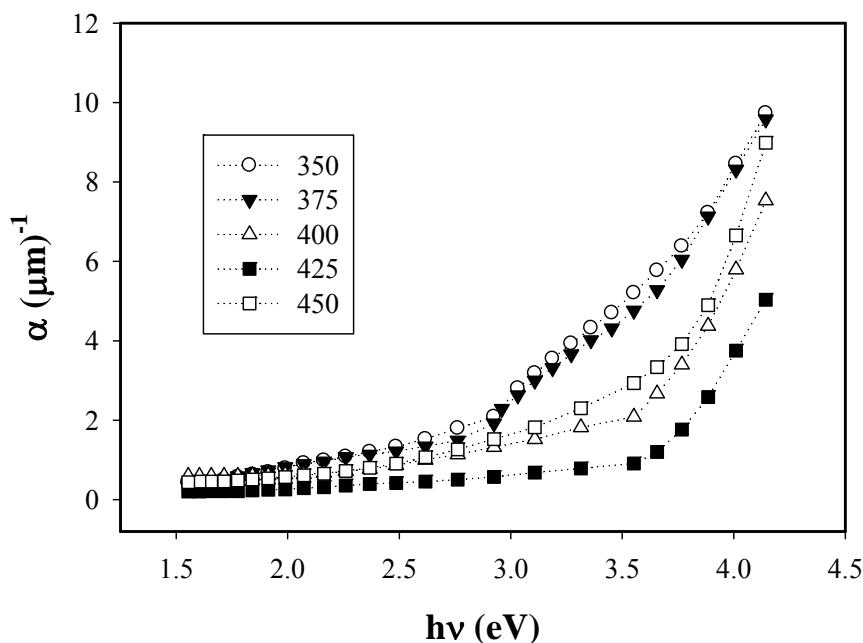
<sup>1</sup> Tolansky's interferometric

جدول ۴-۳: ضخامت لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دمای زیر لایه‌ای متفاوت و مقایسه آن با مقادیر گزارش شده در مقاله مشابه. (مقادیر گزارش شده برای لایه‌های رشد یافته در دماهای  $350^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$  به ترتیب برابر  $224\text{ nm}$  و  $156\text{ nm}$  است [۲].)

دمای زیرلایه	$\lambda_1$ و $\lambda_2$ (nm)	$n_f(\lambda_1)$ و $n_f(\lambda_2)$	$t$ محاسبه شده (nm)	$t$ گزارش شده (nm)
$400^\circ\text{C}$	$370$ و $630$	$2/127$ و $2/008$	$195$	$192$
$425^\circ\text{C}$	$360$ و $640$	$2/196$ و $2/052$	$172$	$170$

#### ۴-۲-۲-۴- ضریب جذب لایه‌ها

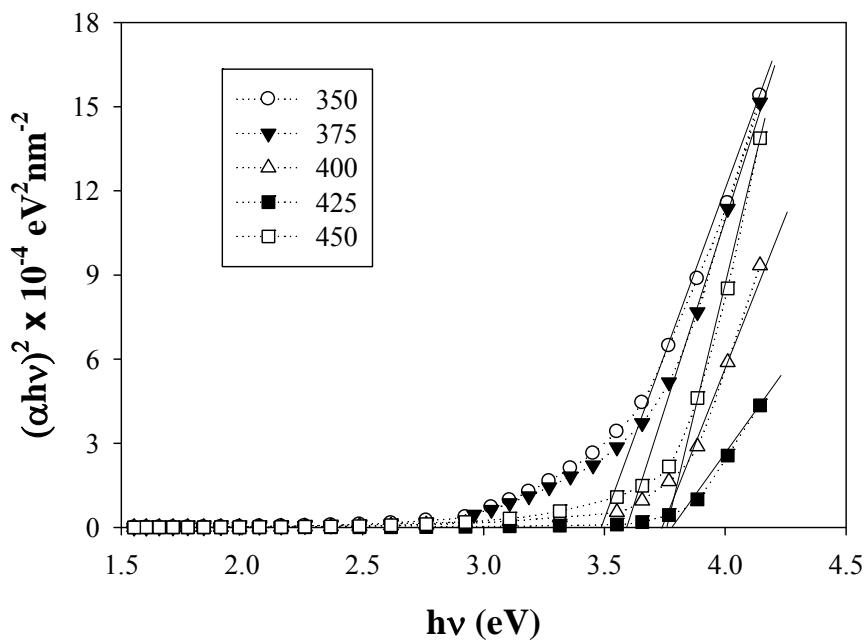
به کمک داده‌های مربوط به عبور اپتیکی لایه‌ها (شکل ۴-۵) و با استفاده از مدل‌های فیزیکی معرفی شده در بخش (۱-۲-۳-۴) می‌توان ضریب جذب آنها را بدست آورد. شکل (۷-۴) نتایج این محاسبات را برای نمونه‌های مورد نظر که در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت رشد داده شده‌اند بر حسب انرژی فوتون فرودی نشان می‌دهد. چنانچه پیداست نمودار ضریب جذب لایه‌ها در محدوده فوتونهای با انرژی  $3/5$  تا  $4 \text{ eV}$  - موسوم به لبه جذب - به دلیل وقوع پدیده جذب بین نواری، به تنیدی افزایش یافته است. این رخداد با محاسبات وابسته به بزرگی گاف نواری که در بخش (۲-۴-۵) آمده است، سازگار می‌باشد. از دیگر نکات جالب توجه در این نتایج آنکه ملاحظه می‌شود با افزایش دمای زیرلایه ضریب جذب نمونه‌ها کاهش یافته است. این پدیده می‌تواند به دلیل افزایش شفافیت اپتیکی لایه‌ها (شکل ۴-۵) باشد. با توجه به طیفهای پراش پرتو  $x$  در این نمونه‌ها، با افزایش دمای زیرلایه کیفیت بلوری آنها افزایش یافته است که همین امر می‌تواند سبب پراکندگی کمتر در لایه شود؛ لذا بخش عمده پرتو فرودی از لایه عبور می‌کند. البته در این میان لایه رشد یافته در دمای  $450^\circ\text{C}$  دارای رفتار غیر عادی است که علت آن کمتر بودن ضریب عبور اپتیکی این لایه نسبت به لایه رشد یافته در دمای  $425^\circ\text{C}$  است.



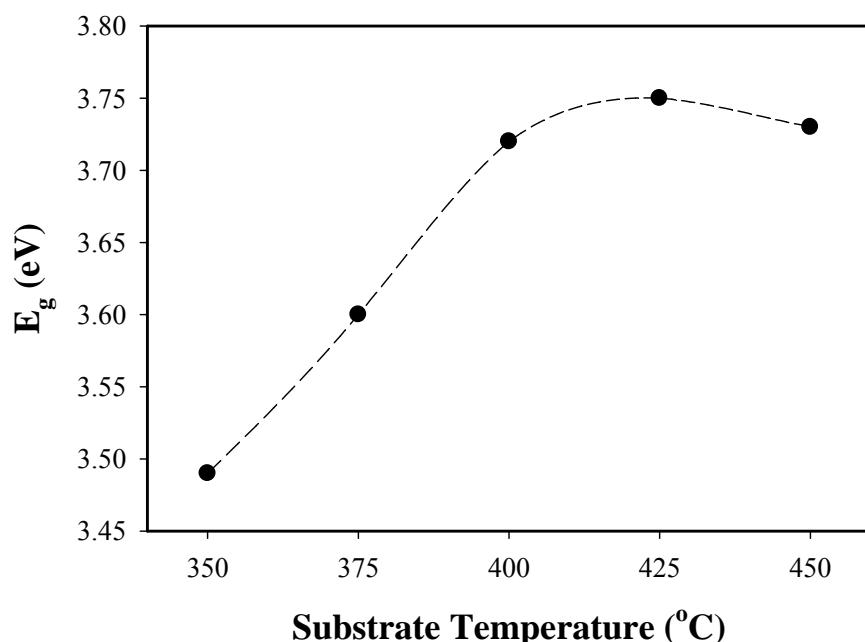
شکل ۷-۴: ضریب جذب نوری لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای متفاوت.

#### ۴-۲-۲-۵- گاف نواری اپتیکی لایه‌ها

با اطلاع از تغییرات ضریب جذب ( $\alpha$ ) بر حسب انرژی فوتونها ( $h\nu$ ) و با توجه به مطالب ذکر شده در بخش (۵-۳-۱) می‌توان بزرگی گاف نواری در این ماده و همچنین نوع گاف (مستقیم یا غیر مستقیم) را تحقیق نمود. چنانچه در بخش (۵-۳-۱) آمده است، در صورتی که گاف نواری از نوع مستقیم باشد، انتظار می‌رود نمودار  $\alpha(h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  در محدوده‌ای از انرژی فوتونی که شرط جذب برای آنها فراهم باشد به صورت خطی تغییر کند. بدین منظور نمودار تغییرات  $\alpha(h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتونهای فرویدی (شکل ۸-۴) را برای لایه‌های رشد یافته رسم کردہ‌ایم. چنانچه ملاحظه می‌شود در انرژیهای بزرگتر از  $3 \text{ eV}$  نمودار تغییرات به صورت خطی ظاهر می‌گردد که حاکی از مستقیم بودن گاف نواری در این ماده است. بر این اساس انتظار می‌رود محل تقاطع خط برآشی در قسمت خطی با محور انرژی، برابر گاف نواری مستقیم ماده مورد نظر باشد. شکل (۹-۴) نتیجه این تحلیل را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۸: نمودار تغییرات  $(\alpha h v)^2 \times 10^{-4} \text{ eV}^2 \text{ nm}^{-2}$  بر حسب  $h v$  لایه‌های  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای مختلف.



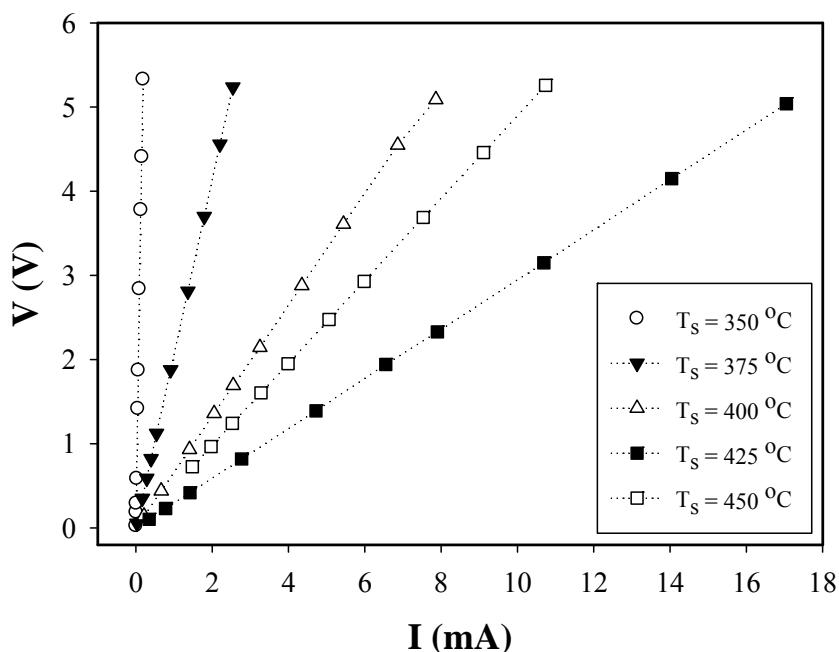
شکل ۴-۹: نمودار تغییرات گاف نواری اپتیکی لایه‌های  $\text{SnO}_2$  بر حسب تغییر دمای زیرلایه.

همانگونه پیداست با افزایش دمای زیرلایه از  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $425^{\circ}\text{C}$  گاف نواری مستقیم ماده از  $3/49$  به  $3/75\text{ eV}$  افزایش یافته است. این تغییرات در گاف نواری ماده به دلیل افزایش تراکم الکترونی ماده است که به جابجایی بروشتین - ماس معرف است (بخش ۱-۲-۲). اما با افزایش دمای زیرلایه از  $425^{\circ}\text{C}$  تا  $450^{\circ}\text{C}$  تغییرات گاف نواری روند معکوس داشته و از  $3/75\text{ eV}$  به  $3/73\text{ eV}$  کاهش یافته است. علت این کاهش، کاهش در تراکم الکترونی ماده است. ارتباط بین تغییرات تراکم الکترونی و تغییرات گاف نواری در بخش (۳-۲-۴) بحث خواهد شد.

### ۳-۲-۴- خواص الکتریکی لایه‌ها

#### ۱-۳-۲-۴- مشخصه جریان - ولتاژ، مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه

شکل (۱۰-۴) مشخصه جریان - ولتاژ ( $I-V$ ) نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. این نمودار با استفاده از روش دو الکترود که در بخش (۴-۱-۲) بیان شد، تهیه شده است. شیب خطوط برازشی در این نمودار، برابر مقاومت ورقه‌ای ( $R_s$ ) لایه‌ها می‌باشد.



شکل ۱۰-۴: مشخصه ( $I-V$ ) لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت.

با اطلاع از ضخامت لایه‌ها ( $t$ )، می‌توان مقاومت ویژه ( $\rho$ ) لایه را از رابطه  $R_s t = \rho$  محاسبه کرد که نتایج این اندازه‌گیریها و محاسبات در جدول (۴-۴) آمده است. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش دمای زیرلایه در بازه  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $425^{\circ}\text{C}$  مقاومت ویژه (و مقاومت ورقه‌ای) کاهش یافته است که این می‌تواند به دلیل افزایش تراکم الکترونی ماده - به دلیل افزایش تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه ماده در اثر افزایش دمای زیرلایه - باشد. اما با افزایش دما از  $425^{\circ}\text{C}$  به  $450^{\circ}\text{C}$  مقاومت ویژه (و مقاومت ورقه‌ای) افزایش یافته است.

جدول ۴-۴: خواص الکتریکی لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$  رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت.

$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$R_s$ ( $\text{k}\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	$E_g$ (eV)
۳۵۰	۲۸/۴۸۵	$6/38 \times 10^{-1}$	۳/۴۹
۳۷۵	۲/۰۶۵	$4/25 \times 10^{-2}$	۳/۶۰
۴۰۰	۰/۶۵۵	$1/26 \times 10^{-2}$	۳/۷۲
۴۲۵	۰/۲۹۵	$5/10 \times 10^{-3}$	۳/۷۵
۴۵۰	۰/۴۹۰	$7/64 \times 10^{-3}$	۳/۷۳

برای توصیف علت رابطه بین تغییرات مقاومت ویژه و تغییرات گاف نواری ماده می‌توان از معادله بروشتین - ماس (رابطه ۱-۱) استفاده کرد. از آنجا که مقاومت ویژه با تراکم حاملی ( $n$ ) و حرک آنها ( $\mu$ ) به صورت معکوس متناسب است، با فرض ثابت ماندن تحرک الکترونی (در حدود

۲۰  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  می‌توان نشان داد:

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \xrightarrow{n, e = \text{constant}} \rho \propto \frac{1}{n} \quad (2-4)$$

اگر از طرفین رابطه فوق دیفرانسیل بگیریم، خواهیم داشت:

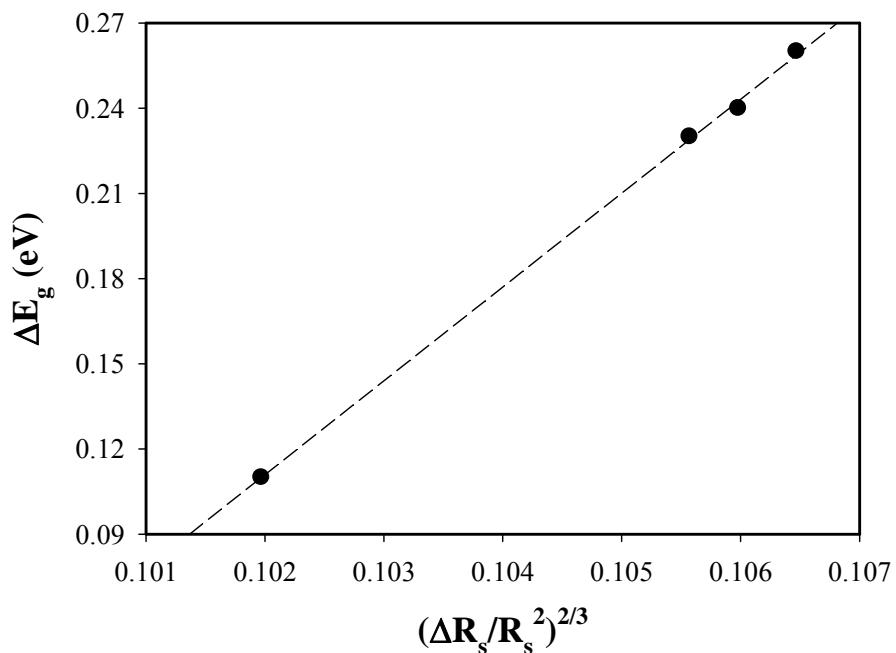
$$\Delta n \propto -\frac{\Delta \rho}{\rho^2} \xrightarrow{\rho=R_s t} \Delta n \propto -\frac{\Delta R_s}{R_s^2} \quad (3-4)$$

از طرفی طبق رابطه بروشتین - ماس داریم [۱۱ و ۱۲]:

$$\Delta E_g \propto (\Delta n)^{2/3} \quad (4-4)$$

اکنون با جایگذاری رابطه (۳-۴) در (۲-۴) خواهیم داشت:

$$\Delta E_g \propto -\left(\frac{\Delta R_s}{R_s^2}\right)^{2/3} \quad (5-4)$$



شکل ۱۱-۴: نمودار  $\Delta E_g$  را بر حسب  $(\Delta R_s / R_s^2)^{2/3}$ . خطی بودن این نمودار نشان دهنده انطباق مقادیر تجربی اندازه‌گیری شده  $E_g$  و  $R_s$  لایه‌ها در معادله بروشتین - ماس است.

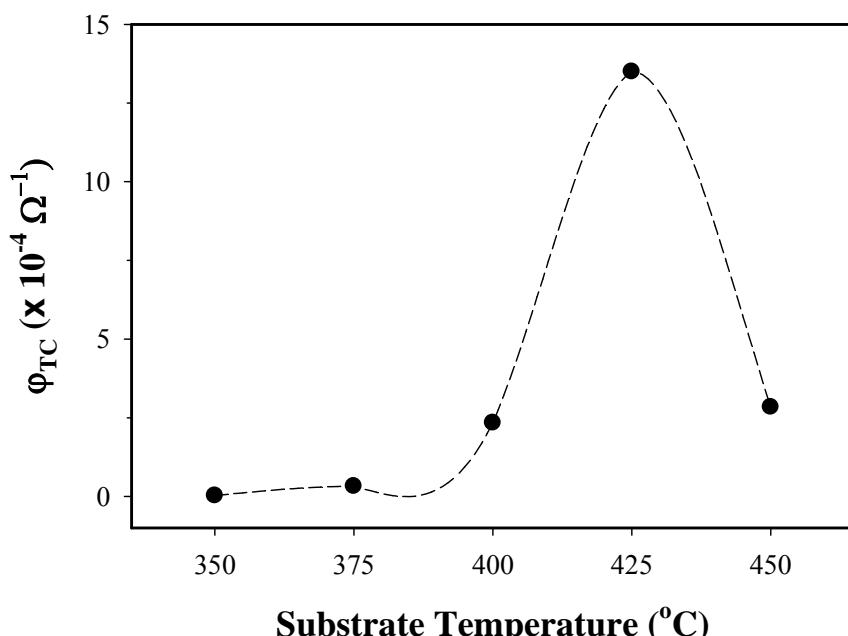
شکل (۱۱-۴) نمودار  $\Delta E_g$  را بر حسب تابعی از

$(\Delta R_s / R_s^2)^{2/3}$  نشان می‌دهد. خطی بودن این نمودار نشان دهنده انطباق خوب مقادیر تجربی

اندازه‌گیری و محاسبه شده برای گاف نواری و مقاومت ورقه‌ای لایه‌ها در معادله بروشتین - ماس است که می‌تواند تأییدی بر صحت اندازه‌گیریها و محاسبات باشد. همچنین از این بحث می‌توان دریافت که کاهش مقاومت ورقه‌ای به همراه افزایش گاف نواری در اثر افزایش دمای زیرلایه از  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $425^{\circ}\text{C}$  به دلیل افزایش تراکم الکترونی ماده بوده که با افزایش دمای زیرلایه از  $425^{\circ}\text{C}$  تا  $450^{\circ}\text{C}$  این روند معکوس شده است.

#### ۲-۳-۲-۴- ضریب بهینگی

برای مقایسه کیفیت خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها از ضریب بهینگی (بخش ۱-۲-۵) که به صورت  $\varphi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s}$  تعریف می‌شود استفاده کردہ‌ایم. شکل (۱۲-۴) تغییرات ضریب بهینگی لایه‌ها را بر حسب دمای زیرلایه با توجه به نتایج جدول (۴-۴) و شکل (۵-۴) نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود بهترین دمای زیرلایه برای رشد لایه‌های رسانای شفاف  $\text{SnO}_2$  بدون آلایش ناخالصی دمای  $425^{\circ}\text{C}$  است که در آن لایه هم از نظر اپتیکی و هم از نظر الکتریکی دارای بهترین کیفیت است.



شکل ۱۲-۴: ضریب بهینگی لایه‌های  $\text{SnO}_2$  بدون آلایش بر حسب تابعی از دمای زیرلایه.

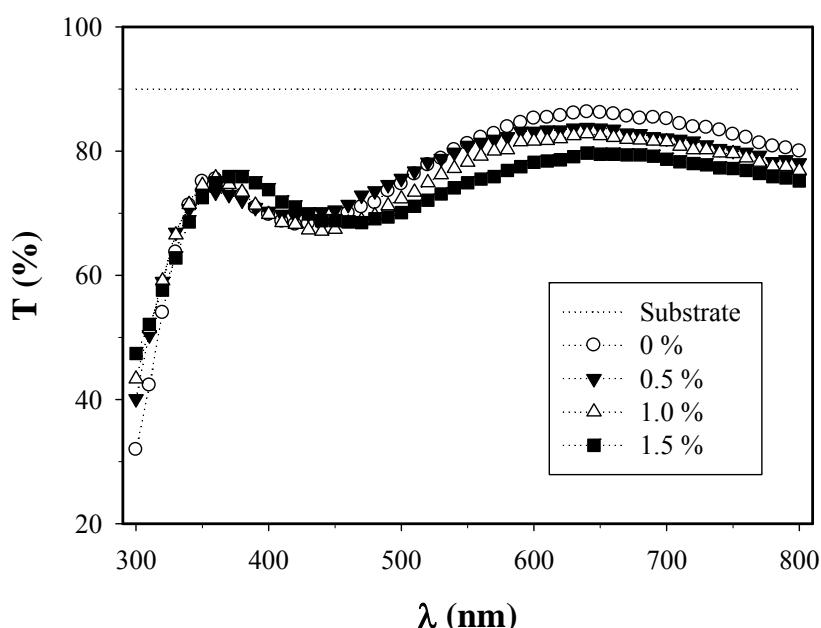
### ۴-۳-۴- بررسی تاثیر تراکم ناخالصی آنتیموان بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید قلع

با توجه به بررسیهای انجام شده در بخش قبل برای یافتن بهترین دمای زیرلایه‌ای برای رشد لایه‌های  $\text{SnO}_2$  خالص ( $T_s = 425^\circ\text{C}$ ) - که مهمترین و تاثیر گذارترین کمیت بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه در روش اسپری پایرولیزیز است - در این بخش به مطالعه تاثیر تراکم ناخالصی آنتیموان بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های  $\text{SnO}_2$  می‌پردازیم. در این مورد برای لایه نشانی از پودر  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ که در مقدار کمی  $\text{HCl}$  حل شده و به محلول اضافه گردیده است، استفاده کردند.

### ۴-۳-۱- خواص اپتیکی

#### ۴-۳-۱-۱- ضریب عبور اپتیکی

شکل (۱۳-۴) ضریب عبور اپتیکی نمونه‌های با تراکمهای مختلف ناخالصی Sb را در گستره طول موجی ۳۰۰ تا ۸۰۰ nm نشان می‌دهد. رفتار کلی داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش تراکم

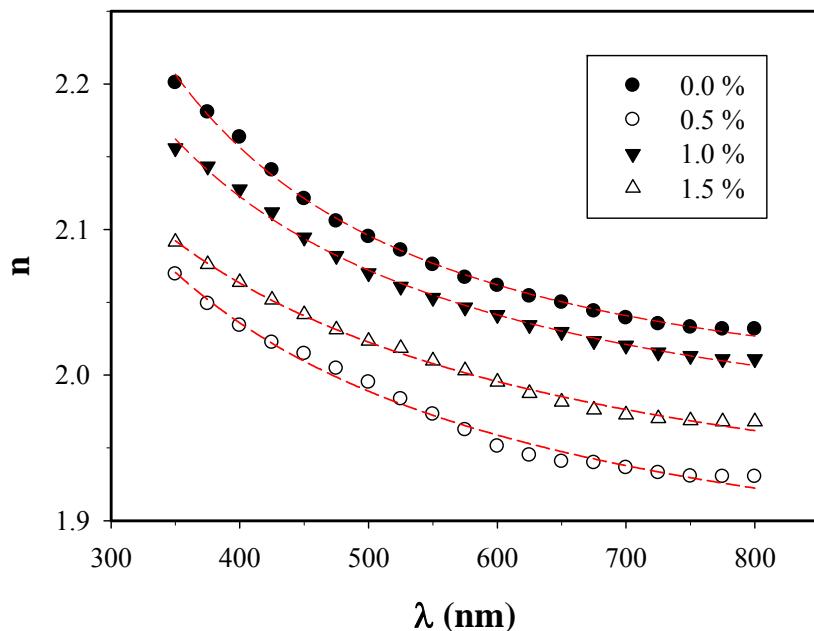


شکل ۱۳-۴: نمودار عبور اپتیکی لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با تراکمهای مختلف بر حسب تابعی از طول موج.

ناخالصی ضریب عبور لایه‌ها در حدود ۱۰ درصد کاهش یافته است. این امر می‌تواند به دلیل افزایش پراکندگی فوتونها توسط نواقع شبکه‌ای بر اثر حضور اتمهای ناخالصی باشد [۷۳]. در ادامه به بررسی خواص نوری و الکتریکی این لایه‌ها می‌پردازیم. شیوه این مشخصه‌یابی‌ها همانند نمونه‌های یاد شده در بخش (۲-۴) می‌باشد.

#### ۴-۳-۲-۱-۳-۴- ضریب شکست لایه‌ها

شکل (۱۴-۴) تغییرات ضریب شکست لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با تراکم‌های مختلف را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. در اینجا نیز در تمامی نمونه‌ها با افزایش طول موج پرتو فرودی، ضریب شکست لایه کاهش یافته است که با مدل کوشی سازگار است. جدول (۵-۴) فرمول ضریب شکست این لایه‌ها را که توسط برآذش داده‌های شکل (۱۴-۴) با فرمول کوشی بدست آمده است، نشان می‌دهد.



شکل ۱۴-۴: نمودار پاشندگی ضریب شکست لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  بر حسب تابعی از طول موج. خط چینها با استفاده از پارامترهای برآذشی مدل کوشی ( $\alpha$  و  $\beta$ ) رسم شده‌اند.

جدول ۴-۵: روابط پاشندگی (طبق مدل کوشی) لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با تراکم‌های ناخالصی مختلف.

تراکم ناخالصی	صفر	$0/5$ درصد	$1/0$ درصد	$1/5$ درصد
معادله پاشندگی	$1/985 + \frac{2/735 \times 10^4}{\lambda^2}$	$1/893 + \frac{2/286 \times 10^4}{\lambda^2}$	$1/973 + \frac{2/384 \times 10^4}{\lambda^2}$	$1/931 + \frac{2/164 \times 10^4}{\lambda^2}$

### ۳-۱-۳-۴- ضخامت لایه‌ها

نتیجه محاسبات برای ضخامت نمونه‌ها در جدول (۶-۴) آمده است. چنانچه مشاهده می‌شود

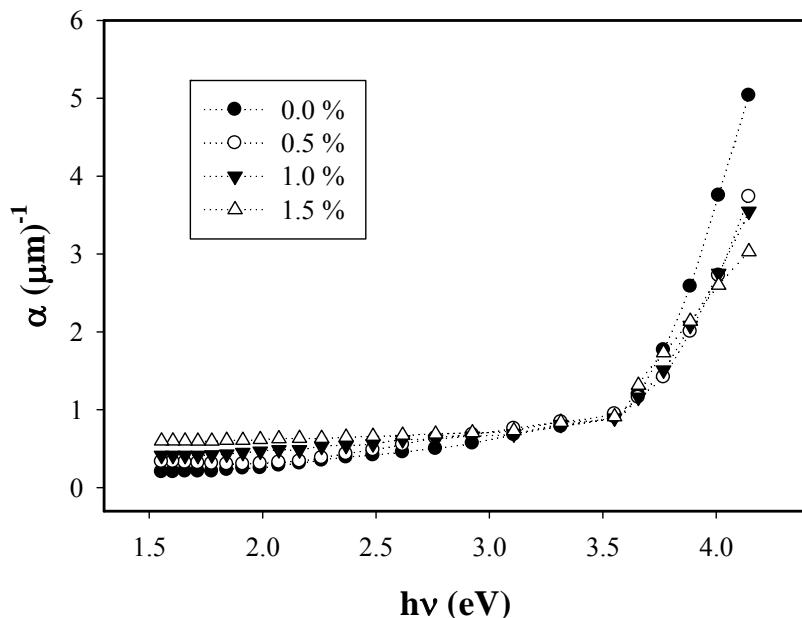
لایه‌ها با تقریب خوبی دارای ضخامت یکسانی هستند. انطباق نزدیک موقعیت قله‌ها و دره‌های فریزهای تداخلی در شکل (۴-۱۳)، که نشانگر یکسان بودن تقریبی ضخامت لایه‌ها است، با توجه به بکارگیری حجم یکسانی از محلول اولیه و لایه نشانی در دمای زیرلایه‌ای یکسان، امری قابل انتظار و منطقی بوده است.

جدول ۴-۶: ضخامت لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با تراکم‌های مختلف که در شرایط یکسان رشد یافته‌اند.

تراکم ناخالصی	صفر	$0/5$ درصد	$1/0$ درصد	$1/5$ درصد
$t$ (nm)	۱۷۲	۱۸۵	۱۷۷	۱۸۳

### ۴-۱-۳-۴- ضریب جذب لایه‌ها

شکل (۴-۱۵) تغییرات ضریب جذب لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با تراکم‌های مختلف را به صورت تابعی از انرژی فوتون نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود در محدوده انرژی  $3/5-4 \text{ eV}$  که فوتونهای فرودی به دلیل پدیده جذب داخل نواری جذب می‌شوند، ضریب جذب به سرعت افزایش می‌یابد. چنانچه در شکل (۴-۱۵) مشاهده می‌شود، به طور کلی به ازای یک طول موج معین، با افزایش تراکم

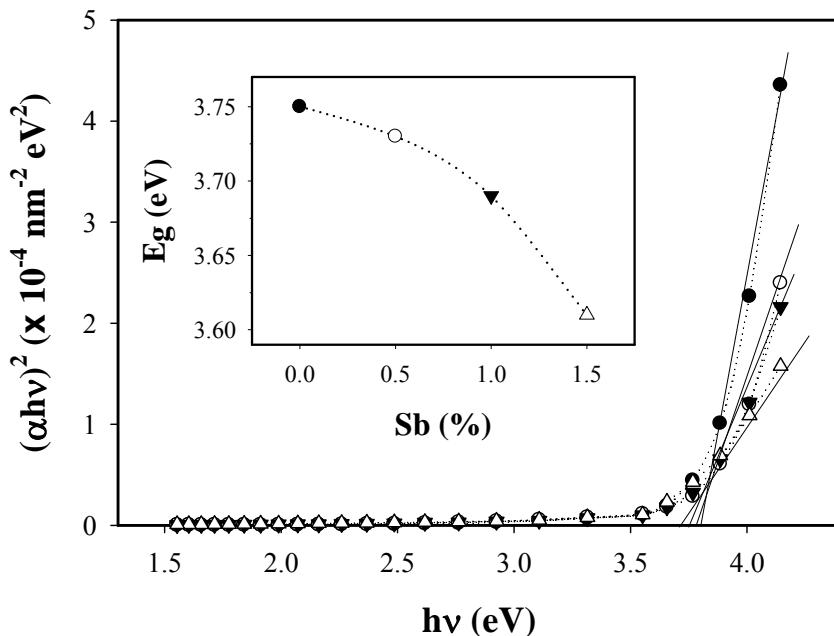


شکل ۴: تغییرات ضریب جذب لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  بر حسب تابعی از انرژی فوتون.

ناخالصی ضریب جذب لایه‌ها افزایش یافته است. این موضوع با توجه به متناسب بودن تراکم الکترونی با تراکم ناخالصی بخشندۀ Sb و میل کردن رفتار لایه‌ها به سمت رفتار فلزی (بخش ۴-۳-۲-۱) امری قابل انتظار است.

#### ۴-۳-۵-۱-۵-۱-۳-۴- گاف نواری اپتیکی

به منظور تعیین گاف نواری مربوط به این لایه‌ها ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ) با توجه به مطالب بخش (۴-۳-۱-۵) لازم است نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  را بر حسب  $h\nu$  مورد بررسی قرار دهیم. شکل (۴-۳-۱-۵) نشانگر این تغییرات است. رفتار خطی داده‌ها در لبه جذب نمودار بیانگر مستقیم بودن گاف نواری در این ماده است. از برونویابی داده‌های این بخش و یافتن محل تلاقی آن با محور افقی، بزرگی گاف نواری حاصل می‌شود. نتیجه محاسبات نشان می‌دهد که با افزایش تراکم ناخالصی از  $0^\circ$  تا  $1/5$  درصد،



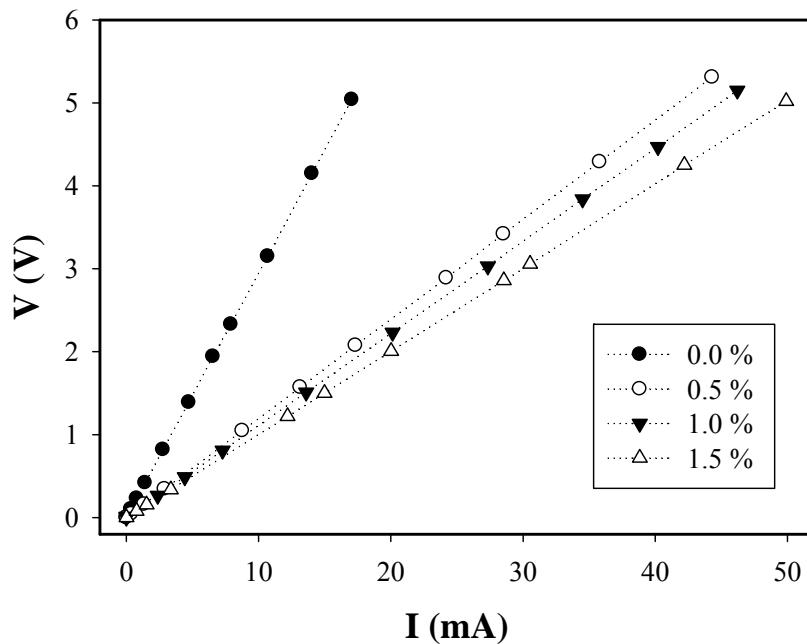
شکل ۱۶-۴: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و همچنین تغییرات گاف نواری در نمونه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با درصدهای متفاوت ناخالصی (● صفر، ○ ۰/۵، ▼ ۱/۰ و △ ۱/۵ درصد وزنی).

گاف نواری ماده از ۳/۷۵ eV به ۳/۶۱ eV (در حدود ۱۴۰ meV) کاهش یافته است. این پدیده می‌تواند به دلیل گسترش نوار ناخالصی اهدا کننده در نزدیکی نوار رسانش ماده باشد که به کاهش گاف نواری منجر می‌گردد. کاهش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها (بخش ۳-۲-۱) نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

### ۲-۳-۴- خواص الکتریکی لایه‌ها

#### ۲-۳-۴-۱- مشخصه جریان - ولتاژ، مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه

شکل (۱۷-۴) مشخصه جریان - ولتاژ ( $I-V$ ) نمونه‌ها را نشان می‌دهد که توسط روش دو الکترود تهیه شده است. در این نمودار شبیه خط برازشی همان مقاومت ورقه‌ای است  $R_s$  لایه است که با مقاومت ویژه ماده توسط رابطه  $R_s = \rho/t$  در ارتباط است. نتیجه این اندازه‌گیریها و محاسبات در جدول (۷-۴) آمده است. این مقادیر با نتایج گزارش شده توسط سایرین برای مقاومت ویژه لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با غلظتهای Sb مشابه، تطابق خوبی دارد [۱، ۲ و ۷۴].



شکل ۱۷-۴: مشخصه ( $I-V$ ) لایه‌های  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  با تراکم‌های مختلف ناخالصی.

جدول ۱۷-۴: خواص الکتریکی (شامل مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه) و نیز ضریب بهینگی لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2$  با تراکم‌های مختلف ناخالصی  $\text{Sb}$ .

درصد ناخالصی $\text{Sb}$	$R_s (\Omega/\square)$	$\rho (\Omega\text{cm})$	$\varphi_{TC} (\Omega^{-1})$
خالص	۲۹۵	$۵/۱۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۵ \times ۱۰^{-۳}$
۰/۵ %	۱۲۰	$۲/۲۲ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۲۱ \times ۱۰^{-۳}$
۱/۰ %	۱۱۱	$۱/۹۶ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۵۷ \times ۱۰^{-۳}$
۱/۵ %	۱۰۰	$۱/۸۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۹۵ \times ۱۰^{-۳}$

چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش تراکم ناخالصی از ۰ تا ۱/۵ درصد، مقاومت ویژه لایه‌ها در حدود سه برابر کاهش یافته است. این افزایش رسانندگی می‌تواند به دلیل جایگزینی یون  $\text{Sb}^{+5}$  به جای  $\text{Sn}^{+4}$  و عملکرد آن به منزله حضور یک ناخالصی بخشنه در شبکه اتمی باشد [۷۵]. افزایش

رسانندگی الکتریکی ماده به همراه کاهش ضریب عبور اپتیکی (شکل ۱۳-۴) نشانگر تمایل لایه‌ها به رفتار فلز گونه است.

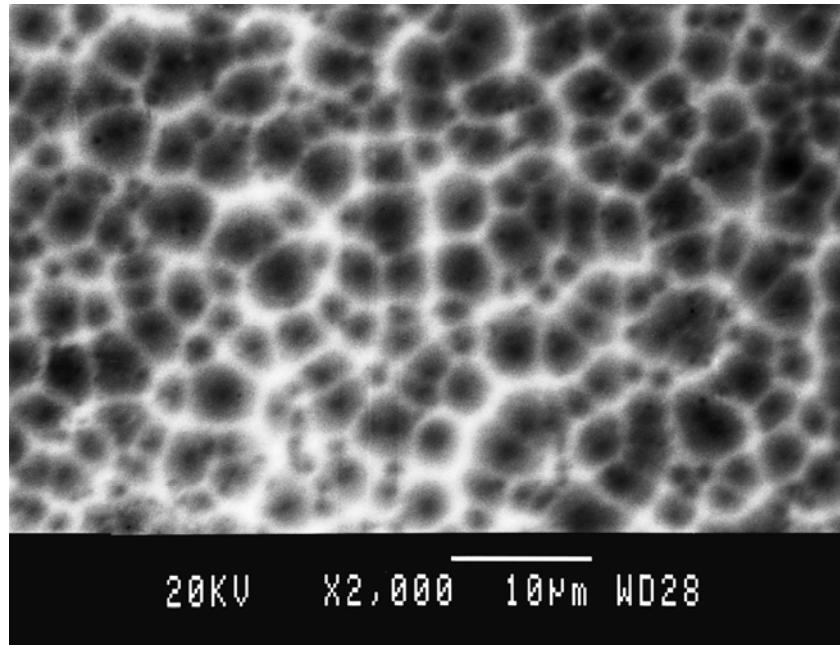
#### ۴-۳-۲-۲- ضریب بهینگی

همانگونه که در بخش (۵-۱-۲) گفته شد، برای دستیابی به نمونه‌ای با شرایط اپتیکی و الکتریکی بهینه لازم است برای لایه‌های مختلف ضریب بهینگی محاسبه شود. انجام این محاسبات وابسته به اطلاعات مربوط به مقدار ضریب عبور اپتیکی ( $T$ ) و همچنین مقدار مقاومت ورقه‌ای ( $R_s$ ) در این نمونه‌هاست. نتایج مربوط به این محاسبات برای لایه‌ها در جدول (۴-۷) آمده است. چنانچه ملاحظه می‌شود نمونه با ۵٪ درصد وزنی ناخالصی آنتیموان دارای بیشترین مقدار ضریب بهینگی  $(\Omega^{-1} \times 10^{21})^{3/2}$  است.

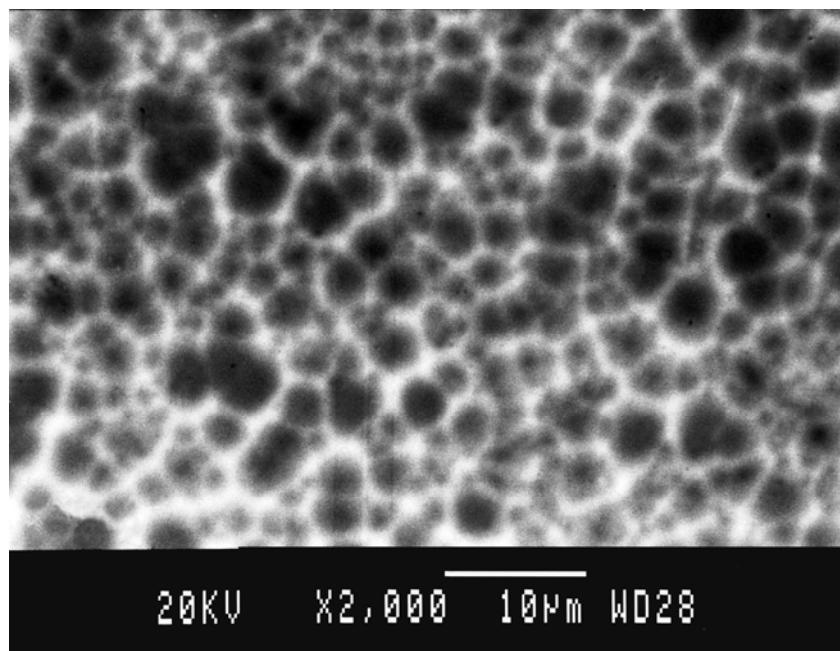
#### ۴-۴- سیلیکون متخلخل

##### ۴-۴-۱- تصاویر SEM نمونه‌های متخلخل شده

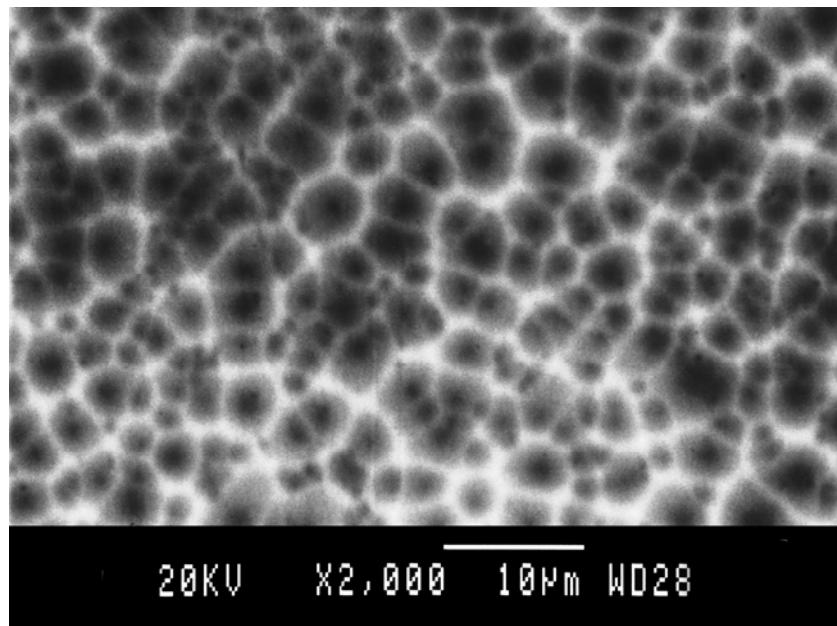
شکلهای (۱۸-۴) تا (۲۰-۴) تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل JEOL : JXA-840) از سطح نمونه‌های سیلیکونی متخلخل شده‌ای هستند که زمان آنودیزاسیون آنها به ترتیب ۲۰، ۱۵ و ۱۰ دقیقه بوده است. این تصاویر نشان می‌دهند که در سطح سیلیکون خوردگی ایجاد شده است. همچنین نشان می‌دهند که خلل و فرجهای ایجاد شده در سطح سیلیکون تا حد زیادی یکنواخت هستند. هرچند قطر حفره‌های سیلیکونی (لکه‌های سیاه رنگ در این تصاویر) در هر سه نمونه تقریباً برابر است، اما در شکلهای (۲۱-۴-الف) و (۲۱-۴-ب) که از مقطع نمونه‌ها تهیه شده‌اند، مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آنودیزاسیون عمق حفره‌های سیلیکونی افزایش یافته است.



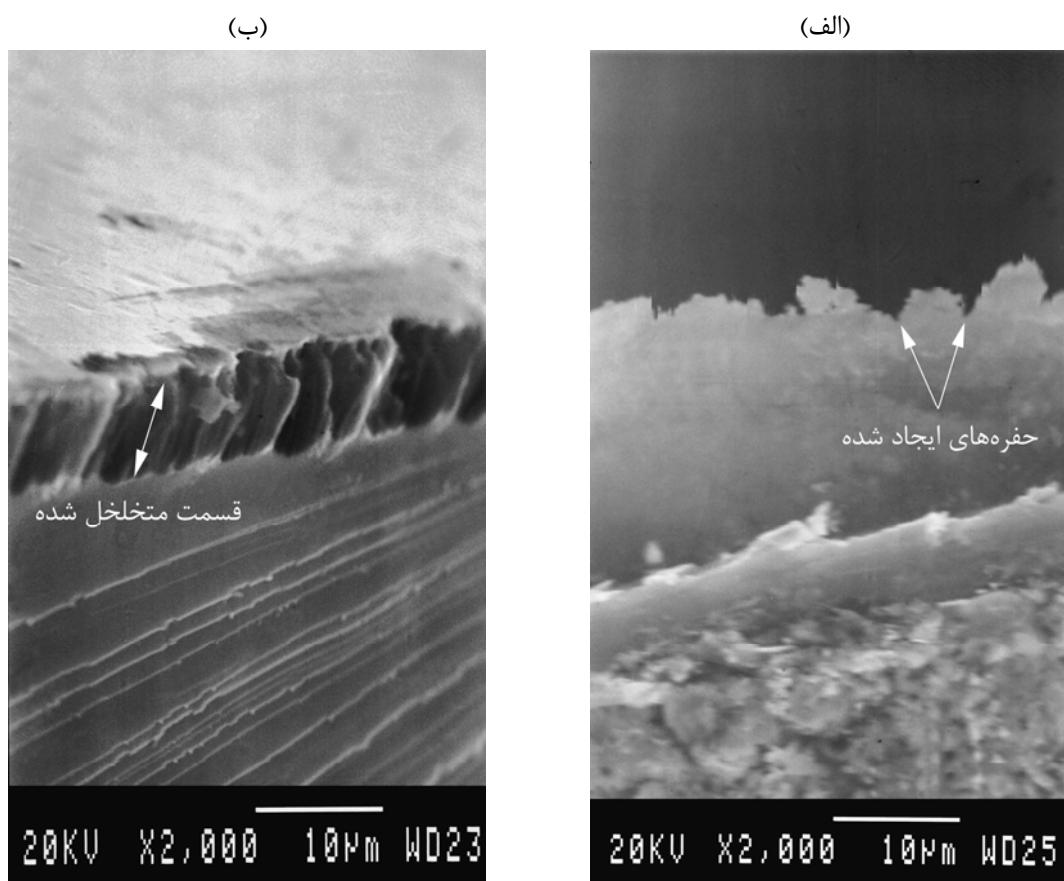
شکل ۱۸-۴: تصویر SEM از سطح بالایی سیلیکون متخلخل نوع  $p$  با مدت زمان آنودیزاسیون ۱۰ دقیقه.



شکل ۱۹-۴: تصویر SEM از سطح بالایی سیلیکون متخلخل نوع  $p$  با مدت زمان آنودیزاسیون ۱۵ دقیقه.



شکل ۲۰-۴: تصویر SEM از سطح بالای سیلیکون متخلخل نوع  $p$  با مدت زمان آنودیزاسیون ۲۰ دقیقه.



شکل ۲۱-۴: تصاویر SEM از مقطع سیلیکون متخلخل نوع  $p$  با مدت زمان آنودیزاسیون (الف) ۱۰ دقیقه و (ب) ۲۰ دقیقه.

## ۴-۵- خواص الکتریکی اتصال لایه نازک اکسید قلع خالص با سیلیکون

### نوع $p$ (در حالت مسطح و متخلخل)

همانگونه که در بخش (۲-۳-۴) بیان شد، از آنجا که لایه اکسید قلع رشد یافته در دمای  $425^{\circ}\text{C}$  دارای بیشترین ضریب بهینگی بوده و خواص الکتریکی و اپتیکی آن بهینه است، لایه نشانی لایه نازک اکسید قلع بر روی زیرلایه سیلیکون را در این دما انجام دادیم. جدول (۸-۴) مشخصات الکتریکی لایه‌های مربوط به این پیوندگاه  $p-n$  را نشان می‌دهد. از روی این اطلاعات می‌توان مقاومت ویژه هر دو لایه را محاسبه کرد. چنانچه مشاهده می‌شود رسانندگی لایه  $n$  در حدود دو برابر رسانندگی لایه  $p$  است. به منظور تعیین مشخصه جریان - ولتاژ این قطعه، آن را در مداری مشابه آنچه در بخش (۳-۳) بیان شد، قرار دادیم. نتیجه این اندازه‌گیریها به شرح زیر است.

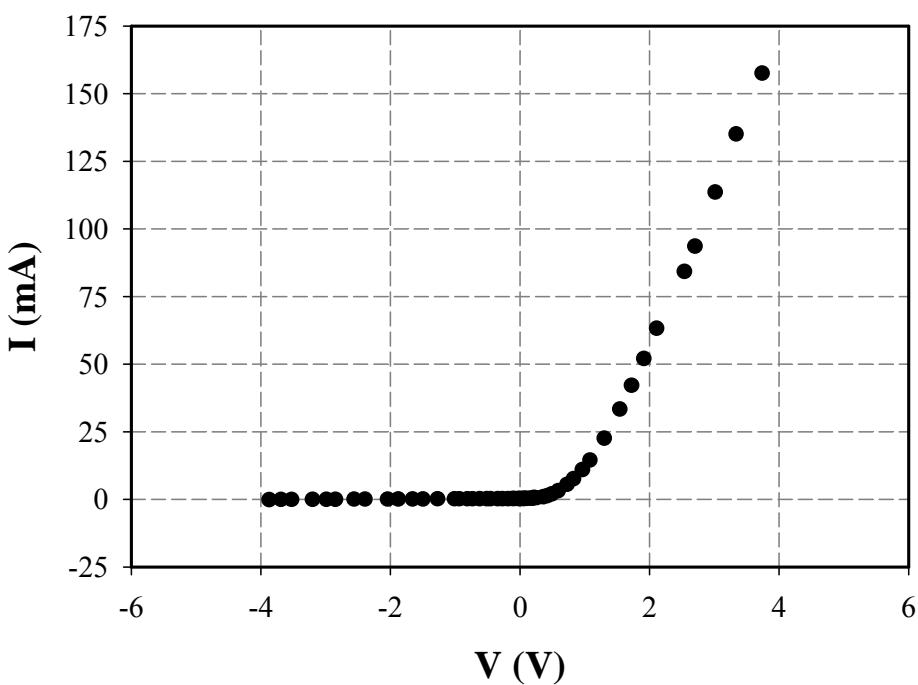
جدول ۸-۴: مشخصات الکتریکی لایه‌های  $p$  و  $n$  در پیوندگاه تهیه شده.

لایه	$R_s (\Omega/\square)$	$t (\text{nm})$	$\rho (\Omega \text{ cm})$
$p$ (سیلیکون)	۲۵	۴۰۰	۰/۰۱۰
$n$ (اکسید قلع)	۲۹۵	۱۷۳	۰/۰۰۵

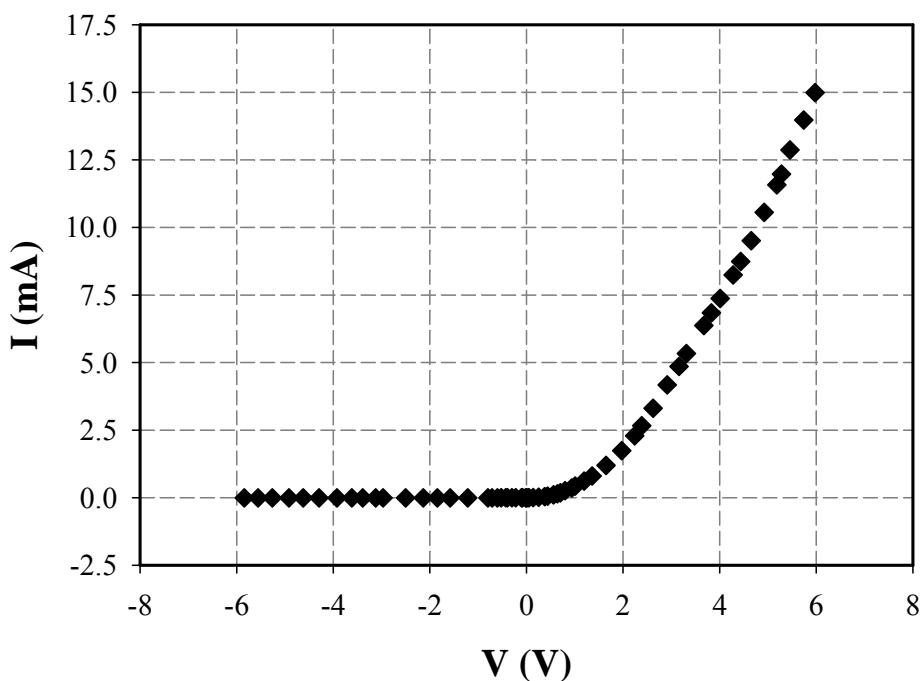
### ۴-۱- مشخصه جریان - ولتاژ در تاریکی

شکل (۲۲-۴) مشخصه جریان - ولتاژ پیوندگاه اکسید قلع - سیلیکون نوع  $p$  مسطح و شکلهای (۲۳-۴) و (۲۴-۴) مشخصه جریان - ولتاژ پیوندگاه اکسید قلع - سیلیکون ( $\text{SnO}_2/p\text{-Si}$ ) متخلخل نوع  $p$  ( $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$ ) که مدت زمان آنودیزاسیون آنها به ترتیب ۱۰ و ۲۰ دقیقه بوده‌اند را نشان می‌دهند. از آنجا که محدوده تغییرات جریان قطعه مسطح نسبت به قطعات متخلخل با ضریبی در حدود ۱۰ بزرگتر است برای مقایسه بهتر، در شکل (۲۵-۴) مجموعه این داده‌ها نشان داده شده

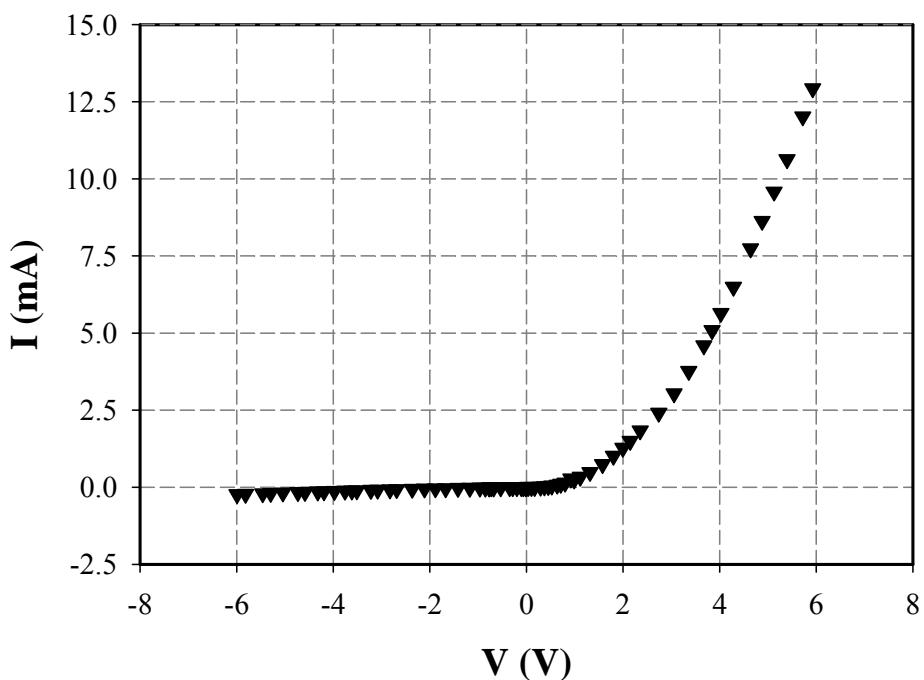
است. چنانچه آشکار است هر سه نمونه دارای خاصیت یکسوکنندگی هستند. به این معنی که در بایاس مستقیم دارای مقاومت الکتریکی نسبتاً پایینی بوده و در بایاس معکوس مقاومت الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهند. برای تعیین ضریب ایده‌آلی ( $n$ ) و مقاومت سری ( $r_s$ ) پیوندگاه، به روشی که در بخش (۲-۴) توضیح داده شد، عمل کردیم. نتایج این محاسبات در شکل‌های (۲۶-۴) تا (۲۸-۴) برای اتصالات SnO<sub>2</sub>/p-Si و SnO<sub>2</sub>/p-PoSi نشان داده شده است. چنانچه انتظار می‌رود شب خیز شده متناسب با مقدار ( $n$ ) بوده و مقدار انحراف ولتاژ دیود ( $V_d$ ) از این خط – که مشخصه جریان – ولتاژ یک دیود ایده‌آل است – در یک جریان مشخص، با افت ولتاژ دیود، ناشی از وجود مقاومت سری در پیوندگاه ( $V_d = V - Ir_s$ ) برابر است. با استفاده از این افت ولتاژ می‌توان مقدار مقاومت سری پیوندگاه را محاسبه کرد که این نتایج در جدول (۹-۴) آمده است.



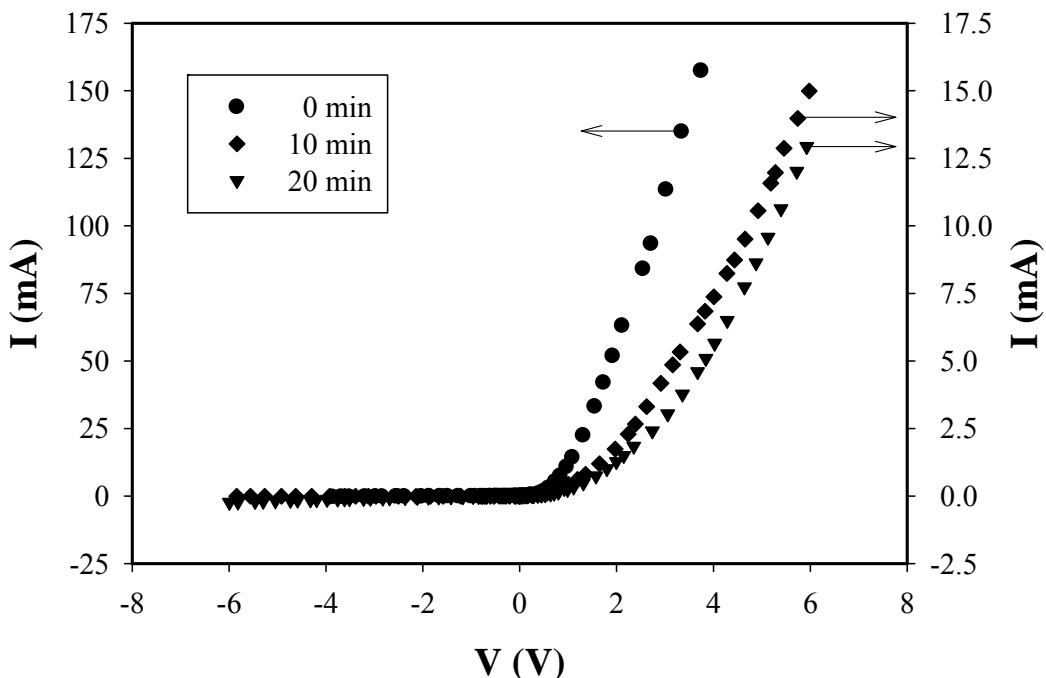
شکل ۲۲-۴: مشخصه جریان – ولتاژ قطعه SnO<sub>2</sub>/p-Si



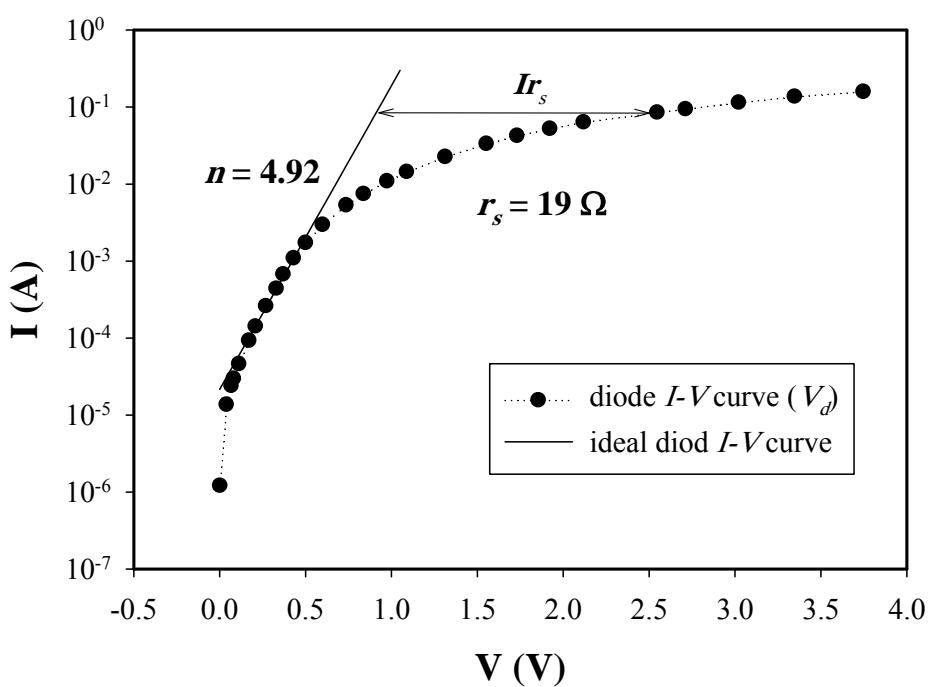
شکل ۲۳-۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه  $\text{SnO}_2/p$ -PoSi با ۱۰ دقيقه آنوديزاسيون.



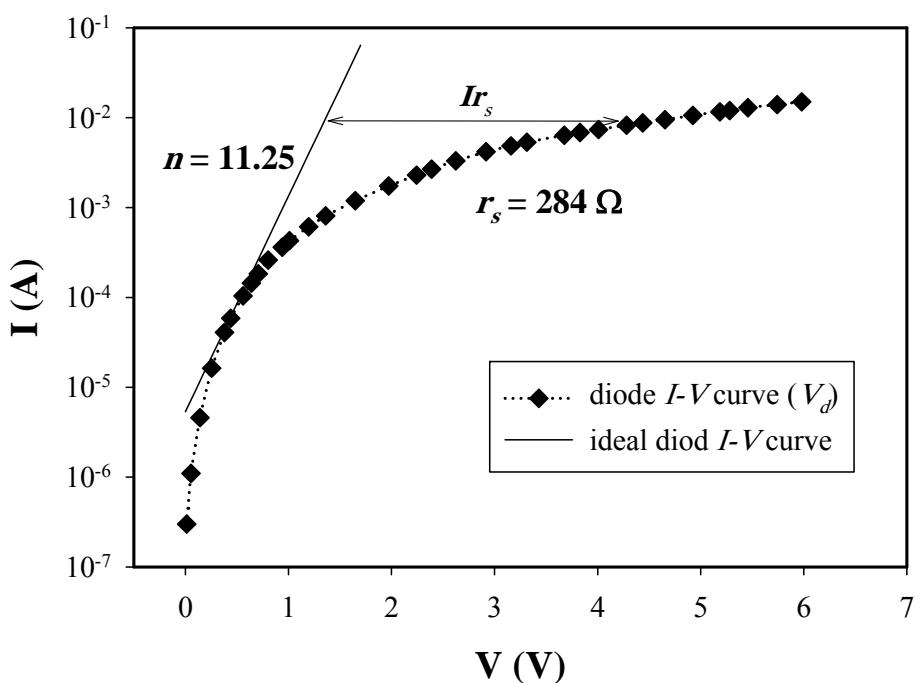
شکل ۲۴-۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه  $\text{SnO}_2/p$ -PoSi با ۲۰ دقيقه آنوديزاسيون.



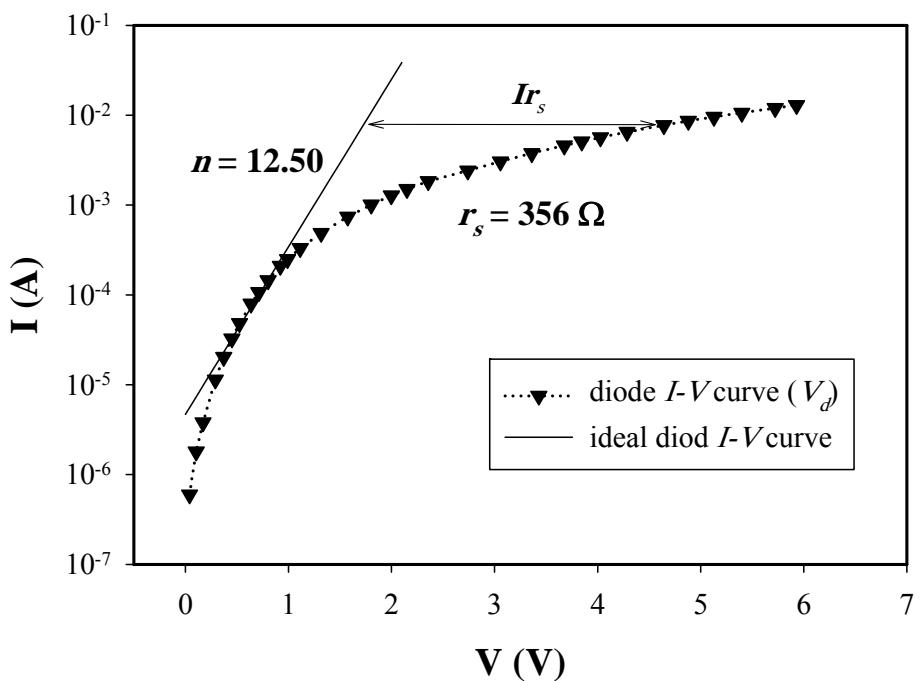
شکل ۲۵-۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه‌های  $\text{SnO}_2/p\text{-PoSi}$  با زمانهای آندوزیاسیون متفاوت.



شکل ۲۶-۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه  $\text{SnO}_2/p\text{-Si}$  در بایاس مستقیم. شبیه خط برآشی مناسب با ضریب ایده‌آلی ( $n$ ) و فاصله عرضی این خط از  $V_d$  برابر افت ولتاژ در دیود به علت وجود مقاومت سری ( $r_s$ ) می‌باشد.



شکل ۲۷-۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه آنودیزاسیون در بایاس مستقیم.



شکل ۲۸-۴: مشخصه جریان - ولتاژ قطعه آنودیزاسیون در بایاس مستقیم.

جدول ۶-۴: مشخصات الکتریکی قطعات  $\text{SnO}_2/p$ -PoSi با زمان آنودیزاسیون مختلف.

زمان آنودیزاسیون	$n$	$r_s (\Omega)$
صفر	۵	۱۹
۱۰ دقیقه	۱۱	۲۸۴
۲۰ دقیقه	۱۳	۳۵۶

چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش زمان آنودیزاسیون از صفر تا ۲۰ دقیقه ضریب ایده‌آلی نمونه‌ها از  $4/92$  به  $12/50$  افزایش یافته است. معمولاً بزرگی ضریب ایده‌آلی در دیودهای سیلیکونی در بازه  $n < 1$  قرار دارد. از طرفی ضریب ایده‌آلی با چگالی حالت‌های جایگزینده سطحی ( $D_s$ )، ضخامت لایه عایق ( $\delta$ ) در فصل مشترک پیوندگاه و عرض منطقه بار فضایی در نیمرسانا ( $W$ ) به

صورت:

$$n = 1 - \frac{\delta \varepsilon_s}{W \varepsilon_i} + \frac{\delta q D_s}{\varepsilon_i} \quad (6-4)$$

مرتبه است [۷۶]. در این رابطه  $\varepsilon_i$  و  $\varepsilon_s$  به ترتیب ثابت دی الکتریک فصل مشترک و ثابت دی الکتریک نیمرسانا می‌باشند. با توجه به اینکه در روش اسپری پایرولیزیز لایه نشانی در معرض هوا و در حضور گاز اکسیژن و در دمای زیرلایه‌ای نسبتاً بالا انجام می‌گیرد، لذا شرایط برای اکسید شدن سطح سیلیکون و افزایش حالت‌های جایگزینده سطحی دور از انتظار نیست. علاوه بر این ملاحظه می‌شود که با افزایش متخلخل سازی سیلیکون از طریق افزایش زمان آنودیزاسیون، ضریب ایده‌آلی افزایش یافته است. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش سطح تماس لایه  $\text{SnO}_2$  با سطح سیلیکون باشد که در مقایسه با سطح تماس سیلیکون مسطح چندین برابر بیشتر است [۶۵]. همچنین تحلیل ما از این داده‌ها حاکی از آن است که با افزایش زمان آنودیزاسیون مقاومت سری در نمونه‌ها در حدود ۲۰ برابر افزایش یافته است. این نتایج می‌توانند دلیلی بر تغییرات ۱۰ برابری جریان در نمونه مسطح در

مقایسه با نمونه متخلخل باشد که در شکل (۲۵-۴) نشان داده شده است. افزایش در مقاومت سری پیوندگاه در اثر ایجاد تخلخل، در مقالات دیگر نیز گزارش شده است. به عنوان مثال گزارش زو و همکاران [۶۵] حاکی از افزایش ۱۰-۱۰۰ برابری مقاومت سری پیوندگاه ITO/p-PoSi نسبت به SnO<sub>2</sub>/p-Si است. این افزایش در مقاومت سری دیود SnO<sub>2</sub>/p-PoSi نسبت به دیود-پیوندگاه ITO/p-Si به عوامل زیر نسبت داده می‌شود:

الف) وجود لایه‌های اکسیدی عایق (SiO<sub>2</sub>) با ضخامت بیشتر در سطح سیلیکون متخلخل نسبت به سیلیکون مسطح [۶۵].

ب) بیشتر بودن سطح تماس موثر لایه SnO<sub>2</sub> با زیرلایه در سیلیکون متخلخل [۷۷].

ج) پایین‌تر بودن تراکم حاملی در ستونهای متخلخل سیلیکون [۷۸].

## ۴-۶- نتیجه گیری

در این رساله به مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک (نانومتری) اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) که به روش اسپری پایرولیزیز رشد داده‌ایم، پرداختیم. در این مطالعه نخست لایه‌های  $\text{SnO}_2$  خالص را بر روی زیر لایه شیشه نشانده و تاثیر دمای زیرلایه را بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آنها مورد بررسی قرار داده‌ایم. دریافتیم:

الف) مناسبترین دمای زیرلایه‌ای برای لایه نشانی لایه‌های اکسید قلع خالص، دمای  $425^{\circ}\text{C}$  است. اندازه‌گیریهای آن است که با افزایش دمای زیرلایه از  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $425^{\circ}\text{C}$ ، تغییرات زیر در خواص لایه‌ها ایجاد شده است:

۱ - شدت قله‌های پراش پرتو  $\times$  و تعداد آنها و همچنین اندازه دانه‌ها افزایش یافته است که حاکی از افزایش تبلور لایه‌ها می‌باشد.

۲ - از ناهمواری سطح نمونه‌ها در حدود سه برابر کاسته شده است.

۳ - ضریب عبور اپتیکی لایه‌ها در بازه طول موجی  $300$  تا  $800$  نانومتر در حدود  $15$  الی  $20$  درصد افزایش یافته است.

۴ - ضریب جذب در لایه‌ها کاهش یافته است.

۵ - گاف نواری مستقیم ماده از  $3/49$  به  $3/75 \text{ eV}$  رو به افزایش گذاشته است. این موضوع با توجه به جابجایی بروشتنی - ماس، می‌تواند ناشی از افزایش تراکم الکترونی ماده باشد.

۶ - مقاومت ورقه‌ای و مقاومت ویژه ماده در حدود صد برابر کاهش یافته است.

اندازه‌گیریهای ما نشان دادند که با افزایش دمای زیرلایه از  $425^{\circ}\text{C}$  تا  $450^{\circ}\text{C}$  روند تغییرات خواص اپتیکی و الکتریکی لایه  $\text{SnO}_2$  سیر معکوس پیدا کرده است.

ب) در بررسی تاثیر حضور ناخالصی Sb با تراکم‌های صفر تا  $1/5$  درصد وزنی بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها دریافتیم با افزایش تراکم ناخالصی:

- ۱- ضریب عبور اپتیکی نمونه‌ها در حدود  $10^{-3}$  درصد کاهش می‌یابد.
- ۲- ضریب جذب در لایه‌ها رو به افزایش می‌گذارد.
- ۳- گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از  $3/75$  به  $3/61$  الکترون ولت کاهش می‌یابد.
- ۴- مقاومت ویژه ورقه‌ای لایه‌ها از  $10^{-3} \times 10^{-3}$  به  $10^{-3} \times 10^{-3}$  اهم سانتیمتر تنزل پیدا می‌کند.
- ۵- لایه با  $5/0$  درصد وزنی ناخالصی، دارای بیشترین مقدار ضریب بهینگی ( $3/21 \times 10^{-3}$  بر اهم) است.

به طور کلی این تغییرات با ایده غالب شدن تدریجی خاصیت فلزی در این نمونه‌ها سازگار است.

- ج) در بررسی پیوندگاه متشکل از لایه نشانی اکسید قلع خالص (در شرایط بهینه) بر روی سیلیکون نوع  $p$  (در حالت مسطح و متخلخل)، از سیلیکون به عنوان زیرلایه استفاده کردیم. بررسی تحلیلی مشخصه جریان - ولتاژ نمونه‌ها حاکی از آن است که:
- ۱- این قطعات دارای خاصیت یکسوکنندگی هستند.
  - ۲- با افزایش زمان آنودیزاپیون زیرلایه از صفر تا  $20$  دقیقه، ضریب ایده‌آلی قطعات از  $5$  به  $13$  و مقاومت سری پیوندگاه از  $19$  به  $356 \Omega$  افزایش یافته است. این تغییرات می‌تواند متأثر از چگالی حالت‌های جایگزینده سطحی، ضخامت لایه عایق در محل فصل مشترک و تراکم حاملها در ستونهای سیلیکونی باشد.

## مراجع

- [1] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sarı, N. Tuğluoğlu, – *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 209.
- [2] D. Sumangala Devi Amma, V.K. Vaidyan, P.K Manoj – *Material Chemistry and Physics* **93** (2005) 194.
- [۳] اس. ام. زی، ۱۹۸۵، «فیزیک و تکنولوژی قطعات نیم رسانا». ترجمه غلامحسین سدیر عابدی، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه امام رضا (ع)، مشهد.
- [4] A. L. Dawar, J. C. Joshi – *Journal of materials science* **19** (1984) 1.
- [5] U. Ozgur et al. *J. Appl. Phys.* **98** (2005).
- [6] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll – *Materials Today* **10** (2007) 40.
- [7] Chih-hao Yang, Shih-chin Lee, Tien-chai Lin, Suz-cheng Chen – *Thin Solid Films* **516** (2008) 1984.
- [8] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park – *Thin Solid Films* **510** (2006) 154.
- [9] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, V. Ganesan, C.H. Bhosale – *Journal of Alloys and Compounds* (paper in press).
- [10] Zhaojun Qiao, Msc, thesis, "Fabrication and study of ITO thin films prepared by magnetron sputtering" Physics department of Duisburg-Essen University.
- [11] E. Burestein – *Phys. Rev.* **93** (1954) 632.
- [12] T. S. Moss, *Proc – Phys. Soc. Lond. Soc. B* **67** (1954) 775.
- [13] H. Haitejma, J.J.Ph. Elich, *Thin Solid Films* **205** (1991) 93.
- [14] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin – *Thin Solid Films* **77** (1981) 107.
- [15] H. Kostlin – *Philips Tech. Rev.* **34** (1974) 272.
- [16] F.B. Micheletti, P. Mark – *Appl. Phys. Lett.* **19** (1967) 136.
- [17] H. Windischmann, P. Mark – *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 627.
- [18] M. Nitta, S. Kanefusa, Y. Taktea, M. Havadome – *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 590.
- [19] S. Kanefusa, M. Nitta, M. Havadome – *Appl. Phys.* **52** (1981) 498.
- [20] M. Nitta, S. Kanefusa, M. Havadome – *ibid.* **125** (1978) 1676.
- [21] W.T. Pawelewicz, I. B. Mann, W. H. Loedermilk, D. Milan – *Appl. Phys. Lett* **34** (1979) 196.
- [22] S.E. Deforest – *J. Geophys. Res.* **77** (1972) 651.

- [23] A. Uhlir, *The Bell System Technical Journal* – **35** (1956) 333.
- [24] D. S. Turner, *J. Electrochem. Soc*, **105(1)** (1958) 402.
- [25] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Pearson, R. Greef, *J. phys. C(UK)* – **17** (1984) 6536.
- [26] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett*, **57** (1990) 1946.
- [27] C. Chartier, S. Bastid, C. Lévy-Clément, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 5509.
- [28] L. T. Canham, D. Malvern, 1997 – *Properties of porous silicon*, INSPEC (UK).
- [29] N. Sankara Subramaniam, R. Vivek Sabaapathly, R. Sriram, B. Santhi, *International conference of smart materials structures & systems*, Proceeding of ISSS, Bangalore, India, 2005.
- [30] R. J. Archer, *The Journal of physics and chemistry of solids*, **14** (1960) 104.
- [31] L. T. Canham, *Institution of Engineering and Technology*, London, pp. 23.
- [32] K. H. Beckmann, *Surface Science*, **3** (1965) 324.
- [33] M. Koltun, *Journal. Phys. Chem*, **38** (1964) 381.
- [34] G. M. O'Halloran, M. Kuhl, P. M. Sarro, P. T. J. Gennissen - *Meetings Abstracts, Spring meeting of the Electrochemical Society*, **96** (1996) 414.
- [35] T. h. Dittrich, S. Rauscher, V. Yu. Timoshenko, J. Rappich, *Appl. Phys. Lett*, **67(8)** (1995) 1134.
- [36] A. Halimaoui, *Porous silicon: material processing, properties and applications*, Springer-Verlag (1995).
- [37] O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi, *Surface Science Reports* **38** (2000) 1.
- [38] A. Halimaoui, in: L.T. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon*, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1997, p. 12.
- [39] P. Rao, A. Schiff, L. Tsybeskev, P. M. Favchet, *Electron time of flight measurement in porous silicon, Advanced in microscopy & nonocrystalline semiconductors* (1996) 613.
- [40] A. Richer, P. Steiner, F. Kozlowski, *IEEE Electron devicie* **12** (1991) 691.
- [41] F. Raissi, N. A. Sheeni, *Sensores & Actuators A* **104** (2003) 117-120.
- [42] F. Raissi, *IEEE transactions on electron device* **50(4)** (2003) 1134.
- [43] F. Raissi, M. Mohtashami Far, *IEEE sensors journals* **2(5)** (2002) 476.
- [44] G. Marsh, *Porous silicon a useful imperfection*, Materialstodey (2002).
- [45] S. Strehle, D. Starti. A. Krothus, K. Grigoras, C. Levy Clement, *Thin Solid Films* **297** (1997) 291.

- [46] B. L. Sharma, *Metal semiconductor Schottky barrier junction & their applications*, Plenum press. Newyork & London (1984).
- [47] B. D. Cullity – *Elements of X-ray Diffractions*, Addison Wesley, London (1978) 102.
- [48] Yuheng Wang, Jin Ma, Feng Ji, Xuhu Yu, Honglei Ma – *Journal of Luminescence* **114** (2005) 71-76.
- [49] R. Swanepoel, *Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983) 1214.
- [50] A. Dahshan, K.A. Aly – *Acta Materialia* **56** (2008) 4869.
- [51] R. Swanepoel – *Phys. E: Sci. Instrum.* **17** (1984) 896.
- [52] Y.C. Liu a, J.H. Hsieh, S.K. Tung – *Thin Solid Films* **510** (2006) 32.
- [53] Manifacier JC, Fillard JP, Bind JM, *Thin Solid Films* **77** (1981) 67.
- [54] Manifacier JC, De Murcia M, Fillard JP, *Thin Solid Films* **41** (1977) 127.
- [55] [http://en.wikipedia.org/wiki/Beer-Lambert\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Beer-Lambert_law).
- [56] J. D. J. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, New Jersey (1988).
- [57] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy – *Materials Research Bulletin*, **41** (2006) 414.
- [58] P. Partaph, Y.P.V Subbaiah, M. Devika – *Materials Chemistry and Physics*, **100** (2006) 375.
- [59] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube (Eds) – *Fundamental of Solar cells*, Academic, New York (1993).

[٦٠] ادوارد س. یانگ، «مبانی قطعات نیمه رسانا». ترجمه ناصر تجیر، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، صفحه

.۸۸

- [61] M.A. Martínez, J. Herrero, M.T. Gutiérrez – *Thin Solid Films* **269** (1995) 80–84.
- [62] G. Haacke – *J. Appl. Phys* **47** (1976) 4086.
- [63] S. Karadeniz, N. Tuğluoğlu, T. Serin, N. Serin – *Applied Surface Science* **246** (2005) 30.
- [64] S. Karadeniza, N. Tuğluoğlu, T. Serin – *Applied Surface Science* **233** (2004) 5.
- [65] J. Xu, A. J. Steckl – *J. Vac. Sci. Technol. B* **13(3)** (1995) 1221.
- [66] Kasturi L. Chopra – *Thin film phenomena*, p.1 (1969).
- [67] Dainius Peredins, Ludwig J. Gauckler – *Journal of Electroceramics*, **14** (2005) 103.

- [68] S.M. Rozati, T. Ganj – *Renewable Energy* **29** (2004) 1671.
- [69] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tijburg and H.X. Willems – *Philips Journal of Research*, **50(3–4)** (1996) 365.
- [70] S.P.S. Arya and H.E. Hintermann – *Thin Solid Films*, **193(1–2)** (1990) 841.
- [71] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put, and J. Schoonman – *J. Mater. Chem*, **6(5)** (1996) 765.
- [72] Moss TS, *Optical properties of semiconductors*. London: Butterworths (1959).
- [73] P.K. Manoj, Benny Joseph, V.K. Vaidyan, D. Sumangala Devi Amma, *Ceramics International* **33** (2007) 273.
- [74] K. Kawano, R. Nakata, M.A. Sumita, *J. phys. D: Appl. Phys.* **22** (1989) 136.
- [75] I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao, A. P. B. Sinha, *Journal of Materials Science* **21** (1986) 1280.
- [76] A. Grove, D. Fitzgerald – *Solid State Electron* **9** (1966) 783.
- [77] H. P. Maruska, F. Namavar, N. M. Kalkhoran – *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 45.
- [78] R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias – *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3406.

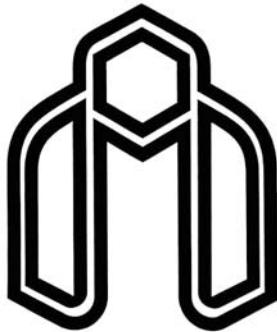
## Abstract

Transparent conducting oxide (TCO) materials have received a great deal of interest due to their favorable physical properties such as low resistivity, high transmittance in the visible and near infrared regions and good adherence to substrates, for variety of technological applications. Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) is a direct wide band gap (3-4 eV), *n*-type semiconductor and a deposition of this material on *p*-type Si may lead to a diode structure.

In the present thesis first we have investigated the effects of substrate temperature and impurity doping concentration of antimony (Sb) on crystal structure, electrical and optical properties of thin ( $\sim 200$  nm)  $\text{SnO}_2$  films grown by spray pyrolysis method. Then a pure tin oxide layer with optimum conditions has been deposited on top of flat and porous silicon surfaces and studied its electrical properties. In the first step we found a substrate temperature of 425 °C leads to a maximum figure of merit. For this layer the material has a maximum band gap of 3.75 eV and a minimum resistivity of  $5.1 \times 10^{-3}$  Ωcm. In this layer the average optical transmittance in the wavelength range of 500-800 nm is about 85 percent. Through impurity doping process with antimony up to 1.5 weight percent we found that the layer with 0.5% impurity concentration has a maximum figure of merit while its band gap is 3.73 eV and its electrical resistivity is  $2.22 \times 10^{-3}$  Ωcm.

Using the optimum growth condition for pure  $\text{SnO}_2$  it was deposited on flat and porous (with different anodization times) Si wafers. We found all these devices have a rectifying *I-V* characteristic. In addition our calculations showed that while sample with a flat Si surface has an ideality factor (*n*) of 5 and series resistance (*r<sub>s</sub>*) of 19 Ω, these parameters rises in samples with porous surfaces with a factor of 2 and 20, respectively. These variations are assigned to the presence of the localized states as well as the insulator layer at the interface between the tin oxide layer and silicon substrate.

**Keywords:** Transparent conducting oxide, tin oxide, antimony impurity, spray pyrolysis, porous silicon, *p-n* junction.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

## **Master of Science Thesis**

**Electrical and optical properties of transparent conductors  
grown on nano/micro porous silicon surface**

**Alireza Biaram**

Supervisors:

**Dr. Hosein Eshghi**

**Dr. Morteza Izadifard**

June 2009