

سلام افلا



دانشکده : فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار (SnO_2) خالص و آلایش یافته

نگارنده :

زهرا محمودی امیرآباد

استاد راهنما :

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۷

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



دانشگاه شهید بهشتی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

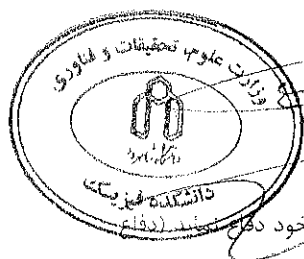
با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زهرا محمودی امیرآباد با شماره دانشجویی ۹۵۱۳۵۴۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار (SnO_2) خالص و آلایش یافته. که در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ قبول (با درجه:)	☐ مردود
☐ نظری	☒ عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سمیه مهربان	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد مهدی باقری محقق	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر سعید حسامی بیلهرود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تبصره: در صورتی که کسنی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

خدای را بسی شا کرم که از روی کرم، پدر و مادری فدا کار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند، تقدیم به وجود با ارزششان.

تقدیم به همسرم

که سایه مهربانیش سایه سار زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

سپاس و تقدیم به

درگاه یگانه معبودی که توانم داد تا بتوانم، فکرم داد تا بیاموزم و قلمم داد تا بنگارم.

تقدیم به

همه سبز اندیشانی که شور دانستن طعم حیاتشان است. از استاد راهنمای محترم خود، جناب آقای دکتر حسین عشقی که در نگارش این پایان نامه از لطف و حمایت بی دریغ ایشان بهره مند بودم کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین از خانواده، دوستان و کارشناسان محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که در طول انجام کار آزمایشگاهی به بنده کمک کردند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در اینجا وظیفه خود می دانم که از اساتید بزرگواری که داوری این پایان نامه را تقبل کردند صمیمانه سپاسگذاری نمایم.

تعهد نامه

اینجانب زهرا محمودی امیرآباد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار (SnO_2) خالص و آلاینش یافته تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می شوم تحقیقات در این پایان نامه 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 مندرج در پایان نامه تاکنون 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، 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، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این تحقیق تجربی به سنتز و بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع (SnO_2) خالص و آلایش یافته با فلوئور به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه و سپس اثر بازپخت مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور مشخصه یابی فیزیکی نمونه های رشد داده شده از دستگاه‌های مختلف شامل: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی نوری (UV-Vis-NIR) و آزمایش اثر هال استفاده شد.

در مرحله نخست، لایه های اکسید قلع خالص با استفاده از کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در حجم‌های متفاوت (۲۰، ۵۰ و ۸۰ ml) از اتانول (مرک) لایه نشانی شدند (بخش ۴-۲). در مرحله بعد با توجه به بلورینگی و جهت گیری ترجیحی در نمونه های تهیه شده در حجم های ۲۰ و ۵۰ ml به بررسی آلایش فلوئور (F) با درصد‌های وزنی متفاوت ۳، ۵ و ۱۰ پرداختیم (بخش های ۴-۳ و ۴-۴). لازم به ذکر است که در این تحقیق تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده با فلوئور نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مشخصه یابی نمونه ها نشان داد که تمامی لایه‌ها دارای مورفولوژی دانه ای با ابعاد مختلف بوده و از نظر ساختاری به صورت بس بلوری در فاز چهارگوشی هستند. فرایند آلایش نشان داد در حالی که ابعاد دانه ها تنزل یافته و مقاومت ویژه الکتریکی لایه ها کاهش یافته اند، گاف نواری آنها بخاطر اثر برشتین - موس افزایش پیدا کرده اند. دریافتیم که نمونه ی با بیشترین تراکم آلایش از بالاترین ضریب بهینگی ($10^{-2} \Omega^{-1} \times 1/3$) در بین سایر نمونه ها برخوردار است. فرایند بازپخت (دمای 450°C در حضور هوا به مدت ۱ h) در نمونه های خالص و آلاییده نشان داد که اندازه دانه ها روند افزایش داشته، و اگرچه گاف نواری نمونه های خالص تغییر ناچیزی داشته اما در نمونه های آلایش یافته گاف نواری لایه ها در مقایسه با لایه های تازه رشد یافته کاهش یافته اند.

کلمات کلیدی: اکسید قلع (SnO_2)، اسپری پایرولیز، لایه نازک، نانو ساختار، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

محمودی امیرآباد، زهرا، عشقی، حسین (۱۳۹۷)، "تاثیر حجم محلول بر مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک SnO_2 تهیه شده به روش اسپری پیرولیز"، کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین، صفحات ۵۸۷-۵۹۰.

فهرست مطالب

فصل اول مقدمه ای بر لایه های نازک کسید قلع و مروری بر مقالات	۱
۱-۱ مقدمه ای بر لایه نازک	۲
۱-۱-۱ تعریف لایه نازک	۲
۲-۱-۱ معرفی نانو	۳
۲-۱ لایه های نازک اکسید قلع	۴
۳-۱ مروری بر مقالات	۶
۱-۳-۱ تاثیرات حجم محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته با فلئور (FTO) به روش اسپری پایرولیز	۶
۲-۳-۱ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک $\text{SnO}_2:\text{F}$	۱۶
فصل دوم معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک	۲۳
۱-۲ مقدمه	۲۴
۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)	۲۴
۳-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)	۲۵
۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی	۲۸
۵-۲ طیف سنجی رامان	۳۲
۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی	۳۳
فصل سوم جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و سنتز لایه های نازک اکسید قلع	۳۵
۱-۳ مقدمه	۳۶
۲-۳ روش های لایه نشانی	۳۶
۳-۳ تهیه لایه های نازک نانو ساختار به روش اسپری پایرولیز	۳۷
۱-۳-۳ جزئیات دستگاه اسپری پایرولیز	۳۷

۳۸	 آماده سازی زیر لایه ۲-۳-۳
۳۸	 رشد لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته ۳-۳-۳
۴۰	 تهیه محلول اولیه ۴-۳
۴۰	 پارامترهای لایه نشانی ۱-۴-۳
۴۳	 فصل چهارم نتایج و بحث
۴۴	 ۱-۴ مقدمه
۴۴	 ۲-۴ تاثیر حجم محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع خالص
۴۴	 ۱-۲-۴ تاثیر حجم محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع خالص
۵۳	 ۲-۲-۴ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع خالص
۶۴	 ۳-۴ تاثیر آلایش بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع ($V=20\text{ ml}$)
۶۴	 ۱-۳-۴ مطالعه تاثیر آلایش فلوئور بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع
۷۴	 ۲-۳-۴ اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع آلایش یافته
۸۵	 ۴-۴ تاثیر آلایش فلوئور بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع با حجم ($V=50\text{ ml}$)
۹۳	 پیشنهادات
۹۷	 منابع
۹۹	 چکیده

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: پودر اکسید قلع ۵
- شکل ۲-۱: الگوی پراش پرتو X لایه های نازک اکسید قلع خالص در حجم های متفاوت محلول اسپری ۷
- شکل ۳-۱: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید قلع در حجم محلول مختلف ۸
- شکل ۴-۱: چگالی حامل ها و تحرک پذیری نمونه های خالص در حجم محلول متفاوت ۹
- شکل ۵-۱: طیف عبور اپتیکی لایه های نازک (a) اکسید قلع خالص و (b) آلایش یافته در حجم محلول های متفاوت. ۱۰
- شکل ۶-۱: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی در لایه های نازک اکسید قلع خالص (a) و آلایش یافته با فلونئور (b) در حجم محلول متفاوت ۱۰
- شکل ۷-۱: پراش پرتو X لایه های نازک اکسید قلع آلایش یافته در حجم ۲۰ ml ۱۲
- شکل ۸-۱: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید قلع آلایش یافته در حجم محلول اسپری مختلف .. ۱۳
- شکل ۹-۱: مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب تابعی از حجم محلول اسپری ۱۴
- شکل ۱۰-۱: طیف عبور نور در محدوده ۳۰۰-۱۱۰۰ nm برای نمونه های مورد بررسی ۱۵
- شکل ۱۱-۱: گاف نواری برای حجم های (S1) ۱۰، (S2) ۱۵، (S4) ۲۵، (S6) ۳۵ ml از محلول اسپری را نشان می دهد ۱۵
- شکل ۱۲-۱: تصویر SEM باز پخت نمونه ی اکسید قلع آلایش یافته ۱۶
- شکل ۱۳-۱: الگوی عبور اپتیکی در محدوده (۱۱۰۰-۲۹۰ nm) نمونه ی بازپخت شده اکسید قلع آلایش یافته ۱۷
- شکل ۱۴-۱: رابطه انرژی فوتون و بازتاب برای لایه های اکسید قلع آلایش یافته و بعد از بازپخت ... ۱۸
- شکل ۱۵-۱: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی ۱۹
- شکل ۱۶-۱، تغییرات ضریب خاموشی نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب $h\nu$ ۲۰

- شکل ۱-۱۷: ضریب شکست نمونه های قبل و بعد از بازپخت، بر حسب $h\nu$ ۲۰
- شکل ۱-۱۸، قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) ثابت دی الکتریک نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب $h\nu$ ۲۱
- شکل ۱-۱۹: رسانندگی اپتیکی نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب $h\nu$ ۲۲
- شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (b) طرح واره ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ۲۵
- شکل ۲-۲: یک طرحواره از نحوه پراش پرتو X از صفحات بلوری ۲۶
- شکل ۲-۳: تصویری از دستگاه پراش پرتو X دانشگاه دامغان ۲۷
- شکل ۲-۴: الف نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV1800 در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه های مرجع و شاهد ۳۰
- شکل ۲-۵: تصویر (a) -تراز دهنده E_d (b) -تراز پذیرنده E_a با آلایش سبک ۳۱
- شکل ۲-۶: دیاگرام اثر برشتین - موس ۳۲
- شکل ۲-۷: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۳
- شکل ۲-۸: دستگاه اثر هال موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۴
- شکل ۳-۱: دستگاه اسپری پائرولیز بکار گرفته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۸
- شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه ها با حجم های متفاوت محلول اسپری ۴۵
- شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های مورد بررسی ۴۶
- شکل ۴-۳: الگوهای رامان نمونه های اکسید قلع خالص سنتز شده در حجم های متفاوت ۴۸
- شکل ۴-۴: طیف های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی و (ج) بازتاب در نمونه های سنتز شده در حجم های مختلف ۴۹
- شکل ۴-۵: (الف، ب - ج) تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه ها با حجم متفاوت. (د) تغییرات گاف نواری نمونه ها با تغییر حجم محلول اسپری ۵۰

- شکل ۴-۶: وابستگی طول موجی (الف) ضریب جذب و (ب) ضریب خاموشی در نمونه های اکسید قلع خالص تهیه شده با حجم های متفاوت محلول اسپری ۵۱
- شکل ۴-۷: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی ۵۴
- شکل ۴-۸: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) سه نمونه بازپخت شده، (ب، ج و د) نمونه های خالص قبل و بعد از بازپخت ۵۵
- شکل ۴-۹: طیف های رامان (الف) برای نمونه V_2 (ب) برای نمونه V_{2a} بعد از بازپخت ۵۷
- شکل ۴-۱۰: طیف های (الف) عبور، (ب، ج، د) جذب اپتیکی و (ه) بازتاب در نمونه های قبل و بعد از بازپخت ۵۹
- شکل ۴-۱۱: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$. (الف) نمونه های V_1 و V_{1a} ، (ب) نمونه های V_2 ، V_{2a} (ج)، V_3 و V_{3a} قبل و بعد از بازپخت و (د) نمونه های بازپخت شده در حجم محلول اسپری متفاوت ۶۰
- شکل ۴-۱۲: نمودار ضریب جذب نمونه های خالص قبل و بعد از بازپخت برای محدوده طول موجی (۳۰۰-۱۱۰۰ nm) ۶۱
- شکل ۴-۱۳: نمودار ضریب خاموشی نمونه های خالص قبل و بعد از بازپخت در محدوده طول موجی (۳۰۰-۱۱۰۰ nm) ۶۲
- شکل ۴-۱۴: تصاویر FESEM نمونه های خالص (S_0) و آلایش یافته به میزان ۳٪ (S_3)، ۵٪ (S_5) و ۱۰٪ وزنی (S_{10}) ۶۵
- شکل ۴-۱۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های خالص و آلایش یافته ۶۶
- شکل ۴-۱۶: نمودار (الف) مقاومت ویژه (ب) چگالی حامل ها و (ج) تحرک پذیری در نمونه های خالص و آلایش یافته ۶۸
- شکل ۴-۱۷: طیف های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی و (ج) بازتاب در نمونه های سنتز شده ۶۹
- شکل ۴-۱۸: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$. (الف) نمونه خالص، ب، ج- نمونه های آلایش یافته و د- روند تغییرات گاف نواری نمونه های خالص و آلایش یافته ۷۰

- شکل ۴-۱۹: تغییرات گاف نواری برحسب چگالی حامل‌ها ۷۱
- شکل ۴-۲۰: نمودار بستگی طول موجی (الف) ضریب جذب (ب) ضریب خاموشی نمونه های خالص و آلایش یافته اکسید قلع ۷۲
- شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی ۷۴
- شکل ۴-۲۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) نمونه خالص و آلایش یافته بعد از بازپخت، (ب) نمونه خالص (S_0) قبل و بعد از بازپخت (ج، د، ه) نمونه های آلایش یافته قبل و بعد از بازپخت ۷۶
- شکل ۴-۲۳: طیف های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی و (ج) بازتاب در نمونه های خالص و آلایش یافته بعد از بازپخت ۷۹
- شکل ۴-۲۴: طیف های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب اپتیکی در نمونه خالص (S_0) قبل و بعد از بازپخت ۷۹
- شکل ۴-۲۵: طیف های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب در نمونه آلایش یافته (S_3) قبل و بعد از بازپخت ۸۰
- شکل ۴-۲۶: طیف های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب اپتیکی در نمونه S_5 قبل و بعد از بازپخت .. ۸۰
- شکل ۴-۲۷: طیف های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب در نمونه S_{10} قبل و بعد از بازپخت ۸۰
- شکل ۴-۲۸: تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$. تغییرات گاف نواری نمونه های (الف) خالص، (ب، ج-د) آلایش یافته قبل و بعد از بازپخت ۸۱
- شکل ۴-۲۹: ضریب جذب نمونه های خالص و آلایش یافته قبل و بعد از بازپخت ۸۲
- شکل ۴-۳۰: نمودار ضریب خاموشی نمونه های خالص و آلایش یافته قبل و بعد از بازپخت. ۸۳
- شکل ۴-۳۱: تصاویر FESEM نمونه های خالص و آلایش یافته در حجم ۵۰ ml ۸۶
- شکل ۴-۳۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های خالص و آلایش یافته در حجم ۵۰ ml ۸۷
- شکل ۴-۳۳: طیف های (الف) عبور، (ب) بازتاب و (ج) جذب اپتیکی در نمونه ها سنتز شده ۸۹

شکل ۴-۳۴: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$. گاف نواری نمونه های خالص و آلیش یافته در حجم محلول

۵۰ ml ۹۰

شکل ۴-۳۵: تغییرات گاف نواری بر حسب تراکم چگالی حامل ها ۹۰

شکل ۴-۳۶ نمودار (الف) ضریب جذب و (ب) ضریب خاموشی نمونه های خالص و آلیش یافته اکسید

قلع با حجم محلول ۵۰ ml در محدوده طول موجی (۴۰۰-۱۱۰۰ nm) ۹۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: برخی از ویژگی های اکسید قلع ۵
- جدول ۲-۱: خواص ساختاری نمونه های خالص تهیه شده در حجم ۶-های متفاوت ۷
- جدول ۳-۱: ضخامت و خواص الکتریکی لایه ها خالص و آرایش یافته با فلئور ۹
- جدول ۴-۱: گاف نواری لایه های خالص و آرایش یافته با فلئور برای نمونه های مورد بررسی ۱۱
- جدول ۵-۱: نمونه های آرایش یافته با فلئور مورد بررسی ۱۴
- جدول ۶-۱: گاف نواری نمونه های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت ۱۹
- جدول ۴-۱: مقادیر فاصله صفحات (d_{std} , d_{obs}), ثابت های شبکه a و c , اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکروکرنش های بلوری در نمونه های مورد بررسی ۴۷
- جدول ۴-۲: مقادیر مدهای مشاهده شده و گزارش شده نمونه های خالص در حجم های متفاوت ۴۷
- جدول ۴-۳: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه های نازک تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری ۴۹
- جدول ۴-۴: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه های نازک تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری ۵۲
- جدول ۴-۵: ضخامت لایه ها قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد ۵۳
- جدول ۴-۶: مقادیر فاصله صفحات (d_{std} , d_{obs}), ثابت های شبکه، اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکروکرنش های بلوری در نمونه های مورد بررسی وابسته به جهت گیری ترجیحی ۵۶
- جدول ۴-۷: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع خالص با حجم های متفاوت قبل و بعد از بازپخت. ۵۸
- جدول ۴-۸: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه های نازک تهیه شده با حجم ۶-های مختلف محلول اسپری بعد از بازپخت ۶۳

- جدول ۴-۹: مقادیر ثابت های شبکه a و c، فاصله صفحات بلوری (d_{std} ، d_{obs})، اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش های بلوری در نمونه های خالص در حجم ۲۰ ml و آرایش شده ۶۷
- جدول ۴-۱۰: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه های نازک ۶۸
- جدول ۴-۱۱: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه های نازک مورد بررسی ۷۲
- جدول ۴-۱۲: ضخامت لایه های خالص و آرایش شده قبل و بعد از بازپخت ۷۵
- جدول ۴-۱۳: مقادیر فاصله صفحات بلوری و ثابت های شبکه a و c، میانگین اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش های بلوری در نمونه های آرایش شده قبل و بعد از بازپخت ۷۷
- جدول ۴-۱۴: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه های نازک ۷۸
- جدول ۴-۱۵: تغییرات گاف نواری لایه های نازک مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت ۸۲
- جدول ۴-۱۶: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه های نازک مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت ۸۴
- جدول ۴-۱۷: مقادیر فاصله صفحات و ثابت های شبکه، میانگین اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش های بلوری در نمونه های مورد بررسی ۸۷
- جدول ۴-۱۸: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه های نازک ۸۸
- جدول ۴-۱۹: ضریب بهینگی تصویر نمونه های خالص و آرایش یافته تهیه شده در حجم ۵۰ ml ۹۲

فصل اول

مقدمه ای بر لایه های نازک اکسید

قلع و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه ای بر لایه نازک

۱-۱-۱ تعریف لایه نازک

لایه نازک به موادی گفته می شود که به صورت پوششی بسیار نازک بر سطح یک زیر لایه قرار می گیرند و خواص الکترونیکی، فیزیکی و مکانیکی جدیدی ایجاد می کنند به عبارتی نه خصوصیات ماده کپه ای تشکیل دهنده و نه خصوصیات بستر را دارند. لایه ها را می توان به لایه های فلزی، لایه های نیمرسانا و لایه های عایق از مواد معدنی و آلی تقسیم کرد.

الف) لایه های رسانا

در این نوع لایه ها، از مواد رسانا به عنوان ماده انباشت استفاده می شود. لایه های رسانا دارای هدایت گرمایی و الکتریکی زیادی هستند و همچنین، بازتابندگی و شفافیت خاص خود را دارند از این مواد در ساخت مقاومت ها، اتصالات الکتریکی در مدارهای ماکروویو و بعضی از قطعات الکترونیکی استفاده می شود. در فلزات، الکترون ها در نوار رسانش وجود دارند و تعداد آن ها بسیار زیاد (حدود 10^{22}cm^{-3}) است. هرگاه الکترون ها، توسط فوتون ها یا گرم کردن تحریک شوند به راحتی قادرند به ترازهای بالای تراز فرمی رفته یا از سطح فلز خارج شوند.

ب) لایه های عایق یا دی الکتریک

در نوار رسانش این نوع لایه ها، در حالت عادی الکترونی وجود ندارد و همچنین، گاف انرژی بزرگی (در حدود 10eV - 5) دارند و می توانند در جداسازی مواد رسانا از یکدیگر مورد استفاده قرار گیرند.

ج) لایه های نیمرسانا

لایه های نیمرسانا لایه هایی هستند که اندازه گاف نواریشان کوچکتر از مواد عایق بوده و بیشترین کاربرد این لایه در صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک است.

انواع نیمرساناها به نیمرساناهای ذاتی (یا خالص)، نیمرساناهای نوع n و نیمرساناهای نوع p طبقه بندی می شوند. نیمرساناهای ذاتی در دمای بسیار پایین رفتاری شبیه به عایق ها دارند و تعداد الکترون ها و حفره هایشان با هم برابر است. هرگاه به یک نیمرسانا اتم های دهنده اضافه شود، نیمرسانای نوع n می شود، و تراز فرمی بالای خط میانی گاف انرژی قرار گرفته و اگر به آن اتم های پذیرنده افزوده شود، نیمرسانا نوع p می شود و تراز فرمی در پایین خط میانی گاف انرژی قرار می گیرد.

لایه ها از نظر ضخامت به لایه های ضخیم، در حد میلی متر، لایه های نازک در حد میکرون و لایه های خیلی نازک در حد هزارم میکرون (نانومتر) دسته بندی می شوند و با توجه به خواص فیزیکی و مکانیک سطحی که بر روی آن انباشت می شوند دارای ویژگی های گوناگون هستند [۱].

۱-۱-۲ معرفی نانو

نانو در زبان یونانی به معنای <کوئوله^۱> است. پیشوند نانو در عبارت فن آوری نانو اندازه ای در حدود 10^{-9} متر یعنی یک میلیاردم متر است. دو روش ساخت نانو مواد عبارت اند از:

الف) بالا به پایین^۲

اتم یک کلمه یونانی به معنای غیرقابل تجزیه است. در واقع یونانیان معتقد بودند می توان مواد را آنقدر تجزیه کرد تا به موادی رسید که غیر قابل تجزیه باشند و این عقیده امروزه در فن آوری نانو، زمینه روش ساخت بالا به پایین نانو مواد را فراهم می کند، بدین صورت که مواد را توسط وسایل تجزیه کنیم تا به محدوده نانومتر برسند. امروزه این عمل توسط فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی یا با استفاده از آسیاب های مکانیکی و غیره انجام می شود.

¹ Dwarf

² Top-down

ب) پایین به بالا^۱

ترکیب کردن اتم های مجزا و رسیدن به یک نانو ساختار را روش ساخت پایین به بالای نانو مواد می گویند که برعکس قسمت الف می باشد. این روش به واسطه پدیده‌ی خود تجمعی^۲ قابل درک است. از نانو مواد می توان سیستم های پیچیده ای در حد میکرو بدست آورد که در این حالت مواد می توانند علاوه بر منظم شدن در یک زمان، عملکردهای متفاوت در یک سیستم پیچیده داشته باشند [۲].

۱-۲ لایه های نازک اکسید قلع

اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)^۳ موادی هستند که در گستره نور مرئی دارای عبور اپتیکی و رسانش الکتریکی بالایی هستند، اکسید قلع خالص و آلایش یافته توسط فلئوئور (F)، ایندیوم (In)، آنتیموان (Sb) و غیره در گروه اکسیدهای رسانای شفاف قرار می گیرند.

اکسید قلع دارای گاف نواری پهن در گستره (۴eV-۲/۸) است. این ترکیب به روش‌های مختلف از جمله روش اسپری پیرولیز [۳-۹]، کندوپاش [۱۰]، رسوب گذاری لیزر پالسی [۱۱]، سل - ژل [۱۲] و رسوب گذاری بخار شیمیایی تهیه می شود [۱۳]. اکسید قلع در شرایط خالص عایق است اما عمدتاً به دلیل وجود تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری از رسانندگی الکتریکی نوع n برخوردار است [۱۴]. این ماده دارای رسانندگی و شفافیت اپتیکی نسبتاً بالایی در ناحیه مرئی است و غالباً به صورت بس بلوری است که با ساختار چهارگوشی رشد می یابد [۱۵]. لایه های نازک اکسید قلع کاربرد زیادی در صنعت دارد که می توان به مواردی از جمله: حسگرهای گازی، سلول های خورشیدی و آینه های گرمایی اشاره کرد [۱۶، ۱۷]. در جدول ۱-۱ به برخی از ویژگی های اکسید قلع اشاره شده است.

¹ Bottom-up

² Self assembly

³ Transparent Conductive Oxide (TCO)

جدول ۱-۱: برخی از ویژگی های اکسید قلع [۱۸].

SnO ₂	فرمول مولکولی
۱۵۰/۷۱ g mol ⁻¹	جرم مولی
پودر سفید رنگ	شکل و حالت فیزیکی
۶/۹۵ g/cm ³	چگالی
۱۶۳۰ °C	دمای ذوب
۱۸۰۰-۱۹۰۰ °C	نقطه جوش
چهارگوشی ^۱	ساختار بلوری
نوع n	نوع رسانندگی



شکل ۱-۱: پودر اکسید قلع.

در ادامه به مروری بر مقالات منتشر شده توسط محققان در زمینه ی کاری ما در این پایان نامه، می پردازیم .

¹Tetragonal

۳-۱ مروری بر مقالات

۱-۳-۱ تاثیرات حجم حلال بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع خالص و

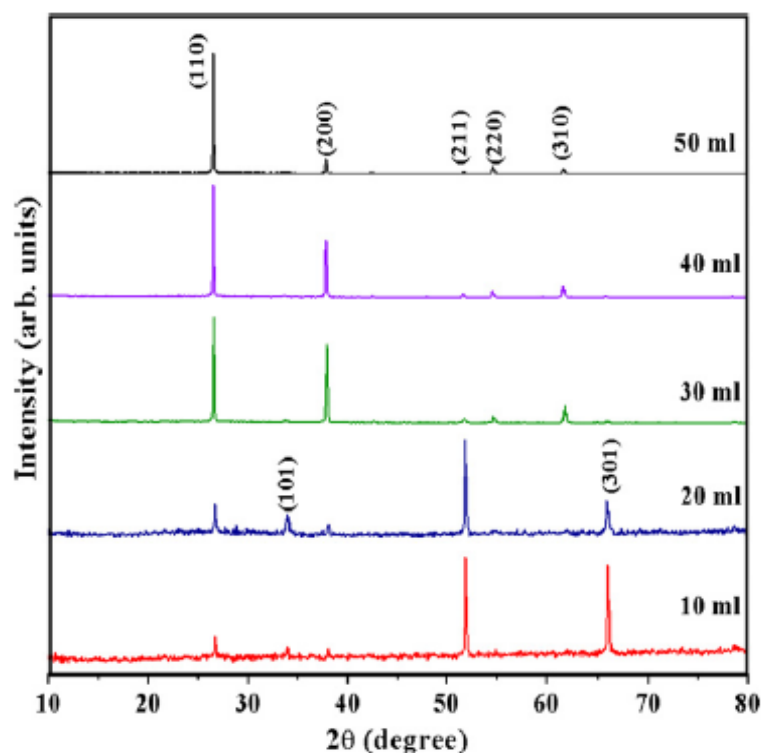
آلایش یافته با فلوئور (FTO)^۱ به روش اسپری پايرولیز

الف) لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته توسط راویچاندرا^۲ و همکاران [۱۹] به روش اسپری مورد بررسی قرار گرفت. ۲ gr کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش ماده درون آب دوبار تقطیر با حجم های متفاوت (۵۰-۱۰ ml) کاملاً حل شد و به منظور تهیه لایه های آلایش یافته، ۱۰٪ وزنی فلوئور (از ترکیب شیمیایی NH_4F) به علاوه ۰/۱M هیدرو کلریک اسید (HCl) به یکدیگر اضافه شدند، به مدت 1h همخورده تا کاملاً شفاف و بر روی زیر لایه شیشه ای با دمای $340 \pm 5^\circ\text{C}$ لایه نشانی شوند. پارامتر ۵ ثانیه استراحت به هنگام اسپری لحاظ شده است.

شکل ۱-۲، الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. تمام الگوها ساختار چهارگوشی را نشان می دهند که مشخصه اکسید قلع (SnO_2) است. جهت گیری ترجیحی برای حجم محلول های کمتر، (۱۰، ۲۰ ml) در امتداد صفحه (۲۱۱) بوده و برای حجم های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ml در امتداد صفحه (۱۱۰) است که با گزارشات سایر محققان مطابقت دارد [۲۰]. جدول ۱-۲، خواص ساختاری مربوط به نمونه های خالص را نشان می دهد. مقدار استاندارد ثابت شبکه a و c در ماده اکسید قلع به ترتیب، $a=4/7382 \text{ \AA}$ و $c=3/1871 \text{ \AA}$ می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که با افزایش حجم محلول اسپری، اندازه بلورک ها افزایش یافته است. تعداد بلورک ها بر واحد سطح (N) ، $N=\frac{t}{D^3}$ (که در آن t ضخامت (جدول ۱-۳) و D اندازه بلورک) و ثابت های شبکه a و c مشاهده شده، نیز محاسبه شدند. که با مقادیر استانداردشان مطابقت خوبی دارند.

^۱ $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)

^۲ K. Ravichandran et al



شکل ۱-۲: الگوی پراش پرتو X لایه های نازک اکسید قلع خالص در حجم های حلال متفاوت [۱۹].

جدول ۱-۲: خواص ساختاری نمونه های خالص تهیه شده در حجم های متفاوت [۱۹].

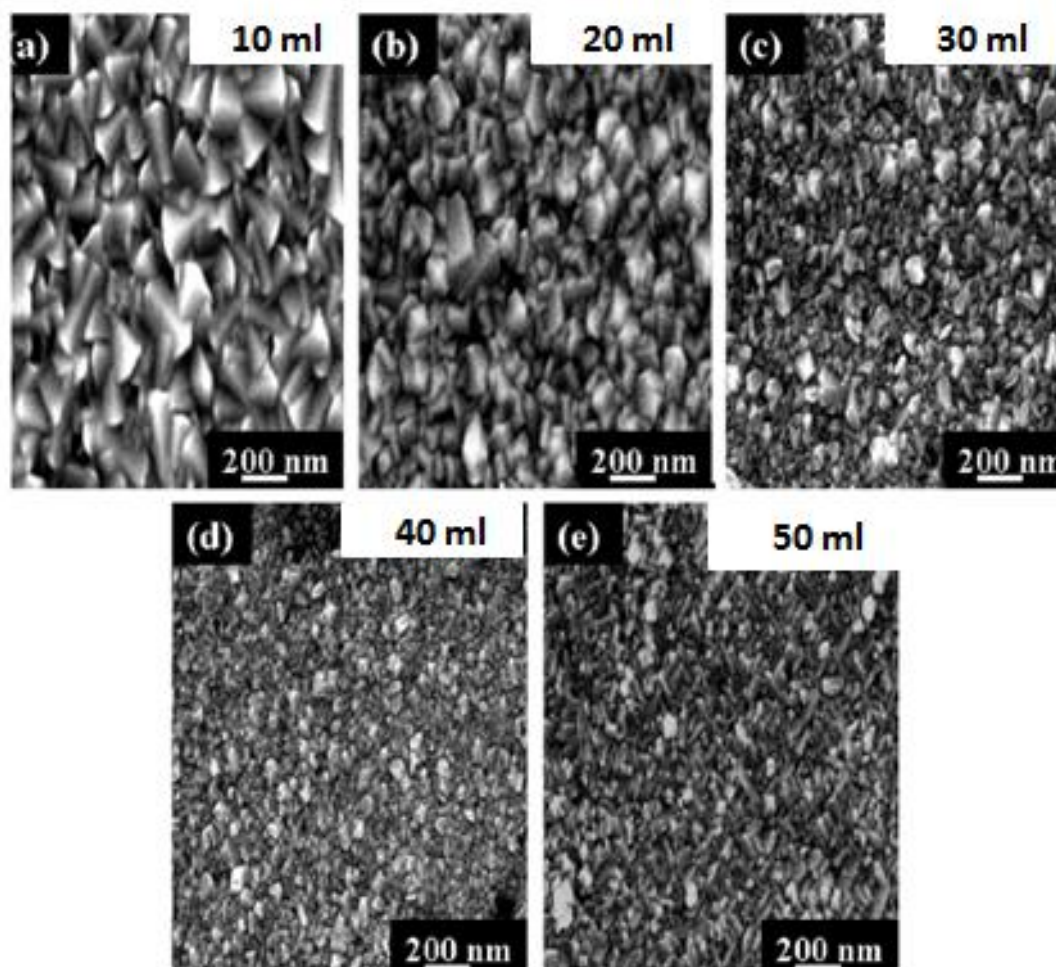
Volume of the solution (ml)	Lattice constants ($\text{\AA}$) ^۱		D (nm)	$N(10^{15} \times \text{nm}^{-2})$
	a	c		
10	4.729	3.191	60.66	3.759
20	4.713	3.222	74.94	1.996
30	4.743	3.197	94.93	0.966
40	4.749	3.206	97.11	0.915
50	4.750	3.193	98.09	0.870

شکل ۱-۳، تصاویر SEM نمونه های خالص مورد بررسی را نشان می دهد. سطح لایه ها همگن (عملاً بدون حفره^۱) است و دانه ها به خوبی تشکیل شده اند. لایه های ساخته شده با حجم حلال کمتر مانند خیش فلزی^۲ با توزیع اندازه دانه یکنواخت هستند.

^۱ Practically no voids

^۲ Metal turnings

اندازه دانه ها با افزایش حجم محلول کاهش می یابد و بعد از حجم ۴۰ ml به شکل سوزن بسته بسته^۱ شده اند.



شکل ۱-۳: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید قلع در حجم حلال مختلف [۱۹].

در این مقاله، اندازه دانه بزرگتر، مربوط به نمونه ۱۰ ml است (شکل a)، در حالی که اندازه بلورک آن کمترین مقدار است، نتایج در نگاه اول متناقض است اما در واقع یک تضاد نیست اندازه بلورک و اندازه دانه لزوماً همانند هم نیستند زیرا یک دانه ممکن است که از دو یا تعداد بیشتری بلورک تشکیل شده باشد.

¹ Packed needle

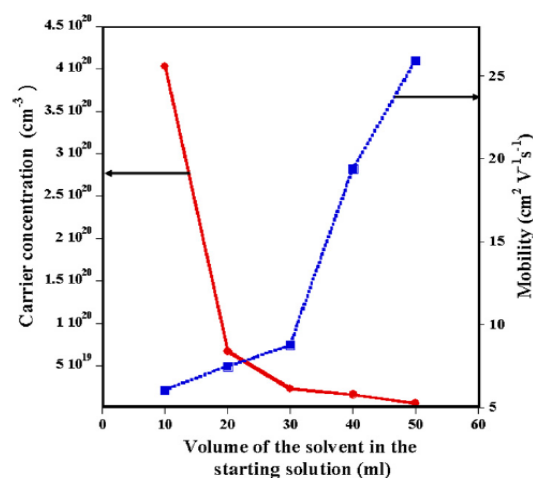
جدول ۳-۱، مقاومت الکتریکی سطحی و مقاومت ویژه لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته را نشان می دهد. برای نمونه خالص، مقاومت سطحی، به تدریج با افزایش حجم حلال افزایش می یابد. برای نمونه های آلایش یافته هنگامی که حجم حلال در محلول اسپری افزایش یابد، زمان کل اسپری شدن افزایش می یابد، همچنین باعث افزایش فلوئور در شبکه بلوری اکسید قلع می شود، در نتیجه چگالی حامل ها زیاد شده و باعث کاهش مقاومت سطحی می شود [۲۱]. تغییرات در روند مقاومت سطحی لایه نازک اکسید قلع با فلوئور آلایش یافته (FTO)، دقیقا بر عکس نمونه خالص آن است.

جدول ۳-۱: ضخامت و خواص الکتریکی لایه ها خالص و آلایش یافته با فلوئور [۱۹].

Volume of the solution (ml)	SnO ₂			SnO ₂ :F		
	t (nm)	R _{sh} (×10 ³ Ω/□)	ρ (Ω cm)	t (nm)	R _{sh} (Ω/□)	ρ (×10 ⁻³ Ω cm)
10	839	13.58	01.14	843	63.40	5.34
20	840	163.04	13.70	838	15.39	1.29
30	826	190.21	15.71	820	12.68	1.04
40	838	213.50	17.89	830	11.32	0.94
50	821	258.15	21.19	826	10.41	0.86

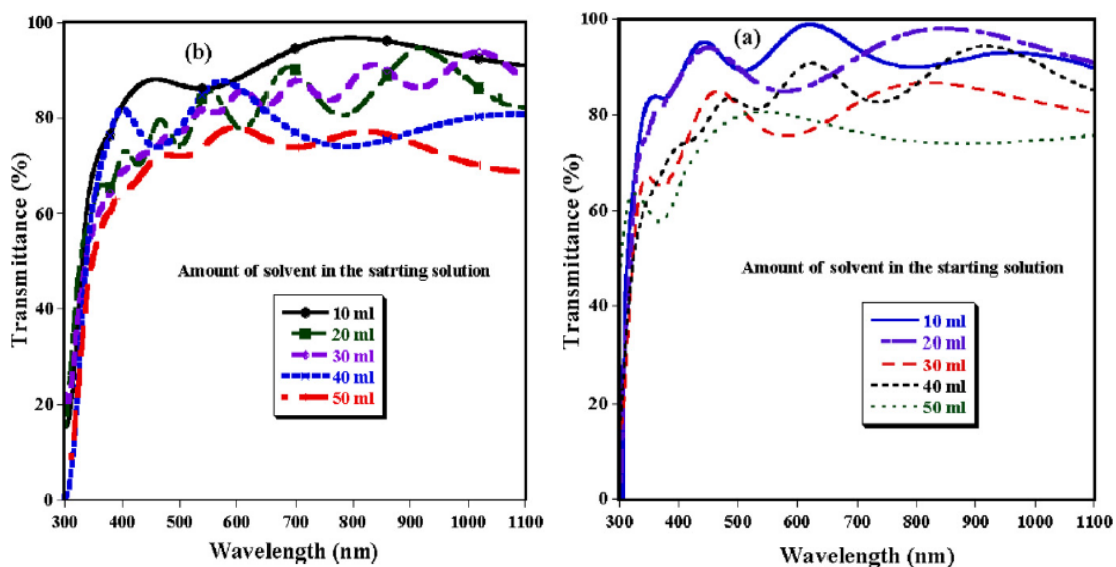
شکل ۴-۱، چگالی حامل ها و تحرک پذیری نمونه های خالص را برحسب حجم حلال اسپری

نشان می دهد، همچنین چگالی حامل ها یک روند معکوس با تحرک پذیری نمونه ها دارند.

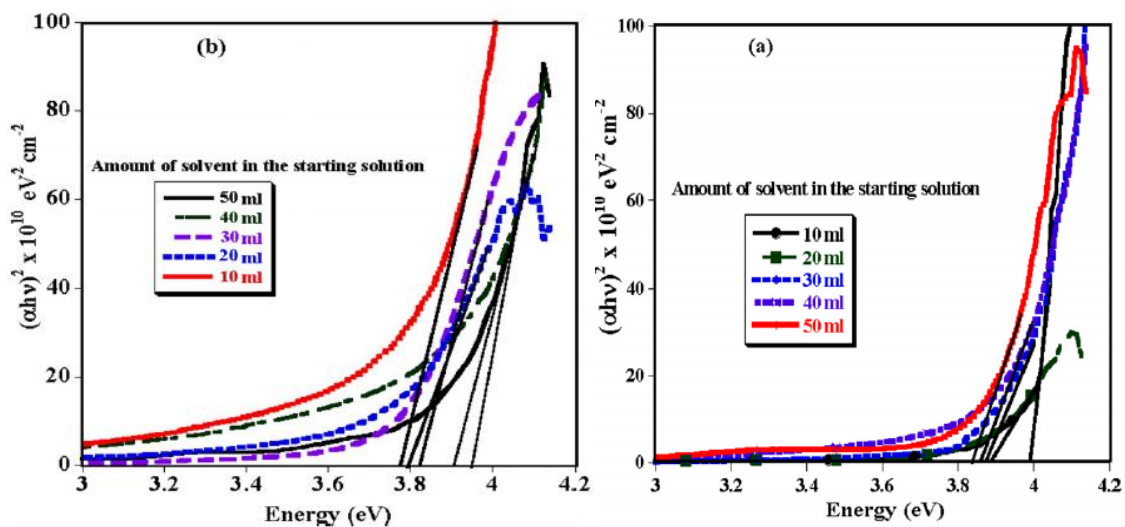


شکل ۴-۱: چگالی حامل ها و تحرک پذیری نمونه های خالص در حجم حلال متفاوت [۱۹].

شکل ۵-۱، طیف عبور اپتیکی نمونه های اکسید قلع خالص و آرایش یافته را نشان می دهد.



شکل ۵-۱: طیف عبور اپتیکی لایه های نازک (a) اکسید قلع خالص و (b) آرایش یافته در حجم حلال متفاوت [۱۹].



شکل ۶-۱: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی در لایه های نازک اکسید قلع خالص (a) و آرایش یافته با فلئور (b) در حجم حلال متفاوت [۱۹].

همان طور که مشاهده می شود با افزایش حجم حلال از ۱۰ به ۵۰ ml، میزان عبور کاهش می یابد، تغییرات حجم حلال به طور چشمگیری بر خواص اپتیکی اثر می گذارد. میزان عبور برای لایه، با حجم حلال ۱۰ ml، در طول موج ۵۵۰ nm، ۹۳٪ است. با افزایش حجم حلال، به تدریج طیف عبور کاهش می

یابد که ممکن است که به کاهش اندازه دانه، نسبت داده شود، رومن و همکاران [۲۲] نیز برای لایه های SnO_2 تهیه شده به روش اسپری، نتایج مشابه وابستگی اندازه عبور به اندازه دانه را مشاهده کردند. همچنین کاهش گاف نواری با افزایش حجم حلال برای نمونه‌های خالص مشاهده شد. در لایه های FTO، با افزایش حجم حلال، طیف عبور کاهش می یابد که ممکن است به علت افزایش اتمهای فلئوئور در شبکه SnO_2 باشد [۲۳]. نتایج به دست آمده نشان می دهد لایه های اکسید قلع خالص که با حجم حلال کمتر ساخته شده اند، دارای خواص اپتیکی بهتری نسبت به لایه های با حجم حلال بیشتر هستند. لبه جذب تیز برای تمام موارد، به وضوح، بلورینگی خوب لایه ها را نشان می دهد. الگوهای تداخل برای تمام طیف ها، یکنواختی ضخامت لایه ها را تایید می کند.

شکل ۱-۶، طیف تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ در حجم های محلول متفاوت بر حسب انرژی فوتون ها را نشان می دهد. با افزایش حجم حلال از ۱۰ تا ۵۰ ml، میزان گاف نواری برای نمونه های خالص رو به کاهش گذارده در حالی که در نمونه های آلایش یافته با افزایش حجم حلال، گاف نواری لایه ها رو به افزایش گذارده اند (جدول ۱-۴) افزایش گاف نواری در نمونه های آلایش شده به اثر موس-برشتین^۱ نسبت داده شده است.

جدول ۱-۴: گاف نواری لایه های خالص و آلایش یافته با فلئوئور برای نمونه های مورد بررسی [۱۹].

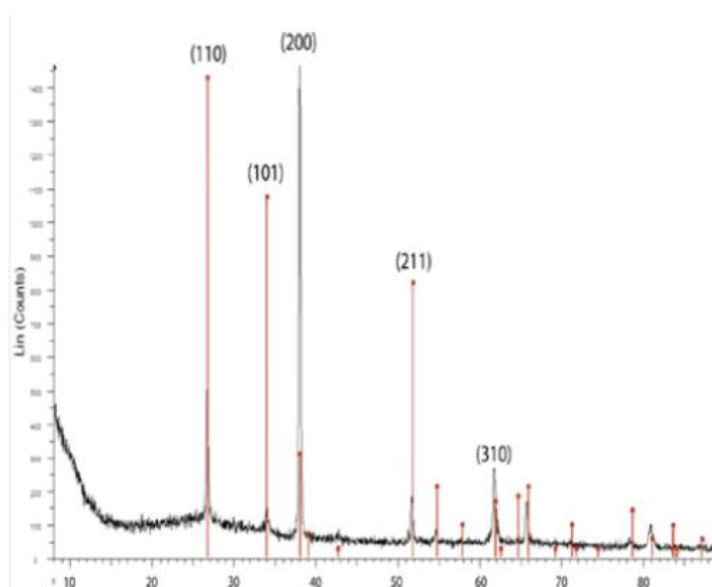
Volume of the solution (ml)	Band gap (eV)	
	SnO_2	$\text{SnO}_2:\text{F}$
10	3.98	3.77
20	3.90	3.79
30	3.88	3.82
40	3.85	3.90
50	3.83	3.95

ب) پاچکو^۲ و همکاران [۲۴] نیز تاثیر حجم محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید قلع با فلئوئور آلایش شده را مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده برای تهیه لایه های نازک اکسید

¹ Burstein Moss

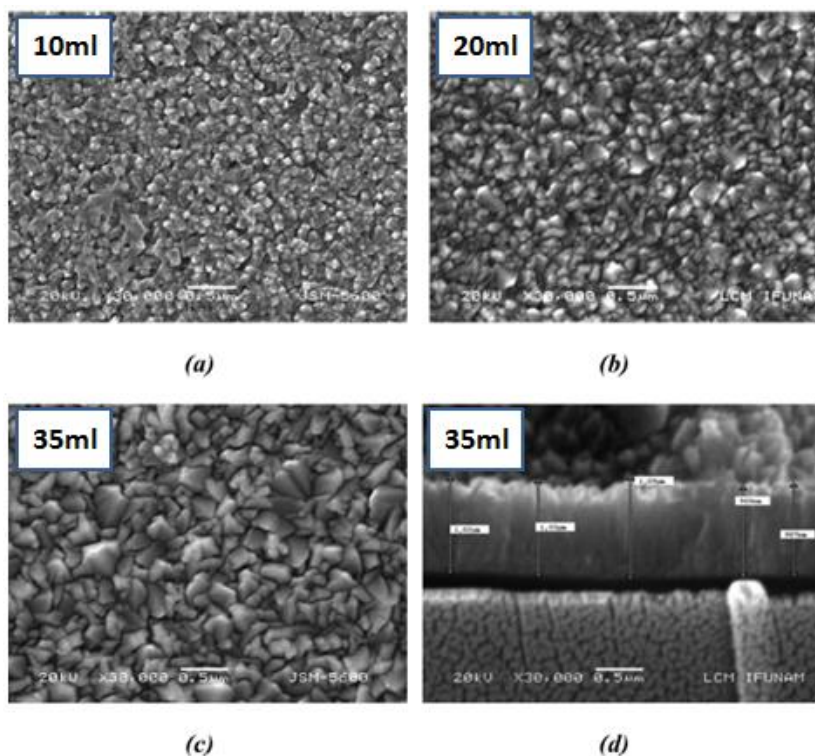
¹ Pacheco et al

قلع با فلوئور آلایش شده ۱۴gr، کلرید قلع پنج آبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به ۱۰۰ml اتانول اضافه و هم زده شد تا کاملاً حل شود و برای آلایش، ۰/۷ gr آمونیوم فلوراید (NH_4F) به علاوه ۵ml آب آماده شد، سپس هر دو محلول در ۳ml HCl مخلوط شدند و در حجم های محلول ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ml (به ترتیب نمونه های S1، S2، S3، S4، S5 و S6) لایه نشانی شدند. شکل ۷-۱، پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های با حجم ۲۰ml (S3) را نشان می دهد. نمونه تهیه شده، بس بلوری با ساختار چهارگوشی بوده که در جهت گیری ترجیحی (۲۰۰) رشد یافته است. رشد جهت دار زمانی رخ می دهد که هسته ها بدون هیچ گونه تاثیر شیمیایی از زیر لایه، تشکیل می شوند [۲۵]. بلورینگی خوب لایه ها را می توان در دماهای بالاتر از ۴۰۰°C با استفاده از اسپری پالیرولیز التراسنیک بدست آورد [۲۶].



شکل ۷-۱: پراش پرتو X لایه های نازک اکسید قلع آلایش یافته در حجم ۲۰ml [۲۴].

شکل ۸-۱: تصاویر SEM نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد.



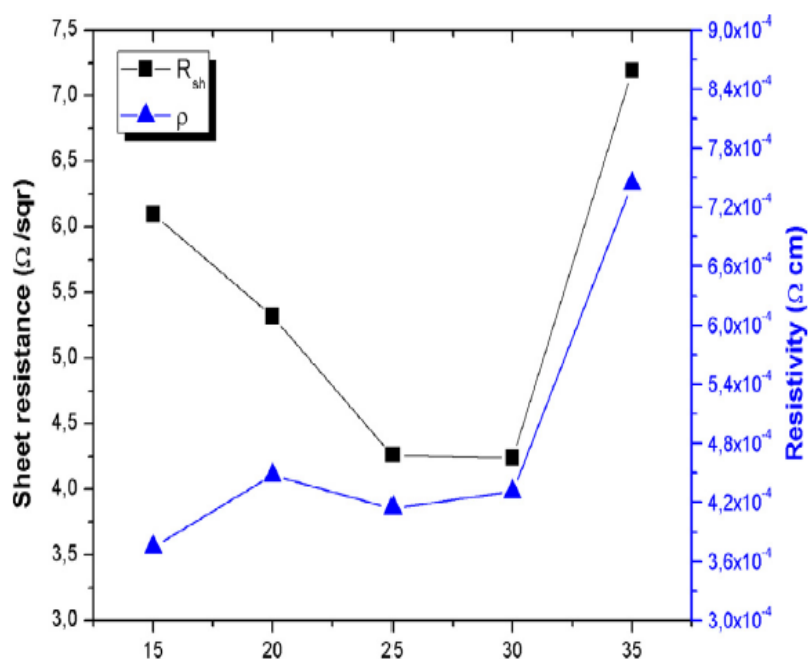
شکل ۸-۱: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید قلع آلائش یافته در حجم محلول اسپری مختلف [۲۴].

لایه‌ای که در حجم ۱۰ ml نماند، از لحاظ شکل ظاهری به صورت دانه های بهم فشرده است. برای حجم محلول ۲۰ ml، اندازه دانه، ۱۳۰-۱۷۰ nm و برای حجم محلول ۳۵ ml، اندازه دانه، ۱۷۰-۲۰۰ nm است، مقدار ضخامت لایه با حجم محلول ۳۵ ml (طبق شکل ۸-۱ d) در حدود ۴۰-۱۰۰ μm است. جدول ۵-۱، ضخامت لایه ها را که با افزایش حجم محلول اسپری، افزایش می یابد (از ۱۲۲ تا ۱۰۳۴ nm) نشان می دهد. مقاومت سطحی با افزایش حجم محلول تا ۳۰ ml روند کاهشی داشته در حالیکه مقاومت ویژه تا حجم ۳۰ ml کمی تغییر می کند و بعد از حجم ۳۰ ml، مقاومت سطحی و مقاومت ویژه روند افزایشی دارند. با افزایش حجم محلول، اندازه دانه افزایش می یابد، بر این اساس تحرک پذیری بهبود می یابد. کاهش مقاومت سطحی با افزایش ضخامت در نتایج دیگر محققان نیز مشاهده می شود [۲۷-۳۰].

جدول ۵-۱: نمونه های آلاینش یافته با فلئور مورد بررسی [۲۴].

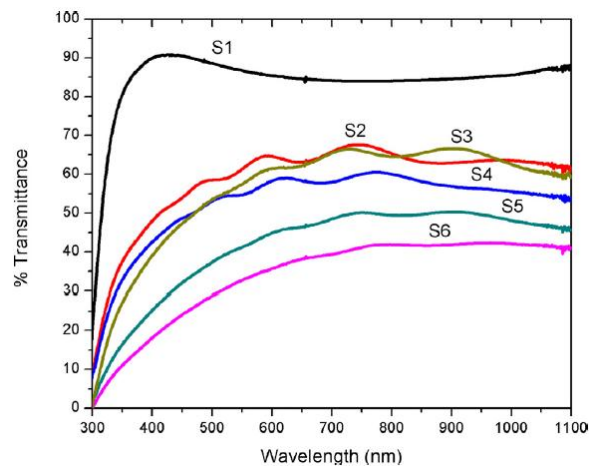
Sample	Amount of spray solution (ml)	Average thickness (nm)	Sheet resistance (R_{sh}) (Ω/sq)	Resistivity (ρ) (Ωcm)
S1	10	122	-	-
S2	15	614	6.1	3.7E-4
S3	20	841	5.3	4.4E-4
S4	25	971	4.2	4.1E-4
S5	30	1016	4.2	4.3E-4
S6	35	1034	7.2	7.4E-4

شکل ۹-۱، مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی را بر حسب حجم محلول اسپری نشان می دهد. که به ترتیب زیر تغییر می یابند: با افزایش حجم محلول تا ۳۰ ml، مقاومت سطحی از ۶/۱ به ۴/۲۳ Ω/sq کاهش می یابد، اما مقاومت ویژه الکتریکی کمی تغییر می کند، بعد از حجم ۳۰ ml مقاومت سطحی از ۴/۲۳ به ۷/۱۹ Ω/sq و مقاومت ویژه از $۴/۳ \times 10^{-۴} \Omega.cm$ به $۷/۴۳ \times 10^{-۴} \Omega.cm$ افزایش می یابد.



شکل ۹-۱: مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب تابعی از حجم محلول اسپری [۲۴].

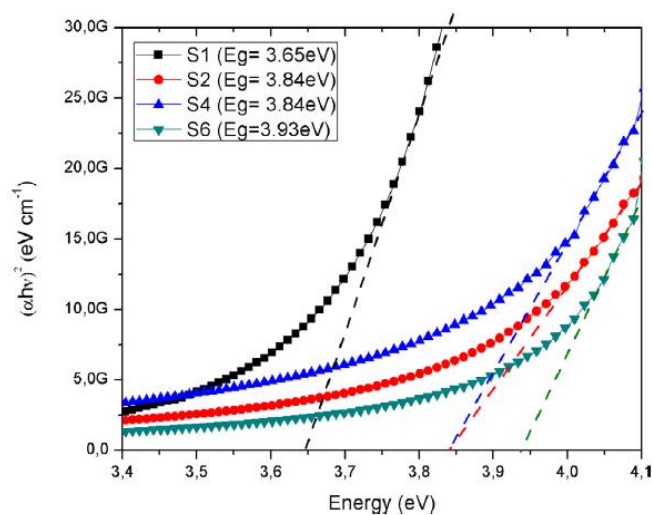
شکل ۱-۱۰، طیف عبور در محدوده ۳۰۰-۱۱۰۰ nm را نشان می دهد.



شکل ۱-۱۰: طیف عبور نور در محدوده ۳۰۰-۱۱۰۰ nm برای نمونه های مورد بررسی [۲۴].

بیشترین میزان عبور ۹۰٪ در نمونه S1 (۱۰ ml) و کمترین میزان عبور حوالی ۴۰٪ در نمونه S6 (۳۵ ml) است. مقدار عبور با افزایش حجم محلول کاهش می یابد که این کاهش عبور به علت افزایش ضخامت می باشد.

شکل ۱-۱۱، افزایش گاف نواری برای نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد.



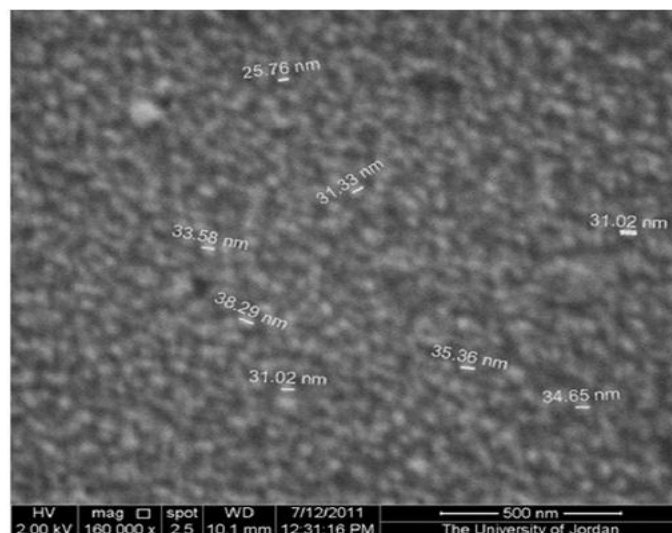
شکل ۱-۱۱: گاف نواری برای حجم های (S1) ۱۰، (S2) ۱۵، (S4) ۲۵، (S6) ۳۵ ml از محلول اسپری را نشان می دهد [۲۴].

افزایش گاف نواری هنگامی اتفاق می افتد که چگالی حامل ها افزایش یابند و در پی آن یک جابجایی تراز فرمی درون نوار رسانش اتفاق می افتد که به اثر برشتین-موس معروف است.

۱-۳-۲ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک $\text{SnO}_2:\text{F}$

اخمایز^۱ [۳۱]، تاثیر بازپخت بر لایه های نازک اکسید قلع آلایش یافته را به روش اسپری پایرولیز مورد بررسی قرار داد. 0.05M کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در 0.0571M هیدرو فلوریک اسید (HF)، 45ml متانول، 40ml آب دو بار تقطیر و 10ml HCl حل شد و محلول اسپری به دست آمد، آهنگ اسپری در محدوده $15-18\text{ml/min}$ و فشار گاز حاصل نیتروژن حدود 5kg/cm^2 است و محلول اسپری تهیه شده بر روی زیر لایه شیشه ای در دمای 400°C لایه نشانی شده است. نمونه ها در محیط نیتروژن و در دمای 400°C به مدت 30min بازپخت شدند.

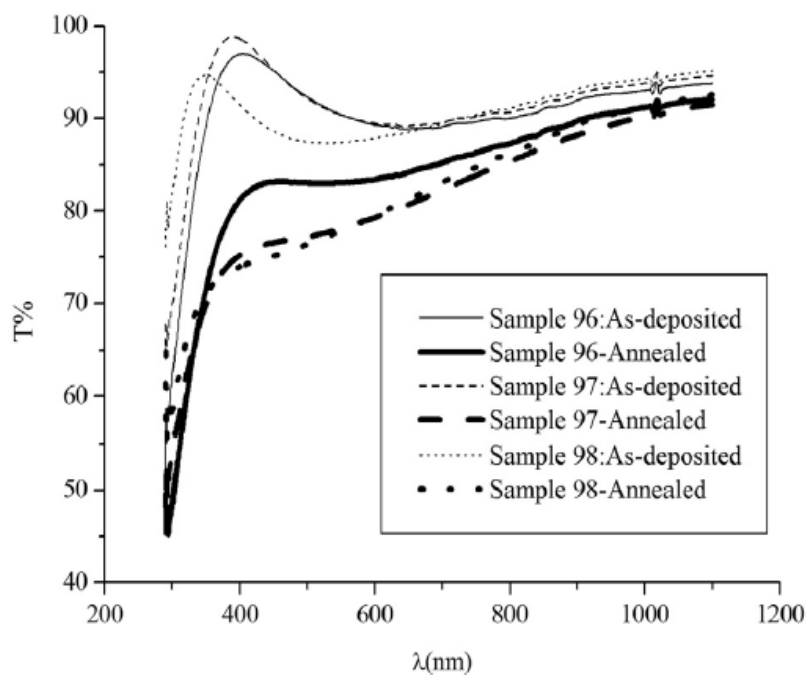
شکل ۱-۱۲، تصویر SEM یکی از نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد که سطحی یکنواخت، بهم فشرده و بطور کامل پوشیده شده است و اندازه دانه، برای ۸ مورد بطور تصادفی انتخاب شده که در شکل نشان داده شده است (25.76nm ، 31.33nm ، 31.02nm ، 33.58nm ، 38.29nm ، 31.02nm ، 35.36nm ، 34.65nm ، $31/33$ ، $20/58$ ، $34/65$ و $31/02\text{nm}$).



شکل ۱-۱۲: تصویر SEM باز پخت نمونه ی اکسید قلع آلایش یافته [۳۱].

¹ Shadia J. Ikhmayies

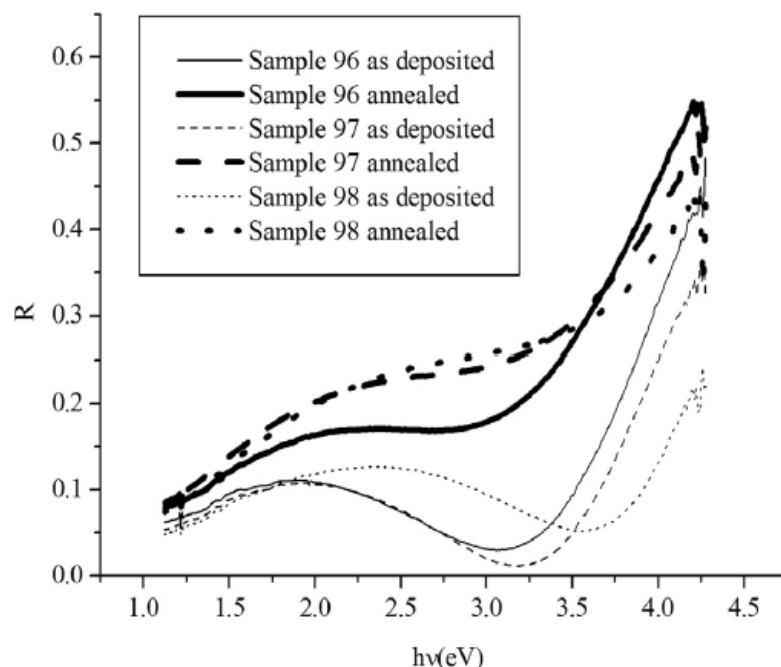
شکل ۱-۱۳، منحنی عبور سه نمونه ی اکسید قلع آلایش یافته قبل و بعد از بازپخت در محدوده طول موجی ۲۹۰-۱۱۰۰nm را نشان می دهد. عبور در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک، در حدود (۸۷-۹۸/۶٪) بوده در حالیکه بعد از بازپخت، عبور به میزان (۷۲-۹۱/۲٪) در همان ناحیه کاهش می یابد، بنابراین انتقالی در لبه جذب روی داده که لایه های بازپخت شده به سمت طول موج های بلند رفتند. این نتایج را این گونه می توان تفسیر کرد که در طی بازپخت، تغییر جایگاهی اتم قلع (قلع بین جایگاهی)، تقویت شده و رشد بلور، اندازه دانه و همچنین تعداد حامل های بار افزایش می یابد. بنابراین کاهش در طیف عبور بعد از بازپخت، به علت اندازه دانه بزرگتر و جذب بیشتر توسط چگالی حامل های آزاد است [۳۲].



شکل ۱-۱۳: الگوی عبور اپتیکی در محدوده (۲۹۰-۱۱۰۰nm) نمونه های بازپخت شده اکسید قلع آلایش یافته [۳۱].

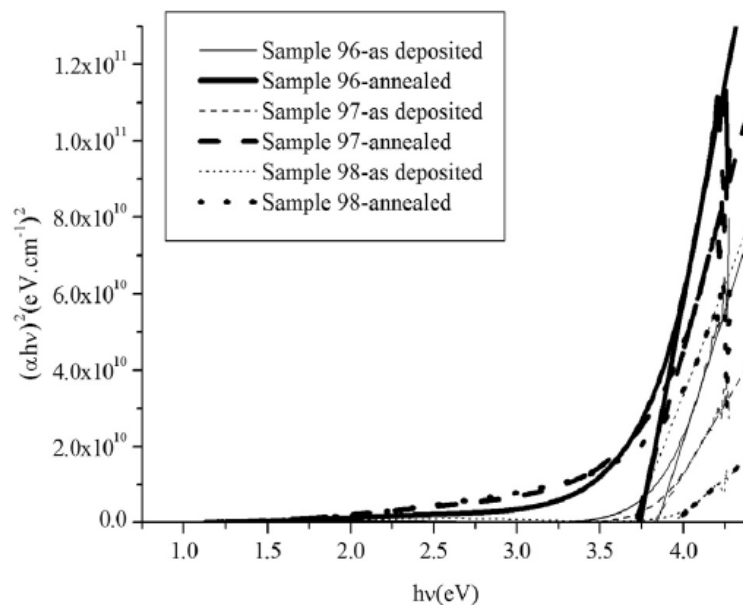
شکل ۱-۱۴، طیف بازتاب لایه های اکسید قلع آلایش یافته را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. طیف بازتاب لایه ها در ابتدا به آرامی افزایش می یابد، به یک مقدار کمینه می رسد و سپس افزایش می یابد. با انجام فرایند بازپخت، مقدار بازتاب افزایش یافته و تغییر منحنی ها نسبت به قبل از بازپخت

به سمت انرژی های پایین تر رفته و عمق مقدار کمینه کاهش می یابد. این تغییرات، مربوط به تغییرات استوکیومتری، اندازه دانه، تعداد حامل های بار و نقص بعد از بازپخت است.



شکل ۱۴-۱: رابطه انرژی فوتون و بازتاب برای لایه های اکسید قلع آلایش یافته قبل و بعد از بازپخت [۳۱].

شکل ۱-۱۵، طیف تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ اکسید قلع آلایش یافته با فلئور را نشان می دهد. مقادیر گاف نواری نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در جدول ۱-۶ ذکر شده است. گاف نواری بعد از بازپخت کاهش می یابد زیرا انتظار داریم چگالی حامل های آزاد افزایش یابد به این معنی که بازپخت به حرکت بینابینی قلع برای پر کردن جای خالی قلع در شبکه بلوری کمک می کند و تاثیر آن افزایش فاصله صفحات (d) که نتیجه آن کاهش در گاف نواری است. میدانیم که یک رابطه عکس بین E_g و d برقرار است یا به بیان دیگر هنگامی که d افزایش می یابد، E_g کاهش می یابد. علاوه بر آن بازپخت به حرکت فلئور در مرزدانه ها، که به شبکه بلوری وارد شده کمک می کند و جایگزین اکسیژن می شود که افزایش چگالی حامل های آزاد و در نتیجه آن، کاهش گاف نواری را بعد از بازپخت شاهدیم.



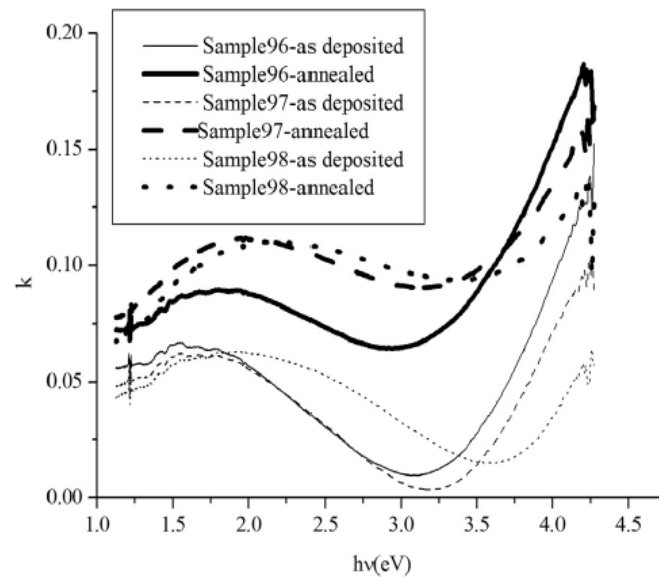
شکل ۱۵-۱: تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv نمونه های مورد بررسی [۳۱].

جدول ۱-۶: گاف نواری نمونه های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۳۱].

Sample No.	$E_g(\text{eV})$ (as-deposited)	$E_g(\text{eV})$ (annealed)
SnO ₂ :F-96F	3.840	3.741
SnO ₂ :F-97F	3.822	3.717
SnO ₂ :F-98F	3.936	3.704
Average value =	3.866 ± 0.061	3.721 ± 0.019

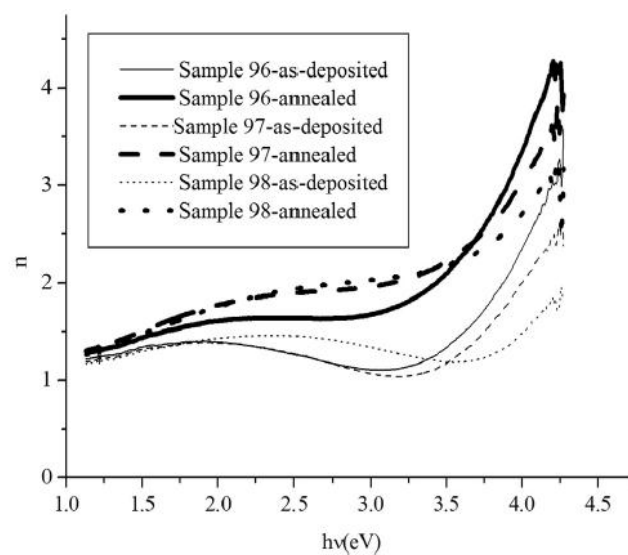
شکل ۱۶-۱، تغییرات ضریب خاموشی نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب hv را نشان می دهد. ضریب خاموشی نمونه ها از صفر بالاتر است، مقدار غیر صفر ضریب خاموشی برای لایه های بس بلور به علت جذب توسط ناخالصی ها است. با افزایش حامل های آزاد بعد از بازپخت، جذب افزایش می یابد و به دنبال آن شاهد افزایش ضریب خاموشی هستیم. همچنین بازپخت می تواند باعث ایجاد نقص های جدید شود که نتیجه آن جذب بیشتر و در نتیجه ضریب خاموشی بیشتری است. ضریب خاموشی قبل

و بعد از بازپخت رفتار مشابهی دارد اما منحنی ها به سبب کاهش در گاف نواری، به سمت انرژی پایین تر انتقال می یابند.



شکل ۱-۱۶، تغییرات ضریب خاموشی نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب $h\nu$ [۳۱].

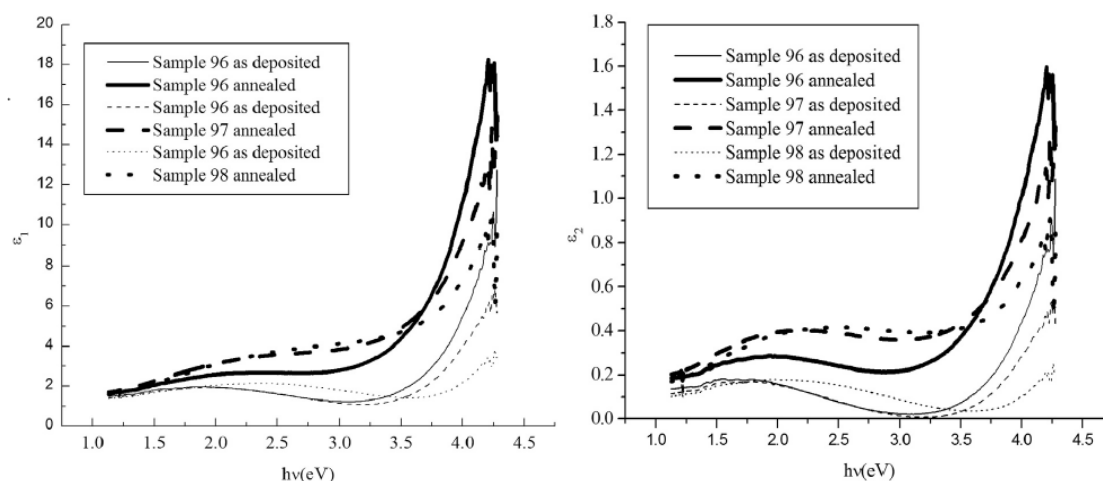
شکل ۱-۱۷، رابطه ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون های مختلف برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد که رفتار یکسانی دارند.



شکل ۱-۱۷: ضریب شکست نمونه های قبل و بعد از بازپخت، بر حسب $h\nu$ [۳۱].

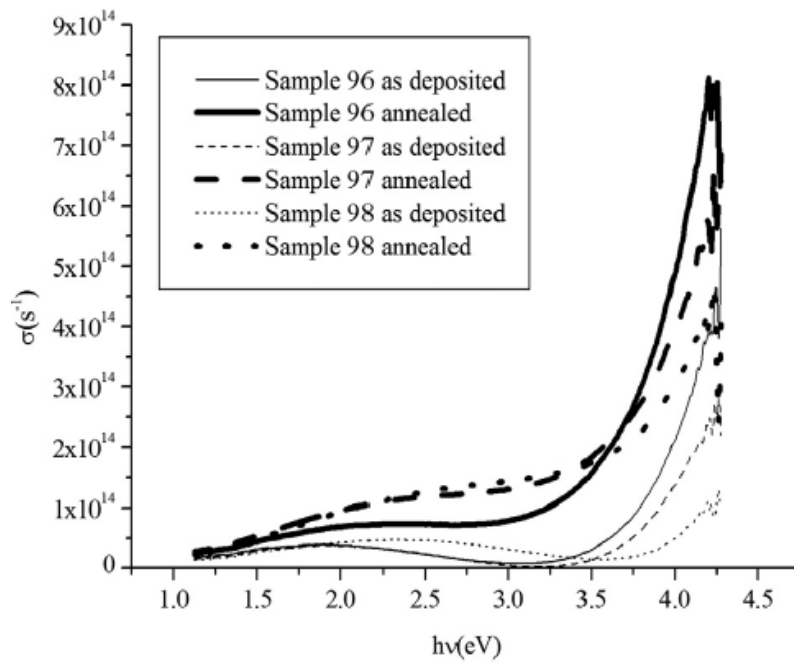
ضریب شکست بعد از بازپخت در همه محدوده های انرژی افزایش می یابد. مقادیر کوچک ضریب شکست قبل از بازپخت اساساً به علت کوچکی اندازه دانه ها هستند (حدود اندازه دانه ها ۲۵-۳۹nm در تصاویر SEM). افزایش در ضریب شکست بعد از بازپخت می تواند مربوط به بهبود بلورینگی و افزایش جذب ناشی از افزایش تعداد حامل های بار باشد.

شکل ۱-۱۸، قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) ثابت دی الکتریک نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب انرژی فوتون های مختلف را نشان می دهد. در طیف انرژی فوتون های مختلف مشاهده می کنیم قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک رفتار یکسانی دارند اما قسمت حقیقی مقدارش بیشتر است. ثابت های دی الکتریک حقیقی و موهومی در ابتدا به آرامی و سپس به شدت افزایش می یابند. قسمت حقیقی پیرو رفتار ضریب شکست و قسمت موهومی تابع رفتار ضریب خاموشی است همچنین به علت بهبود بلورینگی و افزایش چگالی حامل های آزاد، ثابت های دی الکتریک حقیقی و موهومی بعد از بازپخت افزایش پیدا می کنند.



شکل ۱-۱۸، قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) ثابت دی الکتریک نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب $h\nu$

[۳۱].



شکل ۱-۱۹: رسانندگی اپتیکی نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب $h\nu$ [۳۱].

شکل ۱-۱۹، رسانندگی اپتیکی نمونه های قبل و بعد از بازپخت بر حسب انرژی فوتون های مختلف را نشان می دهد، این کمیت طبق رابطه $\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi}$ معرفی می شود که در آن α ضریب جذب، n ضریب شکست و c سرعت نور است. با توجه به شکل ۱-۱۹ این کمیت تا انرژی ۲eV افزایش دارد و سپس به کمینه مقدار می رسد و در انرژی های بالاتر از ۳/۵eV افزایش می یابد. نمونه ها بعد از بازپخت رفتاری تقریباً شبیه به قبل از بازپخت دارند با این تفاوت که مقدار کمینه منحنی، در آنها عمق کمتری دارد که به دلیل تغییرات در ضریب جذب نمونه ها است. افزایش رسانندگی اپتیکی بعد از بازپخت بر اساس تغییرات در ضریب جذب، ناشی از افزایش چگالی حامل های آزاد است.

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی

لایه های نازک

برای بررسی ساختارهای لایه نازک، امروزه دستگاه‌ها و روش‌های بسیاری جهت مشخصه‌یابی در دسترس است که برای بدست آوردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ادامه به معرفی متداول ترین دستگاه‌ها و روش‌های به کار گرفته شده در این پروژه، جهت بررسی ساختار لایه نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته می‌پردازیم.

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی، براساس نحوه تولید باریکه الکترونی در آن به دو نوع Field Emission و Thermoionic Emission تقسیم بندی می‌شود. که نوع FE-SEM دارای بزرگنمایی و حد تفکیک بسیار بالاتری بوده و تصاویری با بزرگنمایی ۷۰۰ هزار برابر با آن را می‌توان به دست آورد در این میکروسکوپ ابتدا باید یک ستون الکترون ایجاد شود که برای این کار از تفنگهای الکترونی استفاده می‌شود هرچه تعداد این الکترون‌ها بیشتر و در عین حال قطر این ستون کمتر باشد، مطلوبتر خواهد بود ضمن اینکه هم سرعت بودن این الکترون‌ها نیز از دیگر خصوصیت مثبت آنها تلقی می‌شود، پس از تولید این ستون از الکترون‌ها، برحسب شرایط مورد نظر، توسط کاربر با ایجاد یک میدان الکتریکی به آن‌ها شتاب داده می‌شود و به کمک چندین لنز مغناطیسی شعاع آن را تا حد مطلوب کوچک می‌کنند پس از این که الکترون‌ها به سرعت مورد نظر دست یافتند و شعاع ستون نیز تنظیم شد، این ستون از الکترون‌ها تحت کنترل کامل با نقطه خاصی از جسم برخورد می‌کنند و نتیجه اندرکنش آن‌ها با نمونه توسط حسگرهای خاص ثبت می‌شود. پس از ثبت این آثار، ستون الکترون به نقطه مجاور نقطه فعلی هدایت شده و آثار اندر کنش این نقطه نیز ثبت می‌گردد و این کار برای یک شبکه دو بعدی بر روی سطح جسم و به ازای تک تک نقاط (و البته با سرعت بسیار بالا) صورت می‌پذیرد. از نمایش نتایج حاصل، بر روی یک نمایشگر، تصویری شکل می‌گیرد به این ترتیب بسته به اندرکنشی که خواص آن

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

ثبت گردیده، تصویری حاصل می‌شود که می‌توان خصوصیت مورفولوژی یا ترکیب نمونه در لایه‌های سطحی آن را بیان کند.



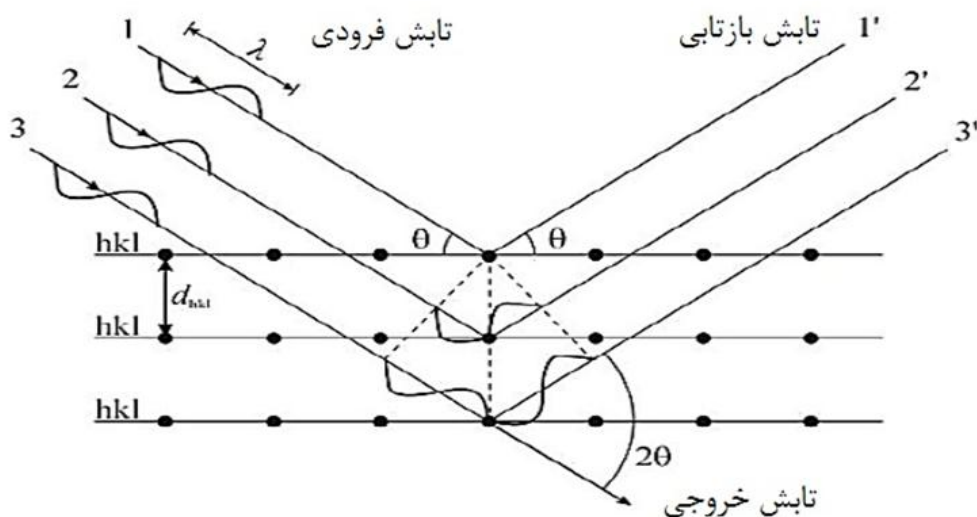
شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (b) طرح واره‌ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی.

۳-۲ پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

XRD یا همان پراش پرتو ایکس تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات بلورها است در این روش از پراش پرتو ایکس توسط نمونه، جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز، تعیین اندازه، جهت‌گیری تک بلور، کرنش، تنش، عیوب شبکه و غیره قابل استفاده است. در پراش پرتو ایکس توسط بلور، مشاهده می‌شود که شدت پرتو ایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم به صورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت پرتو پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه‌ای ندارد.

¹ X-ray Diffraction(XRD)

برخورد پرتو ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون‌های اتم یا مولکول می‌شود. همان طور که می‌دانیم ذرات باردار شتاب‌دار، از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می‌کنند. بنابراین، این نوسان‌ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد پراش پرتو ایکس، نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ^۱ و پسرش ویلیام لونتس براگ^۲ جهت بررسی خواص ساختاری بلورها مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آن‌ها به همراه داشت. همان‌طور که در شکل ۲-۲ مشاهده می‌شود، پرتو ایکس به صفحات بلور برخورد کرده و بازتاب می‌شود. پرتو ۱ که از سطح بالایی و پرتو ۲ که از سطح زیرین منعکس می‌شوند، اختلاف راهی دارند که این اختلاف راه به زاویه تابش و فاصله دو صفحه وابسته است و از فرمول زیر تعیین می‌شود:



شکل ۲-۲: یک طرحواره از نحوه پراش پرتو X از صفحات بلوری.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (۱-۲)$$

^۱ William Henry

^۲ William Lawrence Bragg

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی بلوری، hkl شاخص‌های میلر، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه پراگ است. شکل ۲-۳ یک نمونه از دستگاه XRD را که در این پایان نامه برای مشخصه یابی ساختاری نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: تصویری از دستگاه پراش پرتو X دانشگاه دامغان.

با استفاده از داده‌های بدست آمده از الگوی XRD نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌هایی نظیر متوسط اندازه بلورک، کرنش (ϵ)، چگالی دررفتگی (δ)، فاصله صفحات d_{hkl} و ثابت‌های شبکه a ، b و c را محاسبه کرد.

(الف) ثابت‌های شبکه a ، b و c مربوط به ساختار چهارگوشی را با داشتن فاصله صفحات بلوری d_{hkl} از رابطه (۲-۱)، می‌توان از فرمول زیر تعیین کرد [۳۳]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

$$a = b$$

(ب) تعیین اندازه بلورک ها (D) برای تعیین این کمیت می توان از فرمول دبای-شرر (۳-۲) استفاده

کرد [۳۳].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β پهنا در نیم بیشینه، θ زاویه ی پراش براگ و k مقداری

ثابت، (تقریباً برابر ۰/۹) می باشد.

(ج) کرنش (ε) در شبکه بلوری با استفاده از رابطه (۴-۲) قابل محاسبه است [۳۳]:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\lambda}{D} - \beta \cos \theta \right) \quad (4-2)$$

(د) چگالی درفتگی ها (δ) به معنای تعداد درفتگی ها در واحد حجم بلور است و از رابطه (۵-۲)

بدست می آید [۳۳]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5-2)$$

۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی

الف) طیف عبوری و بازتاب

طیف سنجی مرئی-فرابنفش یکی از تکنیک های مورد استفاده در علوم تجربی، برای دریافت اطلاعات

علمی و عملی، با استفاده از برهمکنش نور و ماده می باشد. در طیف سنجی باریکه ای از نور (پرتو) به

ماده مورد نظر تابانده می شود و با بررسی نور بازتابشی، جذبی یا نشری به دریافت اطلاعات می پردازیم.

طیف الکترومغناطیس حاوی گستره ای از طول موج هاست. هر ناحیه از این طیف نام ویژه ای دارد. مانند

فروسرخ، فروسرخ دور، فروسرخ نزدیک و تابش ایکس. گستره ی ۴۰۰-۷۰۰ nm به گستره مرئی و ۳۰۰-

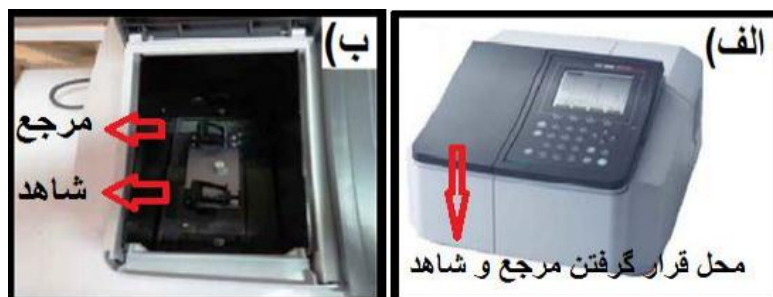
۴۰۰ nm به گستره فرابنفش (بسامد بیشتر از نور بنفش) معروف است که طیف سنجی مرئی-فرابنفش

به مطالعه این ناحیه می‌پردازد. این دستگاه دارای انواع مختلفی از بسیار ساده تا بسیار پیشرفته می‌باشد، معمولاً یک یا چند تکفام ساز، منشور و آشکار ساز دارد همچنین منبع تابش آن، میتواند لامپ تنگستن یا دوتریم باشد، که منبعی پیوسته از تابش را فراهم می‌کند. این دستگاه شدت نور عبوری از نمونه (I) را با شدت اولیه (I₀) مقایسه می‌کند. نسبت $(\frac{I}{I_0})$ ، "عبور" نامیده می‌شود، که معمولاً آنرا با %T نشان می‌دهند. جذب A، بر مبنای عبور تعریف می‌شود. اسپکتروفوتومتر UV/Vis (تجهیزاتی که در طیف نگاری فرابنفش مرئی بکار می‌رود، اسپکتروفوتومتر UV/Vis نامیده می‌شود) می‌تواند برای اندازه گیری بازتاب نیز بکار برده شود. در این مورد اسپکتروفوتومتر شدت نور بازتابیده از نمونه (I) را اندازه گیری کرده و با شدت نور منعکس شده از یک نمونه مرجع (I₀) مقایسه می‌کند. نسبت $\frac{I}{I_0}$ "بازتاب" نامیده شده و با %R نشان داده می‌شود. در منبع‌های تابش برای طول موجهای بلندتر می‌توان از لامپ ساده تنگستن استفاده کرد. کاربرد: در مطالعات ساختاری و بنیادی، تجزیه مواد در رشته‌های شیمی، مواد کشاورزی، پزشکی و غیره. از طیف عبور، بازتاب و جذب بدست آمده می‌توان به محاسبه ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب بهینگی و غیره برای مواد پرداخت. ضریب جذب از رابطه (۶-۲) قابل محاسبه است که در آن A جذب و t ضخامت نمونه‌هاست [۳۱]، معادله (۷-۲) مربوط به ضریب خاموشی بوده که α ضریب جذب و λ طول موج [۳۱] در گستره‌های مختلف و معادله (۸-۲) ضریب بهینگی را نشان می‌دهد [۳۳] که به طیف عبور در طول موج ۵۵۰ nm و مقاومت سطحی لایه وابسته است.

$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{t} \quad (۶-۲)$$

$$\kappa = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۷-۲)$$

$$\phi = \frac{T^{10}}{R_{Sh}} \quad (۸-۲)$$



شکل ۲-۴: الف نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV1800 در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌های مرجع و شاهد.

ب) گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری (E_g) بیشتر باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این فوتون‌ها جذب می‌شوند، اما چنانچه انرژی فوتون فرودی کمتر از گاف نواری ماده باشد از آن عبور خواهد کرد. فرآیند جذب در نیمرساناها به ساختار نواری آنها و نوع گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و ضریب جذب α رابطه تاک به صورت زیر برقرار است [۶]:

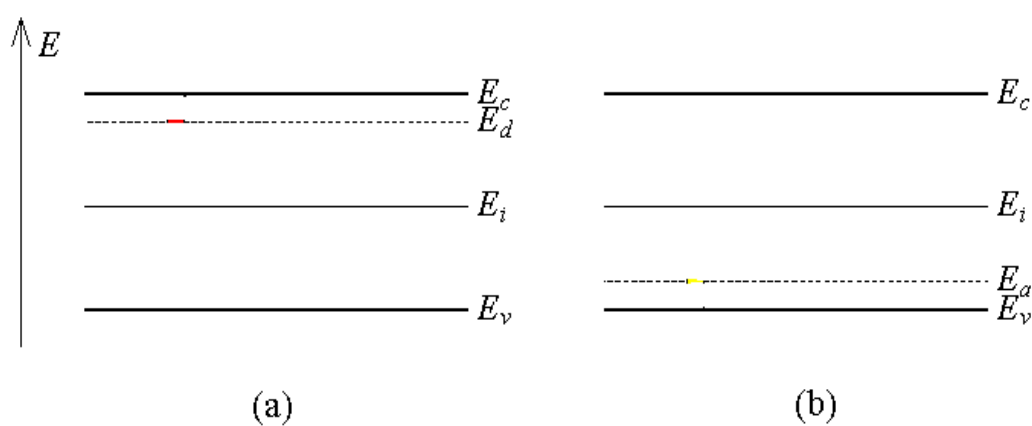
$$(\alpha h\nu)^m = A (h\nu - E_g) \quad (2-9)$$

در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A یک مقدار ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب m برابر ۲ و در صورت غیر مستقیم بودن آن $m=0.5$ خواهد بود. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $h\nu$ و برون یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می‌توان گاف نواری نمونه را بدست آورد.

عوامل گوناگونی بر گاف نواری تاثیر می‌گذارند از آن جمله می‌توان به تشکیل "دنباله نواری" و "اثر برشتین-موس" ناشی از ناخالصی‌ها و ناراستی‌های بلوری اشاره کرد که در ادامه به آن می‌پردازیم.

دنباله نواری

در ساختار یک شبکه بلوری یک بلور واقعی، ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است بصورت نواقص ذاتی (تهی جاها، نقص نقطه‌ای و غیره) بوده و یا ناکاملی‌های غیر ذاتی (ناخالصی‌های شیمیایی) باشد. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌های بلوری سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند (شکل ۵-۲)



شکل ۵-۲: تصویر (a) - تراز دهنده E_d (b) - تراز پذیرنده E_a با آرایش سبک.

ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده)، از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی E_d ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار رسانش (E_c) اندازه‌گیری می‌شوند [۳۴]. وجود چنین ترازهای در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

پدیده برشتین-موس

تغییرات افزایشی در گاف نواری می‌تواند ناشی از انتقال لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر با افزایش چگالی حامل‌های الکترونی باشد. (معادله ۲-۱۰):

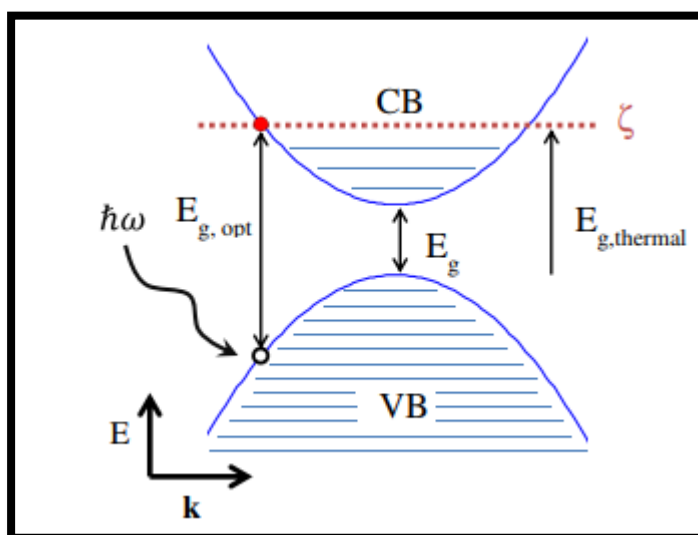
$$E_g = E_{go} + \Delta E_g^{BM} \quad (۱۰-۲)$$

بطوریکه:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\pi^2}{2m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

در این رابطه E_{go} گاف نواری اولیه، ΔE_g^{BM} جابه جایی برشتین-موس و n چگالی حامل های الکترونی

است [۳۵، ۶].



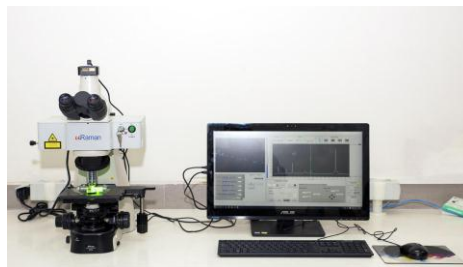
شکل ۲-۶: دیاگرام اثر برشتین-موس

۲-۵ طیف سنجی رامان^۱

طیف سنجی رامان مطالعه برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیر کشسان می شود. در طیف سنجی رامان، فوتون های تک طول موج، غالباً چشمه نور لیزر را روی نمونه متمرکز

¹ Raman spectrometer

می‌کنند فوتون‌ها با مولکول‌ها برهم کنش کرده و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان، فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهم کنش می‌کنند، به طور کشسان پراکنده می‌شوند به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی^۱ گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیر کشسان پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش کرده و طول موج آن به سمت طول موج‌های بلندتر یا کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شود. جابه‌جایی به طول موج‌های بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس^۲ می‌گویند. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. شکل ۲-۷ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد [۳۶].



شکل ۲-۷: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۶ مشخصه‌یابی الکتریکی

اثر هال

برای بدست آوردن نوع حامل‌ها، تراکم حامل‌ها و تحرکشان می‌توان از روش ون در پائو^۳ که از اتصالات در چهار گوشه‌ی نمونه استفاده می‌شود، کمک گرفت. در دمای اتاق در حضور میدان مغناطیسی (B) و

¹ Rayleigh scattering

² Stokes-Raman spectroscopy

³ Vander pauw

اعمال جریان الكتریکی (I) در راستای قطر نمونه، و اندازه گیری ولتاژ از دو سر قطر دیگر ولتاژ هال (V_H) بدست می آید. با معلوم بودن میدان مغناطیسی (B) ($0.53T$) عمود بر سطح زیرلایه، جریان الكتریکی ($10mA$) و ضخامت نمونه ها می توان نوع قطبش بین پایانه ها، و تراکم حامل های اکثریت را بدست آورد. تراکم حامل های اکثریت (N_h یا N_e) و مقاومت ویژه (ρ) از روابط زیر بدست می آیند:

$$N_e = \frac{IB}{qdV_H} \quad (11-2)$$

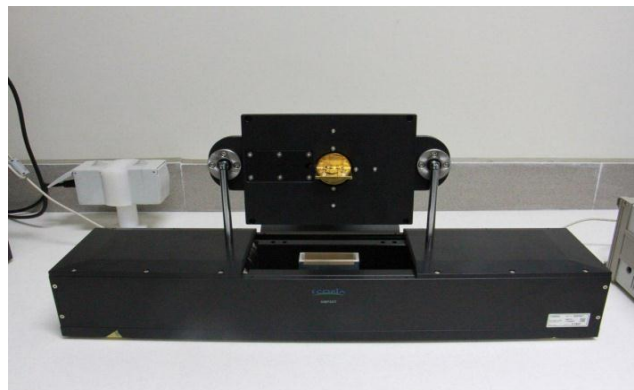
$$\rho = R_{sh} \times d \quad (12-2)$$

در رابطه (11-2)، d ضخامت نمونه و q بار الكتریکی حامل بار است. مقاومت ویژه از رابطه (12-2) با استفاده از $R_{sh} \left(\frac{\Omega}{\square} \right)$ در یک لایه مربعی شکل محاسبه می شود، با داشتن تراکم حامل های اکثریت (N_e) یا (N_h) و مقاومت ویژه (ρ) می توان تحرک (μ) حامل ها را از روابط زیر محاسبه کرد [34].

$$\mu_e = \frac{1}{N_e e \rho} \quad (12-2)$$

$$\mu_h = \frac{1}{N_h e \rho} \quad (13-2)$$

شکل ۸-۲ دستگاه استفاده شده برای این اندازه گیری را نشان می دهد.



شکل ۸-۲: دستگاه اثر هال موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد

و سنتز لایه های نازک اکسید قلع

مراحل شکل‌گیری لایه

برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می‌کند. در مرحله اول، ماده اولیه به ذره‌های اتمی، مولکولی یا یونی تبدیل می‌شود و در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را معین کرده و در مرحله آخر، چگالش ذرات بر روی زیرلایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می‌گیرد.

حالت‌های برخورد ذره به سطح زیرلایه جهت تشکیل لایه: الف) ممکن است به دلیل سرعت عمودی زیاد دوباره از سطح جدا شود ب) ذره ممکن است پس از برخورد به سطح، مولفه عمود بر سطح آن حذف شده و جذب سطحی فیزیکی یا شیمیایی روی دهد. جذب سطحی فیزیکی، معمولاً از نوع پیوند واندروالس ایجاد شده، بین ذره و سطح است و جذب شیمیایی، از نوع پیوندهای یونی و قطبی بین ذره و سطح می‌باشد. پس از جذب سطحی ذره شروع به حرکت بر سطح زیرلایه می‌کند که به آن پخش سطحی می‌گویند. ج) هنگامی که این ذره‌ها در حال حرکت‌اند به یکدیگر برخورد کرده و خوشه‌های اتمی را تشکیل می‌دهند تا بعد از یک تعادل ترمودینامیکی، که اندازه خوشه از یک مقدار آستانه گذشت هسته‌ها تشکیل می‌شوند، د) با بزرگتر شدن هسته‌ها و بهم پیوستن آنها، جزایر تشکیل می‌شوند پس از آن که جزایر از نظر بزرگی به حد بحرانی رسیدند مرحله بهم پیوستگی و تشکیل لایه رخ می‌دهد.

۳-۲ روش‌های لایه‌نشانی

ساخت لایه‌های نازک یا همان لایه‌نشانی را می‌توان قابلیت کنترل اتم‌ها، از منبع تا سطح زیرلایه تعریف کرد امروزه روش‌های گوناگونی برای لایه‌نشانی به کار می‌رود که هرکدام مزایا و معایب خاص خود را دارند.

با استفاده از روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی فلز آلی (MOCVD)^۱ و روآراستی پرتو مولکولی (MBE)^۲ می‌توان لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد، معایب این روش‌ها پیچیدگی دستگاهی و نیز پرهزینه بودن لایه‌های حاصل از آن است. روش‌های دیگر مانند: روش آبی-گرمایی، کندوپاش، لایه‌نشانی بخار فیزیکی (PVD)^۳ لایه‌نشانی با لیزر پالسی (PLD)^۴، سل-ژل، الکتروانباشت، اسپری پایرولیز، تبخیر حرارتی و غیره روش‌های ساده و اقتصادی با امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه‌نشانی است. به طور کلی روش‌های بکار گرفته شده بر لایه‌نشانی لایه‌های نازک را براساس طبیعت لایه‌نشانی می‌توان به دو گروه روش‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد [۳۴].

۳-۳ تهیه لایه‌های نازک نانو ساختار به روش اسپری پایرولیز

روش اسپری پایرولیز، روشی ساده و ارزان بوده و به خلاسازی اولیه نیازی ندارد، لایه‌های با سطح یکنواخت رشد می‌دهد و افزودن ناخالصی به این روش نسبت به روش‌های دیگر آسانتر است. ابتدا در این روش ماده‌ای که قرار است لایه‌نشانی شود باید به صورت محلول درآید و تحت فشار گاز حامل، بر روی سطح زیرلایه داغ اسپری شود، که بعد از وقوع یک فرآیند شیمیایی استوکیومتری، ترکیبی از ماده مورد نظر بر سطح زیرلایه نشاندگی می‌شود.

۳-۳-۱ جزئیات دستگاه اسپری پایرولیز

شکل ۳-۱، دستگاه اسپری پایرولیز را نشان می‌دهد این دستگاه شامل یک نازل، محفظه پلاستیکی برای نگه‌داری محلول، گرمکن با سیم پیچی حلزونی که زیر صفحه چرخان تعبیه شده، گاز حامل و یک صفحه چرخان است که باتوجه به نوع لایه‌نشانی می‌توان سرعت آن را ثابت یا چرخان برحسب دور بر دقیقه تنظیم نمود.

¹ Metal Organic Chemical Vapor Deposition

² Molecular Beam Epitaxy

³ Physical Vapor Deposition

⁴ Pulse Laser Deposition

محلول اولیه در محفظه پلاستیکی متصل به نازل ریخته شده و با آهنگی مشخص به صورت افشانه‌ای بر روی سطح زیرلایه، لایه‌نشانی می‌شود. این دستگاه امکان کنترل فاصله نازل تا سطح زیرلایه، دمای زیرلایه، سرعت چرخش صفحه چرخان و نازل با حرکت روبشی را دارد.



شکل ۳-۱: دستگاه اسپری پائرولیز بکار گرفته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳-۲ آماده سازی زیرلایه

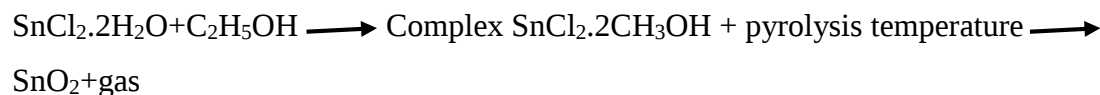
پیش از انجام لایه‌نشانی باید زیرلایه از آلودگی‌های سطحی پاک شود فرآیند پاک سازی برای زیرلایه‌ها عبارت‌اند از :

- ۱- شستشوی زیرلایه شیشه‌ای با آب و مایع
- ۲- جوشاندن درون محلول آب مقطر و اتانول
- ۳- گذاردن درون دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ min در دمای 70°C
- ۴- خشک کردن زیرلایه شیشه‌ای توسط کمپرسور هوا

۳-۳-۳ رشد لایه‌های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته

محلول اولیه این لایه‌ها در ابتدا از حل کردن پیش ماده کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۸٪ در حجم‌های متفاوتی از اتانول (مرک ۹۹/۹۹٪) بدست آمد انتظار می‌رود لایه اکسید قلع طبق

واکنش زیر تهیه شود [۳۷].



محلول اولیه ساخته شده در محفظه پلاستیکی دستگاه اسپری ریخته شد که قبل از انجام این عمل محفظه پلاستیکی با محلول آب و استون تمیز شد، تا گرفتگی احتمالی دهانه افشانه، به علت رسوب محلول در اثر حرارت، برطرف گردد. صفحه چرخان و اطراف آن قبل از لایه‌نشانی توسط سمباده، دستمال نرم، استون و آب مقطر به منظور کاهش آلودگی و ناخالصی‌های ناخواسته تمیز شد. زیرلایه شیشه‌ای شسته شده، بر روی صفحه چرخان چیده شد و به دمای 450°C رسید همچنین فاصله نازل تا صفحه داغ و آهنگ اسپری، جهت لایه‌نشانی تنظیم شدند.

جزئیات مراحل ساخت لایه‌های نازک اکسید قلع با آلایش فلوئور:

الف) محلول اولیه از حل کردن کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ۰، ۳، ۵ و ۱۰Wt% درصد وزنی کلرید قلع دو آبه، آمونیوم فلوراید (NH_4F) و چند قطره هیدروکلریک اسید (HCl) ساخته شد و در محفظه پلاستیکی دستگاه اسپری ریخته شد و محلول با آهنگ اسپری تنظیم شده بر روی سطح زیرلایه شیشه‌ای داغ لایه‌نشانی شد. لایه‌های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته سنتز شده، به مدت ۱h در حضور هوا و دمای 450°C درون کوره جعبه‌ای بازپخت شدند.

ب) محلول اولیه از حل کردن ۶/۳۹gr کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ۰، ۳، ۵ و ۱۰Wt% درصد وزنی کلرید قلع دو آبه، آمونیوم فلوراید (NH_4F) و چند قطره هیدروکلریک اسید (HCl) که به مدت ۳h هم خورده تا کاملاً شفاف شود، ساخته شد. محلول ساخته شده در محفظه پلاستیکی دستگاه اسپری ریخته شد و با توجه به پارامترهای لایه‌نشانی در بخش ۳-۴-۱ لایه‌نشانی شد.

۳-۴ تهیه محلول اولیه

محلول اولیه لایه خالص اکسید قلع در ابتدا از پیش ماده، کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با جرم مولی $225/63 \text{ gr/mol}$ (با غلظت $0/57\text{M}$) در حجم‌های متفاوتی از اتانول (مرک $99/99\%$) 20 ، 50 و 80 ml بدست آمد و به مدت 15 min توسط همزن همگن و شفاف شد. در مرحله بعد لایه‌های بدست آمده اکسید قلع خالص به مدت 1 h در حضور هوا در دمای 450°C درون کوره جعبه‌ای بازپخت شدند.

شرایط محلول اولیه برای ساخت لایه‌های اکسید قلع با آلایش فلوئور

الف) $2/56 \text{ gr}$ پیش ماده، کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در حجم 20 ml اتانول (مرک $99/99\%$)، (با غلظت $0/57\text{M}$) حل شده تا کاملاً شفاف شود سپس آمونیوم فلوراید (NH_4F) به میزان 0 ، 3 ، 5 و $10 \text{ Wt\%}$ درصد وزنی کلرید قلع دو آبه و چند قطره هیدروکلریک اسید (HCl) به آن اضافه و به مدت 1 h بر روی همزن هم خورده تا کاملاً شفاف شده و بر روی زیرلایه شیشه‌ای لایه‌نشانی شود، در مرحله بعد لایه‌های بدست آمده اکسید قلع آلایش یافته با فلوئور به مدت 1 h در حضور هوا در دمای 450°C درون کوره جعبه‌ای بازپخت شدند.

ب) $6/39 \text{ gr}$ کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در حجم 50 ml اتانول (مرک $99/99\%$)، حل شده تا کاملاً شفاف شود سپس آمونیوم فلوراید (NH_4F) به میزان 0 ، 3 ، و $5 \text{ Wt\%}$ درصد وزنی کلرید قلع دو آبه و چند قطره هیدروکلریک اسید (HCl) به آن اضافه و به مدت 3 h هم خورده تا کاملاً شفاف شده و بر روی زیرلایه شیشه‌ای لایه‌نشانی شود.

۳-۴-۱ پارامترهای لایه‌نشانی

در این تحقیق ما برای لایه‌نشانی پارامترهای مختلف به شرح زیر را انتخاب کرده‌ایم:

۱- پیش ماده: کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، آمونیوم فلوراید (NH_4F)

۲- دما و نوع زیرلایه: 450°C و شیشه

- ۳- فشار گاز حامل (هوا): ۱ bar
- ۴- آهنگ اسپری: ۵ ml/min
- ۵- غلظت محلول: ۰/۵ M
- ۶- فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۲ cm
- ۷- حلال: اتانول (مرک ۹۹/۹۹٪)
- ۸- چرخش صفحه چرخان: ۵ دور بر دقیقه
- ۹- درصد وزنی فلوئور: ۰، ۳، ۵ و ۱۰ Wt%
- ۱۰- زمان و دمای بازپخت: ۱ h در حضور هوا و ۴۵۰ °C

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته در شرایط رشد مختلف به روش اسپری پایرولیز می‌پردازیم. در بخش (۴-۲) ابتدا به بررسی حجم محلول اسپری در شرایط تازه رشد یافته، و سپس به اثر بازپخت بر نمونه‌های اکسید قلع سنتز شده پرداخته‌ایم. در بخش (۴-۳) به اثر آلایش فلوئور بر لایه‌های نازک اکسید قلع، با جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۰) و در ادامه به اثر بازپخت بر نمونه‌های اکسید قلع با فلوئور آلایش یافته، پرداخته‌ایم و در بخش (۴-۴) اثر آلایش فلوئور بر لایه‌های نازک اکسید قلع با جهت‌گیری ترجیحی (۲۱۱) را مورد بررسی قرار داده‌ایم.

۴-۲ تاثیر حجم محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع خالص

در ادامه در بخش ۴-۲-۱ ابتدا به بررسی تاثیر حجم‌های متفاوت ۲۰، ۵۰ و ۸۰ ml محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع پرداخته‌ایم و در بخش ۴-۲-۲ به تاثیر بازپخت در حضور هوا به مدت ۱h، در دمای 450°C در این نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

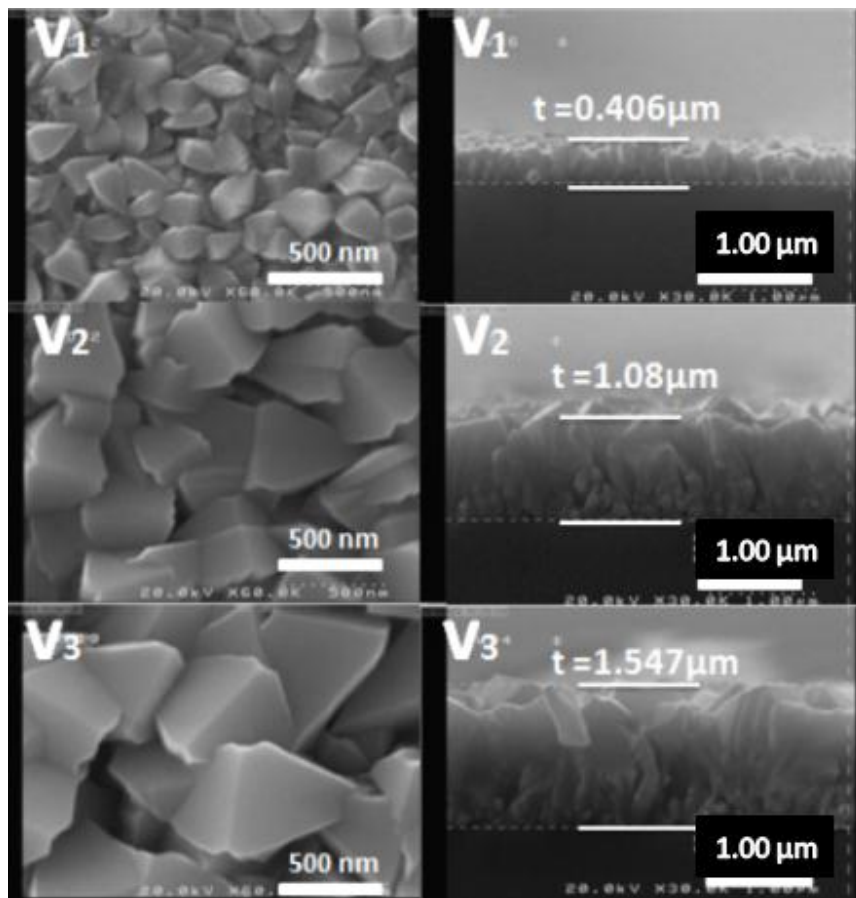
۴-۲-۱ تاثیر حجم محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع خالص

در این بخش به بررسی تاثیر حجم‌های متفاوت ۲۰، ۵۰ و ۸۰ ml (به ترتیب متناظر با نمونه‌های V_1 ، V_2 ، V_3) محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع پرداخته‌ایم. سایر پارامترهای لایه نشانی در بخش ۴-۳-۱ آمده است.

الف) مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱، تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ها از بالا (سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی

(سمت راست) را در مقیاس‌های 500 nm و $1\text{ }\mu\text{m}$ نشان می‌دهد.

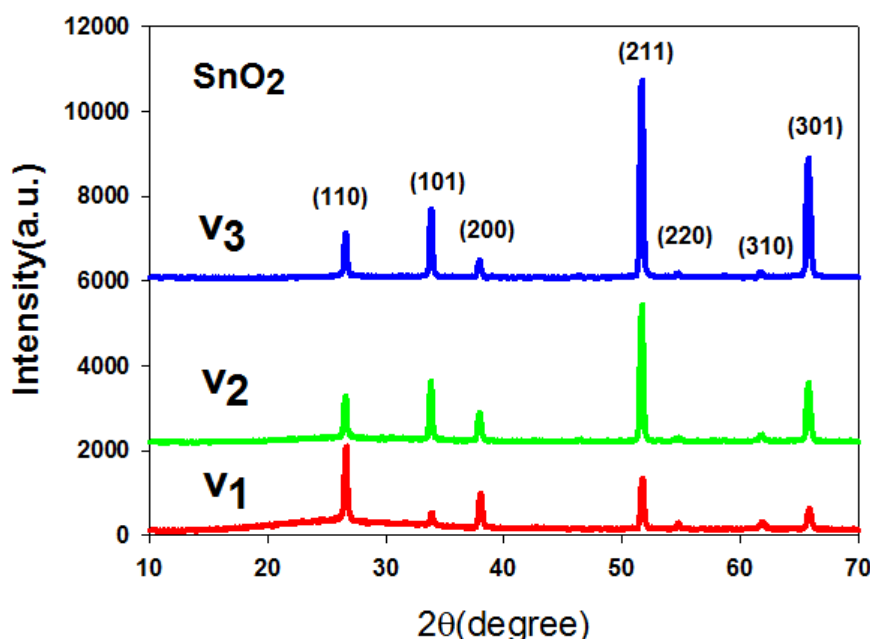


شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه‌ها با حجم‌های متفاوت محلول اسپری.

چنانچه پیداست، هر سه نمونه متشکل از دانه‌هایی به شکل چند وجهی بوده و با افزایش حجم محلول اسپری، ابعاد آنها رو به افزایش گذارده‌اند. این ابعاد در نمونه‌های V_1 ، V_2 و V_3 ، به ترتیب در حدود 100 ، 200 و 400 nm بدست آمد. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول، ضخامت لایه‌ها به مرور رو به افزایش گذارده و از $0.406\text{ }\mu\text{m}$ در نمونه V_1 به $1.08\text{ }\mu\text{m}$ در نمونه V_2 و $1.547\text{ }\mu\text{m}$ در نمونه V_3 رسیده است این روند افزایشی ضخامت با افزایش اندازه دانه در گزارشات سایر محققان نیز مشاهده شده است [۲۲].

ب) خواص ساختاری

شکل ۴-۲، الگوهای پراش پرتو X را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد بررسی.

همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها به صورت بس بلوری و تک فاز با ساختار چهارگوشی عمدتاً در راستای ترجیحی (۱۱۰) در نمونه V_1 و (۲۱۱) در نمونه‌های V_2 و V_3 رشد پیدا کرده‌اند. این شیوه تغییر در جهت‌گیری ترجیحی بر اثر تغییر در حجم محلول اسپری، در گزارشات دیگر محققان نیز مشاهده شده است [۲۰]. برای بررسی خواص ساختاری، داده‌ها با شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-۰۴- JCPDS مطابقت داشته (پارامترهای شبکه‌ای: $a=b=4/7382$ و $c=3/1871A^\circ$) و از داده‌های مشاهده شده، به محاسبه‌ی فاصله‌ی صفحات بلوری (d_{obs} به همراه مقدار آن در کارت استاندارد، d_{std})، ثابت‌های شبکه a و c از روابط (۲-۱ و ۲-۲)، اندازه بلورک‌ها (D) از رابطه‌ی (۳-۲)، کرنش‌های بلوری (ϵ) از رابطه (۴-۲) و چگالی دررفتگی‌ها (δ) از رابطه‌ی (۵-۲) پرداخته‌ایم که در جدول ۴-۱ آورده شده است.

جدول ۴-۱: مقادیر فاصله صفحات (d_{std} ، d_{obs})، ثابت‌های شبکه a و c ، اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها،

میکرو کرنش‌های بلوری و ضخامت در نمونه‌های مورد بررسی.

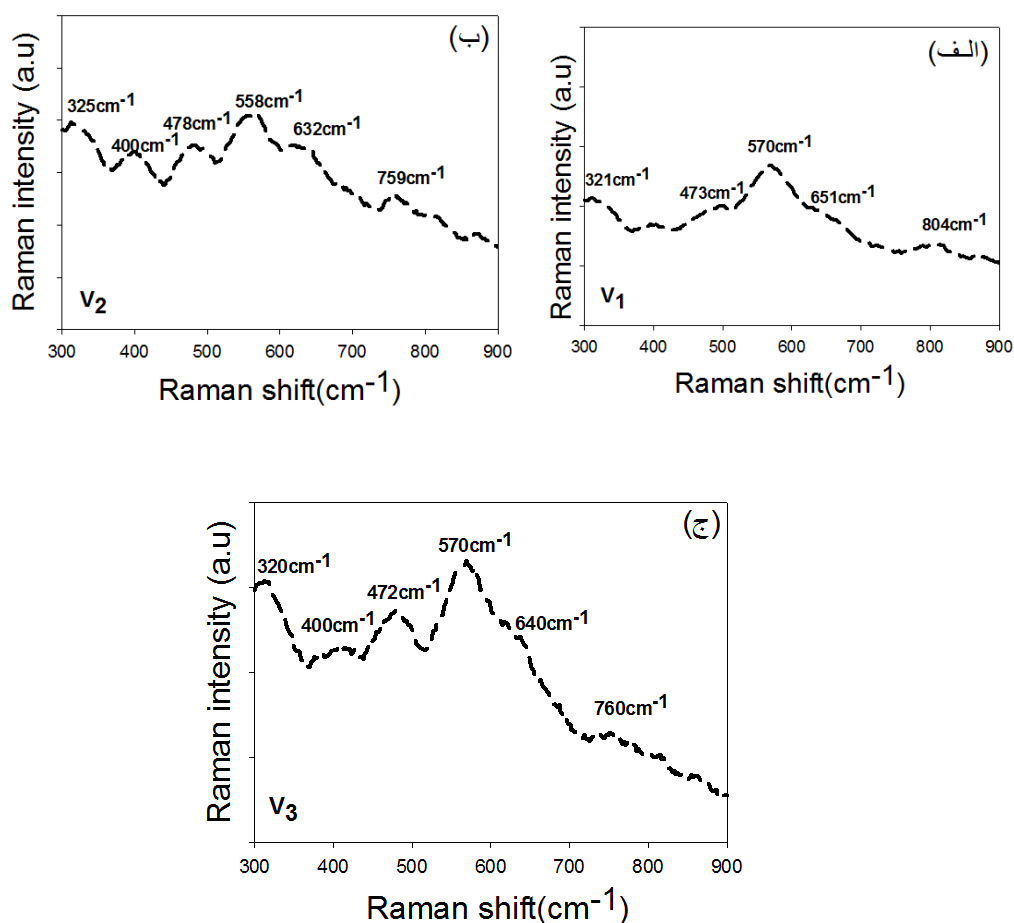
نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$d_{obs} (A^\circ)$	$d_{std} (A^\circ)$	$a (A^\circ)$	$c (A^\circ)$	t(μm)
V1 (110)	۲۸/۱۴	۱/۲۶	۲/۳۷	۳/۳۴۲۱	۳/۳۴۷۰	۴/۷۲۶۵	۳/۲۰۷۳	۰/۴۰۶
V2 (211)	۲۸/۵۶	۱/۲۲	۱/۲۰	۱/۷۶۶۶	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۶۲	۳/۲۰۱۵	۱/۰۸
V3 (211)	۲۸/۰۲	۱/۲۷	۱/۲۳	۱/۷۶۶۶	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۳۵	۳/۲۰۵۷	۱/۵۴۷

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که نمونه‌های V_1 و V_2 با توجه به جهت‌گیری‌های ترجیحی بلوری مربوطه (۲۱۱)، از بیشترین ابعاد بلورکی و کمترین چگالی دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری برخوردارند همچنین فاصله صفحات بلوری و ثابت‌های شبکه a و c مشاهده شده مطابقت خوبی با مقادیر استاندارد دارند.

شکل ۴-۳ طیف‌های رامان نمونه‌های V_1 ، V_2 و V_3 در ناحیه 300 تا 900 cm^{-1} را نشان می‌دهد که مدهای مشاهده شده و مدهای گزارش شده نمونه‌ها در جدول ۴-۲ ذکر گردیده است قله‌های وابسته به مدهای ارتعاشی ناشی از فونون‌های نوری طولی و عرضی گزارش شده توسط هانگ و همکاران [۳۸] به ترتیب عبارت‌اند از 475 ، 631 و 777 cm^{-1} که مطابقت خوبی با ساختار چهارگوشی اکسید قلع دارد.

جدول ۴-۲: مقادیر مدهای مشاهده شده و گزارش شده نمونه‌های خالص درحجم‌های متفاوت.

نمونه	قله‌های وابسته به مدهای رامان مشاهده شده (cm^{-1})					
V_1	۳۲۱	۴۷۳	۵۷۰	۶۵۱	۸۰۴	–
V_2	۳۲۵	۴۰۰	۴۷۸	۵۵۸	۶۳۲	۷۵۹
V_3	۳۲۰	۴۰۰	۴۷۲	۵۷۰	۶۴۰	۷۶۰



شکل ۴-۳: الگوهای رامان نمونه‌های اکسید قلع خالص سنتز شده در حجم‌های متفاوت.

ج) خواص الکتریکی

جدول ۴-۲، مقادیر اندازه‌گیری شده وابسته به خواص الکتریکی نمونه‌ها در آزمایش اثر هال شامل: مقاومت ویژه، تراکم الکترونی و تحرک‌پذیری الکترونی نمونه‌ها را که در پیکربندی ون در پاو اندازه‌گیری شده‌اند، نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای رسانندگی الکتریکی نوع n بوده و چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش حجم محلول اسپری مقاومت ویژه نمونه‌ها به مرور از $42/3$ در نمونه V_1 به $3/66$ در نمونه V_2 و سرانجام به $2/57 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ در نمونه V_3 کاهش یافته است. بدین ترتیب می‌توان دریافت که با افزایش حجم محلول اسپری، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها افزایش

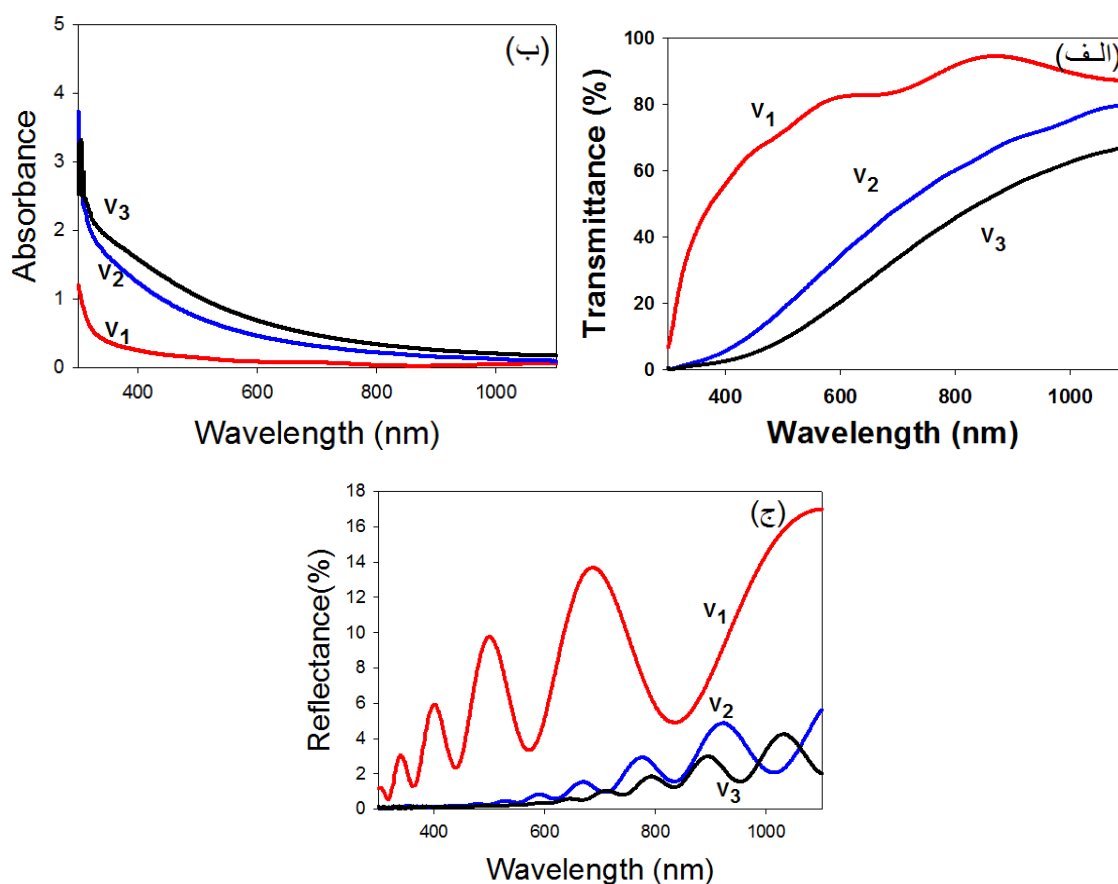
یافته‌اند. منشاء این رسانندگی به تشکیل ترازهای شبه - بخشنده وابسته به تهی جاهای اکسیژن در نزدیکی لبه نوار رسانش نسبت داده می‌شود [۳۳]. همچنین کاهش مقاومت سطحی با افزایش ضخامت ناشی از افزایش حجم محلول در نتایج دیگر محققان نیز مشاهده می‌شود [۲۷-۳۰].

جدول ۴-۳: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه‌های نازک تهیه شده با حجم‌های مختلف محلول اسپری.

نمونه	نوع رسانندگی	ρ (m Ω .cm)	n ($\times 10^{19}$ cm $^{-3}$)	μ (cm 2 /Vs)	R_{sh} (Ω /sq)
V1	n	۴۲/۳	۴/۴۷	۳/۲۹	۱۰۶۰
V2	n	۳/۶۶	۱۸	۹/۴۷	۳۴/۲
V3	n	۲/۵۷	۲۶/۳	۹/۳۳	۱۷/۷

د) خواص اپتیکی

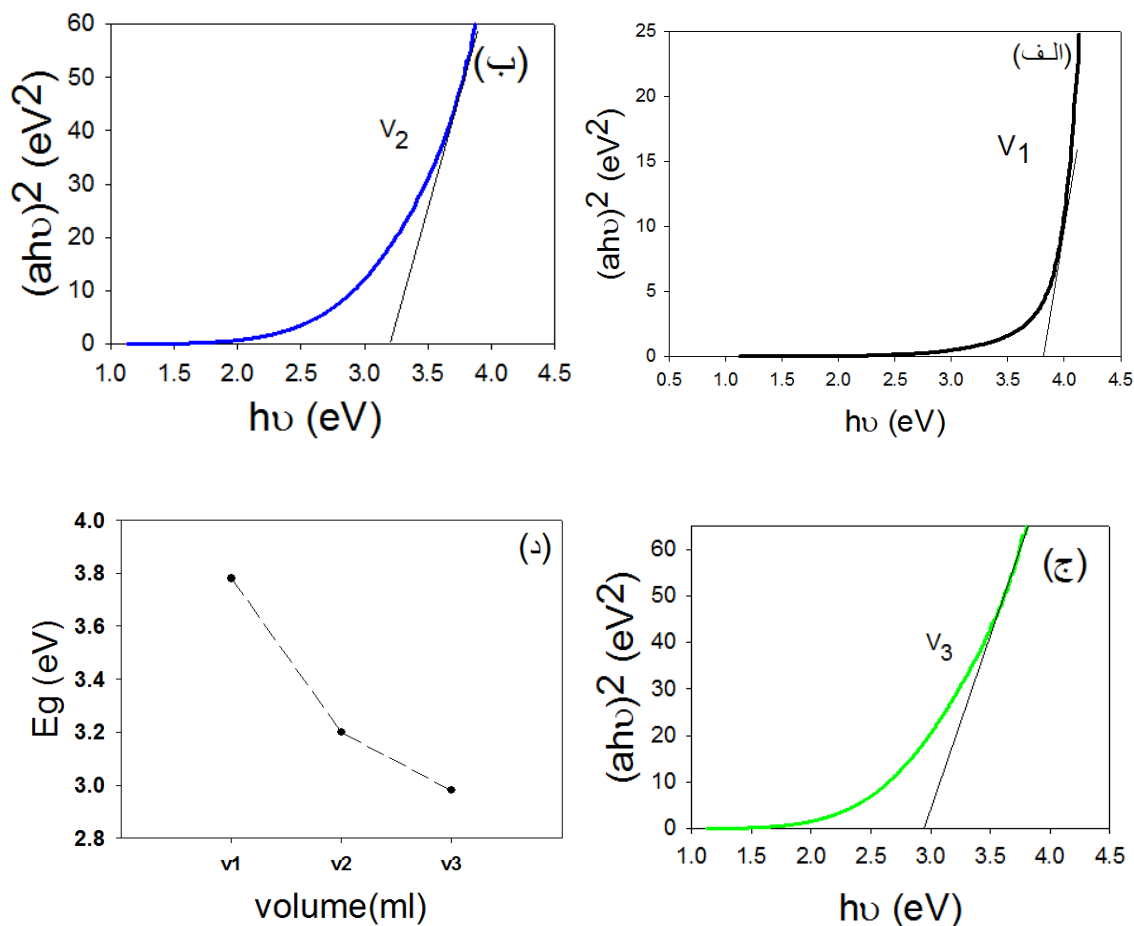
شکل ۴-۴، طیف‌های عبور، جذب و بازتاب لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد



شکل ۴-۴: طیف‌های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی و (ج) بازتاب در نمونه‌های سنتز شده در حجم‌های مختلف

با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که نمونه V_1 دارای بیشترین میزان عبور و نیز کمترین میزان جذب بوده و نمونه V_3 از کمترین عبور و بیشترین میزان جذب برخوردار است. این روند تغییرات در طیف‌ها، به‌خوبی با روند افزایشی ضخامت و نیز رسانندگی الکتریکی لایه‌ها که در بخش قبل به آن پرداخته‌ایم و منجر به تقویت خاصیت فلز-گونی نسبی (رسانندگی الکتریکی ناشی از افزایش تراکم الکترونی نسبی بالا) آنها می‌گردد، سازگار است [۳۹].

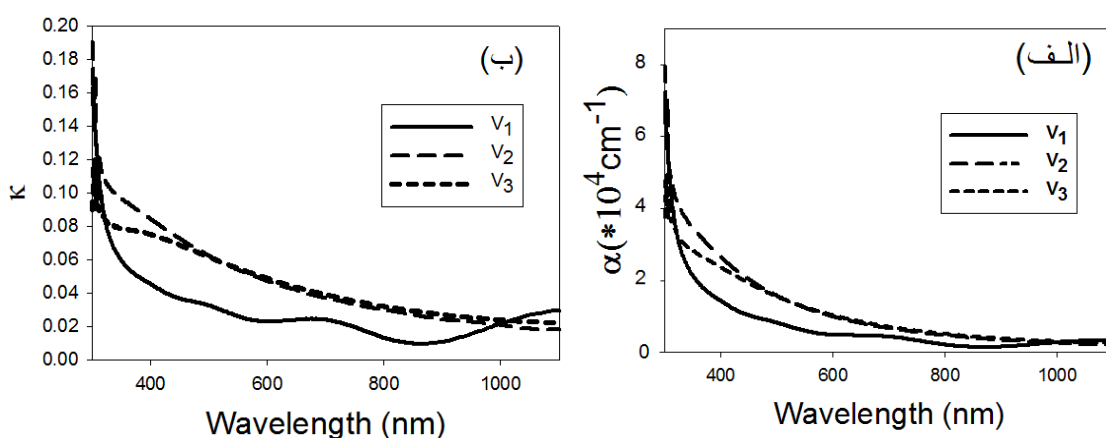
شکل ۴-۵، جزئیات مراحل تعیین گاف نواری نمونه‌ها را بر حسب انرژی فوتون‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵: (الف، ب - ج) تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه‌ها با حجم متفاوت. (د) تغییرات گاف نواری نمونه‌ها با تغییر حجم محلول اسپری.

با معلوم بودن طیف جذب، می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه

تاک (معادله ۲-۹) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون‌یابی داده‌ها در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد. با افزایش حجم محلول، گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۷۸ به ۲/۹۷ eV کاهش یافته است، تغییرات کاهشی گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند با توجه به نتایج بخش "خواص الکتریکی"، ناشی از میزان ناراستی‌های بلوری (عمدتاً تهی جاهای خالی اکسیژن) در ساختارهای بلوری این ماده باشد که منجر به ایجاد دنباله نواری با پهناهای متفاوت در ساختار نواری نمونه گردد [۲۲ و ۳۵].



شکل ۴-۶: وابستگی طول موجی (الف) ضریب جذب و (ب) ضریب خاموشی در نمونه‌های اکسید قلع خالص تهیه شده با حجم‌های متفاوت محلول اسپری.

شکل ۴-۶، تغییرات ضریب جذب و ضریب خاموشی را در طول موج‌های متفاوت برای نمونه‌های مورد بررسی مبتنی بر تحلیل داده‌های اپتیکی بر اساس معادلات (۲-۶) و (۲-۷) نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که در طول موج‌های بلندتر از طول موج وابسته به لبه جذب ($\lambda > 400 \text{ nm}$) ضریب جذب و ضریب خاموشی با سرعت کاهش یافته و تحت تاثیر میزان ناراستی‌های بلوری درحین رشد، قدری با هم متفاوت‌اند.

ضریب بهینگی

جدول ۴-۳، مقادیر مربوط به ضریب بهینگی نمونه‌های مورد بررسی را مبتنی بر رابطه (۲-۸) در

طول موج ۵۵۰nm نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش حجم محلول در بررسی‌های ما ضریب بهینگی نمونه‌ها عمدتاً تحت تاثیر کاهش میزان عبور لایه‌ها رو به کاهش گذارده است. در مقاله کاسار و همکاران [۳۳] بیشترین مقدار ضریب بهینگی برای لایه‌های نازک اکسید قلع خالص که در دما زیرلایه متفاوت رشد داده شدند، $7/49 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ است.

جدول ۴-۴: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه‌های نازک تهیه شده با حجم‌های مختلف محلول اسپری.

نمونه	$\Phi (\Omega^{-1})$
V ₁	8×10^{-5}
V ₂	6×10^{-8}
V ₃	$2/16 \times 10^{-10}$

نتیجه گیری

لایه‌های نازک اکسید قلع بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش اسپری پالیرولیز با حجم‌های متفاوت محلول ۲۰، ۵۰ و ۸۰ ml اسپری لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح به صورت دانه‌های چندوجهی و روند افزایشی ضخامت نمونه‌ها به تغییرات حجم محلول اسپری را نشان داد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های رشد یافته با ساختار چهار گوشه در حجم ۲۰ ml دارای جهتگیری ترجیحی در راستای (۱۱۰) بوده و با افزایش حجم به راستای (۲۱۱) تغییر پیدا کرده‌اند. طیف رامان مشاهده شده ساختار چهار گوشه اکسید قلع را نشان داد. تحلیل داده‌های اثر هال نشان داد که نمونه‌ها همگی دارای رسانندگی نوع n بوده و با افزایش حجم محلول از مقاومت الکتریکی لایه‌ها، کاسته شده است. تحلیل طیف‌های اپتیکی لایه‌ها نشان داد گاف نواری آنها بسته به میزان ناراستی‌های بلوری عمدتاً ناشی از تهی جاهای اکسیژن در محدوده ۳/۷۸ تا ۲/۹۷ eV، تغییر یافته‌اند. همچنین ضریب بهینگی نمونه‌ها در طول موج ۵۵۰nm با افزایش حجم محلول، کاهش یافته است.

۲-۲-۴ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع خالص

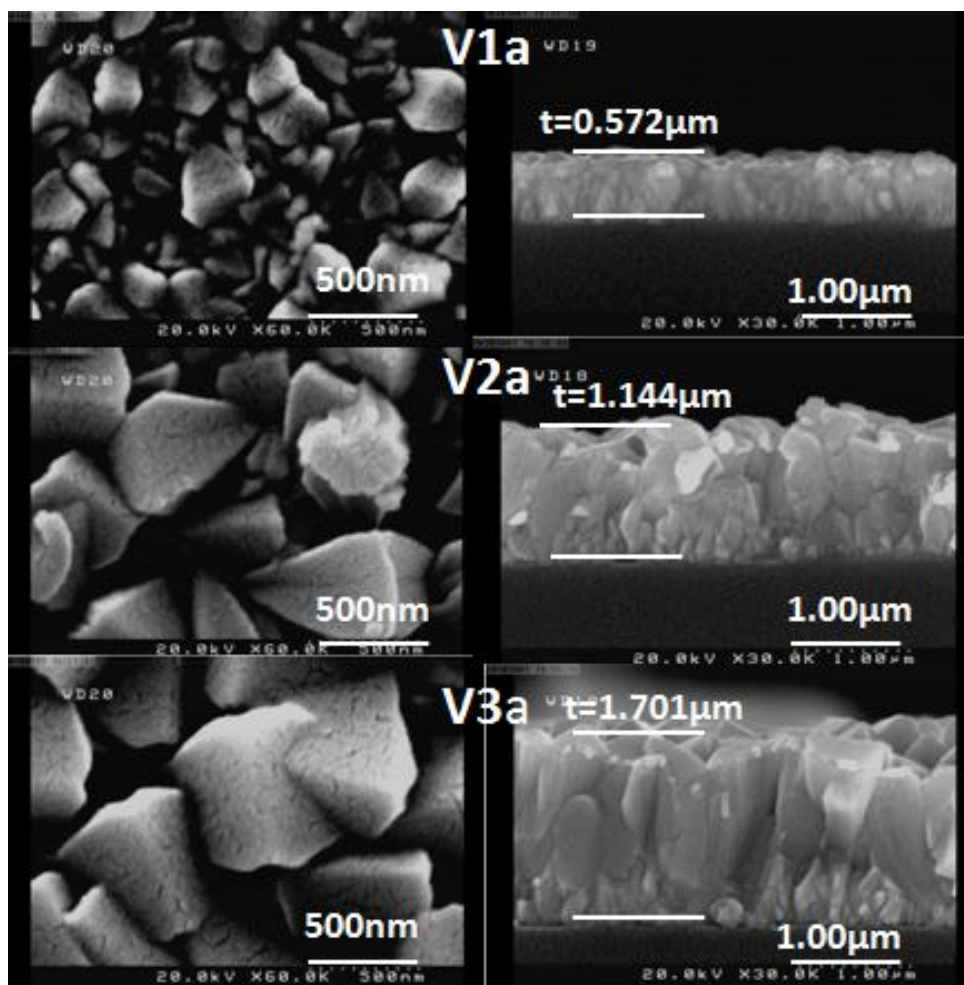
دراین بخش به تاثیر بازپخت در حضور هوا به مدت ۱h، در دمای 450°C (درون کوره جعبه‌ای) برای نمونه‌های خالص با حجم‌های محلول اسپری متفاوت ۲۰، ۵۰ و ۸۰ml (به ترتیب متناظر با نمونه-های V_{1a} ، V_{2a} و V_{3a}) پرداختیم.

الف) مورفولوژی سطح

شکل ۴-۷، تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ها از بالا (سمت چپ) و نیز مقطع عرضی (سمت راست) را در مقیاس‌های ۵۰۰nm و $1\mu\text{m}$ نشان می‌دهد. چنانچه پیداست هر سه نمونه متشکل از دانه‌هایی به شکل چند وجهی بوده و با افزایش حجم محلول اسپری، ابعاد آنها رو به افزایش گذارده‌اند، به طوریکه ابعاد متوسط دانه‌ها در نمونه‌های V_{1a} ، V_{2a} و V_{3a} به ترتیب در حدود ۲۶۶، ۵۴۰ و ۷۳۹nm است. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که با انجام فرآیند بازپخت، ضخامت لایه‌ها نسبت به لایه‌های قبل از بازپخت به مرور رو به افزایش گذارده‌اند. جدول ۴-۵، مقادیر ضخامت لایه‌ها را قبل و بعد از بازپخت ارائه می‌دهد. علت افزایش ضخامت می‌تواند ناشی از افزایش حجم خلل و فرج‌ها و نیز دانه‌های منبسط (اندازه دانه) شده باشد [۲۲].

جدول ۴-۵: ضخامت لایه‌ها قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد.

نمونه	V_1	V_{1a}	V_2	V_{2a}	V_3	V_{3a}
t(μm)	۰/۴۰۶	۰/۵۷۲	۱/۰۸	۱/۱۴۴	۱/۵۴۷	۱/۷۰۱

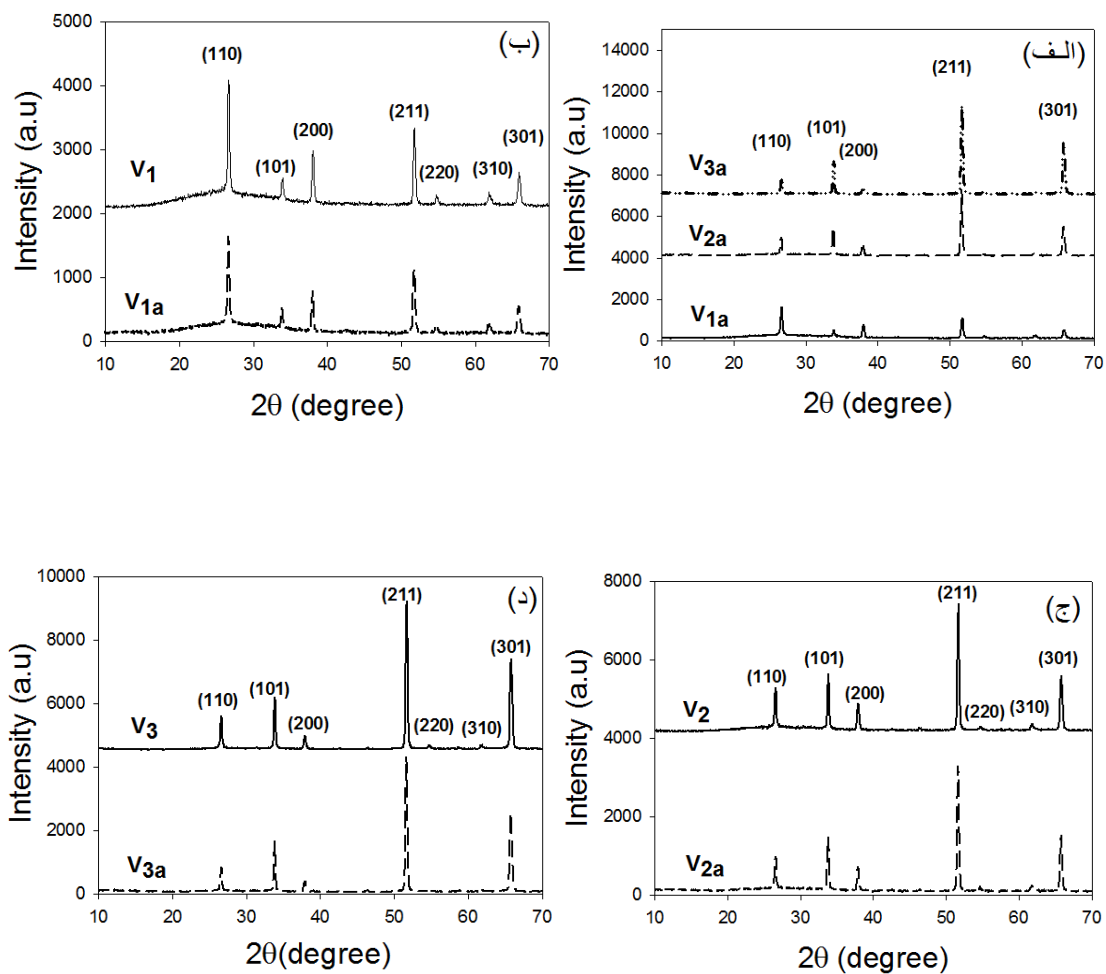


شکل ۴-۷: تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی.

ب) ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۸ (الف) الگوهای پراش پرتو X را برای نمونه‌های مورد مطالعه بعد از بازپخت و دیگر شکل‌ها به صورت مقایسه‌ای قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها بعد از بازپخت به صورت بس بلوری و تک فاز با ساختار چهارگوشی هستند. چنانچه پیداست طی فرآیند بازپخت، در جهت‌گیری ترجیحی نمونه‌ها تغییری حاصل نگردیده است. برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری، داده‌ها با شماره کارت استاندارد ۰۴-۰۸۳۱-JCPDS مطابقت داشته و از داده‌های بدست آمده به محاسبه‌ی فاصله صفحات و همچنین ثابت‌های شبکه a ، c از روابط (۲-۱ و ۲-۲)، اندازه بلورک‌ها

(D)، رابطه (۳-۲)؛ کرنش‌های بلوری، (ε) رابطه (۴-۲)؛ و چگالی دررفتگی‌ها (δ)، رابطه (۵-۲) پرداخته-ایم نتایج بدست آمده در جدول ۴-۶ ارائه شده است. این نتایج گویای آن است که با انجام فرآیند بازپخت، اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های V_2 و V_3 افزایش یافته اما در نمونه V_1 کاهش پیدا کرده است.



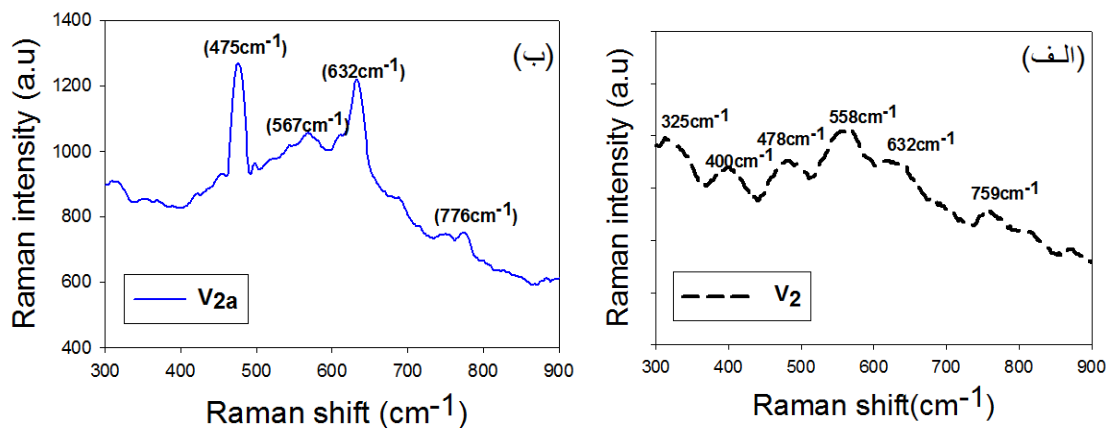
شکل ۴-۸: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) سه نمونه بازپخت شده، (ب، ج و د) نمونه‌های خالص قبل و بعد از بازپخت.

جدول ۴-۶: مقادیر فاصله صفحات (d_{std} ، d_{obs})، ثابت‌های شبکه، اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها و میکروکنش -

های بلوری در نمونه‌های مورد بررسی وابسته به جهت‌گیری ترجیحی.

نمونه	D (nm)	$\delta(\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$d_{obs}(A^\circ)$	$d_{std}(A^\circ)$	a (A°)	c (A°)
V ₁ (110)	۲۸/۱۴	۱/۲۶	۲/۳۷	۳/۳۴۲۱	۳/۳۴۷۰	۴/۷۲۶۵	۳/۲۰۷۳
V _{1a} (110)	۲۶/۲۳	۱/۴۵	۰/۰۲۵	۳/۳۴۲۸	۳/۳۴۷۰	۴/۷۲۷۵	۳/۲۰۶۱
V ₂ (211)	۲۸/۵۶	۱/۲۲	۱/۲۳	۱/۷۶۶۵	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۶۲	۳/۲۰۱۵
V _{2a} (211)	۲۹/۹۱	۱/۱۱	۱/۱۸	۱/۷۶۷۱	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۷۰	۳/۲۰۳۹
V ₃ (211)	۲۸/۰۲	۱/۲۷	۱/۲۲	۱/۷۶۶۵	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۳۵	۳/۲۰۵۷
V _{3a} (211)	۲۸/۱۹	۱/۲۵	۱/۲۵	۱/۷۶۷۲	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۲۵	۳/۲۱۱۵

شکل ۴-۹، طیف رامان نمونه V₂ و V_{2a} به ترتیب قبل و بعد از بازیخت را در محدوده ۳۰۰ تا cm^{-1} ۹۰۰ نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در نمونه‌های V₁ و V₃ بعد از بازیخت طیف رامان حاصل نشد. قله‌های ۴۷۵ و 632 cm^{-1} در نمونه V₂ بعد از بازیخت تیز تر شده که نشان دهنده کیفیت بلوری بهتر است. مدهای مشاهده شده برای V₂، ۳۲۵، ۴۰۰، ۴۷۸، ۵۵۸، ۶۳۲ و 759 cm^{-1} و مدهای مشاهده شده برای نمونه V_{2a}، ۴۷۵، ۵۶۷، ۶۳۲ و 773 cm^{-1} است. سه قله وابسته به مدهای ارتعاشی مربوط به فونون‌های نوری طولی و عرضی گزارش شده توسط هانگ و همکاران [۳۸] عبارت‌اند از: ۴۷۵، ۶۳۱ و 777 cm^{-1} که مطابقت خوبی با ساختار چهارگوشی اکسید قلع دارد.



شکل ۴-۹: طیف‌های رامان (الف) برای نمونه V_2 (ب) برای نمونه V_{2a} بعد از بازیخت.

ج) خواص الکتریکی

جدول ۴-۷، مقادیر اندازه‌گیری شده وابسته به خواص الکتریکی نمونه‌ها در آزمایش اثر هال شامل: مقاومت سطحی، تراکم الکترونی و تحرک پذیری الکترونی نمونه‌ها را که در پیکربندی ون در پائو اندازه‌گیری شده‌اند ارائه می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با انجام فرآیند بازیخت مقدار مقاومت سطحی از $678 \text{ } \Omega/\square$ در نمونه V_{1a} به $37/2 \text{ } \Omega/\square$ در نمونه V_{2a} ، و سرانجام به $19/2 \text{ } \Omega/\square$ در نمونه V_{3a} کاهش یافته که غالباً متأثر از تغییرات افزایشی تراکم الکترونی در لایه‌هاست.

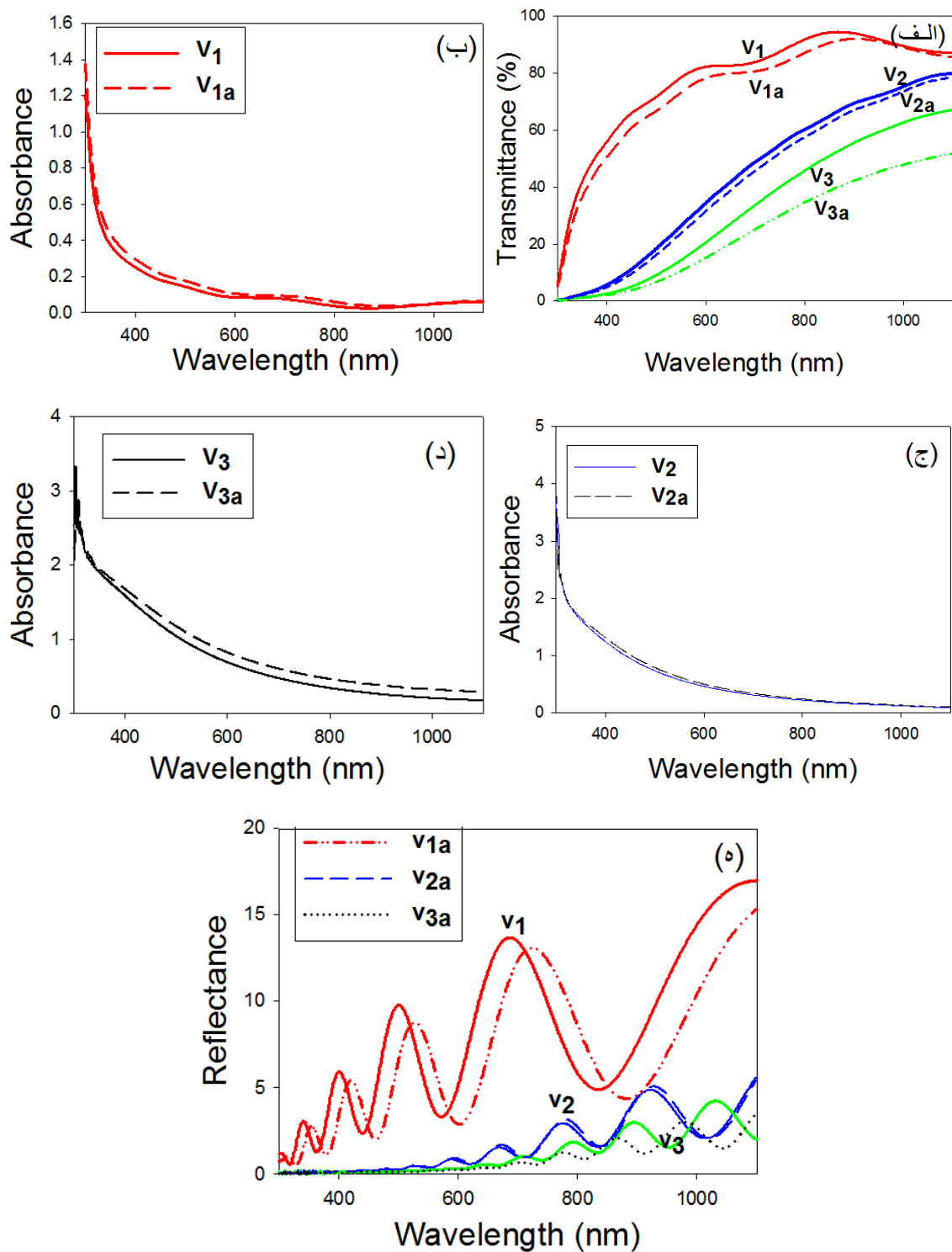
تحلیل داده‌های اثر هال نمونه‌های هم حجم، قبل و بعد از بازیخت با یکدیگر نشان داد که تحرک پذیری (μ) نمونه‌ها بعد از بازیخت افزایش پیدا کرده و چگالی حامل‌ها (n) کاهش پیدا کرده است. از آنجا که تراکم حامل‌ها در نمونه‌های خالص عمدتاً ناشی از تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری اکسید قلع می‌باشد بنابراین می‌توان دریافت که با انجام بازیخت تراکم تهی جاهای اکسیژن رو به کاهش گذارده و به نوبه خود به بهبود شبکه بلوری و در نتیجه تحرک پذیری حامل‌ها بینجامد.

جدول ۴-۷: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه‌های نازک اکسید قلع خالص با حجم‌های متفاوت قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	نوع رسانندگی	$R_{sh} (\Omega/\square)$	$n (\times 10^{19} \text{cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\rho (\text{m}\Omega.\text{cm})$
V_1	n	۱۰۶۰	۴/۴۷	۳/۲۹	۴۲/۳
V_2	n	۳۴/۲	۱۸	۹/۴۷	۳/۶۶
V_3	n	۱۷/۷	۲۶/۳	۹/۳۳	۲/۵۷
V_{1a}	n	۶۷۸	۳/۱۳	۵/۴۵	۳۶/۶
V_{2a}	n	۳۷/۲	۱۱/۶	۱۰/۷	۵/۰۵
V_{3a}	n	۱۹/۲	۱۳/۳	۱۲/۹	۳/۶۴

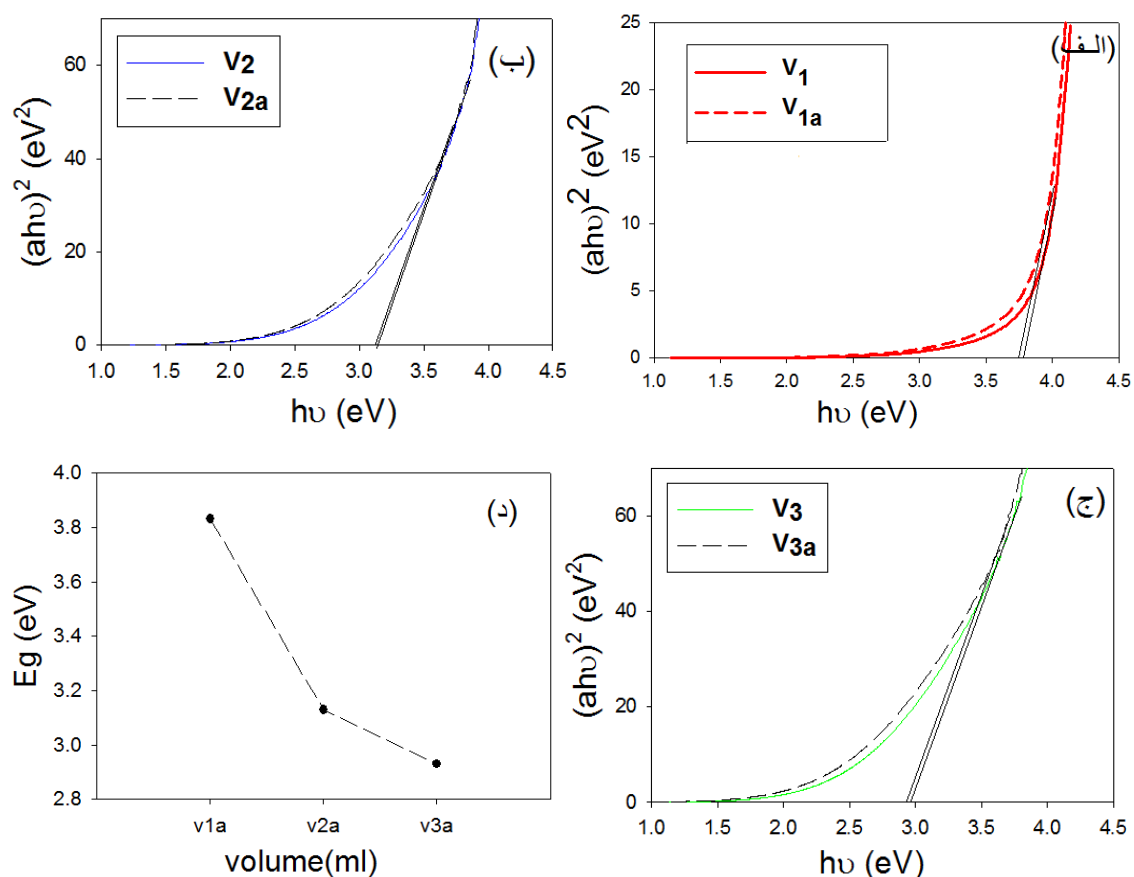
د) ویژگی‌های اپتیکی

شکل ۴-۱۰ طیف‌های عبور، بازتاب و جذب نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که بعد از بازپخت، شاهد کاهش طیف عبور و بازتاب و همچنین افزایش طیف جذب به مقدار کمی در نمونه‌ها هستیم. این روند تغییرات در طیف‌ها به خوبی با روند افزایشی ضخامت لایه‌ها مطابقت دارد.



شکل ۴-۱۰: طیف‌های (الف) عبور، (ب، ج، د) جذب اپتیکی و (ه) بازتاب در نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت

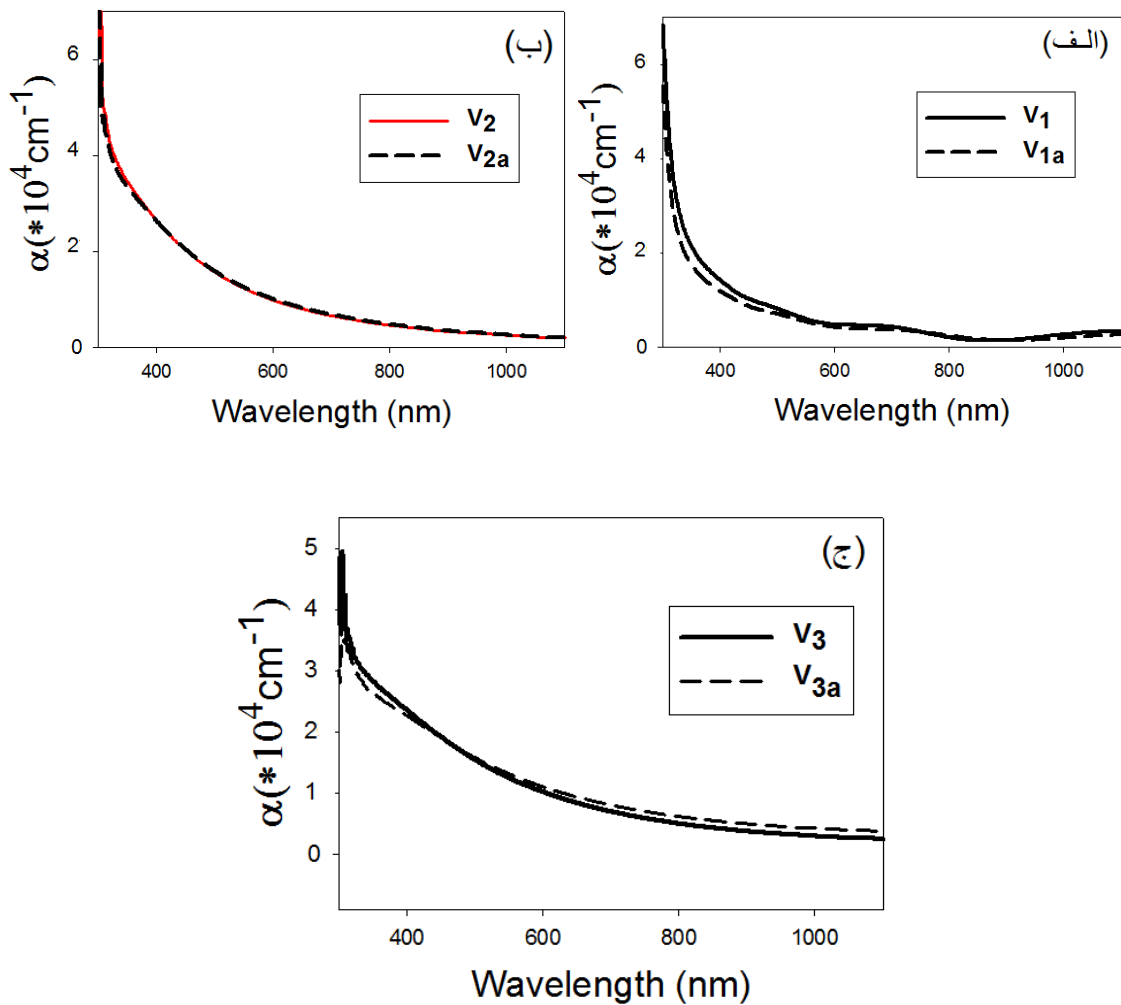
با استفاده از طیف جذب، می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (Eg) در این نمونه‌ها را از رابطه تاک (معادله ۲-۹) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون‌یابی داده‌ها، در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد (شکل ۴-۱۱).



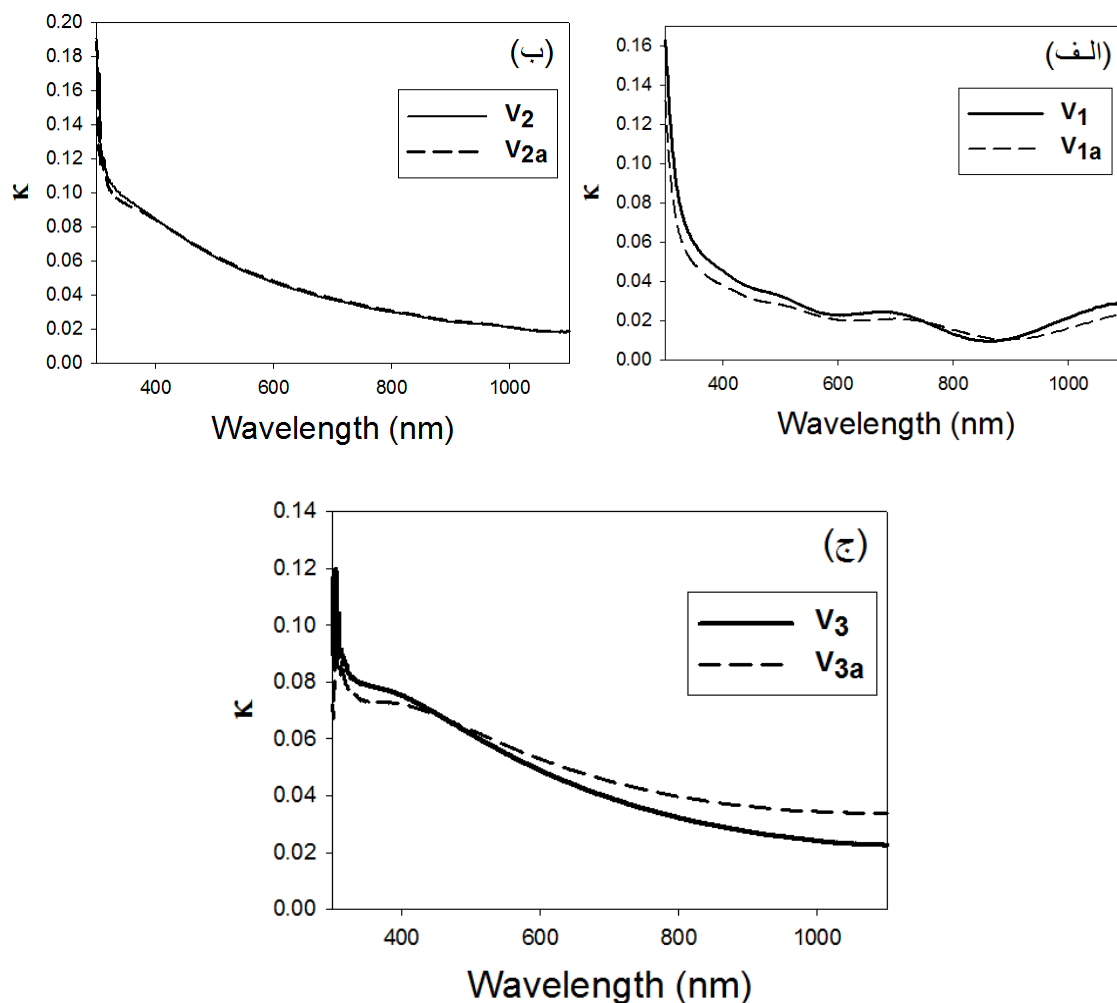
شکل ۴-۱۱: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$. (الف) نمونه‌های V_1 و V_{1a} ، (ب) نمونه‌های V_2 ، V_{2a} ، (ج) V_3 و V_{3a} قبل و بعد از بازپخت و (د) نمونه‌های بازپخت شده در حجم محلول اسپری متفاوت.

گاف نواری محاسبه شده در نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود تاثیر بازپخت بر تغییرات گاف نواری نمونه‌های هم حجم قبل و بعد از بازپخت بسیار ناچیز بوده اما تغییرات کاهشی گاف نواری در نمونه‌های بازپخت شده (V_{1a} ، V_{2a} و V_{3a}) شکل ۴-۱۱ (د) می‌تواند با توجه به نتایج بخش "خواص الکتریکی"، ناشی از افزایش چگالی حامل‌های الکترونی باشد که منجر به تشکیل دنباله نواری با پهنای متفاوت می‌شود. این رفتار در گزارشات سایر محققین نیز مشاهده شده است [۳۸].

شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ تغییرات ضریب جذب و ضریب خاموشی در محدوده طول موجی (۳۰۰-۱۱۰۰ nm) را برای نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد در این نتایج ملاحظه می‌شود که تاثیر بازپخت بر نمونه‌ها بسیار ناچیز بوده است. طبق مقاله اخمایز [۳۱] انتظار می‌رود که با افزایش تراکم حامل‌ها میزان ضریب جذب بیشتر شود.



شکل ۴-۱۲: نمودار ضریب جذب نمونه‌های خالص قبل و بعد از بازپخت برای محدوده طول موجی (۳۰۰-۱۱۰۰ nm)



شکل ۴-۱۳: نمودار ضریب خاموشی نمونه‌های خالص قبل و بعد از بازپخت در محدوده طول موجی (۳۰۰-۱۱۰۰ nm).

ضریب بهینگی

جدول ۴-۸، مقادیر مربوط به ضریب بهینگی را طبق رابطه (۲-۸) در طول موج ۵۵۰ nm نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود ضریب بهینگی این نمونه‌ها پس از بازپخت، عمدتاً تحت تاثیر کاهش میزان عبور لایه‌ها رو به کاهش گذارده است. بیشترین میزان ضریب بهینگی در نمونه‌های بازپخت شده مربوط به نمونه V_{1a} می‌باشد همچنین ملاحظه می‌شود با اعمال فرآیند بازپخت بر نمونه‌ها مقدار ضریب بهینگی در مقایسه با نمونه‌های قبل از بازپخت جدول (۴-۴) کاهش یافته است. فرآیند بازپخت اثر مثبت بر نمونه‌ها نداشته و باعث کاهش در ضریب بهینگی شده است.

در مقاله کاسار و همکاران [۳۳] بیشترین مقدار ضریب بهیئگی برای لایه‌های نازک اکسید قلع خالص که در دما زیرلایه متفاوت رشد داده شدند، $7/49 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ است.

جدول ۴-۸: نتایج وابسته به ضریب بهیئگی لایه‌های نازک تهیه شده با حجم‌های مختلف محلول اسپری بعد از بازپخت

نمونه	$\Phi (\Omega^{-1})$
V_{1a}	$6/5 \times 10^{-5}$
V_{2a}	$2/7 \times 10^{-8}$
V_{3a}	$1/3 \times 10^{-11}$

نتیجه گیری

لایه‌های نازک اکسید قلع بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش اسپری پالیرولیز با حجم‌های متفاوت محلول اسپری لایه‌نشانی شده و به مدت ۱h در حضور هوا درون کوره با دمای $450^\circ C$ بازپخت شدند. تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به اعمال فرآیند بازپخت بر نمونه‌های متغیر در حجم محلول اسپری را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد لایه‌های رشد یافته با ساختار چهارگوشی دارای جهتگیری ترجیحی (۱۱۰) و (۲۱۱) بوده، طیف رامان مشاهده شده ساختار چهارگوشی اکسید قلع را نشان داد. تحلیل داده‌های اثر حال نشان داد نمونه‌ها همگی دارای رسانندگی نوع n هستند و با افزایش حجم محلول در نمونه‌های بازپخت شده از مقاومت الکتریکی لایه‌ها کاسته شده است. تحلیل طیف‌های اپتیکی لایه‌ها نشان داد گاف نواری آنها با افزایش حجم محلول و اعمال فرآیند بازپخت بسته به میزان ناراستی‌های بلوری عمدتاً ناشی از تهی‌جای‌های اکسیژن در محدوده $3/75$ تا $2/93 eV$ تغییر یافته‌اند، همچنین ضریب بهیئگی نمونه‌ها با انجام فرآیند بازپخت کاهش یافته است.

۳-۴ تاثیر آلاینش بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع ($V=20\text{ml}$)

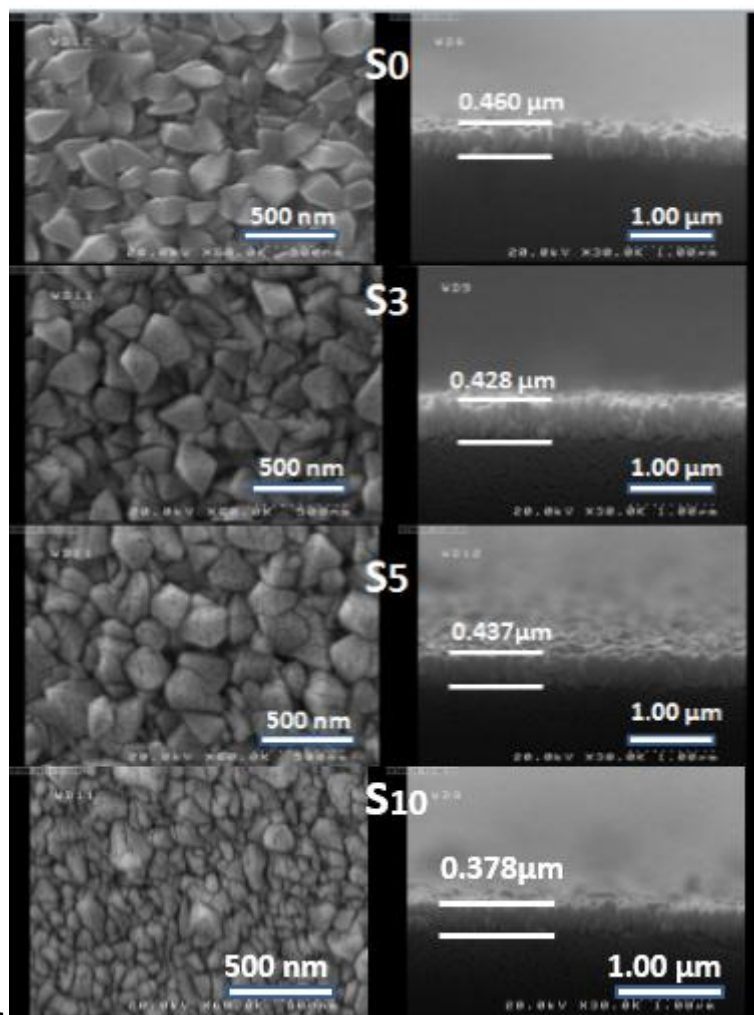
در بخش ۳-۴-۱ به بررسی تاثیر آلاینش فلئور با درصدهای وزنی مختلف با حجم محلول اسپری 20ml (شرایط نمونه V_1 در بخش ۲-۴) پرداخته‌ایم و در بخش ۳-۴-۲ به تاثیر بازپخت در حضور هوا به مدت 1h ، در دمای 450°C (درون کوره جعبه ای) برای این نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

۳-۴-۱ مطالعه تاثیر آلاینش فلئور بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع

ما در این بخش اثر آلاینش فلئور بر اکسید قلع را مورد بررسی داده‌ایم. برای سنتز لایه‌های نازک اکسید قلع آلاینش یافته $2/56\text{gr}$ کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در 20ml اتانول اضافه شده و هم خورده تا شفاف شود. سپس آمونیوم فلوراید (NH_4F) با درصدهای وزنی مختلف به ترتیب 0 ، 3 ، 5 و $10\text{Wt}\%$ را به آن اضافه کرده‌ایم و نمونه‌های تهیه شده به ترتیب با اسامی S_0 ، S_3 ، S_5 و S_{10} نامگذاری شده‌اند. سایر پارامترهای لایه‌نشانی در بخش ۳-۴-۱ آمده است.

الف) مورفولوژی سطح

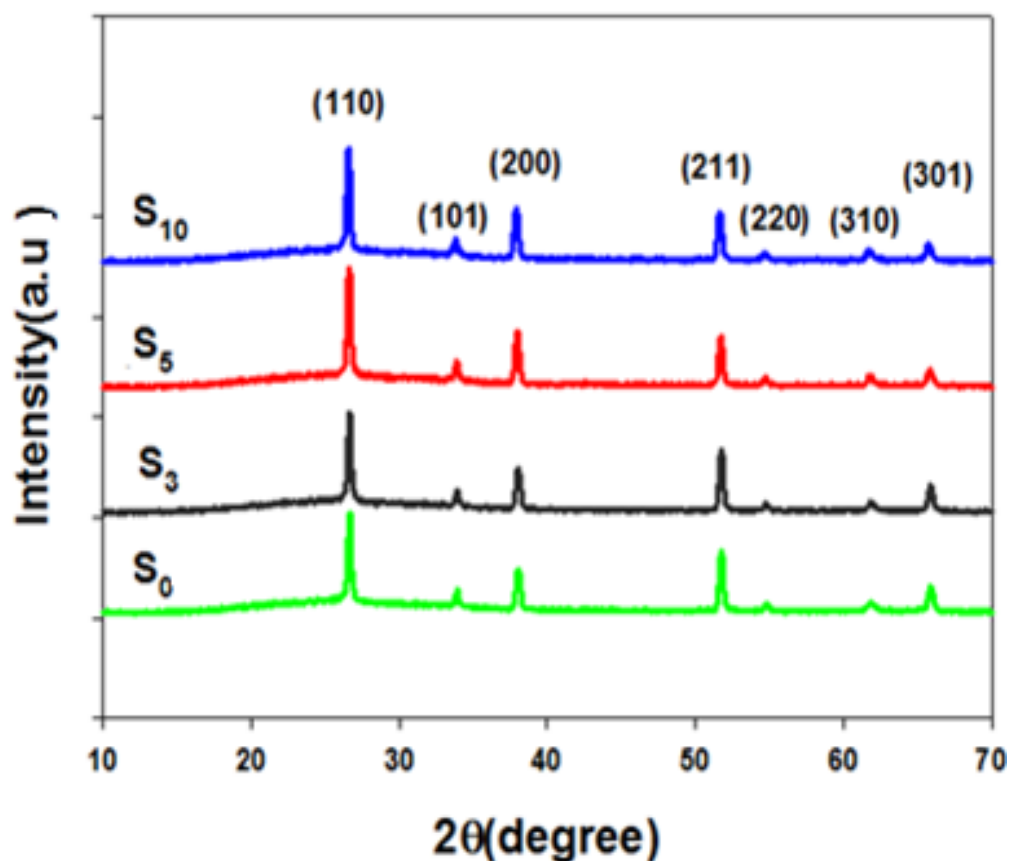
شکل ۳-۴-۱، تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ها از بالا (سمت چپ) و نیز مقطع عرضی (سمت راست) را در مقیاس‌های 500nm و $1\mu\text{m}$ نشان می‌دهد. چنانچه پیداست در هر چهار نمونه دانه‌ها به شکل چند وجهی بوده و با افزایش میزان آلاینش ابعاد آنها رو به کاهش گذارده‌اند. این ابعاد در نمونه‌های S_0 ، S_3 ، S_5 و S_{10} به ترتیب در حدود 280 ، 220 ، 190 و 80nm است. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلاینش، ضخامت لایه‌ها رو به کاهش گذارده و از $460\mu\text{m}$ در نمونه S_0 به $428\mu\text{m}$ در نمونه S_3 به $437\mu\text{m}$ در نمونه S_5 و $378\mu\text{m}$ در نمونه S_{10} رسیده است. این روند تغییرات در ضخامت، با گزارش رومن و همکاران [۲۲] نیز مطابقت دارد.



شکل ۴-۱۴: تصاویر FESEM نمونه‌های خالص (S_0) و آرایش یافته به میزان ۳٪ (S_3)، ۵٪ (S_5) و ۱۰٪ وزنی (S_{10}).

ب) ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۱۵، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها به صورت بس بلوری و تک فاز با ساختار چهارگوشی عمده در راستای ترجیحی (110) رشد پیدا کرده‌اند. برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی ثابت‌های شبکه a و c ، فاصله صفحات بلوری اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ε) پرداخته‌ایم جدول (۴-۹).



شکل ۴-۱۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های خالص و آرایش یافته.

این نتایج گویای آن است که مقادیر مشاهده شده فاصله صفحات بلوری و ثابت‌های شبکه در مطابقت خوبی با مقادیر استاندارد (پارامترهای شبکه‌ای: $a=b=4/7382$ و $c=3/1871 \text{ \AA}$) می‌باشند. با افزایش میزان آرایش بمرور اندازه بلورک‌ها کاهش پیدا کرده و چگالی دررفتگی‌ها و تنش‌های بلوری نمونه‌ها افزایش یافته است. تغییرات وابسته به اندازه بلورک‌ها با ابعاد دانه‌های تشکیل شده در تصاویر FESEM نمونه‌ها (شکل ۴-۱۴)، هماهنگ است.

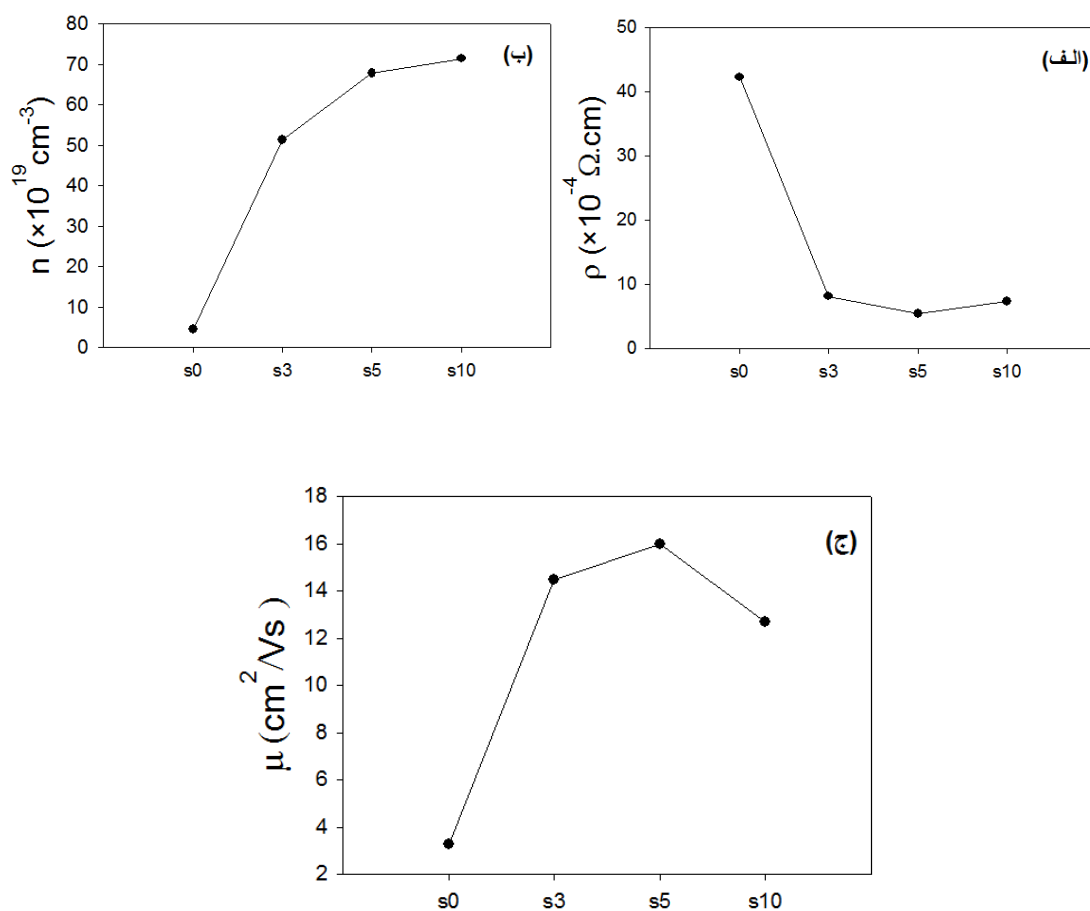
جدول ۴-۹: مقادیر ثابت‌های شبکه a و c ، فاصله صفحات بلوری (d_{std} ، d_{obs})، اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها

، میکروکنش‌های بلوری و ضخامت در نمونه‌های خالص در حجم ۲۰ ml و آرایش شده.

نمونه	D (nm)	$\delta(\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$d_{obs}(A^\circ)$	$d_{std}(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	t (μm)
S0	۲۸/۱۴	۱/۲۶۲۷	۲/۳۷۵۳	۳/۳۴۲۱	۳/۳۴۷۰	۴/۷۲۶۵	۳/۲۰۷۳	۰/۴۰۶
S3	۲۸/۱۳	۱/۲۶۲۹	۲/۳۷۹۳	۳/۳۴۷۵	۳/۳۴۷۰	۴/۷۳۴۰	۳/۱۹۹۰	۰/۴۲۸
S5	۲۷/۳۸	۱/۳۳۳۵	۲/۴۴۸۵	۳/۳۵۲۴	۳/۳۴۷۰	۴/۷۴۱۰	۳/۲۰۴۲	۰/۴۳۷
S10	۲۵/۲۷	۱/۵۶۵۹	۲/۶۵۳۴	۳/۳۵۲۷	۳/۳۴۷۰	۴/۷۴۱۴	۳/۲۰۶۰	۰/۳۷۸

ج) خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۶ و جدول ۴-۱۰، مقادیر اندازه‌گیری شده وابسته به خواص الکتریکی نمونه‌ها در آزمایش اثر هال شامل: مقاومت سطحی، تراکم الکترونی و تحرک پذیری الکترونی نمونه‌ها را که در پیکربندی ون در پائو اندازه‌گیری شده‌اند نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش میزان آرایش مقاومت سطحی به مقدار قابل ملاحظه‌ای از ۱۰۶۰ در نمونه S_0 به $18/9 \Omega/\square$ در نمونه S_{10} کاهش یافته که غالباً متأثر از افزایش تراکم الکترونی در لایه‌هاست. منشاء افزایش الکترون‌های آزاد می‌تواند به علت نزدیکی شعاع یونی اکسیژن ($1/22A^\circ$) و فلئور ($1/17A^\circ$) باشد که یون‌های فلئور به جای یون‌های اکسیژن در شبکه SnO_2 قرار می‌گیرند و به این ترتیب در نقش اتم‌های بخشنده به افزایش الکترون‌های آزاد می‌انجامند [۳۷].



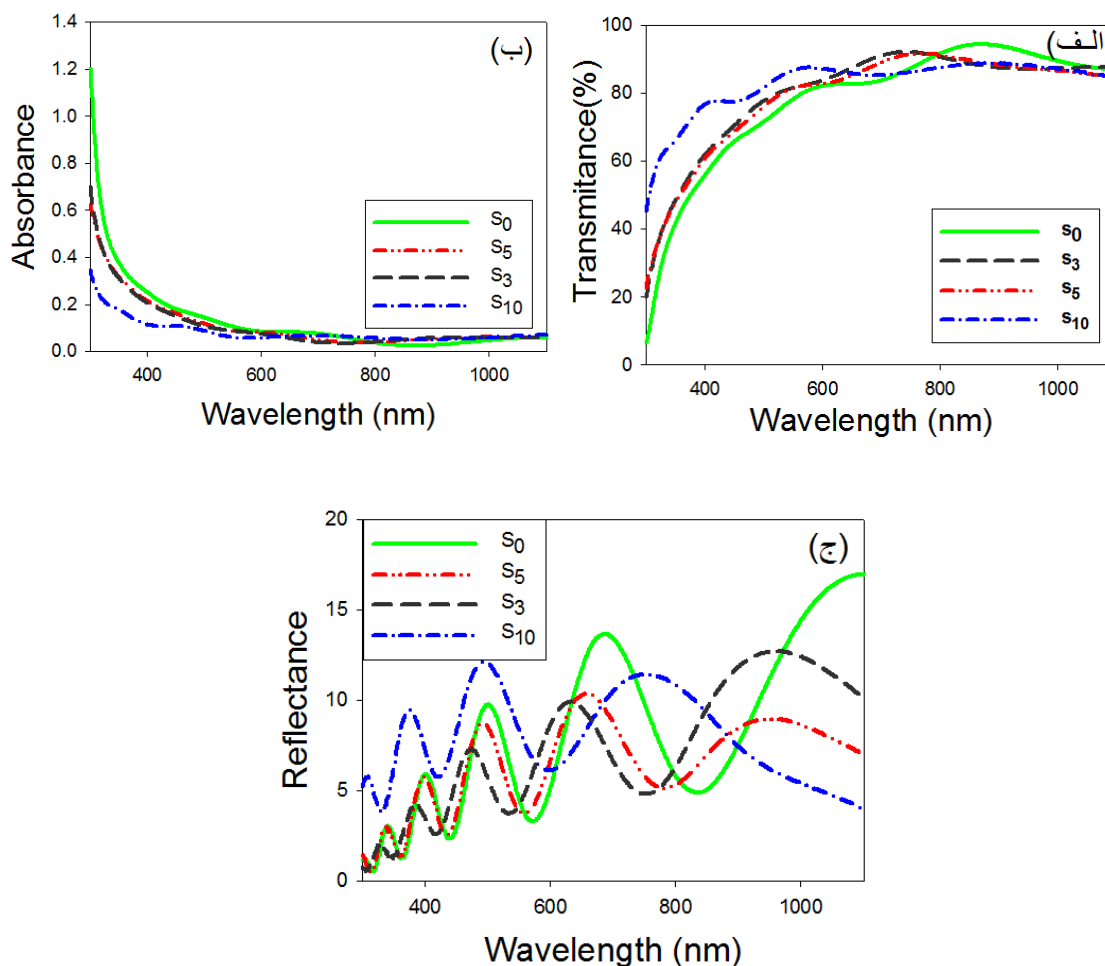
شکل ۴-۱۶: نمودار (الف) مقاومت ویژه (ب) چگالی حامل‌ها و (ج) تحرک‌پذیری در نمونه‌های خالص و آلاینش یافته

جدول ۴-۱۰: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه‌های نازک.

نمونه	$R_{sh}(\Omega/\square)$	$n (\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	Sheet con ($\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)	$\rho (\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$
S_0	۱۰۶۰	۴/۴۷	۳/۲۹	۰/۱۸۰	۴۲/۳
S_3	۱۹/۷	۵۱/۳	۱۴/۵	۲/۱۹	۸/۱۹
S_5	۱۳/۲	۶۷/۸	۱۶	۲/۹۶	۵/۵۳
S_{10}	۱۸/۹	۷۱/۴	۱۲/۷	۲/۷	۷/۴۰

د) ویژگی‌های اپتیکی

شکل ۴-۱۷، طیف‌های عبور، بازتاب و جذب لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد.

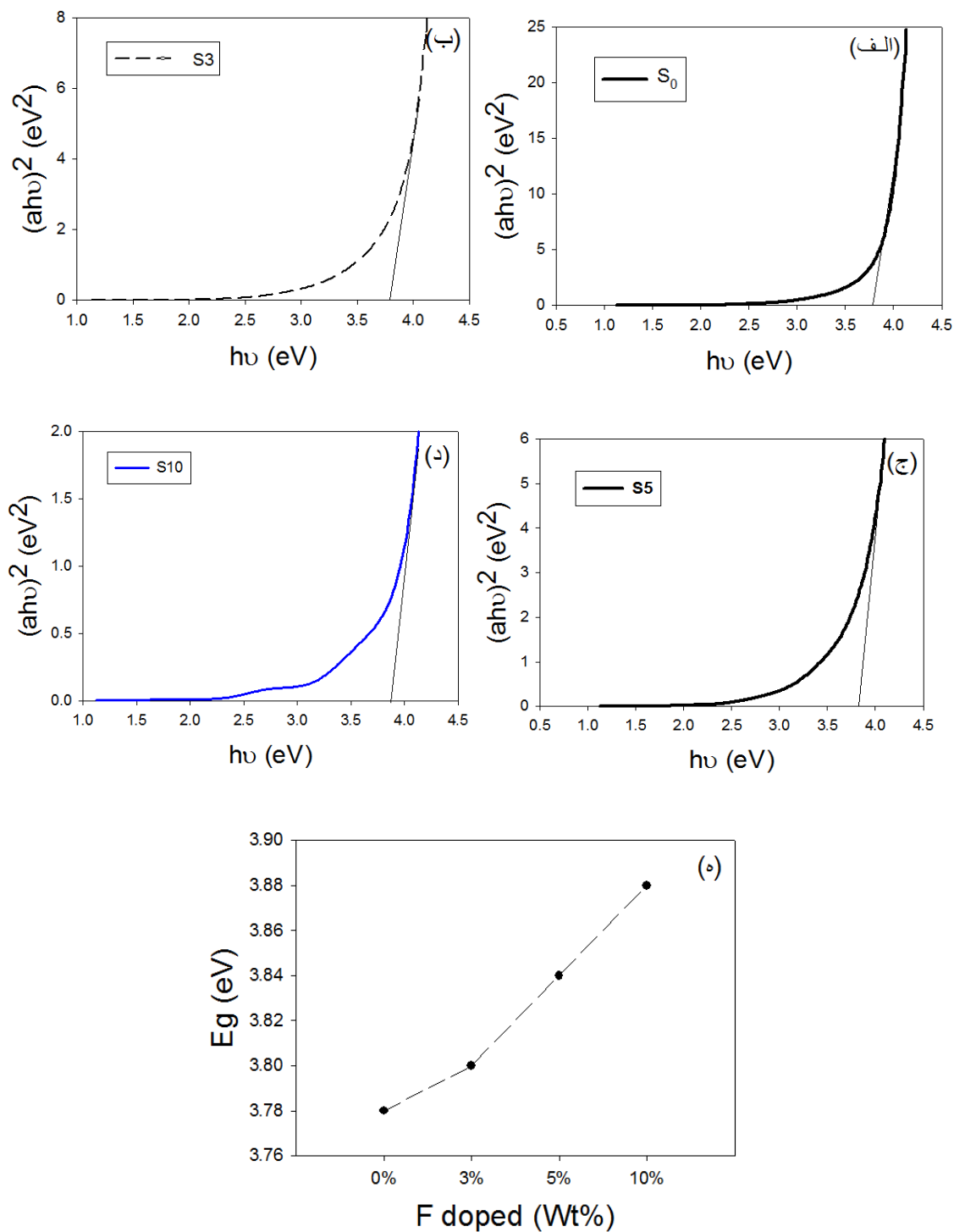


شکل ۴-۱۷: طیف‌های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی و (ج) بازتاب در نمونه‌ها سنتز شده.

با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آرایش، عبور و بازتاب اپتیکی لایه‌ها رو به افزایش و جذب رو به کاهش گذارده‌اند. این روند تغییرات در طیف‌ها، به خوبی با روند کاهش ضخامت لایه‌ها سازگار است.

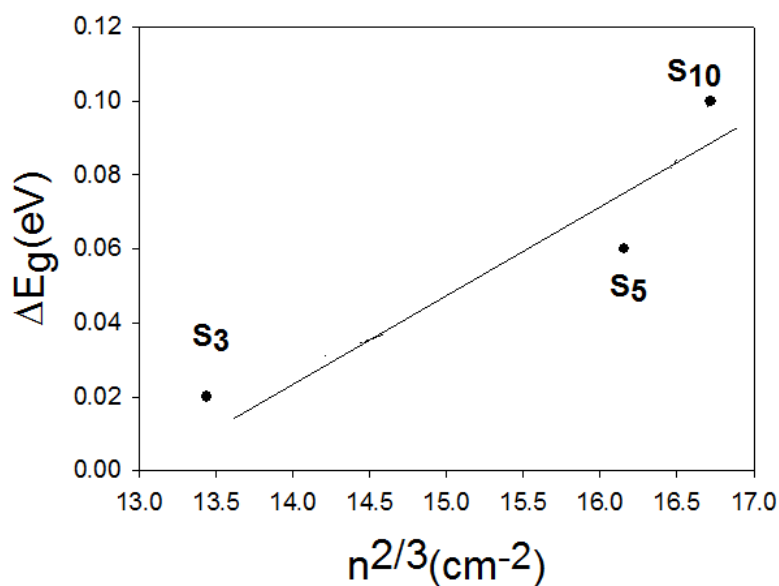
با استفاده از طیف جذب، می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه

تاک (معادله ۲-۹) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون‌یابی داده‌ها در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد (شکل ۴-۱۸).



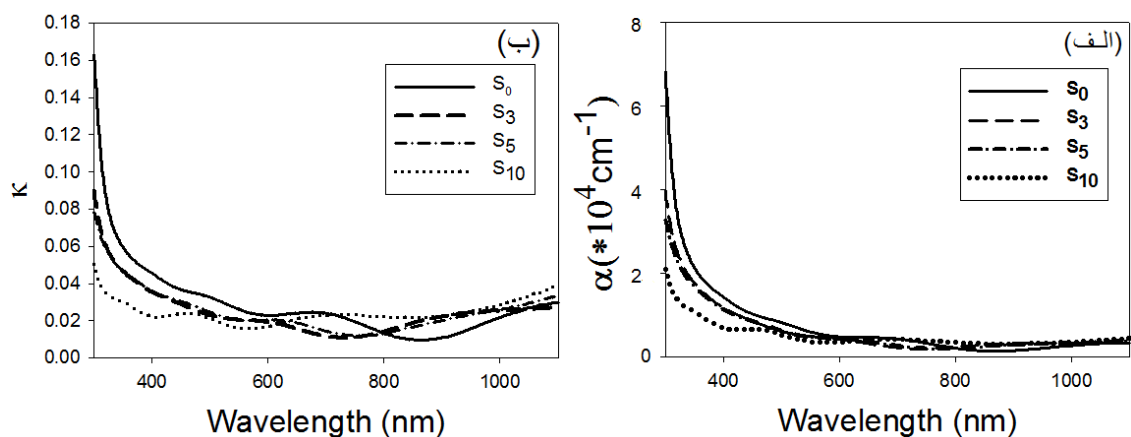
شکل ۴-۱۸: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$. الف) نمونه خالص، ب، ج- نمونه‌های آلایش یافته و د- روند تغییرات گاف نواری نمونه‌های خالص و آلایش یافته.

گاف نواری محاسبه شده به این روش در نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. طبق اثر برشتین -موس معادله (۲-۱۰) تغییرات افزایشی گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند با توجه به نتایج بخش "خواص الکتریکی"، ناشی از افزایش چگالی حامل‌های الکترونی باشد که در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۹: تغییرات گاف نواری برحسب چگالی حامل‌ها.

شکل ۴-۲۰، ضریب جذب و ضریب خاموشی در محدوده طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm برای نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که این کمیت‌ها در طول موج‌های کوتاه افزایش و در طول موج‌های بلند کاهش یافته است همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آلاینش ضریب جذب و ضریب خاموشی در ناحیه طول موج‌های کوتاه ($\lambda < 400 \text{ nm}$) کاهش یافته، که به علت کاهش در بلورینگی است [۳۱].



شکل ۴-۲ نمودار بستگی طول موجی (الف) ضریب جذب (ب) ضریب خاموشی نمونه های خالص و آرایش یافته اکسید قلع.

ضریب بهینگی

جدول ۴-۱، مقادیر ضریب بهینگی را در طول موج ۵۵۰ nm طبق رابطه (۲-۸) نشان می دهد. در بررسی های ما ضریب بهینگی با افزایش اثر آرایش، افزایش می یابد. نمونه S₁₀ به علت عبور بالا در طول موج ۵۵۰ nm و مقاومت سطحی کم دارای بالاترین ضریب بهینگی در بین این نمونه ها است. در مقاله بنهوا و همکاران [۳۷] بیشترین مقدار ضریب بهینگی در طول موج ۵۰۰ nm، برای نمونه های اکسید قلع آرایش یافته که در ضخامت های متفاوت رشد داده شدند، $1/0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ است.

جدول ۴-۱: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه های نازک مورد بررسی

نمونه	$\phi(10^{-3} \Omega^{-1})$
S ₀	۰/۰۸
S ₃	۶/۷
S ₅	۱۰
S ₁₀	۱۳

نتیجه‌گیری

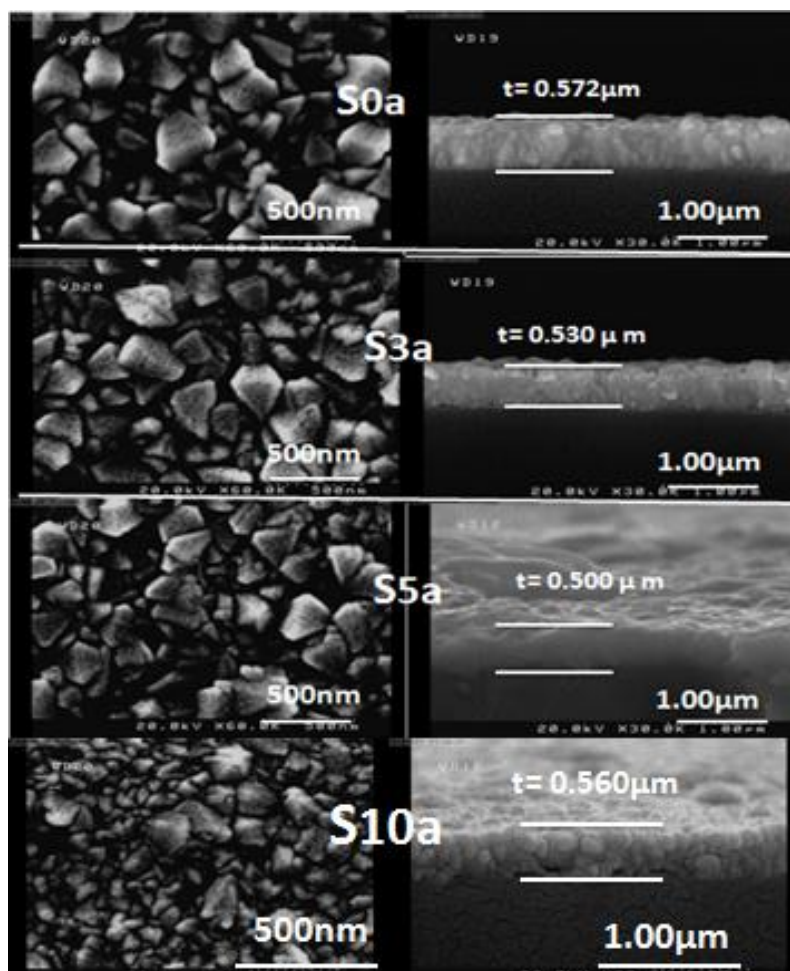
لایه‌های نازک اکسید قلع با فلئور آلایش شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش اسپری پالیرولیز با میزان آلایش متفاوت فلئور لایه‌نشانی شدند. تصاویر FESEM، وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات میزان آلایش را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها، نشان داد که لایه‌های رشد یافته با ساختار چهارگوشی، دارای جهتگیری ترجیحی (۱۱۰) هستند. تحلیل داده‌های اثر هال نشان داد با افزایش میزان آلایش، چگالی حامل‌های الکترونی لایه‌ها افزایش یافته است. تحلیل طیف‌های اپتیکی لایه‌ها نشان داد گاف نواری آنها با توجه به افزایش چگالی حامل‌های آزاد الکترونی و تحت تاثیر اثر برشتین -موس، در محدوده ۳/۷۸ تا ۳/۸۸eV افزایش یافته است، همچنین مقدار ضریب بهینگی در طول موج ۵۵۰nm، با افزایش اثر آلایش افزایش می‌یابد.

۳-۲ اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع آلایش یافته

ما در این بخش نمونه‌های اکسید قلع خالص و آلایش یافته در بخش ۳-۴-۱ را در حضور هوا به مدت ۱h، در دمای 450°C بازپخت کرده و تاثیر آن بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، نوری و الکتریکی را مورد مطالعه قرار داده‌ایم.

الف) مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۱، تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ها از بالا (سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (سمت راست) را در مقیاس‌های 500nm و $1\mu\text{m}$ نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی.

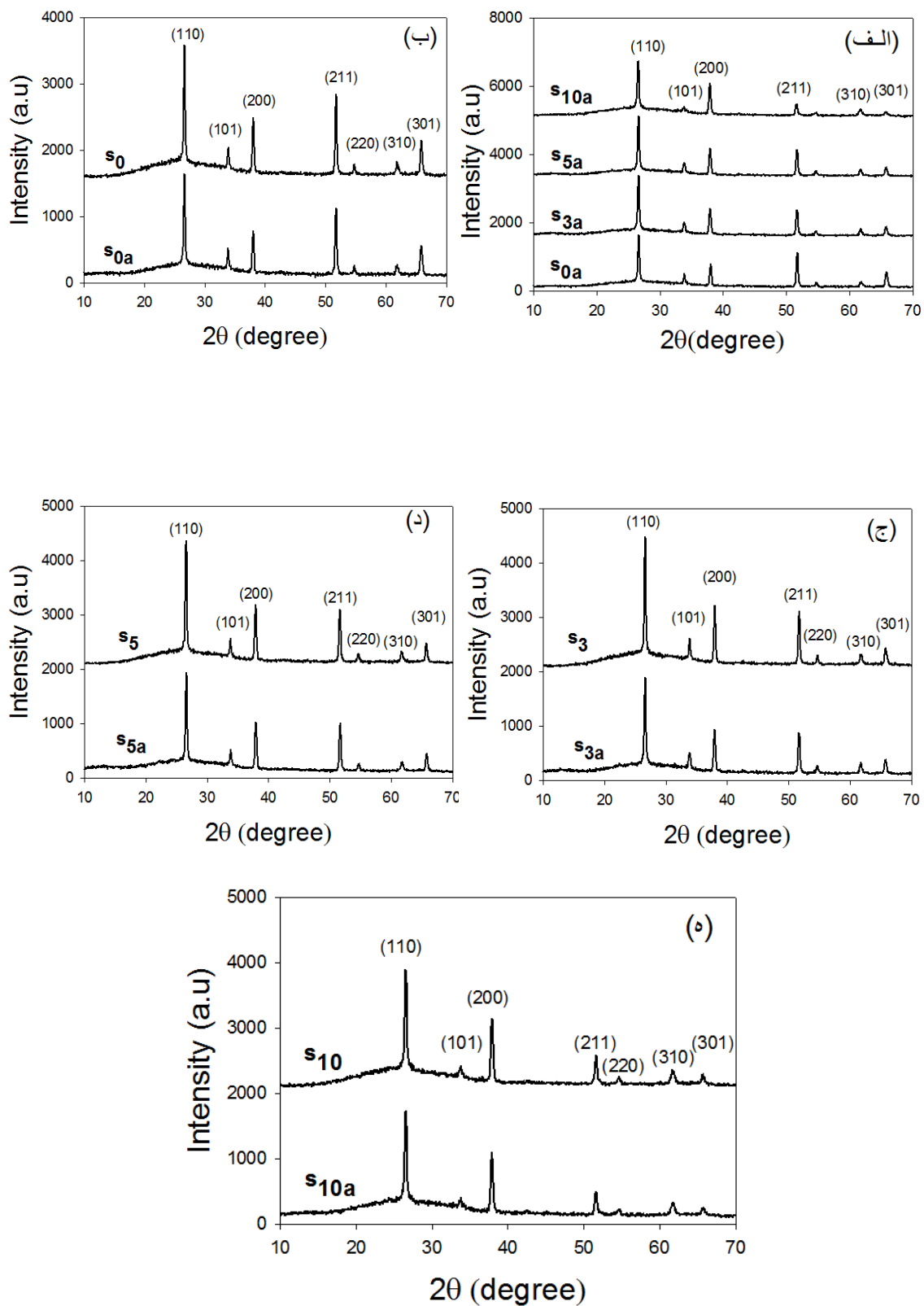
جدول ۴-۱۲: ضخامت لایه‌های خالص و آرایش شده قبل و بعد از بازپخت .

نمونه	S_0	S_{0a}	S_3	S_{3a}	S_5	S_{5a}	S_{10}	S_{10a}
$t(\mu m)$	۰/۴۰۶	۰/۵۷۲	۰/۴۲۸	۰/۵۳۰	۰/۴۳۷	۰/۵۰۰	۰/۳۷۸	۰/۵۶۰

چنانچه پیداست هر چهار نمونه متشکل از دانه‌هایی به شکل چند وجهی بوده و بر اثر بازپخت ابعاد آنها رو به کاهش گذارده‌اند. این ابعاد در نمونه‌های S_{0a} ، S_{3a} ، S_{5a} و S_{10a} به ترتیب در حدود ۲۳۰، ۲۵۰، ۳۲۰ و ۱۳۰ nm است با توجه به تصاویر نمونه‌ها قبل از بازپخت، شکل ۴-۱۴، در تمام نمونه‌ها اندازه دانه‌ها بعد از فرآیند بازپخت، افزایش یافته است. همچنین از تصاویر مقطع عرضی ملاحظه می‌شود که با اعمال فرآیند بازپخت ضخامت نمونه‌ها بعد از بازپخت در مقایسه با نمونه‌های تازه رشد یافته، رو به افزایش گذارده‌اند. علت این امر می‌تواند ناشی از افزایش اندازه دانه‌ها پس از بازپخت باشد [۳۱]. جدول (۴-۱۲) ضخامت لایه‌های خالص و آرایش شده را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد.

ب) ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۲۲ الگوهای پراش پرتو X برای نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها به صورت بس بلوری و تک فاز با ساختار چهارگوشی (با پارامترهای شبکه‌ای استاندارد: $a = b = 4/7382$ Å و $c = 3/1871$ Å) که عمدتاً در راستای ترجیحی (۱۱۰) رشد پیدا کرده‌اند. برای بررسی دقیقتر خواص ساختاری به محاسبه فاصله صفحات بلوری و ثابت‌های شبکه، اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) پرداخته‌ایم. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۱۳ ارائه شده است. این نتایج گویای آن است که با انجام فرآیند بازپخت ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات بلوری مشاهده شده با مقادیر استانداردشان مطابقت داشته و اندازه بلورک برای نمونه‌های با آرایش یکسان بعد از بازپخت به طور میانگین کاهش پیدا کرده است و چگالی دررفتگی‌های بلوری و تنش‌های بلوری نمونه‌ها بیشتر شده است.



شکل ۴-۲۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) نمونه خالص و آرایش یافته بعد از بازیخت، (ب) نمونه خالص

(S_0) قبل و بعد از بازیخت (ج، د، ه) نمونه‌های آرایش یافته قبل و بعد از بازیخت.

جدول ۴-۱۳: مقادیر فاصله صفحات بلوری و ثابت‌های شبکه a و c ، میانگین اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها و میکرو کرنش‌های بلوری در نمونه‌های آلایش شده قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$d_{\text{obs}} (A^\circ)$	$d_{\text{std}} (A^\circ)$	$a (A^\circ)$	$c (A^\circ)$
$S_0 (110)$	۲۸/۱۴	۱/۲۶۲۷	۲/۳۷۵۳	۳/۳۴۲۱	۳/۳۴۷۰	۴/۷۲۶۵	۳/۲۰۷۳
$S_{0a} (110)$	۲۶/۲۳	۱/۴۵۳	۲/۵۵	۳/۳۴۲۸	۳/۳۴۷۰	۴/۷۲۷۵	۳/۲۰۶۱
$S_3 (110)$	۲۸/۱۳	۱/۲۶۲۹	۲/۳۷۹۳	۳/۳۴۷۵	۳/۳۴۷۰	۴/۷۳۴۰	۳/۱۹۹۰
$S_{3a} (110)$	۲۶/۶۷	۱/۴۰۵	۲/۵۱۱۲	۳/۳۴۶۸	۳/۳۴۷۰	۴/۷۳۳۰	۳/۲۰۴۱
$S_5 (110)$	۲۷/۳۸	۱/۳۳۳۵	۲/۴۴۸۵	۳/۳۵۲۴	۳/۳۴۷۰	۴/۷۴۱۰	۳/۲۰۴۲
$S_{5a} (110)$	۲۵/۶۷	۱/۵۱۷	۲/۵۹۷۴	۳/۳۴۵۸	۳/۳۴۷۰	۴/۷۵۱۶	۳/۱۷۹۳
$S_{10} (110)$	۲۵/۲۷	۱/۵۶۵۹	۲/۶۵۳۴	۳/۳۵۲۷	۳/۳۴۷۰	۴/۷۴۱۴	۳/۲۰۶۰
$S_{10a} (110)$	۲۶/۸۴	۱/۳۸۸	۲/۵۰۰۳	۳/۳۵۵۴	۳/۳۴۷۰	۴/۷۴۵۲	۳/۱۹۹۶

ج) خواص الکتریکی

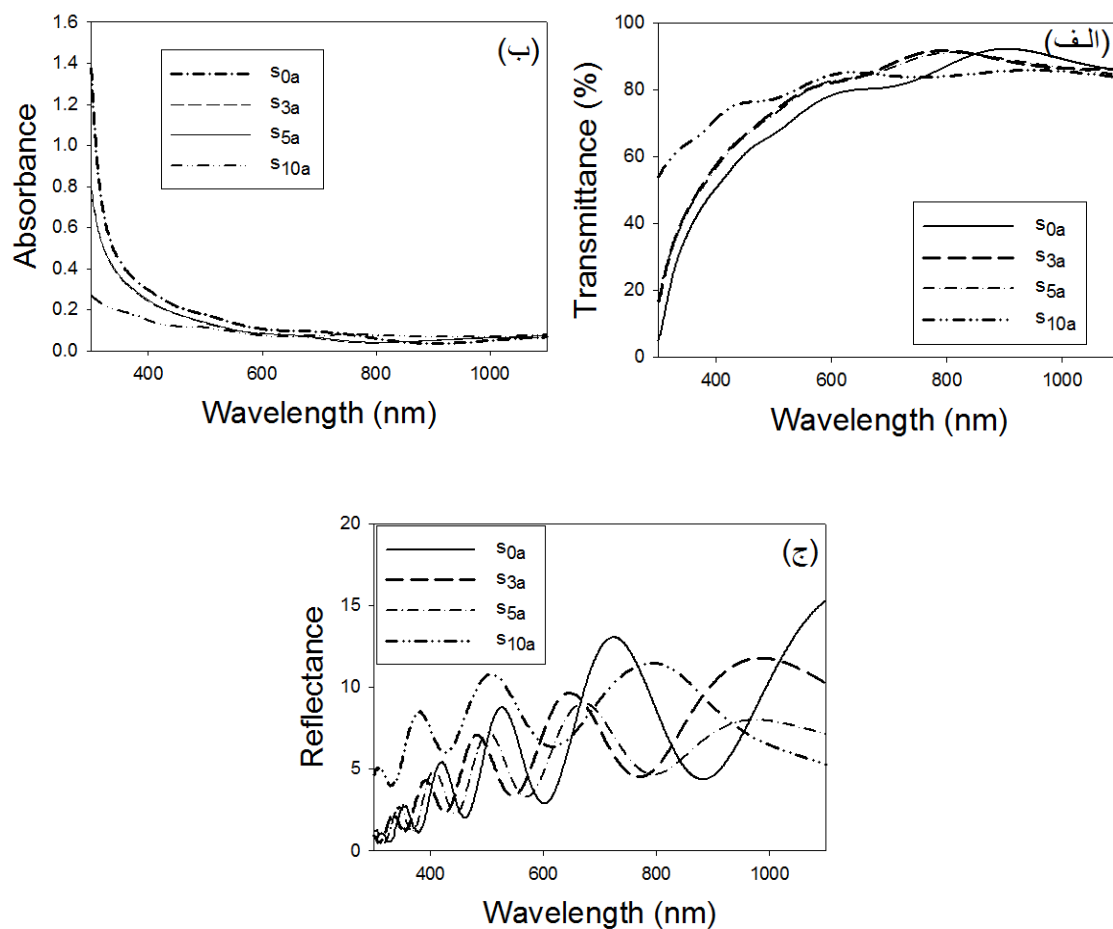
جدول ۴-۱۴، مقادیر اندازه‌گیری شده وابسته به خواص الکتریکی نمونه‌ها در آزمایش اثر هال شامل: مقاومت سطحی، تراکم الکترونی و تحرک پذیری الکترونی نمونه‌ها را که در پیکربندی ون در پاو اندازه‌گیری شده‌اند نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با انجام فرآیند بازپخت مقدار مقاومت سطحی (R_{sh}) در نمونه‌های با آلایش یکسان نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است این تغییرات متناظر با افزایش تحرک الکترونی در لایه‌هاست.

جدول ۴-۱۴: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه‌های نازک.

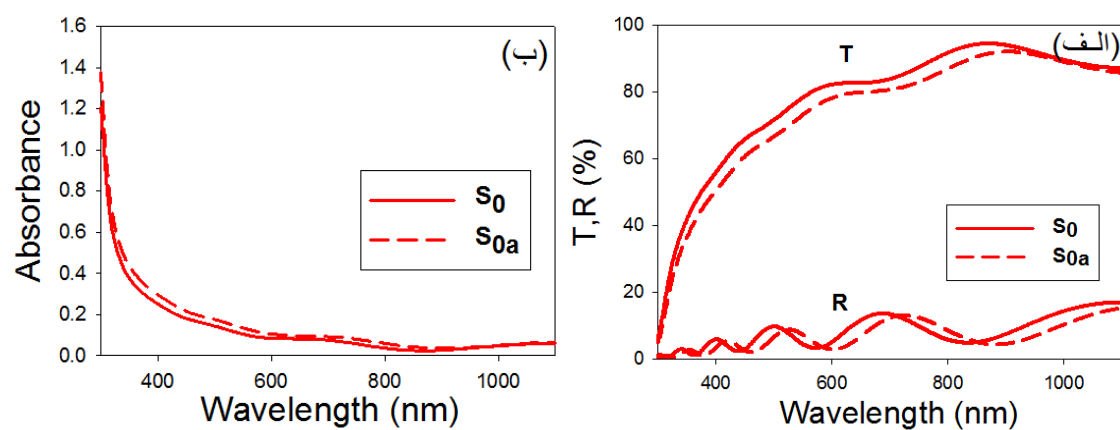
نمونه	$R_{sh} (\Omega/\square)$	$n (\times 10^{19} \text{cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\rho (\times 10^{-4} \Omega.\text{cm})$
S_0	۱۰۶۰	۴/۴۷	۳/۲۹	۴۲/۳
S_{0a}	۶۷۸	۳/۱۳	۵/۴۵	۳۶/۶
S_3	۱۹/۷	۵۱/۳	۱۴/۵	۸/۱۹
S_{3a}	۱۹/۴	۳۰/۷۳	۲۱	۹/۶۷
S_5	۱۳/۲	۶۷/۸	۱۶	۵/۵۳
S_{5a}	۱۰/۶	۶۱/۸	۱۹/۵۳	۵/۱۷
S_{10}	۱۸/۹	۷۱/۴	۱۲/۷۶	۷/۴۰
S_{10a}	۱۳/۴	۵۱/۶۹	۱۷/۰۶	۷/۰۵

ویژگی های اپتیکی

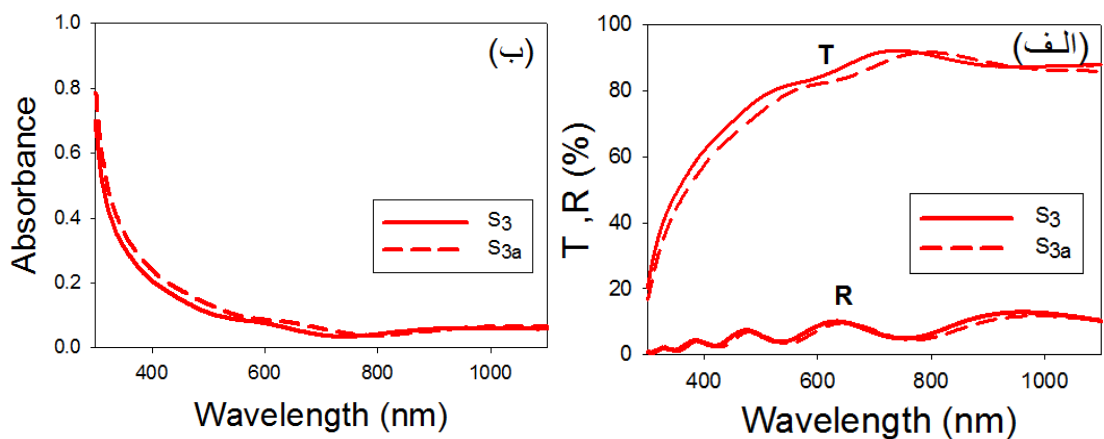
شکل ۴-۲۳، طیف‌های عبور، بازتاب و جذب لایه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که به طور میانگین نمونه S_{10} قبل و بعد از بازپخت (S_{10a}) از بیشترین عبور (کمترین میزان جذب) و نمونه S_0 قبل و بعد از بازپخت (S_{0a}) از کمترین عبور (بیشترین میزان جذب در ناحیه مرئی) برخوردار است. نمونه‌ها بعد از بازپخت به مدت ۱h در حضور هوا طیف عبور و بازتابشان کاهش و طیف جذب آن‌ها کمی افزایش یافته این روند تغییرات در طیف‌ها قبل و بعد از بازپخت، به‌خوبی با روند افزایشی ضخامت در نمونه‌ها مطابقت دارد.



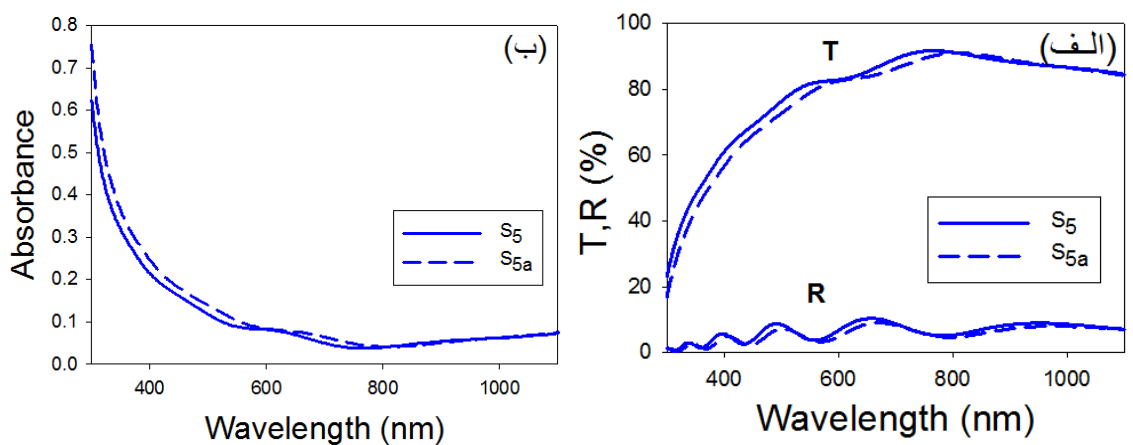
شکل ۴-۲۳: طیف‌های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی و (ج) بازتاب در نمونه‌های خالص و آرایش یافته بعد از بازپخت.



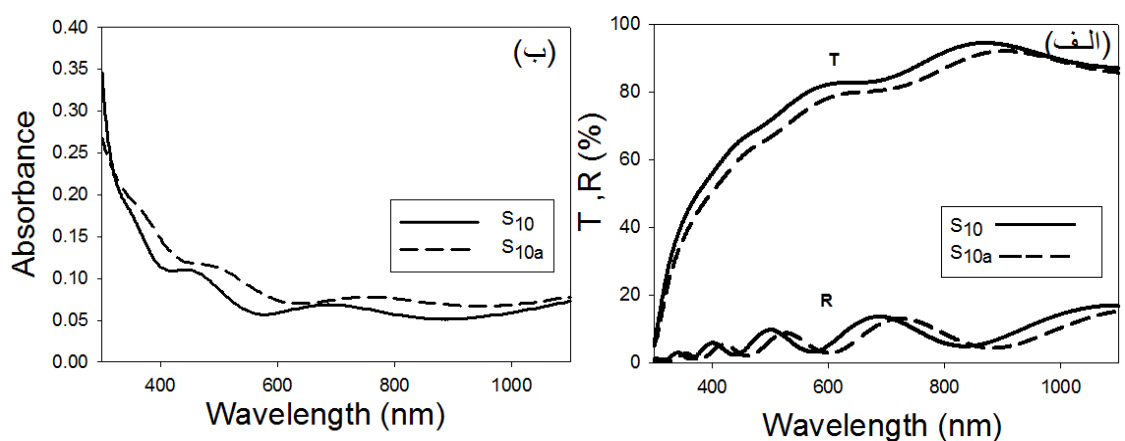
شکل ۴-۲۴: طیف‌های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب اپتیکی در نمونه خالص (S_0) قبل و بعد از بازپخت.



شکل ۴-۲۵: طیف‌های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب در نمونه آرایش یافته (S_3) قبل و بعد از بازیخت.

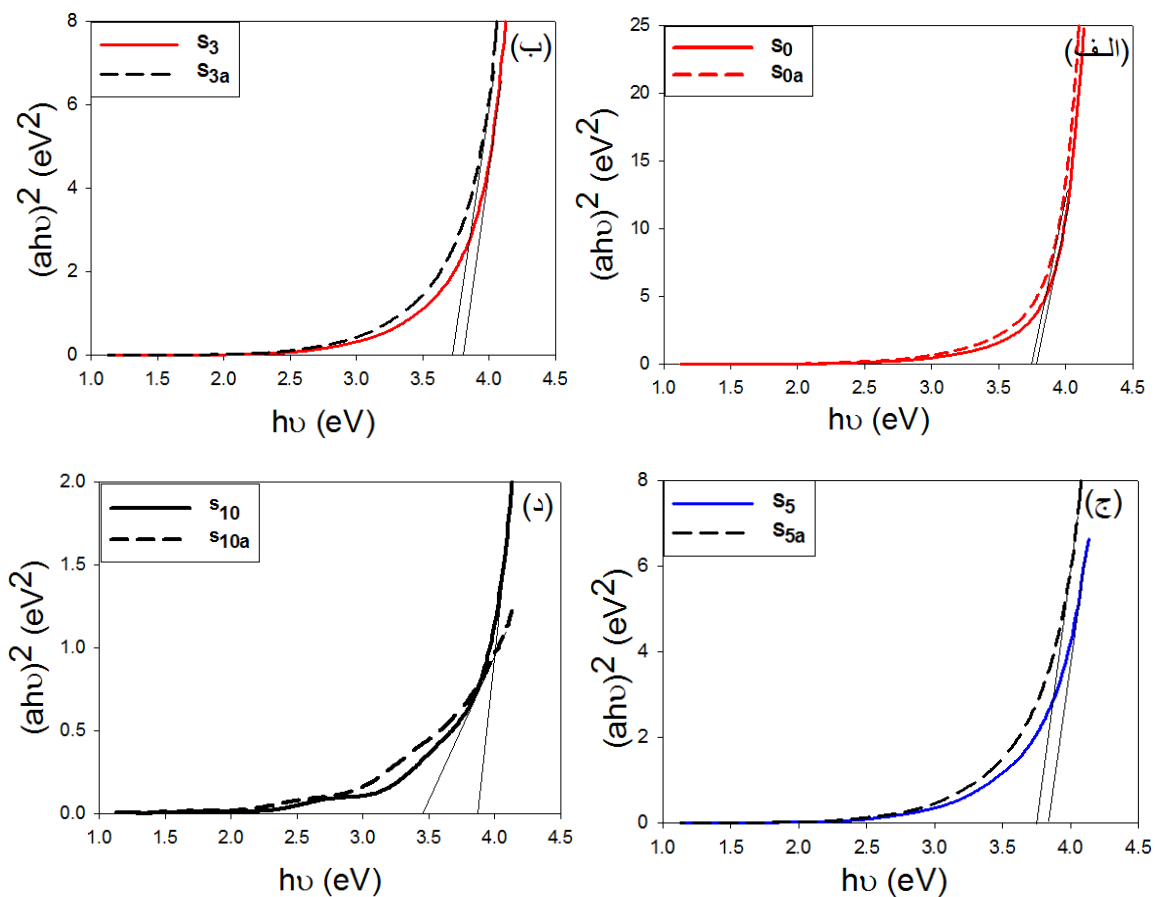


شکل ۴-۲۶: طیف‌های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب اپتیکی در نمونه S_5 قبل و بعد از بازیخت.



شکل ۴-۲۷: طیف‌های (الف) عبور و بازتاب، (ب) جذب در نمونه S_{10} قبل و بعد از بازیخت.

با معلوم بودن طیف جذب، می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه‌ها را بر اساس رابطه تاک رابطه (۲-۹)، و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون‌یابی داده‌ها در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد (شکل ۴-۲۸). گاف نواری محاسبه شده به این روش در نمونه‌های سنتز شده در جدول ۴-۱۵ نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود در این نمونه‌ها با انجام فرآیند بازپخت گاف نواری در کلیه موارد کاهشی است که این کاهش می‌تواند متاثر از افزایش ترازهای بخشنده وابسته به یون‌های فلوئوری باشد که به شبکه بلوری اکسید قلع وارد شده و باعث کاهش گاف نواری می‌شود این روند تغییرات گاف نواری در بررسی‌های پاتریک و همکاران نیز مشاهده شده است [۴۰].

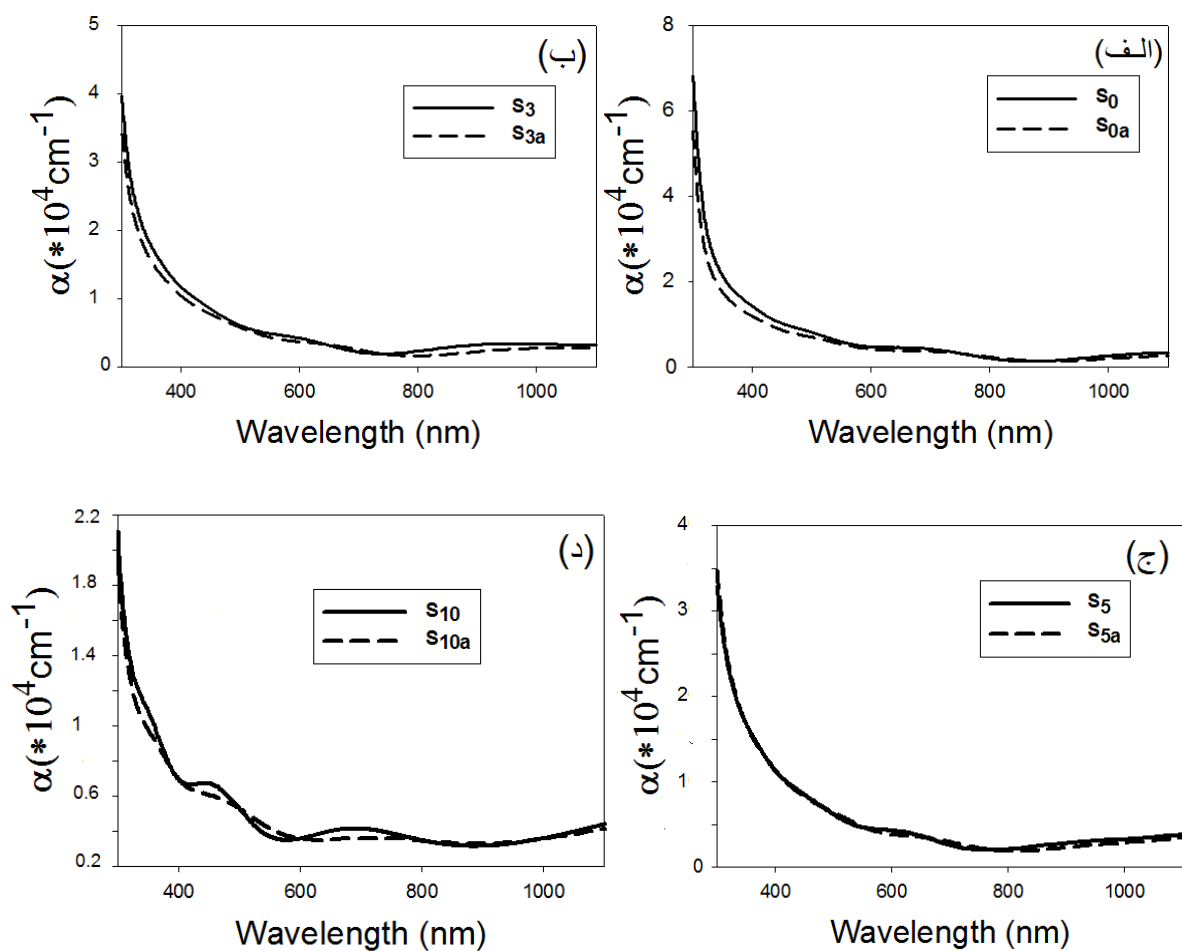


شکل ۴-۲۸: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$. تغییرات گاف نواری نمونه‌های (الف) خالص، (ب، ج-د) آلاینش یافته قبل و بعد از بازپخت.

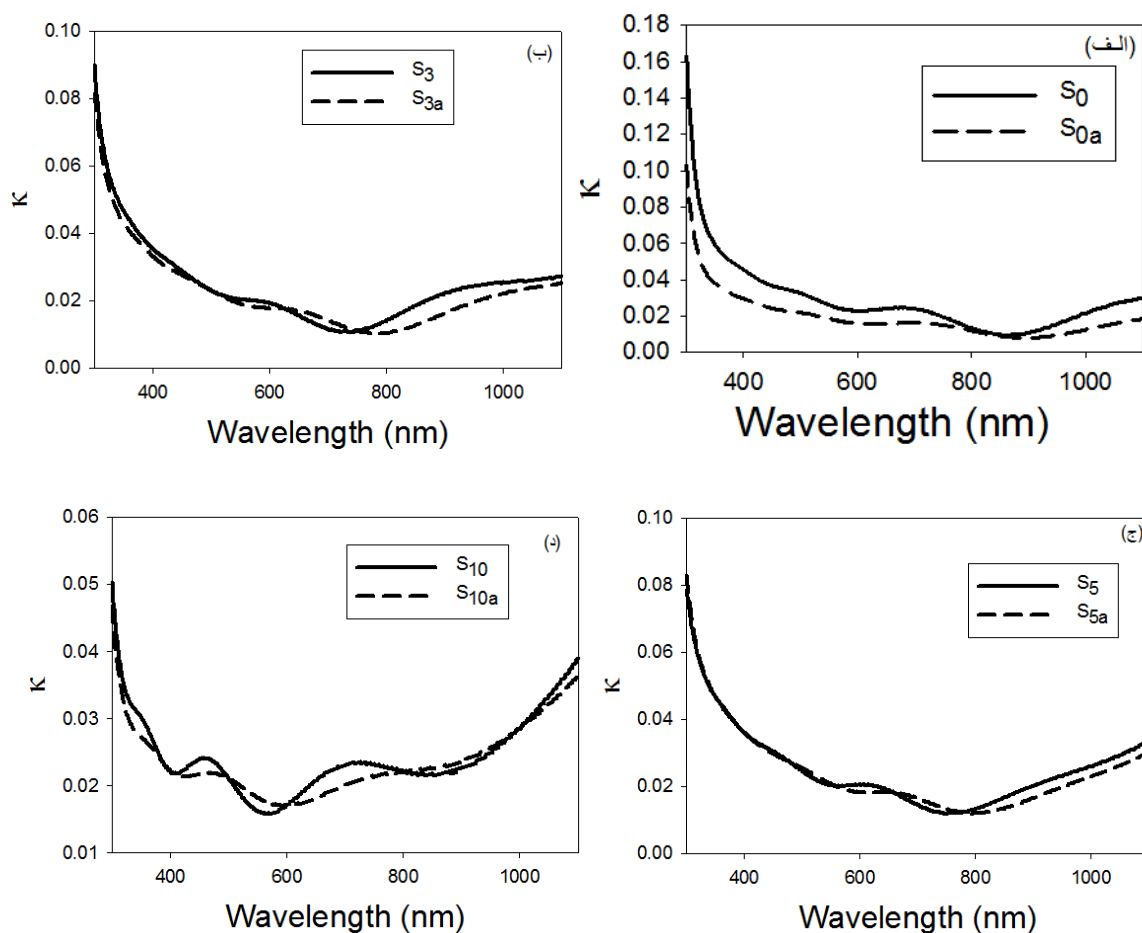
جدول ۴-۱۵: تغییرات گاف نواری لایه‌های نازک مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	S ₀	S _{0a}	S ₃	S _{3a}	S ₅	S _{5a}	S ₁₀	S _{10a}
E _g (eV)	۳/۷۸	۳/۷۵	۳/۸۰	۳/۷۱	۳/۸۴	۳/۷۴	۳/۸۸	۳/۴۵

شکل‌های ۴-۲۹ و ۴-۳۰ به ترتیب ضریب جذب و ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی را برای طول موج‌های مختلف (۳۰۰-۱۱۰۰nm) نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، عملیات بازپخت تاثیر چندانی بر این کمیت‌ها نداشته است.



شکل ۴-۲۹: ضریب جذب نمونه‌های خالص و آرایش یافته قبل و بعد از بازپخت.



شکل ۴-۳۰: نمودار ضریب خاموشی نمونه‌های خالص و آلوده قبل و بعد از بازپخت.

ضریب بهینگی

جدول ۴-۱۶، مقادیر ضریب بهینگی در طول موج 550 nm را طبق رابطه (۲-۸) نشان می‌دهد. در بررسی‌های ما با انجام عمل بازپخت (در حضور هوا به مدت 1 h در دمای 450°C) ضریب بهینگی در مقایسه با نمونه‌های قبل از بازپخت کاهش می‌یابد چون بعد از انجام فرآیند بازپخت با توجه به "خواص اپتیکی" نمونه‌ها تحت تاثیر روند افزایش ضخامت لایه‌ها شاهد کاهش طیف عبور در طول موج 550 nm هستیم. در مقاله بنهوا و همکاران [۳۷] بیشترین مقدار ضریب بهینگی در طول موج 500 nm ، برای نمونه‌های اکسید قلع آلوده یافته که در ضخامت‌های متفاوت رشد داده شدند، $1/0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ است.

جدول ۴-۱۶: نتایج وابسته به ضریب بهینگی لایه‌های نازک مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	$\phi(\times 10^{-3}\Omega^{-1})$
S_0	۰/۰۸
S_{0a}	۰/۰۷
S_3	۶/۷
S_{3a}	۵/۱
S_5	۱۰
S_{5a}	۸/۸
S_{10}	۱۳
S_{10a}	۹

نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک اکسید قلع با فلئور آلایش شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش اسپری پالیرولیز با میزان آلایش متفاوت فلئور لایه‌نشانی شدند. و درون کوره جعبه‌ای به مدت ۱h در دمای 450°C در حضور هوا بازپخت شدند تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات میزان آلایش و اعمال اثر بازپخت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های رشد یافته با ساختار چهارگوشی دارای جهتگیری ترجیحی (۱۱۰) هستند. تحلیل داده‌های اثر هال نشان داد که بر اثر بازپخت، چگالی حامل‌های الکترونی لایه‌ها کاهش یافته است. تحلیل طیف‌های اپتیکی لایه‌ها نشان داد که بر اثر اعمال فرآیند بازپخت بر نمونه‌های آلایش شده گاف نواری آنها کاهش می‌یابد که این کاهش می‌تواند متأثر از افزایش ترازهای بخشنده وابسته به یون‌های فلئوری باشد که به شبکه بلوری اکسید قلع وارد شده است، همچنین ضریب بهینگی نمونه‌ها بعد از انجام بازپخت کاهش می‌یابد.

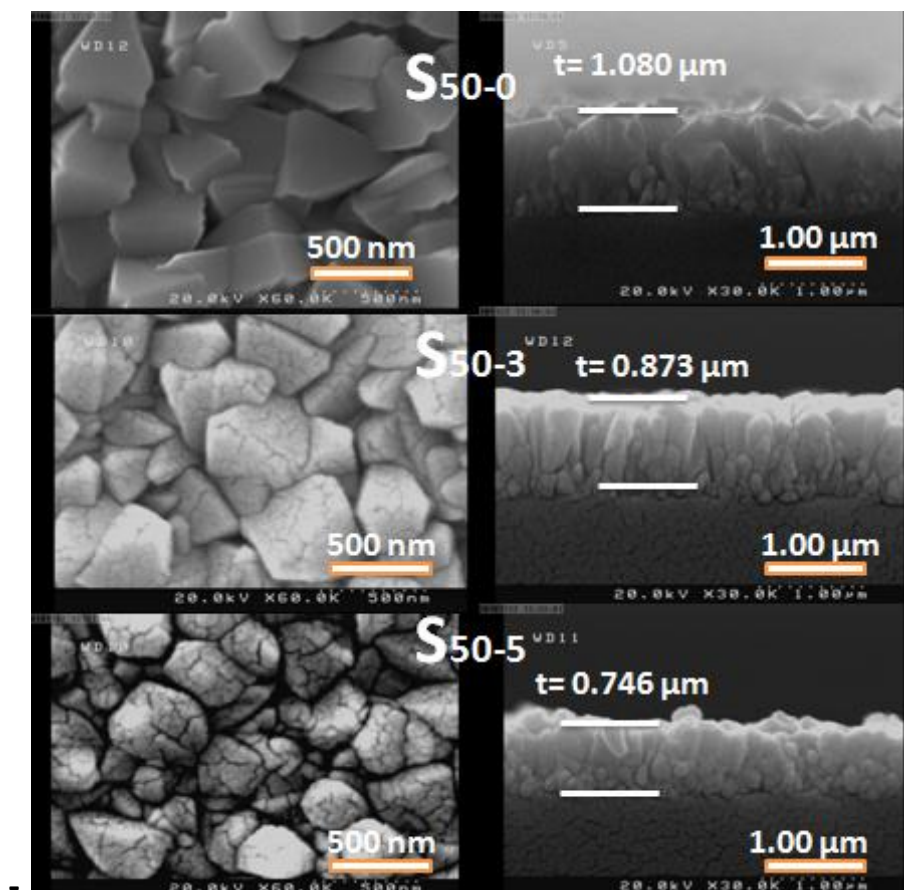
۴-۴ تاثیر آلایش فلوئور بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع باحجم

$$(V=50\text{ml})$$

ما در این بخش اثر آلایش فلوئور بر اکسید قلع را مورد بررسی قرار خواهیم داد. $6/39\text{gr}$ کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در 50ml اتانول حل شد تا کاملاً شفاف شود سپس فلوئور (NH_4F) با درصدهای وزنی به ترتیب ۳، ۵ و ۵Wt% را به آن اضافه کرده (به ترتیب متناظر با نمونه‌های S_{50-0} ، S_{50-3} و S_{50-5} که S_{50-0} همان نمونه V_2 ، با جهت‌گیری ترجیحی (۲۱۱) در بخش ۴-۲-۱ است) و بر روی زیرلایه شیشه‌ای لایه نشانی شد و در ادامه به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید قلع آلایش یافته با فلوئور پرداخته‌ایم. سایر پارامترهای لایه‌نشانی به ازای مقادیر بخش ۳-۴-۱ آمده است.

الف) مورفولوژی سطح

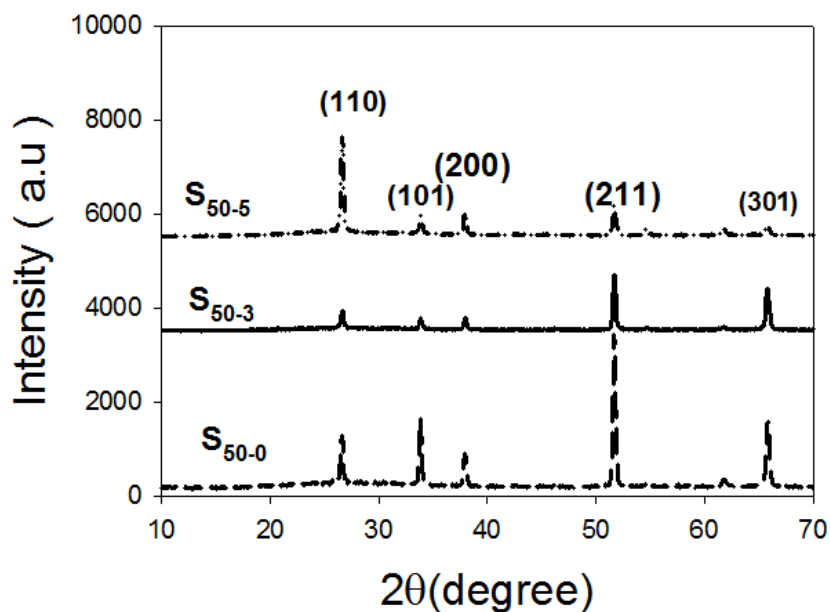
شکل ۴-۳۱، تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ها از بالا (سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (سمت راست) را در مقیاس‌های 500nm و $1\mu\text{m}$ نشان می‌دهد. چنانچه پیداست در هر سه نمونه دانه‌ها، به شکل چند وجهی بوده و با افزایش میزان آلایش ابعاد آنها رو به کاهش گذارده‌اند. این ابعاد در نمونه‌های S_{50-0} ، S_{50-3} و S_{50-5} به ترتیب در حدود ۴۶۶، ۲۷۳ و 260nm است. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلایش ضخامت لایه‌ها رو به کاهش گذارده و از $1/080\mu\text{m}$ در نمونه S_{50-0} به $0/873\mu\text{m}$ در نمونه S_{50-3} و $0/746\mu\text{m}$ در نمونه S_{50-5} رسیده است [۲۲].



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه‌های خالص و آلاینش یافته در حجم ۵۰ ml.

ب) ویژگی‌های ساختاری

شکل ۴-۳، الگوهای پراش پرتو X را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها به صورت بس بلوری و تک فاز با ساختار چهارگوشی هستند، داده‌های مشاهده شده با شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-۰۴-JCPDS (با پارامترهای شبکه‌ای: $a=b=4/7382$ و $c=3/1871 \text{ \AA}$) مطابقت داشته، چنانچه پیداست با افزایش میزان آلاینش جهت ترجیحی از (۲۱۱) نهایتاً به (۱۱۰) تغییر پیدا کرده است. این انتقال جهت ترجیحی با افزایش اثر آلاینش در نتایج محققان دیگر نیز مشاهده شده است [۳۵].



شکل ۴-۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های خالص و آلیش یافته در حجم ۵۰ ml.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه فاصله صفحات، ثابت‌های شبکه a و c ، اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) پرداخته‌ایم (جدول ۴-۱۷).

جدول ۴-۱۷: مقادیر فاصله صفحات و ثابت‌های شبکه، میانگین اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های

بلوری در نمونه‌های مورد بررسی.

نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA}^\circ)$	$d_{\text{std}} (\text{\AA}^\circ)$	$a (\text{\AA}^\circ)$	$c (\text{\AA}^\circ)$
S_{50-0} (211)	۲۸/۵۶	۱/۲۲	۱/۲۰	۱/۷۶۶۵	۱/۷۶۴۱	۴/۷۳۶۲	۳/۲۰۱۵
S_{50-3} (211)	۲۸/۴۷	۱/۲۳	۱/۲۴	۱/۷۶۶۷	۱/۷۶۴۱	۴/۷۲۸۲	۳/۲۱۵۲
S_{50-5} (110)	۲۸/۷۳	۱/۲۱	۲/۳۲	۳/۳۴۵۶	۳/۳۴۷۰	۴/۷۳۱۳	۳/۲۰۷۹

این نتایج گویای آن است که فاصله صفحات بلوری و ثابت‌های شبکه مشاهده شده با مقادیر استانداردشان مطابقت داشته و نمونه‌های S₅₀₋₀ و S₅₀₋₅ با توجه به جهت‌گیری‌های ترجیحی بلوری مربوطه از بیشترین ابعاد بلورکی برخوردارند همچنین با افزایش میزان آلایش اندازه بلورک در جهت ترجیحی (۲۱۱) کاهش پیدا کرده و چگالی دررفتگی و تنش‌های بلوری نیز بیشتر شده است.

ج) خواص الکتریکی

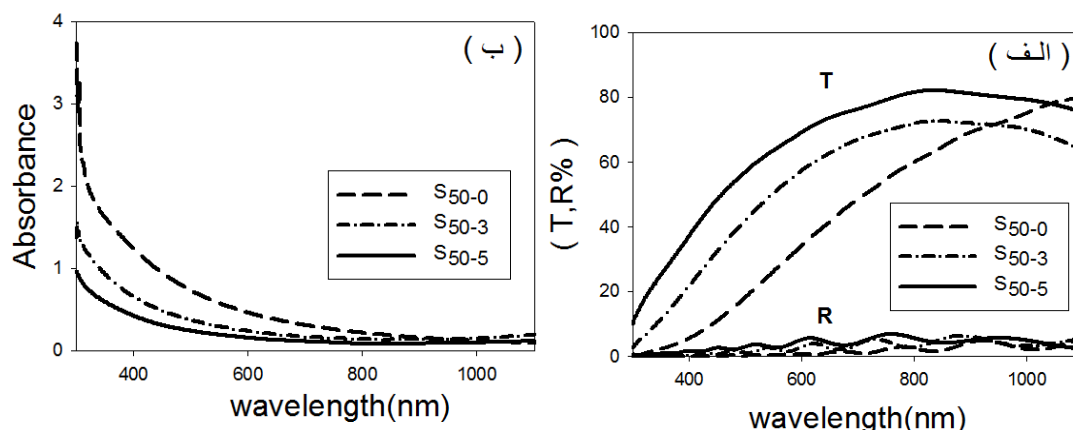
جدول ۴-۱۸، مقادیر اندازه‌گیری شده وابسته به خواص الکتریکی نمونه‌ها در آزمایش اثر هال شامل: مقاومت سطحی، تراکم الکترونی و تحرک پذیری الکترونی نمونه‌ها را که در پیکربندی ون در پائو اندازه‌گیری شده‌اند، نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش میزان آلایش مقاومت سطحی به مقدار قابل ملاحظه‌ای از ۳۴/۲ در نمونه S₅₀₋₀ به ۵/۹۴ در نمونه S₅₀₋₃ و ۶/۵۰ Ω/□ در نمونه S₅₀₋₅ کاهش یافته که غالباً متأثر از تغییرات تراکم الکترونی در لایه‌هاست. بدین ترتیب می‌توان دریافت که با افزایش میزان آلایش، چگالی حامل‌ها افزایش و مقاومت سطحی کاهش یافته که منشاء آن افزایش الکترون‌های آزاد است، به علت برابری تقریبی شعاع یونی اکسیژن و فلئور، یون‌های فلئور جای یون اکسیژن در شبکه SnO₂ قرار می‌گیرند و به این ترتیب افزایش الکترون آزاد را داریم [۳۷].

جدول ۴-۱۸: نتایج وابسته به خواص الکتریکی لایه‌های نازک.

نمونه	R _{sh} (Ω/□)	n (×10 ¹⁹ cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ(×10 ⁻³ Ω.cm)
S ₅₀₋₀ (211)	۳۴/۲	۱۸	۹/۴۷	۳/۶۶
S ₅₀₋₃ (211)	۵/۹۴	۷۱/۹	۱۷/۱	۰/۵۰۶
S ₅₀₋₅ (110)	۶/۵۰	۷۲/۱۳	۱۷/۹	۰/۴۸۱

د) ویژگی های اپتیکی

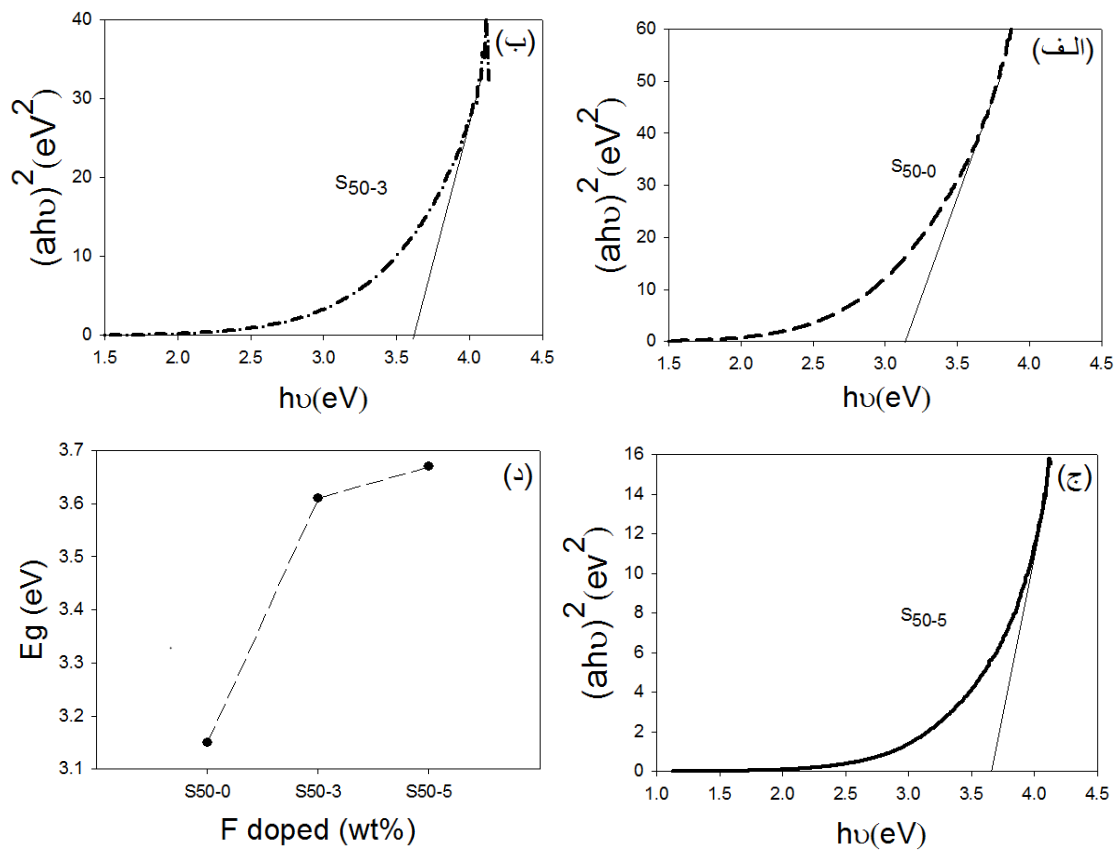
شکل ۴-۳۳، طیف های عبور، بازتاب و جذب لایه های مورد بررسی را نشان می دهد.



شکل ۴-۳۳: طیف های (الف) عبور، (ب) بازتاب و (ج) جذب اپتیکی در نمونه ها سنتز شده.

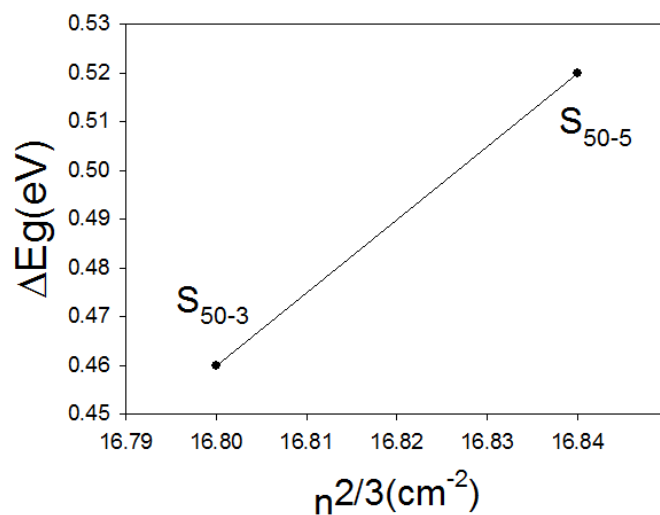
با توجه به این نتایج ملاحظه می شود که به طور میانگین نمونه S50-5 از بیشترین عبور و بازتاب در ناحیه مرئی (کمترین میزان جذب) و نمونه S50-0 از کمترین عبور و بازتاب (بیشترین میزان جذب در ناحیه مرئی) برخوردار است. این روند تغییرات در طیف ها، به خوبی با روند افزایشی ضخامت، سازگار است.

با معلوم بودن طیف جذب، می توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه ها را براساس رابطه تاک (معادله ۲-۹) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون یابی داده ها در انرژی های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد (شکل ۴-۳۴). گاف نواری محاسبه شده به این روش در نمونه های سنتز شده در شکل ۴-۳۴ نشان داده شده است. تغییرات افزایشی گاف نواری در این نمونه ها می تواند با توجه به نتایج بخش "خواص الکتریکی"، ناشی از افزایش چگالی حامل های الکترونی باشد که در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده است (همچنین با توجه به بخش "خواص اپتیکی" لبه جذب به سمت طول موج های کوتاه تر می رود) که طبق اثر برشتین -موس معادله (۲-۱۰) منجر به افزایش گاف



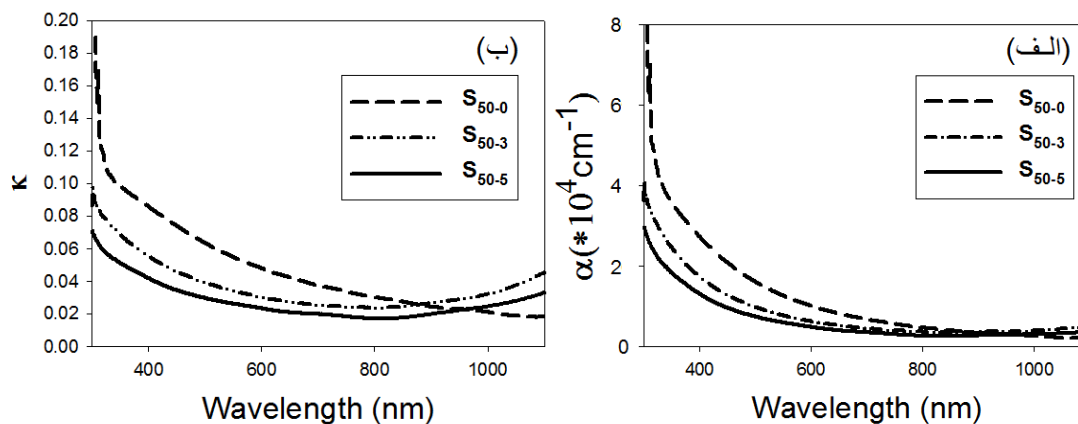
شکل ۴-۳۴: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$. گاف نواری نمونه‌ها ی خالص و آلیش یافته در حجم محلول ۵۰ ml

نواری می‌شوند که در گزارشات سایر محققین نیز مشاهده می‌شود [۳۵، ۱۹].



شکل ۴-۳۵: تغییرات گاف نواری بر حسب تراکم چگالی حامل ها

شکل ۴-۳۶، رابطه بین ضریب جذب و ضریب خاموشی در طول موج‌های مختلف برای نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد که رفتاری یکسان دارند.



شکل ۴-۳۶ نمودار (الف) ضریب جذب و (ب) ضریب خاموشی نمونه‌های خالص و آرایش یافته اکسید قلع با حجم محلول ۵۰ ml در محدوده طول موجی (۳۰۰-۱۱۰۰ nm).

با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که این کمیت‌ها در طول موج‌های کوتاه افزایش و در طول موج‌های بلند کاهش یافته است همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آرایش ضریب جذب و ضریب خاموشی در ناحیه طول موج‌های کوتاه ($\lambda < 400 \text{ nm}$) کاهش یافته، که می‌تواند به علت کاهش ضخامت یا کاهش در بلورینگی باشد [۳۱].

ضریب بهینگی

جدول ۴-۱۹، مقادیر ضریب بهینگی در طول موج ۵۵۰ nm را طبق رابطه (۲-۸) نشان می‌دهد. با افزایش حجم محلول در بررسی‌های ما ضریب بهینگی با افزایش اثر آرایش افزایش می‌یابد. نمونه S50-5 در جدول زیر دارای بالاترین ضریب بهینگی به علت بالاترین میزان عبور در طول موج ۵۵۰ nm می‌باشد.

در مقاله بنهوا و همکاران [۳۷] بیشترین مقدار ضریب بهینگی در طول موج ۵۰۰ nm، برای نمونه‌های اکسید قلع آرایش یافته که در ضخامت های متفاوت رشد داده شدند، $1/0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ است.

جدول ۴-۱۹: ضریب بهینگی تصویر نمونه‌های خالص و آرایش یافته تهیه شده در حجم ۵۰ ml

نمونه	$\phi(10^{-3} \Omega^{-1})$
$S_{50-0} (211)$	6×10^{-5}
$S_{50-3} (211)$	۰/۱
$S_{50-5} (110)$	۱/۷

نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک اکسید قلع با فلئور آرایش شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش اسپری پالیرولیز به میزان آرایش متفاوت فلئور لایه‌نشانی شدند. تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات میزان آرایش را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد لایه‌های رشد یافته با ساختار چهارگوشی دارای جهتگیری ترجیحی (۲۱۱) و (۱۱۰) هستند. تحلیل داده‌های اثر هال نشان داد با افزایش میزان آرایش حامل‌های الکترونی لایه‌ها افزوده شده است. تحلیل طیف های اپتیکی لایه‌ها نشان داد گاف نواری آنها بسته به افزایش حامل‌های آزاد الکترونی و اثر برشتین موس، در محدوده ۳/۱۵ تا ۳/۶ eV تغییر یافته اند همچنین ضریب بهینگی با افزایش اثر آرایش بیشتر شده است.

پیشنهادهات

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه، می توان جهت تکمیل کار در ادامه به موارد زیر اشاره کرد:

۱- بررسی حلال های متفاوت در حجم محلول، بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع.

۲- مطالعه اثر ناخالصی هایی چون In, Ce, Cl, Sb, Ga, Cu, Mn, Ni, Mg, Fe, Pb و S بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع

۳- مطالعه آهنگ اسپری، دمای اسپری، حرکت روبشی نازل، حرکت صفحه چرخان با کمینه مقدار سرعت بر حسب دور بر دقیقه، فاصله نازل تا سطح زیرلایه، استفاده از زیرلایه های متفاوت به عنوان بستر لایه نشانی آب گریز، آب دوست، کوارتز، سیلیکونی و غیره که هر کدام از موارد بالا می توانند بعنوان یک پارامتر لایه نشانی مورد استفاده قرار بگیرد.

۴- بررسی اثر بازپخت بر لایه های اکسید قلع خالص و آلایش یافته در محیط های گوناگونی چون، گاز نیتروژن، آرگون و خلا، همچنین تاثیر زمان و دمای بازپخت می تواند مورد تحقیق و مطالعه قرار بگیرد.

۵- بررسی غلظت محلول اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته.

۶- استفاده از پیش ماده های مختلف برای تهیه لایه نازک اکسید قلع و بررسی تاثیر آنها بر خواص ساختاری و مورفولوژی سطح .

منابع

- [۱] دکتر کاووس میرعباسزاده- مهندس پیمان ناییبی (۱۳۸۶) "تکنولوژی ساخت لایه نازک و کاربردهای آن " چاپ دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران).
- [۲] دکتر روحا کسری کرمانشاهی- بهارک حسین خانی (۱۳۹۰) "نانو بیوتکنولوژی (با دیدگاه میکروبیولوژی) " چاپ دوم، چاپخانه دانشگاه اصفهان.
- [3] Mahdaoui, T., Bouaouadja, N., Hamidouche, M., Simons, J., & Petit, F. (2007). "Study of SnO₂ Thin Film Deposited on Soda-lime Glass Using the Spray Pyrolysis Coating Method".
- [4] Patil, G. E., Kajale, D. D., Gaikwad, V. B., & Jain, G. H. (2012). "Spray pyrolysis deposition of nanostructured tin oxide thin films". ISRN Nanotechnology, 2012.
- [5] Gupta, S., Yadav, B. C., Dwivedi, P. K., & Das, B. (2013). "Microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. Materials Research Bulletin", **48(9)**, 3315-3322.
- [6] Bagheri-Mohagheghi, M. M., Shahtahmasebi, N., Alinejad, M. R., Youssefi, A., & Shokooh-Saremi, M. (2009). "Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: thermoelectric and p-type conductivity properties. Solid State Sciences", **11(1)**, 233-239.
- [7] Afify, H. H., Nasser, S. A., & Demian, S. E. (1991). "Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis". Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **2(3)**, 152-156.
- [8] Boshta, M., Mahmoud, F. A., & Sayed, M. H. (2010). "Characterization of sprayed SnO₂: Pd thin films for gas sensing applications". Journal of Ovonic Research, **6(2)**, 93-98.
- [9] Rouchdi, M., Salmani, E., Nassiri, C., Hassanain, N., & Mzerd, A. (2017). "Synthesis and magnetic properties of Mg doped SnO₂ thin films: experimental and Ab-initio study". Optical and Quantum Electronics, **49(4)**, 150.
- [10] Fang, F., Zhang, Y., Wu, X., Shao, Q., & Xie, Z. (2015). "Electrical and optical properties of nitrogen doped SnO₂ thin films deposited on flexible substrates by magnetron sputtering". Materials Research Bulletin, **68**, 240-244.

- [11] Lee, C. J., Lee, J. H., Kim, J. J., Lee, J. Y., & Lee, H. Y. (2010). "SnO₂: CuSb₂O₆ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Integrated Ferroelectrics*", **115(1)**, 34-40.
- [12] Francioso, L., Forleo, A., Capone, S., Epifani, M., Taurino, A. M., & Siciliano, P. (2006). "Nanostructured In₂O₃-SnO₂ sol-gel thin film as material for NO₂ detection". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **114(2)**, 646-655.
- [13] de Graaf, A., van Deelen, J., Poodt, P., van Mol, T., Spee, K., Grob, F., & Kuypers, A. (2010). "Development of atmospheric pressure CVD processes for highquality transparent conductive oxides". *Energy Procedia*, **2(1)**, 41-48.
- [14] Tatar, D., Turgut, G., & Duzgun, B. (2013). "Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation and some physical properties of SnO₂: F thin films deposited by spray pyrolysis technique". *Rom. Journ. Phys*, **58(1-2)**, 143-158.
- [15] Maheswari, S., & Karunakaran, M. (2016). "Effect of substrate temperature on the structural properties of SnO₂ thin films".
- [16] Paloly, A. R., Satheesh, M., Martínez-Tomás, M. C., Muñoz-Sanjosé, V., Achary, S. R., & Bushiri, M. J. (2015). "Growth of tin oxide thin films composed of nanoparticles on hydrophilic and hydrophobic glass substrates by spray pyrolysis technique". *Applied Surface Science*, **357**, 915-921.
- [17] Manificier, J. C., Fillard, J. P., & Bind, J. M. (1981). "Deposition of In₂O₃- SnO₂ layers on glass substrates using a spraying method". *Thin solid films*, **77(1-3)**, 67-80.
- [18] <https://www.azonano.com>
- [19] Muruganantham, G., Ravichandran, K., Saravanakumar, K., Ravichandran, A. T., & Sakthivel, B (2011). "Effect of solvent volume on the physical properties of undoped and fluorine doped tin oxide films deposited using a low-cost spray technique". *Superlattices and Microstructures*, **50(6)**, 722-733.
- [20] Lin, C. C., Chiang, M. C., & Chen, Y. W. (2009). "Temperature dependence of fluorine-doped tin oxide films produced by ultrasonic spray pyrolysis". *Thin Solid Films*, **518(4)**, 1241-1244.
- [21] Bilgin, V., Akyuz, I., Ketenci, E., Kose, S., & Atay, F. (2010). "Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films". *Applied Surface Science*, **256(22)**, 6586-6591.

- [22] Roman, L. S., Valaski, R., Canestraro, C. D., Magalhaes, E. C. S., Persson, C., Ahuja, R., & Da Silva, A. F. (2006). "Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂". *Applied Surface Science*, **252(15)**, 5361-5364.
- [23] Martinez, A. I., & Acosta, D. R. (2005). "Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO–SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis". *Thin solid films*, **483(1-2)**, 107-113.
- [24] Pacheco, A. P., Acosta, D. R., & Magaña, C. (2017). "Effect of the amount of the starting solution on physical properties of SnO₂: F thin films". *Surfaces and Interfaces*, **6**, 85-90.
- [25] Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Patil, P. S., & Bhosale, C. H. (2007). "Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass substrates of different thickness". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68(10)**, 1981-1988.
- [26] Zhi, X., Zhao, G., Zhu, T., & Li, Y. (2008). "The morphological, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray pyrolysis. Surface and Interface Analysis": An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, **40(2)**, 67-70.
- [27] Elangovan, E., Singh, M. P., & Ramamurthi, K. (2004). "Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂: F thin films as a function of film thickness". *Materials Science and Engineering: B*, **113(2)**, 143-148.
- [28] Elangovan, E., & Ramamurthi, K. (2003). "Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells". *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5(1)**, 45-54.
- [29] Camacho, J. M., & Oliva, A. I. (2005). "Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures". *Microelectronics Journal*, **36(3-6)**, 555-558.
- [30] Zhang, W., Brongersma, S. H., Clarysse, T., Terzieva, V., Rosseel, E., Vandervorst, W., & Maex, K. (2004). Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **22(4)**, 1830-1833.
- [31] Ikhmayies, S. J. (2016). "The influence of annealing on the optical properties of spray-deposited SnO₂: F thin films". *International Journal of Hydrogen Energy*, **41(29)**, 12626-12633.

[32] Sahay, P. P., Nath, R. K., & Tewari, S. (2007). "Optical properties of thermally evaporated CdS thin films". *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, **42(3)**, 275-280.

[33] Kasar, R. R., Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Vyas, J. C., & Sharma, R. (2008). "Studies and correlation among the structural, optical and electrical parameters of spray-deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures". *Physica B: Condensed Matter*, **403(19-20)**, 3724-3729.

[۳۴] عنایتی تلوباغی، هدا، ۱۳۹۲، پایان نامه ارشد، رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای

سولفید مس (Cu_xS)

[35] Memarian, N., Rozati, S. M., Elamurugu, E., & Fortunato, E. (2010). "Characterization of SnO₂: F thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique". *physica status solidi c*, **7(9)**, 2277-2281.

[۳۶] جلال، مریم، ۱۳۹۷، پایان نامه ارشد، رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های اکسید مولیبدن (MoO₃) ،

دانشگاه صنعتی شاهرود.

[37] Benhaoua, B., Abbas, S., Rahal, A., Benhaoua, A., & Aida, M. S. (2015). "Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications". *Superlattices and Microstructures*, **83**, 78-88.

[38] Xu, J., Li, Y., Huang, H., Zhu, Y., Wang, Z., Xie, Z & Shen, G. (2011). "Synthesis, characterizations and improved gas-sensing performance of SnO₂ nanospike arrays". *Journal of Materials Chemistry*, **21(47)**, 19086-19092.

[39] Muruganantham, G., Ravichandran, K., Saravanakumar, K., Swaminathan, K., Begum, N. J., & Sakthivel, B. (2012). "Effect of solvent volume on the physical properties of sprayed fluorine-doped zinc oxide thin films". *Crystal Research and Technology*, **47(4)**, 429-436.

[40] Mwathe, P. M., Musembi, R., Munji, M., Odari, B., Munguti, L., Ntilakigwa, A. A., & Muthoka, B. (2014). Surface passivation effect on CO₂ sensitivity of spray pyrolysis deposited Pd-F: SnO₂ thin film gas sensor.

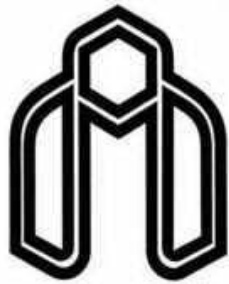
Abstract

In this experimental research we have synthesized and studied the physical properties of pure and F-doped tin oxide (SnO_2) with spray pyrolysis method on glass substrate and then the effect of annealing was investigated. For characterization of synthesized samples we have used various equipment including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and Hall effect measurements.

In the first step, pure tin oxide layers were deposited using tin chloride dehydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in ethanol (Merck) solution in different volumes (20, 50 and 80 ml) (Section 4-2). In the next step, considering the crystallinity and the different preferred orientation in samples prepared with precursor volumes of 20 and 50 ml we investigated the effect of fluorine (F) doping with different weight percentages of 3, 5 and 10. Finally, the effect of annealing on physical properties of pure and fluorine doped samples was studied (sections 4-3 and 4-4).

The characterization of the samples showed that all layers are in grain forms with different sizes, and from structural point of view all samples are polycrystalline in tetragonal structure. The doping process showed that while the grain sizes are reduced and the electrical resistivity of the layers are decreased, their optical band gaps are increased as a result of Brestein-Moss effect. We found sample with the highest doping concentration had the highest figure of merit ($1.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$) among other samples. Annealing process (450 °C in air atmosphere for 1h) in pure and doped samples showed that the grain sizes had an incremental trend, and although in pure samples the band gaps had very little variations, but in doped ones, compared with the as-grown layers, it is reduced.

Keywords: Tin oxide (SnO_2), Spray pyrolysis, Thin film, Nanostructure, Morphology, Structural properties, Optical properties, Electrical properties.



Technology Shahrood University of
Faculty of Physics and Nuclear Engineering
MSc Thesis in Nano Physics

Synthesis and characterization of pure and doped SnO₂
Nanostructure thin films

By:

Zahra Mahmoudi Amirabad

Supervisor:

Dr.Hosein Eshghi

January 2019