





دانشکده : فیزیک

گروه : حالت جامد

رشد و مطالعه خواص SnO_2 آلایش یافته با عناصر واسطه

زهره هداوند

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

استاد مشاور :

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن 1390

تقدیم به :

پدر و مادرم به خاطر زحمات بی دریغشان

و تقدیم به همسر مهربانم که در تمام طول تحصیل یاریم نمود.

تشکر و قدردانی:

شکر خداوند متعال را به جای آورده که توفیق نصیب من کرد تا این پایان نامه را به پایان برسانم. وظیفه خود می دانم که از زحمات بی دریغ اساتید راهنمای خود، جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد، صمیمانه تشکر و قدردانی کنم که قطعاً بدون راهنمایی هایشان، این مجموعه به انجام نمی رسید. از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت مشاوره این رساله را تقبل کردند و به نحو احسن اینجانب را مورد راهنمایی قرار دادند، کمال تشکر را دارم. از جناب آقای دکتر حسین عشقی و جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که داوری این پایان نامه را تقبل فرمودند صمیمانه سپاس گزارم.

در پایان، تشکر می کنم از خانواده عزیزم به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان، که همواره بهترین پشتیبان من بودند.

زهره اداوند

بهمن 90

تعهد نامه

اینجانب **زهرا هداوند** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک - حالت جامد دانشکده فیزیک

دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مطالعه خواص SnO_2 آلایش یافته با عناصر واسطه تحت

راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد 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 پایان نامه لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلایش یافته با درصدهای مختلف کبالت و آهن بر روی زیرلایه های شیشه و سیلیکون به روش سل-ژل سنتز شدند و تاثیر آلایش آهن و کبالت، دمای بازپخت، ضخامت لایه و نوع زیرلایه روی خواص ساختاری، اپتیکی، مغناطیسی و الکتریکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخصه یابی نمونه ها از اندازه گیری طیف پراش اشعه ایکس، طیف عبور در محدوده 300-1100 نانومتر و ثبت تصاویر FESEM و اندازه گیری مغناطومتري گراديان نیروی متناوب استفاده شد.

در ابتدا لایه های اکسید قلع با ده درصد آلایش کبالت سنتز و نمونه ها در سه دمای 300، 400 و 500 درجه بازپخت شدند. آنالیز طیف های XRD نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت جهت گیری بلورکها تغییر و دمای باز پخت مناسب 400 درجه سانتی گراد است.

نمونه های اکسید قلع آلاییده شده با درصدهای مختلف کبالت، سنتز شدند. ساختار مکعبی با راستای ترجیحی(111) هستند. با افزایش آلایش طیف تراگسیل کاهش و گاف نواری افزایش یافت و تصاویر FESEM حاکی از کوچک شدن دانه ها با افزایش کبالت بود.

افزایش تعداد دفعات لایه نشانی باعث تغییر ساختار از مکعبی به ساختار چهارگوشی روتایل، کاهش طیف تراگسیل و گاف نواری و باعث افزایش اندازه دانه ها شد.

بازپخت نمونه ها با زیر لایه سیلیکونی با راستای (111) در دماهای 400 و 550 درجه سانتی گراد انجام که با توجه به نتایج طرح پراش، دمای بازپخت 550 درجه سانتی گراد مناسبتر می باشد.

آنالیز طیف XRD لایه ها با درصدهای 0، 10، 30 کبالت بر روی زیر لایه سیلیکونی نشان داد که این لایه ها دارای ساختار چهارگوشی روتایل اکسید قلع ولی در آلایش 20٪ تشکیل ساختار مکعبی اکسید قلع مشاهده شد. اندازه دانه ها با افزایش آلایش کبالت، کاهش یافت.

لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده شده با آهن بر روی زیر لایه شیشه ای با درصدهای 20 و 30 دارای ساختار مکعبی اکسید قلع بودند ولی در آلایش 10 درصد ساختار چهارگوشی روتایل مشاهده شد. با افزایش آلایش، طیف تراگسیل و گاف نواری کاهش یافت.

اندازه گیری های مغناطیسی در نمونه های اکسید قلع آلاییده شده با درصد های 10 و 20 کبالت در دمای اتاق انجام ولی خواص فرومغناطیسی مشاهده نشد.

کلید واژه ها: لایه نازک، اکسید قلع، آلایش کبالت و آهن، سل-ژل، خواص ساختاری و اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی.

مقاله های استخراج شده از این پایان نامه

1. زهرا هداوند، محمد ابراهیم قاضی، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، (1390) « بررسی اثر دمای بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک $SnO_2:Co$ تهیه شده به روش سل-ژل » نوزدهمین همایش بلور و کانی شناسی ایران – دانشگاه گلستان.

2. زهرا هداوند، محمد ابراهیم قاضی، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، (1390) « تاثیر آلاینش کبالت بر روی خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک اکسید قلع تهیه شده به روش سل - ژل» اولین کنفرانس ملی نوآوری ها در پردازش لایه های نازک و مشخصه های آنها – مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی - کرمان.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست شکل ها	س
فهرست جدول ها	ع
فصل اول : خواص اپتیکی، مغناطیسی و الکتریکی اکسید قلع خالص و آلاینده	
1-1- اکسید های رسانای شفاف	2
2-1- کاربردهای اکسید قلع	2
3-1- روشهای تهیه اکسید قلع	3
4-1- خواص فیزیکی اکسید قلع	3
1-4-1- خواص ساختاری اکسید قلع	3
2-4-1- خواص اپتیکی اکسید قلع	5
3-4-1- خواص مغناطیسی اکسید قلع	6
4-4-1- خواص الکتریکی اکسید قلع	7
5-4-1- مورفولوژی سطح اکسید قلع	7
5-1- خواص اپتیکی اکسید قلع آلاینده	9
6-1- خواص مغناطیسی اکسید قلع آلاینده	15
7-1- خواص الکتریکی اکسید قلع آلاینده	21
8-1- مورفولوژی سطح اکسید قلع آلاینده	23
فصل دوم : روشهای لایه نشانی و آنالیز	
1-2- روشهای لایه نشانی	28
1-1-2- روشهای انباشت بخار فیزیکی	28

29.....	2-1-2- انباشت بخار شیمیایی
29.....	3-1-2- روش سل-ژل
30.....	1-3-1-2- مراحل فرآیند سل-ژل
32.....	2-3-1-2- انواع ژلها
33.....	3-3-1-2- انواع فرآیند سل-ژل
35.....	4-3-1-2- تکنیک های انباشت در روش سل-ژل
37.....	5-3-1-2- عوامل موثر بر کیفیت لایه
38.....	2-2- روشهای آنالیز
38.....	1-2-2- پراش پرتو ایکس
39.....	2-2-2- طیف تراگسیل
42.....	3-2-2- میکروسکوپ الکترونی روبشی
43.....	4-2-2- مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی
44.....	5-2-2- مغناطومتر گرادیان نیروی متناوب
45.....	6-2-2- اندازه گیری مقاومت ویژه

فصل سوم: سنتز و مشخصه یابی نمونه ها

48.....	1-3- مقدمه
48.....	2-3- آماده سازی زیرلایه
49.....	3-3- تهیه محلول
	4-3- بررسی اثر دمای بازپخت نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه های شیشه ای
51.....	
58.....	5-3- بررسی اثر آلایش کبالت
66.....	6-3- بررسی اثر ضخامت

7-3- بررسی اثر دمای بازپخت روی لایه های نازک اکسید قلع انباشت شده بر روی زیر

73.....لایه سیلیکون

8-3- بررسی اثر میزان آلاینش کبالت روی خواص لایه نازک اکسید قلع انباشت شده بر

76.....روی زیرلایه Si

9-3- بررسی اثر آلاینش آهن.....

89.....10-3- خواص مغناطیسی

91.....11-3- نتیجه گیری

96.....منابع

لیست شکل ها

شکل	صفحه
شکل (1-1) - الف) ساختار بلوری چهار گوش روتایل اکسید قلع ب) ساختار مکعبی.....	4
شکل (2-1) - طیف های XRD برای اکسید قلع خالص و آلایش یافته با منگنز با ساختار	
چهارگوشی روتایل.....	5
شکل (3-1) - طیف عبور اپتیکی برای فیلم اکسید قلع.....	5
شکل (4-1) - نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی.....	6
شکل (5-1) - منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای نمونه پودری اکسید قلع.....	7
شکل (6-1) - تصویر FESEM از یک لایه نازک اکسید قلع.....	8
شکل (7-1) - تصویر SEM از نانوذرات اکسید قلع.....	8
شکل (8-1) - تصویر SEM از لایه های اکسید قلع با زیر لایه کوارتز.....	9
شکل (9-1) - طیف های تراگیسیل برای لایه های $\text{SnO}_2:\text{Co}$ با درصدهای مختلف.....	9
شکل (10-1) - طیف جذبی SnO_2 آلایش یافته با الف) منگنز ب) کبالت.....	10
شکل (11-1) - طیف تراگیسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{Mn}$ بر روی زیرلایه sapphier.....	11
شکل (12-1) - طیف های تراگیسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{Fe}$ بر روی زیرلایه شیشه برای درصدهای	
آهن الف) 0٪ ب) 7/8٪ ج) 23/6٪ د) 39/6٪.....	11
شکل (13-1) - نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون.....	12
شکل (14-1) - طیف های تراگیسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{F}$ بر روی زیرلایه شیشه الف) بدون آلایش	
برای نسبت اتمی ب) 60:1 ج) 40:1 د) 35:1.....	13
شکل (15-1) - نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای انرژی های آلایش یافته	
با درصدهای مختلف فلوئور.....	13
شکل (16-1) - طیف های تراگیسیل برای $\text{SnO} : \text{Pd}$ بر روی زیرلایه شیشه برای تعداد لایه	

- 14نشانی الف) ۱،۳،۶ ب) ۸،۱۰،۱۲
- 15..... شکل (17-1) - طیف های جذب SnO_2 آرایش یافته با درصدهای متفاوت آهن
- شکل (18-1) - منحنی های مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای اکسید قلع آرایش یافته با مقدار های مختلف منگنز، نمودار درون شکل :منحنی گشتاور مغناطیسی بر حسب مقدار منگنز را نشان می دهد.....
- 16..... شکل (19-1) - منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ در دمای اتاق
- 16.....
- شکل (20-1) - منحنی های مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ که در دو دمای 550 و 600 درجه بازپخت شده اند.....
- 17.....
- شکل (21-1) - منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$
- 18.....
- شکل (22-1) - منحنی های مغناطش برای نمونه های $\text{Sn}_{0.93}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ و $\text{Sn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ در میدان اعمالی موازی ($\odot$) و عمود ($\bullet$) بر سطح فیلم.....
- 19.....
- شکل (23-1) - منحنی های پسماند برای لایه نازک $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ بر روی زیرلایه های Si(111) و Si آمورف، نمودار پایین ، رابطه ی بین گشتاور مغناطیسی و مقدار Co در دو زیرلایه.....
- 20.....
- شکل (24-1) - طیف های XRD لایه های نازک $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ که بر روی دو زیرلایه Si(111) و Si آمورف رشد داده شده اند.....
- 20.....
- شکل (25-1) - تغییرات مقاومت و چگالی حامل ها بر حسب نسبت اتمی Co/Sn.....
- 22.....
- شکل (26-1) - طیف های XRD برای اکسید قلع خالص و آرایش یافته با فلوئورالف بدون آرایش و با نسبت اتمی ب) 1:60 ، ج) 1:40 ، د) 1:35.....
- 23.....
- شکل (27-1) - تصویرهای SEM برای SnO_2 : Co با در صد های کبالت : الف) 5/2 %

- 24.....% 38/1 (ب) 16/6٪ (ج) 38/1.....
- 25..... شکل (1-28) - تصویر SEM برای $\text{SnO}_2 : \text{Co}$ با درصد مولی 2٪.....
- شکل (1-29) - تصاویر SEM برای $\text{SnO}_2 : \text{Fe}$ با درصد الف) بدون آلیش ب) (4٪)
- 25..... (ج) (7/8٪) د) (39/6٪).....
- شکل (1-30) - تصاویر SEM برای $\text{SnO}_2 : \text{Fe}$ با درصد الف) بدون آلیش ب) (1٪) ج) (4٪)
- 26..... د) (8٪).....
- 30..... شکل (1-2) - فناوری سل-ژل و محصولات آن.....
- 31..... شکل (2-2) - مراحل فرآیند سل-ژل.....
- شکل (2-3) - انواع مختلف ژل سیلیسی الف) هیدروژل ب) الکوژل ج) آئروژل د) گزروژل با
- 33..... دانسیته متوسط.....
- 36..... شکل (2-4) - مراحل لایه نشانی به روش غوطه وری.....
- 37..... شکل (2-5) - مراحل لایه نشانی به روش چرخشی.....
- 40..... شکل (2-6) - طرح شماتیک عبور یک موج الکترومغناطیسی از درون ماده.....
- 42..... شکل (2-7) - طرحی شماتیک از نحوه روبش سطح در میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
- 44..... شکل (2-8) - منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی.....
- 45..... شکل (2-9) - سیستم AGFM.....
- 46..... شکل (2-10) - طرح شماتیک دستگاه چهار پایانه.....
- 46..... شکل (2-11) - دستگاه چهار پایانه.....
- 49..... شکل (3-1) - دستگاه آلتراسونیک.....
- شکل (3-2) - طیف های XRD لایه های اکسید قلع آلائیده با 10٪ مولی کبالت و بازپخت
- 52..... شده در دماهای 300 ، 400 و 500 درجه.....
- شکل (3-3) - طیف های تراگسیل نمونه های مطالعه شده در دماهای بازپخت 300، 400.

53..... 500 درجه.

شکل(3-4)- نمودار های $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فرودی نمونه های مطالعه شده در

55..... دماهای بازپخت الف) 400 ب) 500 درجه سانتی گراد.

شکل(3-5)- نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های بازپخت شده

56..... در دماهای 400 و 500 درجه سانتی گراد.

شکل(3-6)- تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای نمونه های بازپخت شده در دماهای

57..... 400 و 500 درجه سانتی گراد الف) ϵ_1 ب) ϵ_2 .

شکل(3-7)- طیف XRD نمونه $\text{SnO}_2:\text{Co}$ با درصدهای کبالت متفاوت الف) بدون ناخالصی

59..... ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪.

شکل(3-8)- تصویرهای FESEM لایه های نازک اکسید قلع آلاینده شده با درصد های

61..... متفاوت Co الف) بدون ناخالصی ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪.

62..... شکل(3-9)- طیف تراکسیل نمونه ها در بازه طول موجی 300-1100 نانومتر.

شکل(3-10)- نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی. برای نمونه SnO_2

63..... آلاینده شده با درصدهای کبالت الف) بدون آلاینش ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪.

شکل(3-11)- تغییرات گاف نواری بر حسب مقدار درصد مولی کبالت برای نمونه های مطالعه

63..... شده.

شکل(3-12)- منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای اکسید قلع آلاینده

64..... شده ادرصدهای متفاوت کبالت.

شکل(3-13)- تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای لایه نازک اکسید قلع آلاینده شده

65..... با درصد های متفاوت کبالت الف) ϵ_1 ب) ϵ_2 .

شکل(3-14)- طیف های XRD نمونه های اکسید قلع با ده درصد کبالت و با تعداد دفعات

68..... لایه نشانی متفاوت الف) 7 ب) 15.

- شکل (3-15)- تصاویر FESEM برای لایه نازک اکسید قلع آلائیده شده با ده درصد مولی کبالت برای تعداد دفعات لایه نشانی الف (ب 7 ج 10 د 15)..... 69
- شکل (3-16)- طیف های تراگیسل اکسید قلع با ده درصد کبالت با تعداد دفعات لایه نشانی..... 70
- شکل (3-17)- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های با دفعات لایه نشانی متفاوت..... 71
- شکل (3-18)- تغییرات گاف نواری بر حسب تعداد دفعات لایه نشانی برای نمونه های مورد مطالعه..... 71
- شکل (3-19)- تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای لایه نازک اکسید قلع آلائیده شده با ده درصد مولی کبالت با تعداد لایه نشانی متفاوت الف (ب ϵ_1 ج ϵ_2)..... 72
- شکل (3-20)- منحنی های تغییرات ضریب شکست لایه های با تعداد دفعات لایه نشانی متفاوت..... 73
- شکل (3-21)- طیف های XRD برای لایه های نازک SnO_2 انباشت شده بر روی زیرلایه Si با دماهای بازپخت متفاوت..... 74
- شکل (3-22)- طیف های پراش اشعه X لایه های اکسید قلع آلایش شده با درصدهای متفاوت کبالت و روی زیرلایه Si الف (بدون آلایش ب 10٪ ج 20٪ د 30٪)..... 76
- شکل (3-23)- تصویرهای FESEM لایه های نازک اکسید قلع آلائیده شده با درصد های متفاوت Co با زیرلایه Si الف (بدون ناخالصی ب 10٪ ج 20٪ د 30٪)..... 78
- شکل (3-24)- طیف های بازتاب لایه های اکسید قلع آلائیده شده با درصدهای آلایش متفاوت کبالت..... 79
- شکل (3-25)- تغییرات مقاومت ویژه با درصدهای متفاوت کبالت..... 81
- شکل (3-26)- طیف های XRD لایه های اکسید قلع انباشت شده با درصدهای متفاوت آهن

الف) بدون آرایش ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪..... 83.

شکل (3-27) - تصویرهای FESEM لایه های نازک اکسید قلع آلاینده شده با درصد های

متفاوت Fe با زیرلایه شیشه الف) بدون ناخالصی ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪..... 84.

شکل (3-28) - طیف های تراکسیل لایه های SnO_2 آرایش یافته با درصد های متفاوت

آهن..... 85.

شکل (3-29) - نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های مورد

مطالعه..... 86.

شکل (3-30) - تغییرات گاف نواری لایه های نازک اکسید قلع آرایش یافته با آهن بر حسب

درصد مولی آهن..... 86.

شکل (3-31) - تغییرات ثوابت اپتیکی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید قلع آرایش

یافته با درصد های متفاوت آهن الف) ϵ_1 ب) ϵ_2 88.

شکل (3-32) - تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های اکسید قلع آلاینده

شده با درصد های متفاوت آهن..... 89.

شکل (3-33) - منحنی پسماند نمونه اکسید قلع آرایش یافته با 20٪ کبالت بر روی زیر لایه

Si (منحنی 2) منحنی 3 حاصل تصحیح سهم دیامغناطیسی زیر لایه (منحنی 1) می باشد. 91.

فهرست جدول ها

صفحه	جدول
4.....	جدول (1-1)- برخی ویژگی های اکسید قلع
21.....	جدول (2-1)- مقاومت الکتریکی لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده شده با کبالت
	جدول (3-1)- مقاومت ویژه بر حسب نسبت اتمی فلونئور به قلع در اکسید قلع بر اساس
23.....	مقاومت الکتریکی
41.....	جدول (1-2) - ضریب α با توجه به نوع گذار ماده
50.....	جدول (1-3)- مواد بکار گرفته شده در محلولها
	جدول (2-3)- مقادیر ثابت های شبکه و اندازه بلورک های لایه نازک اکسید قلع آلاییده شده با
60.....	درصدهای متفاوت کبالت
	جدول (3-3)- ثابت های شبکه و اندازه بلورک ها برای لایه اکسید قلع آلاییده شده با ده
68.....	درصد کبالت با تعداد دفعات لایه نشانی 7 و 15 بار
	جدول (4-3)- ثابت های شبکه و اندازه بلورک های لایه های اکسید قلع با دماهای بازیخت
75	400 و 550 درجه
	جدول (5-3)- ثابت های شبکه و اندازه بلورک لایه های انباشت شده روی زیرلایه Si مطالعه
77.....	شده
80.....	جدول (6-3)- تغییرات مقاومت سطحی و مقاومت ویژه با درصدهای متفاوت کبالت
	جدول (7-3)-مقادیر ثابت شبکه و اندازه بلورک های لایه نازک اکسید قلع آلاییده شده با
83.....	درصدهای متفاوت آهن

فصل اول

خواص اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی اکسید قلع

خالص و آلاینده

- اکسیدهای رسانای شفاف
- کاربردهای اکسید قلع
- روشهای تهیه اکسید قلع
- خواص فیزیکی اکسید قلع
- خواص اپتیکی، مغناطیسی و الکتریکی اکسید قلع
- خواص اپتیکی، مغناطیسی و الکتریکی اکسید قلع آلاینده

1-1) اکسیدهای رسانای شفاف¹

بیشترین تغییر و تحول با بروز نانو فناوری را لایه نازک داشته است. از اوایل سال 1960 به بعد مطالعه و پژوهش در زمینه فیزیک سطح منجر به پیشرفت های بسیار در زمینه نانوفناوری شده است [1]. آنچه اکسیدهای رسانای شفاف را مورد توجه قرار می دهد خصوصیات آنها در حوزه اپتیک و الکترونیک است. اکسیدهای رسانای شفاف از شفافیت اپتیکی دی الکتریک ها و رسانندگی الکتریکی فلزات برخوردار می باشند. ترکیبات اکسیدهای رسانای شفاف دارای رسانندگی (Scm^{-1}) 10^2 و شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه ی طول موج مرئی (90%- 75 %) و بازتاب زیاد در ناحیه طول موج فروسرخ (80-90 درصد) هستند [2]. لایه های نازک رساناهای شفاف کاربردهای بسیاری در اپتوالکترونیک و ساخت قطعات الکترونیکی و پیزوالکتریکی دارند. با توجه به هدف این پایان نامه، در ادامه به بررسی بیشتر اکسید قلع که یک اکسید رسانا است می پردازیم.

2-1) کاربردهای اکسید قلع

اکسید قلع بدلیل شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، رسانندگی شبه فلزی و ثابت شیمیایی بزرگ، دارای کاربردهای متنوع و فراوانی است [3]. از این ترکیب می توان برای ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی مانند نمایشگر های صفحه تخت، سلول های خورشیدی و قطعات پیزوالکتریکی استفاده نمود [4]. لایه های نازک و همچنین آلاییده اکسید قلع به سرعت توسعه یافته و به عنوان مثال برای ساخت حسگر های گازی مورد استفاده قرار گرفته اند [5-6]. همچنین از اکسید قلع در کاتالیزور ها استفاده می شود [7]. در سالهای اخیر، نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده² نیز بعلت استفاده از درجات آزادی اسپین و همچنین بار حاملها در صنعت اسپینترونیک مورد توجه قرار گرفته اند [8]. آلاینش برخی از اکسیدهای نیمرسانا با فلزات واسطه می تواند منجر به

¹ Transparent Conductive Oxides(TCOs)

² Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)

ایجاد خواص فرومغناطیسی در دمای اتاق شود [9].

3-1) روشهای تهیه اکسید قلع

در اغلب گزارشات نمونه های اکسید قلع آلائیده با فلزات واسطه $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ که $(\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe or Ni})$ به روش لیزر پالسی¹ تهیه شده اند که برای این نمونه ها یک ساختار تک بلوری گزارش شده است [10-16]. تنها تعداد کمی از نمونه های $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ به روشهای دیگری از قبیل روش تجزیه گرمایی افشانه ای² [17]، تبخیر حرارتی³ [18، 19] و سایر روش های شیمیایی [20-22] تهیه شده اند. در این پایان نامه از روش سل - ژل⁴ برای تهیه نمونه ها استفاده شده است.

4-1) خواص فیزیکی اکسید قلع

1-4-1) خواص ساختاری اکسید قلع (SnO_2)

اکسید قلع با فرمول SnO_2 یک نیمرسانای مستقیم با گاف نواری 3/6 الکترون ولت در دمای اتاق می باشد [23]. اکسید قلع اغلب دارای ساختار چهارگوش⁵ روتایل⁶ با گروه فضایی $\text{P4}_2/\text{mmn}$ است [23] ولی تحت شرایطی خاص ساختار مکعبی با گروه فضایی $\text{Fm}3\text{m}$ نیز دارد [24] که در شکل (1-1) نشان داده شده است. ساختار چهارگوش دارای زوایای محوری $(\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$ و فواصل محوری $(a = b \neq c)$ است. دیگر ویژگی های این ترکیب در جدول (1-1) آمده است.

¹ Pulsed laser deposition (PLD)

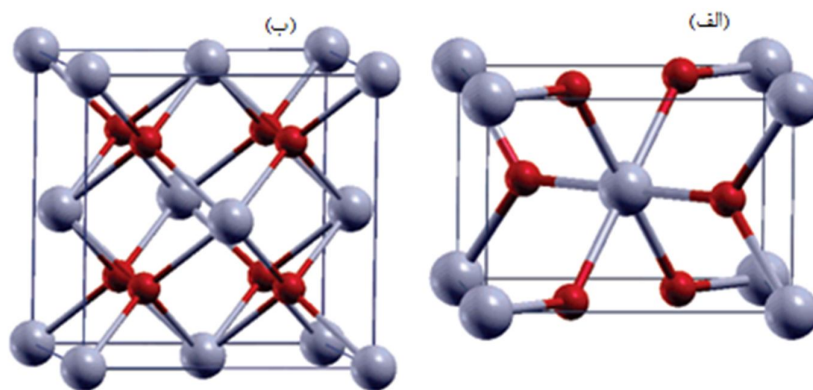
² Spray Pyrolysis

³ Thermal evaporation

⁴ Sol- gel

⁵ Tetragonal

⁶ Rutile



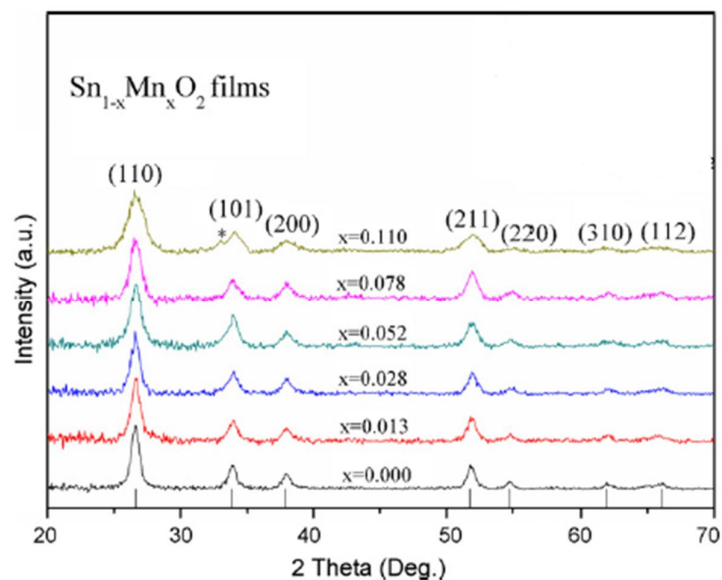
شکل (1-1) - الف) ساختار بلوری چهار گوش روتایل اکسید قلع ب) ساختار مکعبی [24]

جدول (1-1) - برخی ویژگی های اکسید قلع [۲۳، ۲۵].

ساختار	چهار گوش روتایل، مکعبی
چگالی (g cm^{-3})	۶/۹۹
ضریب انبساط گرمایی (10^{-6} K^{-1})	$\perp C : 4/0$ $\parallel C : ۳/۷$
ثابت های شبکه (nm)	$b=a=0/474$, $c =0/319$ $a =b = c= ۰/۴۹۲۵$
گروه فضایی: چهار گوش مکعبی	$P4_2/mnm$ $Fm3m$
نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	>1900

شکل (2-1) طیف های XRD فیلم های نازک اکسید قلع خالص و آلاینش یافته با درصدهای

مختلف منگنز که با روش سل - ژل رشد داده شده اند را نشان می دهد [26].

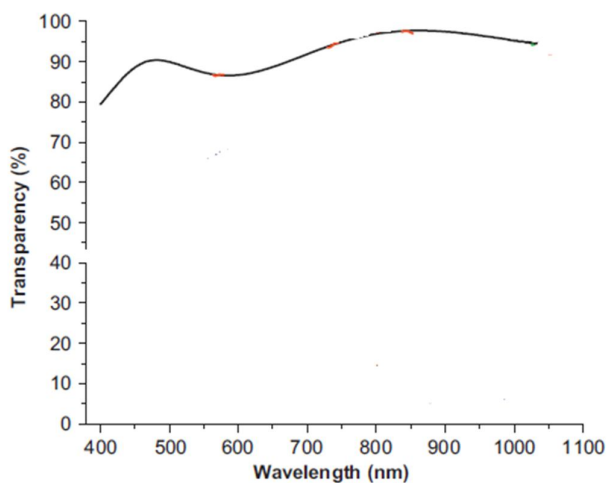


شکل (2-1)- طیف های XRD برای اکسید قلع خالص و آرایش یافته با منگنز با ساختار چهارگوشی روتایل [26].

2-4-1) خواص اپتیکی اکسید قلع

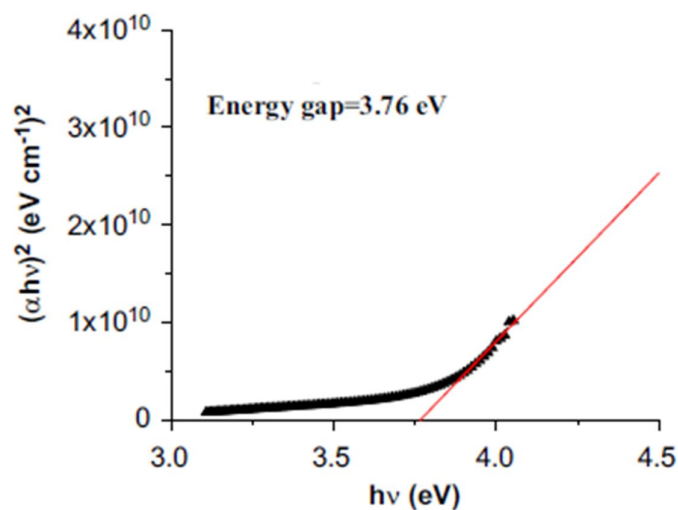
لایه های نازک اکسید قلع در ناحیه مرئی شفاف می باشند و همانطور که در شکل (3-1) مشاهده می شود میزان عبور در نمونه ای که بوسیله روش تجزیه گرمایی افشانه ای تهیه شده،

در ناحیه طول موج مرئی (420-800 نانومتر) بالای 85 درصد می باشد [27].



شکل (3-1)- طیف عبور اپتیکی برای فیلم اکسید قلع [27].

گاف نواری مستقیم بدست آمده برای این لایه حدود 3/76 الکترون ولت می باشد که از برونمایی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست آمده است و در شکل (4-1) نشان داده شده است [27].



شکل (4-1) - نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی [27].

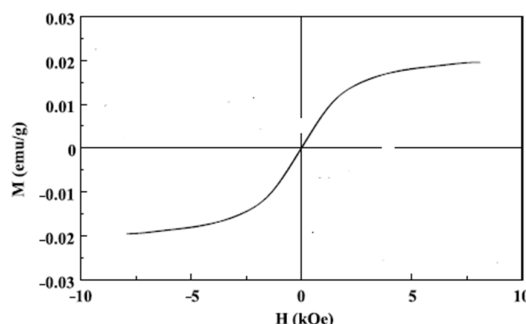
3-4-1 خواص مغناطیسی اکسید قلع

گزارشات منتشر شده نشان می دهند که خواص فرومغناطیسی یک لایه نازک می تواند به طور قابل ملاحظه ای به دمای زیرلایه، آهنگ روشنایی و ترکیب (نسبت اجزای سازنده) بستگی داشته باشد، اما نسبت به تغییرات فشار چندان حساس نباشد [1]. این مسئله برای نمونه های اکسید قلع خالص و آلائیده شده با عناصر واسطه به شرایط تهیه و ابعاد نمونه (نانوبلور، لایه نازک و ...) بستگی دارد.

نتایج نشان می دهد که لایه های نازک اکسید قلع خالص که به روش سل - ژل رشد داده شده اند در دمای اتاق فاقد خاصیت فرومغناطیسی می باشند [26]. البته برای نمونه پودری اکسید قلع که به روش واکنش حالت جامد¹ تهیه شده، خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق گزارش

¹ Solid-state reaction

شده است [29]. منحنی مغناطش این نمونه در شکل (5-1) نشان داده شده است.



شکل (5-1) - منحنی مغناطش برحسب میدان اعمالی برای نمونه پودری اکسید قلع [29].

خاصیت دیامغناطیسی نیز در لایه نازک اکسید قلع که با روش اسپری تهیه شده است در دمای اتاق گزارش شده است [30]. نانوذرات اکسید قلع که توسط زد.ام. تیان¹ و همکاران به روش شیمیایی تهیه شدند دیامغناطیس هستند [31].

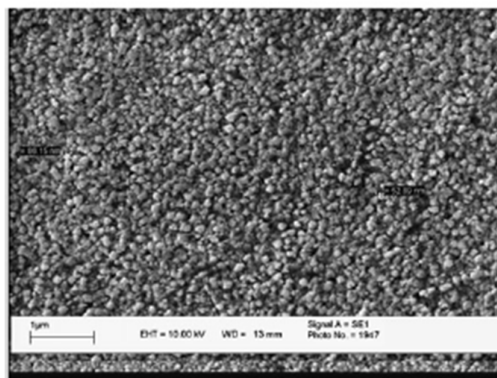
1-4-4) خواص الکتریکی

مقاومت الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع در خلا کمتر از هوا است و در هوای معمولی با افزایش دما افزایش پیدا می کند. در هوای معمولی مقاومت الکتریکی لایه در اثر افزایش دمای بیش از 310 درجه سانتی گراد به علت جذب اکسیژن و از بین رفتن تهی جاهای اکسیژن و کاهش تعداد ناکاملی ها افزایش می یابد [32].

1-4-5) مورفولوژی سطح

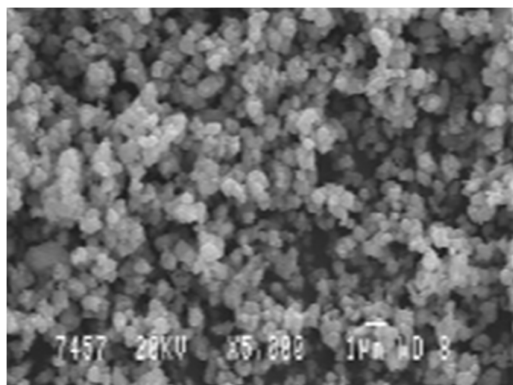
شکل (6-1) تصویر FESEM از لایه اکسید قلع که با روش تجزیه گرمایی افشانه ای در دمای زیر لایه 480 درجه توسط محقق و همکارانش آماده شده است را نشان می دهد. اندازه برای دانه های این نمونه گزارش شده در حدود 53-87 نانومتر است [27].

¹ Z.M. Tian



شکل (6-1)- تصویر FESEM از یک لایه نازک اکسید قلع [27].

شکل (7-1) تصویر نانوذرات اکسید قلع تهیه شده که به روش شیمیایی¹ توسط گروه ستیس لن² و همکارانش تهیه شده و در دمای 110 درجه به مدت 10 ساعت خشک سازی شدند را نشان دهد. این شکل تشکیل نانوذرات اکسید قلع را نشان می دهد [7].



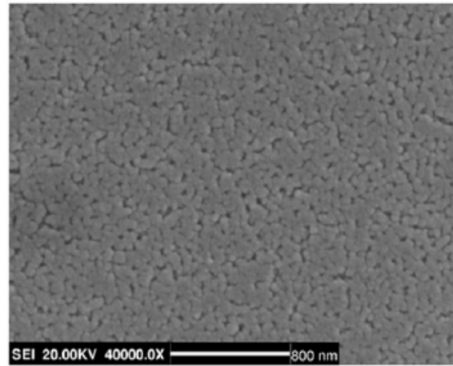
شکل (7-1) - تصویر SEM از نانوذرات اکسید قلع [7].

ساختار سطح لایه های نازک اکسید قلع که توسط گروه تی.ان.سویتاه³ و همکارانش به روش سل- ژل روی زیر لایه های کوارتز تهیه شده و سپس تحت دمای بازپخت 800 درجه تهیه شده است در شکل (8-1) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود شکل و نوع چینش ذرات برای نمونه تقریباً یکنواخت است [33].

¹ Simple chemical precipitation

² B.Sathyaseelan

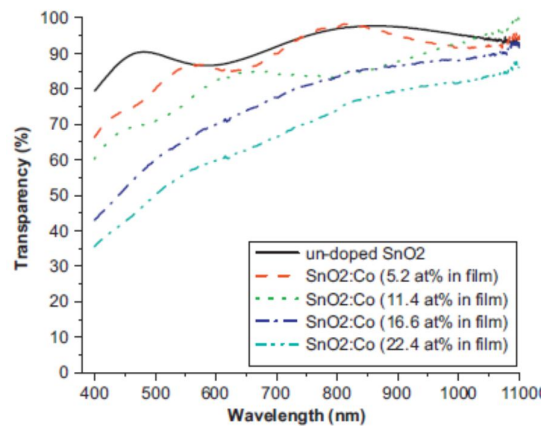
³ T.N.Soitah



شکل (8-1) - تصویر SEM از لایه های اکسید قلع با زیر لایه کوارتز [33].

5-1) خواص اپتیکی اکسید قلع آلایش یافته

شکل (9-1) طیف تراگسیل لایه نازک اکسید قلع آلاییده شده با کبالت که توسط گروه محقق و همکارانش به روش تجزیه گرمایی افشانه ای تهیه شده اند را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود با افزایش درصد کبالت میزان عبور کاهش یافته است. دلیل این امر به کاهش اندازه بلورک ها و بنابراین افزایش در پراکندگی از مرز دانه ها نسبت داده شده است [27].



شکل (9-1) - طیف های تراگسیل برای لایه های $\text{SnO}_2:\text{Co}$ با درصد های مختلف [27].

جذب اپتیکی نانوذرات اکسید قلع آلایش یافته با کبالت و منگنز که توسط ستیس لن و همکارانش با روش شیمیایی تهیه شده اند در شکل (10-1) رسم شده است. این شکل نشان می دهد که با افزایش درصد ناخالصی بیشینه جذب به سمت طول موج های کوتاهتر (انرژی بیشتر) جابجا

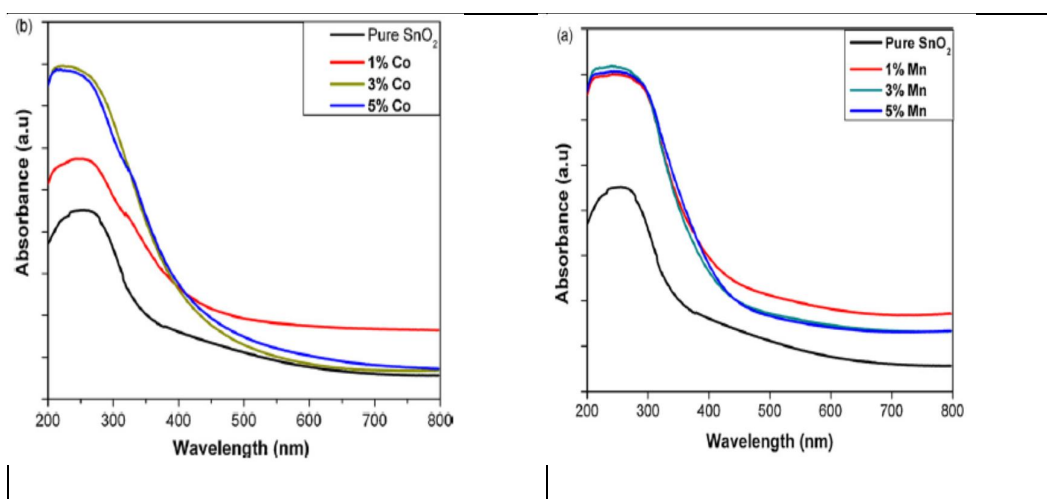
شده است [7]. بنابراین با افزایش ناخالصی مطابق رابطه موس - برشتاین¹ (1-1) گاف نواری افزایش می یابد.

$$E_g = E_{g0} + \frac{h}{4\pi m_{cv}} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1-1)$$

همانطور که از رابطه بالا مشخص است گاف نواری با تراکم الکترونها (n)، رابطه مستقیم دارد [34]. در این رابطه E_g و E_{g0} گاف نواری ماده در غیاب افزودن ناخالصی و گاف نواری بعد از اضافه کردن ناخالصی است و همچنین h ثابت پلانک است. m_{cv} طبق رابطه زیر داده می شود:

$$\frac{1}{m_{cv}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (2-1)$$

است که در آن m_v و m_c ، به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و نوار رسانش است [34].



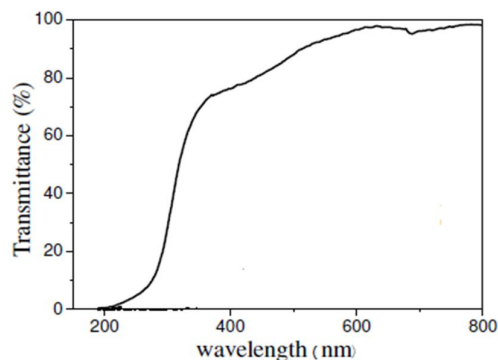
شکل (10-1) - طیف جذبی SnO_2 آلایش یافته با الف) منگنز ب) کبالت [7].

شکل (11-1) عبور اپتیکی اکسید قلع آلایش یافته با منگنز روی زیرلایه سفایر² که توسط یانکسو چن³ و همکارانش به روش لیزر پالسی تهیه شده است را نشان می دهد [35].

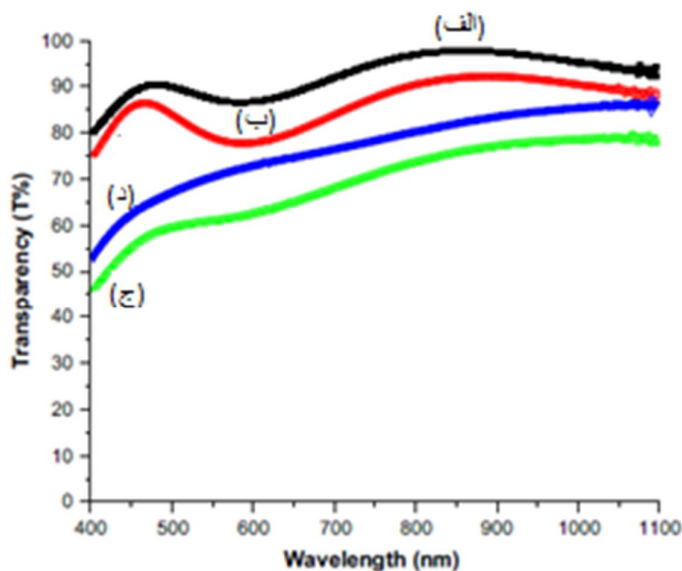
¹ Moss - Brustein

² Sapphier

³ Yanxue Chen



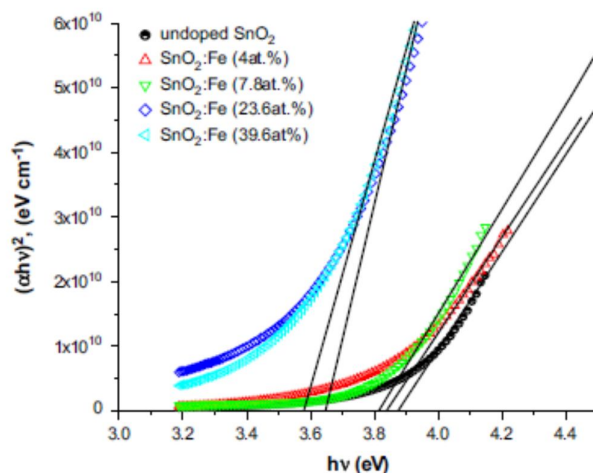
شکل (11-1) – طیف تراگسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{Mn}$ بر روی زیرلایه sapphier [35].
 آرایش اکسید قلع با آهن نیز می تواند روی خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید قلع نیز تاثیر داشته باشند. شکل (12-1) طیف تراگسیل لایه نازک اکسید قلع آلائیده شده با آهن که توسط محقق و همکارانش به روش تجزیه گرمایی افشانه ای تهیه شده اند را در بازه (400-1100 نانومتر) نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود میانگین عبور اپتیکی فیلم ها از 90٪ به 70٪ می رسد با افزایش درصد آرایش از 0٪ به 26/6٪ این مسئله نیز که به کاهش اندازه بلورک ها و در نتیجه افزایش پراکندگی نور از مرزخانه ها نسبت داده شده است [36].



شکل (12-1) - طیف های تراگسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{Fe}$ بر روی زیرلایه شیشه برای درصدهای آهن الف) 0٪ ب) 7/8٪ ج) 23/6٪ د) 39/6٪ [36].

همانطور که در شکل (13-1) مشاهده می شود با افزایش مقدار ناخالصی گاف نواری نمونه ها از

3/87 به 3/58 کاهش می یابد [36].



شکل (13-1)-نمودارهای $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون [36].

شکل (14-1) طیف تراکسیل لایه نازک اکسید قلع آلائیده شده با فلئور که توسط

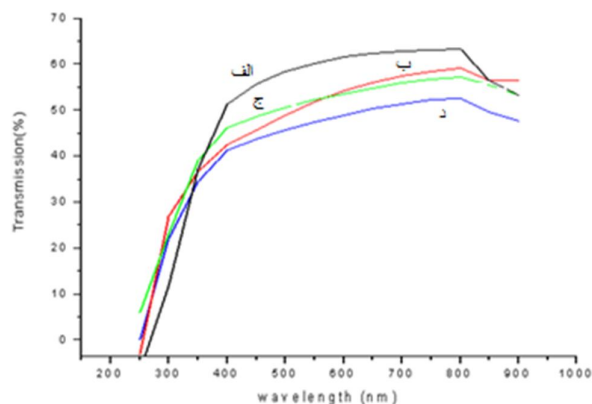
اس. ای. یوسف¹ و همکارانش به روش سل-ژل غوطه وری رشد داده شده است را نشان می دهد.

همانطور که در این شکل مشاهده می شود میانگین عبور اپتیکی لایه ها با افزایش اتم فلئور کاهش

می یابد که این مسئله نیز به کاهش اندازه بلورک ها و در نتیجه افزایش پراکندگی نور از مرزخانه ها

نسبت داده شده است [37].

¹ S.A.Yousaf



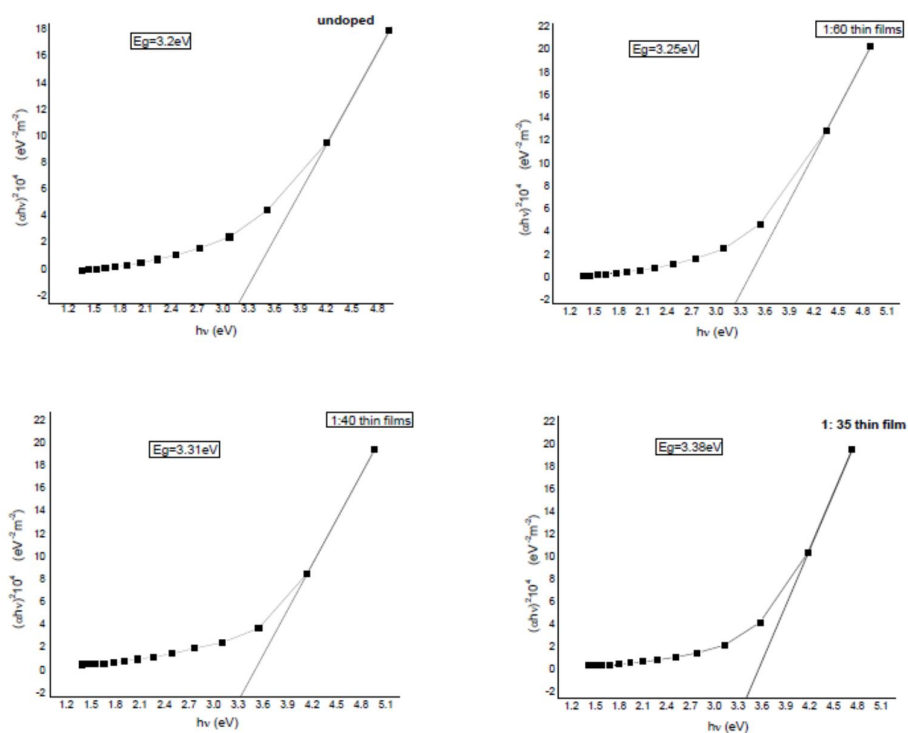
شکل (14-1)- طیف های تراگیسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{F}$ بر روی زیرلایه شیشه (الف) بدون

آلایش ، برای نسبت اتمی ب) 60:1 ج) 40:1 د) 35:1 [37].

با استفاده از داده های شکل (14-1) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون در شکل (15-1)

برای نمونه ها رسم شده است که نشان می دهد با افزایش تراکم ناخالصی طبق رابطه موس - برشتاین

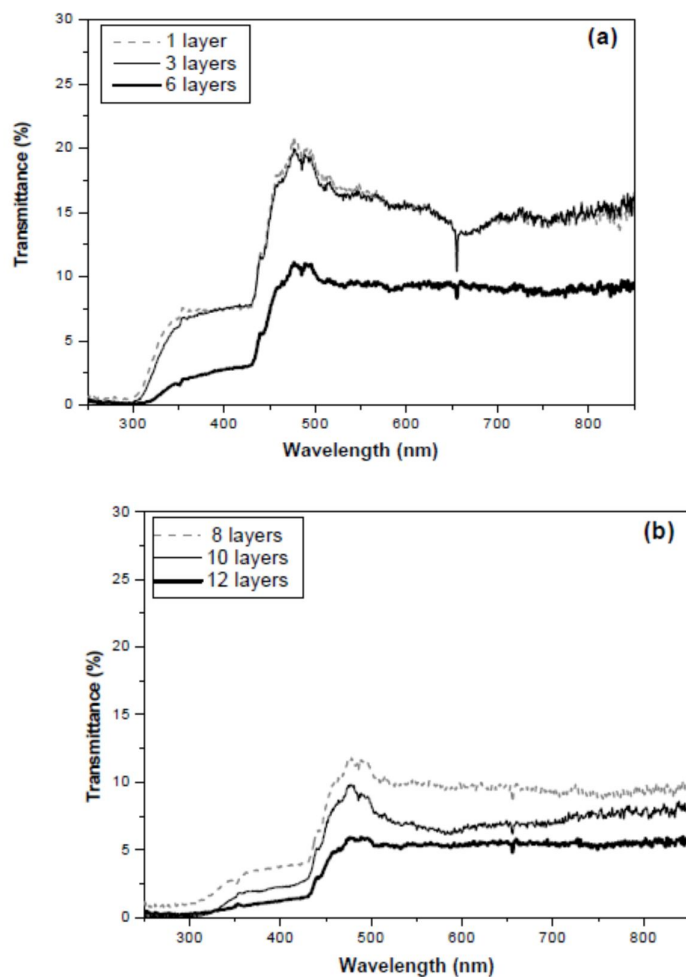
(رابطه (1-1)) گاف نواری افزایش یافته است [37].



شکل (15-1)- نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون برای آلایش های یافته با

درصدهای مختلف فلوئور [37].

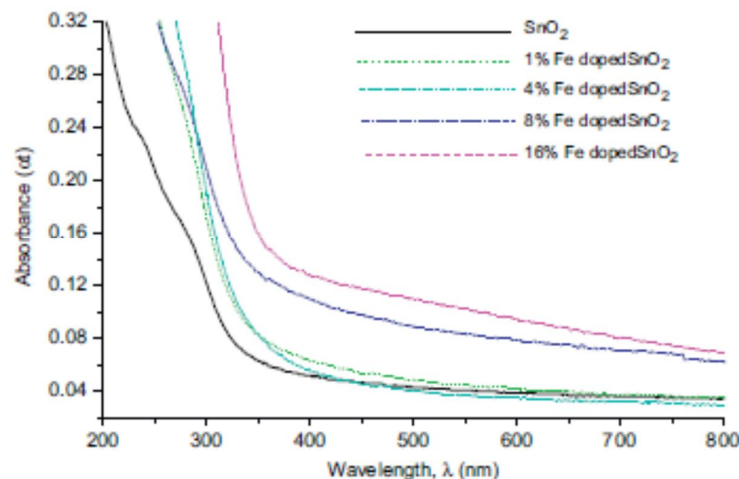
شکل (16-1) طیف تراگسیل برای لایه نازک $\text{SnO}_2 : \text{Pd}$ با زیرلایه شیشه که به روش سل-ژل چرخشی و ضخامت متفاوت تهیه شده است را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش ضخامت لایه عبور از 5٪ تا 20٪ در بازه 400-800 نانومتر کاهش یافته است [38].



شکل (16-1)-طیف های تراگسیل برای $\text{SnO}_2 : \text{Pd}$ بر روی زیرلایه شیشه برای تعداد لایه نشانی الف) ۱، ۳، ۶ ب) ۸، ۱۰، ۱۲ [38].

شکل (17-1) طیف جذب برای لایه نازک $\text{SnO}_2 : \text{Fe}$ روی زیرلایه کوارتز که توسط تی.ان. سویتاه و همکارانش [33] به روش سل-ژل غوطه وری و با درصدهای متفاوت آهن تهیه شده است را نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش درصد آلایش از 1٪ تا 16٪ جذب

در بازه ی 200-800 نانومتر افزایش می یابد. علت افزایش جذب با افزایش ناخالصی، به کوچک شدن اندازه دانه ها و پراکندگی از مرزدانه ها نسبت داده شده است.

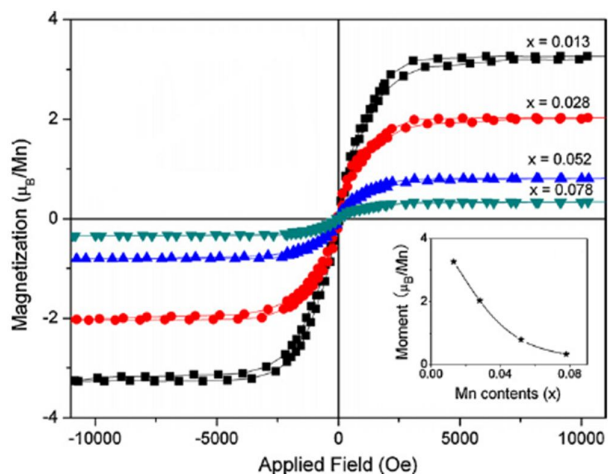


شکل (17-1) - طیف های جذب SnO_2 آلایش یافته با درصدهای متفاوت آهن [33].

6-1) خواص مغناطیسی اکسید قلع آلایده

شکل (18-1) حلقه های پسماند لایه های نازک اکسید قلع که توسط یوهایو سایو¹ و همکارانش به روش سل-ژل تهیه شده با منگنز آلایش شده اند را در دمای اتاق نشان می دهد. با افزایش درصد منگنز و در نتیجه کاهش فاصله بین یونهای Mn^{+3} ، برهمکنش آنتی فرومغناطیس بین یونهای همسایه Mn^{+3} و O^{2-} افزایش می یابد، بنابراین خاصیت فرومغناطیسی کاهش می یابد و نمونه $x=0.1$ نمونه خاصیت فرومغناطیسی ندارد. در شکل (18-1) نمودار درون این شکل، نمودار گشتاور مغناطیسی بر حسب مقدار منگنز رسم شده است که با افزایش مقدار منگنز گشتاور مغناطیسی به سرعت کاهش می یابد که تائیدی بر دلیل ذکر شده است [26].

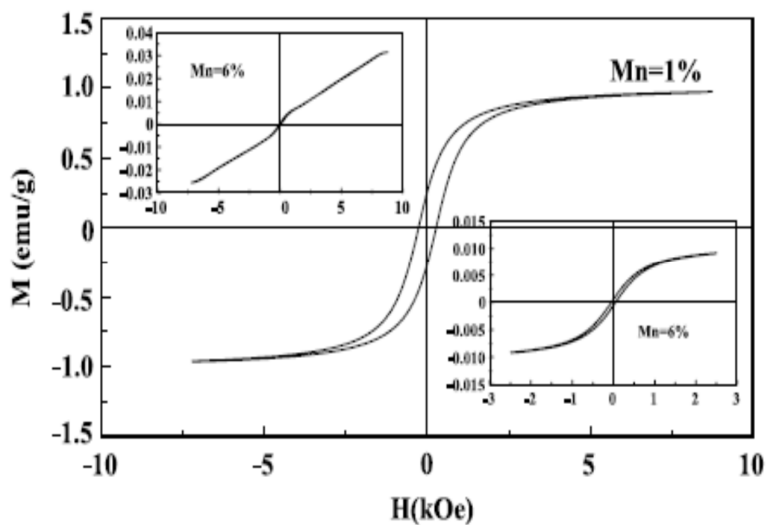
¹ Yuhua Xiao



شکل (18-1) - منحنی های مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای اکسید قلع آلیش

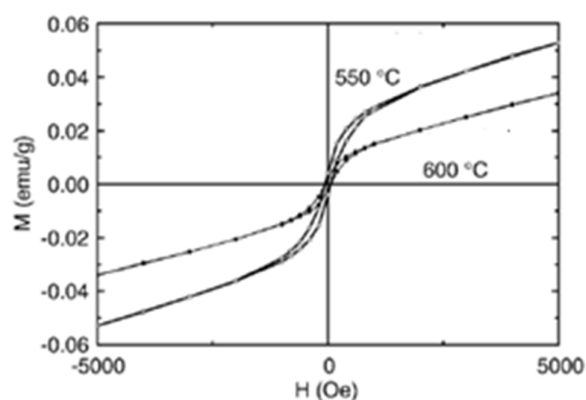
یافته با مقدار های مختلف منگنز ، نمودار درون شکل :منحنی گشتاور مغناطیسی بر حسب مقدار منگنز را نشان می دهد [26].

همانطور که در شکل (19-1) مشاهده می شود، نمونه پودری $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ برای مقدار منگنز ($x=1\%$) حلقه پسماند واضحی رانشان می دهد. زمانی که درصد منگنز تا 6 % افزایش می یابد رابطه معکوس بین مغناطش اشباع و مقدار منگنز دیده می شود. مغناطش اشباع نمونه با 1 % منگنز آلیش یافته 50 برابر بزرگتر از نمونه اکسید قلع خالص است [8].



شکل (19-1) - منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ در دمای اتاق [8].

در نمونه های اکسید قلع با آهن که توسط جانکو ساکوما¹ و همکاران آرایش یافته و به روش کمپلکس پلیمری² تهیه شده اند با توجه به منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی بدست آمده اند که این نتایج نشان می دهند (شکل (20-1))، هردو مولفه های پارامغناطیسی و فرومغناطیسی مشاهده شده اند [29].



شکل (20-1) - منحنی های مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ که در دو دمای 550 و 600 درجه بازپخت شده اند [29].

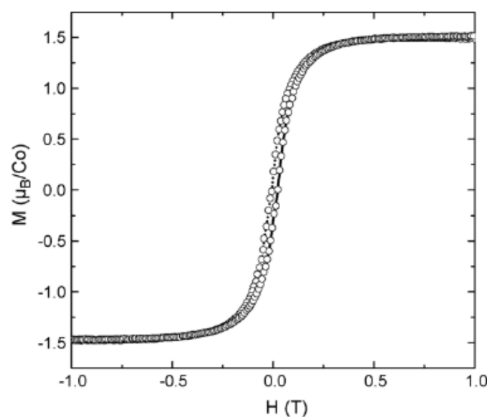
همانطور که در شکل (20-1) مشاهده می شود با افزایش دمای بازپخت مغناطش کاهش می یابد. علاوه براین مشاهده شده است که برای نمونه ی تهیه شده تحت شرایط (PH=8)، مغناطش اشباع نسبت به نمونه ای که تحت شرایط اسیدی سنتز می شود بزرگتر است. در واقع محلول تحت (PH=8) به صورت زنجیرهای پلیمری بلند است در حالیکه تحت شرایط اسیدی، زنجیرهای پلیمری به طور قابل توجهی کوتاهتر می شوند و زنجیرهای کوتاه به آسانی اکسید می شوند و ناکاملی ها را کاهش می دهند. زنجیرهای پلیمری بلند شامل تعداد زیادی کربن می باشند و زمانی که ژل خشک می شود کربن نقش عامل کاهنده دارد. همچنین گزارش شده است که مغناطش نمونه تحت دمای بازپخت 500 درجه با زمان کمتر، بزرگتر از نمونه ای است که در مدت زمان طولانیتر باز پخت شده

¹ Junko Sakuma

² Polymerized complex method

اند [29].

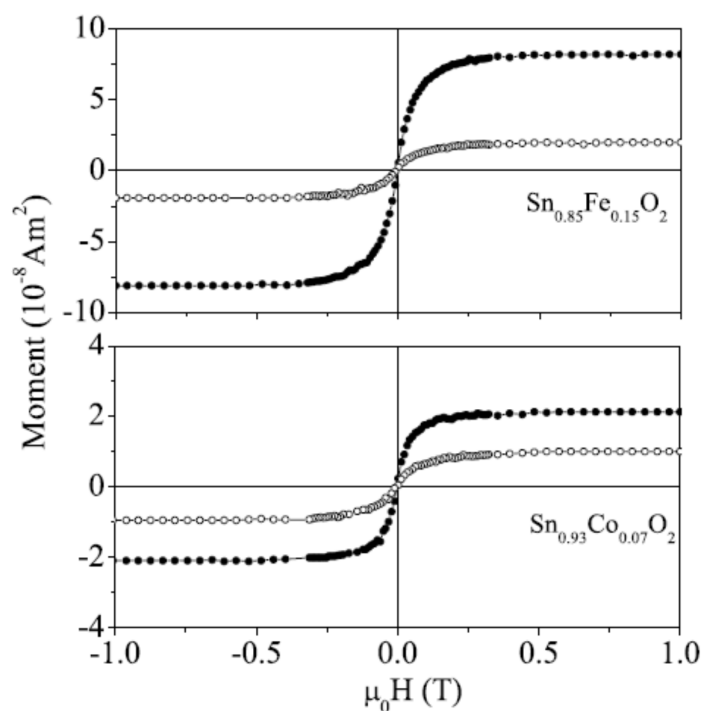
لایه های نازک $Sn_{0.95} Co_{0.05} O_2$ که بر روی زیر لایه Si(100) توسط ال. یان¹ و همکارانش به روش لیزر پالسی تهیه شده اند. حلقه پسماند در دمای اتاق قابل رویت است (شکل (21-1)) بنابراین این نمونه ها در دمای اتاق فرومغناطیس است [36].



شکل (21-1) - منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $Sn_{0.95} Co_{0.05} O_2$ [36].
منحنی مغناطش برای نمونه های $Sn_{0.85} Fe_{0.15} O_2$ و $Sn_{0.93} Co_{0.07} O_2$ که توسط سی. بی. فیتزجرالد² و همکارانش به روش لیزر پالسی تهیه شده اند در شکل (22-1) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهند که مغناطش اشباع نمونه ها در میدان اعمالی عمود بر سطح نمونه بیش از 4 برابر حالتی است که میدان به طور موازی بر سطح نمونه اعمال می شود [16].

¹ L. Yan

² C.B.Fitzgerald



شکل (22-1)-منحنی های مغناطش برای نمونه های $\text{Sn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ و $\text{Sn}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ در میدان

اعمالی موازی (○) و عمود (●) بر سطح فیلم [16].

در گزارش دیگری که لایه های نازک $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ بر روی دو زیرلایه Si و Si(111)

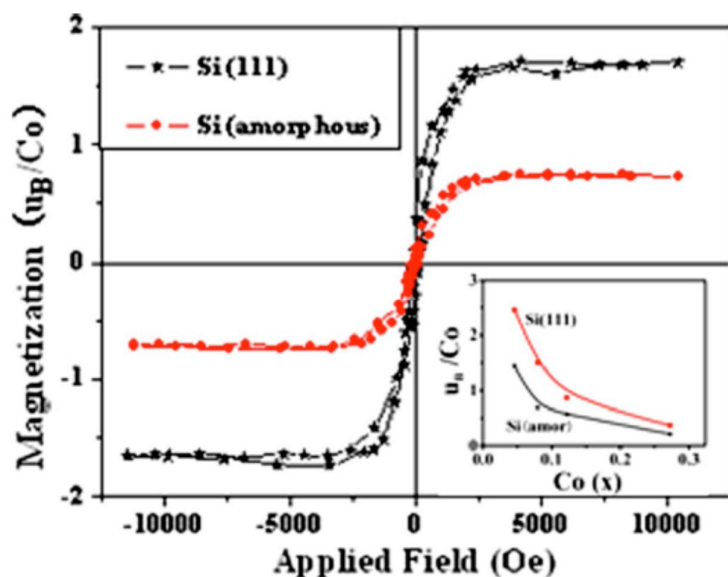
آمورف توسط یالو زو¹ و همکارانش به روش سل-ژل لایه نشانی شدند مشاهده شده است که نمونه

ها در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیسی دارند که در شکل (23-1) نشان داده شده است. گشتاور

مغناطیسی نمونه رشد داده شده روی زیرلایه Si(111) $1/71 \mu_B$ به ازای هر یون Co است و نمونه با

زیرلایه Si آمورف این مقدار $0/71 \mu_B$ بدست آمده است [39].

¹ Yalu Zuo

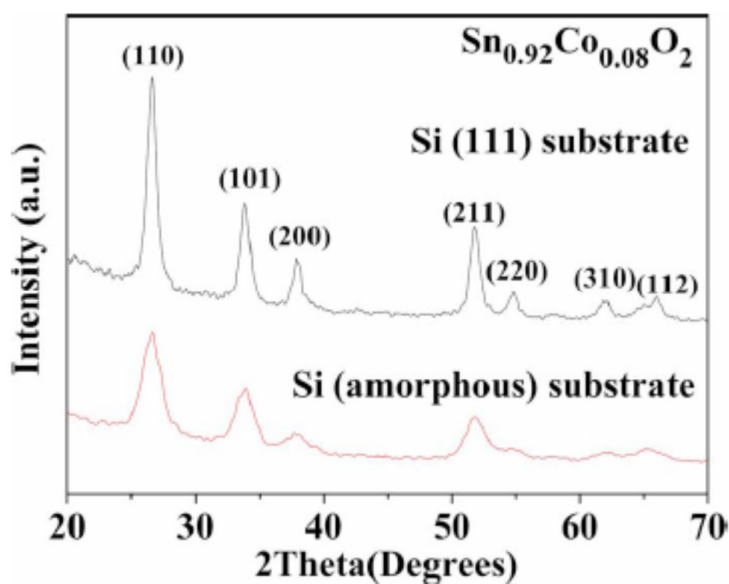


شکل (23-1)-منحنی های پسماند برای لایه نازک $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ بر روی زیرلایه های Si(111) و Si آمورف

نمودار پایین ، رابطه ی بین گشتاور مغناطیسی و مقدار Co در دو زیرلایه [39].

آقای یالو زو و همکارانش با توجه به طیف های XRD نمونه ها که در شکل (24-1) نشان داده

شده است، گزارش نمودند که نمونه دارای ساختار بلوری بهتر، گشتاور مغناطیسی بزرگتری دارد [39].



شکل (24-1)-طیف های XRD لایه های نازک $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ که بر روی دو زیرلایه Si(111) و Si

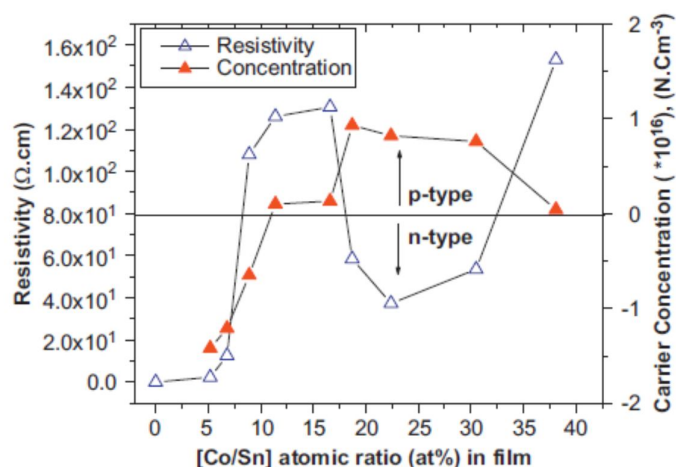
آمورف رشد داده شده اند [39].

7-1) خواص الکتریکی اکسید قلع آلاینده

برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع که به روش تجزیه گرمایی افشانه ای با درصدهای مختلف آلاینش کبالت می توان دو قسمت انتهایی نمونه را به روشی مثل روش تبخیر حرارتی با یک لایه نازک آلومینیوم پوشانده سپس با اندازه گیری مقاومت صفحه ای (R_s)، می توان مقاومت ویژه الکتریکی نمونه (ρ) را بدست آورد [27]. در جدول (2-1) مقاومت الکتریکی نمونه های اکسید قلع خالص و آلاینش یافته با کبالت که توسط محقق و همکارانش [27] به روش تجزیه گرمایی افشانه ای سنتز شده اند را نشان می دهد.

جدول (2-1) مقاومت الکتریکی لایه های اکسید قلع خالص و آلاینده شده با کبالت [27].

SnO ₂ : Co(wt% Co)	$R_s(K\Omega/\square)$	$\rho (\Omega \text{ Cm})$
بدون آلاینش	0/6	0/027
2 %	52	2/34
4 %	280	12/6
6 %	2400	108
8 %	2800	126
10 %	2900	130/5
12/5 %	1300	58/5
15 %	830	73/35
20 %	1190	53/55
25 %	3400	153



شکل (1-25) - تغییرات مقاومت و چگالی حامل ها بر حسب نسبت اتمی Co/Sn [27].

همانطور که در شکل (1-25) دیده می شود مقاومت الکتریکی این نمونه ها با توجه به درصد

کبالت به 3 ناحیه ، تقسیم می شود [27] :

1) ناحیه ای با رسانندگی ذاتی نوع n، با درصد ناخالصی کبالت در بازه 16/6-% - 0 : بدلیل

جایگزینی یون Co^{+2} با Sn^{+4} ، مقاومت در این ناحیه افزایش پیدا می کند (چگالی الکترون ها کاهش می یابد).

2) ناحیه ای که رسانندگی از نوع n به p تغییر می کند در درصد ناخالصی 22/4-% - 16/6-% :

در این ناحیه چگالی حفره ها نسبت به الکترونها غالب می شود و مقاومت الکتریکی کاهش زیادی پیدا می کند .

3) ناحیه با درصد ناخالصی 38/1-% - 22/4-% : در این ناحیه رسانندگی از نوع p است ولی

بدلیل افزایش فاز آمورف و بی نظمی اتمی در ساختار بلوری، مقاومت الکتریکی افزایش می یابد.

در اندازه گیری خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع آلاینده با فلئور که توسط یوسف

و همکارانش با روش سل- ژل غوطه وری تهیه شدند، از روش چهارپایانه¹ استفاده شده است [38]. این

نتایج در جدول (1-3) آمده است. مولفین کاهش در مقاومت الکتریکی در مقادیر آلاینش های اولیه را

به افزایش در تعداد حاملهای بار نسبت داده اند. اما چنانچه جدول فوق نشان می دهد در آلاینش بالاتر،

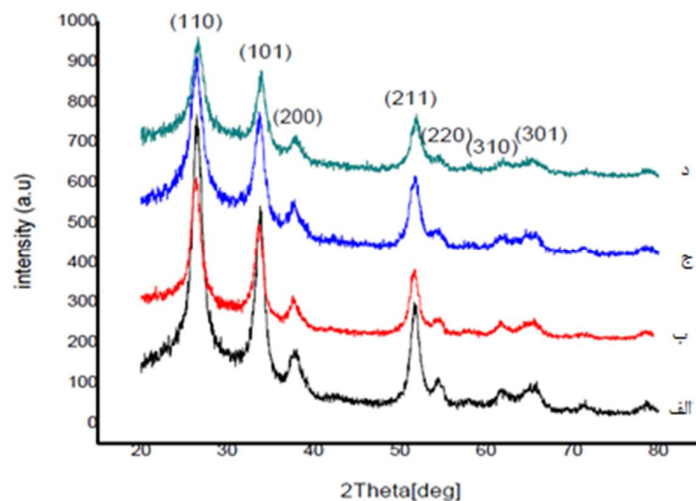
¹ Four point probe

مقاومت الکتریکی دوباره افزایش یافته است. آنها این افزایش را توضیح دادند که در آلیش بالاتر، اتم های فلونور در محل های بین شبکه ای قرار گرفته و ساختار بلوری لایه دچار اعوجاج شده (شکل 1-26) طیف های XRD آنها نشان داده شده است) که باعث کاهش تحرک الکترون های آزاد می شود.

جدول (1-3)- مقاومت ویژه بر حسب نسبت اتمی فلونور به قلع در اکسید قلع بر اساس مقاومت

الکتریکی [37].

$\rho(\Omega\cdot m)$	نسبت $\frac{F}{Sn}$
1/20	بدون آلیش
0/641	1:60
0/358	1:40
0/460	1:35



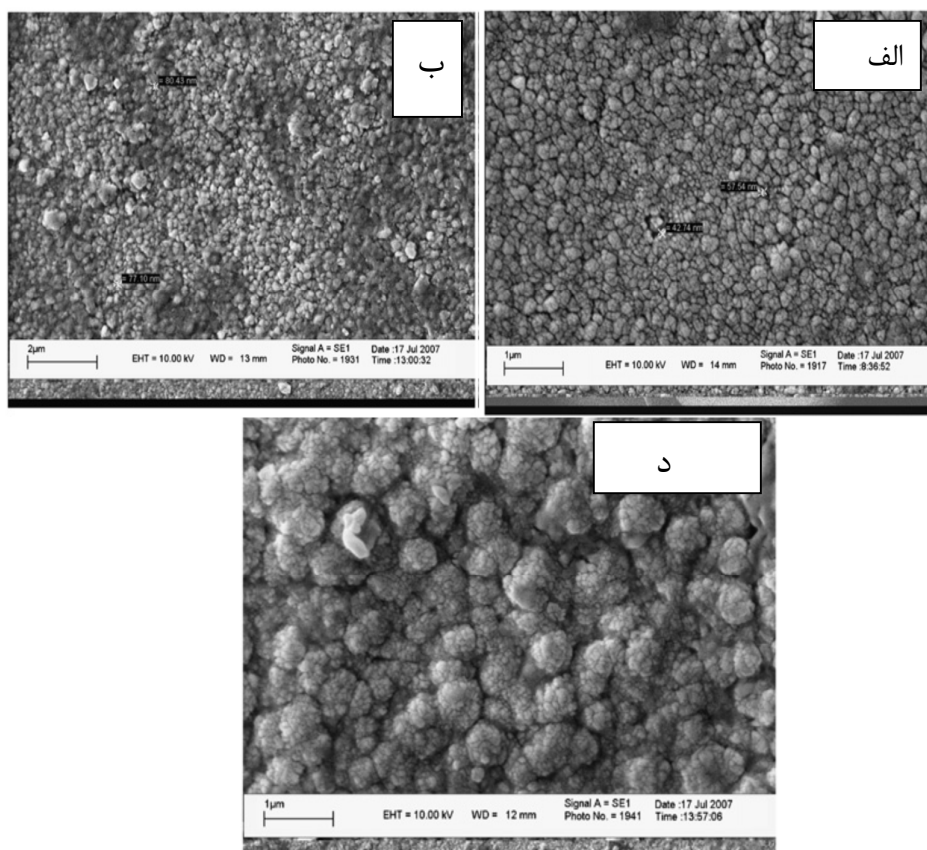
شکل (1-26)- طیف های XRD برای اکسید قلع خالص و آلیش یافته با فلونورالف) بدون

آلیش و با نسبت اتمی $\frac{F}{Sn}$ (ب) 1 : 60 ، (ج) 1:40 (د) 1:35 [37].

8-1) مورفولوژی سطح اکسید قلع آلییده

در شکل های (1-27) که ساختار سطحی فیلم های اکسید قلع خالص و آلیش یافته

با درصد‌های مختلف کبالت که توسط محقق و همکارانش [27] به روش تجزیه گرمایی افشانه ای سنتز شده اند را نشان می دهد، به وضوح دیده می شود که نانوذراتی در ابعاد 32-85 نانومتر تشکیل شده اند. اندازه این ذرات با افزایش مقدار ناخالصی کبالت کاهش می یابد و در درصد‌های بالاتر آرایش، ذرات به شکل توده ای از ذرات ریز تبدیل می شوند.

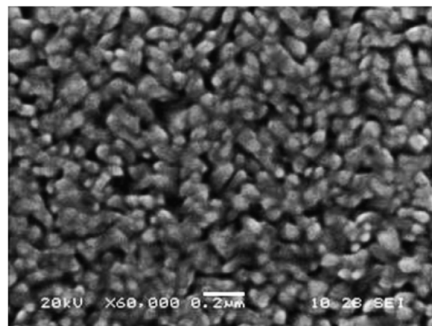


شکل (27-1) - تصویرهای SEM برای $\text{Co} : \text{SnO}_2$ با درصد های کبالت : الف) 5/2 % ب) 16/6 % ج)

38/1 % [27].

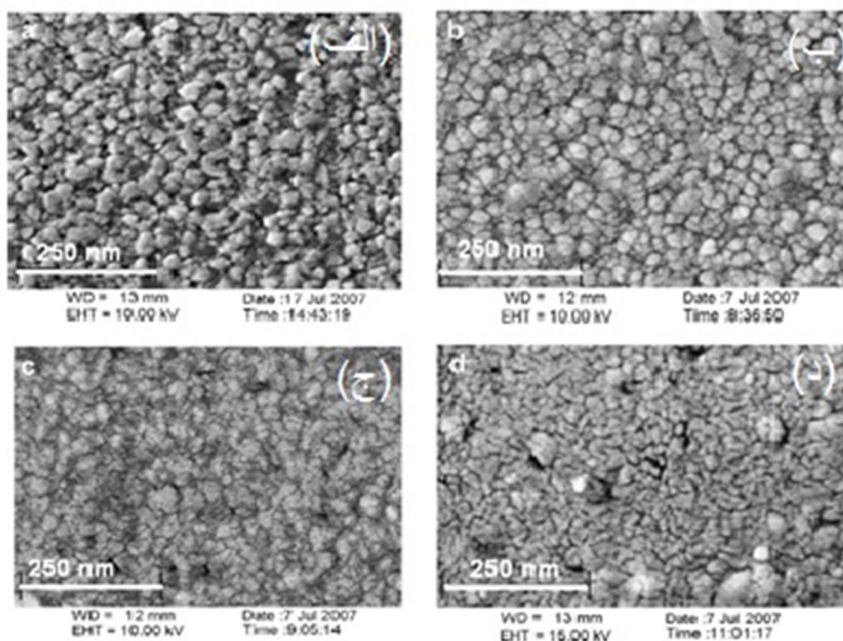
شکل (28-1) تصویر سطح لایه اکسید قلع آرایش یافته با کبالت بر روی زیر لایه شیشه که توسط شریرم. ب. پتیل¹ و همکارانش که به روش تجزیه گرمایی افشانه ای سنتز شده اند را نشان می دهد. ساختار این نمونه نیز دانه ای بوده و میانگین اندازه دانه ها در آن حدود 200 نانومتر است [40].

¹ Shriram B.Patil



شکل (28-1)- تصویر SEM برای $\text{SnO}_2 : \text{Co}$ با درصد مولی 2% [40].

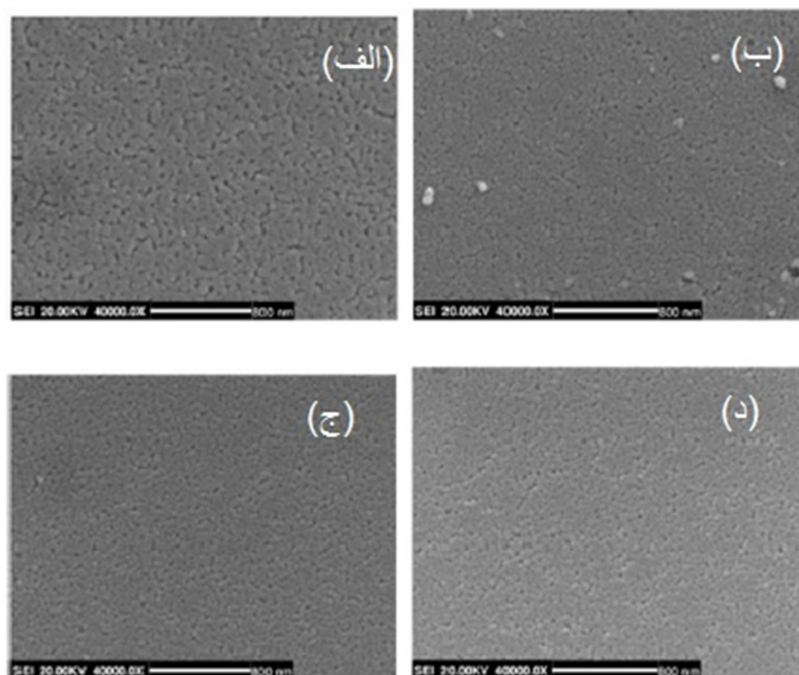
در شکل (29-1) ساختار سطحی لایه های اکسید قلع خالص و آرایش یافته با درصدهای مختلف آهن که توسط محقق و همکارانش [36] بروش تجزیه گرمایی افشانه ای بروی زیرلایه شیشه تهیه شده اند را نشان می دهد. ساختار این نمونه ها نیز دانه ای بوده که با افزایش درصد ناخالصی اندازه ی این دانه ها کوچکتر شده اند. این تصاویر نشان می دهند که این کاهش از 80-60 نانومتر (برای فیلم های بدون آرایش) به 25-45 نانومتر در آرایش 23/6٪ است [36].



شکل (29-1)- تصاویر SEM برای $\text{SnO}_2 : \text{Fe}$ با درصد (الف) بدون آرایش ب) (4٪ ج) (7٪ د) (39/6٪) [36].

در شکل (30-1) ساختار سطحی لایه های اکسید قلع خالص و آرایش یافته با درصدهای

مختلف آهن که توسط تی.ان. سویتاه و همکارانش بروی زیرلایه کوارتز که به روش سل-ژل غوطه وری تهیه شده اند را نشان می دهد. این تصاویر نشان می دهند که با افزایش درصد آهن، اندازه ی دانه ها کوچکتر می شود [33].



شکل (1-30)- تصاویر SEM برای $\text{Fe} : \text{SnO}_2$ با درصد الف) بدون آرایش ب) (1%)

ج) (4%) د) (8%) [33].

فصل دوم

روشهای لایه نشانی و آنالیز

- روشهای لایه نشانی
- روشهای آنالیز

2-1) روشهای لایه نشانی

به طور کلی روشهای لایه نشانی را می توان به دو دسته تقسیم نمود: روش های شیمیایی و روش های فیزیکی. این تقسیم بندی بعلت فرآیندی است که مولکولها در طی جدا شدن از مواد اولیه و نشستن بر روی زیرلایه و تشکیل لایه انجام می دهند. روش لایه نشانی از عوامل تاثیر گذار بر خواص و کیفیت لایه های نازک است [28]. از جمله روشهای انباشت بخار فیزیکی عبارتند از: تبخیر حرارتی، سایش لیزری¹، کند و پاش² و روآراستی پرتو مولکولی³. و روشهایی نظیر: سل - ژل، تجزیه گرمایی افشانه ای، تبخیر حرارتی شیمیایی⁴ و رو آراستی با لایه اتمی⁵ در زمره روشهای شیمیایی محسوب می شوند [41].

2-1-1) انباشت بخار فیزیکی

یکی از روشهای ساده تهیه لایه نازک روش انباشت بخار فیزیکی می باشد که بوسیله آن می توان بیشتر مواد را انباشت نمود. این روش یک روش فیزیکی بوده و دارای مزایایی از قبیل آهنگ انباشت بالا و سادگی آن می باشد. در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی در خلاء، فرآیند تبخیر در یک محیط خلاء و به کمک جریان الکتریکی صورت می گیرد و یکی از رایج ترین انواع لایه گذاری لایه های نازک بشمار می رود. در این روش ماده روکش شونده (مثل یک قطعه فلز) در یک قایق که از جنس فلزات مقاوم است قرار می گیرد و با عبور جریان برق از قایق و در نتیجه داغ شدن آن، یک لایه بسیار نازک از ماده تبخیر شده بر روی (زیرلایه) ایجاد می شود. این روش اولین بار در اوایل قرن بیستم به منظور ساخت آینه های فلزی از آلومینیوم یا نقره یا قطعات ماشین آلات مورد استفاده قرار گرفت [42].

¹ Laser ablation

² Sputtering

³ Molecular beam epitaxy

⁴ Chemical Vapour deposition (CVD)

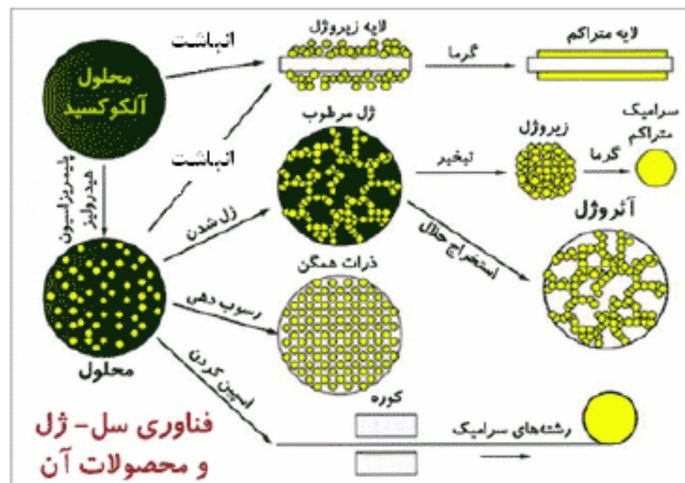
⁵ Atomic layer epitaxy (ALE)

2-1-2) انباشت بخار شیمیایی (CVD)

CVD یک روش شیمیایی برای ساخت مواد جامد عملیاتی با خلوص بالا است. در این روش زیر لایه، تحت تأثیر یک یا چند ماده اولیه فرار که به حالت گازی در آمده اند قرار می گیرد و با انجام واکنش های شیمیایی مناسب بر روی سطح زیرلایه لایه نشانی انجام می شود. سایر محصولات اضافی به وسیله جریان گاز حامل از محیط واکنش خارج می شوند. از این روش می توان برای سنتز مواد تک بلوری، بس بلوری، آمورف استفاده نمود [42].

2-1-3) روش سل - ژل

فرآیند سل-ژل یک روش نسبتاً ساده و نوین است که در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است. توانمندیهای قابل توجه این روش در کنار کم هزینه بودن آن باعث روی آوری روز افزون به این تکنیک شده است. عبارت سل - ژل برای توصیف دسته گسترده ای از فرآیند ها که در آن ژل ها از تعلیق کلوئیدی سل ها تولید می شوند، بکار می رود. فرآیند فوق قادر است ساختار های پودری، کپه ای، لایه های نازک و ... را به طور موفقیت آمیزی به انجام رساند. کلمه سل طبق تعریف به پخش ذرات کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات اطلاق می شود. سل-ژل یک روش شیمیایی فیزیکی است که عمل نهشتن از فاز مایع صورت می گیرد. فرایند سل ژل از مزایای بسیاری برخوردار است از جمله: سنتز در دمای کم، خلوص بالا، همگنی مناسب، کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، امکان ساخت مواد بلوری، انعطاف پذیری تولید و کنترل محصول، سادگی روش و هزینه کم [43]. در شکل (1-2) مراحل فناوری سل-ژل و محصولات آن نشان داده شده است [44].



شکل (1-2) - فناوری سل - ژل و محصولات آن [44].

پارامترهای موثر در این فرایند عبارتند از :

- پارامترهای شیمیایی

- پارامترهای فیزیکی

از عوامل موثر در تهیه سل می توان به موارد ذیل اشاره کرد :

- هیدرولیز و چگالش

- غلظت سل

- pH محلول

- ماهیت و غلظت کاتالیزور

1-3-1-2 مراحل فرایند سل-ژل:

فرایند سل - ژل برای تهیه مواد گوناگون از پیش ماده های الکوکسید به چند مرحله متوالی تقسیم

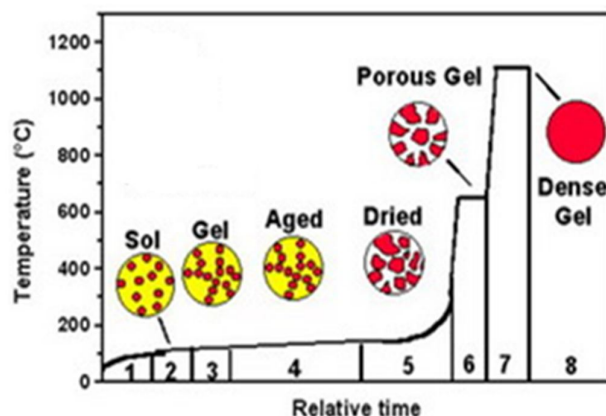
می شود. هر مرحله به عنوان پلی بین مرحله قبل و بعد خود عمل می کند . این مراحل به قرار

زیراست [43]:

1. مخلوط کردن پیش ماده ها

2. شکل دهی¹
3. ژل شدن²
4. کهنه شدن³
5. خشک کردن⁴
6. آب زدائی یا تثبیت شیمیائی⁵
7. متراکم کردن⁶ و حرارت دهی

طرح شماتیک مراحل فوق در شکل (2-2) نشان داده شده است [43].



شکل (2-2) - مراحل فرایند سل - ژل [43].

تهیه سل

منظور از تهیه سل، اینست که پیش ماده در طی یک سری واکنشهای شیمیایی مانند

هیدرولیز قرار گیرد و ذرات به صورت کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات پخش شوند. این محلول

-
- ¹ Forming
 - ² Gelation
 - ³ Aging
 - ⁴ Drying
 - ⁵ Dehydration or chemical stabilization
 - ⁶ Densification and annealing

بدلیل پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانو در درون محلول شفاف می باشد .

2-3-1-2) انواع ژلها

1. **هیدروژل**¹: ژلها را عموماً در محیط آبی تهیه می کنند، اصطلاح هیدروژل به ژلی اطلاق می شود

که حفرات آن توسط آب پر شده اند.

2. **الکوژل**²: ژلی که حفرات آن توسط الکل پر شده باشد، ژلهائی که از خشک کردن الکوژل بدست

می آیند دارای حفرات بیشتر بود. شکستگی کمتری در ساختار هنگام خشک کردن اتفاق می افتد.

3. **گزروژل**³: به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده باشد به گونه ای که

ساختار کمی متراکم تر و فشرده تر شده باشد و چروکیدگی نسبت به وضعیت هیدروژل در آن مشهود است. در ضمن سطح ویژه آن کاهش یافته است.

4. **آئروژل**⁴: در واقع نوعی ژل خشک است، بدین ترتیب که محلول داخل ژل خارج شده است به

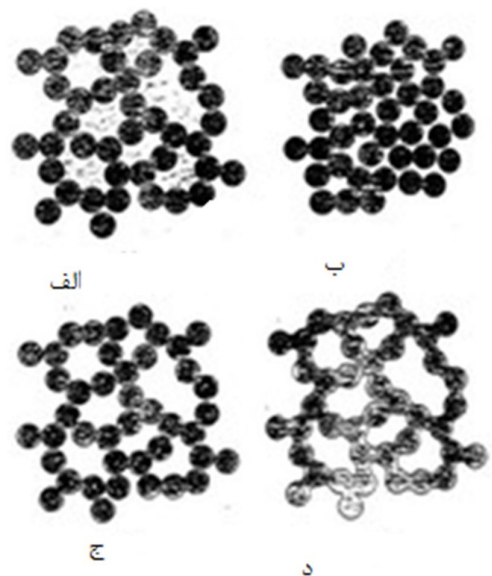
گونه ای که هیچ فشردگی یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً بدین صورت تهیه می شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می دهند، بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با حفظ ساختار در حالت هیدروژل بدست می آید . شکل زیر بیانگر حالات مختلف ژل است [43] .

¹ Hydrogel

² Alkogel

³ Xerogel

⁴ Aerogel



شکل (2-3) انواع مختلف ژل سیلیسی

الف) هیدروژل ب) الکوژل ج) آئروژل د) گزروژل با دانسیته متوسط [43].

2-3-1-3) انواع فرایند سل ژل عبارتند از:

1. فرایند در مسیر الکوکسیدی

2. فرایند در مسیر کلوئیدی

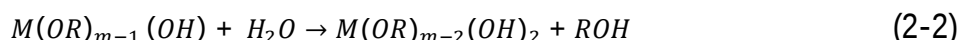
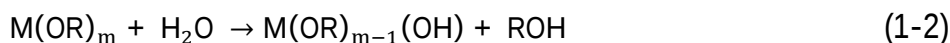
1. مسیر الکوکسیدی:

مهمترین و متداولترین روش فرایند سل-ژل در تهیه مواد معدنی اعم از شیشه‌ها و سرامیکهای پیشرفته مسیر الکوکسیدی می‌باشد. این روش براساس شیمی الکوکسیدها بنا نهاده شده است. در اینجا سل از پیش ماده الکوکسید حل شده در حلال آب تشکیل شده است. در نتیجه هیدرولیز¹ و تراکم² این پیش ماده، سل به ژل تبدیل می‌شود و طی خشک کردن تحت شرایط خاصی شبکه معدنی از آن تشکیل می‌شود. معادلات زیر واکنش‌های اساسی که تبدیل پیش ماده الکوکسید را به ژل

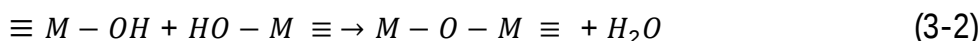
¹ Hydrolysis

² Concentration

و نهایتاً به شبکه معدنی ممکن می‌سازند را نشان می‌دهند. در واکنش هیدرولیز پیش‌ماده الکوکسید به گونه‌های معدنی که در الکل محلولند تبدیل می‌شود.



در واکنش تراکم، گونه‌های فعال شده باهم واکنش می‌دهند و شبکه پلیمری معدنی شامل پیوندهای M-O-M یا (M-O-M) با چند نوع الکوکسید در محلول شروع به تشکیل می‌کند:



که در این واکنش M می‌تواند Si ، Al ، Ti ، Zn ، Sn ، Pb ، Ta و Cu و Ni و Co و غیره باشد و R یک گروه آلکیل مانند متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و ... می‌باشد.

2. مسیر کلوئیدی:

در این مسیر از اصول شیمی کلوئیدها برای تولید ذرات کلوئیدی از گونه‌های یونی و غیر یونی در یک محیط آبی استفاده می‌شود. در این روش سل از ذرات کلوئیدی که در یک مایع (معمولاً آب) پراکنده شده‌اند تشکیل یافته است. وقتی ویسکوزیته این سل، با ازدست دادن جزئی از مایع افزایش یابد به یک ژل سخت تبدیل می‌شود. بنابراین در این روش شبکه معدنی از آرایش ذرات مجزا و ژل شدن محلول این ذرات بوجود می‌آید. از دو مسیر ذکر شده در فرایند سل-ژل امروزه مسیر الکوکسید بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. اکثر کارهای انجام شده در این زمینه با استفاده از الکوکسیدها به عنوان پیش ماده بوده است. زیرا الکوکسید منبع مناسبی برای مونومرهای معدنی است. همچنین در مسیر الکوکسید، بوسیله روشهای شیمیائی مثلاً با کنترل سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم می‌توان سرعت واکنشهای کلی را کنترل کرد. بنابراین شیمی فرایند سل-ژل براساس الکوکسید آسانتر از

پدیده‌های شیمی کلوتیدی است. علاوه بر آن مسیر الکوکسید امکان تهیه محصولات با درجه خلوص و همگنی بالا در دمای پائین تر را میسر می‌سازد.

واکنش هیدرولیز :

این واکنش با اضافه کردن آب به سل اتفاق می‌افتد. در طی این فرآیند، گروه‌های آلکوکساید (OR) مرحله به مرحله به وسیله گروه‌های هیدروکسیل جایگزین می‌شوند. در اینجا نسبت هیدرولیز به چندین فاکتور بستگی دارد. در واقع واکنش می‌تواند به طور موفقیت آمیزی با افزایش در چگالی بار فلز، تعداد یون‌های فلزی متصل شده هیدروکسو - لیگاند و اندازه گروه‌های آلکیل به وجود بیاید.

واکنش چگالش

این واکنش شامل گروه‌های هیدروکسیل و نتایج به هم پیوستگی های M-O-M است که به ترتیب یک شبکه سه بعدی (ژل) و افزایش درجه اتصال عرضی را نتیجه می‌دهد. سپس حالت ژل، به صورت یک ماده کشسان چسبنده که ترکیبی از فازهای جامد و مایع است تبدیل می‌شود. واکنش چگالش در حضور آب یا الکل انجام می‌شود. مورفولوژی ژل متاثر از دما، نسبت آب و الکل و مقدار اسید و بازی است که به عنوان کاتالیزور در سیستم به کار رفته است.

2-3-4) تکنیک های انباشت در روش سل-ژل

پوشش دهی به وسیله سل -ژل با روشهای متعددی صورت می‌گیرد که عبارتند از :

الف) تکنیک غوطه وری

لایه نشانی به روش سل - ژل غوطه وری شامل مراحل زیر است که در شکل (2-4) نشان داده شده است [45].

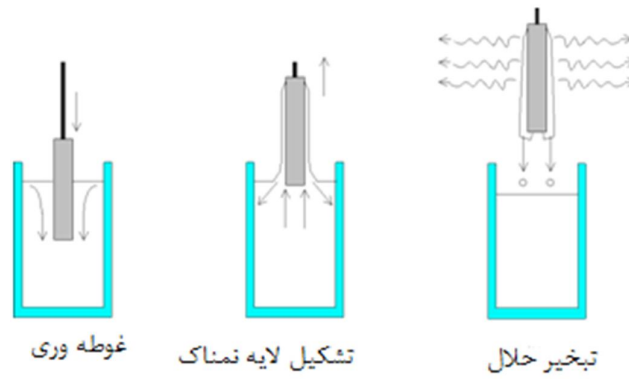
1. غوطه وری¹
2. بیرون کشیدن¹

¹ Dip coating

3. رسوب گذاری²

4. تبخیر³

5. خشک سازی⁴

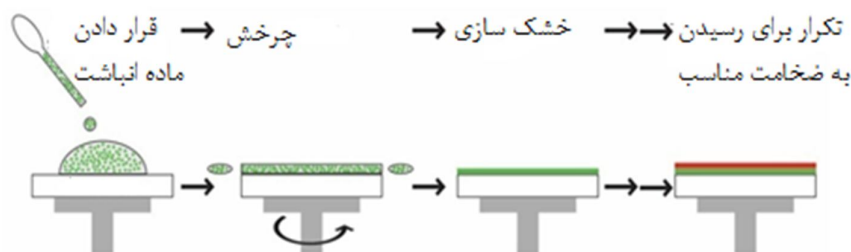


شکل (2-4)- مراحل لایه نشانی به روش غوطه وری [45].

ب) تکنیک چرخشی

این روش مبتنی بر نیروی گریز از مرکز است. در این روش همانطور که در شکل (2-5) مشاهده می شود لایه بر روی صفحه دواری که قابل چرخیدن است قرار می گیرد و محکم (معمولاً به وسیله اعمال یک خلاء ناچیز) در زیر آن به آن می چسبد. سپس مقدار معینی از محلول حاوی ماده انباشت در روی زیر لایه قرار داده می شود و زیرلایه شروع به چرخش می کند. در اثر چرخش زیر لایه، یک لایه نازک از ماده مورد نظر بر روی زیرلایه ایجاد می شود. در لایه نشانی به روش چرخشی، لایه هایی با ضخامت متفاوت می توان ایجاد کرد [45].

¹ Start up
² Deposition
³ Evaporation
⁴ Drying



شکل (5-2) - مراحل لایه نشانی به روش چرخشی [45].

2-3-1-5 عوامل موثر بر کیفیت لایه

الف) سطح زیر لایه

سطح زیرلایه اثر بسزایی در تولید لایه ی مرغوب دارد. آلودگی های سطح زیرلایه ، موجب

کاهش چسبندگی لایه و آلوده شدن محلول می شود.

چسبندگی لایه ها به زیر لایه بستگی به طبیعت و قدرت نیروهای بستگی بین لایه و زیر لایه دارد و امکان دارد که این چسبندگی بعلت نیروهای واندر والس باشد. برای ثابت بودن خواص لایه و چسبندگی مناسب لایه ها لازم است که سطح زیرلایه کاملا تمیز و عاری از آلودگی باشد. ناخالصیهای سطح روی انرژی بستگی بین ماده ی انباشت شده و زیر لایه اثر می گذارد و به طور قابل ملاحظه ای چسبندگی لایه به زیرلایه را تغییر می دهد [1].

ب) خشک سازی

فرآیند خشک سازی شامل جداسازی حلال از سیستم ژل است که این فرآیند تحت شرایطی که دما، فشار و رطوبت ثابت است انجام می پذیرد. برای بدست آوردن پوششها، پودرهای سرامیکی و یا نمونه های یکپارچه، ژل آمورف بایستی خشک شود. در صورت درست صورت نگرفتن این فرآیند، ترکیبات آلی، کاتالیزور ها و حتی حلالها در نمونه باقی مانده و در هنگام لایه نشانی بعدی باعث کشیده شدن لایه قبلی به داخل محلول و نازک شدن لایه می شود. با انجام یک فرآیند خشک سازی مناسب، در هنگام عملیات بازپخت بخار مواد از لایه های زیرین کمتر بوده و در پی آن لایه های سطحی یکدست تر و دارای حفره های کمتری می باشند. یک فرآیند خشک سازی مناسب باعث

افزایش شفافیت و جهت گیری اولیه مناسب برای ساختار بلوری می شود.

ج) pH محلول

مقدار pH روی خواص ساختاری و اپتیکی تاثیر زیادی دارد با افزایش pH لایه از کیفیت بالاتری برخوردار است.

د) ماندگی سل

یک عامل مهم در میزان ویسکوزیته (چسبندگی)، ماندگی سل است. بررسی های انجام شده نشان داده که چسبندگی سل با گذشت زمان افزایش می یابد. این می تواند یک پیشروی در مرحله ژلاسیون باشد. شبکه ژل در طی پلیمریزاسیون بیشتر تثبیت می شود و دفع حلال ها به دلیل جمع شدگی ژل در طول ماندگی سل رخ می دهد و باعث ایجاد تراکم و چگالی بالاتر می شود.

2-2) روشهای آنالیز

2-2-1) پراش پرتو ایکس¹

برای مطالعه ساختار لایه ی نازک از پراش الکترون و اشعه X استفاده می شود. معمولاً زمانی که نیاز به اندازه گیری های دقیق پارامتر های شبکه است، از پراش اشعه X استفاده می شود. اختلاف بین این دو روش عمق نفوذ بیشتر پرتو های X است که لکه های پراش در مقایسه با پراش الکترونی در حدود 10^3 بار قوی تر است. دلیل مناسبتر بودن پراش پرتو ایکس برای نمونه های ضخیم تر، قدرت نفوذ بیشتر آن است. نقش پراش را حتی برای نمونه های بسیار نازک هم می توان بدست آورد [1]. پراش پرتو X یک روش عالی برای شناختن فازهای بلوری مواد، تعیین نقصهای بلوری، جهت گیری ترجیحی بلورکها، اندازه آنها، کرنش در فصل مشترک است.

برای اندازه گیری اندازه دانه ها (D) با استفاده از طرح پراش پرتو ایکس، از فرمول شرر² استفاده می شود [27] :

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Scherrer's formula

$$D = \frac{K\lambda}{\delta W \cos \theta} \quad (5-2)$$

که در این رابطه $K \sim 0.9$ ، θ زاویه براگ، λ طول موج پرتو ایکس و δW پهنای خط پراش در نیمه شدت بیشینه است. همچنین با استفاده از الگوی پراش، فاصله صفحات و ثابت های شبکه را می توان بدست آورد:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6-2)$$

در ساختار مکعبی ($a=b=c$) این کمیات از رابطه زیر بدست می آیند :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (7-2)$$

و برای ساختار چهاروجهی داریم [46]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8-2)$$

در این رابطه ها d_{hkl} فاصله ی بین صفحات شبکه اند که با اندیس های میلر (hkl) مشخص می شوند و a و c پارامتر های شبکه می باشند. پهن شدگی قله های پراش ممکن است هم ناشی از اندازه بلورک ها و هم ناشی از کرنش در فصل مشترک ایجاد شود، کرنش¹ را می توان از رابطه (9-2) محاسبه کرد [47].

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (9-2)$$

که در این رابطه D قطر ذرات، ε کرنش و β پهنای قله پراش در نیمه شدت بیشینه می باشد.

2-2-2 طیف تراگسیل²

در این روش آنالیز درصد عبور اپتیکی بر حسب طول موج مشخص می شود. به کمک این اطلاعات می توان خصوصیات اپتیکی ماده مانند ضریب جذب³ (α) و گاف نواری را بدست آورد.

¹ Strain

² Transmittance

³ Absorption coefficient

الف) ضریب جذب و گاف نواری

برخورد یک پرتو الکترومغناطیسی به یک جسم موجب می شود که بخشی از پرتو بازتاب شود (R)، بخشی دیگر از جسم عبور کند (T) و بقیه جذب ماده شود که بزرگی آن به ضریب جذب ماده (α) بستگی دارد:

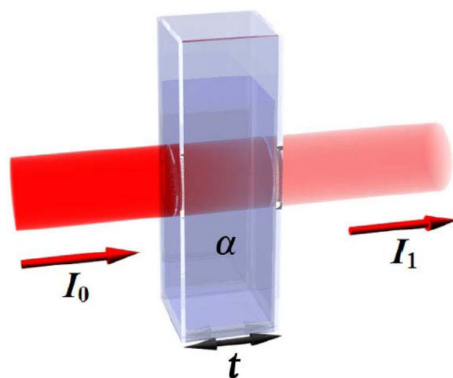
$$A + R + T = 1 \quad (10-2)$$

مطابق شکل (6-2)، I_0 شدت پرتو فرودی و I_1 شدت پرتو عبوری از ماده می باشد و در این صورت قانون تجربی بیر - لمبرت¹ به فرم زیر می باشد [48]:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \rightarrow \alpha = -\frac{1}{t} \ln T \quad (11-2)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12-2)$$

که در رابطه بالا t ضخامت نمونه می باشد.



شکل (6-2) - طرح شماتیک عبور یک موج الکترومغناطیسی از درون ماده.

اگر فوتونی با انرژی ($h\nu$) بزرگتر یا برابر با گاف نواری ماده بر ماده ای فرود آید این انرژی می تواند جذب ماده شد. و موجب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می گردد، در این صورت می توانیم گاف نواری اجسام را محاسبه کنیم. با استفاده از رابطه تاوک، گاف نواری را می توان از رابطه زیر محاسبه کرد:

¹ Beer-Lambert law

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^x \quad (13-2)$$

که در آن K یک ضریب ثابت، E_g گاف نواری ماده مورد نظر و x ضریبی است که با توجه به نوع گذار ماده انتخاب می شود که در جدول (1-2) ذکر شده است [49].

جدول (1-2) - ضریب x با توجه به نوع گذار ماده [48].

نوع گذار	x
مستقیم مجاز	$\frac{1}{2}$
مستقیم ممنوع	$\frac{3}{2}$
غیر مستقیم مجاز	2
غیر مستقیم ممنوع	3

در اینصورت به عنوان مثال با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی و برونمایی قسمت خطی منحنی می توان گاف نواری مستقیم نمونه را بدست آورد.

ب) ثوابت اپتیکی

ضریب شکست (n) را می توان با استفاده از رابطه (14-2) بدست آورد.

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - S^2}} \quad (14-2)$$

که در آن N با رابطه (15-2) داده می شود :

$$N = \left(\frac{2S}{T_m}\right) - \left(\frac{S^2+1}{2}\right) \quad (15-2)$$

است و T_m در این رابطه ماکزیمم عبور و S ضریب شکست زیرلایه است [50] که از رابطه (16-2) بدست می آید [51].

$$S = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (16-2)$$

که T_s در این رابطه میزان عبور از زیرلایه است.

ثابت دی الکتریک ماده مورد نظر را می توان با استفاده از روابط زیر بدست آورد که در آن k ضریب

خاموشی¹ و n ضریب شکست ماده است.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad (17-2)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (18-2)$$

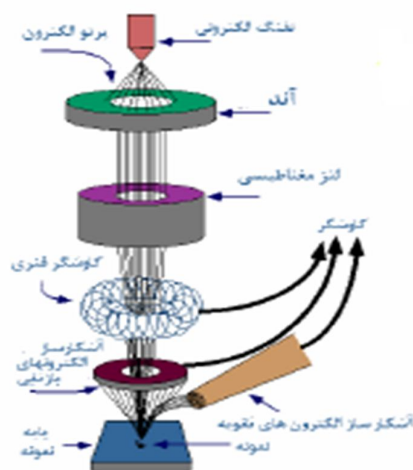
$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (19-2)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (20-2)$$

ε_1 و ε_2 قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک هستند [52] قسمت حقیقی ضریب دی الکتریک (ε_1) میزان بازتاب و قسمت موهومی (ε_2) میزان اتلاف را در نمونه مورد مطالعه را مشخص می کند [53].

3-2-2 میکروسکوپ الکترونی روبشی²

میکروسکوپ الکترونی روبشی به دسته ای از میکروسکوپ ها گفته می شود که از اشعه الکترونی برای تصویرسازی استفاده می کنند. شکل (2-7) طرحی شماتیک از نحوه اسکن سطح در میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می دهد. این نوع میکروسکوپ قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی 10 تا 100000 برابر با قدرت تفکیکی در حد 3 تا 100 نانومتر (بسته به نوع نمونه) را دارد.



شکل (2-7) - طرحی شماتیک از نحوه روبش سطح در میکروسکوپ الکترونی روبشی.

¹ Extinction Coefficient

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

وضوح تصاویر به تعداد الکترون هایی که از سطح باز گشت شده اند بستگی دارد و این تعداد به کیفیت سطح وابسته است. بنابراین وضوح تصویر نشان دهنده ی، کیفیت لایه از نظر پستی و بلندی است. برای تصویر برداری از سطح نمونه ها اگر سطح نمونه رسانا باشد تصاویر از کیفیت بیشتری برخوردار هستند. در صورت عایق بودن سطح نمونه ها، در طی کار سطح باردار شده و می تواند مسیر حرکت الکترون های بازتاب شده را تغییر دهد و در این صورت تصاویر واضح از سطح نمونه ایجاد نخواهد شد.

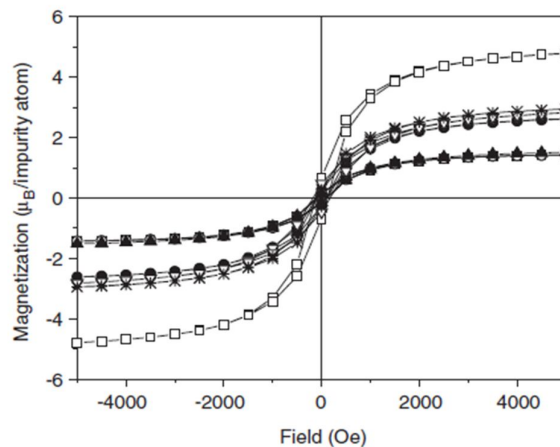
به این دلیل نمونه های غیررسانا معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شوند. برای ثبت تصاویر از نمونه های پودری باید آنها را روی یک فیلم رسانا پخش نموده و کاملاً خشک کرد. در میکروسکوپ الکترونی روبشی منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) معمولاً رشته تنگستنی می باشند اما استفاده از منابع گسیل میدان برای قدرت تفکیک بالاتر، افزایش یافته است. معمولاً الکترون های اولیه گسیل شده شتاب داده می شوند سپس دو یا سه عدسی متمرکزکننده پرتو الکترونی را کوچک می کنند تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن بین حدود (10-2 نانومتر) باشد.

2-2-4) مغناطیسی سنج با نمونه ارتعاشی¹ (VSM)

VSM دستگاهی است که از آن برای تعیین ویژگی مواد مغناطیسی مختلف استفاده می شود. این سیستم از یک نوسان ساز نسبتاً قوی برای به ارتعاش درآوردن نمونه مورد اندازه گیری در یک میدان مغناطیسی یکنواخت قابل کنترل بهره می برد. نوسان نمونه مغناطیسی باعث تغییرات شار مغناطیسی ناشی از نمونه در پیچه های ثبت کننده طراحی شده در اطراف نمونه می گردد، که میزان تغییرات شار مغناطیسی که با مغناطش نمونه به طور مستقیم متناسب است، توسط این پیچه ها به دقت اندازه گیری می شود. با اندازه گیری مغناطش نمونه در میادین مغناطیسی مختلف در شرایط کنترل شده،

¹ Vibration Sample Magnetometer(VSM)

منحنی مغناطش آن بر حسب میدان اعمالی (منحنی پسماند) رسم می‌شود که در شکل (2-8) نمونه ای از این منحنی ها نشان داده شده است [54]. با این روش ویژگی‌های مغناطیسی مواد مختلف شامل مواد نانو و حجمی قابل تعیین است.



شکل (2-8)- منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی [54].

2-2-5) مغناطومتر گرادیان نیروی متناوب¹

همانطور که در شکل (1-10) مشاهده می‌شود سیستم شامل یک قطعه پیزوالکتریک است که به یک شیشه آمورف متصل است و این شیشه نمونه را در میدان نگه می‌دارد. دو قطب آهنربا یک میدان اصلی ایجاد می‌کند و دو سیم پیچ متصل به آن با عبور جریان میدان متغیر عرضی تولید می‌کند. میدان بر نمونه نیرو وارد می‌کند و نیرو به قطعه پیزو الکتریک انتقال می‌یابد. نیروی اعمال شده به پیزوالکتریک، اختلاف پتانسیلی در دو سر قطعه ایجاد می‌کند که با اندازه گیری میدان می‌توان گشتاور را بدست آورد [55].

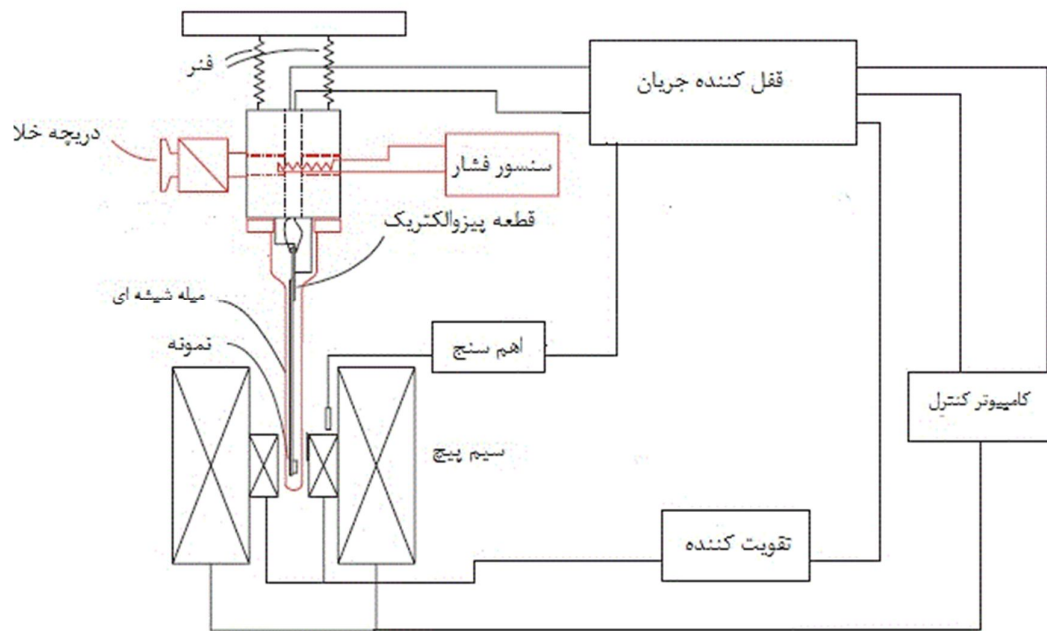
اولین سیستم AGFM ابتدا در سال 1970 توسط زیجل استرا² ساخته شد. در این سیستم گرادیان میدان تناوبی در جهت میدان اصلی بود. بعدها با تغییر ساختار سیم پیچ ها، توسط فلاندرس³

¹ Alternating Gradient Force Magnetometer (AGFM)

² Zijlstra

³ Flanders

گرادبان میدان به طور عمود بر میدان اعمال شد [55].



شکل (9-2) - سیستم AGFM [55].

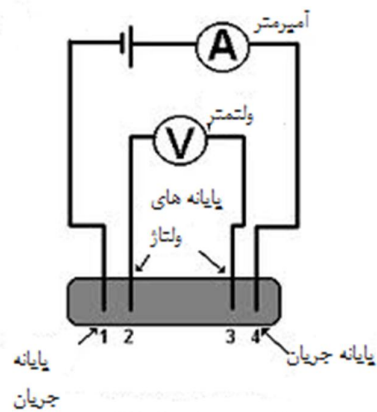
6-2-2) اندازه گیری مقاومت ویژه

برای اندازه گیری مقاومت ویژه نمونه، ابتدا مقاومت سطح اندازه گیری می شود. در این اندازه گیری از دستگاه چهارپایانه ای استفاده می شود که شامل چهارسوزن است که در فاصله ی مساوی از هم قرار دارند. همانطور که در شکل (10-2) مشاهده می شود به دوپایانه خارجی آن با یک مولد، جریان الکتریکی داده می شود و در دو پایانه دیگر اختلاف پتانسیل اندازه گیری می شود. عددی که دستگاه نشان می دهد بیانگر نسبت اختلاف پتانسیل به جریان اعمالی است که مقاومت سطحی نمونه (R_s) است. با توجه به ضخامت لایه (t)، می توان مقاومت ویژه را از رابطه ی (21-2) محاسبه کرد [27]:

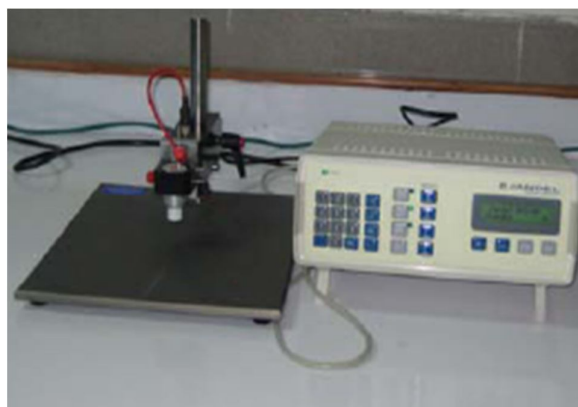
$$\rho = R_s t \quad (21-2)$$

شکل (11-2) دستگاه چهارپایانه ای که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، را نشان می

دهد.



شکل (2-10) - طرح شماتیک دستگاه چهار پایانه ای.



شکل (2-11) - دستگاه چهار پایانه ای.

فصل سوم

سنتز و مشخصه یابی نمونه ها

- مقدمه
- آماده سازی زیر لایه
- تهیه محلول
- بررسی اثر دمای بازپخت نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه های شیشه ای
- بررسی اثر آلایش کبالت
- بررسی اثر ضخامت
- بررسی اثر دمای بازپخت روی زیر لایه های نازک اکسید قلع انباشت شده بر روی زیر لایه سیلیکونی
- بررسی اثر میزان آلایش کبالت روی خواص لایه نازک اکسید قلع انباشت شده بر روی زیر لایه سیلیکونی
- بررسی اثر آلایش آهن
- خواص مغناطیسی
- نتیجه گیری

3-1) مقدمه

همانطور که قبلاً اشاره شد در روش سل-ژل خواص ساختاری و اپتیکی نمونه با تغییر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی، تحت تاثیر قرار می گیرد. ما در این پایان نامه اثرهای ناخالصی (پارامتر شیمیایی)، دمای بازپخت، ضخامت لایه و نوع زیرلایه (پارامتر فیزیکی) را روی خواص ساختاری، اپتیکی، مورفولوژی و الکتریکی نمونه های لایه نازک اکسید قلع مورد بررسی قرار می دهیم. برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker AXS با طول موج ($\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$) در بازه ی زاویه ای 20-70 درجه استفاده شده است. از این داده ها، ساختار و راستاهای بلوری و ثابت های شبکه محاسبه شده است. برای بررسی مورفولوژی سطح لایه ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شده است و برای اندازه گیری خواص اپتیکی نمونه ها از دستگاه UV-Vis مدل Shimadzu UV-1800 در بازه ی 1200-300 نانومتر استفاده شده است. داده های حاصل از اندازه گیری های اپتیکی برای محاسبه گاف نواری و ثوابت اپتیکی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین برای بررسی خواص الکتریکی نمونه ها که از دستگاه چهارپایانه ساخت شرکت (Jundel) مدل (AM3-AR) استفاده شده است.

3-2) آماده سازی زیرلایه

تمیز کردن زیرلایه قبل از لایه نشانی، امری مهم است. از طریق پاک کردن آلودگی از سطح زیر لایه، چسبندگی لایه به زیرلایه بهتر می شود و در ساختار سطح و رشد لایه تاثیر می گذارد. زیرلایه های مورد استفاده از دو جنس شیشه و سیلیکون (Si) انتخاب شدند. برای تمیز کردن زیرلایه شیشه ای ابتدا آنها را با مواد شوینده شستشو و سپس به مدت 15 تا 20 دقیقه در بشری که حاوی آب و مایع ظرفشویی است بر روی دستگاه گرمکن برقی قرار دادیم. بعد از آن زیرلایه ها را داخل بشر حاوی آب ولرم گذاشته و سپس زیرلایه ها را در محلول اتانول در دستگاه التراسونیک که در شکل (3-1) نشان داده شده است به مدت 10 دقیقه قرار دادیم. سپس توسط دستمال بدون پرز

کاملاً تمیز کرده و با گاز ازت خشک کردیم.



شکل (3-1) - دستگاه آلتراسونیک.

برای تمیز کردن زیرلایه سیلیکونی، ابتدا آن را با مایع ظرفشویی شستشو داده و سپس به مدت 5 دقیقه در محلول CP4 که حاوی 3 سی سی HF، 5 سی سی اسید نیتریک، 3 سی سی اسید سیتریک و 33 سی سی آب است قرار دادیم. سپس زیرلایه ها با آب مقطر شستشو و با گاز ازت خشک گردید.

(3-3) تهیه محلول

مواد مورد استفاده برای تهیه محلول در جدول (3-1) آورده شده است.

جدول (3-1) - مواد بکار گرفته شده در محلول ها.

فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص	جرم مولی (g/mol)	ماده
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	98/0 %	63/225	کلرید قلع . دو آبه
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	99/9 %	46/07	اتانول
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Merck	99/5 %	92/10	گلیسرین
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99/0 %	3/291	نیترات کبالت 6آبه
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	99/9 %	404/0	نیترات آهن 9 آبه

الف) تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی SnO_2 خالص

در روش سل - ژل، اولین گام محلول سازی است. برای تهیه سل، ابتدا از کلرید قلع دو آبه 0/57 مولار به میزان 3/215 گرم به عنوان پیشبرنده واکنش و 25 سی سی اتانول به عنوان حلال استفاده شد. با ترکیب کردن این مواد و هم زدن آنها در دمای اتاق، محلول شفاف بدست آمد که به مدت 5 ساعت در دمای 74 درجه سانتی گراد رفلکس شد. سپس در دمای اتاق به نسبت حجمی 11:1 گلیسرین به محلول اضافه شد و به مدت 10 دقیقه هم خورد تا محلول یکنواختی حاصل شود. آنگاه قبل از عملیات لایه نشانی محلول به مدت 24 ساعت در دمای محیط آزمایشگاه نگه داری شد.

ب) تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی SnO_2 با ناخالصی کبالت و آهن

همانطور که اشاره شد برای تهیه سل، ابتدا از کلرید قلع دو آبه 0/57 مولار به میزان 3/215

گرم به عنوان پیشبرنده واکنش و 25 سی سی اتانول به عنوان حلال استفاده گردید. با ترکیب کردن این مواد و هم زدن آنها در دمای اتاق، محلول شفاف بدست آمده به مدت یک ساعت در دمای 74 درجه سانتی گراد رفلکس شد. به منظور آلاینش ۳۰، ۲۰، ۱۰ درصد مولی ناخالصی کبالت یا آهن، نیترات کبالت یا نیترات آهن با 7 سی سی اتانول ترکیب شد و پس از یکنواخت شدن محلول، به مدت 4 ساعت در همان دما رفلکس شد. سپس گلیسرین به نسبت حجمی 11:1 به محلول اضافه گردید و به مدت 10 دقیقه هم خورد تا محلول یکنواخت حاصل شد. آنگاه محلول به مدت 24 ساعت در دمای محیط آزمایشگاه نگه داری شد.

برای اکسید قلع انباشت شده بر روی زیرلایه های شیشه ای پارامترهای: اثر دمای بازپخت، اثر آلاینش ناخالصی کبالت، اثر ضخامت، اثر آلاینش ناخالصی آهن و برای زیرلایه های Si پارامترهای: اثر دمای بازپخت، اثر آلاینش ناخالصی کبالت را بررسی کردیم.

3-4) بررسی اثر دمای بازپخت نمونه های سنتز شده بر روی

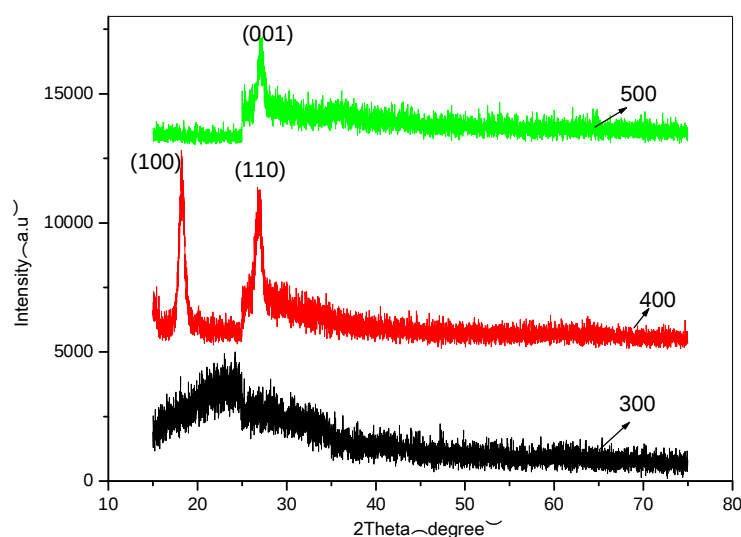
زیرلایه های شیشه ای

ابتدا به بررسی اثر دمای بازپخت روی خواص ساختاری لایه ها پرداخته شد تا به دمای مناسب جهت نشانی برسیم. بدین منظور از محلول با 10 درصد مولی ناخالصی کبالت استفاده شد که به مدت 24 ساعت در دمای محیط آزمایشگاه نگه داری شده بود. عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و با سرعت 5 cm/min بر روی زیرلایه های شیشه ای انجام گرفت. عملیات خشک سازی نمونه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120 °C انجام شد. عملیات انباشت به طریق مذکور 5 بار تکرار گردید و بازپخت نمونه ها در دماهای 300 و 400 و 500 درجه سانتی گراد در یک کوره الکتریکی انجام شد. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما حدود 125 نانومتر بدست آمد.

الف) طیف پراش اشعه ایکس

مطالعه ساختار بلوری و جهت یابی صفحات بلوری لایه های نازک اکسید قلع توسط پراش

پرتو ایکس انجام شد. شکل (2-3) طیف های XRD لایه های نازک اکسید قلع که با 10 درصد کبالت آلائیده شدند را در دماهای بازپخت 300 ، 400 و 500 درجه سانتی گراد نشان می دهد. همانطور که از طرح پراش دیده می شود فاز اکسید قلع در نمونه با دمای باز پخت 300°C تشکیل نشده ولی نمونه های باز پخت شده در دماهای بازپخت 400 و 500 درجه سانتی گراد تشکیل ساختار چند بلوری چهارگوشی روتایل را نشان می دهند. نمونه ی باز پخت شده در دمای 400°C دارای دو قله پراش در راستاهای (100) و (110) و در طرح پراش نمونه با دمای بازپخت 500°C تنها قله ترجیحی (001) مربوط به ساختار چهارگوشی روتایل وجود دارد که نشان می دهد با افزایش دمای باز پخت جهت گیری بلورکها دچار تغییر شده است.



شکل (2-3)- طیف های XRD لایه های اکسید قلع آلائیده با 10٪ مولی کبالت و بازپخت شده در دماهای

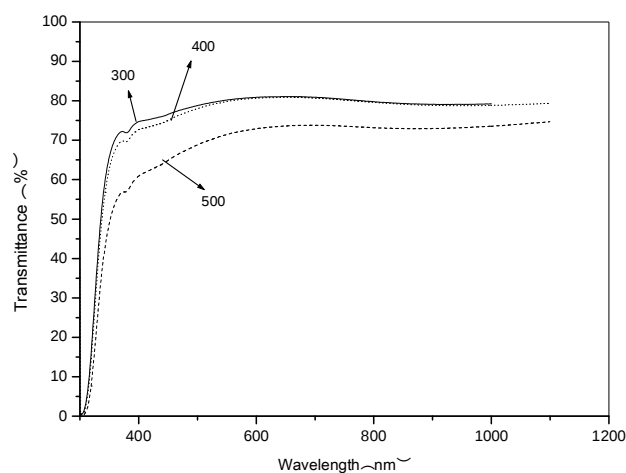
300 ، 400 و 500 درجه سانتی گراد.

پارامترهای شبکه را می توان با استفاده از مجموعه روابط (2-6) و (2-9) محاسبه نمود. نتایج بدست آمده برای پارامترهای c و a به ترتیب 3/282 و 4/776 آنگستروم می باشد که با مقادیر گزارش شده 3/19 و 4/783 آنگستروم تطابق خوبی دارد [23]. برای محاسبه اندازه دانه ها از رابطه (2-5) می توان استفاده نمود. اندازه دانه در دمای 400 درجه سانتی گراد 22 نانومتر و در دمای بازپخت 500

درجه سانتی گراد پهنای خط پراش افزایش یافته و اندازه دانه ها به 18 نانومتر می رسد. این نتایج نشان می دهد که دمای بازپخت مناسب احتمالا 400°C می باشد. به همین دلیل در ادامه کار برای بازپخت نمونه ها دمای 400°C انتخاب گردید.

(ب) خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی لایه ها ابتدا طیف های تراگسیل آنها را با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری کردیم. شکل (3-3) طیف های تراگسیل نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها حدود 70٪ (در ناحیه طول موج مرئی) می باشد. مقایسه طیف های تراگسیل نمونه ها نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت، درصد عبور کاهش می یابد که این نتیجه در توافق با گزارش ام. کرانکس¹ و همکارانش می باشد [56]. بنابراین با افزایش دمای بازپخت شفافیت نمونه کاهش می یابد که این می تواند به دلیل کوچک شدن اندازه بلورک ها با افزایش دمای بازپخت باشد که در نتیجه آن پراکندگی از مرز دانه ها افزایش و عبور کاهش می یابد [27].



شکل (3-3) – طیف های تراگسیل نمونه های مطالعه شده در دماهای بازپخت 300، 400، 500 درجه سانتی گراد.

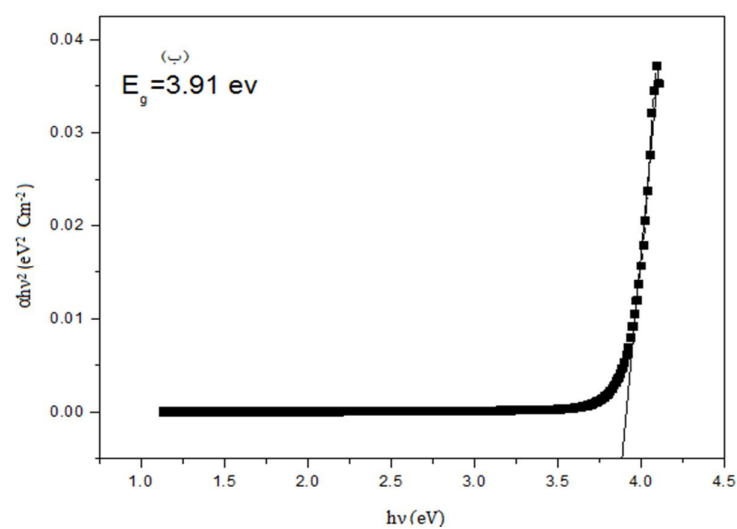
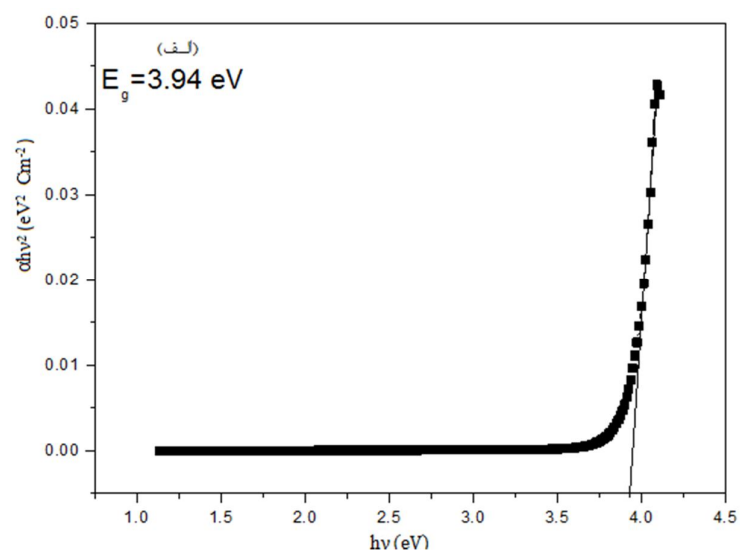
¹ M.Krunk

با استفاده از طیف تراگسیل لایه ها می توان تغییرات گاف نواری را برحسب دمای بازپخت بررسی کرد. برای این منظور با توجه به روابط (2-11) و (2-13) ابتدا ضریب جذب و سپس گاف نواری محاسبه شده است.

شکل (3-4) نمودار های تغییرات $(\alpha hv)^2$ را برحسب انرژی فوتون برای نمونه های با دماهای بازپخت 400 و 500 درجه سانتیگراد را نشان می دهد. با استفاده از برون یابی قسمت خطی این منحنی گاف نواری نمونه ها بدست آمده است. همانطور که دیده می شود با افزایش دمای بازپخت گاف نواری تا حدود 30 میلی الکترون ولت کاهش می یابد. کاهش گاف نواری ممکن است بدلیل حضور نقص های بلوری باشد که می توانند باعث افزایش چگالی حالت های جایگزیده در گاف نواری شده و در نتیجه باعث کاهش گاف نواری نمونه شوند [57]. با افزایش دمای بازپخت، ممکن است تعدادی از تھی جاهای اکسیژن توسط اکسیژن اشغال شوند و موجب کاهش گاف نواری گردد که این کاهش گاف نواری با افزایش دمای بازپخت در کار ام. ار. اسلام¹ و همکارانش گزارش شده است [58]. با استفاده از داده های طیف های تراگسیل و رابطه های (2-14) تا (2-20) ضریب شکست و ثابت دی الکترونیک نمونه ها با دماهای بازپخت 400 و 500 درجه سانتی گراد محاسبه شده است. نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج در شکل (3-5) رسم شده است. همانطور که انتظار داریم تغییرات ضریب شکست در نزدیکی لبه جذب شدید می باشد و با افزایش طول موج کاهش می یابد و تقریباً به مقدار ثابتی می رسد. این روند تغییرات در گزارش ام. کاگلار² و همکارانش نیز مشاهده شده است [59] و با افزایش دمای بازپخت ضریب شکست نمونه افزایش داشته است.

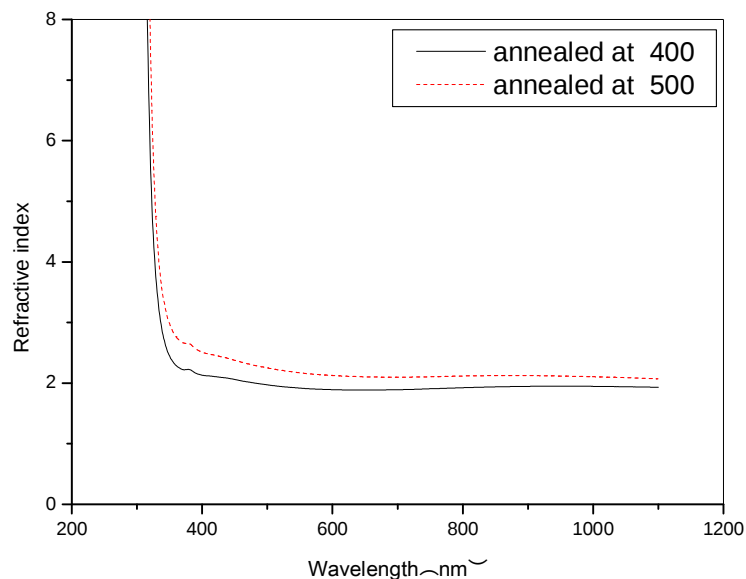
¹ M.R.Islam

² M.Caglar



شکل (3-4)- نمودار های $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فرودی نمونه های مطالعه شده در دماهای بازپخت

الف) 400 ب) 500 درجه سانتی گراد.



شکل (3-5)- نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 400 و 500 درجه سانتی گراد.

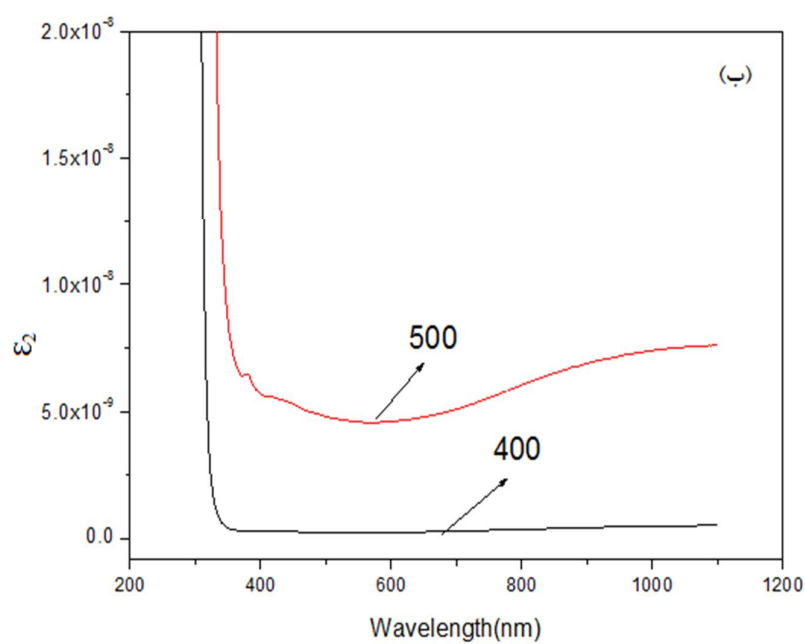
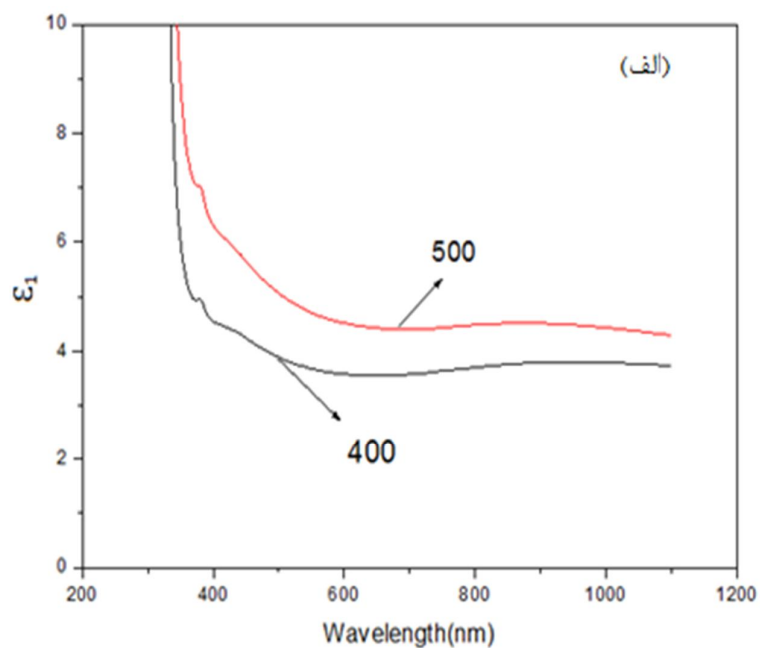
تغییرات ثابت های دی الکتریک ϵ_1 و ϵ_2 بر حسب طول موج برای دو نمونه در شکل (3-6) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک با کاهش طول موج افزایش می یابند که این نتایج با یافته های گروه زد. ام. دانگ¹ و همکارانش در تطابق می باشد [60].

قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) ثابت دی الکتریک به ترتیب نشانگر پاشندگی و اتلاف در محیط می باشند. در هر دو نمونه میزان اتلاف در محیط به طور قابل ملاحظه ای کمتر از میزان پاشندگی است. بعلت کوچک بودن ابعاد دانه های نمونه بازپخت شده در دمای 500 درجه نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای 400°C ، میزان اتلاف و پاشندگی در نمونه بازپخت شده در دمای 400 کمتر از نمونه بازپخت شده در دمای 500 می باشد که طبق گزارش اوانگ² و همکارانش ثوابت دی الکتریک به مرزدانه ها بستگی دارد و با کوچک شدن اندازه دانه ها، مرزدانه ها افزایش و پاشندگی و

¹ Z.M.Dang
² Awangi

اتلاف افزایش می یابد [61]. همانطور که مشاهده می شود برای نمونه بازپخت شده در دمای 500°C

اتلاف یک وابستگی به فرکانس دارد.



شکل (3-6)- تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 400 و 500

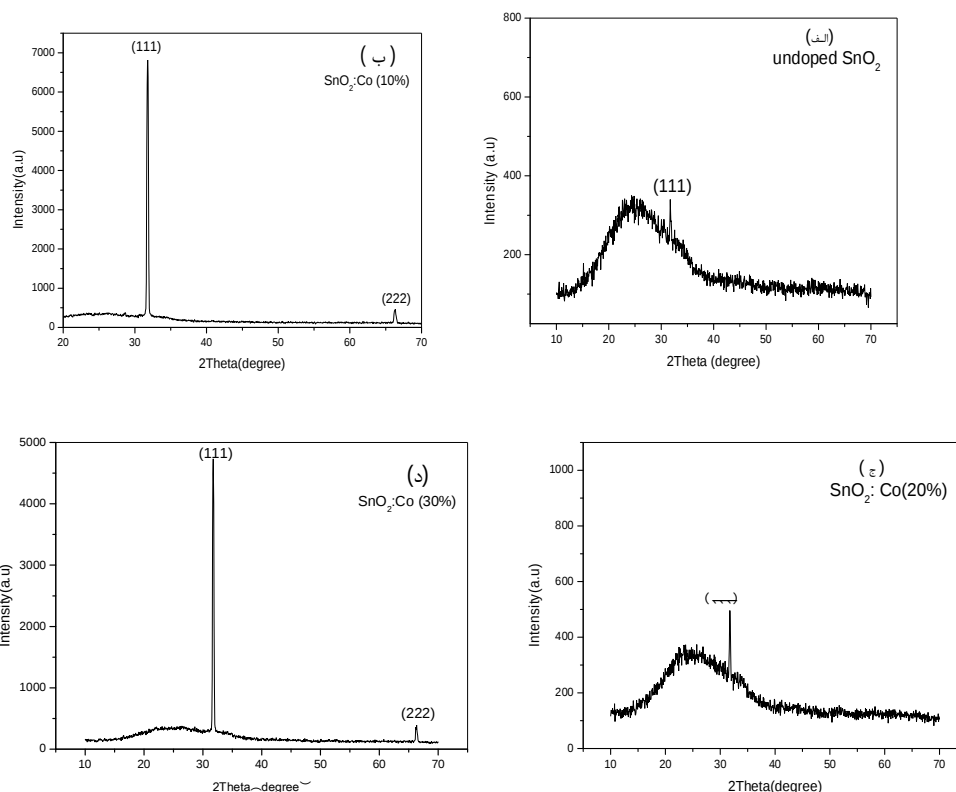
درجه سانتی گراد الف) ϵ_1 ب) ϵ_2

5-3) بررسی اثر آلاینش کبالت

از محلول های شامل 0، 10، 20 و 30 درصد ناخا لصی کبالت، عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و با سرعت 5 cm/min بر روی زیرلایه شیشه انجام گرفت و نمونه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120°C خشک سازی شدند. عملیات انباشت 7 بار تکرار شد و بازپخت نمونه ها در دمای 0°C 400 به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما محاسبه که حدود 140 نانومتر بدست آمد.

الف (طیف پراش اشعه ایکس

شکل (3-7) طیف پراش اشعه ایکس از نمونه های خالص و آلاینده شده با کبالت را نشان می دهد. در تمام طیف های XRD قله پراش ناشی از صفحات (111) دیده می شود. شدت این قله در نمونه های با آلاینش 10٪ و 30٪ بیشتر از سایر نمونه هاست. همچنین در این نمونه ها قله ضعیف دیگری که ناشی از صفحات (222) است دیده می شود. حضور این قله ها نشانگر تشکیل ساختار مکعبی اکسید قلع می باشد. همانطور که اشاره شد شدت قله مربوط به پراش از صفحات (111) بیشتر از سایر قله ها است که می تواند نشانگر راستای ترجیحی رشد بلور باشد. هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه و یا خوشه های کبالت در طیف های پراش مشاهده نمی شود.



شکل (3-7)- طیف XRD نمونه $\text{SnO}_2:\text{Co}$ با درصدهای کبالت متفاوت الف) بدون ناخالصی ب) 10% ج) 20% د) 30%.

عنصر قلع متعلق به گروه چهارم جدول تناوبی و کبالت یک فلز واسطه است. با وارد کردن ناخالصی کبالت در ساختار اکسید قلع، اتم های کبالت جایگزین اتم قلع می شوند و بعلت بزرگتر بودن شعاع یونی اتم های کبالت (حدود 0/82 آنگستروم) نسبت به قلع (حدود 0/74 آنگستروم) می تواند ثابت شبکه بلوری را تحت تاثیر قرار دهد [62]. بنابراین افزایش درصد آلاینش می تواند در کیفیت ساختاری نمونه ها تاثیر داشته باشد.

اندازه بلورکها و ثابت های شبکه این نمونه ها با استفاده از روابط (2-5) و (2-7) محاسبه شده اند که نتایج آن در جدول (3-2) ثبت شده است. مقدار ثابت شبکه که در کارت JCPDS گزارش شده برابر با 4/925 می باشد. نتایج نشان می دهد که با افزایش کبالت ثابت شبکه اندکی افزایش یافته است که می تواند به دلیل بزرگتر بودن شعاع یونی کبالت نسبت به قلع باشد. این نتایج با

گزارش لیو¹ و همکارانش در توافق است [62]. همچنین ابعاد بلورک ها با افزایش کبالت کاهش می یابد که این رفتار در کارهای دیگران نیز گزارش شده است [۲۷،۶۳].

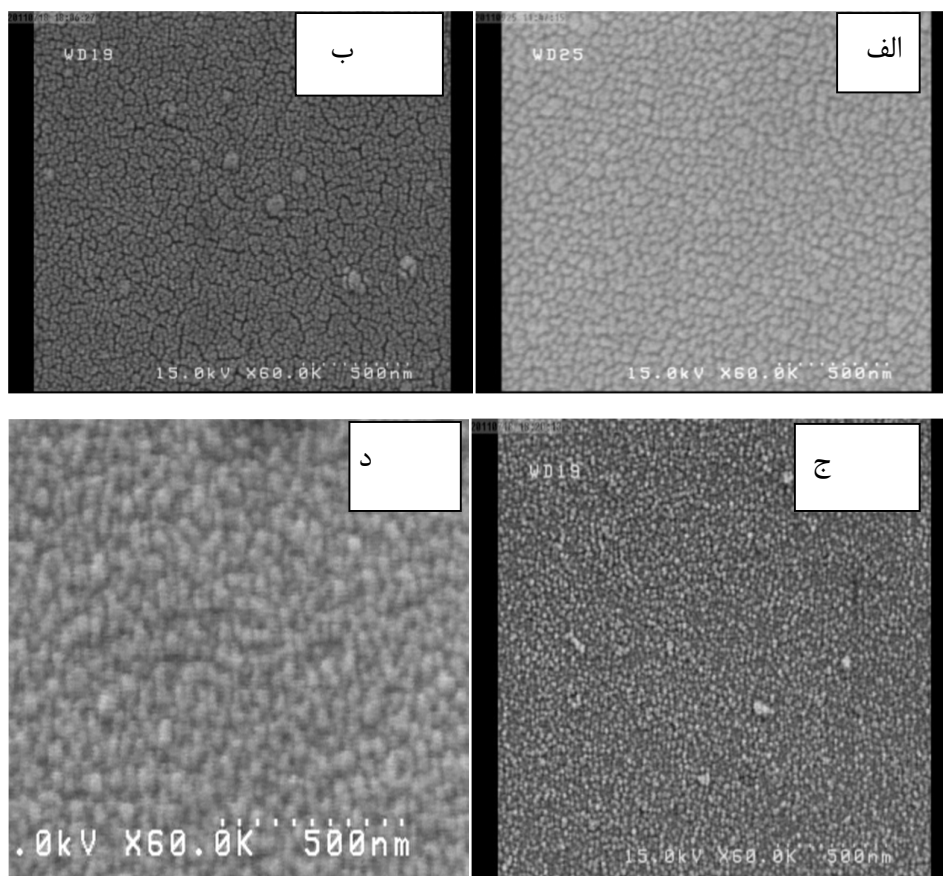
جدول (2-3)- مقادیر ثابت های شبکه و اندازه بلورک های لایه نازک اکسید قلع آلاینده شده با درصدهای متفاوت کبالت.

پراش از صفحات (111)	ابعاد متوسط بلورکها (nm)	$a = b = c (A^{\circ})$
بدون آلاینش	58	4/870
10 %	53	4/871
20 %	49/5	4/873
30 %	42	4/874

ب) تصاویر FESEM

به منظور مطالعه بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FESEM از نمونه های SnO_2 آلاینده شده با درصد های مختلف کبالت تهیه شد. در شکل (3-8) این تصاویر نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر مشاهده می شود با افزایش کبالت اندازه ذرات کوچکتر می شود که با اندازه گیری بدست آمده از رابطه شرر در جدول (2-3) در توافق می باشد. همه لایه ها تقریباً دارای توزیع دانه ای یکنواخت هستند ولی مرزدانه ها در نمونه 20 % دارای وضوح بیشتری می باشد و دانه ها کوچکتر می باشند در دیگر تصاویر بنظر می آید که دانه ها قدری بهم چسبیده اند.

¹ Liu



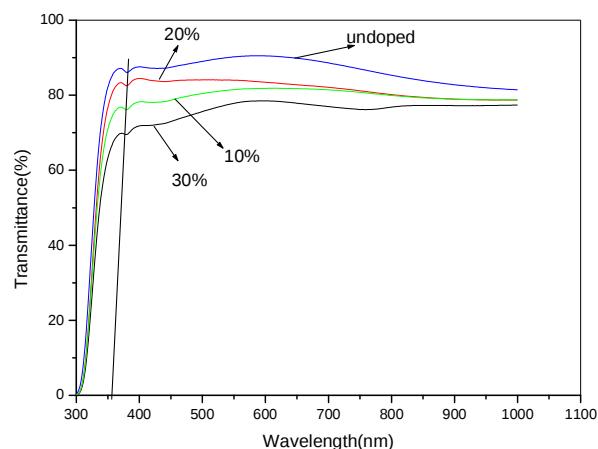
شکل (3-8) - تصویرهای FESEM لایه های نازک اکسید قلع آلائیده شده با درصد های متفاوت Co

الف) بدون ناخالصی ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪

ج) خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف های تراکسیل آنها در ناحیه 300-1100 نانومتر اندازه گیری شد و نتایج آن در شکل (3-9) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود عبور متوسط نمونه بدون آلاینش حدود 90٪ می باشد که پس از آلاینش به حدود 70٪ کاهش می یابد همچنین مشاهده می گردد که درصد عبور برای آلاینش های کبالت 10٪ و 30٪ به ترتیب کاهش می یابد. لیکن برای نمونه دارای 20٪ کبالت میزان عبور اندکی بیشتر از نمونه 10٪ است. در حالت کلی با کاهش ابعاد بلورک ها پراکندگی از مرزخانه ها افزایش یافته و در نتیجه عبور کاهش یافته است، این نتایج با نتایج گروه محقق و همکارانش در توافق است [27]. همانطور که مشاهده می شود در ناحیه

طول موج 356 نانومتر یک جذب در همه نمونه ها وجود دارد که ممکن است ناشی از زیرلایه باشد.



شکل (9-3)- طیف تراگسیل نمونه ها در بازه طول موجی 300-1100 نانومتر.

با استفاده از داده های طیف تراگسیل می توان ضریب جذب (α) را بدست آورد و نمودار

$(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی را با استفاده از رابطه (2-13) رسم کرد. با استفاده از روش

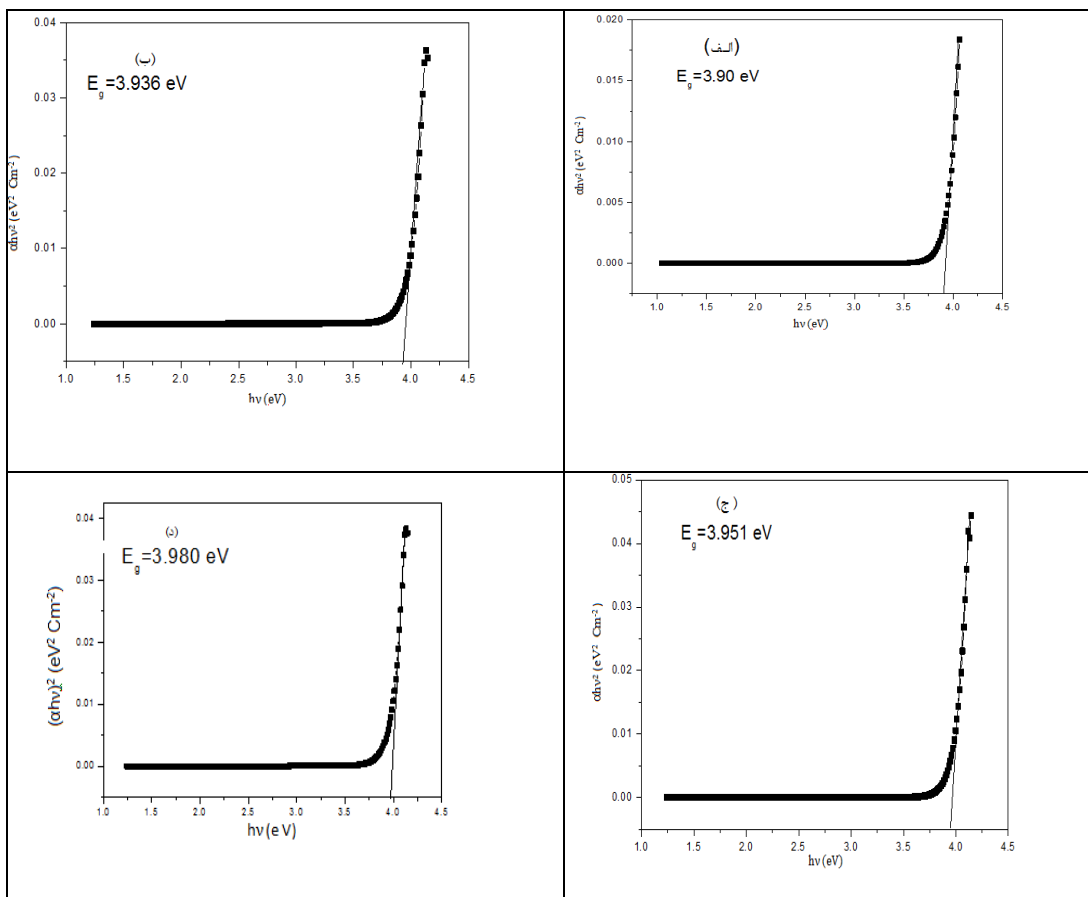
برون یابی قسمت خطی گاف نواری را محاسبه که در شکل (3-10) نشان داده شده است.

همانطور که مقادیر گاف نواری نشان می دهند با افزایش ناخالصی کبالت گاف نواری حدود 80

میلی الکترون ولت افزایش می یابد که ممکن بعلت اثر موس- برشتاین باشد این نتیجه با گزارش

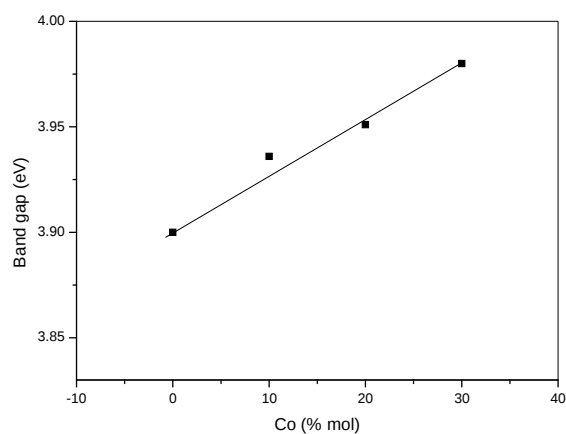
دیگران نیز در توافق است [37 و 27]. در شکل (3-11) تغییرات گاف نواری بر حسب درصد مولی

کبالت نشان داده شده است که با افزایش آلایش، گاف نواری تقریباً بطور خطی افزایش می یابد.



شکل (3-10)- نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی، برای نمونه SnO_2 آلاینده شده با

درصدهای کبالت الف) بدون آلاینش ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪.

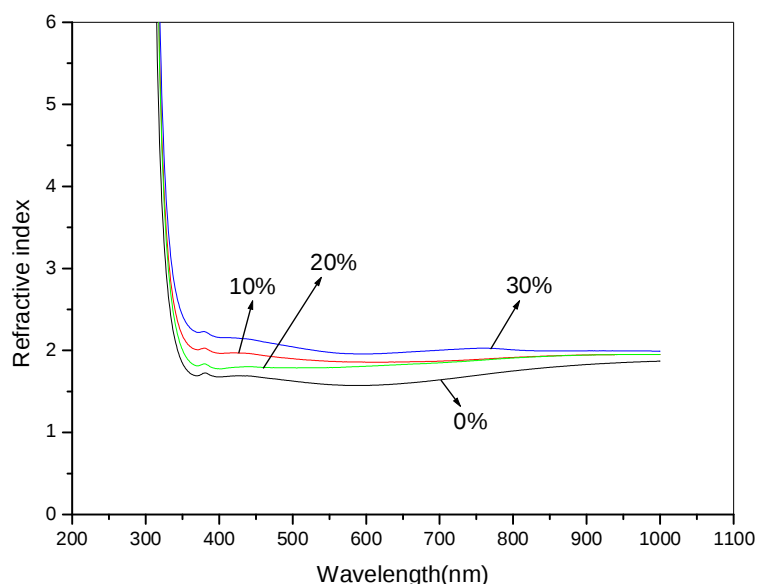


شکل (3-11)- تغییرات گاف نواری بر حسب مقدار درصد مولی کبالت برای نمونه های مطالعه شده.

منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج به کمک نرم افزار پوما و طیف تراگسیل

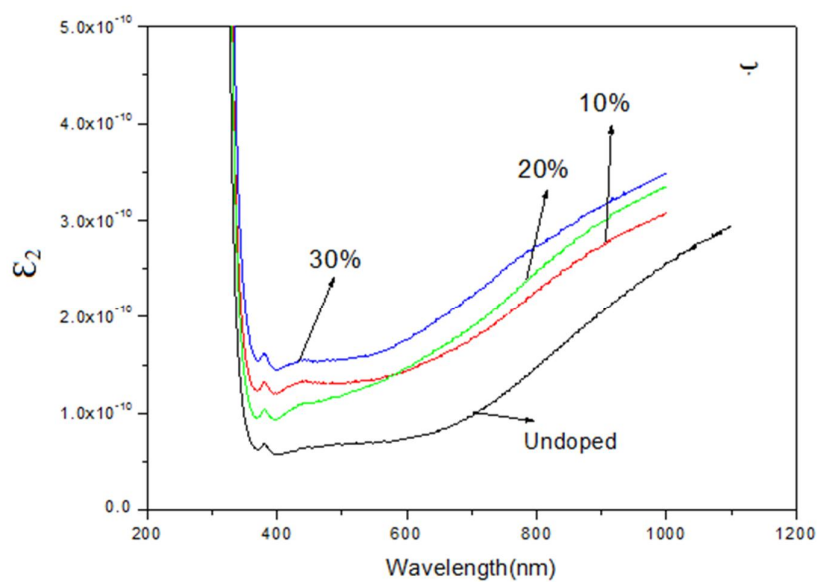
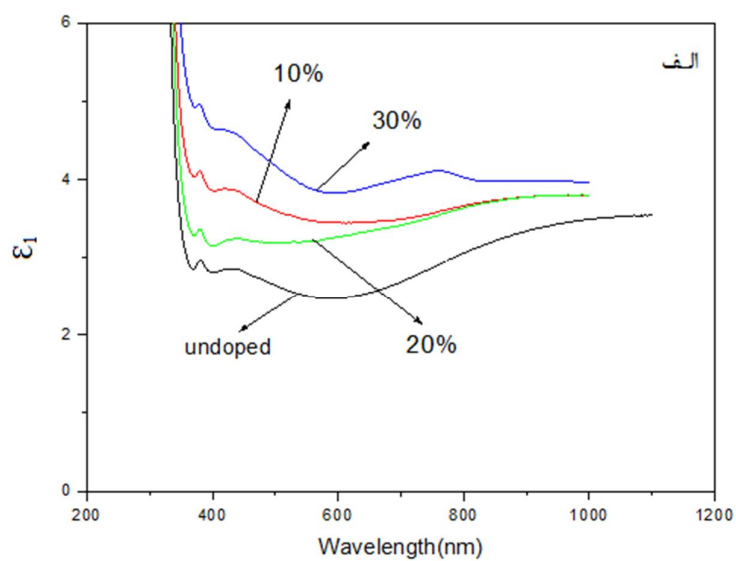
نمونه ها محاسبه شد. شکل (3-12) تغییرات ضریب شکست را بر حسب طول موج برای لایه های

نازک اکسید قلع آلاینده شده با در صدهای متفاوت کبالت را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود ضریب شکست در نواحی لبه ی جذب افزایش و در ناحیه با طول موج بلند تقریباً ثابت می شود و لایه های با بیشترین درصد کبالت و بدون ناخالصی به ترتیب بالاترین و کمترین مقدار ضریب شکست را دارا می باشند بنابراین با افزایش آلاینش زبری سطح افزایش می یابد و شکست و پراکندگی نور بیشتر می شود [64] و همچنین لایه با 20 درصد کبالت ضریب شکست کمتری نسبت به لایه با ده درصد ناخالصی کبالت دارد که احتمالاً بدلیل تفاوت ترکیب دانه بندی آن می باشد. ثابت های دی الکتریک نمونه ها با کمک روابط (2-14) تا (2-20) محاسبه و در شکل (3-13) نشان داده شده است.



شکل (3-12)- منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای اکسید قلع آلاینده شده با درصدهای متفاوت کبالت.

همانطور که در شکل (3-13) مشاهده می شود با افزایش مقدار کبالت مقادیر قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک افزایش می یابد که افزایش مرزدانه ها می تواند اتلاف و پاشندگی نمونه را افزایش دهد [61]. در همه نمونه ها میزان پاشندگی در محیط به طور قابل ملاحظه ای بیشتر از اتلاف است.



شکل (3-13)-تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای لایه نازک اکسید قلع آلیپده شده با درصد های

متفاوت کبالت الف) ϵ_1 ب) ϵ_2 .

6-3) بررسی اثر ضخامت

در این قسمت برای تهیه نمونه های مورد بررسی از محلول حاوی 10 درصد ناخالصی کبالت استفاده شده است. عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و بر روی زیرلایه شیشه انجام گرفت. نمونه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120 درجه خشک سازی و عملیات انباشت 7، 10 و 15 بار تکرار شد. بازپخت نمونه ها در دمای 400 درجه سانتی گراد و مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما محاسبه و مقادیر متوسط ضخامت لایه ها 140، 145 و 170 نانومتر به ترتیب برای لایه های با تعداد دفعات لایه نشانی 7، 10 و 15 مرتبه بدست آمد.

الف) طیف پراش اشعه ایکس

شکل (3-14) طیف های پراش پرتو X مربوط به لایه های اکسید قلع آلاینده شده با ده درصد کبالت را با تعداد لایه نشانی 7 و 15 بار را نشان می دهد. در طیف ثبت شده برای نمونه با 7 مرتبه لایه نشانی، قله های ناشی از پراش از صفحات (111) و (222) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی اکسید قلع دیده می شود ولی در نمونه با تعداد دفعات لایه نشانی 15 بار، زمینه ناشی از زیرلایه شیشه غالب و قله های ناشی از پراش از صفحات (110) و (101) با شدت کم مشاهده می شوند. که مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی روتایل اکسید قلع است. این نتایج نشان می دهد که افزایش تعداد دفعات لایه نشانی که همراه با خشک سازی در هر مرحله از عملیات لایه نشانی می باشد برخلاف انتظار باعث بهبود ساختار نشده بلکه باعث تغییر ساختار شده است. همانطور که در فصل اول ذکر شد اکسید قلع هم در ساختار مکعبی و هم چهارگوشی روتایل می تواند متبلور شود. انرژی سطوح چهارگوشی روتایل نسبت به مکعبی پایین تر است. برای تعیین ثابت شبکه ساختار مکعبی از فرمولهای (2-6) و (2-7) و برای ساختار چهارگوشی روتایل از فرمولهای (2-6) و (2-8) و برای تخمین ابعاد بلورک ها از فرمول شرر (2-5) استفاده شده است. نتایج محاسبات در جدول

(3-3) آمده است. همانطور که این نتایج نشان می دهند با عنایت به تغییر ساختار نمونه ها ثابت شبکه آنها نیز تغییر کرده است. ثابت های شبکه برای ساختار مکعبی اکسید قلع آلاینده با ده درصد کبالت بزرگتر از ثابت های شبکه ساختار چهارگوشی روتایل این ترکیب می باشد. این نتایج با گزارشات گروه اس. اونیو¹ و سویتاه در توافق می باشد [۲۵،۳۳]. همچنین همانگونه که انتظار می رود چون نمونه سنتز شده با تعداد دفعات لایه نشانی بیشتر تحت عملیات گرمایی بیشتری قرار گرفته است لذا وابستگی زمانی اندازه دانه ها در عملیات رشد با رابطه (1-3) داده می شود [66 و 65].

$$d^2 - (1-3)$$

$$d_0^2 = k t$$

در این رابطه d اندازه نهایی دانه پس از مدت زمان t ، d_0 اندازه اولیه دانه می باشد. همچنین k با رابطه زیر مشخص می گردد که در این رابطه

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (2-3)$$

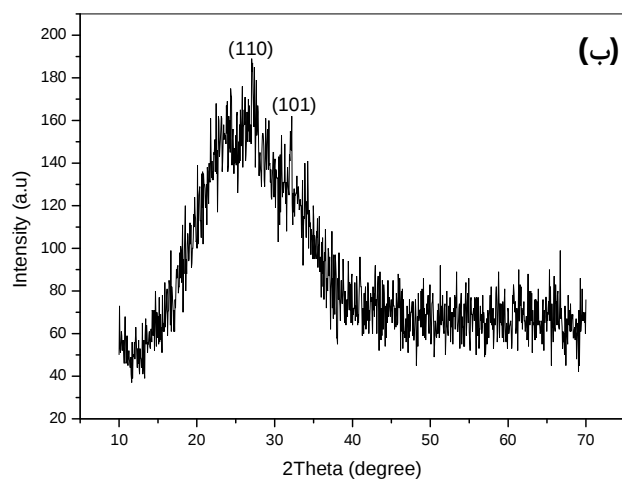
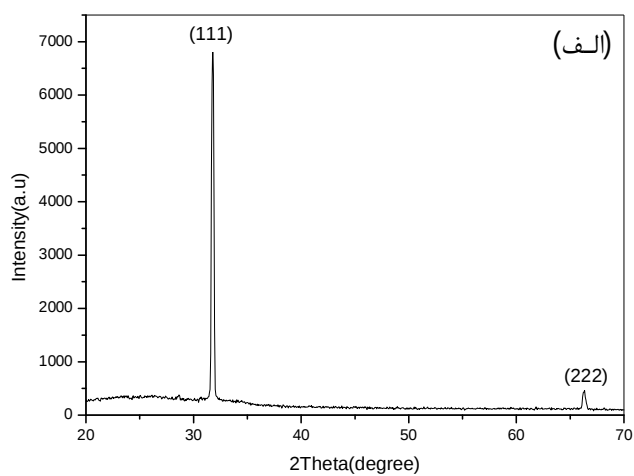
که k_0 یک عدد ثابت، Q انرژی فعالسازی تحرک مرزی² و T دمای مطلق می باشد [66]. این روابط نشان می دهند با گذشت زمان ابعاد دانه ها بزرگتر می شوند. بزرگتر شدن ابعاد دانه ها می تواند منجر به افزایش ضخامت لایه گردد [67]. بنابراین ابعاد دانه ای لایه با ضخامت بزرگتر بیشتر خواهد بود. افزایش اندازه بلورک ها با افزایش ضخامت لایه در گزارش سندی ری³ و همکارانش [38] و همچنین در گزارش تی. آر. گیرالدی⁴ و همکارانش گزارش شده است [65].

¹ S. Ono

² Boudary mobility

³ Sandy ray

⁴ T.R.Giraldi



شکل (3-14)- طیف های XRD نمونه های اکسید قلع با ده درصد کبالت و با تعداد دفعات لایه نشانی متفاوت

الف) 7 ب) 15.

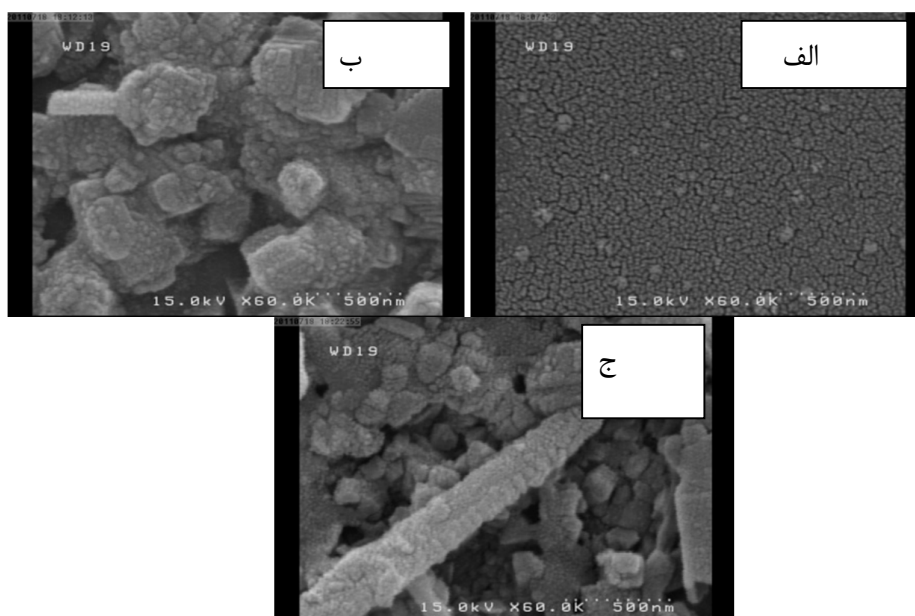
جدول (3-3)- ثابت های شبکه و اندازه بلورک ها برای لایه اکسید قلع آلائیده شده با ده درصد کبالت با تعداد

دفعات لایه نشانی 7 و 15 بار.

تعداد لایه نشانی	$a = b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$D(\text{nm})$
7	4/871	4/871	53
15	4/64	3/16	126

ب) تصاویر FESEM

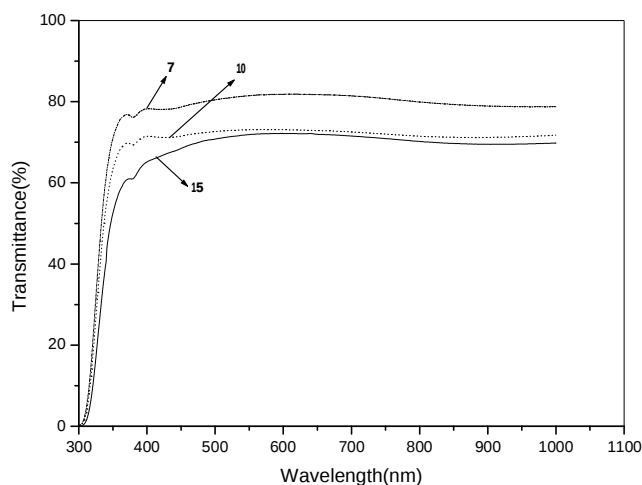
با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می توان اطلاعاتی از ساختار و نحوه چینش بلورک ها بدست آورد. همانطور که در شکل (3-15) مشاهده می شود با افزایش ضخامت لایه ها، ساختار نمونه ها به فرم توده های بهم چسبیده که شامل بلورک هستند در آمده اند. همانطور که این تصاویر نشان می دهند به نظر می رسد با افزایش ضخامت لایه ها، زبری سطح نمونه ها نیز افزایش یافته است. مشابه این رفتار در گزارش دیگران نیز آمده است [38 و 68].



شکل (3-15)- تصاویر FESEM برای لایه نازک اکسید قلع آلاینده شده با ده درصد مولی کبالت برای تعداد دفعات لایه نشانی الف) 7 ب) 10 ج) 15.

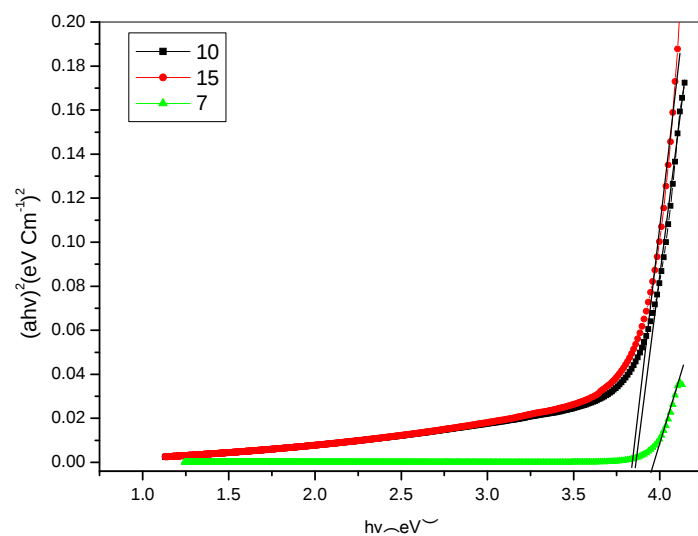
ج) خواص اپتیکی

در شکل (3-16) طیف های تراگسیل نمونه های سنتز شده نشان داده شده است. همانطور که در این نمودار دیده می شود و انتظار داریم با افزایش ضخامت لایه عبور از 80٪ به 70٪ کاهش یافته است و لبه جذب اندکی به سمت طول موج های بلندتر جابجا شده است.

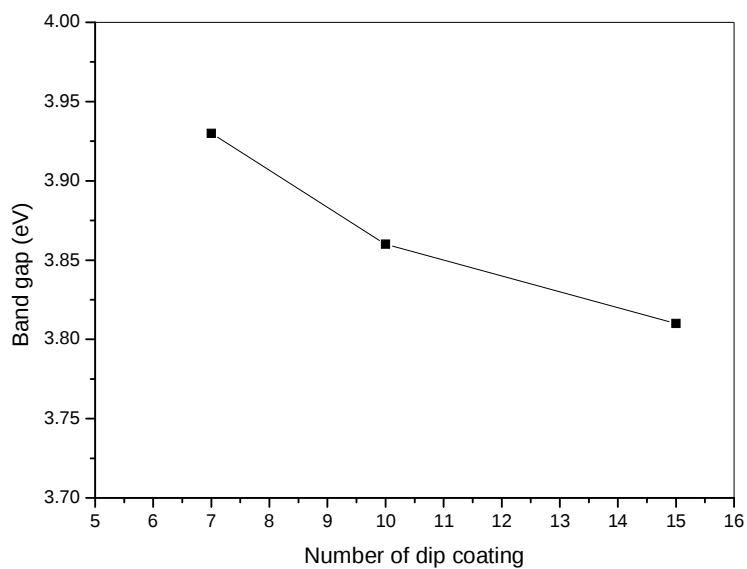


شکل (3-16)-طیف های تراگیسیل اکسید قلع با ده درصد کبالت با تعداد دفعات لایه نشانی.

به منظور بررسی تغییرات گاف نواری با تعداد دفعات لایه نشانی، نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (3-17) رسم شده است. مقادیر بدست آمده برای نمونه های هفت، ده و پانزده بار لایه نشانی به ترتیب برابر $3/93$ ، $3/86$ و $3/81$ الکترون ولت می باشند. بنابراین همانطور که در شکل (3-18) نشان داده شده است گاف نواری با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی کاهش یافته است که این روند در گزارش های دیگران نیز مشاهده شده است [38]. این کاهش ممکن است بدلیل افزایش اندازه بلورک ها باشد. از سوی دیگر افزایش ضخامت ممکن است باعث افزایش چگالی نقص های بلوری و در نتیجه افزایش حالت های جایگزیده در گاف نواری شده و در نتیجه منجر به کاهش گاف نواری شده باشد [58].



شکل (3-17)- نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های با دفعات لایه نشانی متفاوت.

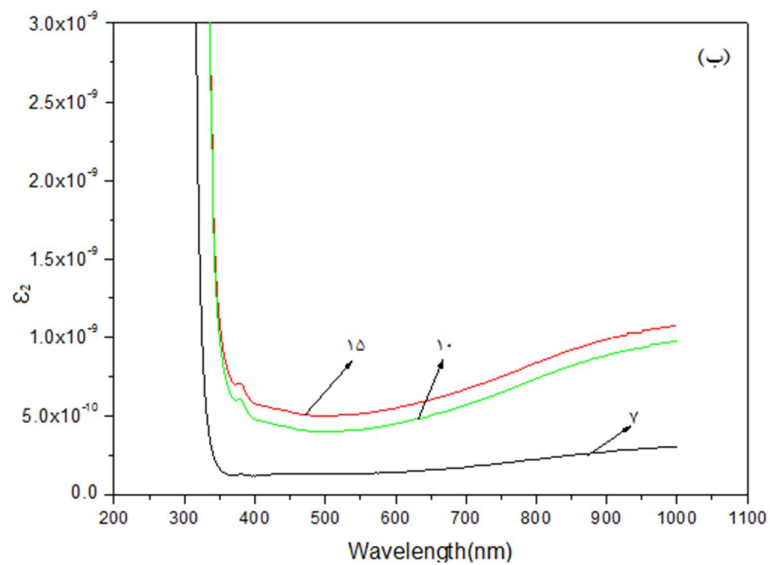
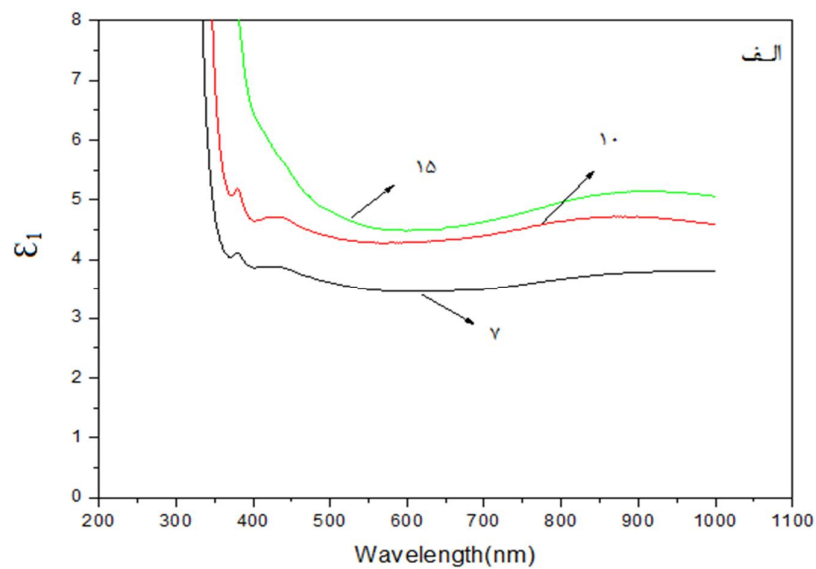


شکل (3-18)- تغییرات گاف نواری بر حسب تعداد دفعات لایه نشانی برای نمونه های مورد مطالعه.

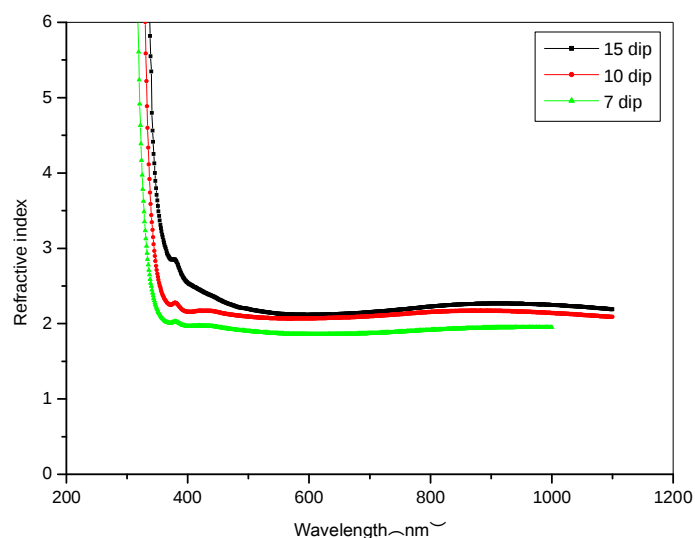
شکل (3-19) تغییرات قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک را بر حسب طول موج و

شکل (3-20) تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج را برای لایه های اکسید قلع آلایش یافته با

ده درصد کبالت و تعداد دفعات لایه نشانی متفاوت نشان می دهد.



شکل (3-19)- تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای لایه نازک اکسید قلع آلاینده شده با ده درصد مولی کبالت با تعداد لایه نشانی متفاوت الف (ϵ_1 ب ϵ_2).



شکل (3-20)- منحنی های تغییرات ضریب شکست لایه های با تعداد دفعات لایه نشانی متفاوت.

این نمودارها نشان می دهند که با افزایش ضخامت لایه، ضریب شکست، قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک افزایش می یابد. که این نتیجه با نتایج مارد¹ و همکاران تطابق دارد [68]. همچنین برای لایه های دارای ضخامت بیشتر ثابت های دی الکتریک یک وابستگی به طول موج را نشان می دهد.

7-3 بررسی اثر دمای بازپخت روی لایه های نازک اکسید قلع

انباشت شده بر روی زیرلایه سیلیکون

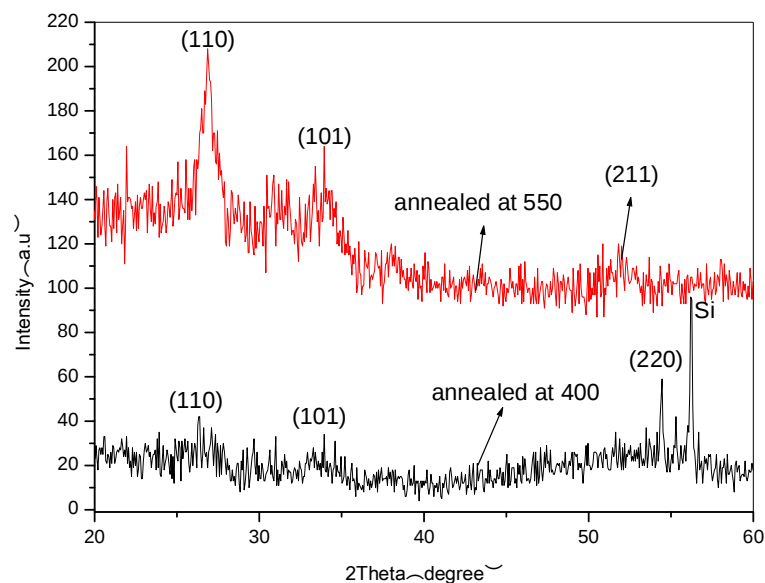
با استفاده از محلول اکسید قلع خالص، عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و بر روی زیرلایه سیلیکون انجام گرفت. لایه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120°C خشک سازی شدند و سپس عملیات انباشت 7 بار تکرار گردید. با توجه به تغییر زیرلایه، بازپخت نمونه ها در دماهای 400 و 550 درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما حدود 150 نانومتر تخمین زده شد.

¹ Marder

الف) طیف پراش اشعه X

طیف های پراش پرتو X ثبت شده مربوط به لایه های نازک اکسید قلع که بر روی زیرلایه Si با دماهای بازپخت 400 و 550 درجه لایه نشانی شده اند در شکل (3-21) نشان داده شده است. در این طیف ها قله های ناشی از پراش از صفحات (110) و (101) مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی روتایل اکسید قلع قابل مشاهده است. طیف های XRD حاکی از این واقعیت است که شدت قله های ناشی از پراش از صفحات (110) و (101) با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری و افزایش بلورینگی لایه اکسید قلع است. پس می توانیم دمای بازپخت مناسب لایه های اکسید قلع که بر روی زیرلایه های Si لایه نشانی شده اند را 550°C در نظر بگیریم. با استفاده از فرمول های (2-5) و (2-6) و (2-8) اندازه بلورک ها و ثابت های شبکه نمونه محاسبه شد که نتایج در جدول (3-4) ثبت شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما ثابت های شبکه بلوری اندکی تغییر کرده اند. اندازه بلورک ها در نمونه بازپخت شده در دمای 550 درجه افزایش یافته است که می تواند نشانگر بهبود ساختار بلوری باشد. این نتیجه با گزارش گروه سی.کی¹ و همکارانش همخوانی دارد [69]. لازم به ذکر است با توجه به بهبود ساختار بلوری نمونه ها در ادامه کار بازپخت لایه ها در دمای 550°C انجام گرفت.

¹ C.Ke



شکل (3-21)- طیف های XRD برای لایه های نازک SnO_2 انباشت شده بر روی زیرلایه Si با دماهای بازپخت متفاوت.

جدول (3-4)- ثابت های شبکه و اندازه بلورک های لایه های اکسید قلع با دماهای بازپخت 400 و 550 درجه.

D(nm)	c (Å)	a = b(Å)	دمای بازپخت (°C)
14	3/176	4/75	400
23	3/178	4/68	550

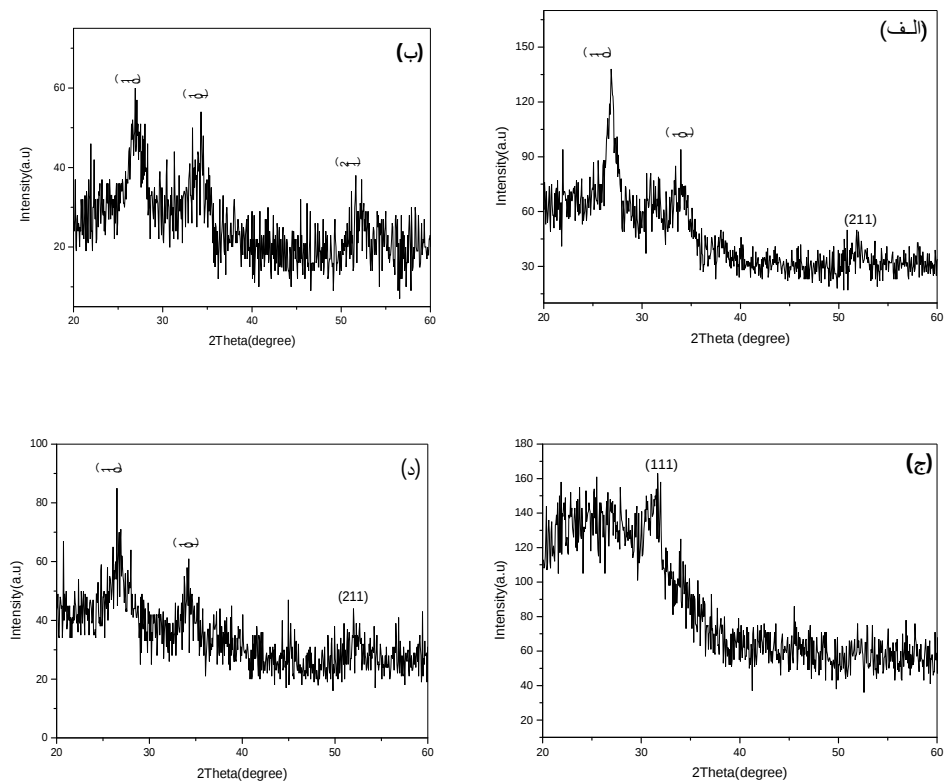
8-3) بررسی اثرمیزان آلایش کبالت روی خواص لایه نازک اکسید

قلع انباشت شده بر روی زیرلایه Si

برای این مطالعه لایه های نازک اکسید قلع با آلایش 10، 20، 30 درصد کبالت به روش غوطه وری روی زیرلایه های سیلیکونی انباشت شدند. سپس لایه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120 درجه خشک سازی و عملیات انباشت 7 بار تکرار شد. بازپخت نمونه ها در دمای 550°C به مدت یک ساعت توسط یک کوره الکتریکی انجام شد. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما حدود 150 نانومتر بدست آمد.

الف) طیف پراش اشعه x

به منظور مطالعه ساختار لایه ها از پراش پرتو ایکس استفاده شده است. شکل (3-22) طرح های پراش پرتو ایکس لایه های اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصدهای ۱۰، ۲۰ و 30 درصد کبالت را نشان می دهد. در طرح پراش لایه های با درصدهای آلایش 0، 10 و 30، قله های ناشی از پراش از صفحات (110)، (101) و (211) مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی روتایل اکسید قلع مشاهده می شود ولی در نمونه با آلایش 20% تنها قله ضعیفی که ناشی از پراش از صفحات (111) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی اکسید قلع است مشاهده می شود. با استفاده از رابطه های (2-5)، (2-6)، (2-7) و (2-8) اندازه دانه ها و ثابت های شبکه محاسبه و نتایج آن در جدول (3-5) درج شده است. با مقایسه داده ها با مقادیر کارتهای استاندارد JCPDS برای ساختار چهارگوشی روتایل $a=b=4/75$ ، $c=3/198$ و برای ساختار مکعبی $a=b=c=4/925$ و اینکه نمونه ی ما بفرم لایه نازک می باشند توافق خوب است. اندازه متوسط بلورک ها در حدود 20 نانومتر می باشد



شکل (3-22) - طیف های پراش اشعه X لایه های اکسید قلع آلایش شده با درصدهای متفاوت کبالت و روی

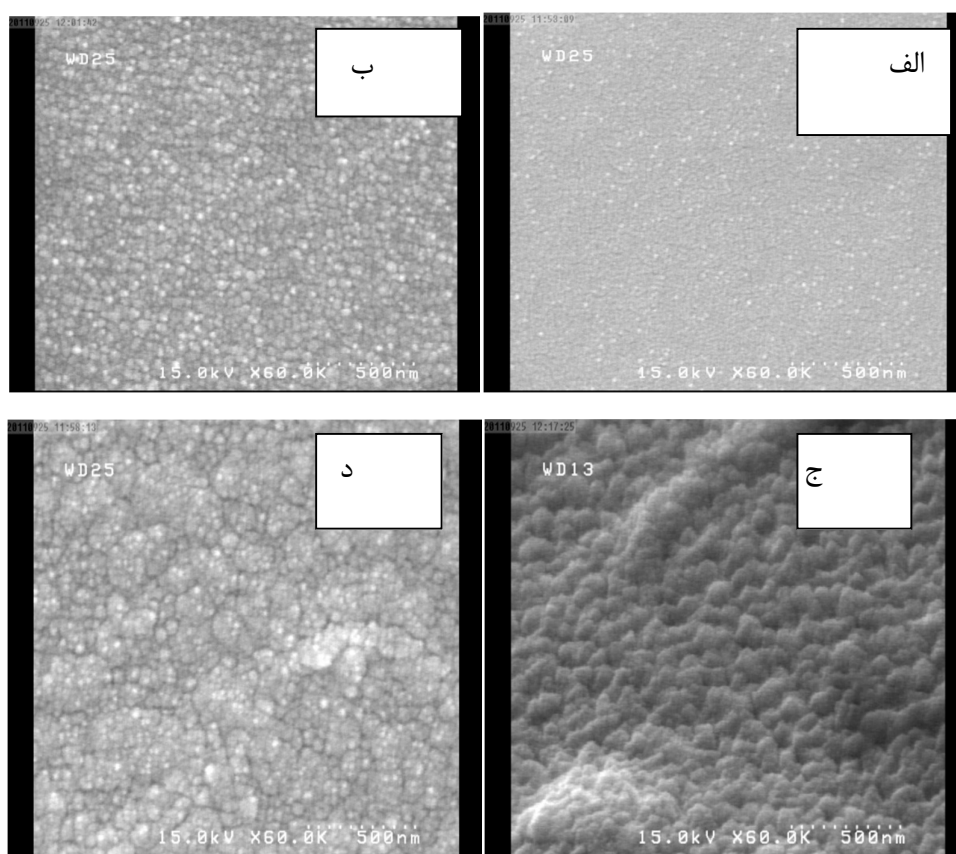
زیر لایه Si (الف) بدون آلایش ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪.

جدول (3-5) - ثابت های شبکه و اندازه بلورک لایه های انباشت شده روی زیر لایه Si مطالعه شده.

D(nm)	c(A°)	a= b(A°)	SnO ₂ با درصد های متفاوت کبالت
23	3/178	4/681	بدون آلایش
20	3/18	4/682	10 %
22	4/885	4/885	20 %
19	3/182	4/683	30 %

ب) تصاویر FESEM

شکل (3-23) تصاویر FESEM تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های اکسید قلع خالص و آلائیده شده با درصد های متفاوت کبالت را که بر روی زیرلایه سیلیکون لایه نشانی شدند را نشان می دهد. همانطور که در این تصاویر دیده می شود به نظر می رسد اندازه دانه ها با افزایش آلایش کبالت، کاهش یافته است و در غلظت های بالای آلایش، دانه ها به صورت خوشه هایی که شامل مجموعه ای از ذرات کوچک هستند، تبدیل شده است. الگوی تصویر FESEM مربوط به نمونه با آلایش 20 % نسبت به نمونه های دیگر متفاوت بنظر می رسد که این می تواند مربوط به تشکیل ساختار مکعبی و تفاوت آن با ساختار بلوری دیگر نمونه ها باشد.

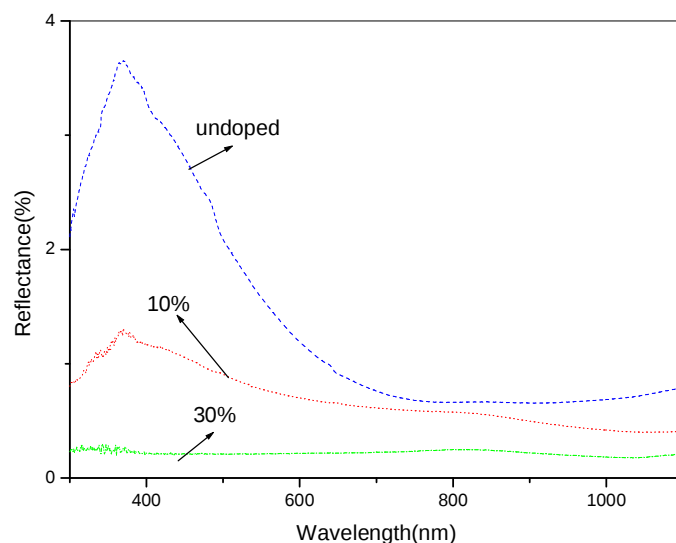


شکل (3-23)- تصویرهای FESEM لایه های نازک اکسید قلع آلائیده شده با درصد های متفاوت Co با

زیرلایه Si

ج) خواص اپتیکی

با توجه به اینکه زیرلایه مورد استفاده Si می باشد لذا امکان ثبت طیف عبور نمی باشد و طیف بازتاب از نمونه ها ثبت شده است. طیف بازتاب لایه های نازک اکسید قلع آلاینده شده با درصدهای متفاوت کبالت در شکل (3-24) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت کبالت، میزان بازتاب کاهش یافته است. درصد بازتاب در تمام نمونه ها کمتر از 4 % است. در واقع به دلیل کاهش ابعاد بلورک ها پراکندگی افزایش و جذب نمونه افزایش می یابد و بنابراین بازتاب از سطح نمونه کاهش می یابد. همچنین همانطور که در FESEM دیده شد با افزایش غلظت کبالت ناهمواری سطح افزایش می یابد که این ممکن است باعث افزایش جذب و کاهش بازتاب گردد. درصد طیف بازتاب در طول موج های (300-600 نانومتر) بیشتر است. در واقع همانگونه که انتظار داریم در طول موج های بلندتر (600-1100 نانومتر) جذب در لایه و زیر لایه بیشتر و در طول موج های کمتر بازتاب از سطح لایه افزایش می یابد.



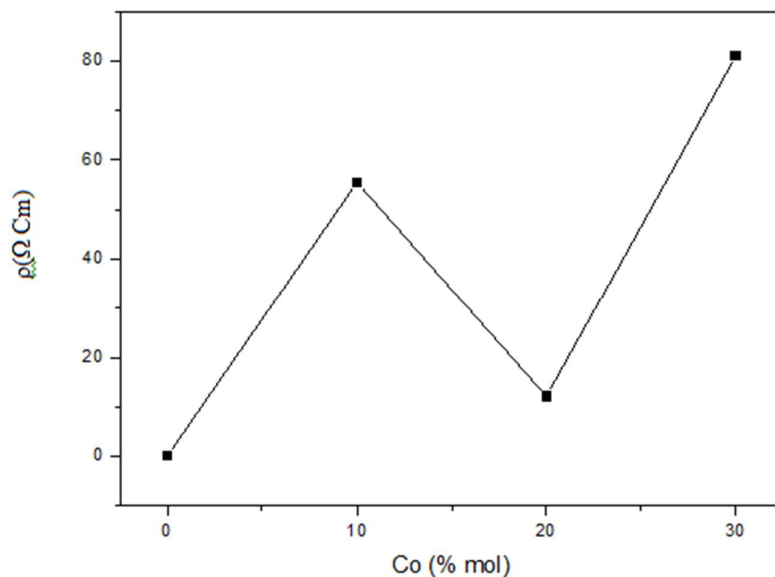
شکل(3-24)- طیف های بازتاب لایه های اکسید قلع آلاینده شده با درصدهای آلیش متفاوت کبالت.

(د) خواص الکتریکی

برای لایه های اکسید قلع آلایش یافته با درصدهای متفاوت کبالت مقاومت سطحی با استفاده از دستگاه چهار پایانه ای اندازه گیری و با استفاده از رابطه (2-21) مقاومت ویژه محاسبه شد. جدول (3-6) تغییرات مقاومت سطحی و مقاومت ویژه با درصدهای متفاوت کبالت را نشان می دهد. همانطور که در شکل (3-25) مشاهده می شود مقاومت ویژه با افزایش ناخالصی تا 10٪ افزایش یافته و به بیشینه مقدار خود رسیده است و سپس با افزایش ناخالصی تا 20٪ مقاومت ویژه کاهش می یابد. با افزایش بیشتر کبالت تا 30٪، مقاومت ویژه نمونه ها دوباره افزایش می یابد. این روند تغییرات در گزارش محقق و همکارانش که اکسید قلع نمونه های آلائیده با کبالت را به روش تجزیه گرمایی افشانه ای تهیه نمودند، مشاهده شده است [27]. برای توصیف این رفتار آنها از اندازه گیری های اثر هال استفاده نموده اند. برای نمونه آلائیده تا 10 درصد مولی کبالت، بعلت جایگزینی یون های Co^{+2} با یون های Sn^{+4} چگالی الکترونی کاهش و مقاومت ویژه افزایش می یابد و با افزایش آلایش کبالت تا 20٪ مولی، چگالی حفره ها نسبت به الکترون ها بیشتر و بنابراین رسانندگی نوع p افزایش یافته و مقاومت ویژه کاهش می یابد. در ادامه با افزایش بیشتر کبالت تا 30٪ مولی، با وجود اینکه حامل های اکثریت حفره ها هستند ولی دلیل بی نظمی اتمی در ساختار بلوری، مجدداً مقاومت ویژه الکتریکی افزایش می یابد [27].

جدول (3-6)- تغییرات مقاومت سطحی و مقاومت ویژه با درصدهای متفاوت کبالت.

$\text{SnO}_2 : \text{Co}$ (%mol Co)	$R_s (\text{K}\Omega/\square)$	$\rho (\Omega\text{Cm})$
بدون آلایش	0/323	0/0807
10%	2223	55/5
20%	488	12/2
30%	3256/5	81/41



شکل (3-25) - تغییرات مقاومت ویژه با درصدهای متفاوت کبالت.

9-3 بررسی اثر آلاینش آهن

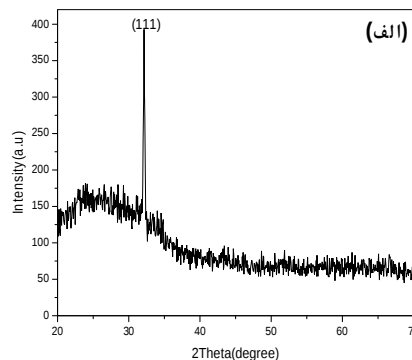
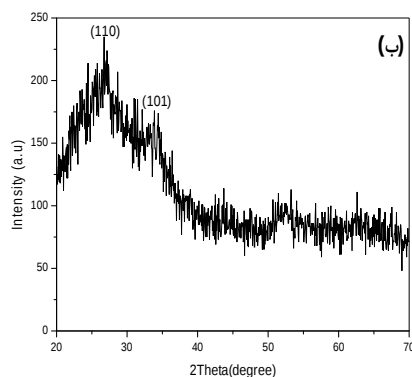
در این بخش به بررسی تاثیر آلاینش آهن روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک می پردازیم. مشابه نمونه های آلاینده با کبالت، لایه های اکسید قلع با آلاینش آهن 0، 10، 20، 30 % تهیه شدند. عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و بر روی زیرلایه شیشه انجام گرفت و به مدت 15 دقیقه در دمای 120°C خشک سازی شد. عملیات انباشت 7 بار تکرار شد و بازپخت نمونه ها در دمای 400°C به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما محاسبه و مقدار متوسط ضخامت لایه ها 130 نانومتر بدست آمد.

الف) طیف پراش اشعه X

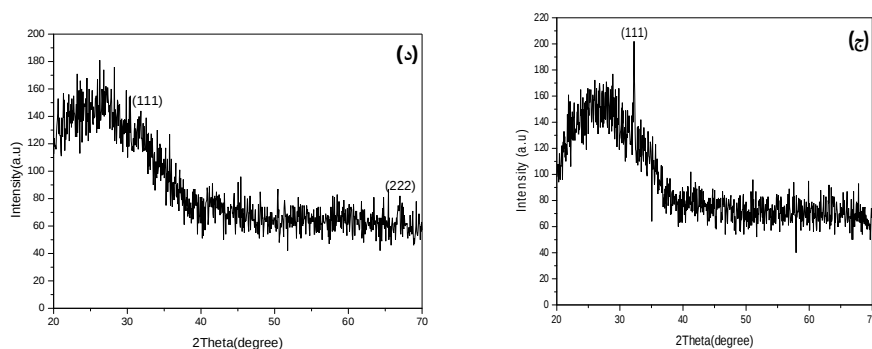
شکل (3-26) طیف های پراش پرتو X از نمونه اکسید قلع خالص و آلاینده شده با ناخالصی آهن را نشان می دهد. در نمونه خالص و آلاینده شده با آهن با درصدهای مولی 20 و 30 % تنها یک قله که ناشی از پراش از صفحات (111) مربوط به ساختار مکعبی اکسید قلع قابل مشاهده است. ولی چنانچه تحلیل طرح های پراش نشان می دهد در آلاینش 10 درصد قله های ضعیف ناشی

از پراش از صفحات (101) و (110) ظاهر شده که مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی روتایل می باشد. همانطور که قبلاً گفته شد اکسید قلع هم در ساختار مکعبی و هم چهارگوشی روتایل متبلور می شود. با استفاده از رابطه های (5-2) و (6-2) و (7-2) و (8-2) اندازه بلورک ها و ثابت های شبکه محاسبه شده است و نتایج آن در جدول (6-4) ثبت شده است.

قلع از گروه چهارم جدول تناوبی و آهن از عناصر واسطه است. با آرایش اکسید قلع با آهن، اتم های آهن با شعاع یونی (0/64 آنگستروم) [70] جایگزین اتم قلع با شعاع یونی (0/74 آنگستروم) [71] می شوند. در حالت معمول در این جایگزینی بعلت کوچک بودن شعاع یونی آهن نسبت به قلع، ثابت شبکه کاهش می یابد ولی همانطور که در جدول (7-3) مشاهده می شود با افزایش ناخالصی آهن ثابت شبکه افزایش یافته است. افزایش ثابت شبکه ممکن است به دلیل تفاوت ظرفیت یونی بین یونهای Fe^{+3} و Sn^{+4} و نقص های وابسته به اکسیژن موجود در شبکه بلوری باشد. حضور تهی جاهای اکسیژن که می تواند سبب ایجاد کرنش در شبکه بلوری شوند نیز عامل دیگری در تغییر ثابت شبکه خواهد بود که مشابه این نتیجه در گزارش اس. سام بسیوم¹ و همکارانش مشاهده شده است [70].



¹ S.Sambasivam



شکل (3-26)-طیف های XRD لایه های اکسید قلع انباشت شده با درصدهای متفاوت آهن

الف) بدون آلایش ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪.

جدول (3-7)- مقادیر ثابت شبکه و اندازه بلورک های لایه نازک اکسید قلع آلائیده شده با درصدهای

متفاوت آهن.

D(nm)	c(A°)	a=b(A°)	SnO ₂ با درصد های متفاوت آهن
20	4/82	4/82	بدون آلایش
23	3/145	4/652	10 %
17	4/80	4/80	20 %
15	4/875	4/875	30 %

ب) تصاویر FESEM

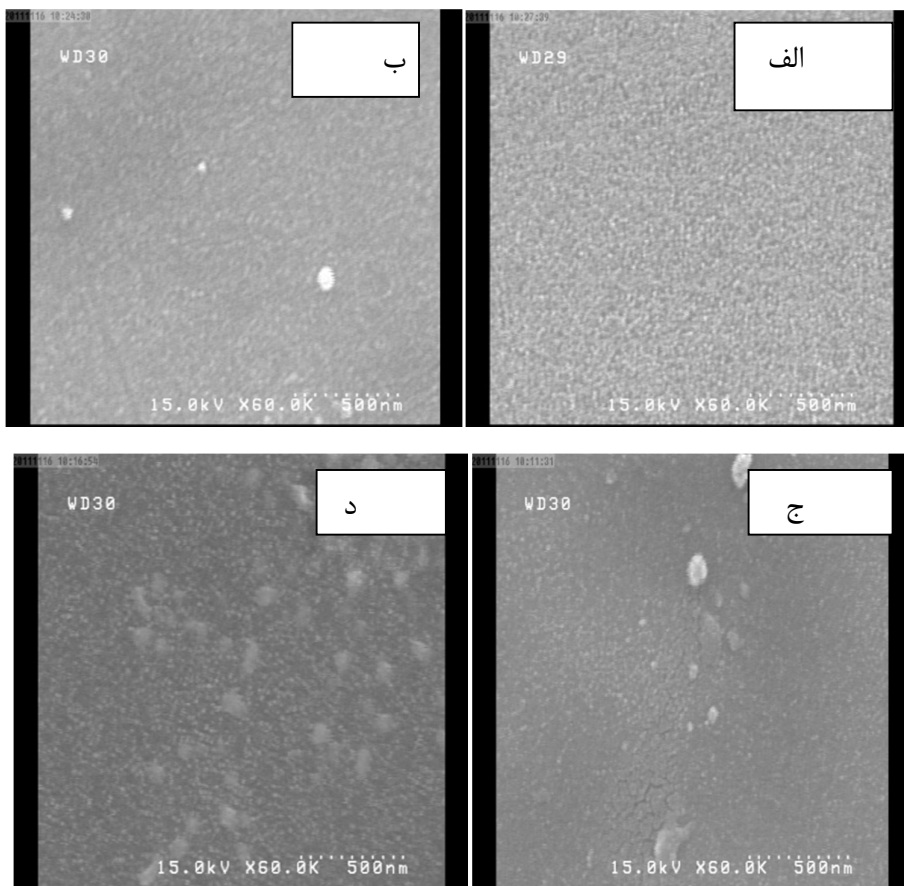
با استفاده از تصاویر FESEM می توان شناخت بیشتری از ساختار نمونه ها بدست آورد.

تصاویر FESEM نمونه ها در شکل (3-27) نشان داده شده است. همانطور که در این تصویر ها دیده

می شود ساختار نمونه بدون آلایش یکنواختی بالاتری نسبت به دیگر نمونه ها برخوردار است و با

افزایش آلایش اندازه دانه ها کاهش یافته و در درصد های بالای آلایش، دانه های کوچکتر به صورت

خوشه تبدیل شده اند.

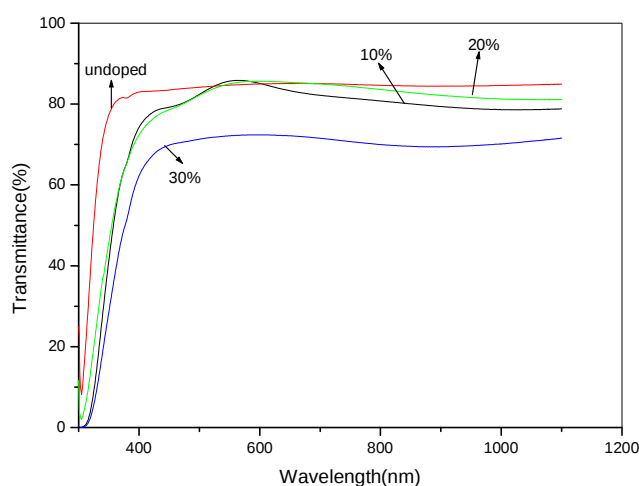


شکل (3-27)- تصویرهای FESEM لایه های نازک اکسید قلع آلائیده شده با درصد های متفاوت Fe با زیر لایه شیشه
 الف) بدون ناخالصی ب) 10٪ ج) 20٪ د) 30٪

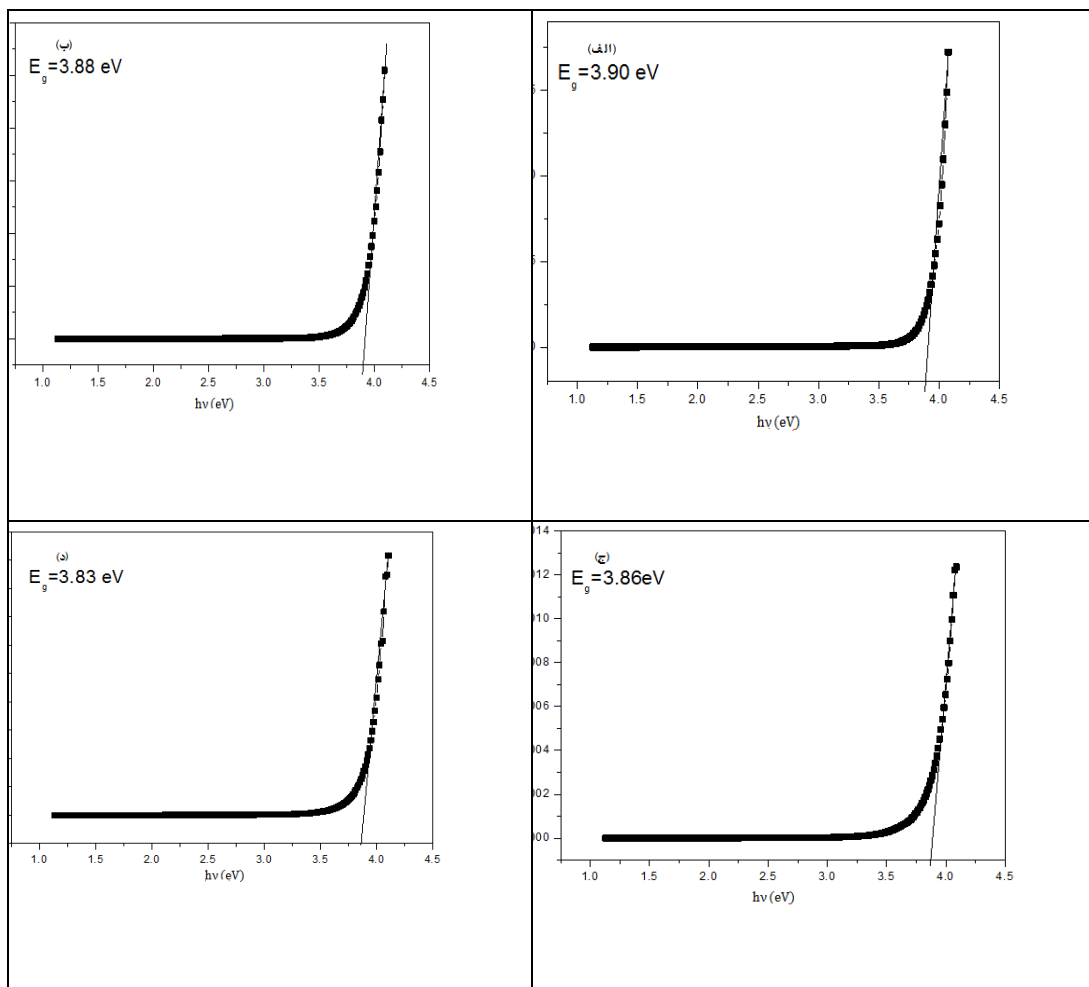
ج) خواص اپتیکی

در شکل (3-28) طیف تراگیسیل نمونه ها با هم مقایسه شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود میزان عبور متوسط برای نمونه بدون آرایش حدود 85٪ است که پس از آرایش با 30٪ آهن، به حدود 70٪ کاهش می یابد و لبه جذب به سمت طول موج های بلندتر جابجا می شود که به کاهش اندازه بلورک ها و پراکندگی نور بستگی دارد. این روند کاهش در گزارش های متعددی مشاهده شده است [37، ۲۷، ۳۶]. به منظور تعیین گاف نواری و بررسی مستقیم بودن گاف نواری از رابطه (2-13) استفاده شده است که نتایج مربوط به محاسبات در شکل (3-29) رسم شده

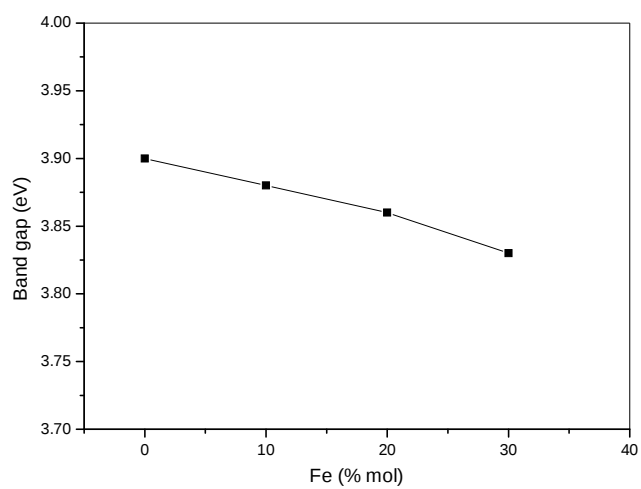
است. همانطور که در شکل (3-30) مشاهده می شود گاف نواری نمونه های اکسید قلع خالص و آلایش یافته با درصدهای متفاوت آهن از 3/93 به 3/83 الکترون ولت کاهش یافته است. این کاهش می تواند بعلت ایجاد ترازهای ناخالصی در گاف نواری و یا جابجایی آنها در نزدیکی های لبه ظرفیت باشد [72]. نکته جالب توجه این است که آلایش آهن و کبالت اثر متفاوتی روی گاف نواری اکسید قلع داشته اند. آلایش کبالت باعث افزایش گاف نواری شده حال آنکه آلایش آهن باعث کاهش گاف نواری شده است.



شکل (3-28) - طیف های تراگسیل لایه های SnO_2 آلایش یافته با درصدهای متفاوت آهن.



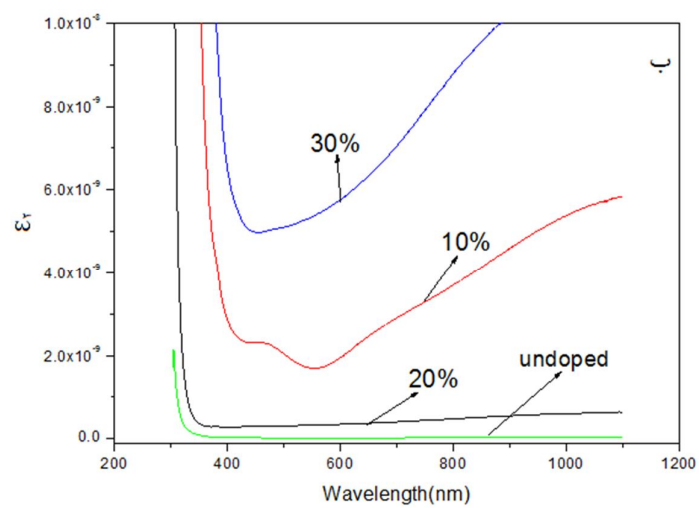
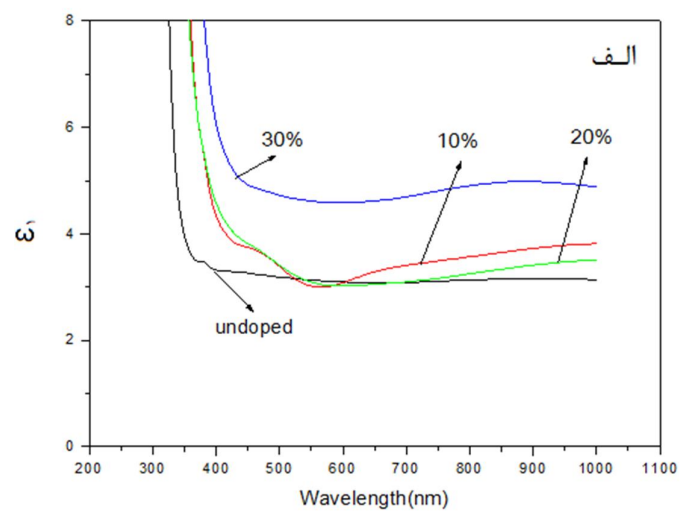
شکل (3-29) - نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های مورد مطالعه.



شکل (3-30) - تغییرات گاف نواری لایه های نازک اکسید قلع آلایش یافته با آهن بر حسب درصد مولی آهن.

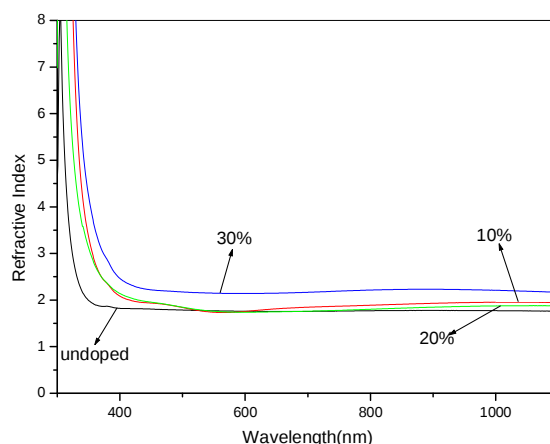
شکل (3-31) تغییرات قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده شده با درصدهای متفاوت آهن را که با استفاده از رابطه های (2-14) تا (2-19) بدست آمده است، نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک خیلی بزرگتر از قسمت موهومی است که می تواند نشانگر افزایش میزان پاشندگی نمونه ها نسبت به اتلاف باشد. در طول موج های بلند برای نمونه بدون آلایش قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک تقریباً ثابت هستند ولی برای نمونه های آلایش یافته یک وابستگی به فرکانس را نشان می دهند. در طول موج های نزدیک لبه ی جذب این ثابت ها افزایش یافته اند. طبق تصاویر FESEM و طیف پراش XRD با افزایش ناخالصی آهن، ابعاد دانه ها کوچکتر و مرزدانه ها افزایش یافته است بنابراین ثابت های دی الکتریک افزایش یافته است که این نتیجه در گزارش ماردر هم مشاهده شده است [68]. با توجه به تصاویر FESEM علت کاهش ثوابت اپتیکی در لایه 20٪ آهن نسبت به لایه 10٪ آهن، یکنواختی و کاهش زبری سطح آن لایه است.

با استفاده از طیف تراگسیل و رابطه های (2-14) و (2-15) ضریب شکست لایه ها محاسبه شده است که نتایج محاسبات در شکل (3-32) قابل مشاهده است. همانطور که در نمودار ضریب شکست مشاهده می شود ضریب شکست با افزایش طول موج کاهش یافته و تقریباً ثابت شده ولی همانطور که انتظار داریم در نزدیکی لبه جذب ضریب شکست به طور ناگهانی افزایش می یابد. کمترین و بیشترین ضریب شکست به ترتیب برای لایه های اکسید قلع بدون آلایش و اکسید قلع با 30٪ آهن است که با افزایش مرزدانه ها ضریب شکست افزایش می یابد [61].



شکل (3-31)- تغییرات ثوابت اپتیکی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید قلع آلایش یافته با درصدهای

متفاوت آهن الف (ϵ_1) ب (ϵ_2).



شکل (3-32)- تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های اکسید قلع آلاینده شده با درصد های متفاوت آهن.

10-3) خواص مغناطیسی

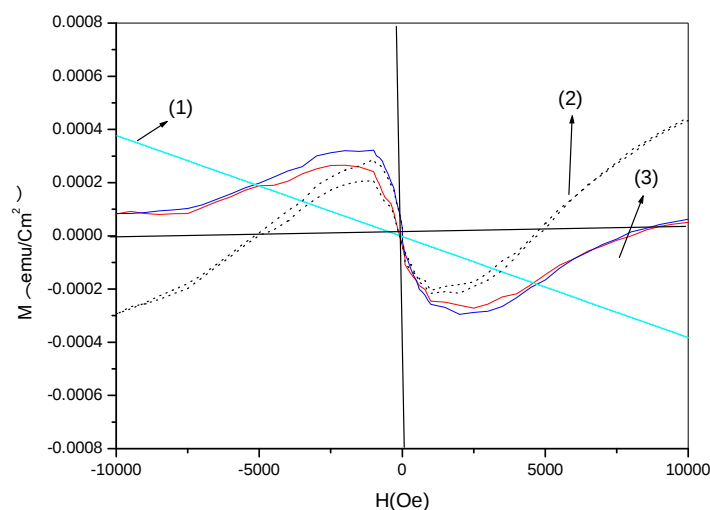
برای اندازه گیری مغناطش نمونه ها در دمای اتاق از دستگاه AGFM دانشگاه کاشان استفاده شده است. برای مطالعه سه نمونه انتخاب شد. نمونه اول اکسید قلع آلاینده شده با 10٪ مولی کبالت بر روی زیر لایه شیشه بود که با تعداد 15 بار غوطه وری تهیه شده بود. اندازه گیری مغناطش با اعمال میدان مغناطیسی در هر دو جهت عمود و موازی سطح لایه انجام گرفت ولی سیگنال قابل اندازه گیری مشاهده نشد.

نمونه دوم نیز دارای 10٪ مولی آلایش کبالت بود که با تعداد غوطه وری 7 مرتبه بر روی زیر لایه Si تهیه شده بود ولی در این حالت نیز با اعمال میدان مغناطیس در هر دو جهت فوق حلقه پسماندی مشاهده نشد. لازم بذکر است که این عدم مشاهده می تواند دلایل زیادی داشته باشد: 1- دستگاه فوق حساسیت لازم را ندارد. 2- نمونه ها در دمای اتاق خاصیت فرو ندارند و دمای گذار زیر دمای اتاق است. 3- آلایش کبالت در اکسید قلع، لایه نشانی لایه ها با روش ذکر شده در این پایان نامه و شرایط محیطی حاکم منجر به ظهور خاصیت فرومغناطیس نخواهد شد.

نمونه سوم دارای آلایش 20٪ کبالت با تعداد غوطه وری 7 مرتبه بر روی زیر لایه Si بود.

اندازه گیری مغناطش با میدان مغناطیسی موازی سطح لایه هیچ سیگنالی را آشکار نکرد. منحنی مغناطش با اعمال میدان مغناطیسی عمود بر سطح لایه در شکل (3-33) منحنی (2) نشان داده شده است. چون زیر لایه Si بوده دارای خاصیت دیامغناطیسی می باشد برای تصحیح اثر زیر لایه منحنی (1) را از داده های اندازه گیری کسر تا اثر زیر لایه حذف گردد. نتیجه بدست آمده به صورت نمودار نقطه چین (منحنی 3) در شکل نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه خاصیت مغناطیسی را نشان نمی دهد و فاقد حلقه هیستریزیس فرومغناطیسی در دمای اتاق می باشد. بنظر می آید نمونه رفتار پارامغناطیسی آمیخته با دیامغناطیس (در میدان های کم) را نشان می دهد. فیتز جرال و همکاران در مطالعه خاصیت مغناطیسی نمونه های بس بلور SnO_2 که با Fe, Mn و Co آلاینش یافته بودند، برای آلاینش Fe و Mn در دمای اتاق حلقه هیستریزیس را مشاهده کردند ولی در نمونه با آلاینش 5٪ کبالت خاصیت پارامغناطیسی را مشاهده کردند [16]. گزارش مشابه ای نیز توسط بوائینی¹ و همکاران در مورد نمونه های پودری با آلاینش 2٪ کبالت اندازه گیری شده در دمای 5K ارائه شده است [63].

¹Bouaini



شکل (3-33)- منحنی پسماند نمونه اکسید قلع آرایش یافته با 20٪ کبالت بر روی زیر لایه Si (منحنی 2) منحنی 3 حاصل تصحیح سهم دیامغناطیسی زیر لایه (منحنی 1) می باشد.

11-3 نتیجه گیری

در این پایان نامه لایه های نازک اکسید قلع خالص و آرایش یافته با درصد های مختلف کبالت و آهن بر روی زیرلایه های شیشه ای و سیلیکونی از طریق فرایند سل-ژل انباشت شدند. در تهیه لایه نازک اکسید قلع از پیش ماده کلرید قلع دو آبه و حلال اتانول استفاده شد. همچنین برای آرایش نمونه ها با عناصر کبالت و آهن از نیترات کبالت شش آبه و نیترات آهن نه آبه استفاده گردید. در روش سل-ژل، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها می تواند تحت تاثیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی، تغییر کنند. در این کار اثر آرایش عناصر واسطه کبالت و آهن (پارامتر شیمیایی)، دمای بازپخت، ضخامت لایه و نوع زیرلایه (پارامتر فیزیکی) روی خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته است.

برای مشخصه یابی نمونه ها از اندازه گیری های طیف پراش اشعه ایکس، طیف عبور در محدوده 300-1100 نانومتر و تصاویر FESEM و دستگاه مغناطیسی AGFM استفاده شد.

در بررسی اثر دمای بازپخت، از محلول 10 درصد مولی ناخالصی کبالت برای سنتز نمونه ها استفاده شد و عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری بر روی زیرلایه شیشه انجام گرفت. بازپخت

نمونه ها در دماهای 300 و 400 و 500 درجه سانتی گراد در یک کوره الکتریکی انجام شد. طیف XRD نمونه ها نشان داد که فاز اکسید قلع در نمونه با دمای باز پخت شده در دمای 300°C درجه سانتی گراد تشکیل نمی شود ولی در دماهای 400 و 500 درجه سانتی گراد ساختار بلوری دارند. نمونه ی باز پخت شده در دمای 400 درجه سانتی گراد دارای دو قله پراش در راستاهای (100) و (110) و در طرح پراش نمونه با دمای بازپخت 500°C تنها قله ترجیحی (001) وجود دارد که نشان می دهد با افزایش دمای باز پخت جهت گیری بلورکها دچار تغییر شده است. عبور متوسط در این نمونه ها حدود 70٪ (در ناحیه طول موج مرئی) بود که با افزایش دمای بازپخت، درصد عبور کاهش می یابد. بنابراین در ادامه از دمای بازپخت 400°C برای تهیه نمونه ها استفاده شد.

در ادامه از محلول های 0، 10، 20، و 30 درصد کبالت، برای لایه نشانی نمونه ها به روش غوطه وری بر روی زیرلایه های شیشه ای استفاده شد و بازپخت نمونه ها در دمای 400 درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام گرفت. در طیف های XRD نمونه های با آلایش 10٪ و 30٪ کبالت، دو قله ناشی از پراش از صفحات (111) و (222) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی اکسید قلع با راستای ترجیحی (111) مشاهده شد. هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه و یا خوشه های کبالت در طیف های پراش مشاهده نگردید. با افزایش کبالت اندازه بلورک ها کاهش می یابد و تمام لایه ها تقریباً دارای توزیع ساختار دانه ای یکنواخت هستند. عبور متوسط نمونه بدون آلایش حدود 90٪ و پس از آلایش بطور متوسط به حدود 70٪ کاهش می یابد.

برای بررسی اثر ضخامت از محلول حاوی 10 درصد ناخالصی کبالت استفاده شد. عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و بر روی زیرلایه های شیشه ای انجام گرفت. نمونه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120°C خشک سازی شدند و عملیات انباشت 7، 10 و 15 بار تکرار گردید. بازپخت نمونه ها در دمای 400°C و به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. در طیف پراش ثبت شده برای نمونه با 7 مرتبه لایه نشانی، قله های ناشی از پراش از صفحات (111) و (222) مربوط به ساختار مکعبی اکسید قلع مشاهده گردید. در نمونه با تعداد لایه نشانی 15 بار، قله های

ضعیف ناشی از پراش از صفحات (110) و (101) مربوط به ساختار چهارگوشی روتایل اکسید قلع مشاهده شدند. این نتایج نشان می دهد که افزایش تعداد دفعات لایه نشانی که می تواند منجر به افزایش ضخامت لایه گردد باعث تغییر ساختار می شود. تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش ضخامت لایه ها، دانه ها رشد کرده و بفرم توده های بهم چسبیده در آمده اند و سطوح لایه ها نیز از حالت یکنواختی در آمده و به نظر می رسد زبری سطوح افزایش یافته است. همچنین میزان عبور از نمونه ها از 80٪ به 70٪ کاهش می یابد و لبه جذب اندکی به سمت طول موج های بزرگتر جابجا می شود.

برای بررسی اثر دمای بازپخت از لایه های نازک اکسید قلع خالص انباشت شده بر روی زیرلایه سیلیکون استفاده شد. بازپخت نمونه ها در دماهای 400 و 550 درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. طیف های پراش اشعه x نشان دادند که شدت قله های ناشی از پراش از صفحات (110) و (101) با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد، که این می تواند نشانگر افزایش بلورینگی لایه اکسید قلع باشد. پس دمای بازپخت مناسب برای لایه های اکسید قلع که بر روی زیرلایه Si لایه نشانی شده است 550°C می باشد.

برای بررسی اثر میزان آلایش کبالت روی خواص لایه نازک اکسید قلع، این نمونه ها با آلایش 10، 20، 30 درصد کبالت به روش غوطه وری بر روی زیرلایه سیلیکونی انباشت شدند. سپس نمونه ها به مدت 15 دقیقه در دمای 120 درجه خشک سازی و عملیات انباشت 7 بار تکرار شد. بازپخت نمونه ها در دمای 550°C به مدت یک ساعت توسط یک کوره الکتریکی انجام شد. در طرح پراش اشعه X لایه های با درصدهای آلایش 0، 10 و 30، قله های ناشی از پراش از صفحات (110)، (101) و (211) مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی روتایل اکسید قلع مشاهده شد. در نمونه با آلایش 20٪، قله ناشی از پراش از صفحات (111) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی اکسید قلع مشاهده شد. اندازه دانه ها با افزایش آلایش کبالت، کاهش و در غلظت های بالای آلایش، دانه ها بهم چسبیده و به صورت خوشه هایی که شامل مجموعه ای از ذرات کوچک هستند، ظاهر شدند. طیف

بازتاب لایه های نازک اکسید قلع آلاینده شده با درصدهای متفاوت کبالت نشان داد که با کاهش ابعاد بلورک ها پراکندگی افزایش و جذب نمونه افزایش می یابد و بنابراین بازتاب از سطح نمونه کاهش می یابد. مشخصه الکتریکی نمونه ها نشان داد که با افزایش ناخالصی تا 10% مقاومت ویژه افزایش و سپس با افزایش ناخالصی تا 20% مقاومت ویژه کاهش می یابد و سپس با افزایش بیشتر کبالت تا 30% ، مجدداً مقاومت ویژه افزایش می یابد.

برای بررسی اثر آلاینش آهن، لایه های اکسید قلع با آلاینش آهن 0، 10، 20، 30٪ تهیه شدند. عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و بر روی زیرلایه شیشه انجام گرفت. عملیات انباشت 7 بار تکرار گردید و بازپخت نمونه ها در دمای 400°C به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. در نمونه خالص و آلاینده شده با آهن با درصدهای مولی 20 و 30 تنها یک قله پراش از صفحات (111) مربوط به ساختار مکعبی ولی در آلاینش 10 درصد قله ی مربوط به ساختار چهارگوشی روتایل مشاهده شد. نمونه بدون آلاینش یکنواختی سطح بالاتری نسبت به دیگر نمونه ها دارد و با افزایش آلاینش اندازه دانه ها کاهش یافته و در درصد های بالای آلاینش، دانه های کوچکتر به صورت خوشه تبدیل شده اند. میزان عبور متوسط برای نمونه بدون آلاینش حدود 85٪ است که پس از آلاینش 30٪ مولی آهن به حدود 70٪ کاهش می یابد. لبه ی جذب به سمت طول موج های بلندتر جابجا می شود که ممکن است بدلیل کاهش اندازه بلورک ها و در نتیجه افزایش پراکندگی باشد.

اندازه گیری های مغناطیسی برای نمونه اکسید قلع آلاینده شده با 10٪ مولی کبالت بر روی زیر لایه های شیشه ای و سیلیکونی و نمونه اکسید قلع آلاینده شده با 20٪ مولی کبالت بر روی زیرلایه های سیلیکونی، نشان دادند که نمونه ها خاصیت فرو مغناطیسی در دمای اتاق ندارند.

منابع :

[1] لودمیلا اکر اتوا، (1383)، “ فیزیک لایه های نازک و سطح ”، جلد اول، ترجمه ی دکتر هادی

ساوالانی، مرکز نشر دانشگاهی.

- [2] T.Serin, N. Serin , H .Sari , N. Tugloulglu, (2006), *J. of Non-Crystalline Solids*, 352, PP 209-215.
- [3] H. Wang , Y. Yan , Y. SH. Mohammed ,X .Du , K. Li , H. Jin , (2009) ,*J. of Magnetism And Magnetic Material*, 321,337-342.
- [4] A. L. Dawar, J. C. Joshi, (1984) , *J. Mater. Sci*, 19,1.
- [5] <http://WWW.Material.psrich>.
- [6] H. Rezvani, (2008), “ *Second Conference on Nanostuctures*”, 11-14 March, Kish Univercity, Iran.
- [7] B. Sathyaseelan , K. Senthilanthan, T. Alagesan, R. Jayavel, (2010), *Materials Chemistry and Physics*, 124,1046-1050.
- [8] S.A.Ahmed , (2010), *Solid State Communications*, 150, 2190- 2193.
- [9] G. Schmerber , C. Ulhaq- Bouillet ,S. Colis ,A. Dina , (2007), *J. Phys. Chem*, 111,2924-2928.
- [10] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shined, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins ,C. Iancu , J. R. Simpson , N. D. Browning , S. Das Sarma , H. D. Drew , R. L. Greene ,T. Venkatesan; (2003), *Phys.Rev.Lett*, 91, 077205.
- [11] J. M. D. Coey, A. P. Douvails, C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan , (2004), *Appl. Phys. Lett*, 84, 1332.
- [12] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, (2005), *J. Phys. Condens. Matter*, 17, 1967.
- [13] N.H. Hong, J. Sakai , (2005), *Phys .Rev.B*, 358, 265.
- [14] N.H. Hong, J. Sakai, N.T. Huong, N. Poirrot, A. Ruyter, (2005), *Phys.Rev.B*, 72, 045336.
- [15] N. H. Hong, A. Ruyter, W. Prellier, J. Sakai, N.T. Huong, (2005), *J. Phy. Condens. Matter*, 17, 6533.
- [16] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L .S .Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. M. D. Coey, (2006), *Phys.Rev.B*, 74, 115307.
- [17] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh Saremi, (2004), *Semicond. Sci. Technol*, 19, 764.
- [18] H. Ogawa , M. Nishikawa , A. Abe , (1982), *J. Appl. Phys* , 53, 4448.
- [19] V.R. Kalti , A.K. Debnath , K.P. Muttie , M. Kaur , A.K. Dua , S.C. Gadkari, et al, (2003), *Sensors Actuators B* , 96, 245.
- [20] L.B. Duan, G.H. Rao, J. Yu, Y.C. Wang, G.Y. Liu, J.K. Liang, (2007), *J. Appl. Phys*, 10, 1063917.
- [21] J.H. Sung , Y.S. Lee, J.W. Lim , Y.H. Hong , D.D. Lee , (2000), *Sensors Actuators B* 66, 149.
- [22] C. Xu , J. Tamaki , N. Miura , N. Yamazoe , (1991), *Sensors Actuators B* , 3, 147 .
- [23] M. Batzill , U. Diebold, (2005), *J. Surface Science*, 79, pp 47-154 .
- [24] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andre´s, (2007), *J. Phys. Chem. B*, 111, pp 6479-6485.
- [25] S. Ono , E. Ito , T. Katsura , A. Yoneda , M.J. Walter , S. Urakawa , W. Utsumi , K. Funakoshi , (2000), *Phys Chem Mineral* , 27, pp 618-622 .
- [26] Y. Xiao, Sh. Ge, L. Xi, Y. Zuo, L. Zhang, Ch. Li, (2008), *Applied Surface Science*,

254 ,pp7459-7463.

[27] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi , (2010), *Physica B*, 405,pp 4205-4210.

[28] بیارام، ع.، (1388)، پایان نامه ارشد: "بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانومتر و میکرومتری"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[29] J. Sakuma, K.Nomura, C.Barrero, M.Takeda,(2007),*Thin Solid Films*,515,pp 8653-8655.

[30]K. Gopinadhan , S.C.Kashyap, D.K.Pandya, S.Chaudhary,(2007), *J. Appl. Phys.* 102 ,113513.

[31] Z.M.Tian,S.L.Yuan,J.H.He, P.Li, S.Q.Zhang, C.H.Wang, Y.Q.Wang ,(2008), *Journal of Alloy and Compounds* ,466,pp 26-30 .

[32] S.S. Sharma, K. Nomura, Y. Ujihara,(1991), *J. Mater. Sci.*, 26, 4104.

[33] T.N.Soitah , C.Yang , L. Sun,(2010), *Material Science in Semiconductor Processing* 13,pp125-131.

[34] E.Burestein ,(1954), *Phy.Rev*, 93,632 .

[35] Y.Chen , J.Jiao ,(2009), *International Journal of Modern Physics B* ,23,pp1904-1909.

[36] M.M.Bagheri-Mohagheghi, N.Shahtahmasebi, M.R.Alinejad, A.Youssefi ,M.Shokooh-Saremi,(2009), *Solid State Science* ,11,pp233-239.

[37] S.A.Yousaf, S.Ali,(2008), *Pk Issn*, 48,pp43-50.

[38] S.RAY, P.S.Gupta, G.Singh,(2010), *Journal of Ovonic Research*,6,pp23-34.

[39] Y.Zuo, S.Ge, Y.Zhao, X.Zhou, Y.Xiao, L.Zhang,(2008), *Journal of Applied Physics*,104,023905.

[40] Sh.B.Patil , P.P.Patil ,M.A.More ,(2007), *Sensors and Actuators B*, 125, pp126-130 .

[41] Dainius Perdins , Ludwig J. Gauckler ,(2005), *Journal of Electroceramic* ,14,103.

[42] [http:// www.andishegahe nano .com](http://www.andishegahe nano .com)

[43] <http:// www. Nano.ir>.

[44] <http:// www. www.daneshju.com>

[45] <http://www.solgel.com>

[46] J.Suryakanth , V. Arivazhazhagan , M. Manonmani Parvathi , S.Rajesh,(2011), *Journal of Optoelectronics and Biomedical Material* ,3,pp31-38

[47]J.Kang , S.Tsunekawa , A. Kasuya,(2001), *Applied Surface Science*, 174,pp306-309 .

[48]J.D.J.Ingle , S.R.Crouch ,(1988), "*Spectrochemical Analys*" , Prentic Hall , New Jersey.

[49]A.L.Fahrenbruch ,R.H.Bube (Eds),(1993),"*Fundeamental of Solar cells*" , Academic , New York.

[50] M.Dutta, S.Mridha, D.Basak,(2008), *Applied Surface Science* ,254,pp2743-2747.

[51] R.Swanepoel,(1983), *Phys.E: Sci.Instrum.*,16,1214.

[52] جان ر. رتیس ، فردریک ج . میلفورد ، رابرت و . کریستی ، (1368)، "مبانی نظریه

الکترومغناطیس" ترجمه ی جلال صمیمی ، ابوالقاسم جمشیدی ، مسیب جمشیدی پور ، ناصر علیزاده غضنفری ، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی.

[53] عبدالله مرتضی علی ، رقیه مداح ، معصومه حیدری ، (1389)، "مجله پژوهش فیزیک ایران"،

- [54] N.H.Hong ,(2006), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* ,303,pp 338-343.
- [55] Flanders, P.J ,(1990), *Rev.Sci.Instrum* ,61,839.
- [56] M.Krunk, T.Dedova, I.Oja Acick,(2006), *Thin Solid Films* ,515,pp1157-1160.
- [57] M.R.Islam and J.Podder,(2009), *Cryst. Res. Technol.*, 44 ,286.
- [58] M.R.Islam, J.Podder, S.F.U.Farhad, D.K.Sana,(2011), *Sensor and Transducers*, 134, pp 170-176.
- [59] M.Caglar, S.Ilican, Y.Caglar, F.Yakuphanoglu,(2009), *Applied Surface Science*, 255,pp4491-4496.
- [60] Z.M.Dang, L.Z.Fan, S.J.Zhao, C.W.Nan,(2003), *Material Science and Engineering* B99,pp386-389.
- [61] N. J. Awangi, M. Aziz, A. R. Yusoff,(2009),“ *Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITBVIII*”,pp 339-347.
- [62] X.F.Liu, Y.Sun, R.H.YU ,(2007),*Journal of Applied Physics*,101,123907.
- [63] A.Bouaine, N.Brihi,(2007), *J.Phys.Chem.*,111,pp2924-2928.
- [64] S. P. Shrestha, R. Ghimire, J. J. Nakarmi & et. al.,(2010), *Bull. Korean Chem. Soc.*,pp 112-115.
- [65] T. R. Giraldi, M. T. Escote, M.I.B.Bernardi, V.Bouquet, E.R.Leite, E.Longo , J.A.Varela,(2004), *Journal of Electroceramics*,13,pp159-165.
- [66]J. Humphreys and M. Hatherly,(1995), “*Recrystallization and related phenomena*”,Tarrytown,New York.
- [67] M. Ohring,(1991), “*Materials science of thin films*”, Academic press.
- [68] D. Mardare, G. I. Rusa,(2001), *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3,pp95-100.
- [69] C. Ke, W. Zhu, J. S. Pan, Z. Yang,(2010), *Current Applied Physics*, pp1-4.
- [70] S.Sammbasivam, B.C.Choi,(2011), *Journal of Solid State Chemistry* ,184,pp199-203.
- [71] J. Joseph, V. Mathew, K.E.Abraham,(2007), *Chiness Journal of Physics* ,45,1.
- [72] G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason,(1997), *Chem. Mater.* 9, 3121.

Abstract

In this thesis, undoped and doped SnO_2 thin films with different percentages of Co and Fe were synthesized on glass and Si substrates by Sol-gel method. The effects of Fe and Co doping, annealing temperature, thickness of layer and substrate on structural, optical, magnetic and electrical properties of the films were investigated. XRD, AGFM, optical transparency measurements and FESEM images were used for samples characterization.

SnO_2 films with %10 Co doping were synthesized and the samples were annealed at 300, 400 and 500°C. XRD analysis of samples showed that the crystal orientation changes with increase in annealing temperature and the best annealing temperature was chosen to be 400°C.

The XRD patterns of the samples doped with different percentages of Co, show the cubic structure with (111) preferred orientation. Optical transparency decreased with increase in doping and FESEM images showed that grain size decreases with increase in Co percentage.

Increasing the films thickness caused cubic structure changes into rutile tetragonal structure and the optical transparency and the band gap decreases.

Annealed samples on Si substrate at 400, 550°C displayed (111) preferred orientation.

The XRD spectra of the films with 0, 10, 30 of Co on Si substrate indicated that this films have rutile tetragonal structure but at %20 doping, cubic structure was observed. Grain size decreased with increase in Co doping.

Undoped and Fe doped SnO_2 films on glass substrate with percentages of 20 and 30 had cubic structure but %10 doping showed rutile tetragonal Structure. Optical transparency and band gap decreases with increase in doping.

The magnetic measurements of the doped SnO_2 samples with percentages 10,20 of Co were carried out but ferromagnetic property has not been observed at room temperature.

Keywords: Thin film, SnO_2 , TM doped SnO_2 , Sol-gel, optical and magnetic properties.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

Master of Science Thesis

**Growth and investigation of TM doped
 SnO_2**

Zahra Hadavand

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

Advisor:

Dr. Bahram Bahramian

February 2012