

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

عنوان:

بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانومتری اکسید روی (ZnO)

نگارش:

مجتبی محمودزاده پیروحشی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۸۹

تقدیم به

پدر و مادرم که محبت ها و دعاهایشان باعث دلگرمی ام و راهنماییهایشان روشن کننده راهم بودند.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که توفیق کسب دانش و معرفت را به ما عطا فرمود. در اینجا بر خود لازم می دانم از تمامی اساتید بزرگوار به ویژه اساتید دوره ی کارشناسی ارشد که در طول سالیان گذشته مرا در تحصیل علم و دانش و فضایل اخلاقی یاری نموده اند تقدیر و تشکر نمایم .

بر خود وظیفه می دانم از زحمات بی دریغ استاد گرامی و بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین عشقی که راهنمایی اینجانب را در انجام تحقیق، پژوهش و نگارش این پایان نامه تقبل نموده اند نهایت تشکر و سپاسگذاری را داشته باشم.

همچنین از تشریک مساعی جناب آقای دکتر هادی عربشاهی (استاد داور از دانشگاه فردوسی مشهد) و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل نموده اند، صمیمانه تشکر می نمایم.

در پایان از زحمات برادرانه جناب آقای رضا مسکنی که در مراحل آزمایشگاهی این کار کمک شایانی داشته اند، و نیز همه دوستانی که در آماده سازی این رساله به نوعی کمک کردند تشکر می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب **مجتبی محمودزاده پیروحشی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک – حالت جامد، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانومتری **ZnO**، تحت راهنمایی **دکتر حسین عشقی** به عنوان استاد راهنمای اول متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه / رساله توسط اینجانب انجام شده و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه / رساله تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرکی 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 افراد که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه / رساله تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه / رساله، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه / رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق و نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحوی مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه / رساله بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این رساله خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک (۱۰۰-۲۰۰ نانومتر) اکسید روی رشد داده شده به روش اسپری مورد بررسی قرار گرفت. برای این لایه نشانی ها از محلول اولیه ۰/۲ مولار استات روی دوآبه بر روی زیرلایه شیشه در دمای 450°C با ناخالصی های مختلف آلومینیم، گالیم و ایندیوم با درصد های وزنی ۱، ۲ و ۳ استفاده شد. همچنین سعی کردیم تاثیر بازپخت در خلا بر خواص فیزیکی لایه را بیابیم.

برای بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی از دستگاه پراش اشعه X، طیف سنج UV-Vis و دستگاه اندازه گیری اثر هال استفاده کردیم.

دریافتیم نمونه های رشد داده شده بسبلوری با ساختار ورتزایت و راستای ترجیحی (۰۰۲) بوده و از عبور نسبتا بالا ($\sim 90\%$) در ناحیه مرئی برخوردارند. بررسی ما در مورد نمونه خالص نشان داد که برای این لایه اندازه بلورکها تقریبا ۲۷ نانومتر، گاف نواری $3/27\text{ eV}$ و دنباله نواری 119 meV است. در نمونه های آلایش شده وابسته به نوع ناخالصی، لایه های با ۱ درصد وزنی آلومینیم، ۲ درصد گالیم و ۲ درصد ایندیوم بالاترین ضریب بهینگی را در بین سایر نمونه های گروه خود دارند. نتایج آزمایشگاهی همچنین نشان داد که بازپخت سبب پایین آمدن عبور اپتیکی، گاف نواری و مقاومت شده اما تمایل به افزایش دنباله نواری و ضریب بهینگی دارد.

کلید واژه ها : لایه نازک، اکسید رسانای شفاف، اکسید روی، ناخالصی Al، Ga و In، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. محمودزاده پیروحشی، مجتبی؛ عشقی، حسین، (۱۳۸۸) «تاثیر آلاینده های Al, Ga, In بر خواص اپتیکی لایه های نازک نانو متری اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران – دانشگاه صنعتی اصفهان.

۲. محمودزاده پیروحشی، مجتبی؛ عشقی، حسین، (۱۳۸۸) « اثر تراکم ناخالصی Ga بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های رسانای شفاف نانومتری ZnO:Ga تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز»، شانزدهمین کنفرانس انجمن اپتیک و فوتونیک ایران – دانشگاه یزد.

۳. محمودزاده پیروحشی، مجتبی؛ عشقی، حسین، (۱۳۸۹) « تاثیر بازپخت در خلا بر خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانومتری ZnO آلاینده با ناخالصیهای Al و Ga»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران – دانشگاه بوعلی همدان.

4. Eshghi Hosein, Mahmoudzadeh Pirvahshi, Mojtab; "Structural, Optical and Electrical Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", The 5th International Conference On Technological Advances Of Thin Films & Surface Coatings (Thin Film 2010), 11th – 14th July 2010, Harbin, China.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه ای بر رساناهای شفاف و ویژگی های فیزیکی اکسید روی

- ۱-۱ : رساناهای شفاف ۲
- ۱-۱-۱ : مقدمه ۲
- ۱-۱-۲ : تاریخچه اکسیدهای رسانای شفاف ۳
- ۱-۱-۳ : نحوه عملکرد اکسید های رسانای شفاف ۴
- درخصوص چند نمونه از کاربردهای رساناهای شفاف می توان به موارد ذیل اشاره نمود [۱۰-۱۲]: ۵
- ۱-۲ : مروری بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک نانومتری اکسید روی (ZNO) ۵
- ۱-۲-۱ : مقدمه ۵
- ۱-۲-۲ : خصوصیات فیزیکی لایه های نازک آلاییده با آلومینیم (ZNO : AL) ۷
- ۱-۲-۳ : خصوصیات فیزیکی لایه های نازک آلاییده با گالیم (ZNO : GA) ۱۰
- ۱-۲-۴ : خصوصیات فیزیکی لایه های نازک اکسید روی آلاییده با ایندیوم (ZNO : IN) ۱۵

فصل دوم : معرفی برخی روش های مشخصه یابی لایه های نازک رسانای شفاف

- ۱-۲ : مقدمه ۱۹
- ۲-۲ : مشخصه یابی ساختاری ۱۹
- ۱-۲-۲ : طیف پراش پرتو X ۱۹

- ۳-۲ : مشخصه یابی اپتیکی ۲۱
- ۱-۳-۲ : طیف عبور اپتیکی ۲۱
- ۲-۳-۲ : ضریب جذب ۲۲
- ۳-۳-۲ : ثوابت اپتیکی N و K ۲۲
- ۴-۳-۲ : گاف نواری ۲۴
- ۵-۳-۲ : انرژی اورباخ (دنباله نواری) ۲۴
- ۴-۲ : مشخصه یابی الکتریکی ۲۵
- ۱-۴-۲ : مقاومت الکتریکی ورقه ای و ضریب بهینگی ۲۵
- ۲-۴-۲ : اثر هال ۲۷
- ۳-۴-۲ : فرکانس زاویه ای پلاسما ۲۸
- ۴-۴-۲ : اثر برشتین - موس ۳۰

فصل سوم : مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک اکسید روی به روش اسپری پایرولیزیز

- ۱-۳ : مقدمه ۳۳
- ۲-۳ : روش های رشد لایه های نازک رسانای شفاف ۳۳
- ۳-۳ : تهیه لایه نازک به روش اسپری پایرولیزیز ۳۵
- ۱-۳-۳ : جزئیات دستگاه اسپری پایرولیزیز ۳۶
- ۲-۳-۳ : آماده سازی زیرلایه ۳۷
- ۳-۳-۳ : تهیه محلول ۳۸

۴۰ پارامترهای لایه نشانی ۴-۳-۳

فصل چهارم : نتایج و بحث در مورد خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک با

بلورکهای نانومتری ZnO آرایش شده با Al، Ga و In

۴۲ مقدمه ۱-۴

۴۲ بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک آلیایده با ناخالصی آلومینیم (ZNO : AL) ۲-۴

۴۲ مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD) ۱-۲-۴

۴۵ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری ۲-۲-۴

۴۶ الف : ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

۴۹ (ب) تعیین ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

۵۰ (ج) تعیین پهنای دنباله نواری

۵۲ مطالعه خواص الکتریکی ۳-۲-۴

۵۲ الف : مقاومت الکتریکی و ضریب بهینگی

۵۳ ب : نوع، تحرک و تراکم حاملهای آزاد در نمونه ها

۵۵ ج : تعیین فرکانس زاویه ای پلاسما

۵۵ ۴-۲-۴ : تاثیر بازپخت در خلا بر خواص فیزیکی لایه های ZnO : AL

۶۱ ۳-۴ : بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک آلیایده با ناخالصی گالیم (ZNO : GA)

۶۱ ۱-۳-۴ : مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)

۶۳ ۲-۳-۴ : مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری

- الف : تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها ۶۴
- ب : تعیین ضریب شکست (N) و ضریب خاموشی لایه ها (K) ۶۶
- ج : تعیین پهنای دنباله نواری ۶۷
- ۳-۳-۴ : مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها ۶۸
- الف : مقاومت الکتریکی و ضریب بهینگی ۶۸
- ب : نوع، تراکم و تحرک حامل ها ۶۹
- ج : تعیین فرکانس زاویه ای پلاسما ۷۰
- ۴-۳-۴ : تاثیر بازپخت بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های ZNO:GA ۷۱
- ۴-۴ : بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک آلاینده با ناخالصی ایندیوم (ZNO:IN) ۷۵
- ۴-۴-۱ : مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X ۷۵
- ۴-۴-۲ : مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری ۷۶
- الف : تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها ۷۷
- ب: تعیین ضریب شکست (N) و ضریب خاموشی (K) لایه ها ۷۹
- ج: تعیین پهنای دنباله نواری ۸۰
- ۴-۴-۳ : مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها ۸۱
- مقاومت الکتریکی و ضریب بهینگی ۸۱
- نتیجه گیری ۸۳
- پیوست الف ۸۵
- مراجع ۸۷

فهرست شکل ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱ : ساختار ورتزایت ZnO	۶
شکل ۲-۱ : طیف XRD اکسید روی خالص (الف) و آرایش شده با آلومینیم (ب) .	۸
شکل ۳-۱ : طیف عبور اپتیکی لایه های خالص و آرایش یافته با نا خالصی آلومینیم با لبه جذب در گستره ۳۷۵-۳۸۵ nm	۸
شکل ۴-۱ : طیف عبور اپتیکی برای لایه های آرایش یافته با نا خالصی های مختلف آلومینیم.	۹
شکل ۵-۱ : طیف عبور و انعکاس در ناخالصی های مختلف آلومینیم	۹
شکل ۶-۱ : تاثیر تراکم ناخالصی گالیم بر خواص ساختاری لایه ها	۱۰
شکل ۷-۱ : تاثیر بازپخت بر خواص ساختاری لایه های با درصدهای وزنی مختلف گالیم	۱۱
شکل ۸-۱ : طیف عبور در نمونه های با تراکم های مختلف گالیم	۱۱
شکل ۹-۱ : لبه جذب (محاسبه گاف نواری) در ناخالصی های مختلف گالیم.	۱۲
شکل ۱۰-۱ : تغییرات مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های با ناخالصی گالیم لایه نشانی شده به روش اسپری	۱۲
شکل ۱۱-۱ : تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی با دمای زیر لایه برای لایه های اکسید روی آرایش شده با درصدهای ناخالصی مختلف Ga	۱۳
شکل ۱۲-۱ : تغییرات مقاومت ویژه با دمای زیر لایه برای لایه های پخته شده ZnO : Ga	۱۴
شکل ۱۳-۱ : تغییرات مقاومت ویژه با ناخالصی گالیم قبل و بعد از بازپخت	۱۴

- شکل ۱-۱۴: الگو پراش اشعه X برای لایه های ZnO: In با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم به روش اسپری ۱۵
- شکل ۱-۱۵: الگوهای پراش اشعه X برای لایه های ZnO: In که با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم به روش اسپری تهیه شده اند ۱۶
- شکل ۱-۱۶: طیف عبوری برای لایه های ZnO: In (برای نمونه های نشان داده شده روی شکل)..... ۱۷
- شکل ۱-۱۷: مقاومت و تراکم حامل ها در نمونه های مورد بررسی ۱۷
- شکل ۲-۱ (الف) دستگاه پراش اشعه X مدل BrukerAXS (ب-ج) محل قرار گرفتن لایه ۲۰
- ۲-۲ (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-160)، (ب) جایگاههای قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد ۲۱
- شکل ۲-۳: انتشار میدان الکتریکی یک موج نوری درون ماده میرا ۲۳
- شکل ۲-۴: نمایی شماتیکی از سیستم بکار رفته برای اندازه گیری مقاومت ۲۵
- شکل ۲-۵: (الف) شماتیکی از طرح آزمایش اثر هال (ب) تصویری از دستگاه بکار رفته شده در آزمایشگاه ۲۸
- شکل ۲-۶: موقعیت طول موج پلاسما در $In_2 O_3$ ۳۰
- شکل ۲-۷: جابجایی برشتین - موس در نیمرساناها. (الف) غیر تبهگن (ب) تبهگن ۳۱
- شکل ۳-۱: مهمترین روش های رشد لایه های نازک ۳۵
- شکل ۳-۲: (الف) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق. Spray Coating System.S.C.S.86. (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری ۳۶
- شکل ۳-۳: (الف) محلول اولیه قبل از اضافه کردن اسید استیک (ب) محلول پس از اضافه کردن اسید استیک ۳۸

- شکل ۴-۱- طیف XRD لایه های نازک اکسید روی خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم. ۴۳
- شکل ۴-۲: طیفهای عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف Al. ۴۶.....
- شکل ۴-۳: ضریب جذب لایه های اکسید روی آرایش شده با درصدهای وزنی مختلف آلومینیم... ۴۷
- شکل ۴-۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های اکسید روی خالص و آرایش یافته با ناخالصی های مختلف آلومینیم. (شکل ضمیمه موقعیت دقیقتر بزرگی گاف نواری را در نمونه ها نشان می دهد). (دایره سیاه مربوط به نمونه خالص، دایره سفید مربوط به ۱ درصد، مثلث سفید مربوط به ۲ درصد و مربع سفید مربوط به ۳ درصد است). ۴۸
- شکل ۴-۵: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های خالص و آرایش یافته با آلومینیم. ۴۹
- شکل ۴-۶: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی خالص و آرایش یافته با ناخالصی های مختلف آلومینیم. ۵۰
- شکل ۴-۷: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۸) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست (به متن مراجعه شود). ۵۱
- شکل ۴-۸: نمودار مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی در نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم. ۵۳
- شکل ۴-۹: تغییرات تراکم حامل ها، تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم. ۵۴
- شکل ۴-۱۰: طیف پراش پرتو X لایه های آرایش شده با آلومینیم پس از بازپخت در خلا. ۵۶.....
- شکل ۴-۱۱: طیفهای عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف Al قبل و بعد از بازپخت. ۵۷

شکل ۴-۱۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه خالص و ۱٪ AZO قبل و بعد از بازپخت. (شکل های ضمیمه تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون را نشان می دهند) ۵۸

شکل ۴-۱۳: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه AZO ۱٪ قبل و بعد از بازپخت. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۷) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست. ۵۹

شکل ۴-۱۴: طیف XRD لایه های اکسید روی خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف گالیم. ۶۲

شکل ۴-۱۵: طیفهای عبوری لایه های ZnO با تراکم های مختلف از ناخالصی Ga. ۶۳

شکل ۴-۱۶: ضریب جذب لایه های اکسید روی آلاینش با درصد های وزنی مختلف گالیم. ۶۴

شکل ۴-۱۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های اکسید روی خالص و آلاینش یافته با ناخالصی های مختلف گالیم. (شکل های ضمیمه جزئیات دقیقتر تعیین گاف نواری را نشان می دهند). (در این شکل دایره سیاه مربوط به نمونه خالص، دایره سفید مربوط به ۱ درصد، مثلث سفید مربوط به ۲ درصد و مربع سفید مربوط به نمونه آلاینده با گالیوم به میزان ۳ درصد است) ۶۵

شکل ۴-۱۸: نمودار ضریب شکست لایه های اکسید روی خالص و آلاینش شده با گالیم. ۶۶

شکل ۴-۱۹: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های مورد بررسی. ۶۶

شکل ۴-۲۰: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۷) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست. ۶۷

شکل ۴-۲۱: نمودار مقاومت صفحه ای و ضریب بهینگی برای نمونه های آلاینش شده با مقادیر مختلف گالیم. ۶۸

شکل ۴-۲۲: تغییرات تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای نمونه های خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف از ناخالصی گالیم. ۷۰

شکل ۴-۲۳: طیفهای عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف گالیم قبل و بعد از بازپخت ۷۱

شکل ۴-۲۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های اکسید روی خالص و آرایش یافته با ناخالصی های مختلف گالیم قبل و بعد از بازپخت. (شکل های ضمیمه تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی را نشان می دهند). ۷۲

شکل ۴-۲۵: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی آلاینده با گالیم قبل و بعد از بازپخت. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله ۲-۸ در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست. ۷۳

شکل ۴-۲۶: طیف XRD لایه های اکسید روی خالص و آرایش شده با درصد های وزنی مختلف ایندیوم. ۷۵

شکل ۴-۲۷: طیف عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف In. ۷۷

شکل ۴-۲۸: ضریب جذب لایه های اکسید روی آرایش شده با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم. ۷۸

شکل ۴-۲۹: گاف نواری لایه های آرایش شده با ایندیوم. (شکل های ضمیمه جزئیات دقیقتر تعیین گاف نواری را نشان می دهند). (در این شکل دایره سیاه مربوط به نمونه خالص، دایره سفید مربوط به ۱ درصد، مثلث سفید مربوط به ۲ درصد و مربع سفید مربوط به نمونه آلاینده با ایندیوم به میزان ۳ درصد است). ۷۸

شکل ۴-۳۰: تغییرات ضریب شکست لایه های اکسید روی خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف از ناخالصی ایندیوم بر حسب طول موج. ۷۹

شکل ۴-۳۱: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی خالص و آرایش یافته با ناخالصی های مختلف ایندیوم. ۸۰

شکل ۴-۳۲: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۸) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست. ۸۱

شکل ۴-۳۳: نمودار مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای نمونه های آرایش شده با مقادیر مختلف

ایندیوم. ۸۲

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: خواص فیزیکی سه رسانای شفاف مهم	۲
جدول ۱-۳: مقایسه چند روش لایه نشانی مختلف	۳۴
جدول ۱-۴: مقادیر زاویه ای قله پراش (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم	۴۴
جدول ۲-۴: مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه های ما به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS	۴۵
جدول ۳-۴: ضخامت لایه های اکسید روی خالص و آرایش شده با در صدهای وزنی مختلف آلومینیم (دقت ± 1 nm)	۴۶
جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری برای نمونه های خالص و آرایش شده با آلومینیم	۴۹
جدول ۵-۴: مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم. (با دقت ± 1 nm)	۵۱
جدول ۶-۴: مقادیر مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی با ناخالصی آلومینیم	۵۲
جدول ۷-۴: مقادیر تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های آلومینیم	۵۵
جدول ۸-۴: مقادیر فرکانس پلازما در نمونه های مورد بررسی	۵۵
جدول ۹-۴: اندازه بلورکها برای لایه های آرایش شده با آلومینیم قبل و بعد از بازپخت در خلا	۵۶

- جدول ۴-۱۰ : مقادیر گاف نواری و انرژی اورباخ برای لایه های آرایش شده با آلومینیم قبل و بعد از بازپخت ۵۸
- جدول ۴-۱۱ : مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های آلومینیم قبل و بعد از بازپخت. ۶۰
- جدول ۴-۱۲ : مقادیر اندازه گیری شده برای تراکم و تحرک حامل ها قبل و بعد از بازپخت برای لایه های آرایش شده با آلومینیم. ۶۰
- جدول ۴-۱۳ : مقادیر فرکانس زاویه ای پلاسما قبل و بعد از بازپخت برای لایه های آرایش شده با آلومینیم..... ۶۱
- جدول ۴-۱۴ : مقادیر زاویه ای قله (۰.۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه ها..... ۶۲
- جدول ۴-۱۵ : مقادیر ثوابت شبکه a و c برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف گالیم..... ۶۳
- جدول ۴-۱۶ : مقادیر ضخامت لایه های آرایش شده با گالیم..... ۶۴
- جدول ۴-۱۷ : مقادیر گاف نواری برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم (با دقت $1 \text{ nm} (\pm)$)..... ۶۵
- جدول ۴-۱۸ : مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف گالیم..... ۶۷
- جدول ۴-۱۹ : مقادیر مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های گالیم..... ۶۹
- جدول ۴-۲۰ : مقادیر تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های گالیوم..... ۶۹

- جدول ۴-۲۱ : مقادیر فرکانس پلاسما برای نمونه های مورد
 بررسی..... ۷۰
- جدول ۴-۲۲ : گاف نواری و انرژی اورباخ برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های گالیم قبل و بعد
 از بازپخت..... ۷۲
- جدول ۴-۲۳ : مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی خالص و با ناخالصی گالیم
 قبل و بعد از بازپخت..... ۷۴
- جدول ۴-۲۴ : تراکم و تحرک حامل های لایه های اکسید روی خالص و آلاینش شده با ناخالصی
 گالیم قبل و بعد از بازپخت..... ۷۴
- جدول ۴-۲۵ : مقادیر فرکانس پلاسما قبل و بعد از بازپخت برای لایه های آلاینش شده با گالیم..... ۷۴
- جدول ۴-۲۶ : مقادیر زاویه ای قله (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه
 های خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف ایندیوم..... ۷۶
- جدول ۴-۲۷ : مقادیر ثوابت شبکه a و c برای نمونه های خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف
 ایندیوم..... ۷۶
- جدول ۴-۲۸ : مقادیر گاف نواری برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های مختلف ایندیوم..... ۷۹
- جدول ۴-۲۹ : مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف ایندیوم. ۸۰.
- جدول ۴-۳۰ : تغییرات مقاوت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های آلاینش شده با درصد های
 وزنی مختلف ایندیوم..... ۸۲

فصل اول : مقدمه ای بر رساناهای شفاف و ویژگی

های فیزیکی اکسید روی

۱-۱: رساناهای شفاف

۱-۱-۱: مقدمه

اکسیدهای رسانای شفاف (TCO's) تشکیل دهنده دسته ای از موادند که دو خاصیت فیزیکی مهم عبور اپتیکی بالا و مقاومت الکتریکی پایین را به طور همزمان دارند، که از این حیث کم نظیر و شاید بی نظیرند. این خواص فیزیکی منحصر به فرد مختص موادی است که گاف نواری بزرگی (۳-۴ eV) دارند، به گونه ای که نور مرئی را جذب نکرده و در برابر آن شفافند. همچنین با داشتن تراکم حامل بالا ($< 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) به عنوان یک رسانای الکتریکی خوب شناخته می شوند [۱-۳]. سه ترکیب مهم از مواد رسانای شفاف عبارتند از: اکسید روی (ZnO)، اکسید قلع (SnO_2) و اکسید ایندیوم (In_2O_3) که خواص فیزیکی آنها در جدول ۱-۱ ذکر شده است.

جدول ۱-۱: خواص فیزیکی سه رسانای شفاف مهم [۴].

ماده	گاف نواری (eV)	رسانندگی (S cm^{-1})	تراکم حامل (cm^{-3})	تحرک ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
In_2O_3	۳/۷۵	۱۰۰۰۰	$> 10^{21}$	۳۵
ZnO	۳/۳۵	۸۰۰۰	$> 10^{21}$	۲۰
SnO_2	۳/۶	۵۰۰۰	$> 10^{21}$	۱۵

¹ Transparent conducting oxide

اگر چه از دیدگاه نیمرساناها اینها به عنوان رسانای خوب در نظر گرفته می شوند ولی در مقایسه با فلزات از رسانندگی پایینی برخوردارند [۴]. رسانایی الکتریکی پایین این مواد در مقایسه با فلزات آنها را برای کاربرد در حوزه الکترونیک شفاف، از جمله ساخت قطعاتی مثل نمایشگرهای کریستال مایع، سنسور های گازی و فشاری، الکتروود جلویی سلول های خورشیدی، دیودهای گسیلنده نور آبی و آینه های گرمایی بسیار شاخص نموده است [۵-۹].

در این فصل ابتدا مروری بر تاریخچه اکسیدهای رسانای شفاف و کاربردهایشان که منجر به توسعه آنها شده است خواهیم داشت و سپس به بررسی ویژگی های فیزیکی اکسید روی می پردازیم.

۱-۱-۲: تاریخچه اکسیدهای رسانای شفاف

از شناخت اکسیدهای رسانای شفاف بیش از یک قرن می گذرد. اکسید کادمیوم به شکل ماکروسکوپی در سال ۱۹۰۲ مورد بررسی قرار گرفته است و اولین لایه های رسانای شفاف اکسید کادمیوم (CdO) در سال ۱۹۰۷ توسط بادیکر^۱ گزارش شده است [۱]. لایه های رسانای شفاف اکسید قلع اولین بار در سال ۱۹۳۱ ساخته شدند. این لایه ها در هواپیما های جنگ جهانی دوم به کار گرفته شده است. در دهه های بعدی اکسیدهای رسانای شفاف بر پایه In_2O_3 شامل اکسید ایندیوم قلع (ITO^2) و رساناهای شفاف بر پایه ZnO با ناخالصی Al و واریستور^۳های بر پایه ZnO گزارش شده است. از آن به بعد بهبود یکنواختی در کیفیت لایه نشانی و خصوصیات فیزیکی لایه های SnO_2 ، In_2O_3 و ZnO با مقادیر رسانندگی که برای SnO_2 حدود $2500 S/cm$ و برای In_2O_3 و ZnO ناخالص شده حدود $10 S/cm$ بود، مشاهده شده است [۱]. در دهه های اخیر اکسید های رسانای شفاف پیچیده، مثل اکسیدهای دوتائی و سه تائی به اکسیدهای رسانای شفاف اضافه شده است.

¹ Badekar

² Indium Tin Oxide

³ Varistor

از جمله رساناهای شفاف که بطور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است می توان به $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{F}$ ، $\text{ZnO}:\text{In}/\text{Al}/\text{F}/\text{B}/\text{Ga}$ ، $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}/\text{F}/\text{Sb}/\text{Pb}$ ، Cd_2SnO_4 اشاره کرد. اما از جدیدترین آنها می توان $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ، $\text{CdSb}_2\text{O}_6:\text{Y}$ ، MgIn_2O_4 ، $\text{AgInO}_2:\text{Sn}$ ، $\text{GaInO}_3:\text{Ge}/\text{Sn}$ ، ZnSnO_3 ، Zn_2SnO_4 ، ZnGa_2O_4 ، $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ و $\text{CdIn}_2\text{O}_4:\text{Sn}$ را نام برد [۱].

۳-۱-۱: نحوه عملکرد اکسید های رسانای شفاف

اساس کار رساناهای شفاف که در بخش قبل ذکر شده است، گاف انرژی بزرگتر از $3/1 \text{ eV}$ (متناظر با انرژی 400 nm فوتون به رنگ آبی) می باشد. بنابراین در این ساختارها فوتونهای مرئی (انرژی بین $1/7 \text{ eV}$ و $2/7 \text{ eV}$) نمی توانند الکترون را از نوار ظرفیت (VB)^۱ به نوار رسانش (CB)^۲ گسیل کنند. در حالیکه این فوتونها انرژی کافی برای گسیل الکترون ها از تراز دهنده به نوار رسانش (n-TCO) یا حفره از تراز پذیرنده به نوار ظرفیت (P-TCO) را دارند. این ترازهای دهنده و پذیرنده در TCOs (دنباله نواری) توسط تهیجهای اکسیژن و یا ناخالصی افزوده به صورت کنترل شده ایجاد می شود [۱]. ناحیه بین $0/4 - 1/5$ میکرومتر که این ساختارها نور را عبور می دهند را ناحیه شفاف می نامند. فوتون های با طول موج کمتر از $0/4$ میکرومتر به دلیل گاف نواری اصلی در این مواد جذب می شوند. در طول موج های بیشتر از $1/5$ میکرومتر به علت لبه پلاسما ناشی از پدیده کلاسیکی، بازتاب اتفاق افتاده و نور دیگر عبور نمی کند.

در صورتی که این نیمرساناها به صورت ذاتی تولید شوند مقاومت الکتریکی بالایی از مرتبه $10^7 \Omega\text{cm}$ دارند که برای کاربرد در قطعات اپتوالکترونیکی چندان مناسب نیست. مقاومت پایینی که لازم است تا اینها بتوانند به عنوان رسانای شفاف مورد استفاده قرار گیرند به دو روش قابل دستیابی است [۳]:

¹ Valence band

² Conduction band

۱. ناخالصی های ذاتی شبکه ای مثل تهی جاهای اکسیژن و اتمهای فلزی در جایگاههای بین شبکه ای.

۲. وارد کردن ناخالصی خواسته به شبکه بلوری، مثل اتم های فلزی با یک الکترون اضافی (نسبت به Zn) در نوار رسانش، به گونه ای که این اتم ها در جایگاههای شبکه ای Zn قرار گرفته و با دادن یک الکترون به نوار رسانش سبب افزایش رسانندگی ماده شوند.

درخصوص چند نمونه از کاربردهای رساناهای شفاف می توان به موارد ذیل اشاره نمود [۱۰-۱۲]:

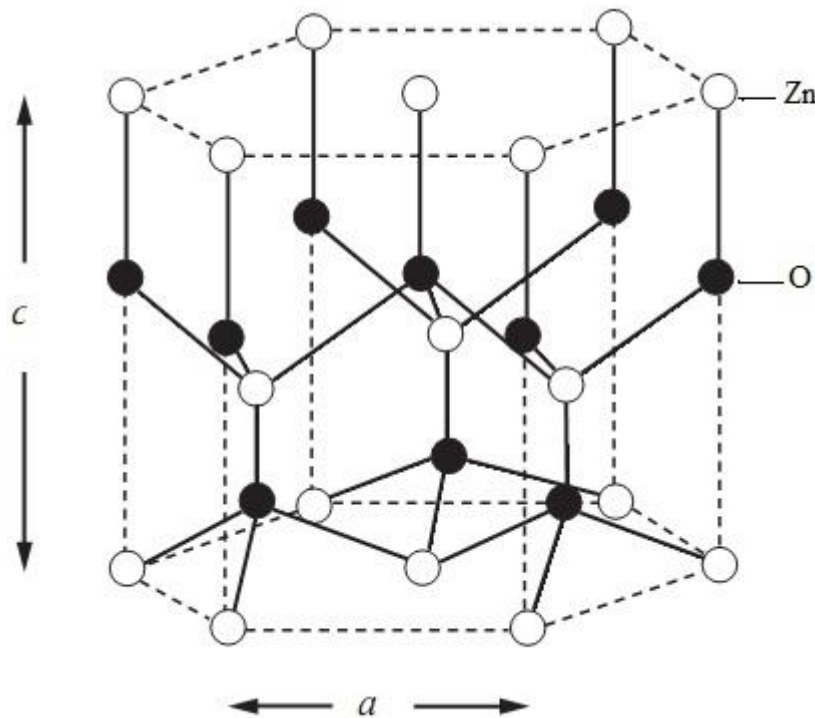
۱. سلولهای خورشیدی
۲. دیود های گسیلنده نور آبی
۳. نمایشگرهای کریستال مایع
۴. آشکارسازهای گازی
۵. آینه های گرمایی
۶. واریستورها (مقاومت متغیر)

۲-۱: مروری بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک نانومتری اکسید روی (ZnO)

۱-۲-۱: مقدمه

لایه های نازک اکسید روی به عنوان یک نیم رسانا ترکیبی II-VI با گاف انرژی 3.3 eV (در دمای 300 K) ماده مهمی در تکنولوژی قطعات الکترونیکی و اپتو الکترونیکی به شمار می آیند. خواص الکتریکی و اپتیکی این لایه ها در شرایط خالص و آلاینده با ناخالصی های مختلف به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۵ و ۱۳-۱۵]. لایه های نازک ZnO به روشهای مختلف

از جمله کندوپاش^۱ (اسپاترینگ)، پالس لیزری^۲ (PLD)، قوس خلا کاتدیک فیلترشده^۳ (FCVA)، سل-ژل^۴، اسپری پایرولیزیز^۵ و ... تهیه شده اند [۱۶-۲۰]. لایه های اکسید روی گزارش شده [۱۸-۲۴] دارای ساختار ورتزایت^۶ (شش گوش) می باشند که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. در این ساختار هر اتم Zn با یک تتراهدرال از اتم های اکسیژن و هر اتم اکسیژن با یک تتراهدرال از اتم های Zn احاطه شده است. از آنجا که این ساختار تقارن مرکزی نداشته و در راستای c قطبیده است، باعث شده تا ZnO دارای خواص پیزوالکتریکی و پیزوالکتریکی باشد [۲۳ و ۲۴]. در این ساختار جرم موثر الکترون $m_0/0.24$ و جرم موثر حفره $m_0/0.59$ گزارش شده است [۲۱].



شکل ۱-۱ : ساختار ورتزایت ZnO [۲۲].

¹ Sputtering
² pulsed laser deposition
³ Filtered Cathodic Vacuum Arc
⁴ Sol-Gel
⁵ Spray Pyrolysis
⁶ Wurtzite

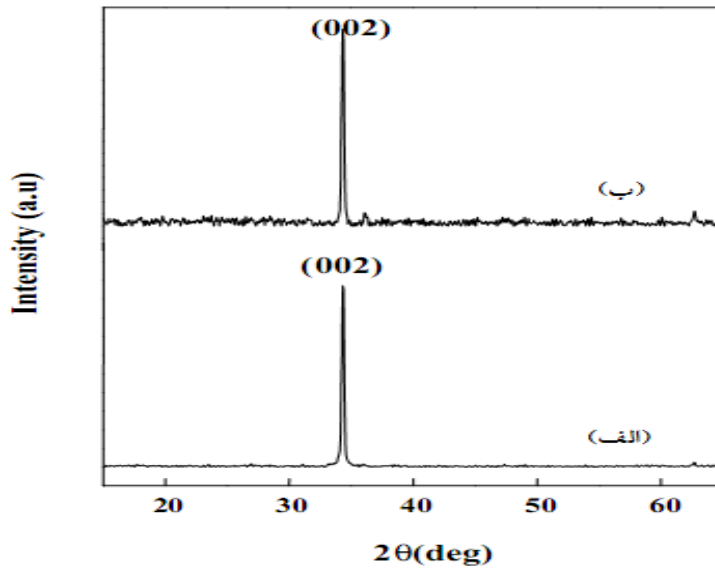
ثوابت شبکه ZnO در دمای اتاق $a = 3/2495$ و $c = 5/2069$ آنگستروم با نسبت $c/a = 1/602$ است که به نسبت $1/633$ برای یک ساختار هگزاگونال پکیده نزدیک است. فاصله اتمهای Zn با هر کدام از اتم های اکسیژن در راستای c برابر $1/992$ آنگستروم و در هر کدام از راستاهای دیگر برابر $1/973$ آنگستروم گزارش شده است. در یک سلول واحد، اتم های Zn جایگاههای $(0,0,0/3825)$ و $(0,0,0/8825)$ و $(0,0,0/3333)$ و $(0,0,0/6667)$ را اشغال می کنند [22].

معمولا ناخالصی های فلزی گروه سه جدول تناوبی (B, Al, In, Ga) برای افزایش رسانندگی الکتریکی لایه به کارگرفته می شوند [25]. بررسی مقالات نشان می دهد خصوصیات لایه ها به روش لایه نشانی، نوع و میزان ناخالصی بکار رفته و عملیات حرارتی بعد از لایه نشانی بستگی دارد [26]. در ادامه این بخش به بررسی اثر عوامل جایگذاری، نوع و میزان ناخالصی بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های ZnO که به روش اسپری پیرولیزیز در مقالات مختلف مورد بررسی قرار گرفته اند می پردازیم.

۱-۲-۲: خصوصیات فیزیکی لایه های نازک آلاییده با آلومینیم (ZnO : Al)

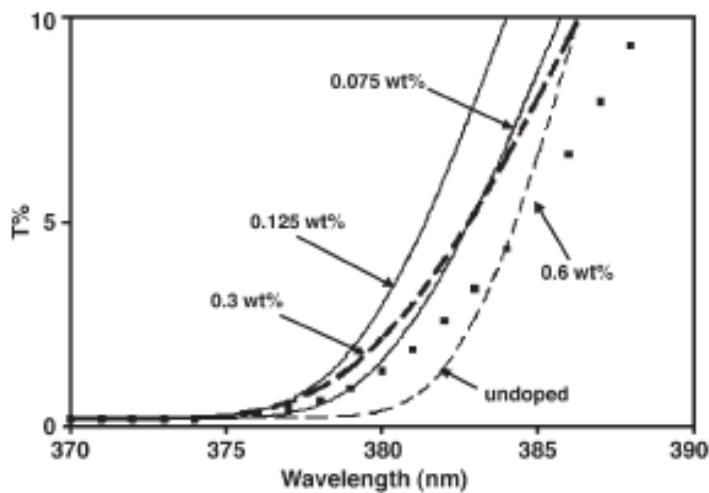
لایه های نازک ZnO:Al به روش اسپری پیرولیزیز توسط گروههای مختلف و با پارامترهای مختلف لایه نشانی شده است. طیف XRD مربوط به لایه های اکسید روی خالص و آلایش شده با آلومینیم که توسط هیچاو^۱ و همکاران [27] لایه نشانی شده است (شکل ۱-۲) نشان دهنده بسپلوری بودن لایه ها با جهت رشد ترجیحی (002) و ساختار ورتزایت است، به گونه ای که قله (002) در $2\theta = 34/4^\circ$ برای نمونه خالص و $2\theta = 34/4^\circ$ برای لایه آلایش یافته مشاهده شده است.

¹ Hichou



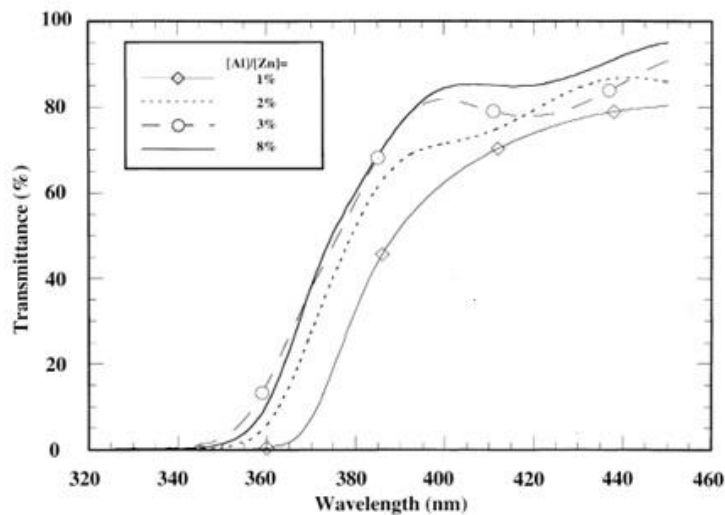
شکل ۱-۲: طیف XRD اکسید روی خالص (الف) و آلایش شده با آلومینیم (ب) [۲۷].

نمودار لبه جذب برای لایه های اکسید روی آلایش شده با درصد های وزنی مختلف ناخالصی آلومینیم به روش اسپری که توسط روزاتی و همکاران [۲۸] (شکل ۱-۳) و سوارز و همکاران [۲۹] شکل (۱-۴) انجام شده است، نشان دهنده انتقال لبه جذب به سمت طول موج های کمتر (انرژی های بیشتر) با ورود ناخالصی بوده است.



شکل ۱-۳: طیف عبور اپتیکی لایه های خالص و آلایش یافته با ناخالصی آلومینیم با لبه جذب در گستره

۳۷۵-۳۸۵ nm [۲۸].



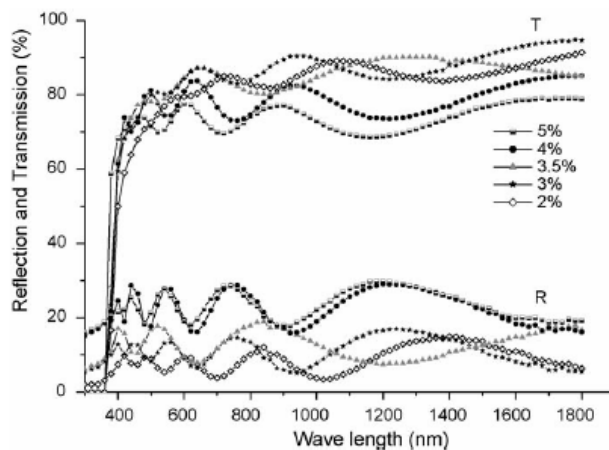
شکل ۴-۱: طیف عبور اپتیکی برای لایه های آلایش یافته با نا خالصی های مختلف آلومینیم [۲۹].

طیفهای عبور و بازتاب لایه های اکسید روی با درصد های مختلف از ناخالصی آلومینیم در

شکل ۵-۱ نشان داده شده اند [۳۰]. میزان عبور در ناحیه مرئی برای لایه ها در محدوده ۸۵ تا ۹۵

درصد بوده است. این نتایج توسط گروههای دیگری [۳۱ و ۳۲] برای ناخالصی های مختلف مشاهده

شده است.



شکل ۵-۱: طیف عبور و انعکاس در ناخالصی های مختلف آلومینیم [۳۰].

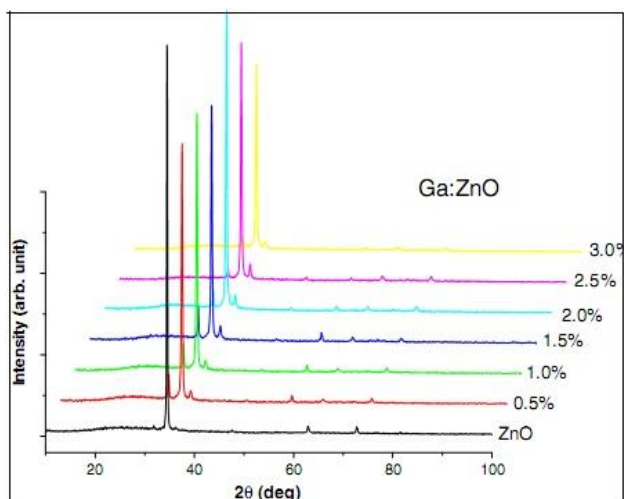
خواص الکتریکی لایه های اکسید روی آلاییده با آلومینیم توسط گروههای مختلفی از جمله

جوزف و همکاران [۳۳] مورد بررسی قرار گرفته است. بنابر این گزارش، کمترین مقدار مقاومت ویژه

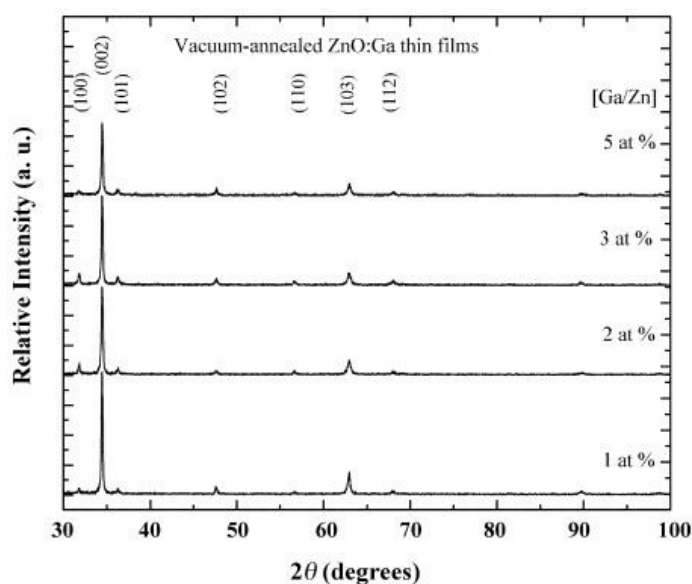
در نمونه ۱/۲ درصدی برابر $10^{-2} \times 1/66 \Omega\text{cm}$ گزارش شده است. اثر بازپخت در خلا نیز روی این لایه ها مورد بررسی قرار گرفته است. بنابر این گزارش بازپخت منجر به کاهشی در مقاومت لایه ها با ضریب ۲ شده است.

۳-۲-۱: خصوصیات فیزیکی لایه های نازک آلائیده با گالیم (ZnO : Ga)

اثر تراکم ناخالصی گالیم بر روی خواص ساختاری لایه های تازه رشد یافته و بازپخت شده اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته است (شکل های ۶-۱ و ۷-۱) [۳۴ و ۳۵]. این نتایج نشان می دهد که در نمونه های بازپخت نشده (شکل ۶-۱) ابتدا شدت قله ترجیحی (۰۰۲) با افزایش ناخالصی گالیم افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر گالیم شدت قله کاهش می یابد. افزایش اولیه به بهبود بلورینگی لایه ها نسبت داده شده و کاهش بعدی به قرار گرفتن اتم های ناخالصی در جایگاههای بین شبکه ای و مرزخانه ها در تراکم های بالاتر ناخالصی نسبت داده شده است. در نمونه بازپخت شده (شکل ۷-۱) قله (۰۰۲) با افزایش تراکم ناخالصی به علت قرارگیری اتم های گالیم در مرزخانه ها رو به کاهش گذارده است.

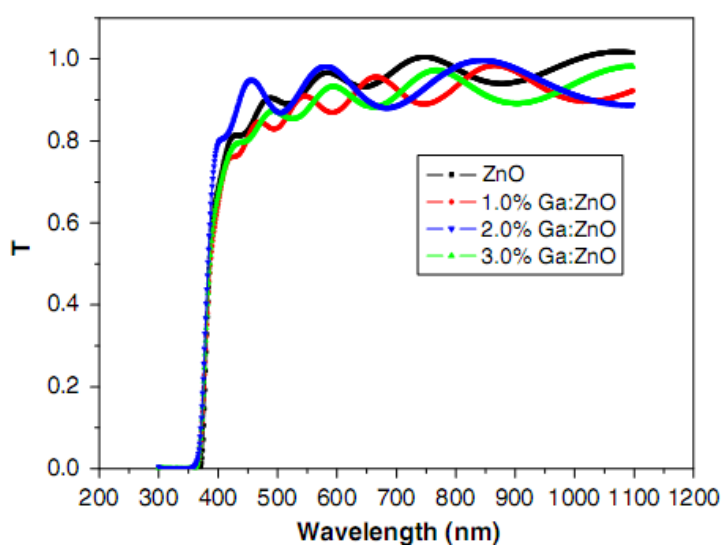


شکل ۶-۱: تاثیر تراکم ناخالصی گالیم بر خواص ساختاری لایه ها [۳۴].



شکل ۷-۱: تاثیر بازپخت بر خواص ساختاری لایه های با درصد های وزنی مختلف گالیم [۳۵].

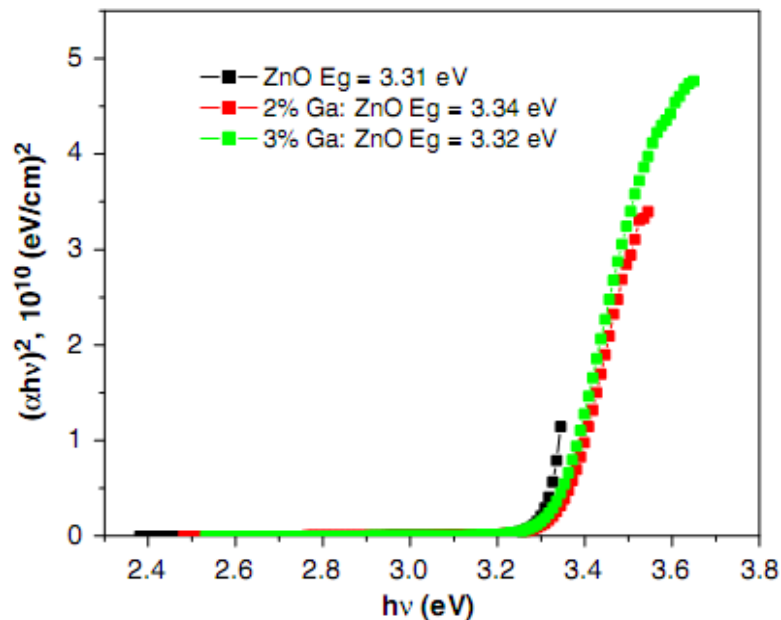
اثر تراکم ناخالصی گالیم بر روی طیف عبوری لایه های اکسید روی نشانده شده به روش اسپری پیرولیز نیز بررسی شده است [۳۴]. بنابر این گزارش میزان عبور با ورود ناخالصی چندان تغییری پیدا نمی کند (شکل ۸-۱) ولی همانگونه که در شکل ۹-۱ پیداست گاف نواری ابتدا تا میزان آرایش ۲ درصد ناخالصی افزایش و سپس کاهش می یابد.



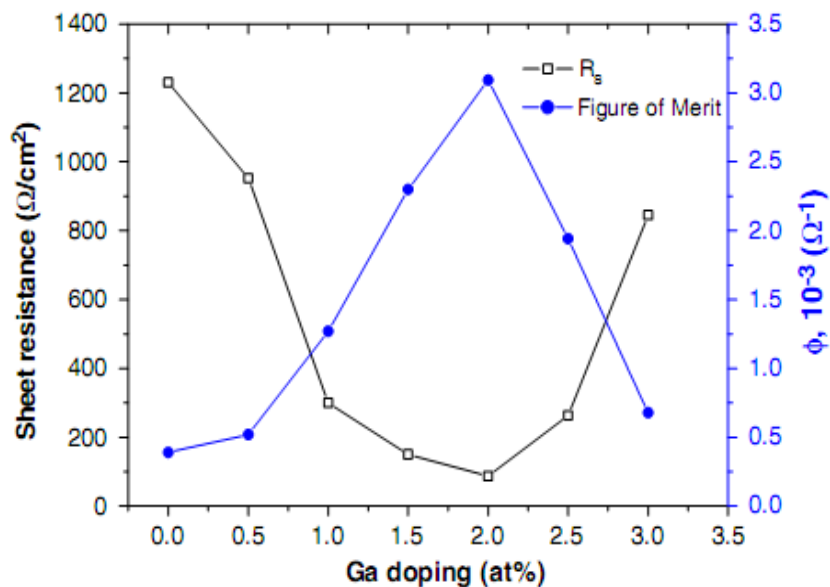
شکل ۸-۱: طیف عبور در نمونه های با تراکم های مختلف گالیم [۳۴].

اثر تراکم ناخالصی بر خواص الکتریکی لایه های نازک GZO (اکسید روی آلاینده با گالیم)

که به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شده اند در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۱: لبه جذب (محاسبه گاف نواری) در ناخالصی های مختلف گالیم [۳۴].

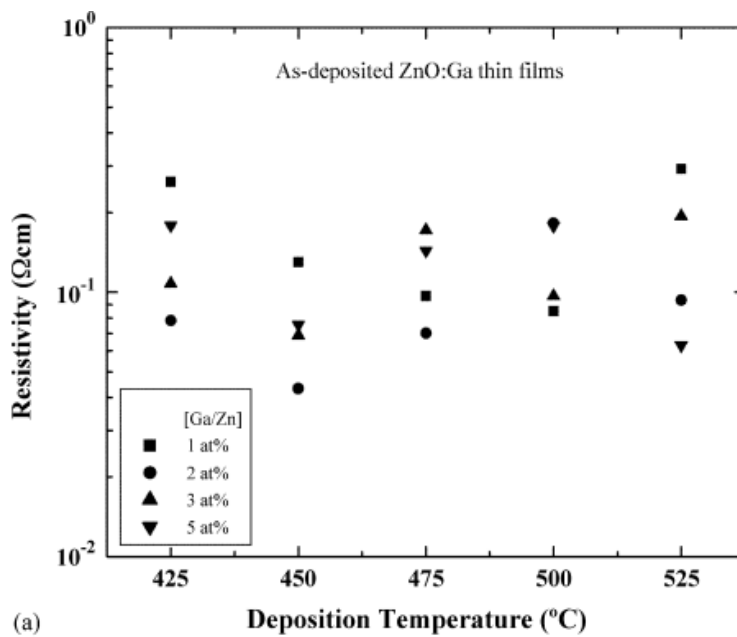


شکل ۱۰-۱: تغییرات مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های با ناخالصی گالیم لایه نشانی شده به

روش اسپری [۳۴].

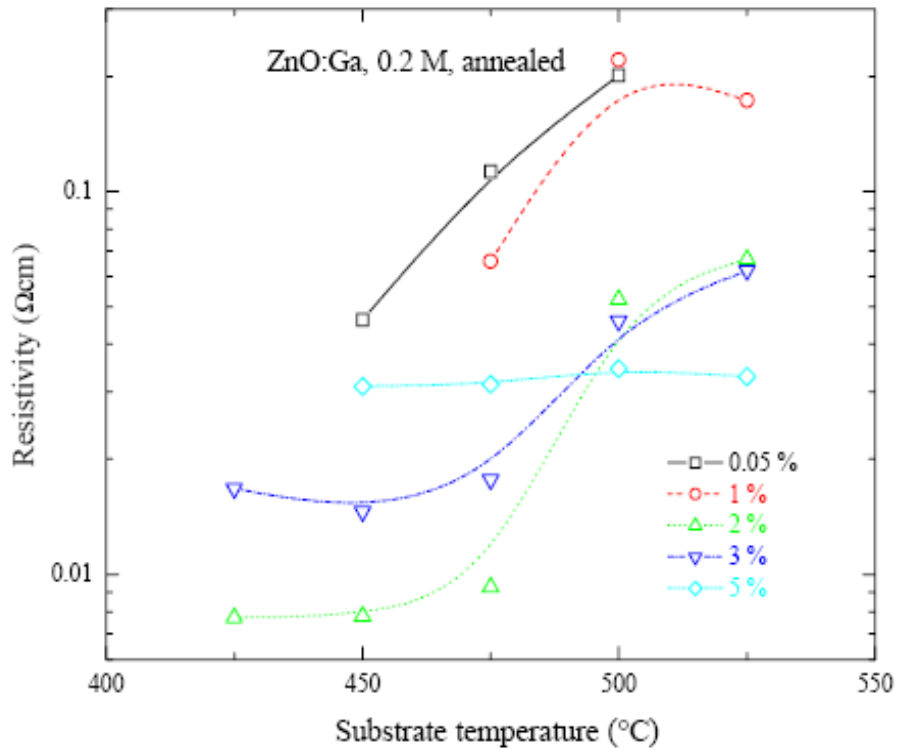
با توجه به این داده ها با اضافه شدن تراکم ناخالصی مقاومت الکتریکی لایه ها ابتدا به شدت کاهش یافته به طوری که کمترین مقاومت ورقه ای مربوط به لایه با تراکم ناخالصی ۲٪ بوده و در تراکم های بالاتر مقاومت مجدداً افزایش یافته است [۳۴]. توجه به این نکته حائز اهمیت است که در این نمونه ها، نمونه با کمترین مقاومت ورقه ای از بالاترین ضریب بهینگی برخوردار می باشد.

بررسی همزمان تراکم ناخالصی گالیم و اثر دمای زیر لایه بر مقاومت ویژه لایه های اکسید روی لایه نشانی شده به روش اسپری توسط دیگر گروه های پژوهشی نیز انجام گرفته است (شکلهای ۱-۱۱ و ۱-۱۲) [۳۵ و ۳۶]. نتایج حاکی از این است که در دمای زیر لایه ۴۵۰ درجه سانتی گراد و تراکم ۲٪ گالیم ماده لایه نشانی شده دارای کمترین مقاومت ویژه و بالاترین ضریب بهینگی است.

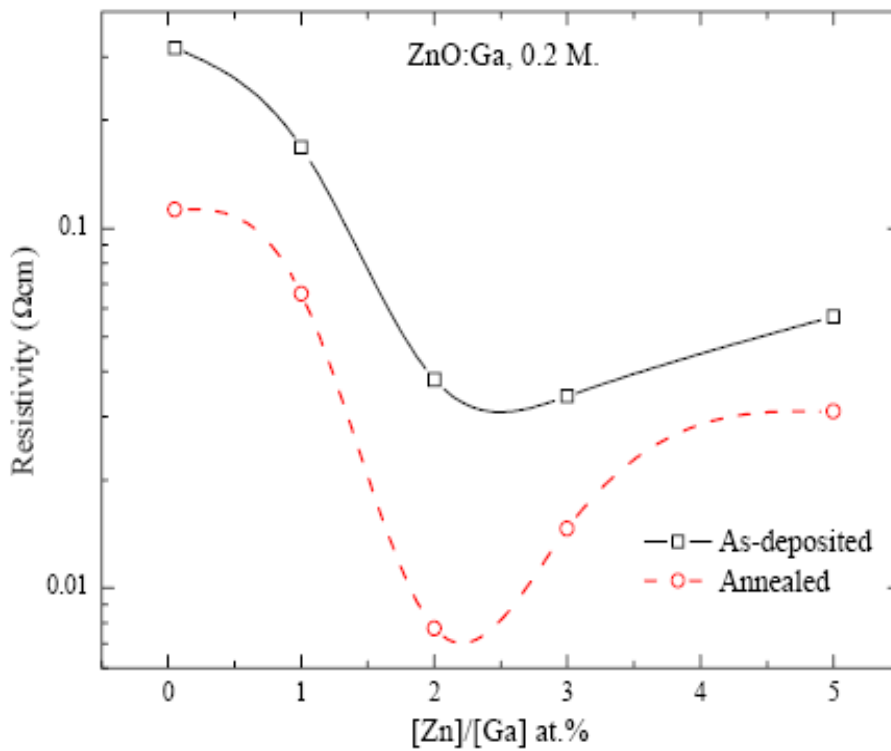


شکل ۱-۱۱: تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی با دمای زیر لایه برای لایه های اکسید روی آلیش شده با درصد های ناخالصی مختلف Ga [۳۵].

بررسی اثر بازپخت بر مقاومت الکتریکی لایه های آلیش شده با غلظت های مختلف گالیم و محلول ۰/۲ مولار استات روی نشان داده است، بعد از عملیات بازپخت مقاومت الکتریکی لایه ها تا حد زیادی کاهش یافته است (شکل ۱-۱۳).



شکل ۱۲-۱: تغییرات مقاومت ویژه با دمای زیر لایه برای لایه های پخته شده ZnO : Ga [۳۶].

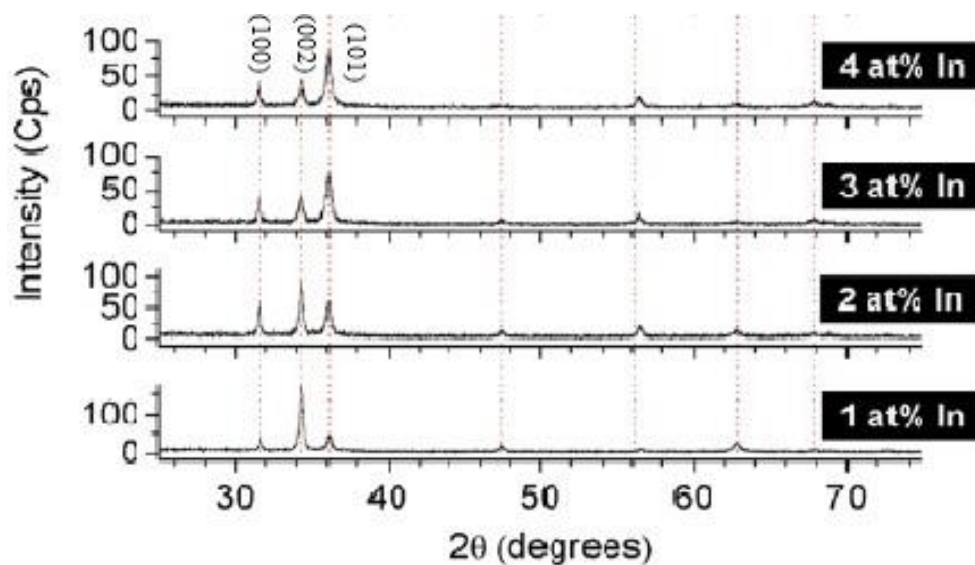


شکل ۱۳-۱: تغییرات مقاومت ویژه با ناخالصی گالیم قبل و بعد از بازپخت [۳۶]

۴-۲-۱ : خصوصیات فیزیکی لایه های نازک اکسید روی آلاینده با ایندیوم ($\text{ZnO} : \text{In}$)

لایه های نازک اکسید روی با درصدهای مختلف از ناخالصی In (۱ تا ۴ درصد وزنی) به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه با لایه ای از ZnO خالص به ضخامت ۱۰۰ نانومتر لایه نشانی شده است. عبور اپتیکی در گستره طیف مرئی برای این لایه ها در محدوده ۸۰٪ گزارش شده است [۳۷].

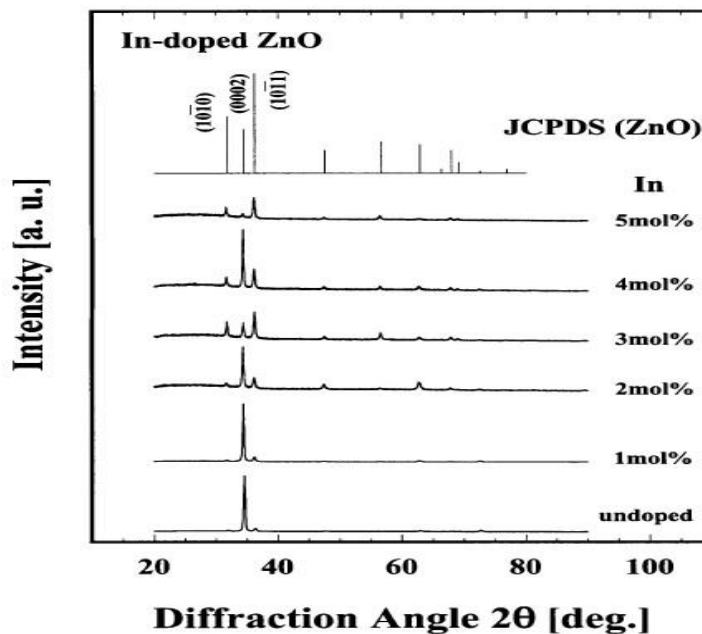
طیف پراش پرتو X لایه های فوق در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است. موقعیت پیکها نشان می دهند همه لایه ها بسببوری با ساختار ورتزایت می باشند. راستای ترجیحی تا ۲ درصد ناخالصی ابتدا (۰۰۲) بوده و با افزایش تراکم ناخالصی راستای ترجیحی به (۱۰۱) تغییر یافته است [۳۷].



شکل ۱-۱۴: الگو پراش اشعه X برای لایه های $\text{ZnO} : \text{In}$ با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم به روش اسپری [۳۷].

اندازه گیری مقاومت الکتریکی برای این لایه ها انجام گرفته است. نتایج نشان می دهند اندازه مقاومت الکتریکی ویژه با افزایش ناخالصی تا ۳ درصد ابتدا به مقدار مینیمم $2/9 \text{ m}\Omega\text{cm}$ کاهش یافته و سپس با بیشتر شدن تراکم In ، روند افزایشی پیدا می کند.

خواص ساختاری لایه های نازک اکسید روی با درصدهای مولی مختلف ناخالصی ایندیوم به روش اسپری و دمای زیرلایه ۵۰۰ درجه سانتیگراد لایه نشانی شدند. طیف پراش پرتو X این لایه ها نشان داد راستای ترجیحی در این لایه ها (۰۰۲) بوده ولی با افزایش تراکم In از شدت این راستا کاسته می شود (شکل ۱-۱۵). این کاهش شدت به کاهش بلورینگی لایه ها بعد از آلیش با ایندیوم نسبت داده شده است [۳۸].



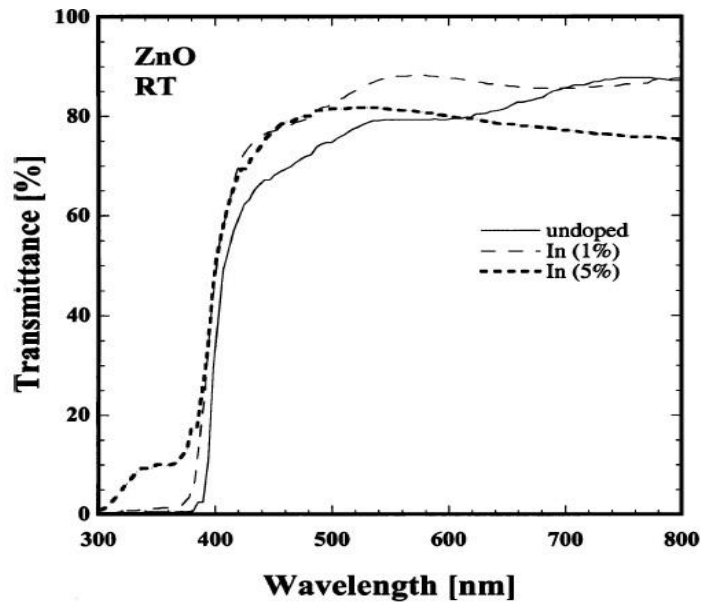
شکل ۱-۱۵: الگوهای پراش اشعه X برای لایه های ZnO: In که با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم به روش اسپری تهیه شده اند [۳۸].

طیف عبوری برای لایه های بدون ناخالصی و آلیش شده با ۱ و ۵ درصد از ناخالصی ایندیوم در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست عبور اپتیکی برای لایه های فوق در گستره نور مرئی حدود ۸۰ درصد است [۳۸].

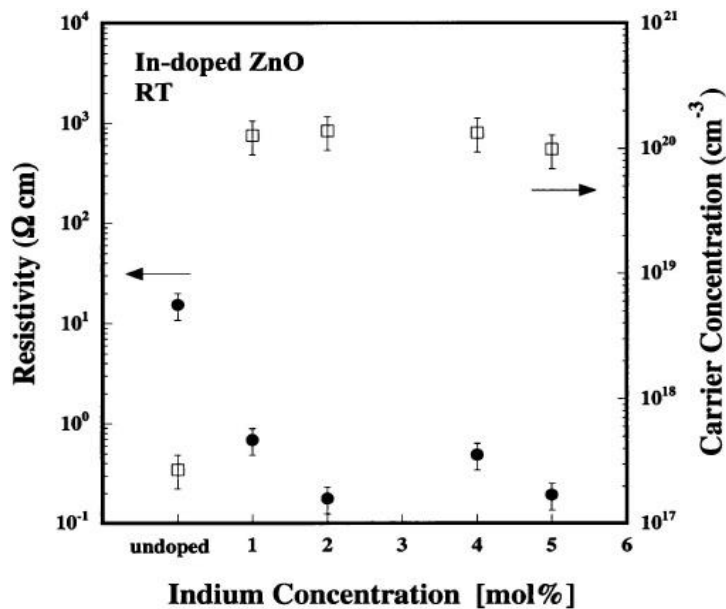
اندازه گیری مقاومت الکتریکی و تراکم حامل های بار به روش واندر پاول^۱ برای لایه های فوق

^۱ Van der Pauw

نشان داده است که ورود ناخالصی باعث کاهش مقاومت در این لایه ها می شود، به گونه ای که نمونه ۲ درصدی کمترین مقدار ($\sim 1/5 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$) مقاومت را دارد. تراکم حامل ها بعد از ورود ناخالصی به شدت افزایش یافته و سپس تقریباً به یک مقدار ثابت میل می کند (شکل ۱-۱۷).



شکل ۱-۱۶: طیف عبوری برای لایه های ZnO: In (برای نمونه های نشان داده شده روی شکل) [۳۸].



شکل ۱-۱۷: مقاومت و تراکم حامل ها در نمونه های مورد بررسی [۳۸].

**فصل دوم : معرفی برخی روش های مشخصه یابی
لایه های نازک رسانای شفاف**

۱-۲: مقدمه

مهمترین مسئله بعد از رشد لایه های نازک رسانای شفاف مشخصه یابی آنها شامل مشخصه یابی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی است. روشی که برای تعیین و اندازه گیری این مشخصات بکار می رود باید تا حد امکان از دقت بالایی برخوردار باشد. در این فصل به طور خلاصه برخی از روش های مشخصه یابی لایه های رسانای شفاف اکسید روی و نظریه های حاکم بر آنها را بیان خواهیم کرد.

۲-۲: مشخصه یابی ساختاری

۱-۲-۲: طیف پراش پرتو X

برای مشاهده ساختار بلوری لایه های نازک از طیف پراش پرتو X (XRD^1) استفاده می شود. نمونه ای از دستگاه پراش پرتو X بکار رفته برای اندازه گیریهای ما در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. لایه ها در محل مورد نظر تعبیه می شوند، پرتوی با خط تابش $Cu K\alpha$ برابر با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح لایه برخورد می کند. نگهدارنده لایه قابلیت چرخش دارد به گونه ای که تابش فرودی می تواند با زوایای مختلف در محدوده $2\theta=20-70$ ، سطح لایه را جاروب کند.

به کمک طیف حاصل از پراش پرتو X می توان پارامترهای مهمی از لایه های نازک نظیر نوع ساختار بلوری، راستای رشد ترجیحی، اندازه بلورکها، ثوابت شبکه و نیز تنش های موجود در ساختار

¹ Xray Diffraction

را محاسبه کرد. نوع ساختار بلوری با مقایسه طیف لایه با کارتهای استاندارد^۱ JCPDS به دست می آید.



شکل ۱-۲ (الف) دستگاه پراش اشعه X مدل Bruker AXS (ب-ج) محل قرار گرفتن لایه.

در نمونه های بسبیلوری اندازه بلورک ها را می توان با استفاده از رابطه شرر [۳۰].

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

محاسبه کرد، که در آن D اندازه بلورک ها، β تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (FWHM) و λ طول موج پرتو X است.

ثوابت شبکه a و c در ساختار شبکه ورتزایت را می توان با اسفاده از فرمول [۳۸]

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

محاسبه کرد. در این رابطه h، k و l تعیین کننده شاخص های میلر صفحات بلوری و $d_{(hkl)}$ فاصله صفحات بلوری در آن راستای است که از رابطه براگ به صورت زیر پیدا می شود [۳۹]:

^۱ Joint Committee of Powder Diffraction Society

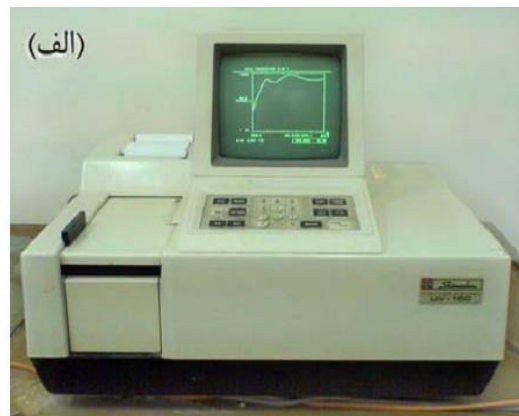
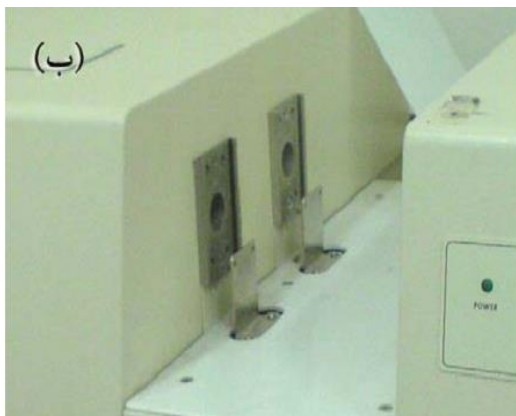
$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (3-2)$$

با محاسبه $d_{(hkl)}$ در راستاهای مختلف و قرار دادن در رابطه ۲-۲ می توان هر کدام از ثابت a و c را محاسبه کرد.

۳-۲: مشخصه یابی اپتیکی

۱-۳-۲: طیف عبور اپتیکی

طیف عبور اپتیکی یکی از مفید ترین ابزار مشخصه یابی لایه های نازک است زیرا به کمک آن می توان بسیاری از پارامترهای فیزیکی لایه ها از جمله ضخامت، ثابت اپتیکی (ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضریب جذب)، گاف نواری و دنباله نواری (انرژی اورباخ) را پیدا کرد. طیف عبوری توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر دو باریکه ای در یک گستره طول موجی معین (محدوده λ برای نمونه های ما بین ۱۱۰۰ - ۳۵۰ نانومتر است) گرفته می شود. شکل ۲-۲ دستگاه مورد استفاده ما را نشان می دهد. این دستگاه شامل دو مسیر برای عبور پرتو می باشد، یک مسیر برای قرار دادن نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) است. دستگاه پس از پردازش داده ها ضریب عبوری نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد.



۲-۲: (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-160)، (ب) جایگاههای قرارگیری نمونه های مرجع و

شاهد.

۲-۳-۲: ضریب جذب

به کمک داده های طیف عبوری و با داشتن ضخامت لایه ها که با استفاده از الگوریتم کمینه سازی غیر مقید و به کمک نرم افزار پوما (PUMA)، (پیوست الف)، محاسبه می شود می توان ضریب جذب لایه ها را با استفاده از قانون تجربی لامبرت به صورت [۳۸]

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln(T) \quad (۴-۲)$$

پیدا کرد. که در آن d ضخامت لایه و T (عددی بین ۰ و ۱) عبور اپتیکی است. ضریب جذب کمیت مهمی در تعیین گاف نواری و دنباله نواری است که در بخشهای (۲-۳-۴) و (۲-۳-۵) معرفی خواهد شد.

۳-۳-۲: ثوابت اپتیکی n و k

در حالت کلی ضریب شکست محیط های رسانا از دو بخش حقیقی و موهومی تشکیل شده است و به صورت $n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ نوشته می شود. بخش حقیقی ضریب شکست، $n(\omega)$ است که منجر به کاهش سرعت نور در محیط با نسبت $v = \frac{c}{n}$ می شود که c سرعت نور در خلا و v سرعت نور در محیط است. قسمت موهومی ضریب خاموشی^۱، $k(\omega)$ است که با ضریب جذب به صورت زیر مرتبط است [۳۹]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۶-۲)$$

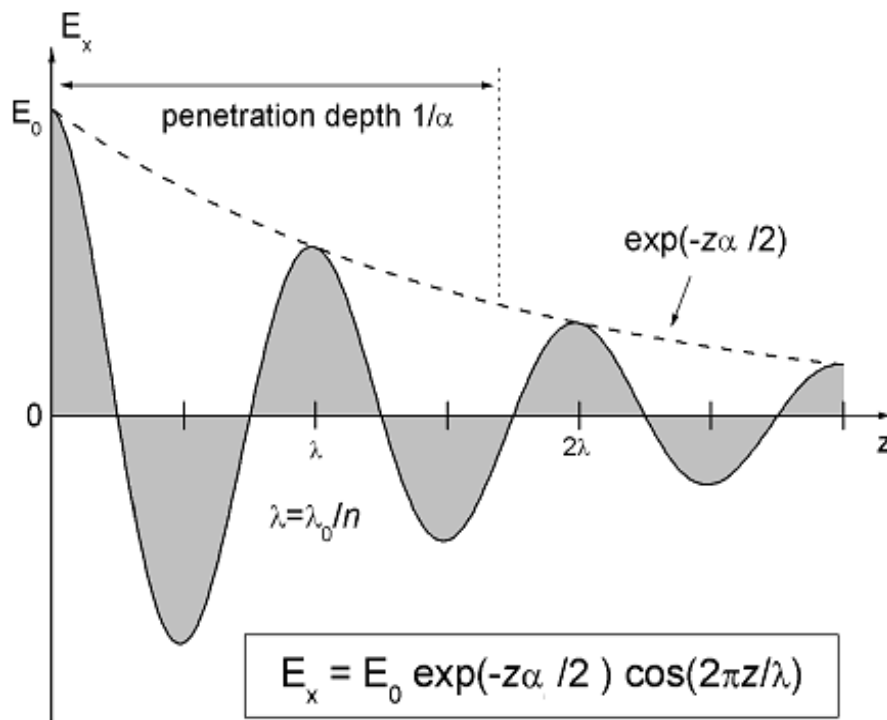
در این رابطه α ضریب جذب و λ طول موج فوتون فرودی است. تاثیر این دو قسمت روی یک موج الکترو مغناطیسی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. مثلا اگر فرض کنیم میدان الکتریکی اعمال

^۱ extinction coefficient

شده به صورت [۳۹]:

$$\bar{E}(z) \propto \exp\left[i\frac{\omega}{v}z\right] = \exp\left[i\frac{2\pi\nu}{c}nz\right] = \exp\left[-\frac{\alpha}{2}z\right] \times \exp\left[i\frac{2\pi}{\lambda_0}nz\right] \quad (۶-۲)$$

باشد، بخش حقیقی n منجر به کاهش طول موج در خلا (λ_0)، به صورت $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ ، شده و ضریب جذب سبب کاهش دامنه موج می گردد. ضریب شکست و ضریب خاموشی در نزدیکی گاف نواری بیشترین مقدار را دارند و با افزایش طول موج کاهش می یابند و در طول موج های بلند تقریباً ثابت می شوند.



شکل ۳-۲: انتشار میدان الکتریکی یک موج نوری درون ماده میرا [۳۹].

ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها را می توان با استفاده از نرم افزار پوما به دست آورد. شرح مختصری از نحوه عملکرد این نرم افزار در پیوست الف آمده است.

۲-۳-۴: گاف نواری

هر گاه نوری با انرژی $h\nu$ بر ماده ای فرود آید بسته به بزرگی انرژی آن می تواند از لایه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتون های فرودی کمتر از گاف نواری باشد عبور و در صورتی که بیشتر باشد جذب می شود. با استفاده از ضریب جذب (α) می توان گاف نواری لایه های نازک را به کمک رابطه تائوکی [۴۰]

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (7-2)$$

مورد مطالعه قرار داد. در این رابطه E_g گاف نواری ماده و A یک ثابت است. در صورتی که $m = 1/2$ باشد نوع گذار مستقیم بوده و چنانچه $m = 1$ باشد نوع گذار غیر مستقیم خواهد بود. انرژی گاف نواری با برون یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ با محور افقی ($h\nu$) به دست می آید.

۲-۳-۵: انرژی اورباخ^۱ (دنباله نواری)

با توجه به حضور تراکم نسبتا بالای نقایص نقطه ای در ساختار شبکه ای ZnO وابسته به تهیجهای اتمهای اکسیژن و یا جایگیری اتم های Zn در مواضع بین شبکه ای، همچنین حضور اتمهای ناخالصی در ماده آلائیده وجود ترازهای انرژی در قسمت زیرین گاف نواری در مجاورت لبه نوار رسانش به صورت یک دنباله نواری امری قابل انتظار است. حضور این دنباله نواری می تواند سبب جذب فوتون های نوری با انرژی کمتر از انرژی گاف نواری نیمرسانا شده و منحنی جذب در نزدیکی گاف بجای تغییرات تیز یک رابطه نمایی داشته باشد [۴۱]. پهنای انرژی این دنباله، که به انرژی اورباخ (E_0) موسوم است، را می توان به کمک رابطه پانکوف [۴۲-۴۵]

$$h\nu < E_g \quad \alpha(h\nu) = BE_0^{3/2} e^{h\nu/E_0} \quad (8-2)$$

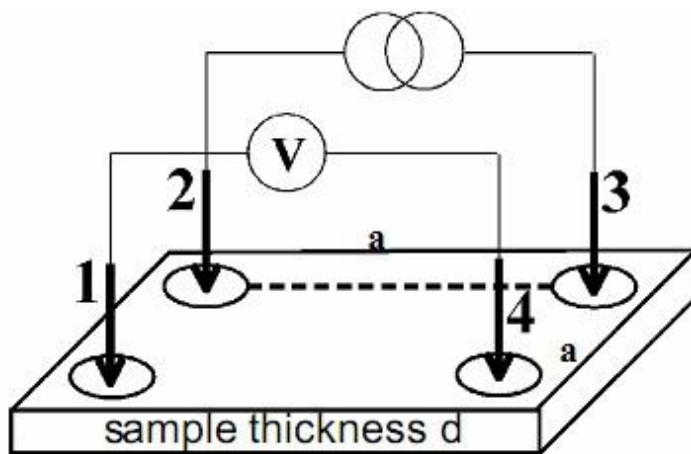
¹ Urbach Energy

بدست آورد که در آن B یک ضریب ثابت و E_0 انرژی اورباخ یا عرض حالت های جایگزیده داخل کاف نواری است. برای تعیین انرژی اورباخ می توان از داده های محاسبه شده ضریب جذب (معادله ۴-۲) در انرژیهای کوچکتر لکن نزدیک به لبه نواری استفاده کرد. بدیهی است وارون شیب نمودار نیمه لگاریتمی $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ نشانگر مقدار E_0 در نمونه های مورد نظر خواهد بود.

۴-۲: مشخصه یابی الکتریکی

۱-۴-۲: مقاومت الکتریکی ورقه ای^۱ و ضریب بهینگی^۲

مقاومت الکتریکی ورقه ای لایه های نازک را می توان به روش وندریپا و در دمای اتاق اندازه گیری کرد. برای این کار ۴ اتصال در گوشه های نمونه های مربعی به طول تقریبی 0.6 سانتی متر ایجاد کرده، از دو پایانه جریان عبور می دهیم و از دو پایانه دیگر ولتاژ را اندازه می گیریم (شکل ۲-۴).



sheet resistance

شکل ۲-۴: نمایی شماتیکی از سیستم بکار رفته برای اندازه گیری مقاومت.

¹ Sheet Resistance

² Figure of Merit

با تعویض جای جریان و ولتاژ این کار را برای حالت های مختلف انجام داده و مقاومت ورقه ای نهایی با در نظر گرفتن ضریب تصحیحی که به صورت زیر بیان می شود به دست می آوریم [۴۴].

$$R = \frac{\pi}{\ln(2)} \sum_i \frac{V_i}{I_i} \quad (۹-۲)$$

شاخص i در این جمع بندی مربوط به پایا نه های ۱، ۲، ۳ و ۴ می باشد. چنانچه در شکل ۲-۴ طول ضلع لایه مربعی شکل برابر a و ضخامت آن d باشد مقاومت ورقه ای به صورت زیر بیان می شود

$$R_s = \rho \frac{l}{a} = \rho \frac{a}{ad} = \frac{\rho}{d} \quad (۱۰-۲)$$

یعنی هر مربع از این ماده دارای مقاومت $\frac{\rho}{d}$ است که مستقل از طول ضلع آن می باشد. با اندازه گیری مقاومت ورقه ای می توان مقاومت ویژه لایه ها را به صورت زیر محاسبه کرد [۴۴]:

$$\rho = R_s d \quad (۱۱-۲)$$

چنانچه در فصل اول ذکر شد لایه های رسانای شفاف اکسیدی از جمله لایه های اکسید روی همزمان دارای خواص فلزی (رسانندگی الکتریکی نسبتا بالا) و دی الکتریکی (شفافیت اپتیکی بالا) می باشند که در عمل تغییرات این دو خلاف یکدیگر است، به این معنی که تقویت یکی منجر به تضعیف دیگری می شود [۴۵ و ۴۶]. از این رو برای آنکه معیاری جهت بهینه سازی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه ها وجود داشته باشد از کمیتی به نام ضریب بهینگی استفاده می شود که توسط هاگ^۱ معرفی شده است [۴۷].

$$\varphi = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (۱۲-۲)$$

¹ Haacke

در این رابطه T ضریب عبور نمونه در 550 nm است که از داده های طیف عبوری حاصل می شود و R_s مقاومت ورقه ای نمونه است.

۲-۴-۲: اثر هال^۱

برای به دست آوردن نوع حاملها، تراکم و تحرک حامل ها از همان روش قبل (وندراپا) که برای اندازه گیری مقاومت به کار گرفته شد می توان استفاده کرد. نمونه ها در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیرلایه است قرار داده می شود. در حضور این میدان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه جریان و از دو سر پایانه های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال به دست می آید. با معلوم بودن میدان مغناطیسی (B) و جریان الکتریکی (I) می توان نوع قطبش بین پایانه ها و مقدار ولتاژ هال را اندازه گیری و با جایگذاری در رابطه [۴۸]

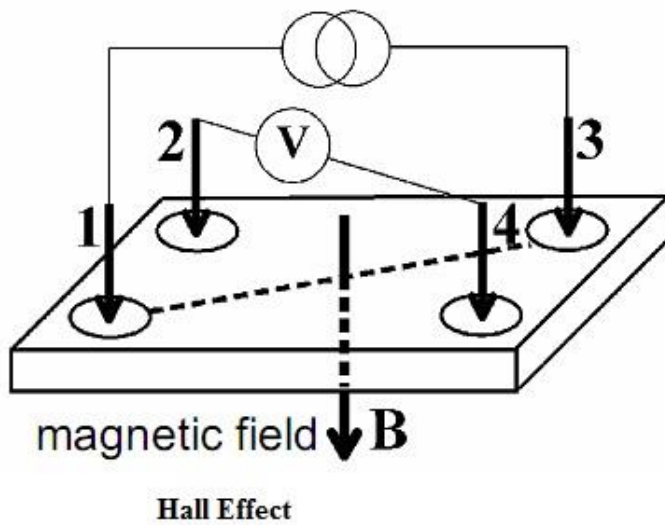
$$N_e = \frac{IB}{qdV_H} \quad (۱۳-۲)$$

تراکم حامل های اکثریت نمونه را بدست آورد. در این رابطه d ضخامت نمونه، q بار الکتریکی الکترون است. با داشتن تراکم حامل ها و مقاومت ویژه می توان تحرک حامل ها را از رابطه زیر محاسبه کرد [۴۸]

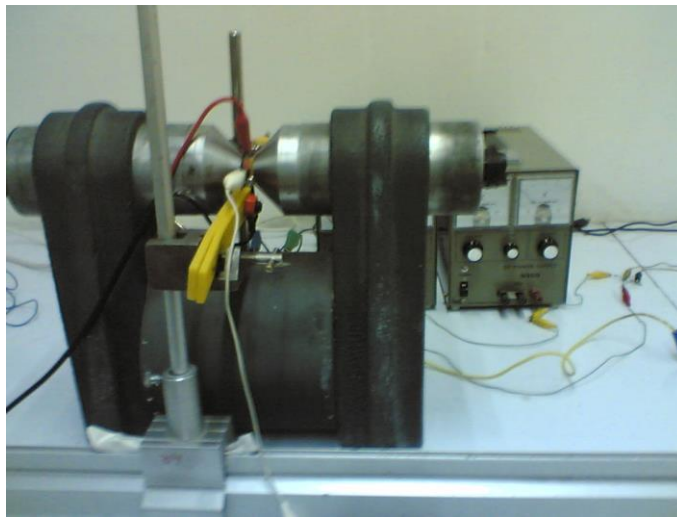
$$\mu = \frac{1}{N_e e \rho} \quad (۱۴-۲)$$

در این رابطه N_e تراکم حامل ها و ρ مقاومت ویژه الکتریکی نمونه است. شکل ۲-۵ این سامانه اجزای دستگاه بکار گرفته شده برای اندازه گیری را نشان می دهد.

^۱ Hall Effect



(الف)



(ب)

شکل ۲-۵: (الف) شماتیکی از طرح آزمایش اثر هال (ب) تصویری از دستگاه بکار رفته شده در آزمایشگاه.

۲-۴-۳: فرکانس زاویه ای پلاسما

بررسی خواص اپتیکی اکسیدهای رسانای شفاف در ناحیه طول موجی بلند با معادلات ماکسول و مدل نظری الکترون آزاد درود^۱ انجام می شود. به این صورت که رفتار مجموعه الکترونهاي آزاد در حضور میدان الکتریکی متناوب $E(\omega)$ با یک معادله دیفرانسیل مرتبه ۲ نمایش داده می شود.

^۱ Drude

این میدان منجر به نوسانات دسته جمعی الکترونهاى آزاد در خلاف جهت زمينه يونی مثبت می شود که به پلاسمون^۱ موسوم است.

سیستمی با تراکم الکترونی N_e ، جرم موثر m^* و بار e را در نظر بگیریم. در صورت اعمال یک میدان الکتریکی تابع زمان $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ به این سیستم، معادله حرکت الکترونها به صورت زیر خواهد بود [۴۹]:

$$m^* \frac{d^2}{dt^2} x + \frac{m^*}{\tau} \frac{d}{dt} x = -eE_0 \exp(-i\omega t) \quad (15-2)$$

که در آن τ زمان واهلش الکترونی است. با حل این معادله به رابطه ای برای رسانندگی به صورت زیر می رسیم

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1+i\omega\tau} \quad (16-2)$$

به طوری که $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ بدین ترتیب به روابط زیر برای قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک محیط دست می یابیم:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad (17-2)$$

$$\epsilon_2 = \left(\frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \tau}\right) \quad (18-2)$$

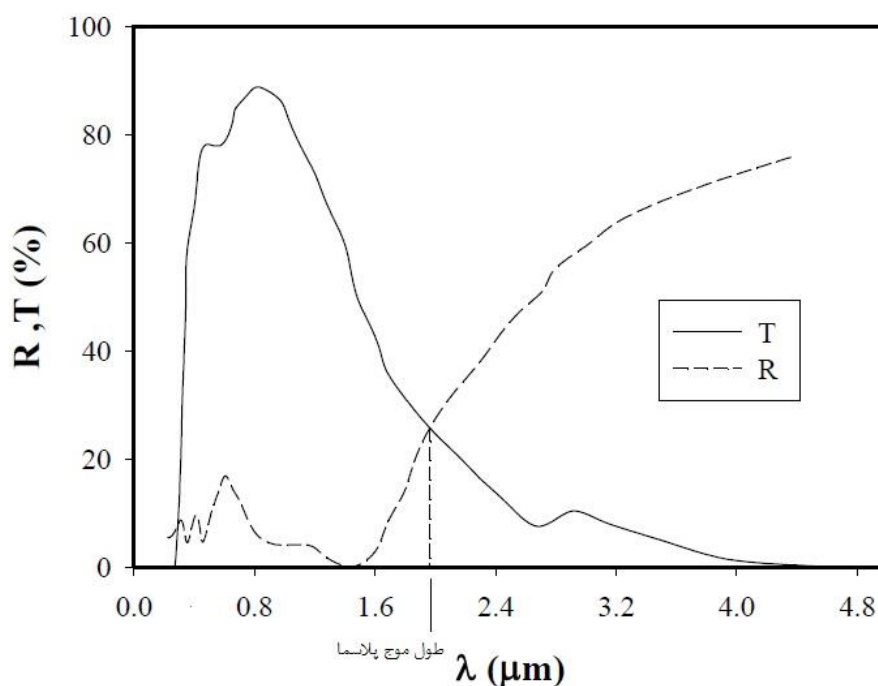
به طوری که فرکانس زاویه ای نوسانات پلاسمایی این سیستم به صورت زیر تعریف می شود:

¹ Plasmon

(۱۹-۲)

$$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}$$

در این رابطه ϵ_∞ گذردهی فرکانس بالاست که برای ZnO در حالتی که E موازی محور C باشد برابر ۴ و در حالت عمود برابر ۳/۹۴ گزارش شده است [۱۴]. در صورتیکه نور فرودی از بسامدی کوچکتر از فرکانس پلاسما برخوردار باشد نمی تواند به داخل ماده نفوذ کرده و بازتاب می شود. شکل ۲-۲ طول موج متناظر با فرکانس زاویه ای پلاسما را برای In_2O_3 نشان می دهد [۵۰].



شکل ۲-۶: موقعیت طول موج پلاسما در In_2O_3 [۵۰].

۲-۴-۴: اثر برشتین - موس^۱

اثر برشتین - موس در نیم رساناها از اصل طرد پائولی در تراکم بالای حامل ها (سیستم های الکترونی تبهگن) ناشی می شود. به این معنی که در تراکم های بالای حامل ها تراز فرمی^۲ (در نیم رسانای نوع n) به داخل نوار رسانش نفوذ کرده و حالت های زیر تراز فرمی برای گذارهای گرمایی و

^۱ Burstein - Moss

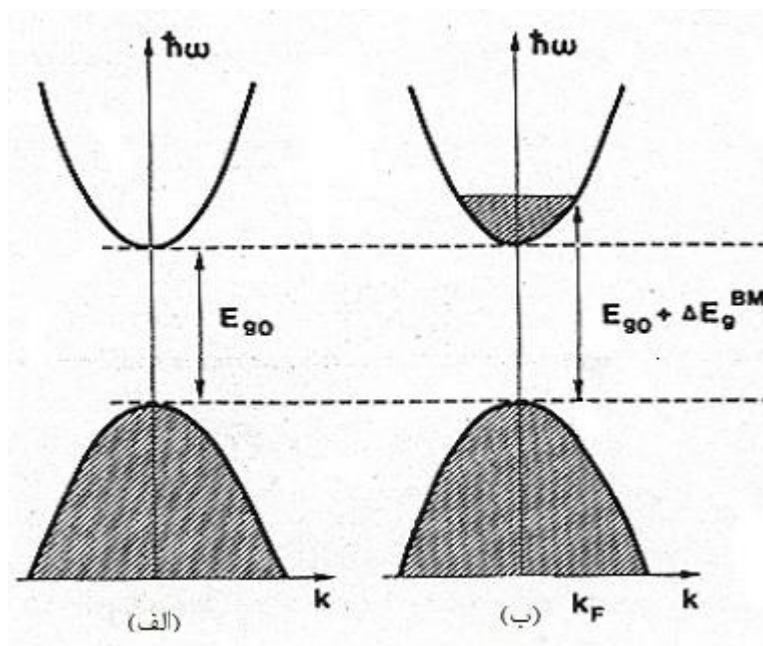
^۲ Fermi level

اپتیکی الکترونیهای ظرفیت غیر قابل دسترس می شوند و در نتیجه گاف نواری افزایش می یابد. اندازه

این افزایش در گاف نواری (که انتقال به سوی آبی نامیده می شود) با رابطه [۵۱-۵۳]

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2m^*e} (3\pi^2 N_e)^{\frac{2}{3}} \quad (2-20)$$

داده می شود. در این رابطه \hbar ثابت پلانک تقسیم بر 2π ، m^* جرم موثر الکترونی، e بار الکترون و N_e تراکم حامل ها و ΔE_g^{BM} میزان افزایش گاف نواری است. شکل ۲-۷ طرح شماتیکی از نحوه پرشدگی نوار رسانش را نشان می دهد. شکل ۲-۷-الف نشانگر یک حالت غیر تبهگن بوده و اندازه گاف انرژی برابر E_{g0} است. اما در صورتی که ماده تحت آرایش سنگین قرار گیرد شرایط پرشدگی نواری به صورت شکل ۲-۷-ب در آمده و اندازه گاف به میزان ΔE_g^{BM} افزایش می یابد.



شکل ۲-۷: جابجایی برشتین - موس در نیمرساناها. (الف) غیر تبهگن (ب) تبهگن [۵۳].

**فصل سوم : مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های
نازک اکسید روی به روش اسپری پایرولیز**

۳-۱: مقدمه

تکنیکهای رشد نقش مهمی در تعیین خصوصیات فیزیکی لایه ها بازی می کنند. با روشهای لایه نشانی مختلف برای یک نوع ماده می توان خصوصیات متفاوت الکتریکی، اپتیکی و ساختاری را بدست آورد. معمولا خصوصیات الکتریکی و اپتیکی لایه ها تا حد زیادی به ساختار و نحوه شکل گیری و نوع ناخالصی اضافه شده بستگی دارد. این خصوصیات بسته به این که از چه روش لایه نشانی استفاده می شود یا پارامترهای لایه نشانی آن روش چگونه تغییر می کند، متغیر است. در این فصل بعد از معرفی مختصر روش های لایه نشانی به بررسی روش اسپری پایرولیزیز برای تهیه لایه های نازک اکسید روی پرداخته و نحوه تهیه محلول برای نمونه های خود را شرح می دهیم.

۳-۲: روش های رشد لایه های نازک رسانای شفاف

برای رشد لایه های نازک روش های گوناگونی وجود دارد که هر کدام از این روش ها دارای مزیت ها و معایبی می باشند. با استفاده از بعضی از روش ها مانند ¹MOCVD، ²MBE می توان لایه های با کیفیت بسیار بالا تولید کرد اما این روشها معمولا بسیار پیچیده و پرهزینه می باشند. روش های دیگر مانند مگنترون اسپاترینگ، کندوپاش لیزری، سل-ژل، اسپری پایرولیزیز و ... روشهایی ساده

¹ metalorganic chemical vapour deposition

² Molecular Beam Epitaxy

و اقتصادی با امکان لایه نشانی در سطح وسیع هستند، اما امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی در آنها دشوار می باشد.

جدول ۱-۳ چند روش مختلف لایه نشانی را از نظر شرایط لایه نشانی، خواص فیزیکی لایه های به دست آمده و از حیث اقتصادی مورد مقایسه قرار داده است.

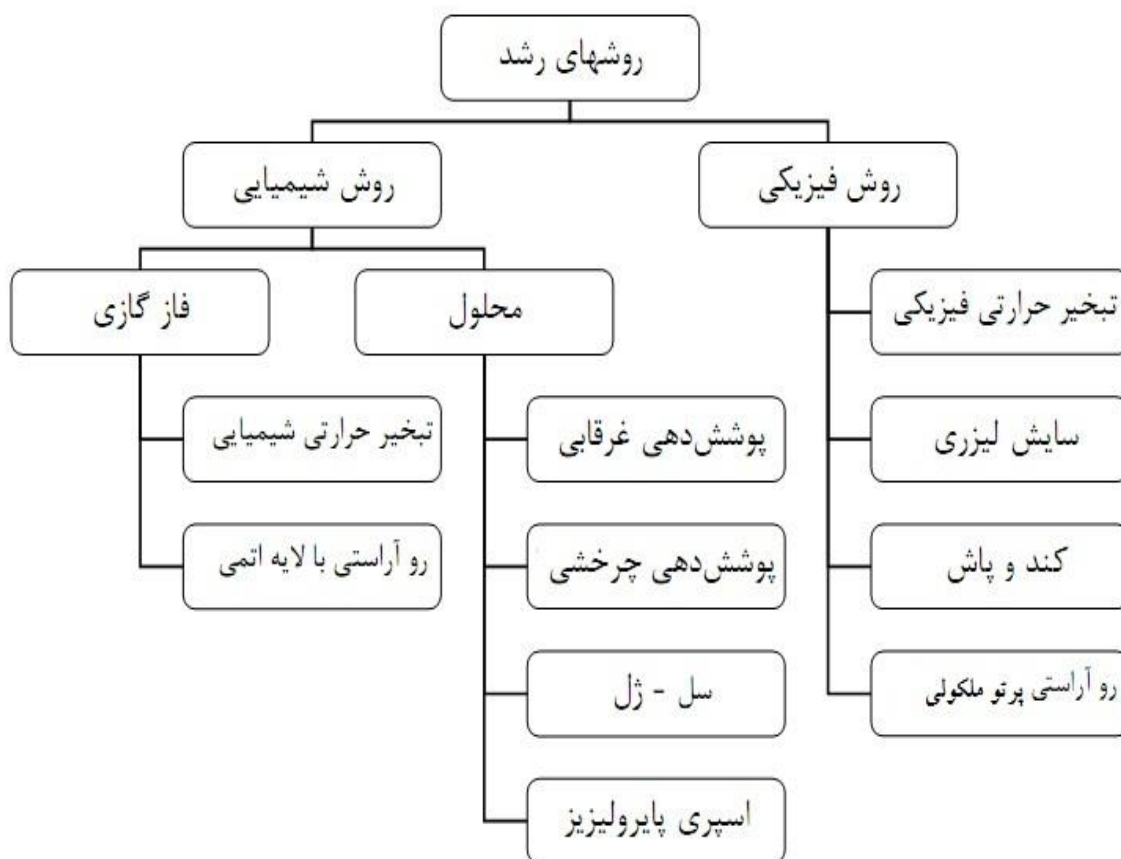
جدول ۱-۳: مقایسه چند روش لایه نشانی مختلف [۳]

عبور	رسانندگی	قیمت	تکرار پذیری	یکنواختی	آهنگ رشد	دمای زیر لایه	روش
متوسط-عالی	متوسط-عالی	متوسط	خوب	خوب	بالا	بالا	CVD
متوسط-عالی	متوسط-عالی	پایین	متوسط	ضعیف	بالا	بالا	اسپری
عالی	عالی	بالا	عالی	عالی	پایین	پایین	اسپاترینگ
متوسط	متوسط-عالی	متوسط	متوسط	متوسط	بالا	بالا	تبخیر حرارتی

به طور کلی روش های رشد به دو دسته تقسیم می شوند: روش های شیمیایی^۱ و روش های فیزیکی^۲. این تقسیم بندی به نوع فرایندی که در طی آن مولکولهای ماده اولیه از منبع خارج و بر سطح زیر لایه می نشینند بستگی دارد. مهمترین روشهای رشد لایه های نازک در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به رشد لایه ها به روش اسپری پیرولیز به توضیح دقیقتر آن می پردازیم.

¹.Chemical Methods

² Physical Methods



شکل ۳-۱: مهمترین روش های رشد لایه های نازک [۵۴]

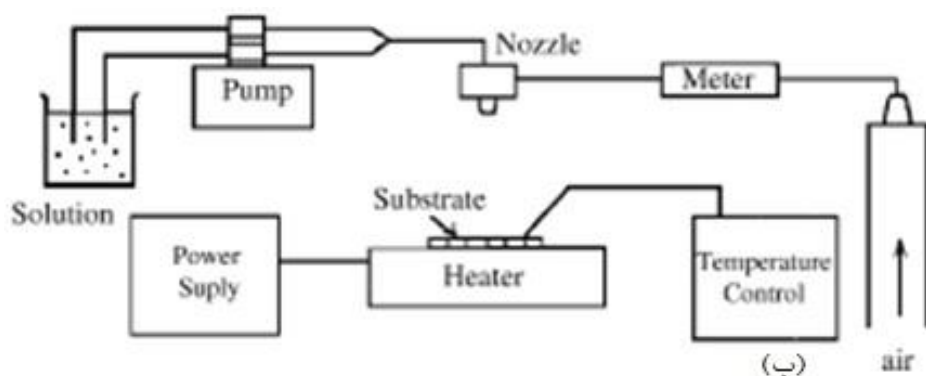
۳-۳: تهیه لایه نازک به روش اسپری پایرولیزیز

در تهیه لایه های نازک اکسید فلزی روش اسپری پایرولیزیز از جمله روشهای مرسوم به شمار می آید. در این روش از محلول ماده مورد نظر حل شده در یک حلال واسط (معمولاً آب و الکل) استفاده می شود. لایه های تشکیل شده با این روش غالباً بسپلوری هستند. اساس کار این روش بدین صورت است که ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و سپس از طریق فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. محلول اسپری شده باید به گونه ای انتخاب شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر بتواند ماده مورد نظر را روی سطح زیرلایه بنشاند.

۳-۳-۱: جزئیات دستگاه اسپری پایرولیزیز

دستگاه اسپری پایرولیزیز استفاده شده در این تحقیق شامل یک محفظه که دارای سیستم

اسپری و نازل^۱ (با ارتفاع قابل تنظیم نسبت به سطح گرمکن) است (شکل ۳-۲) می باشد.

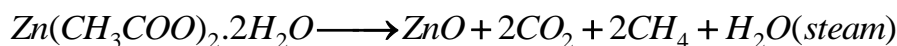


شکل ۳-۲: (الف) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق. Spray Coating System.S.C.S.86. (ب) طرح

شماتیک از دستگاه اسپری [۵۵].

¹⁰ nozzel

این دستگاه مشتمل بر صفحه داغ^۱، سیستمهای کنترل دما، صفحه داغ قابل چرخش و حرکت روبشی نازل بر روی سطح زیرلایه می باشد. در این سیستم یک کمپرسور هوای خشک یا نیتروژن تعبیه شده است تا به ازای فشار تنظیم شده، محلول اسپری را که از استوانه بالایی نازل خارج می شود به صورت پودر درآورده و بر روی سطح زیرلایه اسپری کند. در این دستگاه دمای سطح صفحه داغ را می توان با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت های تعبیه شده در قسمت زیرین آن تنظیم کرد. برای محلول پس از اسپری به علت دمای بالای زیرلایه (معمولا بیشتر از ۳۰۰°C) عمل تجزیه حرارتی به واسطه دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می کند. برای مثال واکنش زیر برای تشکیل لایه ZnO بر روی سطح زیرلایه شیشه که ما در آزمایشهای خود استفاده کرده ایم رخ می دهد [۵۶]:



در این واکنش استات روی دو آبه به عنوان محلول اولیه اسپری شده، ZnO لایه بجامانده بر روی سطح زیرلایه و گازهای CH₄ (متان) و CO₂ (دی اکسید کربن) تبخیر شده است که از طریق هواکش هود به فضای بیرون منتقل می شود.

۳-۳-۲: آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام عملیات اسپری لازم است سطح زیرلایه ها از انواع آلودگیهای سطحی پاک شوند. فرایند تمیزسازی شامل چند مرحله به شرح زیر است:

۱. شستشوی زیرلایه ها با آب مقطر و اتانول
۲. قرار دادن زیرلایه ها در محلول آب مقطر و HCl جوشان به مدت ۱۵ دقیقه
۳. قرار دادن زیرلایه ها در اتانول به مدت ۱۵ دقیقه

¹¹ Hot Plate

۴. خشک کردن زیر لایه ها با جریان هوای تمیز یا نیتروژن

۳-۳-۳: تهیه محلول

برای تهیه لایه های اکسید روی خالص از محلول اولیه استات روی دو آبه با فرمول شیمیایی $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و جرم مولی $M = 219/49 \text{ gr/mol}$ ، آب مقطر و متانول ($\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}$) با جرم مولی $M = 60/10 \text{ gr/mol}$ ، استفاده کرده ایم. غلظت محلول به کار رفته برای لایه نشانی را $0/2$ مولار انتخاب کردیم، یعنی $4/388$ گرم استات روی دو آبه در 100 میلی لیتر محلول که نسبت آب به الکل در آن 3 به 1 بود (مثلا برای تهیه 100 میلی لیتر محلول، 75 میلی لیتر آب مقطر و 25 میلی لیتر الکل مخلوط شد). چون میزان حلالیت استات روی حلالیتش در متانول پایین است رنگ محلول حاصل قدری مات است (شکل ۳-۴ الف)، برای شفاف شدن محلول می توان از چند قطره اسید استیک استفاده کرد (شکل ۳-۴ ب).



(ب)



(الف)

شکل ۳-۳: (الف) محلول اولیه قبل از اضافه کردن اسید استیک (ب) محلول پس از اضافه کردن اسید استیک.

برای اضافه کردن ناخالصی آلومینیم به محلول از کلرید آلومینیم 6 آبه ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

و برای گالیم از نیترات گالیم 8 آبه ($\text{GaNO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M = 399/723 \text{ g/mol}$)

و برای ایندیوم از کلرید ایندیوم (InCl_3 و $M = 221/179 \text{ g/mol}$) با نسبت‌های $[X/\text{Zn} = 1\text{و}2\text{و}3\%]$ استفاده شد. ($X=\text{Al,Ga,In}$)

برای آماده سازی محلول اولیه با یک مولاریته معین باید ابتدا جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال جرم استات روی مورد نیاز برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول اولیه ۰/۲ مولار (بدون اضافه کردن ناخالصی) به صورت زیر محاسبه می شود:

جرم استات روی = $(219/49 \text{ g/mol} = \text{جرم مولی استات روی}) \times (0/2 \text{ mol} / 1000 \text{ cc}) \times 50 \text{ cc}$
در نمونه آرایش شده جرم ماده اولیه ای که به عنوان ناخالصی اضافه می شود (مثلا کلرید آلومینیم در نمونه ۲ درصدی) به صورت زیر عمل می کنیم:

$$\text{Al} / \text{Zn} = 2 / 100 \longrightarrow \text{Al} = (2 / 100) \text{Zn}$$

جرم Zn مورد نیاز با یک تناسب ساده از قسمت قبل (با داشتن جرم استات روی) محاسبه می شود. حال جرم آلومینیم را داریم. می دانیم در یک مول کلرید آلومینیم ۲۷ گرم آلومینیم وجود دارد. دوباره با یک تناسب ساده می توان مقدار مول کلرید آلومینیم مورد نیاز و سپس از روی آن جرم کلرید آلومینیم را بدست آورد.

به هنگام تهیه محلول باید توجه داشت که ابتدا استات روی را با آب مقطر به وسیله هم زن کاملا حل کرده و بعد کلرید آلومینیم، نیترات گالیم یا کلرید ایندیوم (به عنوان آلاینده های Al، Ga و In) را آهسته به محلول اضافه نمود زیرا در اثر واکنش بخار زیادی از محلول حاصل خواهد شد. هنگامی که کلرید آلومینیم، نیترات گالیم یا کلرید ایندیوم کاملا حل شد الکل را اضافه کرده و در مرحله نهایی از چند قطره اسید استیک برای شفاف نمودن محلول استفاده می شود.

قبل از شروع عمل اسپری باید دهانه نازل را توسط الکل تمیز کرده و آهنگ شارش محلول و فاصله افشانه تا صفحه داغ چرخان را تنظیم کرد. به علت رسوب محلول در اثر حرارت در حین عمل اسپری دهانه افشانه مسدود می شود به همین علت می توان با مقدار کمی اسپری کردن الکل

گرفتنی را بر طرف کرد. در هر مرحله ۴ تیغه شیشه ای را روی صفحه چرخان و در مرکز آن قرار داده و عمل اسپری را انجام می دهیم. ما در آزمایشهای خود از نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده کرده ایم.

۳-۳-۴ : پارامترهای لایه نشانی

در لایه نشانی به روش اسپری پارامترهای گوناگونی وجود دارند که می توانند تغییر کنند. ما در کار خود برای لایه نشانی پارامترهای مختلف را به شرح ذیل تنظیم و ثابت نگه داشته ایم.

۱. فاصله نازل تا زیر لایه: ۳۳ cm
۲. سرعت دوران صفحه داغ: ۱۰ دور بر دقیقه
۳. آهنگ اسپری: ۵ میلی لیتر بر دقیقه
۴. فشار گاز نیتروژن: ۲/۵ bar
۵. دمای زیر لایه: ۴۵۰ درجه سانتیگراد
۶. زمان اسپری برای ۵۰ میلی لیتر محلول: ۱۰ دقیقه

فصل چهارم : نتایج و بحث در مورد خواص ساختاری،

اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک با بلورکهای

نانومتری ZnO آرایش شده با Al، Ga و In

۴-۱: مقدمه

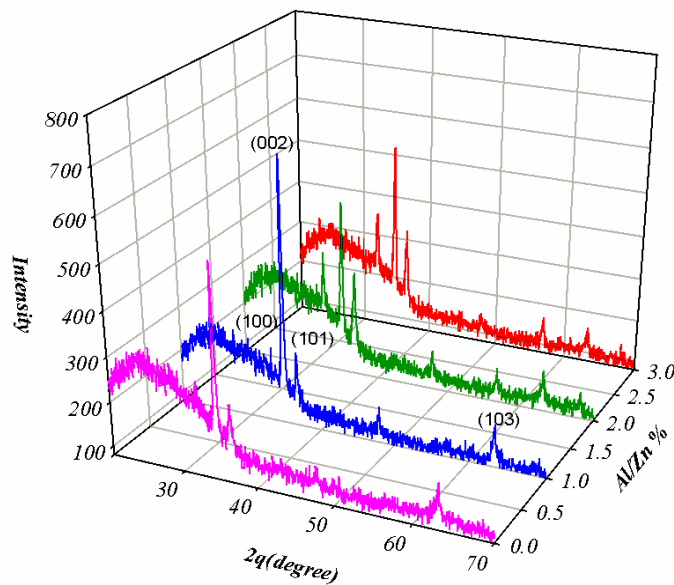
در این فصل خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز را مورد مطالعه قرار می دهیم. بررسی خواص ساختاری نمونه ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل BrukerAXS با طول موج $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1/5405 \text{ \AA}$) در بازه ی زاویه ای $2\theta = 20-70$ درجه انجام شده است. با استفاده از داده های این طیف، می توان نوع ساختار و راستای بلوری، همچنین اندازه بلورکها و ثوابت شبکه را محاسبه کرد. اندازه گیری طیفهای عبوری نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Shimadzu UV-160 (بخش ۲-۳-۱) در گستره طول موج $350-1100 \text{ nm}$ برای نمونه های اکسید روی خالص و با تراکم های مختلف از ناخالصی های Al، Ga و In انجام شده است. این داده ها ما را در یافتن ضخامت، اندازه گاف انرژی و بزرگی دنباله نواری (انرژی اورباخ) و همچنین ثابتهای اپتیکی n و k کمک می کند. سرانجام مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها شامل مقاومت ویژه، تراکم و تحرک حامل ها به کمک آزمایشهای مقاومت الکتریکی و اثر هال به روش وندریپاو (بخش ۲-۴) در دمای اتاق تعیین شده اند.

۴-۲: بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک آلاییده با ناخالصی آلومینیم (ZnO : Al)

۴-۲-۱: مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)

با توجه به بستگی رفتار اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک به خواص ساختاری آنها [۳۸] ابتدا به بررسی این ویژگی در نمونه های خود پرداخته ایم. شکل (۴-۱) طیف XRD مربوط به لایه های نازک

اکسید روی خالص و آرایش شده با تراکم های وزنی مختلف آلومینیم (۱۰۲ و ۳٪) را نشان می دهد. همانگونه که از شکل پیداست در همه لایه ها قله های متعددی وابسته به سمتگیریهای بلوری وجود دارد. موقعیت این قله ها متناظر با قله های پراش مربوط به اکسید روی کپه ای با ساختار ششگوشی (ورتزایت) است [۲۹].



شکل ۴-۱- طیف XRD لایه های نازک اکسید روی خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم.

در این نمونه های بسببوری جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) بوده که موازی محور c است. علت سمتگیری در این راستا پایین تر بودن انرژی سطح صفحه (۰۰۲) در مقایسه با دیگر صفحات است. بدین معنا که اتم ها در حین لایه نشانی عمدتاً بر روی سطحی پخش می شوند که از کمترین انرژی آزاد سطح برخوردار باشد. بنا بر دیگر گزارشات برای لایه های اکسید روی نیز همین صفحات به عنوان صفحات غالب گزارش شده اند [۲۸-۳۰]. بنابراین از این دیدگاه کاهش شدت قله ترجیحی می تواند به افزایش انرژی آزاد سطح در آنها نسبت داده شود.

علاوه بر این همانگونه که از شکل پیداست با افزایش تراکم آلومینیم تا ۱ درصد وزنی شدت قله ترجیحی (۰۰۲) ابتدا تا یک بیشینه نسبی افزایش و سپس با بیشتر شدن تراکم ناخالصی شدت آن کاهش یافته است. این نتیجه نشانگر بهبود کیفیت بلوری این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه ها می باشد. افزایش شدت سایر قله ها در تراکم های آرایش بالا می تواند ناشی از حضور اتم های آلومینیم در تشکیل دیگر صفحات بلوری و یا جانشانی آنها در جایگاههای بین شبکه ای باشد [۲۹].

در این لایه های بسبلوری، اندازه بلورک های وابسته به سمتگیری غالب (۰۰۲) را می توان با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۱-۲) محاسبه کرد. مقادیر زاویه پراش مربوط به قله (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (FWHM) یا همان β در رابطه شرر (فرمول ۱-۲) و اندازه بلورکها در نمونه های مختلف مورد بررسی ما در جدول (۱-۴) نشان داده شده است. تفاوت اندک در مقادیر 2θ و FWHM در نمونه ها را می توان به تنش های ناشی از وارد شدن ناخالصی به شبکه و نیز نواقص ذاتی بلوری (تهیجاههای اکسیژن در شبکه) نسبت داد [۳۲]. چنانچه ملاحظه می شود اندازه بلورکها در این نمونه ها بین ۲۱ تا ۲۷ نانومتر متغیر است.

جدول ۱-۴: مقادیر زاویه ای قله پراش (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم.

نمونه	(2θ) (dgree)	β	D (nm)
خالص	۳۴/۶۴۳	۰/۳۱۲	۲۶/۶۶۰
1% AZO	۳۴/۷۵۸	۰/۳۴۵	۲۴/۱۱۶
2% AZO	۳۴/۶۸۰	۰/۳۸۲	۲۱/۳۵۳
3% AZO	۳۴/۶۸۴	۰/۳۴۴	۲۴/۰۷۸

علاوه بر ابعاد بلورکها در این نمونه ها می توان با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف ها و رابطه براگ (۲-۳) مقادیر مربوط به ثابت های شبکه ای این ساختارها (a و c) را نیز به کمک فرمول (۲-۲) محاسبه کرد. نتایج مربوط به این محاسبات در جدول ۴-۲ آمده است. انحراف ناچیز مقادیر a و c از مقادیر ایده آل تک بلوری وابسته به کارتهای JCPDS می تواند ناشی از وجود نواقص بلوری در بلورکها باشد. چنانچه گفته شد انتظار می رود این تغییرات ساختاری بر خواص اپتیکی و الکتریکی نمونه ها نیز تاثیر گذار باشد، که در ادامه به آن می پردازیم.

جدول ۴-۲: مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه های ما به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS.

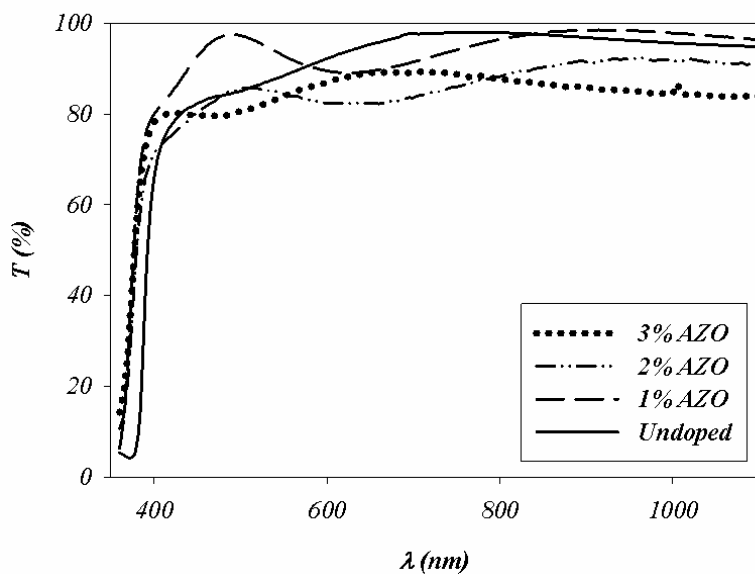
نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
a (nm)	۳/۲۴۹	۳/۲۵۷	۳/۲۴۹	۳/۲۷۷	۳/۲۶۰
c (nm)	۵/۲۰۶	۵/۱۷۳	۵/۱۶۱	۵/۱۶۱	۵/۱۶۷

۴-۲-۲: مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری

طیفهای عبور اپتیکی برای نمونه های خالص و آلاینده با آلومینیم با درصدهای وزنی مختلف (%). ۳و۲و۱) Al در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست میزان عبور در ناحیه مرئی برای همه نمونه ها در حدود ۸۵ تا ۹۵ درصد می باشد. این عبور بالا با توجه به گزارش باربر^{۳۳} و همکاران [۳۴] می تواند نشانگر کیفیت بلوری نسبتا بالای لایه ها باشد. چنانچه ملاحظه می شود نمونه ۱% AZO دارای بیشترین عبور اپتیکی در بازه نور مرئی است. شفافیت بیشتر در این نمونه می تواند ناشی از کیفیت بلوری بالا در آن باشد که طیف XRD نمونه ها در مورد بزرگی قله (۰۰۲) مؤید این موضوع می باشد. علاوه بر

¹ Barber

کیفیت بلوری ماده پارامترهای دیگری نظیر اندازه گاف نواری، پهنای دنباله نواری، ضریب جذب و تراکم حامل های آزاد نیز می توانند بر این رفتار تاثیر گذار باشند که در بخش های آتی به آنها پرداخته ایم.



شکل ۴-۲: طیفهای عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف Al.

الف: ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

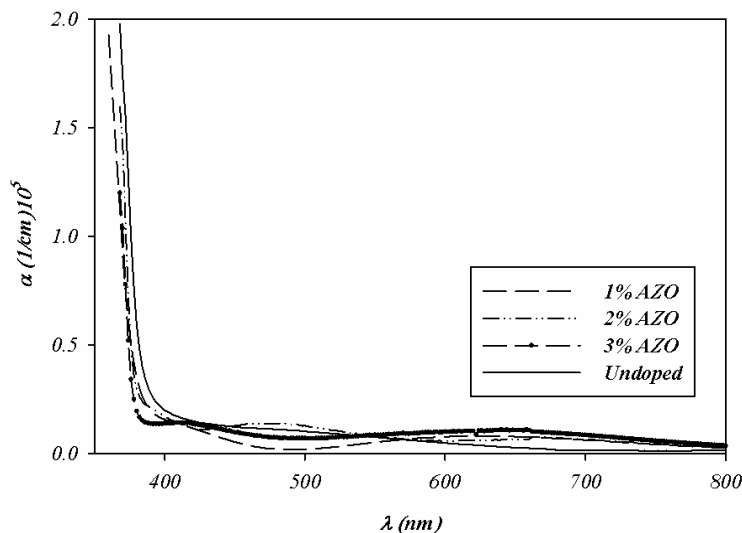
به کمک داده های طیف عبوری و با استفاده از الگوریتم کمینه سازی غیر مقید و به کمک نرم افزار PUMA^{۳۴} (پیوست الف) ضخامت لایه ها محاسبه شده است. نتیجه این محاسبات به ترتیب برای نمونه های خالص و ناخالص در جدول ۴-۳ آمده است.

جدول ۴-۳: ضخامت لایه های اکسید روی خالص و آلاینش شده با در صد های وزنی مختلف آلومینیم (دقت ± 1 nm).

نمونه	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
d (nm)	۱۵۰	۱۴۰	۱۴۳	۱۶۲

² Pointwise Unconstrained Minimization Approach

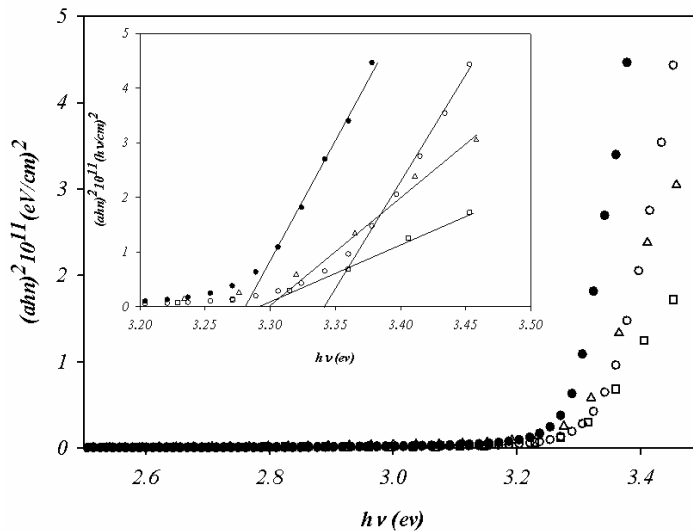
با اطلاع از داده های طیف عبوری نمونه ها (شکل ۴-۲)، مقادیر ضخامت نمونه ها و به کمک قانون لامبرت (معادله ۲-۴) می توان ضریب جذب لایه ها را به دست آورد. نتیجه این محاسبات در خصوص طیف ضریب جذب نمونه ها بر حسب تابعی از طول موج در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. همانگونه که از شکل پیداست در طول موج های بلند (بزرگتر از ۴۰۰ نانومتر) جذب بسیار ناچیز (همه فوتون ها عبور می کنند) و در طول موج های کوتاهتر بیشترین مقدار را دارد. انتظار می رود در این ناحیه طول موجی انرژی فوتونهای فرودی تقریباً با گاف نواری ماده برابر بوده و در نتیجه بر اثر گذار الکترونها از نوار ظرفیت به نوار رسانش عبور در این ناحیه به سرعت کاهش یابد.



شکل ۴-۳: ضریب جذب لایه های اکسید روی آرایش شده با در صد های وزنی مختلف آلومینیم.

با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی و نوع گاف نواری در این نمونه ها را تعیین کرد. با توجه به شیوه تحقیق متداول در این مورد تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ را به دست آورده ایم (شکل ۴-۴). خطی بودن این نمودار در انرژی های بزرگتر از گاف نواری می تواند نشانگر مستقیم بودن

گاف نواری این لایه ها باشد. انرژی گاف نواری با برون یابی بخش خطی نمودار $(ahv)^2$ با محور افقی (hv) به دست می آید که برای وضوح بیشتر در تصویر ضمیمه شکل آمده است.



شکل ۴-۴: نمودار $(ahv)^2$ بر حسب hv برای لایه های اکسید روی خالص و آلایش یافته با ناخالصی های مختلف آلومینیم. (شکل ضمیمه موقعیت دقیقتر بزرگی گاف نواری را در نمونه ها نشان می دهد). (دایره سیاه مربوط به نمونه خالص، دایره سفید مربوط به ۱ درصد، مثلث سفید مربوط به ۲ درصد و مربع سفید مربوط به ۳ درصد است).

جدول ۴-۴ بزرگی گاف نواری مربوط به این نمونه ها را ارائه می دهد. بزرگتر شدن گاف نواری تا ۱ درصد و سپس کاهش آن به ازای مقادیر بیشتر آلایش را می توان به اثر پر شدگی نواری (اثر برشتین - موس، بخش ۲-۴-۴) نسبت داد. بر اساس این پدیده که از اصل طرد پائولی در تراکم بالای حامل ها نتیجه می شود با افزایش تراکم حاملها (در بخش خواص الکتریکی بیشتر به این موضوع پرداخته شده است) ماده به صورت تبهگن درآمده و تراز فرمی به داخل نوار رسانش نفوذ می کند. در این شرایط الکترونها در گذار به نوار رسانش به انرژی بیشتری نیازمندند که این اثر به افزایش گاف نواری (انتقال به سوی آبی) منجر می شود. اما کاهش بعدی گاف انرژی می تواند به دلیل کاهش تراکم حاملهای آزاد در

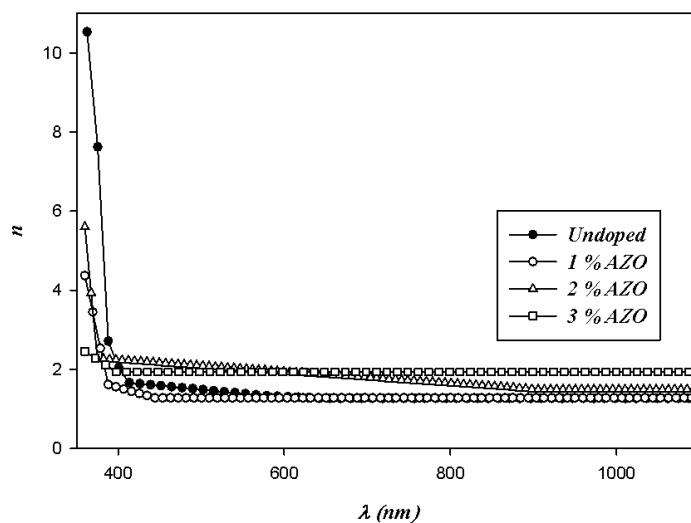
ماده بر اثر قرار نگرفتن اتم های Al در جایگاههای صحیح خود در شبکه و فعال نشدن به عنوان یک ناخالصی بخشنده باشد [۵۷].

جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری برای نمونه های خالص و آلاینش شده با آلومینیم.

نمونه	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
E_g (eV)	۳/۲۷	۳/۳۴	۳/۳۰	۳/۲۹

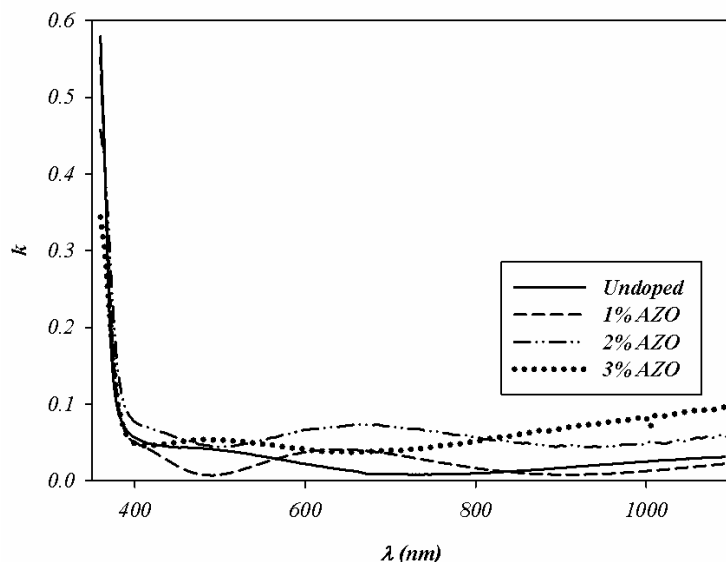
(ب) تعیین ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

به کمک نرم افزار پوما علاوه بر ضخامت، ضریب شکست لایه ها را نیز می توان پیدا کرد. شکل ۴-۵ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های خالص و آلاینش شده را نشان می دهد. همانگونه که پیداست در طول موج های نزدیک گاف نواری (لبه جذب) ضریب شکست بزرگ و با افزایش طول موج کاهش پیدا کرده و تقریباً ثابت می شود که با تقریب خوبی متناظر با منحنی پاشندگی عادی در لایه های شفاف شناخته شده است [۵۸].



شکل ۴-۵: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های خالص و آلاینش یافته با آلومینیم.

به کمک داده های ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۲-۵) می توان ضریب خاموشی (k) لایه ها را پیدا کرد. تغییرات k بر حسب λ در شکل ۴-۶ برای این نمونه ها رسم شده است. با توجه به این نمودارها ضریب خاموشی با افزایش طول موج به صورت نمایی کاهش یافته و در طول موج های بزرگ تقریباً ثابت می شود. علت کاهش ضریب خاموشی با افزایش طول موج مربوط به کاهش جذب در لایه ها است که با طیف عبور اپتیکی نمونه ها در شکل ۴-۲ مطابقت دارد.

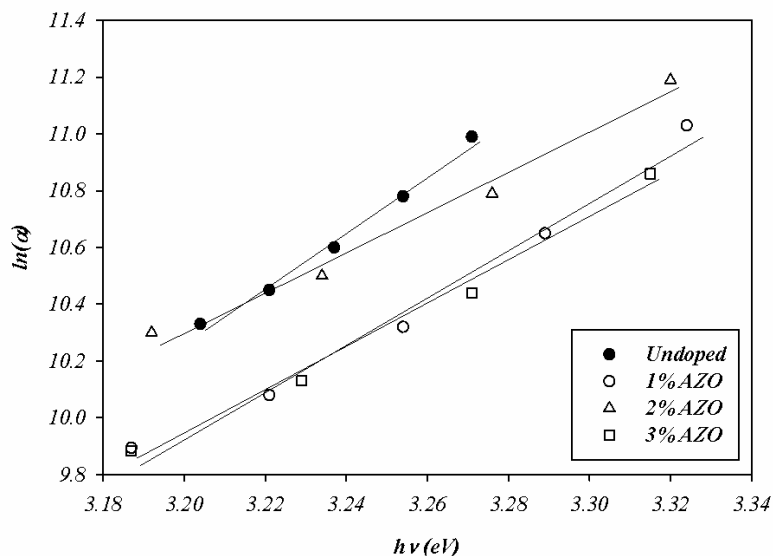


شکل ۴-۶: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی خالص و آلیاژ یافته با ناخالصی های مختلف آلومینیم.

(ج) تعیین پهنای دنباله نواری

با توجه به حضور تراکم نسبتاً بالای نقایص نقطه ای ناشی از تهیج‌های اتمهای اکسیژن و همچنین قرار گیری اتم های Zn در مواضع بین شبکه ای و نیز حضور اتمهای ناخالصی، وجود ترازهای انرژی در قسمت زیرین گاف نواری در مجاورت لبه نواری رسانش که به یک دنباله نواری با پهنای متناهی منجر می گردد، امری قابل انتظار است. وارون شیب نمودار نیمه لگاریتمی $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ (شکل

۷-۴) نشانگر مقدار E_0 در نمونه های مورد نظر خواهد بود. نتیجه این محاسبات در جدول ۴-۵ آمده است. همانگونه که پیداست کمینه پهنای دنباله نواری متعلق به نمونه ۱٪ AZO می باشد که از بیشترین میزان عبور در ناحیه مرئی برخوردار است و بالاترین گاف نواری را دارد.



شکل ۷-۴: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۸) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست (به متن مراجعه شود).

گزارش های مشابهی توسط دیگر مراجع برای نمونه های آلاینش شده با درصدهای وزنی مختلف

آلومینیم (بین ۱ تا ۳ درصد) به روش اسپری پایرولیزیز ارائه شده است [۵۹].

جدول ۴-۵: مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف آلومینیم. (با دقت ± 1 nm)

نمونه	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
E_0 (meV)	۱۱۹	۱۰۴	۱۴۴	۱۳۲

۳-۲-۴: مطالعه خواص الکتریکی

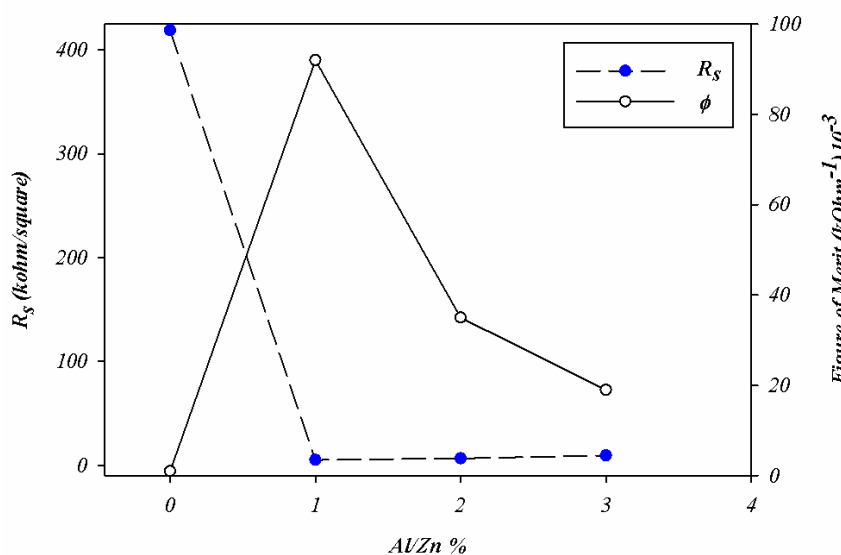
الف: مقاومت الکتریکی و ضریب بهینگی

در بررسی رفتار الکتریکی نمونه‌ها شامل مقاومت ورقه‌ای (R_s) و همچنین تراکم حامل‌ها (N_e) از تکنیک وندر پاو (بخش ۲-۴-۱) و اثر هال (بخش ۲-۴-۲) استفاده کرده ایم. مقادیر مقاومت ورقه‌ای اندازه‌گیری شده مربوط به این نمونه‌ها در جدول ۴-۶ و نیز در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود با اضافه شدن ناخالصی به میزان ۱ درصد مقاومت ورقه‌ای لایه‌ها به شدت (در حدود ۸۰ برابر) کاهش یافته و با بیشتر شدن آلایش مقاومت ورقه‌ای اندکی رو به افزایش می‌گذارد. این رخداد در محدوده آلایش پایین (تا ۱ درصد) می‌تواند به علت قرارگیری اتم‌های Al بجای اتم‌های Zn در شبکه و ایفای نقش ناخالصی بخشنده باشد که به افزایش تراکم الکترون‌ها می‌انجامد. تغییرات افزایشی مقاومت ورقه‌ای به ازای تراکم آلایش بیش از ۱ درصد می‌تواند ناشی از بی‌نظمی در قرارگیری اتم‌های Al، بجای جایگاه‌های شبکه‌ای، در جایگاه‌های بین شبکه‌ای و مرزدانه‌ها باشد. در این شرایط اتم‌های Al اضافه شده نه تنها در افزایش تراکم حامل‌های آزاد نقشی ایفا نمی‌کنند بلکه به عنوان مراکز پراکننده حامل‌های آزاد الکترونی سبب کاهش تحرک حامل‌ها نیز می‌شوند که در بخش بعدی به آن پرداخته ایم [۲۹].

جدول ۴-۶: مقادیر مقاومت ورقه‌ای و ضریب بهینگی برای لایه‌های اکسید روی با ناخالصی آلومینیم.

نمونه	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
$R_s(k\Omega/sq)$	۴۱۹	۵/۱	۶/۶	۹/۴
$\Phi (k\Omega)^{-1}$	9×10^{-4}	$9/2 \times 10^{-2}$	$3/5 \times 10^{-2}$	$1/9 \times 10^{-2}$

از آنجا که در کاربردهای وابسته به این لایه ها به عنوان الکترودهای شفاف رسانندگی الکتریکی و عبور اپتیکی بالا به طور همزمان مورد نظر است، تعیین ضریب بهینگی (معادله ۲-۱۲) ما را در یافتن نمونه مناسبتری می کند. نتایج مربوط به محاسبات این کمیت در جدول ۴-۶ و تغییرات آن در نمونه های مختلف در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. چنانچه پیداست نمونه آلیش شده با ۱ درصد آلومینیم دارای بیشینه مقدار ضریب بهینگی است.

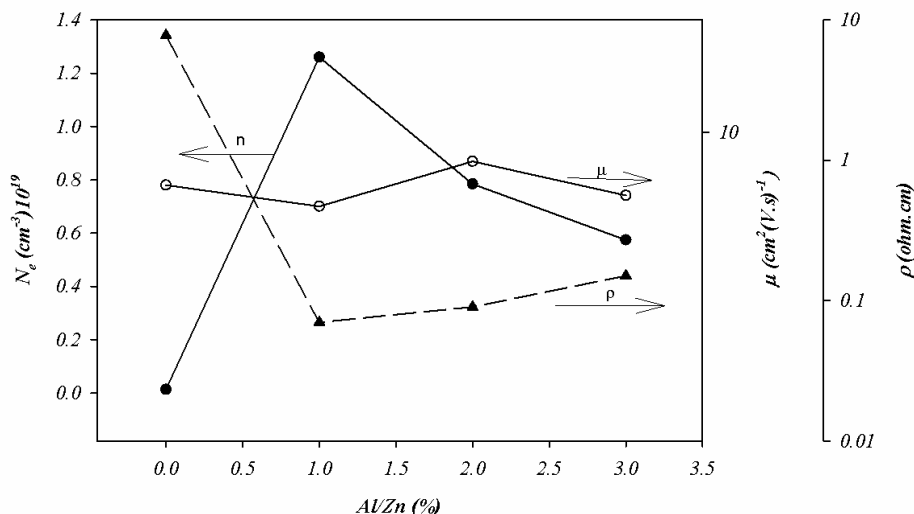


شکل ۴-۸: نمودار مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی در نمونه های خالص و آلیش شده با مقادیر مختلف آلومینیم.

ب: نوع، تحرک و تراکم حاملهای آزاد در نمونه ها

برای به دست آوردن نوع، تراکم و تحرک حامل ها از آزمایش اثر هال (بخش ۲-۴-۲) استفاده کرده ایم. در این آزمایش نمونه ها در یک میدان مغناطیسی ثابت ۴۰۰ mT عمود بر سطح زیرلایه قرار گرفتند. قطبش ولتاژ اندازه گیری شده نشان دهنده آن است که در این لایه ها الکترونها به عنوان حامل های اکثریت مسئول رسانش ماده هستند.

اندازه گیری ولتاژ هال و استفاده از رابطه (۲-۱۱) به ازای جریانهای در محدوده ۴ میلی آمپر می تواند تراکم الکترونی را برآیمن فراهم سازد. با استفاده از مقادیر R_s و d (ضخامت لایه ها) می توان مقاومت ویژه ($\rho = R_s d$) را پیدا کرد و با بکار گیری مقادیر n و ρ در معادله ۲-۱۴ می توان مقدار تحرک الکترونی را در هر نمونه به دست آورد. نتایج این محاسبات به ترتیب در جدول ۴-۷ و شکل ۴-۹ نشان داده شده است. چنانچه از داده های به دست آمده در این شکل پیداست، با اضافه شدن ناخالصی مقدار تراکم الکترونی در حدود ۱۰ مرتبه بزرگی افزایش یافته است در حالی که در تحرک آنها در این محدوده آرایش به کار گرفته شده تغییر چندانی رخ نداده است ($\mu \approx 8 \pm 1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$). نکته جالب توجه آنکه نمونه با ۱ درصد ناخالصی از بیشترین تراکم الکترونی برخوردار بوده و با افزایش بیشتر میزان آلومینیم از تراکم آنها کاسته شده است. این کاهش چنانچه قبلا نیز اشاره شد می تواند ناشی از واقع شدن اتم های بخشنده Al در جایگاههای غیر فعال میان شبکه ای باشد. این تغییرات می تواند گویای اثر برشتین - موس در توصیف تغییرات گاف نواری این نمونه ها باشد.



شکل ۴-۹: تغییرات تراکم حامل ها، تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف آلومینیم.

جدول ۴-۷: مقادیر تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های آلومینیم.

نمونه	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
N_e (1/cm ³)	$1/3 \times 10^{17}$	$1/26 \times 10^{19}$	$7/84 \times 10^{18}$	$5/74 \times 10^{18}$
μ (cm ² /V.s)	۷/۶	۶/۸	۸/۶	۷/۲
ρ (Ω .cm)	۶/۲۱	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۱۵

ج : تعیین فرکانس زاویه ای پلاسما

با پیدا شدن تراکم حامل ها و داشتن مقدار جرم موثر الکترونی (که برابر m_0 ۰/۲۴ گزارش شده است [۲۱]) می توان فرکانس پلاسما، بخش (۲-۴-۳)، را به دست آورد. نتیجه محاسبه فرکانس پلاسما برای نمونه های مورد بررسی در جدول ۴-۸ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست فرکانس پلاسما در حدود 10^{14} هرتز است که در محدوده امواج فرسرخ قرار می گیرد. انتظار می رود (بخش ۲-۴-۳ شکل ۲-۶). در طول موج متناظر با این فرکانس ضریب عبور کاهش یافته و ضریب بازتاب رو به افزایش گذارد.

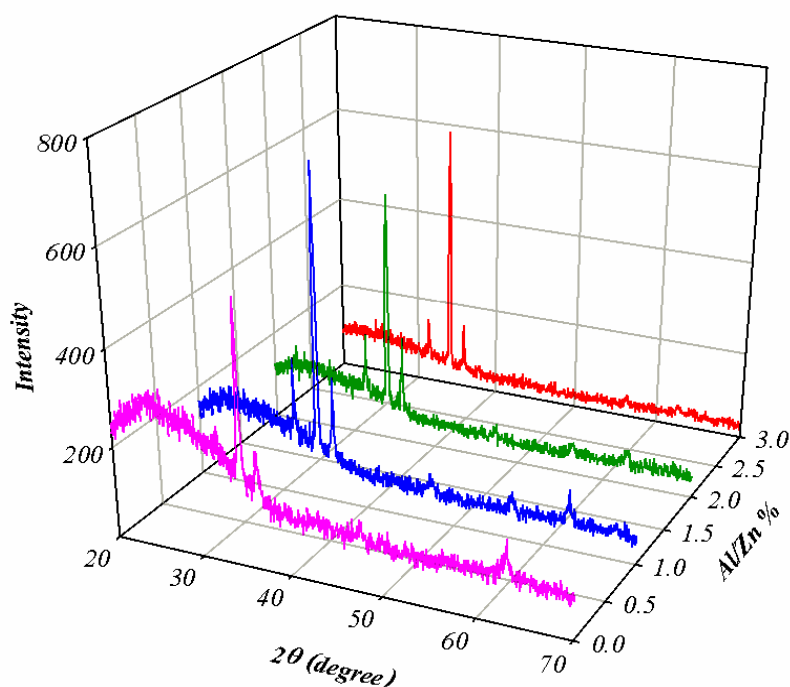
جدول ۴-۸ : مقادیر فرکانس پلاسما در نمونه های مورد بررسی.

نمونه	ZnO	1% AZO	2% AZO	3% AZO
$\omega_p \times (10^{14})$ Hz	۰/۲۱	۲/۰۵	۱/۶۱	۱/۳۸

۴-۲-۴ : تاثیر بازپخت در خلا بر خواص فیزیکی لایه های ZnO : Al

برای بررسی اثر بازپخت در خلا بر روی خواص اپتیکی و الکتریکی نمونه ها، آنها را در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و در شرایط خلا 2×10^{-2} bar به مدت ۱ ساعت قرار دادیم. بعد از عملیات حرارتی دوباره مشخصه یابی های اپتیکی و الکتریکی را روی نمونه ها انجام دادیم.

شکل ۴-۱۰ طیف پراش پرتو X لایه های آلایش یافته با آلومینیم بعد از بازپخت در خلا (AZO-A) را نشان می دهد. همانگونه که پیداست پس از بازپخت راستای ترجیحی تغییر نکرده لکن شدت آن افزایش یافته است. چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورکها (جدول ۴-۹) نشان می دهد اندازه بلورکها در مقایسه با نمونه های تازه رشد یافته (جدول ۴-۱) بزرگتر شده است. این امر می تواند منجر به بهبود خواص الکتریکی لایه ها شود که در ادامه به آن می پردازیم.

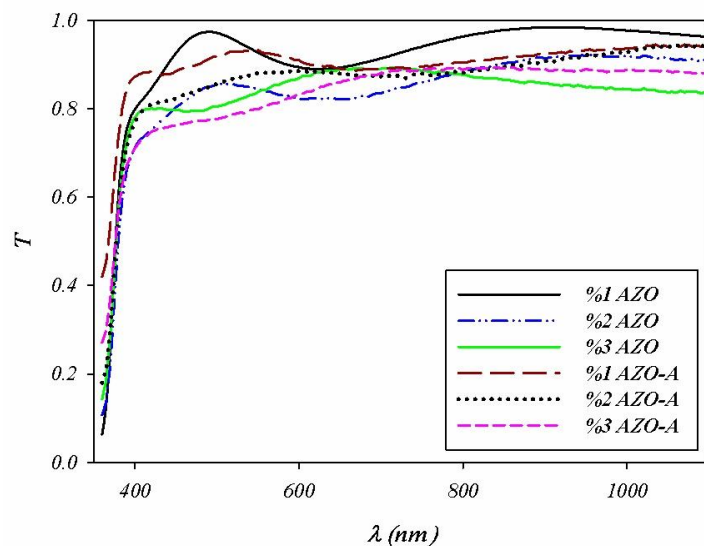


شکل ۴-۱۰ : طیف پراش پرتو X لایه های آلایش شده با آلومینیم پس از بازپخت در خلا.

جدول ۴-۹ : اندازه بلورکها برای لایه های آلایش شده با آلومینیم قبل و بعد از بازپخت در خلا.

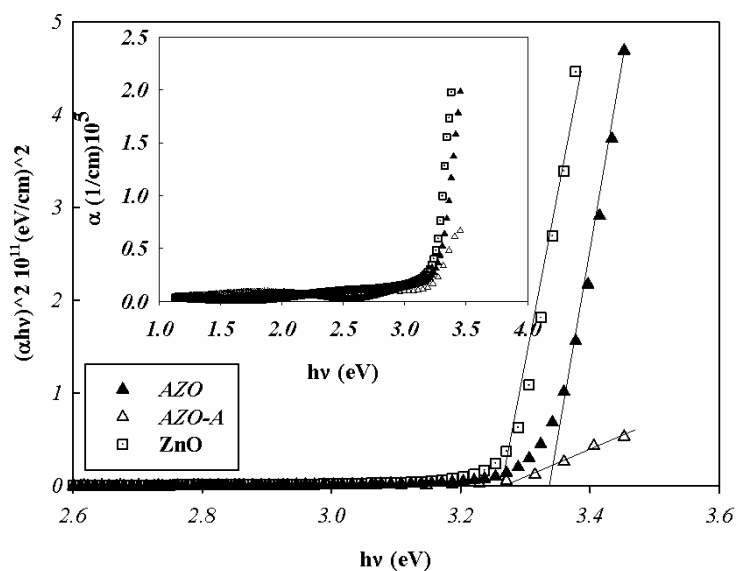
نمونه	1 % AZO	1 % AZO-A	2 % AZO	2 % AZO-A	3 % AZO	3 % AZO-A
D (nm)	۲۴/۱۱۶	۲۶/۸۰۵	۲۱/۳۵۳	۲۴/۰۱۰	۲۴/۰۷۸	۲۴/۱۴۶

شکل ۴-۱۱ طیف عبور اپتیکی لایه های ZnO آلائیده با Al قبل (AZO) و بعد از بازپخت در خلا (AZO-A) را نشان می دهد. همانگونه که پیداست به طور کلی عمل بازپخت تا حدودی سبب کاهش میزان عبور در نمونه ها شده است. این پدیده با توجه به گزارش الورا و همکاران [۶۰] متاثر از افزایش تهیجهای اکسیژن در شبکه بلوری و افزایش تراکم الکترونی در نمونه ها و تمایل به رفتار فلز گونی در آنها است.



شکل ۴-۱۱: طیفهای عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف Al قبل و بعد از بازپخت.

برای محاسبه گاف نواری مجدداً از معادلات ذکر شده در بخش ۲-۳ استفاده کرده ایم که برای جلوگیری از تکرار این کار را تنها برای یک نمونه (AZO ۱٪ که نمونه بهینه قبل از بازپخت بود) انجام داده ایم. نتایج مربوط به این محاسبه در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. مقادیر مربوط به گاف نواری سایر نمونه ها در جدول ۴-۱۰ آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که بعد از بازپخت E_g نمونه ها قدری کاهش یافته است. به منظور توصیف علت این تغییرات به محاسبه پهنای دنباله نواری (انرژی اورباخ) در نمونه ها اقدام نموده ایم.



شکل ۴-۱۲: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه خالص و ۱٪ AZO قبل و بعد از بازپخت. (شکل های

ضمیمه تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون را نشان می دهند)

جدول ۴-۱۰: مقادیر گاف نواری و انرژی اورباخ برای لایه های آلایش شده با آلومینیم قبل و بعد از بازپخت

نمونه	ZnO	1 % AZO	1 % AZO-A	2 % AZO	2 % AZO-A	3 % AZO	3 % AZO-A
E_g (eV)	۳/۲۷	۳/۳۴	۳/۲۸	۳/۳۰	۳/۲۷	۳/۲۹	۳/۲۵
E_0 (meV)	۱۱۹	۱۰۴	۱۷۳	۱۴۴	۱۶۷	۱۳۲	۲۹۵

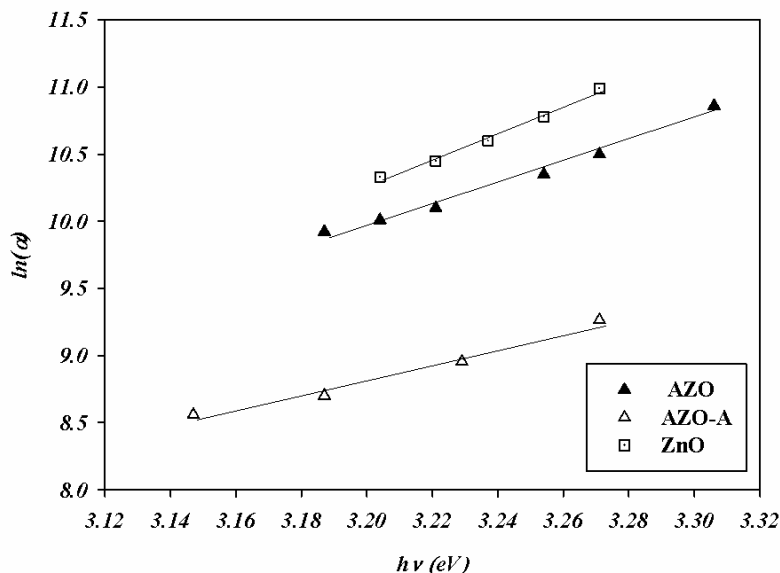
شکل ۴-۱۳ تغییرات $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ را برای نمونه های ۱٪ AZO و ۱٪ AZO-A

نشان می دهد. نتیجه محاسبات وابسته به مقدار E_0 در سطر سوم جدول ۴-۱۰ آمده است.

چنانچه ملاحظه می شود مقدار E_0 در این نمونه ها پس از بازپخت افزایش یافته است. این

افزایش همانگونه که گفته شد می تواند بیانگر افزایش ناراستیهای بلوری عمدتاً ناشی از

تهیجاهای بیشتر اکسیژن در شبکه باشد.



شکل ۴-۱۳: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه AZO ۱٪ قبل و بعد از بازپخت. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۷) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست.

به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها مقاومت ورقه‌ای لایه‌ها (R_s) را قبل و بعد از بازپخت به روش وندریپاو پیدا کرده‌ایم. چنانچه از داده های جدول ۴-۱۱ پیداست بعد از بازپخت مقاومت نمونه ها کاهش یافته است. این کاهش با نتایج بدست آمده از طیف عبوری و نیز بزرگی انرژی اورباخ که تحت عمل بازپخت به افزایش تراکم ناراستیهای وابسته به تهیجاهای اکسیژن، و این خود به افزایش تراکم الکترونی و نیز رفتار فلز گونی منجر می گردد، به خوبی سازگار و قابل توجیه است.

به منظور بررسی کیفیت کلی نمونه ها ضریب بهینگی را بعد از بازپخت نیز محاسبه کردیم. مقادیر ϕ برای این نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در سطر سوم جدول ۴-۱۱ آمده است. نتایج به دست

آمده بیانگر آن است که عمل بازپخت هم سبب کاهش T و هم R_s می شود، لکن به دلیل تغییرات کاهشی بیشتر در R_s عمل بازپخت در بهینگی کلی خصوصیات الکتریکی و اپتیکی لایه ها به طور همزمان کمک می کند.

جدول ۴-۱۱: مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های

آلومینیم قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	ZnO	1 % AZO	1 % AZO-A	2 % AZO	2 % AZO-A	3 % AZO	3 % AZO-A
$R_s(k\Omega/\square)$	۴۱۹	۵/۱	۲/۷	۶/۶	۳/۵	۹/۴	۴/۶۵
$\phi(k\Omega)^{-1}$	$۹/۲ \times 10^{-۲}$	$۹/۲ \times 10^{-۲}$	$۱/۷۶ \times 10^{-۱}$	$۳/۵ \times 10^{-۲}$	$۷/۹ \times 10^{-۲}$	$۱/۹ \times 10^{-۲}$	$۲/۲ \times 10^{-۲}$

این نتایج با اندازه گیری اثر هال در دمای اتاق نمونه ها سازگار است (جدول ۴-۱۲) همانگونه که پیداست عمل بازپخت سبب افزایش در تراکم و تحرک حامل ها شده است. این نتایج در توصیف خصوصیات اپتیکی و نیز مقاومت ورقه ای لایه ها هماهنگی دارد.

جدول ۴-۱۲: مقادیر اندازه گیری شده برای تراکم و تحرک حامل ها قبل و بعد از بازپخت برای لایه های آلایش شده با

آلومینیم.

نمونه	ZnO	1% AZO	1% AZO-A	2% AZO	2% AZO-A	3% AZO	3% AZO-A
$N_e (1/cm^3)$	$۱/۳ \times 10^{۱۷}$	$۱/۲۶ \times 10^{۱۹}$	$۱/۶۵ \times 10^{۱۹}$	$۷/۸۴ \times 10^{۱۸}$	$۱/۱۵ \times 10^{۱۹}$	$۵/۷۴ \times 10^{۱۸}$	$۹/۳۲ \times 10^{۱۸}$
$\mu(cm^2/V.S)$	۶/۳	۶/۸	۸/۹	۸/۶	۱۱/۰۹	۷/۲	۸/۹

با توجه به تغییر در تراکم الکترونی در نمونه ها پس از عملیات گرمایی انتظار می رود فرکانس زاویه ای پلاسما نیز در نمونه ها تغییر پیدا کند نتیجه محاسبات مربوط به این پارامتر برای نمونه های مورد بررسی در جدول ۴-۱۳ ذکر شده است.

جدول ۴-۱۳: مقادیر فرکانس زاویه ای پلاسما قبل و بعد از بازپخت برای لایه های آرایش شده با آلومینیم.

نمونه	ZnO	1% AZO	1% AZO-A	2% AZO	2%AZO-A	3% AZO	3% AZO-A
$\omega_p (10^{14})$	۰/۲۱	۲/۰۵	۲/۳۳	۱/۶۱	۱/۹۴	۱/۳۸	۱/۷۴

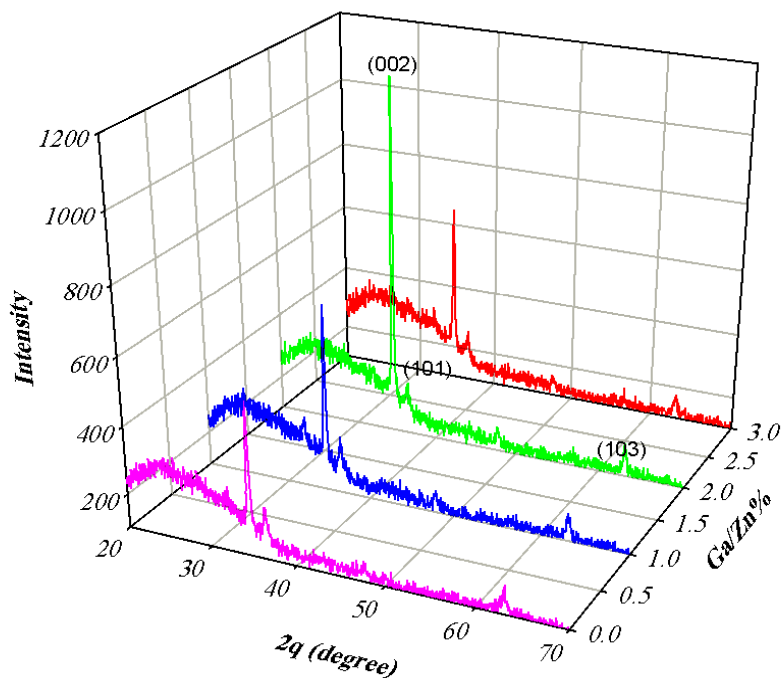
۴-۳: بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک آلاییده با ناخالصی گالیم (ZnO : Ga)

۴-۳-۱: مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)

شکل ۴-۱۴ طیف پراش پرتو X مربوط به لایه های اکسید روی خالص و آرایش شده با تراکم های وزنی مختلف گالیم (۳٪ و ۲٪) را نشان می دهد. این نمونه ها نیز بسبب بلوری بوده و دارای ساختار ششگوشی (ورتزایت) با جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) به موازات محور c و عمود بر سطح زیر لایه هستند. علاوه بر راستای (۰۰۲) راستاهای دیگر (۰۰۱)، (۱۰۱) و (۱۰۳) نیز مشاهده شده است. با وارد شدن ناخالصی راستای ترجیحی عوض نشده است بلکه فقط شدت آن تغییر کرده است به گونه ای که قله (۰۰۲) برای نمونه دو درصدی ماکزیمم شدت را دارد و آن را می توان به کیفیت بلوری بهتر این لایه در مقایسه با دیگر لایه ها نسبت داد. کاهش شدت قله در دیگر نمونه ها نشان دهنده کاهش بلورینگی در این لایه هاست که ممکن است به واسطه اختلاف اندازه یون های روی و ماده آلاینده (گالیم) یا قرار گرفتن اتم های آلاینده در مرزهای بلوری باشد که در تراکم بالای ناخالصی ایجاد می شود [۶]. بنا بر گزارش گومز و همکاران [۴۳] و همچنین باربر و همکاران [۳۵] رفتار مشابهی برای لایه های آرایش شده با درصد های وزنی مختلف گالیم با محلول اولیه ۰/۲ M تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز ارائه شده است.

در این نمونه ها نیز می توان اندازه بلورک ها را با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۲-۱) محاسبه کرد. در جدول (۴-۱۴) مقادیر مربوط به موقعیت زاویه (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها

نمایش داده شده است. تغییرات اندک زاویه پراش و FWHM در نمونه های مختلف را می توان به تنش های ناشی از وارد شدن ناخالصی به شبکه و نیز نواقص ذاتی بلوری نسبت داد. اندازه بلورکها برای این لایه ها بین ۲۶ تا ۳۱ نانومتر متغیر است.



شکل ۴-۱۴: طیف XRD لایه های اکسید روی خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف گالیم.

جدول ۴-۱۴: مقادیر زاویه ای قله (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه ها.

نمونه	(2θ) (drgree)	β	D(nm)
ZnO	۳۴/۶۴۳	۰/۳۱۲	۲۶/۶۶۰
1% GZO	۳۴/۶۳۹	۰/۳۱۱	۲۶/۷۴۳
2% GZO	۳۴/۵۹۷	۰/۲۷۲	۳۰/۵۷۸
3% GZO	۳۴/۵۸۵	۰/۲۶۳	۳۱/۱۶۵

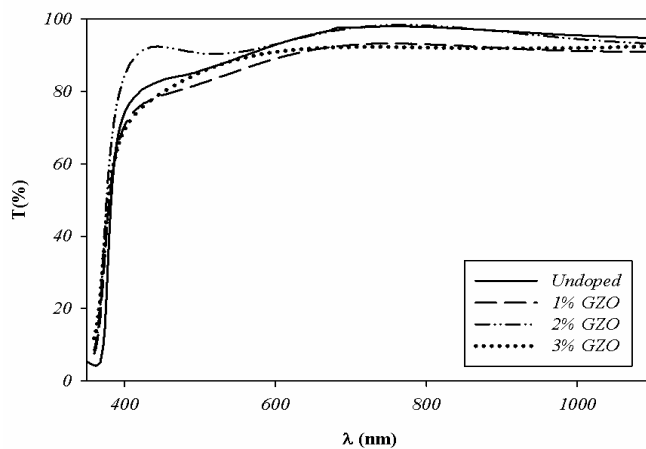
جدول (۴-۱۵) مقادیر محاسبه شده ثوابت شبکه a و c (فرمول ۲-۲) برای لایه های خالص و آرایش شده با گالیم را نشان می دهد. ثابت شبکه در راستای c کاهش یافته است که می تواند نشان دهنده تنش در راستای این محور باشد.

جدول ۴-۱۵: مقادیر ثوابت شبکه a و c برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف گالیم.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO	1% GZO	2% GZO	3% GZO
a (nm)	۳/۲۴۹	۳/۲۵۷	۳/۲۳۷	۳/۲۶۸	۳/۲۶۸
c (nm)	۵/۲۰۶	۵/۱۷۳	۵/۱۷۳	۵/۱۷۹	۵/۱۷۹

۲-۳-۴: مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری

شکل ۴-۱۵ طیف عبور اپتیکی برای نمونه های مورد بررسی را در بازه طول موجی ۳۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نشان می دهد. همانگونه که پیداست میزان عبور در ناحیه مرئی برای این لایه ها نیز بیشتر از ۸۰ درصد می باشد که می تواند نشان دهنده کیفیت بلوری خوب نمونه ها باشد. در ادامه به مشخصه یابی اپتیکی و الکتریکی لایه ها می پردازیم. شیوه این مشخصه یابی ها همانند بخش ۴-۲ می باشد.



شکل ۴-۱۵: طیفهای عبوری لایه های ZnO با تراکم های مختلف از ناخالصی Ga.

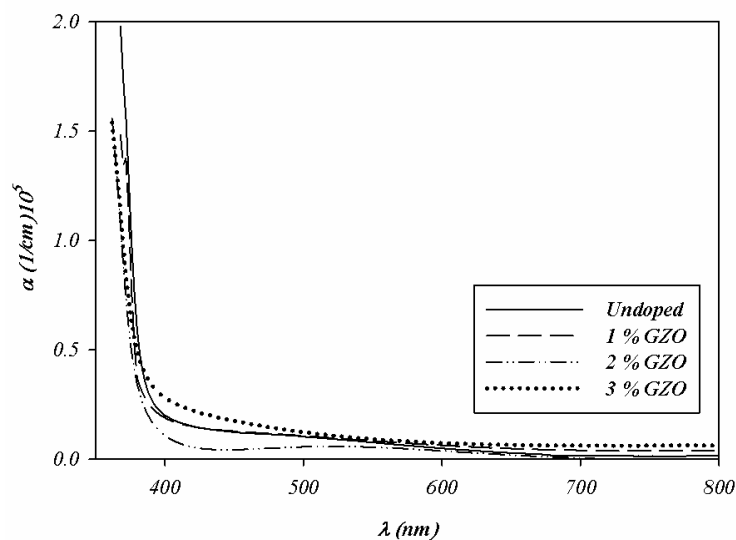
الف : تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

مقادیر محاسبه شده برای ضخامت لایه ها در جدول ۴-۱۵ ارائه شده است. همانگونه که پیداست ضخامت ها در محدوده ۱۲۰ تا ۱۵۰ نانومتر متغیر است.

ضریب جذب لایه ها با اطلاع از داده های طیف عبوری، مقادیر ضخامت نمونه ها (جدول ۴-۱۶) و به کمک قانون لامبرت (فرمول ۲-۴) به دست می آید. نتیجه این محاسبات در خصوص تغییرات طیف ضریب جذب بر حسب تابعی از طول موج فوتون های فرودی در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. رفتار α در این نمونه ها مشابه لایه های آلاییده با آلومینیم است.

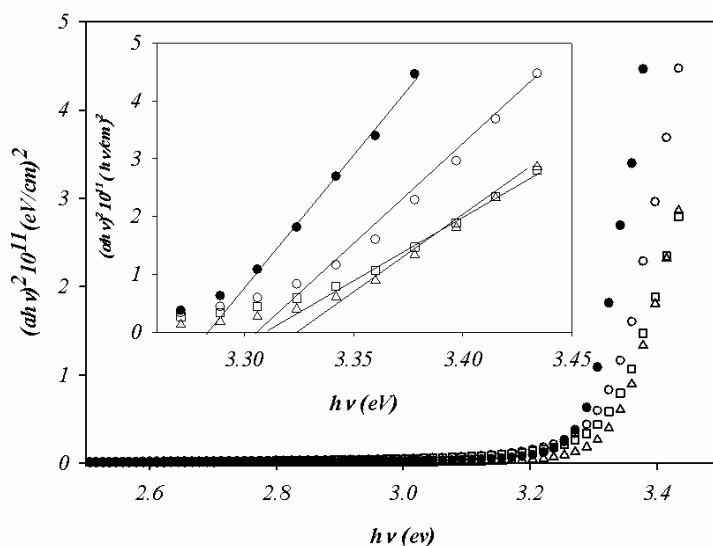
جدول ۴-۱۶ : مقادیر ضخامت لایه های آلایش شده با گالیم.

نمونه	ZnO	1 % GZO	2 % GZO	3 % GZO
d (nm)	۱۵۰	۱۲۴	۱۳۹	۱۳۰



شکل ۴-۱۶ : ضریب جذب لایه های اکسید روی آلایش با درصد های وزنی مختلف گالیم.

با معلوم شدن ضریب جذب و به کمک فرمول ۲-۷ گاف نواری قابل محاسبه است (شکل ۴-۱۷).
 نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۱۷ ارائه شده است. همانگونه که پیداست با ورود ناخالصی تا ۲ درصد گاف نواری رو به افزایش گذاشته و سپس با تراکم آلاینش بیشتر کاهش یافته است. این تغییرات را می توان همانند نمونه های آلاینده با آلومینیم به اثر پر شدگی نواری (اثر برشتین = موس) نسبت داده داد.



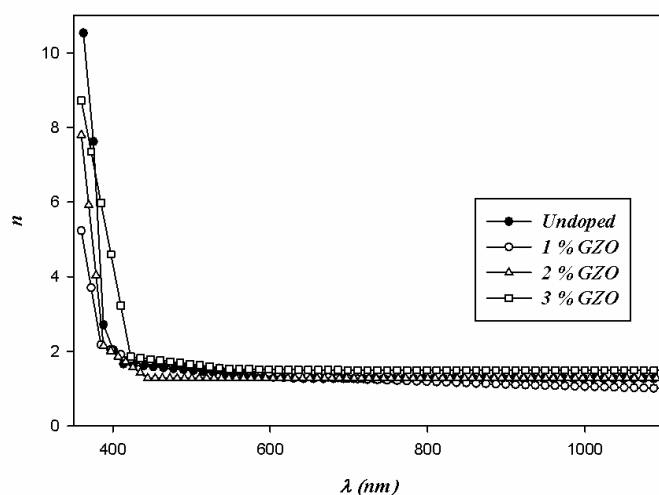
شکل ۴-۱۷: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای لایه های اکسید روی خالص و آلاینش یافته با ناخالصی های مختلف گالیم. (شکل های ضمیمه جزئیات دقیقتر تعیین گاف نواری را نشان می دهند). (در این شکل دایره سیاه مربوط به نمونه خالص، دایره سفید مربوط به ۱ درصد، مثلث سفید مربوط به ۲ درصد و مربع سفید مربوط به نمونه آلاینده با گالیوم به میزان ۳ درصد است)

جدول ۴-۱۷: مقادیر گاف نواری برای نمونه های خالص و آلاینش شده با مقادیر مختلف آلومینیم (با دقت ۱ nm ±).

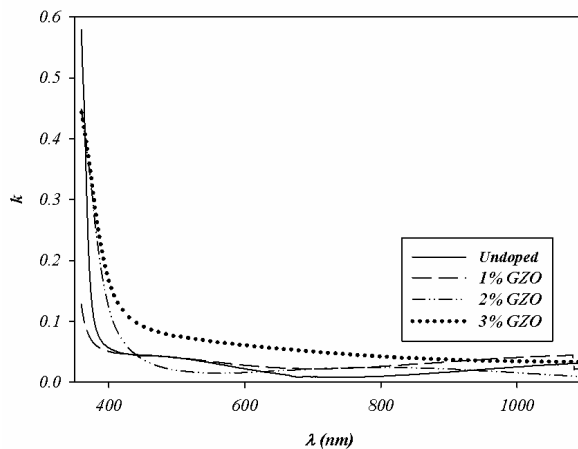
نمونه	ZnO	1% GZO	2% GZO	3% GZO
E_g (eV)	۳/۲۷	۳/۳۱	۳/۳۳	۳/۳۱

ب: تعیین ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی لایه ها (k)

مشابه روش تشریح شده در نمونه های آلییده با آلومینیم، شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹ تغییرات n و k بر حسب طول موج را در این نمونه ها نشان می دهد. همان گونه که پیداست در این مورد نیز ضریب شکست، مشابه نمونه های آلومینیم دار، بعد از یک کاهش سریع در طول موج های کوتاه، روند تغییرات آن در طول موج های بلندتر کند می گردد.



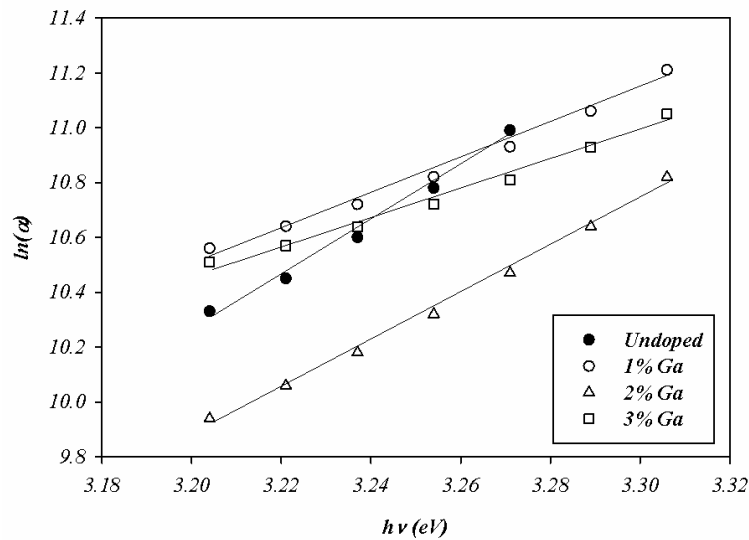
شکل ۴-۱۸: نمودار ضریب شکست لایه های اکسید روی خالص و آلیش شده با گالیم.



شکل ۴-۱۹: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های مورد بررسی.

ج : تعیین پهنای دنباله نواری

پهنای انرژی دنباله نواری (انرژی اورباخ (E_0)) به کمک رابطه پانکوف (معادله ۲-۷) و به کمک نتایج شکل ۴-۱۶ محاسبه شده است. نتیجه این محاسبات حاصل از وارون شیب داده ها در شکل ۴-۲۰ و جدول ۴-۱۸ آمده است. همانگونه که پیداست اندازه این دنباله در محدوده ۱۰۰ تا ۱۶۰ نانومتر است. در بین این نمونه ها، نمونه ۲ درصدی با بیشترین گاف نواری از کمترین دنباله نواری برابر به مقدار ۱۱۴ meV برخوردار است.



شکل ۴-۲۰: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۲-۷) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست.

جدول ۴-۱۸: مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف گالیم.

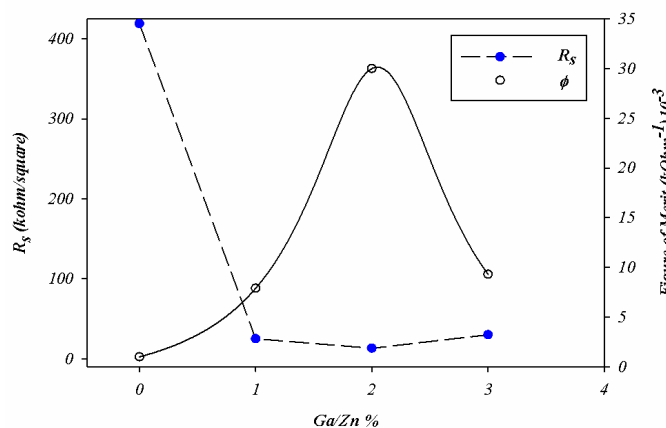
نمونه	ZnO	1% GZO	2% GZO	3% GZO
E_0 (meV)	۱۱۹	۱۵۸	۱۱۴	۱۵۹

۳-۳-۴ : مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها

الف : مقاومت الکتریکی و ضریب بهینگی

تغییرات مقاومت ورقه ای نمونه ها با تراکم های متفاوتی از ناخالصی گالیم در جدول ۴-۱۹ و نیز شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست بعد از آرایش مقاومت لایه ها به شدت کاهش پیدا کرده است و نمونه با ۲ درصد ناخالصی دارای پایینترین مقاومت ورقه ای است و در تراکم بالاتر روند تغییرات برعکس شده است. کاهش مقاومت امری قابل پیش بینی است زیرا با وجود ناخالصی گالیوم یون های گالیم جایگزین یون های روی در شبکه بلوری شده و یک الکترون به نوار رسانش داده سبب کاهش مقاومت می شود.

در مورد رفتار افزایشی مقاومت ورقه ای می توان چنین برداشت کرد که با وجود زیادتر شدن تراکم ناخالصیهای گالیم این امکان وجود دارد که اتمهای مزبور در جایگاههای بین شبکه ای و مرز دانه ها قرار گرفته، دیگر به عنوان ناخالصی دهنده عمل نکنند و نقش مراکز پراکندگی را داشته و در نتیجه مقاومت به دلیل پراکندگی حامل های آزاد در این نواحی افزایش یابد. نظیر این رخداد توسط چاپرا و همکاران نیز مشاهده گردیده است [۶۰].



شکل ۴-۲۱: نمودار مقاومت صفحه ای و ضریب بهینگی برای نمونه های آرایش شده با مقادیر مختلف گالیم.

ضریب بهینگی لایه ها به کمک رابطه ۲-۱۲ محاسبه شده است. نحوه تغییرات این کمیت بر حسب تراکم ناخالصی گالیم در نمونه ها در جدول ۴-۱۹ و نیز شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست نمونه با ۲٪ گالیم با کمترین مقاومت صفحه ای دارای بیشینه مقدار ضریب بهینگی است [۶۰].

جدول ۴-۱۹: مقادیر مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های گالیم.

نمونه	ZnO	1% GZO	2% GZO	3% GZO
$R_s(k\Omega/sq)$	۴۱۹	۲۵	۱۳	۳۰
$\Phi (k\Omega)^{-1}$	9×10^{-4}	$7/9 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}	$9/3 \times 10^{-2}$

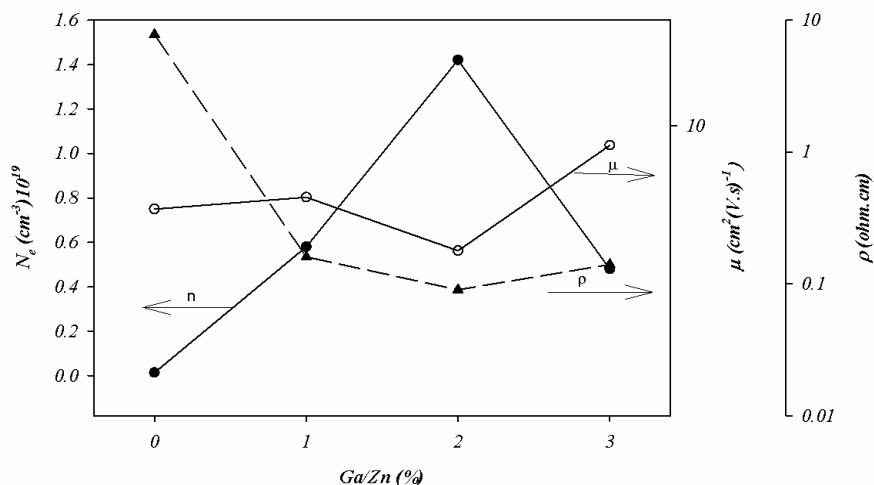
ب: نوع، تراکم و تحرک حامل ها

شکل ۴-۲۲ تغییرات تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه این لایه ها را نشان می دهد. مقادیر اندازه گیری شده مربوط به این کمیت ها در جدول ۴-۲۰ آمده است. همانگونه که پیداست ناخالصی باعث افزایش تراکم حامل ها شده است به گونه ای که نمونه ۲ درصدی که کمترین مقاومت را دارد از بیشترین تراکم حامل برخوردار است.

جدول ۴-۲۰: مقادیر تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های گالیم.

نمونه	ZnO	1% GZO	2% GZO	3% GZO
$N_e (1/cm^3)$	$1/3 \times 10^{17}$	$5/8 \times 10^{18}$	$1/42 \times 10^{19}$	$4/75 \times 10^{18}$
$\mu (cm^2 / V.s)$	۶/۳	۳/۴	۲/۴	۳/۳
$\rho (\Omega.cm)$	۶/۲۹	۰/۱۶	۰/۰۹	۰/۱۴

تغییرات تحرک حامل ها زیاد منظم نیست. پایین بودن تحرک حامل ها را می توان به بسپلوری بودن لایه ها و در نتیجه کوچک بودن اندازه بلورکها نسبت داد که در عوض منجر به پراکندگی حامل ها از مرزدانه ها می شود [۶۱].



شکل ۴-۲۲: تغییرات تراکم و تحرک حامل ها و مقاومت ویژه برای نمونه های خالص و آلیش شده با مقادیر مختلف از ناخالصی گالیم.

ج: تعیین فرکانس زاویه ای پلاسما

برای این لایه ها نیز فرکانس پلاسما که در بخش (۲-۴-۳) معرفی شده بود را بدست آوردیم. نتیجه محاسبه فرکانس پلاسما برای نمونه های مورد بررسی در جدول ۴-۲۱ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست فرکانس پلاسما در این نمونه ها نیز حدود 10^{14} هرتز است که در محدوده امواج فرسرخ قرار دارد که برای مواد نیمرسانا با محدوده تراکم حامل ذکر شده امری قابل انتظار است.

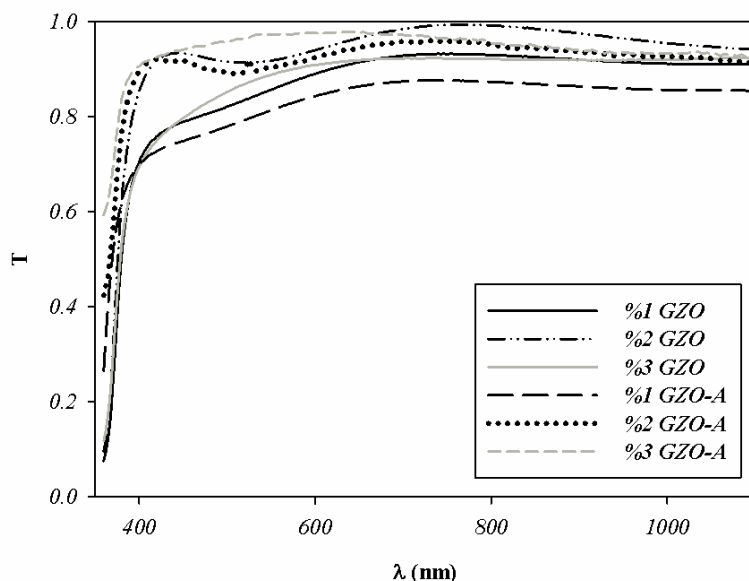
جدول ۴-۲۱: مقادیر فرکانس پلاسما برای نمونه های مورد بررسی.

نمونه	ZnO	1% GZO	2% GZO	3% GZO
$\omega_p \times (10^{14}) \text{ Hz}$	۰/۲۱	۱/۳۸	۲/۱۶	۱/۲۵

۴-۳-۴: تاثیر بازپخت بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های ZnO:Ga

اثر بازپخت روی خواص اپتیکی و الکتریکی نمونه های آلاینده با گالیم نیز بررسی شد. به این منظور نمونه ها را در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و در شرایط خلا 2×10^{-2} bar به مدت ۱ ساعت قرار دادیم. بعد از عملیات حرارتی دوباره مشخصه یابی های اپتیکی و الکتریکی را روی نمونه ها انجام دادیم.

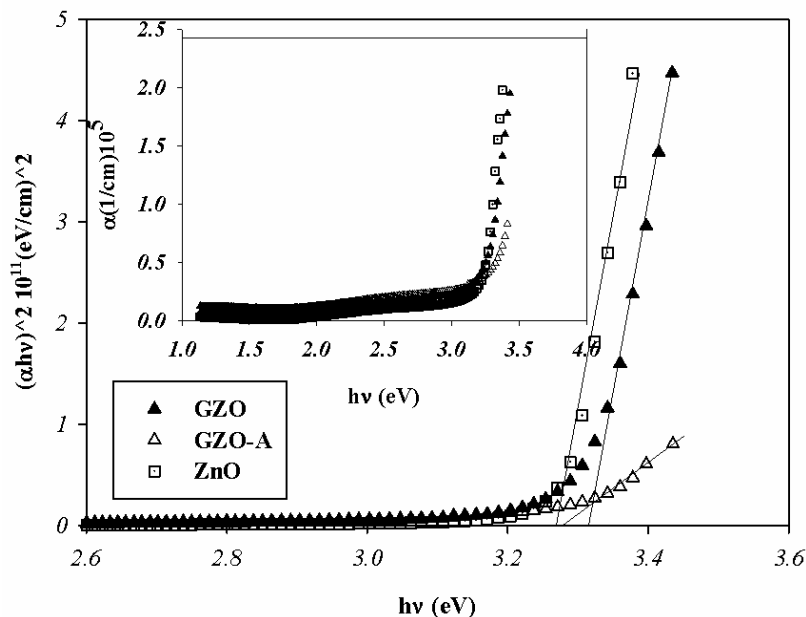
شکل ۴-۲۳ طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید روی آلاینده با Ga قبل (GZO) و بعد از بازپخت (GZO-A) را نشان می دهد. عملیات حرارتی باعث کاهش جزئی در میزان عبور اپتیکی آنها شده است که می تواند ناشی از افزایش رفتار فلزگونی در لایه ها باشد.



شکل ۴-۲۳: طیفهای عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف گالیم قبل و بعد از بازپخت

نتایج مربوط به محاسبه گاف نواری برای نمونه با ۱ درصد ناخالصی گالیم در شکل ۴-۲۴ نمایش داده شده است. شکل ضمیمه نمودار ضریب جذب لایه ها را نشان می دهد. سطر دوم جدول ۴-۴-

۲۲ نشان دهنده مقادیر گاف نواری قبل و بعد از بازیخت است. همانگونه که پیداست اندازه گاف بعد از بازیخت کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۴: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های اکسید روی خالص و آلیش یافته با ناخالصی های مختلف گالیم قبل و بعد از بازیخت. (شکل های ضمیمه تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی را نشان می دهند).

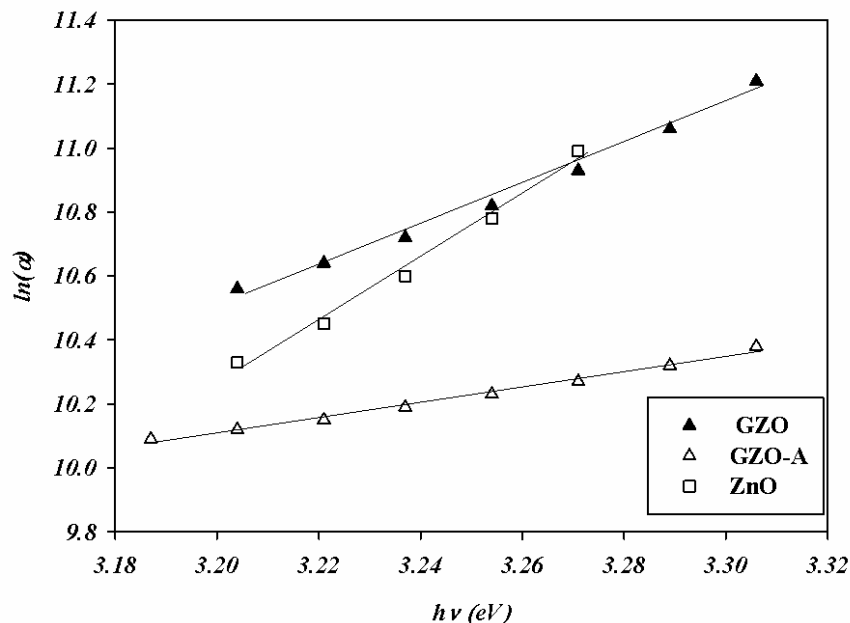
جدول ۴-۲۲: گاف نواری و انرژی اورباخ برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های گالیم قبل و بعد از بازیخت.

نمونه	ZnO	1% GZO	1% GZO-A	2% GZO	2% GZO-A	3% GZO	3% GZO-A
E_g (eV)	۳/۲۷	۳/۳۱	۳/۲۹	۳/۳۳	۳/۲۸	۳/۳۱	۳/۲۷
E_0 (meV)	۱۱۹	۱۵۸	۳۰۸	۱۱۴	۱۷۴	۱۵۹	۱۸۲

محاسبات مربوط به انرژی اورباخ (عرض حالت های جایگزیده داخل گاف نواری) وابسته به

محاسبات نتایج شکل ۴-۲۵ در جدول ۴-۲۲ نشان می دهد که عمل بازیخت باعث افزایش دنباله نواری

شده است (مشابه نمونه های آلاینده با آلومینیم). این افزایش می تواند ناشی از افزایش ناراستیهای بلوری در ماده عمدتاً ناشی از تهیج‌های بیشتر اکسیژن در شبکه باشد.



شکل ۴-۲۵: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی آلاینده با گالیم قبل و بعد از بازپخت. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله ۲-۸ در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست.

جدول ۴-۲۳ نشان دهنده مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی لایه ها است. همانگونه که پیداست بعد از بازپخت مقاومت نمونه ها کاهش یافته است. این کاهش (همانگونه که برای نمونه های آلومینیم دار گفته شد) با نتایج بدست آمده از طیف عبور و نیز بزرگی انرژی اورباخ به خوبی سازگار و قابل توجیه است.

اندازه گیری اثر هال بعد از بازپخت در دمای اتاق روی نمونه ها حاکی از افزایش تحرک و ترکم حامل هاست. مقادیر مربوط به تحرک و تراکم حامل ها قبل و بعد از بازپخت در جدول ۴-۲۴ نشان داده

شده شده است. همانگونه که از اندازه گیریهای الکتریکی پیداست بازپخت سبب بهبود خواص الکتریکی لایه ها شده است.

جدول ۴-۲۳: مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های اکسید روی خالص و با ناخالصی گالیم قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	ZnO	1% GZO	1% GZO-A	2% GZO	2% GZO-A	3% GZO	3% GZO-A
$R_s(k\Omega/\square)$	۴۱۹	۲۵	۱۰/۶۵	۱۳	۸/۲۵	۳۰	۱۴/۸۵
$\rho(k\Omega)^{-1}$	9×10^{-4}	$7/9 \times 10^{-3}$	$1/2 \times 10^{-2}$	3×10^{-2}	$4/5 \times 10^{-2}$	$9/3 \times 10^{-3}$	$4/9 \times 10^{-2}$

جدول ۴-۲۴: تراکم و تحرک حامل های لایه های اکسید روی خالص و آلیش شده با ناخالصی گالیم قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	ZnO	1%GZO	1% GZO-A	2% GZO	2%GZO-A	3% GZO	3%GZO-A
$N_e (1/cm^3)$	$1/3 \times 10^{17}$	$5/8 \times 10^{18}$	$1/82 \times 10^{19}$	$1/42 \times 10^{19}$	$1/49 \times 10^{19}$	$4/75 \times 10^{18}$	$7/05 \times 10^{18}$
$\mu(cm^2/V.s)$	۶/۳	۳/۴۷	۲/۶۰	۲/۴۴	۳/۷۳	۳/۳۷	۴/۵۹

جدول ۴-۲۵ مقادیر فرکانس پلاسما برای لایه های آلیش شده با گالیم قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد همانگونه که پیداست در اینجا نیز فرکانس پلاسما بعد از بازپخت حرارتی در خلا افزایش یافته است که ناشی از افزایش تراکم حامل ها در نمونه ها بعد از بازپخت است.

جدول ۴-۲۵: مقادیر فرکانس پلاسما قبل و بعد از بازپخت برای لایه های آلیش شده با گالیم.

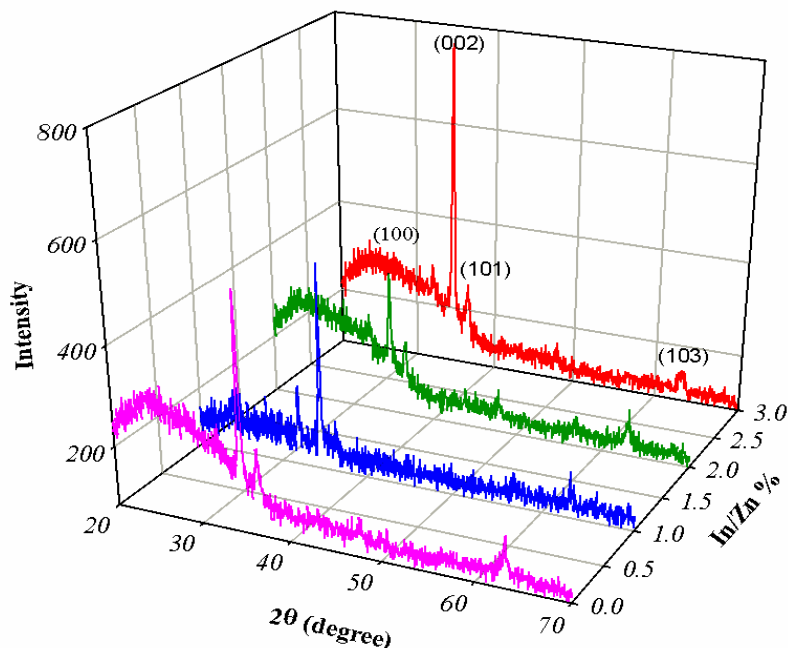
نمونه	ZnO	1%GZO	1%GZO-A	2% GZO	2% GZO-A	3% GZO	3% GZO-A
$\omega_p (10^{14}) \text{ Hz}$	۰/۲۱	۱/۳۷	۲/۴۵	۲/۱۶	۲/۱۹	۱/۲۵	۱/۵۲

۴-۴: بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک آلاینده با ناخالصی ایندیوم (ZnO:In)

۴-۴-۱: مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X

طیف پراش پرتو X لایه های اکسید روی آلاینش شده با درصد های وزنی مختلف ایندیوم (۳و۲ درصد) در شکل ۴-۲۶ نمایش داده شده است. در اینجا نیز لایه ها بسببوری با ساختار ورتزایت هستند و تغییر میزان ناخالصی باعث شده تا در نمونه ۲ درصدی سمتگیری ترجیعی از (۰۰۲) به موازات محور c به (۱۰۰) تغییر نماید.

با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۲-۱) اندازه بلورکها را می توان در این نمونه ها محاسبه کرد. مقادیر مربوط به موقعیت قله (۰۰۲) و دیگر پارامترهای وابسته در جدول (۴-۲۶) ارائه شده است. ملاحظه می شود که اندازه بلورکها در این لایه ها بین ۲۰ تا ۳۰ نانومتر متغیر است.



شکل ۴-۲۶: طیف XRD لایه های اکسید روی خالص و آلاینش شده با درصد های وزنی مختلف ایندیوم.

جدول ۴-۲۶: مقادیر زاویه ای قله (۰.۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف ایندیوم.

نمونه	(2θ) (drgree)	β	D(nm)
ZnO	۳۴/۶۴۳	۰/۳۱۲	۲۶/۶۶۰
1% IZO	۳۴/۶۴۶	۰/۲۴۶	۲۹/۱۰۳
2% IZO	۳۴/۵۶۴	۰/۳۴۹	۲۰/۰۸۱
3% IZO	۳۴/۶۸۱	۰/۳۷۵	۲۷/۷۸۴

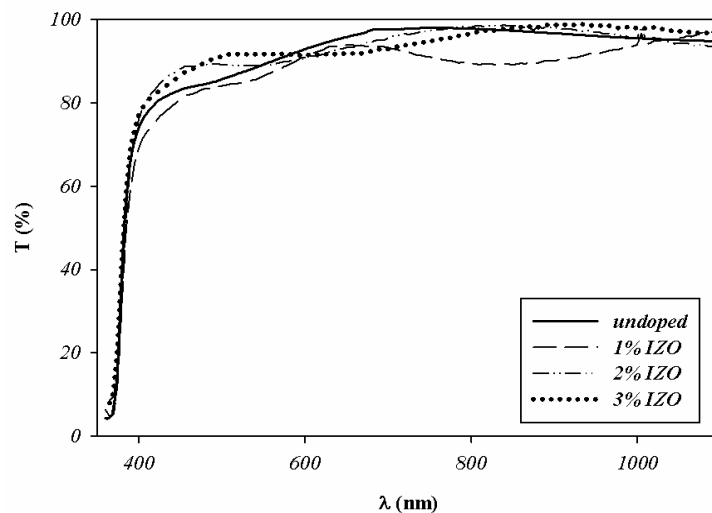
جدول (۴-۲۷) مقادیر مربوط به ثوابت شبکه محاسبه شده از فرمول (۲-۲) را نشان می دهد. انتظار می رود این تغییرات ساختاری بر خواص اپتیکی نمونه ها تاثیر گذار باشد که در ادامه به آن پرداخته ایم.

جدول ۴-۲۷: مقادیر ثوابت شبکه a و c برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف ایندیوم.

نمونه	خالص	1% IZO	2% IZO	3% IZO
a (nm)	۳/۲۵۷	۳/۲۶۳	۳/۲۶۳	۳/۲۶۳
c (nm)	۵/۱۷۳	۵/۱۷۳	۵/۱۸۴	۵/۱۶۷

۴-۲: مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری

شکل ۴-۲۷ طیف عبوری لایه های اکسید روی خالص و آرایش شده با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم را نشان می دهد. همانگونه که پیداست همه لایه ها از عبور بالای ۸۰ درصد برخوردارند که قبلا ذکر شد نشان دهنده کیفیت بلوری لایه هاست.



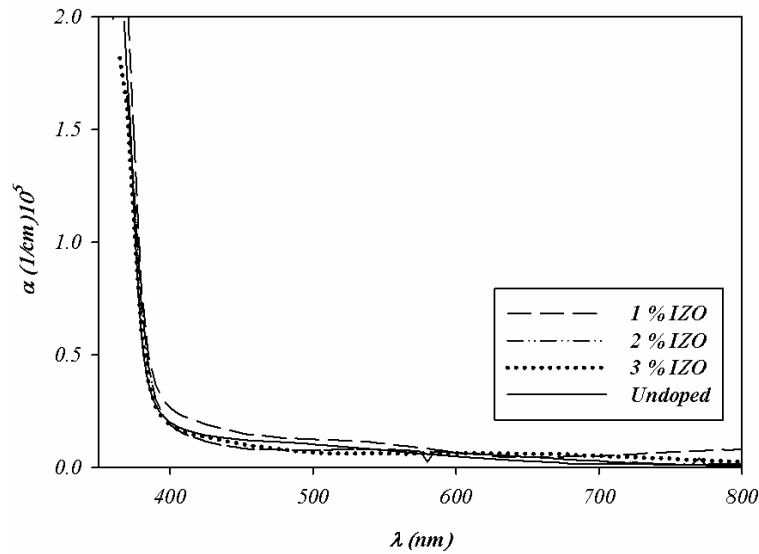
شکل ۴-۲۷: طیف عبوری لایه های ZnO با ناخالصی های مختلف In.

الف: تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

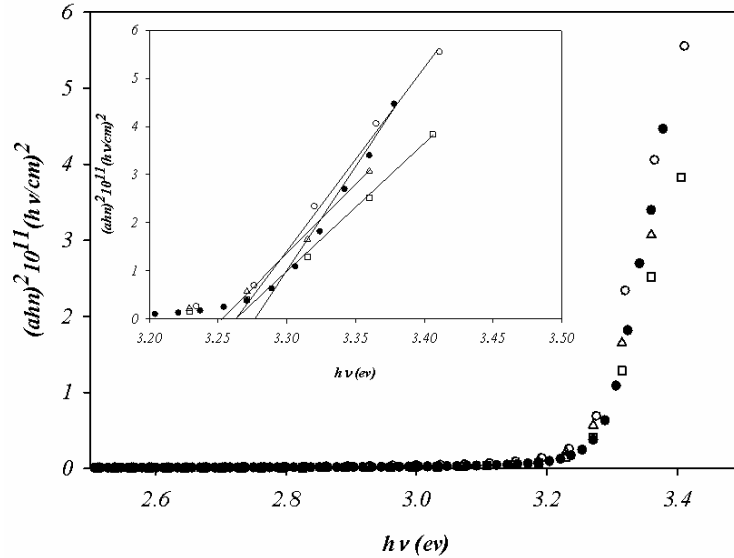
ضخامت لایه ها به کمک داده های طیف عبوری و با استفاده از نرم افزار پوما محاسبه شد. ضخامت نمون های با ۱، ۲ و ۳ درصد ناخالصی ایندیوم به ترتیب برابر ۲۰۰، ۱۵۶ و ۱۷۸ نانومتر (با دقت ± 1 nm) به دست آمد.

همانند نمونه های قبلی می توان ضریب جذب این لایه ها را به دست آورد. شکل ۴-۲۸ طیف ضریب جذب بر حسب تابعی از طول موج فوتون ها را نشان می دهد. این رفتار ضریب جذب در این نمونه ها نیز مشابه دو مورد قبلی است.

گاف نواری لایه های آرایش شده با ایندیوم محاسبه شده (شکل ۴-۲۹) و مقادیر آن در جدول ۴-۲۸ نشان داده شده است. نکته جالب توجه اینکه برخلاف دو نمونه قبلی بعد از ورود ناخالصی ایندیوم به اکسید روی اندازه گاف آنها اندکی کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۸: ضریب جذب لایه های اکسید روی آلیش شده با در صد های وزنی مختلف ایندیوم.



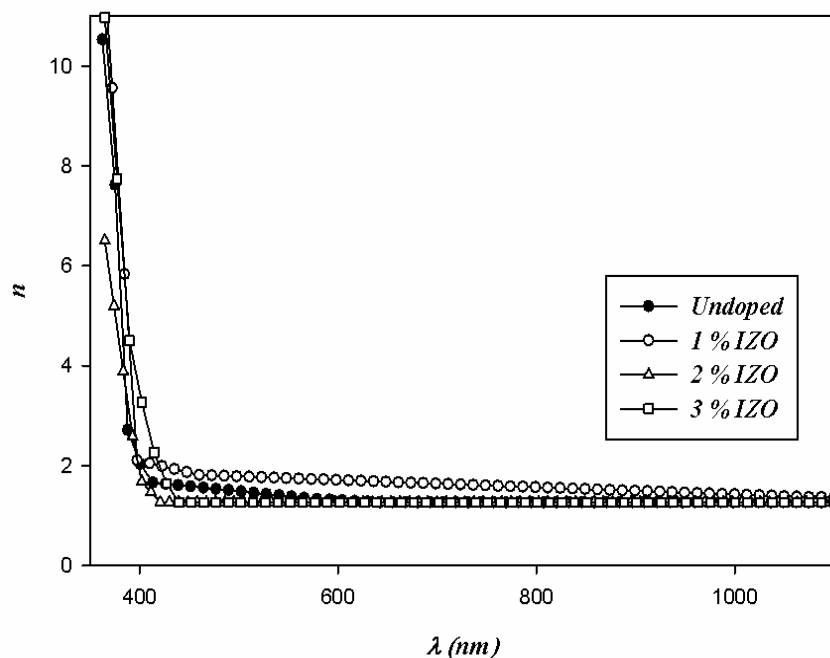
شکل ۴-۲۹: گاف نواری لایه های آلیش شده با ایندیوم. (شکل های ضمیمه جزئیات دقیقتر تعیین گاف نواری را نشان می دهند). در این شکل دایره سیاه مربوط به نمونه خالص، دایره سفید مربوط به ۱ درصد، مثلث سفید مربوط به ۲ درصد و مربع سفید مربوط به نمونه آلییده با ایندیوم به میزان ۳ درصد است).

جدول ۴-۲۸: مقادیر گاف نواری برای لایه های اکسید روی با ناخالصی های مختلف ایندیوم.

نمونه	ZnO	1% IZO	2% IZO	3% IZO
E_g (eV)	۳/۲۷	۳/۲۶	۳/۲۵	۳/۲۶

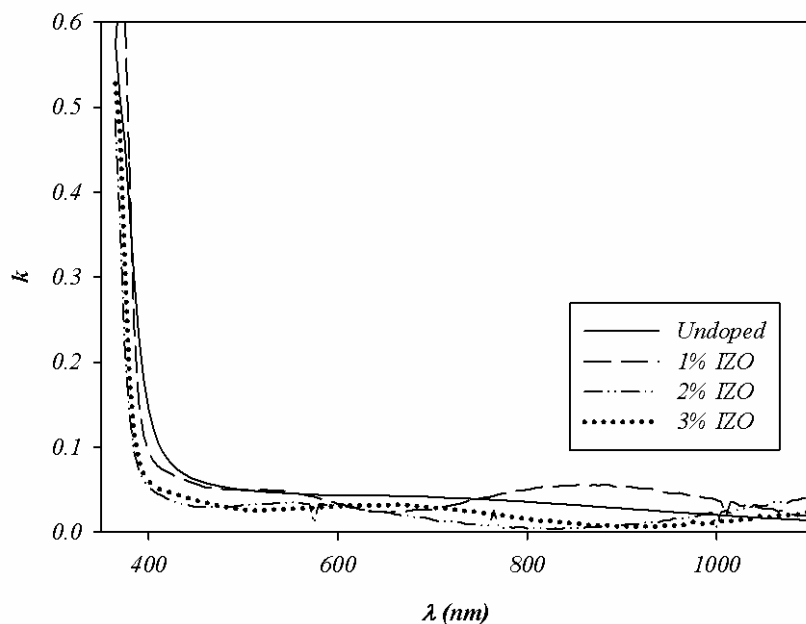
ب: تعیین ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) لایه ها

تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها بر حسب تابعی از طول موج به ترتیب در شکل های ۴-۳۰ و ۴-۳۱ نمایش داده شده است. همانگونه که پیداست رفتار این ثوابت اپتیکی مشابه نمونه های آلایش شده با آلومینیم و گالیم است.



شکل ۴-۳۰: تغییرات ضریب شکست لایه های اکسید روی خالص و آلایش شده با مقادیر مختلف از ناخالصی ایندیوم بر

حسب طول موج.



شکل ۴-۳۱: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی خالص و آرایش یافته با ناخالصی های مختلف ایندیوم.

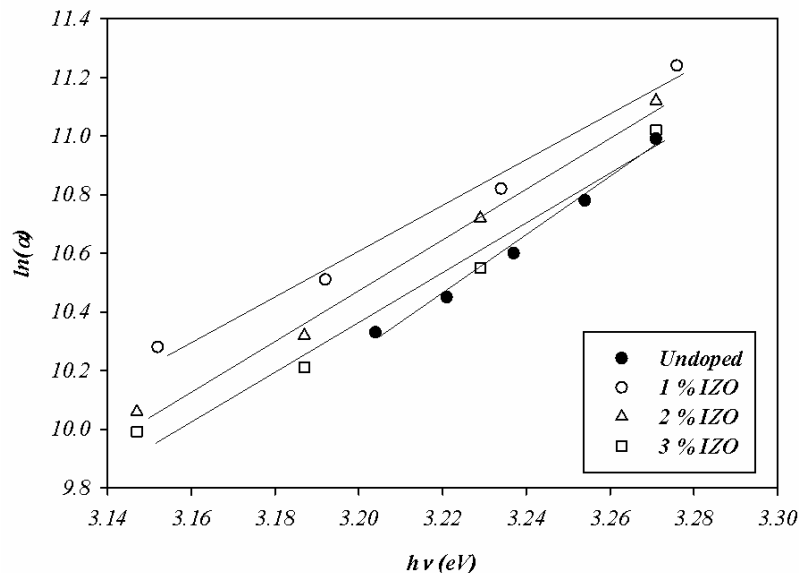
ج: تعیین پهنای دنباله نواری

نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. جدول ۴-۲۹ مقادیر محاسبه

شده برای انرژی اورباخ (E_0) را نشان می دهد. اندازه دنباله نواری برای این نمونه بین ۱۱۳ تا ۱۲۸ meV متغیر است.

جدول ۴-۲۹: مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های خالص و آرایش شده با مقادیر مختلف ایندیوم.

نمونه	ZnO	1% IZO	2% IZO	3% IZO
E_0 (meV)	۱۱۹	۱۱۳	۱۱۴	۱۲۸



شکل ۴-۳۲: نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی. خطوط نشان داده شده حاصل برازش معادله (۸-۲) در داده های وابسته به تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتونهاست.

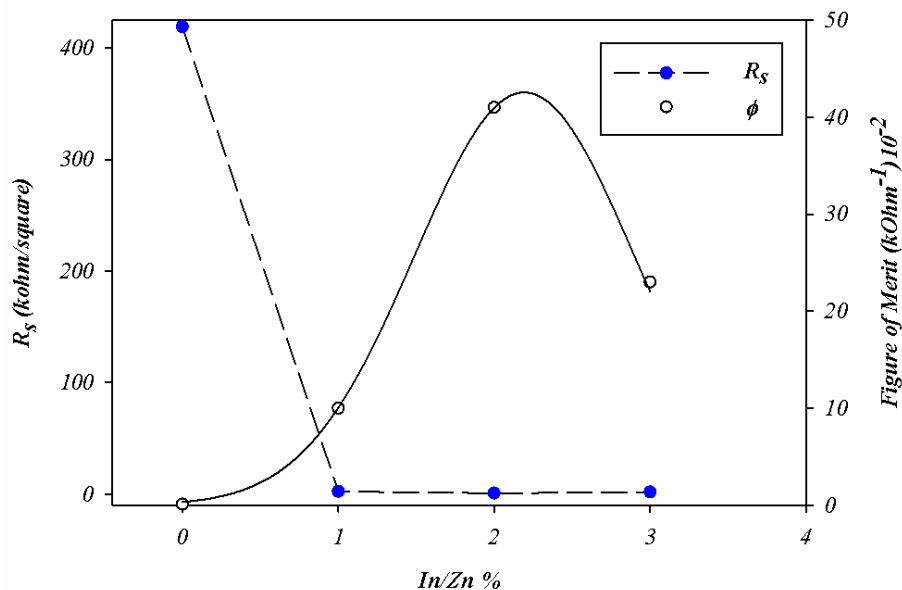
۴-۳-۴: مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها

مقاومت الکتریکی و ضریب بهینگی

شکل ۴-۳۳ تغییرات مقاومت ورقه ای نمونه ها بر حسب تراکم های مختلف از ناخالصی ایندیوم را نشان می دهد. همانگونه که پیداست بعد از آرایش مقاومت لایه ها به شدت کاهش پیدا کرده است و نمونه با ۲ درصد ناخالصی ایندیوم دارای پایینترین مقاومت ورقه ای است و در تراکم های بالاتر روند تغییرات برعکس شده است (جدول ۴-۳۰ مقادیر مربوط به این کمیت را برای نمونه های مختلف نشان می دهد). همانگونه که قبلا ذکر شد کاهش مقاومت را می توان به جایگزینی یون های ایندیوم بجای یون های Zn در شبکه بلوری نسبت داد. رفتار مشابهی برای لایه های اکسید روی آرایش شده با ایندیوم به روش اسپری توسط یوشینو وهمکاران گزارش شده است [۳۸].

تغییرات ضریب بهینگی لایه ها بر حسب تراکم ناخالصی ایندیوم نیز در شکل ۴-۳۳ و مقادیر

آن در جدول ۴-۳۰ نشان داده شده است. همانگونه که پیداست نمونه ۲ درصدی از بالاترین ضریب بهینگی برخوردار است.



شکل ۴-۳۳: نمودار مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای نمونه های آرایش شده با مقادیر مختلف ایندیوم.

جدول ۴-۳۰: تغییرات مقاومت ورقه ای و ضریب بهینگی برای لایه های آرایش شده با درصدهای وزنی مختلف ایندیوم.

نمونه	ZnO	1% IZO	2% IZO	3% IZO
R_s (k Ω /square)	۴۱۹	۲/۱۹	۰/۷۶	۱/۷۴
Φ (k Ω) ⁻¹	9×10^{-4}	$1/0 \times 10^{-1}$	$4/1 \times 10^{-1}$	$2/2 \times 10^{-1}$

نتیجه گیری:

در این رساله خواص فیزیکی لایه های نازک (نانومتری) اکسید روی (ZnO) را که به روش اسپری پایرولیز رشد داده ایم، مورد بررسی قرار دادیم. براین اساس ابتدا لایه های خالص را روی زیرلایه شیشه نشانده و سپس لایه هایی با ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی از ناخالصی های آلومینیم، گالیم و ایندیوم را لایه نشانی کردیم. علاوه بر این به بررسی اثر بازپخت در خلا بر خواص فیزیکی لایه های آلومینیم دار و گالیم دار پرداختیم که نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

طیف XRD لایه های آلاینش شده با آلومینیم نشان دهنده بسبلوری بودن لایه ها با ساختار هگزاگونال (ورتزایت) و جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) است. ثوابت شبکه به دست آمده از آنالیزهای XRD تا حد قابل قبولی با مقادیر کارتهای JCPDS همخوانی دارد. بررسی خواص اپتیکی لایه ها نشان داد که این نمونه ها در ناحیه مرئی از ضریب عبور بالایی (در حدود ۹۵٪) برخوردارند. همچنین دریافتیم گاف نواری در نمونه خالص برابر 3.27 eV بوده و با ورود ناخالصی ابتدا افزایش و سپس به 3.29 eV کاهش می یابد. این تغییرات به ترتیب می تواند ناشی از اثر برشتین-موس و پهنای دنباله نواری (در گستره ۱۰۰ تا 150 meV) باشد. همچنین دریافتیم نمونه آلاینش شده با ۱ درصد وزنی آلومینیم دارای بیشترین تراکم حاملی به میزان 1.26×10^{19} (کم ترین مقاومت ورقه ای) و بالاترین ضریب بهینگی است.

در بررسی لایه های آلاینش شده با گالیم معلوم شد این لایه ها نیز بسبلوری با ساختار هگزاگونال (ورتزایت) و جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) رشد یافته اند. خواص اپتیکی لایه ها نشان داد که این نمونه ها نیز در ناحیه مرئی از ضریب عبور بالایی (در حدود ۹۰٪) برخوردارند. گاف نواری در نمونه خالص برابر 3.27 eV بوده و با ورود ناخالصی تا ۲٪ ابتدا به 3.33 eV افزایش و سپس به ازای ۳٪ ناخالصی به 3.31 eV کاهش می یابد که متناظر با نمونه های آلاینش شده با آلومینیم با اثر برشتین-موس و تغییرات

انرژی اورباخ (پهنای دنباله نواری) قابل توضیح است. معلوم شد نمونه آلیش شده با ۲ درصد وزنی گالیوم دارای بیشترین تراکم حاملی به میزان $(\text{cm}^{-3}) 1/42 \times 10^{19}$ (کمترین مقاومت ورقه ای) و بالاترین ضریب بهینگی است.

آنالیز ساختاری لایه های آلیش شده با ایندیوم نیز نشان دهنده بسپلوری بودن لایه ها با ساختار هگزاگونال (ورتزایت) بودند. در این نمونه ها جهت ترجیحی در نمونه ۲ درصدی از (۰۰۲) به (۱۰۰) تغییر یافته است. طیف عبوری این لایه ها نشان دهنده عبور بالای ۸۵٪ در ناحیه مرئی بود. محاسبات گاف نواری نشان دادند گاف نواری در این نمونه ها در گستره $3/25$ تا $3/26$ الکترون ولت تغییرات ناچیزی پیدا کرده اند.

تاثیر بازپخت در خلا بر ثوابت اپتیکی، گاف نواری، انرژی اورباخ، مقاومت ورقه ای و اثر هال مورد مطالعه قرار گرفت. دریافتیم بعد از بازپخت (۱) شدت طیف عبوری، بزرگی گاف نواری و مقاومت ورقه ای نمونه ها تغییر اندکی (کاهش) یافته ولی انرژی اورباخ افزایش می یابد. این تغییرات با غالب شدن خاصیت فلز-گونی بر اثر افزایش تراکم الکترونی در نمونه ها ناشی از افزایش هر چه بیشتر در تراکم تهیججهای اکسیژن در نمونه ها سازگارند. (۲) عملیات حرارتی به بهینگی کلی رفتارهای همزمان الکتریکی و اپتیکی لایه ها می انجامد و باعث افزایش تحرک و تراکم حامل ها می شود.

از مقایسه ضریب بهینگی نمونه های رشد داده شده اکسید روی آلییده با ناخالصی های Al و Ga (گروه ۳ جدول تناوبی) در گستره درصدهای وزنی ۱ و ۲ و ۳ درصد ملاحظه گردید که این کمیت برای نمونه های بهینه آلییده با این ناخالصی ها بترتیب عبارتند از: $(\text{k}\Omega^{-1}) 9/2 \times 10^{-2}$ و $(\text{k}\Omega^{-1}) 3 \times 10^{-2}$ و $(\text{k}\Omega^{-1}) 4/1 \times 10^{-1}$. این نتایج نشانگر آن است که نمونه بهینه آلییده با ایندیوم از بیشترین ضریب بهینگی در مقایسه با دیگر ناخالصی ها برخوردار می باشد.

پیوست الف

پوما (PUMA) نرم افزاری برای محاسبه ضخامت، ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه های نازک است. اساس کار آن بر مبنای الگوریتم کمینه سازی غیر مقید^{۳۵} است. فایل ورودی این نرم افزار داده های طیف عبوری لایه هاست. برای اجرا کردن این نرم افزار یک مجموعه اطلاعات ورودی شامل مقادیر طیف عبوری لایه بر حسب طول موج (این مقادیر باید بین ۰ تا ۱ باشند)، بازه طول موجی که قرار است در آن بازه محاسبات انجام شود و مقادیر حد اقل و حد اکثر حدسی برای ضخامت، ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها به همراه گام تغییرات این مقادیر است. برنامه در سه مرحله اجرا می شود که به صورت زیر است:

مرحله اول : در این مرحله فرض می شود خطا خیلی بزرگ از مرتبه e^{10} است. مقادیری برای مینیمم و ماکزیمم ضخامت، ضریب شکست و ضریب خاموشی بعلاوه گامی برای تغییرات این ضرایب و نقطه ای که ضریب خاموشی تغییر شیب می دهد (نزدیک گاف نواری) به نرم افزار داده می شود. نرم افزار با فرا خوانی داده های طیف عبوری و با فرض اینکه تغییرات n و k بر حسب طول موج کاهشی است و به کمک روابط نظری که در آن T ، n و k با هم مرتبطند سعی در پیدا کردن مقادیری برای n ، k و d (ضخامت) به ازای هر طول موج می کند. خروجی این برنامه فایلی است شامل مقدار پیشنهادی ضخامت و طیف n و k بر حسب طول موج و نقطه ای که ضریب خاموشی تغییر شیب داده است و خطای محاسبه ضخامت. در این مرحله برنامه ۳۰۰۰ بار اجرا می شود.

مرحله دوم : در این مرحله خطای مرحله اول را به عنوان ورودی دریافت می کند. مینیمم ضخامت پیشنهادی برای لایه را برابر ضخامت بدست آمده در مرحله اول منهای گام تغییرات مرحله ۱ و

¹ Unconstrained Minimization Algorithm

ماکزیمم ضخامت پیشنهادی برای لایه را برابر ضخامت بدست آمده در مرحله اول بعلاوه گام تغییرات مرحله ۱ در نظر می گیرد. در این مرحله گام تغییرات ضخامت برابر ۱ نانومتر انتخاب می شود. برای اینکه خطا به حداقل برسد تعداد دفعات اجرای برنامه به ۵۰۰۰ بار افزایش داده می شود. خروجی این مرحله فایلی است که مقادیر ضریب شکست و ضریب خاموشی را بر حسب طول موج و نیز مقداری را برای ضخامت با خطای ۱ نانومتر بدست می دهد.

مرحله سوم : در این مرحله خطای مرحله ۲ را بعنوان ورودی گرفته و با ثابت گرفتن ضخامت (برابر مقدار داده شده در مرحله دوم) و افزایش تعداد دفعات اجرا به ۵۰۰۰۰ بار، طیف نهایی ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه با کمترین میزان خطا را می دهد.

- [1] A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, - *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **50** (2005) 52e105.
- [2] B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni, T. O. Mason, - *Journal of Electroceramics*, **13**, 167–175, 2004.
- [3] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons Ltd (2006).
- [4] John F. Wager, Douglas A. Keszler, Rick E. Presley, *Transparent Electronics*, Springer (2007).
- [5] V. N. Zhitomirsky, E. Çetinörgü, E. Adler, Yu. Rosenberg, R. L. Boxman, S. Goldsmith, - *Thin Solid Films* **515** (2006) 885–890.
- [6] S.Y. Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, - *Journal of Crystal Growth* **287** (2006) 78–84.
- [7] I G Dimitrov, A Og Dikovska, P A Atanasov, T R Stoyanchoy, T Vasilev, *Journal of Physics: Conference Series* **113** (2008) 012044.
- [8] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Sensors and Actuators B* **120** (2007) 551–559.
- [9] M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. KiriakidisSophie, *Thin Solid Films* **515** (2006) 551–554.
- [10] Martha Lux-Steiner, Christian-Herbert Fischer, *Thin Solid Films* **517** (2009) 2309–2311.
- [11] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92** (2008) 1016–1019.
- [12] A. A. Ibrahim A. Ashour, *J Mater Sci: Mater Electron* (2006) **17**:835–839.
- [13] Kiyoshi Takahashi, Akihiko Yoshikawa and Adarsh Sandhu, *Wide Bandgap Semiconductors*, Springer (2006).
- [14] Norbert H. Nickel, Evgenii Terukov, *Zinc Oxide A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, Springer (2005).

- [15] M.A. Lucio-Lopez, A. Maldonado, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgadob, M. de la L. Olvera, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** (2006) 2362–2376.
- [16] t. frank¹, g. pensl, r. tena-zaera, j. zuniga-perez³, c. martinez-tomas, v. munoz-sanjose, t. ohshima, h. itoh, d. hofmann, d. pfisterer, j. sann, b. meyer, *Appl. Phys. A* **88**, 141–145 (2007).
- [17] W. Vonau, F. Gerlach, U. Enseleit, J. Spindler, T. Bachmann, *J Solid State Electrochem* (2009) **13**:91–98.
- [18] a.a. dakhel, *Appl. Phys. A* **77**, 677–682 (2003).
- [19] Hua-Chi Cheng a,b, Chia-Fu Chen a, Cheng-Chung Lee, *Thin Solid Films* **498** (2006) 142 – 145.
- [20] K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Huc, *Applied Surface Science* **255** (2009) 6308–6312.
- [21] V. A. Coleman and C. Jagadish, *Basic Properties and Applications of ZnO*, Elsevier Limited (2006).
- [22] Todd Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House, Inc. Boston, London (2004).
- [23] Elisabeth S. Papazoglou, Aravind Parthasarathy, *BioNanotechnology*, Morgan & Claypool Publishers' series (2007).
- [24] K. Byrappa, T. Ohachi (Eds.), *Crystal Grow Technology*, Springer (2003).
- [25] K. Yoshino, T. Fukushima, M. Yoneta, *Journal of Material Science: Materials In Electronics* **16** (2005) 403– 408.
- [26] Kyoo Ho Kim, Rachmat Adhi Wibowo, Badrul Munir, *Materials Letters* **60** (2006) 1931–1935.
- [27] A. El Hichou, M. Addou, A. Bougrine, R. Dounia, J. Ebothé, M. Troyon, M. Amrani, *Materials Chemistry and Physics* **83** (2004) 43–47.
- [28] S.M. Rozati, Sh. Akesteh, *Materials Characterization*, **58** (2007) 319–322.
- [29] H. Mondrago'n-Sua'rez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pe'rez, G. Torres-Delgado, R. Asomoza, *Applied Surface Science* **193** (2002) 52–30.

- [30] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais, J. Ben Brahim, *Sensors and Actuators A* **134** (2007) 447–451.
- [31] Benny Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan, *Ceramics International* **32** (2006) 487–493.
- [32] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park, - *Materials Science and Engineering B* **106** (2004) 242–245.
- [33] Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan, *Ceramics International* **32** (2006) 487–493.
- [34] A R Babar, P R Deshamukh, R J Deokate, D Haranath, C H Bhosale, K Y Rajpure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 135404.
- [35] H. Gómez, M. de la L. Olvera, *Materials Science and Engineering B* **134** (2006) 20–26.
- [36] H. Gomeza,_, A. Maldonadoa,M. de la L. Olveraa, D.R. Acosta, - *Solar Energy Materials & Solar Cells* **87** (2005) 107–116.
- [37] J. Wienke, A.S. Booij, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4508–4512.
- [38] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, - *Applied Surface Science* **255** (2009) 4579–4584.
- [39] Joachim Piprek , *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Academic Press (2003).
- [40] J. Tauc, R. Grigovici, Y. Yanca, *Phys. Stat. Solidi* **15** (1966) 627.
- [41] Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, *Spectrochimica Acta Part A* **67** (2007) 1113–1119.
- [42] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, *Physica E* **35** (2006) 131–138.
- [43] Mujdat Caglar, Saliha Ilican, Yasemin Caglar, *Thin Solid Films* **517** (2009) 5023–5028.
- [44] A. Yavuz Oral, Z. Banu Bahs,i, M. Hasan Aslan, *Applied Surface Science* **253** (2007) 4593–4598.
- [45] D. Dimova-Malinovska_, H. Nichev, O. Angelov, V. Grigorov, M. Kamenova, *Superlattices and Microstructures* **42** (2007) 123–128.

- [46] D. Sumangala Devi Amma, V.K. Vaidyan, P.K Manoj – *Material Chemistry and Physics* **93** (2005) 194.
- [47] G. Haacke – *J. Appl. Phys* **47** (1976) 4086.
- [48] M. Öztas, M. Bedir, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1703–1709.
- [49] Timothy J. Coutts, David L.Young and Xiaonan Li, *Transparent Conducting Oxides*. Mrs Bulletin/August 2000.
- [50] A. L. Dawar, J. C. JoshiI – *Journal of materials science* **19** (1984) 1.
- [51] E. Burestein – *Phys. Rev.* **93** (1954) 632.
- [52] A. Jain et al. *Solid-State Electronics* **50** (2006) 1420–1424
- [53] Zhaohui Qjao, Msc, thesis, "Fabrication and study of ITO thin films prepared by magnetron sputtering" Physics department of Duisburg–Essen University.
- [54] Dainius Peredins, Ludwig J. Gauckler – *Journal of Electroceramics*, **14** (2005) 103.
- [55] M.A. Kaid, A. Ashour, *Applied Surface Science* **253** (2007) 3029–3033.
- [56] M. R. Islam and J. Podder, *Cryst. Res. Technol.*, 1 – 7 (2008).
- [57] Shou-Yi Kuo, , Wei-Chun Chena, Fang-I Lai, Chin-Pao Chengb, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wangd, Wen-Feng Hsieh, *Journal of Crystal Growth* **287** (2006) 78–84.
- [58] Mujdat Caglar, Saliha Ilican, Yasemin Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, *J Mater Sci: Mater Electron* (2008) **19**:704–708.
- [59] F. Kadi Allah, S. Yapi Abe, C.M. Nunez, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Berne de, A. Bougrine, M.A. del Valle, F.R. Diaz, *Applied Surface Science* **253** (2007) 9241–9247.
- [60] Chopra KL, Major S, Pandya DK. *Transparent conductors astatus review. Thin Solid Film* 1983;**102**:1–46.
- [61] Mustafa Öztas, Metin Bedir, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1703–1709.

Abstract

In this experimental work we have studied the structural, optical and electrical properties of thin (~100-200 nm) ZnO films grown by spray pyrolysis method. Through these depositions we have used a 0.2 M zinc acetate solution sprayed on glass substrate at 450 °C with various impurity contents of Al, Ga and In with different concentrations of 1, 2 and 3 weight percents. We also tried to find the effect of Vacuum annealing process on the physical properties of these layers.

For structural, optical and electrical properties we have used the X-ray diffractometer (XRD), UV-Vis. spectrophotometer and Hall effect set up experiments.

We found the as-grown samples have a polycrystalline nature with Wurtzite Structure and preferential (002) orientation and relatively high transmissivity of ~ 90 %. Data analysis in pure sample showed that while contains crystallite size of ~ 27 nm, it has a wide bandgap of 3.27 eV with a band tail width of ~ 120 meV. In doped samples we found depending on the impurity, samples with 1 wt% Al, 2 wt% Ga and 2 wt% In have the highest figure of merits among other samples in their group. Experimental data also revealed that annealing process lead to samples with lower transmissivity, bandgap and sheet resistance, but tend to higher band tail width and figure of merits.

Keywords: Thin film, Transparent conductive oxide, Zinc oxide, Al, Ga and In impurities, Structural, Optical and electrical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Electrical and Optical Characterization of ZnO Nano -
thin Films

By:

Mojtaba Mahmoudzadeh Pirvahshi

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

July 2010