



#### دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

# رشد و مشخصه یابی لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش یافته با ایندیوم

نگارنده: مریم کیقبادی اساتید راهنما : دکتر محمد ابراهیم قاضی دکتر مرتضی ایزدی فرد

### تیر ۱۳۹۷

خدای را بسی شاکرم

که از روی کرم، پدر ومادری فداکار نسیم ساخته ما درسایه درخت پر بار وجود ثان بیاسایم واز ریشه آنها شاخ وبرك كبيرم وازسايه وجود شان درراه كسب علم ودانش تلاش غايم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامثان دلیلی است بر بودنم ، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه ،ستی ام بوده اند. دستم را کرفتند وراه رفتن را در این وادی زندگی پراز فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن رامعنا کردند.

تقديم به وجود باارزشان پدر وماد عزيزم

من وقدردانی

منگر شایان نثار ایرد منان که توفق را رفیق را هم ساخت ما این پایان مامه را به پایان برسانم.



جناب آقای دکتر محد ابراہیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایر دی فرد

که مرادر مسیرته به و ارایه ی این پروژه پاری رسان بودند، محال مشکر وقدر دانی را داشته باشم.

و از مئولین محترم آ زمایتگاه نانوفتریک جناب آ قای مهندس عسکری و جناب آ قای

مهندس شهیدی که صمیانه در انجام کار پلی آزمایشگاهی مرا پاری نموده اند کال مسکر را دارم.

وقدردان زحات وتثويق خانواده ام درتام مراحل زندگی ام می باشم.

# تعهد نامه

اینجانب مریم کیقبادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هستهای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش یافته با ایندیوم با راهنمائی آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
  - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه یچ نوع مدرک یا امتیازی در ه یچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول
  اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است
  اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاريخ

امضاي دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

 کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

تن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد.

در این پایان نامه لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش یافته با درصد های اتمی مختلف ایندیوم (۰٪، ۲/۵٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) بر روی زیر لایه شیشه به روش سل-ژل غوطه وری سنتز شدند و تاثیر زمان بازپخت، دمای بازپخت و آلایش ایندیوم روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخصه یابی ساختاری نمونه ها از اندازه گیری طیف پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف رامان، برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها از دستگاه FESEM، ترکیب عناصر نمونه ها از دستگاه EDAX و خواص ایتیکی نمونه ها از دستگاه UV-Vis در محدوده طول موجی IN۰۰ nm-۳۰۰ استفاده شد. آنالیز طیف های XRD نمونه های خالص نشان داد که افزایش زمان بازیخت از ۱ تا ۳ ساعت کیفیت بلوری نمونه ها را بهبود می دهد و در زمان بازپخت ۳ ساعت ساختار چهار گوش روتایل SnO<sub>2</sub> تشکیل می گردد. مقادیر گاف نواری نمونه ها با افزایش زمان بازیخت اندکی کاهش پیدا می کند. طیف های XRD نمونه های با دمای بازیخت  $^0$ ۴۰۰ $^0$  ،  $^0$ ۴۵۰ $^0$  و  $^0$ ۵۰۰ $^0$  نشان داد که با افزایش دمای بازپخت فاز خالص  $\mathrm{SnO}_2$  تشکیل می گردد. تصاویر FESEM نمونه ها نشان داد که یکنواختی سطح لایه بازیخت شده در دمای  $^0\mathrm{C}$  ۴۵۰ از سایر نمونه ها بهتر است. متوسط میزان عبور برای تمام نمونه ها بیش از ۸۵٪ بود و مقادیر گاف نواری نمونه ها با افزایش دمای بازیخت اندکی افزایش می یابد. طیف های XRD نمونه های آلایش یافته با ایندیوم در بررسی اثر آلایش ایندیوم بر لایه های نازک SnO<sub>2</sub> تشکیل ساختار چهار گوش روتایل SnO<sub>2</sub> را نشان داد. نتایج مطالعه اپتیکی نمونه ها نشان داد که میزان عبور با آلایش کاهش یافته و مقادیر گاف نواری نمونه ها نیز با افزایش ناخالصي اينديوم كاهش مي يابد.

**کلمات کلیدی**: لایه نازک، دی اکسید قلع، سل-ژل، آلایش ایندیوم، خواص ساختاری و اپتیکی.

# لیست مقالات مستخرج از این پایان نامه

 ۲. کیقبادی، مریم؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی، (۱۳۹۶)، << مطالعه تاثیر زمان بازپخت بر خواص ساختاری و نوری لایه های نازک دی اکسید قلع >>. بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه یزد.

 ۲. کیقبادی، مریم؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی، (۱۳۹۶)، << بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و نوری لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده به روش سل-ژل غوطه وری
 >>. بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهرکرد.

۱	فصل اول
۱	معرفی نیم رسانای دی اکسید قلع (SnO <sub>2</sub> )
۲	۱–۱ مقدمه
۳	۲-۱ دی اکسید قلع
۴	۱-۲-۱ ساختار بلوری
۵	۲-۲-۱ ساختار نواری
۶	۱-۲-۳ خواص الکتریکی و نوری
۶	۱–۳ کاربرد لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با ایندیوم
۶	۴-۱ دلیل استفاده از روش سل-ژل
۹	فصل دوم
۹	روش های ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک SnO <sub>2</sub>
۱۰	۲-۱ روش های فیزیکی
۱۰	۲-۱-۱ روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی
11	۲-۱-۲ روش کندوپاش
١٢	۲-۱-۲ روش های لیزری و قوس الکتریکی در محفظه خلاء
١٢	۲-۲ روش های شیمیایی
۱۳	۲-۲-۱ روش رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD)
۱۳	۲-۲-۲ روش های بر پایه محلول شیمیایی

# فهرست مطالب

۱۷.	۲-۳ روش های مشخصه یابی لایه های نازک
۱۷.	۲-۳-۲ طیف سنجی پراش اشعه ی ایکس (XRD)
۲۰.	۲-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۲۲.	۲-۳-۲ طيف سنجي ناحيه فرابنفش – مرئي (UV-Vis)
۲۵.	۲-۳-۴ طیف سنجی رامان
۲۶.	۲-۳-۵ طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS)
۲۸.	۲–۳–۶ سیستم اندازه گیری اثر هال
۳۱.	فصل سوم
۳۱.	مروری بر کارهای انجام شده
۳۲.	۲-۳ مقدمه
۵۳.	فصل چهارم
۵۳	نتايج و بحث
۵۴.	۴–۱ مقدمه
۵۴.	۲-۴ آماده سازی زیر لایه ها
۵۵.	۴-۳ تهیه محلول لایه نشانی
۵۷.	۴-۴ بررسی اثر زمان بازپخت بر لایه های نازک دی اکسید قلع
۵۹.	۴-۴-۱ بررسی ساختار بلوری
۶۰.	۴-۴-۲ بررسی طیف رامان
۶۲ .	۴-۴-۳ خواص اپتیکی
<i>99</i>	۴–۵ بررسی اثر دمای بازپخت بر لایه های نازک دی اکسید قلع

۶۷	۴-۵-۱ بررسی ساختار بلوری
۶۹	۴-۵-۲ بررسی طیف رامان
۶۹	۴–۵–۳ بررسی مورفولوژی لایه ها
۷۲	۴-۵-۴ خواص اپتیکی
٧٩	۴-۶ بررسی اثر آلایش ایندیوم بر لایه های نازک دی اکسید قلع
λ٠	۴-۶-۱ بررسی ساختار بلوری۴
λ۲	۴-۶-۲ بررسی طیف رامان
λ۳	۴-۶-۳ بررسی مورفولوژی سطح
٨۵	۴-۶-۴ آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس(EDX)
λΥ	۴-۶-۵ خواص اپتیکی
۹۵	۴-۶-۶ خواص الکتریکی
۹۵	۲-۴ طیف رامان نانو ذرات SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش شده
٩٧	۸-۴ جمع بندی
1 • 1	پیشنهادات
۱۰۲	منابع

# فهرست جداول

۷	ول ۱-۱: مشخصات عمومی اکسید قلع	جدو
۳۸	ول ۳-۱: پارامتر های ساختاری لایه های SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ایندیوم	جدو
۴۰	ول ۳-۲: مقادیر ضخامت و گاف نواری لایه های SnO2:In با غلظت های مختلف ایندیوم	جدو
نسبت	ول ۳-۳: مقادیر غلظت حامل ها و تحرک پذیری برای لایه های نازک SnO <sub>2</sub> آلایش شده با	جدو
۴۳		اتمى
برابر	ول ۳-۴: غلظت حامل ها و تحرک پذیری نمونه های SnO <sub>2</sub> آلایش شده با نسبت In/Sn	جدو
۴۵		• / ٢
اتمى	ول ۳-۵: مقادیر اندازه بلورک و تحرک پذیری نمونه های SnO <sub>2</sub> آلایش شده با درصد های	جدو
۴۸	ين	بورو
ت دی	ول ۳-۶: تغییرات ضخامت و ثابت های اپتیکی با تغییر غلظت آلاینده برای لایه های نازک	جدو
۵۱	يد قلع	اکس
۵۵	ول ۴-۱: مواد به کار گرفته شده در تهیه محلول های انباشت مورد نیاز	جدو
۵۷	ول ۴-۲: مقادیر ناخالصی ایندیوم مورد استفاده برای آلایش	جدو
۵۸	ول ۴-۳: نحوه نامگذاری نمونه های تهیه شده در این بخش	جدو
۶۰	ول ۴-۴: مقادیر متوسط اندازه بلورک ها برای نمونه S <sub>3h</sub> در دماهای بازپخت مختلف	جدو
<i>99</i>	ول ۴-۵: مقادیر گاف نواری نمونه ها در دماها و زمان های بازپخت مختلف	جدو
99	ول ۴-۶: نحوه نام گذاری نمونه های مطالعه شده در این بخش	جدو
ت لايه	ول ۴-۷: مقادیر ثابت شبکه، متوسط اندازه بلورک ها، متوسط چگالی در رفتگی ها و ضخامه	جدو

های نازک دی اکسید قلع بازپخت شده در دماهای مختلف $^0$ ۴۰۰ $^0$ ۴۵۰ و $^0$ ۵۰۰ های نازک دی اکسید قلع بازپخت شده در دماهای مختلف $^0$
جدول ۴-۸: مقادیر گاف نواری لایه های نازک SnO <sub>2</sub> خالص قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.۷۵
جدول ۴-۹: نحوه نامگذاری نمونه های مورد بررسی در این بخش
جدول ۴–۱۰: مقادیر ثابت های شبکه، ضخامت، اندازه متوسط بلورک ها و متوسط چگالی دررفتگی
های لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با درصد های اتمی ایندیوم
جدول ۴–۱۱: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه خالص (S <sub>0%</sub> ) لایه های نازک دی اکسید قلع۸۶
جدول ۴–۱۲: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه آلایش شده با بیش ترین مقدار ایندیوم (S <sub>15%</sub> )۸۷
جدول ۴–۱۳: مقادیر گاف نواری بدست آمده برای نمونه های بدون آلایش و آلایش شده با ایندیوم.۹۰

# فهرست اشکال و نمودار ها

، گازی ۳	شکل ۱-۱: میزان استفاده از اکسیدهای فلزی نانو ساختار یک بعدی برای ساخت حسگرهای
۴	شکل۱–۲: (الف) نمایی از سلول واحد SnO <sub>2</sub> ، (ب) سلول واحد به همراه پارامترهای شبکه
۵	شكل ۱-۳:ساختار ليتارگ SnO
۵	شکل۱-۴: ساختار نواری SnO <sub>2</sub>
۱۱	شکل ۲-۱: طرحی از سیستم لایه نشانی تبخیر حرارتی در خلاء
۱۱	شکل ۲-۲:طرحی از سیستم لایه نشانی به روش کندوپاش
۱۵	شکل ۲-۳: فرآیند لایه نشانی به روش غوطه وری
۱۶	شکل ۲-۴: فرآیند لایه نشانی به روش چرخشی
۱۸	شکل ۲-۵: طرح پراش قانون براگ
۲۰	شکل ۲-۶: تصویری از دستگاه XRD مستقر در دانشگاه دامغان
۲۱	شکل ۲-۷: برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه
۲۲	شکل ۲-۸: تصویری از دستگاه SEM مستقر در دانشگاه تهران
ِ دانشکدہ	شکل۲-۹: تصویری از دستگاه طیف سنج (مدل UV-Vis1800 Shimadzu) مستقر در
۲۵	فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود
ر دانشکده	شکل ۲-۱۰: تصویری از یک دستگاه طیف سنج رامان (مدل ECLIPSE Ci-L) مستقر د
۲۶	فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود
ئز پژوهش	شکل ۲–۱۱: تصویری از یک دستگاه EDS ( مدل RONTEC-Quantax ) مستقر در مرک
۲۸	ﻣﺘﺎﻟﻮﯞﻯ ﺭﺍﺯﻯ

شکل ۲-۱۲: تصویری از دستگاه اندازه گیری اثر هال (مدل HMS7000) مستقر در دانشگاه صنعتی
شاهرود
شکل ۳-۱: طیف های پراش اشعه X از لایه های SnO <sub>2</sub> بدون آلایش در دماهای بازپخت مختلف۳۳
شکل ۳-۲: تصاویر FESEM از سطح لایه های نازک SnO <sub>2</sub> خالص بازپخت شده در دماهای مختلف۳۴
شکل۳-۳: الگوهای پراش اشعه X از لایه های نازک SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش شده با درصد های متفاوت
یندیوم که در دمای $^0\mathrm{C}$ ۶۰۰ بازپخت شدند۳۵
شکل ۳-۴: تصاویر FESEM لایه های نازک SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش شده با درصد های متفاوت
یندیوم که در دمای $^0\mathrm{C}$ ۶۰۰ بازپخت شدند۳۶
شکل ۳–۵: الف) طیف های عبور و ب) نمودار های <sup>۲</sup> (αhv) بر حسب hv برای لایه های نازک SnO <sub>2</sub>
خالص و آلایش شده با درصد های متفاوت ایندیوم در دمای بازپخت $^0\mathrm{C}$ ۶۰۰ <sup>0</sup> C خالص و آلایش
شکل ۳-۶: الگوهای XRD لایه های SnO <sub>2</sub> آلایش شده با مقادیر مختلف In الف) ۱٪ مولی و ب) ۳٪
ىولى و پ) ۵٪ مولى و ت) ۷٪ مولى۳۸
شکل ۳-۷: تغییرات مقاومت الکتریکی با غلظت ایندیوم مختلف در لایه های SnO2:In۳۹
شکل ۳-۸: طیف های عبور لایه های نازک SnO <sub>2</sub> الف) خالص ب) ۱ ٪ مولی In ج) ۳ ٪ مولی In د)
۵ ٪ مولی In ه)۷ ٪ مولی In
شکل ۳-۹: الگو های XRD لایه های نازک SnO <sub>2</sub> آلایش شده با نسبت اتمی In/Sn = 0.1 در
دماهای بازپخت مختلف: (الف) T=۴۲۵ <sup>0</sup> C (ب) T=۴۵۰ <sup>0</sup> C (پ) T=۵۰۰ <sup>0</sup> C (ت) T=۵۵۰ (ث)
f )
شکل ۳-۱۰: طیف های جذبی لایه های نازک SnO <sub>2</sub> آلایش شده با نسبت اتمی In/Sn = 0.1 در

دماهای بازپخت مختلف: (الف) T=۴۲۵<sup>0</sup>C (ب) T=۴۵۰<sup>0</sup>C (پ) T=۵۰۰<sup>0</sup>C (ت) T=۵۵۰ (ث)

۴۲	$ T = \mathcal{F} \cdot \cdot {}^{0}C $
بری به دما برای لایه های نازک SnO <sub>2</sub> آلایش شده	شکل ۳-۱۱: وابستگی غلظت حامل ها و تحرک پذی
۴۳	با نسبت اتمی <i>In/</i> Sn = 0.1
بت <i>In/</i> Sn برابر ۲/۰و بازپخت شده در دماهای	شکل۳-۱۲: الگوهای XRD لایه های SnO <sub>2</sub> با نس
، ۲۰۰ <sup>0</sup> C (، ث) ۲۰۰ <sup>0</sup> C (، ث	مختلف، الف) ۲ ۴۰۰ <sup>0</sup> C، ب) ۵۰۰ <sup>0</sup> C، پ) ۶۰۰ <sup>0</sup> C، ت
پذیری به دمای بازپخت برای نمونه های SnO <sub>2</sub>	شکل ۳-۱۳: وابستگی غلظت حامل ها و تحرک
۴۴	آلایش شده با نسبت <i>In/</i> Sn برابر ۰/۲
ت <i>In/</i> Sn متفاوت، الف) ۰/۱، ب) ۰/۲، پ) ۰/۳،	شکل۲-۱۴: الگوهای XRD لایه های SnO <sub>2</sub> با نسب
۴۵	ت) ۴/۴.
سبت های <i>In/</i> Sn متفاوت، الف) ۰/۱، ب) ۰/۲،	شکل ۳–۱۵: طیف های عبور لایه های SnO <sub>2</sub> با ن
۴۶	پ) ۰/۳ ت) ۰/۴ تاریخ
ها به نسبت <i>In/</i> Sn در نمونه های SnO <sub>2</sub> آلایش	شکل ۳–۱۶: وابستگی نوع هدایت و غلظت حامل
۴۷	شده با ایندیوم
سبت مولی B/Sn : الف) صفر ب) ۱٪ پ) ۲٪	شکل۳-۱۷: الگوهای XRD لایه های SnO2:B با ن
۴۷	ت) ٣٪ ث) ۴٪ ج) ۵٪
ىامل درصد هاى اتمى بورون مختلف: الف) صفر	شکل ۳–۱۸: تصاویر SEM لایه های SnO <sub>2</sub> :B ش
۴۸	ب) ۱٪ پ) ۲٪ ت) ۳٪ ث) ۴٪ ج) ۵٪
ید قلع خالص و آلایش شده با روی: الف) نمونه	شکل ۳–۱۹:طیف XRD لایه های نازک دی اکس
ن) ۲۵ درصد وزنی۴۹	خالص ۰، ب) ۶/۰درصد وزنی، پ) ۵ درصد وزنی، ت
با غلظت های متفاوت Zn	شکل ۳-۲۰: طیف عبور لایه های نازک SnO2:Zn ب

	شکل ۳–۲۱: تغییرات <sup>۲</sup> (αhv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع
	خالص و آلایش شده با روی۵۱
	شکل ۳-۲۲: تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه
	های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با روی
	شکل ۴-۱: دستگاه التراسونیک موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود۵۵
	شکل ۴-۲: محلول اولیه لایه نشانی بعد از ۲ ساعت هم خوردن روی یک همزن مغناطیسی۵۶
	شکل ۴-۳: الف) دستگاه غوطه وری و کوره الکتریکی بکار برده شده برای تهیه لایه های SnO <sub>2</sub>
	مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ب) نحوه قرار گیری زیر لایه ها در دستگاه غوطه
	وری۵۸
	شکل ۴- ۴: الگوی XRD لایه های نازک SnO <sub>2</sub> قبل و بعد از بازپخت در دماهای الف) ۴۰۰ <sup>0</sup> C ب)
	۵۹ به مدت ۱ و ۳ ساعت۵۹ ج) $^{0}C$ ۲ ج) $^{0}C$
	شکل ۴–۵: طیف های رامان لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف)
	۶۱ به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت. ۲۰۰ <sup>0</sup> C به مدت ۵۰۰ ۲ و ۳ ساعت. ۴۵۰۰ <sup>0</sup> C به مدت ۲، ۲ و
	شکل ۴-۶: طیف های عبور لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف)
	به مدت صفر، ۱، ۲ و ۳ ساعت
	شکل ۴–۷: طیف های جذب لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف)
	۴۰۰ <sup>0</sup> C ب) ۴۵۰ <sup>0</sup> C ج) ۵۰۰ ۲ به مدت صفر، ۱، ۲ و ۳ ساعت
	شکل ۴-۸: نمودار های <sup>۲</sup> (Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع
۶	تهیه شده در دماهای بازپخت الف) C °۴۰۰ ب) C °۴۵۰ ج) C ۵۰۰ هر یک به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت.۵
	شکل ۴-۹: الگوی XRD لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف۶۷

شکل ۴-۱۰: تغییرات اندازه بلورک ها بر اساس دمای بازپخت برای لایه های نازک SnO <sub>2</sub> خالص ۶۸
شکل ۴–۱۱: طیف های رامان لایه های نازک دی اکسید قلع در دماهای بازپخت مختلف ۶۹
شکل ۴–۱۲: تصاویر FESEM از سطح لایه های نازک SnO <sub>2</sub> بدون بازپخت و بازپخت شده در
دماهای C ۰۴۰۰ °C ۲۵۰ و C ۵۰۰ در دو مقیاس ۸۰۰m و ۱µm
شکل ۴–۱۳: تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه های نازک SnO <sub>2</sub> در دو مقیاس ۵۰۰nm و ۱µm
قبل و بعد از بازپخت در دماهای  °C ۴۰۰ °C و °C ۵۰۰ د
شکل ۴-۱۴: طیف های الف) عبور و ب) جذب لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت
در دماهای مختلف
شکل ۴–۱۵: طیف های ضریب جذب لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای
مختلف
شکل ۴–۱۶: نمودار های تغییرات <sup>۲</sup> (αhv) برحسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی
اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف۷۵
شکل ۴–۱۷: طیف بازتاب لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف. ۷۶
شکل ۴–۱۸: نمودار های ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی
اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف ۷۷
شکل ۴–۱۹: نمودار های ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی
اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف۷۸
شکل ۴-۲۰: نمودار های ثوابت دی الکتریک بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک
دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف الف) ٤ <sub>r</sub> ب ا ٤ <sub>i</sub>
شکل ۴–۲۱: الگوی XRD نمونه های SnO2:In با درصد های اتمی ایندیوم به قلع : صفر، ۲/۵٪،

۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪:
شکل ۴-۲۲: تغییرات اندازه بلورک ها بر اساس میزان آلایش ناخالصی ایندیوم در دی اکسید قلع۸۲
شکل ۴-۲۳: طیف رامان لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با ایندیوم۸۳
شکل ۴–۲۴: تصاویر FESEM لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با درصد های اتمی متفاوت
اينديوم
شکل۴–۲۵: تصاویر سطح مقطع ثبت شده از نمونه های SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش یافته با درصد اتمی
۲/۵٪ و ۱۵٪ ایندیوم
شکل ۴-۲۶: آنالیز EDX برای نمونه خالص (S <sub>0%</sub> ) لایه های نازک دی اکسید قلع
شکل ۴–۲۷: آنالیز EDX برای نمونه آلایش شده با بیش ترین مقدار ایندیوم (S <sub>15%</sub> )
شکل ۴-۲۸: طیف های الف) عبور و ب) جذب لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با
درصد های اتمی مختلف ایندیوم۸۸
شکل ۴-۲۹: طیف های ضریب جذب لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با ۲/۵٪ و
۱۵٪ اتمی ایندیوم
شکل ۴-۳۰: نمودار تغییرات <sup>۲</sup> (Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید
قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم
شکل ۴-۳۱: نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب درصد اتمی ناخالصی ایندیوم برای نمونه ها۹۱
شکل ۴-۳۲: طیف بازتاب لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی
مختلف اينديوم
شکل ۴-۳۳: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی
اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪ ایندیوم

شکل ۴-۳۴: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی
اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪ ایندیوم
شکل ۴–۳۵: تغییرات ثابتهای دی الکتریک حقیقی (٤٢) و موهومی (٤٦) بر حسب طول موج فوتون
فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪
۹۴ ٤ <sub>i</sub> (ب ٤ <sub>r</sub> ایندیوم: الف) عبر الف ε <sub>r</sub> ایندیوم: الف ا
شکل ۴-۳۶: طیف رامان نانو ذرات SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم ۹۶.
شکل ۴–۳۷: طیف رامان نمونه های قرص SnO <sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ۱۵٪ اتمی ایندیوم ۹۷

صل اول معرفی نیم رسانای دی اکسید قلع (SnO<sub>2</sub>)

معمولا به لایه های با ضخامت کمتر از یک میکرون لایه نازک اطلاق می شود. لایه های نازک را می توان در دسته پوشش های نانو ساختار دسته بندی کرد. همچنین کاربرد عمده این لایه های نازک در اصلاح خواص سطح جامدات است. لایه های نازک و بسیار نازک، از دو ویژگی مهم برخوردار هستند. اولین ویژگی، ضخامت زیر میکرونی و دومین ویژگی نسبت سطح به حجم زیاد آن است. این دو ویژگی باعث پدید آمدن خواص متفاوت و کاربردی زیادی می شوند. برخی خصوصیاتی که در اثر نازک بودن سطح به وجود می آید عبارتند از افزایش مقاومت ویژه، ایجاد پدیـده تـداخل نـور، پدیـده تونل زنی، مغناطیس شدگی سطحی، تغییر دمای بحرانی ابر رساناها. همچنین برخی خصوصیاتی که از بزرگی سطح لایه های نازک ناشی می شود عبارتند از پدیده جذب سطح فیزیکی و پدیده جذب سطح شیمیایی، پدیده پخش و فعالسازی[۳-۱]. بی شک رشد چشمگیر در پردازش اطلاعات و ذخیره سازی آنها، ساخت صفحه های نمایش، صنایع تزئینی، ابزار آلات نوری مانند سلول های خورشیدی، مواد سخت و عایق ها نتیجه تولید لایه های نازک بر اساس فناوری های نوین می باشد. در ساخت لایه های نازک نیمرسانا نیز در سال های اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته است که خـود ناشـی از پیشرفت در فناوری خلاء، تولید میکروسکوپ های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده ی شناسایی مواد است. لایه های نازک از جنس اکسیدهای رسانای شفاف مانند برخی دیگر از ترکیبات نیمرسانا دارای گاف انرژی نسبتا پهـن (بـیش از ۳eV ) هسـتند، مـی تـوان آنهـا را نـوع جدیـدی از نیمرساناها با خواص منحصر به فرد دانست. نانو ساختارهای نیمرسانا به دلیل خواص منحصر به فردی که از خود نشان می دهند موضوع بسیاری از تحقیقات در طی دهه های اخیر بوده اند[۲٫۳]. در این میان نانوساختارهای اکسید قلع (SnO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO) به دلیل پتانسیل کاربردی بالا و خواص منحصر به فردی که از خود نشان می دهند در زمینه های مختلفی از جمله ساخت قطعات ایتو الكترونيكي كاربرد هاي فراواني پيدا كرده اند [۴,۵].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Transparent Conducting Oxides (TCO)

## ۱-۲ دی اکسید قلع

دی اکسید قلع (SnO<sub>2</sub>) یکی از معروف ترین ترکیبات از خانواده اکسیدهای رسانای شاف (TCO) می باشد که در حالت ذاتی یک نیمرسانای نوع n با پهنای گاف V e v ~ ۶/ در دمای اتاق است[۶]. SnO<sub>2</sub> دارای مقاومت الکتریکی پایین، ثابت دی الکتریک و شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی می باشد. این دو ویژگی سبب شده است که این ترکیب کاربرد های بسیاری مانند: استفاده در الکترود سلول خورشیدی، دیودهای نور گسیل<sup>۱</sup> (LED)، نمایشگرهای تخت، پنجره های هوشمند، پوشش های ضد استاتیک و دیگر قطعات اپتوالکتریک داشته باشد[۵]. همچناین از لایه های نازک آلائیده اکسید قلع در ساخت حسگر های گازی استفاده شده است[۷]. بر اساس مقایسه ای که بین ۱۰ اکسید فلزی نانو ساختار ۱ بعدی برای کاربرد در حسگرهای گازی انجام شده است SnO<sub>2</sub> و ZnO بیشترین سهم را به خود اختصاص داده اند. نموداری از ایس تقسیم بنادی در شاکل (۱–۱)



شکل ۱-۱: میزان استفاده از اکسیدهای فلزی نانو ساختار یک بعدی برای ساخت حسگرهای گازی[۷].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Light emitting diode (LED)

#### ۱–۲–۱ ساختار بلوری

 $SnO_2$ ، به عنوان یک ماده معدنی، با نام کستریت<sup>۱</sup> شناخته می شود. این ترکیب مانند اکسید های فلزی  $SnO_2$ ،  $SnO_2$ ,  $SnO_2$ , SnO



شکل۱-۲: (الف) نمایی از سلول واحد SnO<sub>2</sub> ، (ب) سلول واحد به همراه پارامترهای شبکه[۷].

لازم به ذکر است که اکسید قلع به دو صورت SnO و SnO وجود دارد. وجود این دو اکسید ناشی از ظرفیت دوتایی قلع، با حالت های اکسایش ۲+ و ۴+ است. ویژگی های SnO نسبت به SnO، کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال گاف نواری آن در محدوده ۷۳ – ۲/۵ قرار دارد[۷]. و بنابراین گاف نواری آن نسبت به گاف نواری SnO (V۶ eV)، کوچکتر است. همانگونه که اشاره شد SnO، دارای ساختار روتایل و SnO دارای ساختار کمتر معمول لیتارگ<sup>۳</sup> است. SnO فراوان ترین شکل اکسید قلع است و علاوه بر ساختار روتایل (چهارگوشی)، یک فاز فشار بالای چگال تر "راست

- <sup>1</sup> Cassiterite
- <sup>2</sup> Rutile
- <sup>3</sup> Litharge

## گوشه'" دارد[۷].



شكل ۱-۳:ساختار ليتار گSnO [۷].

۲-۲-۱ ساختار نواری

در  $\operatorname{SnO}_2$ ، پیوند های شیمیایی به طور عمده بوسیله ترکیب خطی اوربیتال های ۲۵ و ۲۳ اکسیژن با اوربیتال های ۵۵ و ۵۲ قلع تولید می شوند. ساختار نواری این ترکیب در شکل (۱–۴) نشان داده شده است[۷]. همانگونه که در این شکل دیده می شود نوار ظرفیت بالایی شامل یک مجموعه از سه نـوار ( $\Gamma^*$ ,  $\Gamma^*$ ,  $\Gamma^*$ ) است. بالای نوار ظرفیت یک حالت تقارنی  $\Gamma^*$  نیز وجود دارد، از آنجائی کـه کـف نوار رسانش در  $\Gamma^*$  قرار دارد مقدار گاف انرژی ۳/۶eV ( $\Gamma^*$  -  $\Gamma^*$ ) *بدست* می آید[۷].



شکل۱-۴: ساختار نواری SnO<sub>2</sub> [۷].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Right angled

## 1-۲-۳ خواص الکتریکی و نوری

اکسید قلع دارای مقاومت الکتریکی کم و شفافیت نوری زیاد در محدوده امواج مرئی است. SnO<sub>2</sub> به دلیل نقص های ذاتی مانند تهی جاهای اکسیژن و قلع هدایت نوع n از خود نشان می دهد، که البته با کمک تزریق ناخالصی های مناسب مانند Li ،Sho، Fe ،Li و In می تواند هدایت نوع p نیز داشته باشد[۸,۹].

# ۱–۳ کاربرد لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با ایندیوم

لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با ایندیوم به طور گسترده ای به عنوان اکسید رسانای شفاف برای بسیاری از برنامه های کاربردی در میکروالکترونیک، مانند ساخت دیود های نور گسیل آلی<sup>۱</sup> (OLEDS)، نمایشگرهای پلاسما، سلول های خورشیدی لایه نازک و نظایر آنها استفاده می شود[۱۰].

# ۱-۴ دلیل استفاده از روش سل-ژل<sup>۲</sup>

لایه های نازک SnO<sub>2</sub>:In توسط روش های مختلفی مانند رسوب گذاری بخار شیمیایی<sup>۳</sup>، تجزیه گرمایی افشانه ای<sup>†</sup>، روش کندوپاش<sup>۵</sup> و روش سل-ژل تهیه می شوند. اما در میان این روش ها، روش سل- ژل به دلیل سادگی انجام آن، خلوص بالا، دمای کم فرآیند، برای تولید لایه های شیمیایی همگن در ابعاد بزرگ و همچنین هزینه نسبتا پائین آن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است[۱۱].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Organic Light Emitting Diode

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sol-Gel

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Chemical vapor Deposition

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Spray payrolysis

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Sputtering

بعضی مشخصات عمومی دی اکسید قلع در جدول (۱–۱) ذکر شده است.

خواص		مقادير
ثابت های شبکه	a = b	•/۴۷۴nm [۶]
سلول واحد	С	۰/۳۱۸ nm [۶]
نقطه ذوب		۱۶۳۰ <sup>0</sup> C
نقطه جوش		۱۸۰۰ – ۱۹۰۰ <sup>0</sup> C
مریب شکست n <sub>D</sub>		۲/۰۰۶
جرم مولی		۱۵۰/۲۱ g/mol
شکل ظاهری		پودر سفيد
گاف نواری		[۶] ۴ eV و مستقیم
انرژی بستگی اکسیتون		۱۳۰ meV [۱۲]
چگالی		۶/۹۵ g/cm

جدول ۱–۱: مشخصات عمومي اكسيد قلع.

٨

.

فسل دوم روش ای ساخت و مشخصہ یا بی لایہ ای نازک SnO<sub>2</sub>

به طور کلی اساس روش های ساخت لایه های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است که در هر روش، کیفیت لایه های نازک رشد داده شده ممکن است متفاوت باشد.

## ۲-۱ روش های فیزیکی

قدیمی ترین روش پوشش دهی لایه های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی انجام گرفت. روش های تبخیر، کندوپاش و لیزری و قوس الکتریکی جـزء روش های فیزیکی محسوب می شوند.

### ۲-۱-۱ روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی

لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی فرآیندی است که در محیط خلاء و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای ایجاد گرما و تبخیر ماده منبع صورت می گیرد. در این روش هدایت و انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه بر اساس اختلاف فشار میان محلی که ماده منبع و زیـر لایـه قـرار دارد، اتفاق می افتد. این روش لایه نشانی یکی از رایج ترین انواع لایه نشانی ها در ساخت لایه های نـازک به شمار می رود. پارامترهایی که در این نوع لایه نشانی کنترل می شوند، عبارتند از فشـار محفظـه و دمای بوته ای که ماده منبع در آن قرار می گیرد. در این روش، ماده منبع (ماده لایه نشانی) در یـک ظرف که با نام قایقک یا فیلامان نیز شناخته می شود و از جنس فلزات مقـاوم است، قـرار داده می شود. عبور جریان برق از قایقک آن را داغ کرده و باعث تبخیر ماده منبع می شود و سپس بـه دلیـل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیر لایه وجود دارد، یک لایه بسیار نازک بر روی زیـر لایـه انباشت می شود. سه مرحله اصلی در هر فرآیند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خـلاء شـامل (الـف) تبخیر ماده منبع (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیر لایه است[۳].



شکل ۲-۱: طرحی از سیستم لایه نشانی تبخیر حرارتی در خلاء[۱۳].

۲-۱-۲ روش کندوپاش

کندوپاش که در یک محفظه خلاء در فشار جزئی از یک گاز بی اثر مانند آرگون و با اعمال یک ولتـاژ بالا صورت می گیرد، از دو الکترود کاتد و آند استفاده می کند.



شکل ۲-۲:طرحی از سیستم لایه نشانی به روش کندوپاش.

ابتدا این الکترود ها تحت یک اختلاف پتانسیل بالا قرار گرفته و سپس گاز بی اثر در بین این

الکترود ها یونیزه شده و یون های مثبت گاز به سمت ماده هدف شتاب گرفته و با بمباران آن و کندن اتم ها، امکان انباشت لایه های نازکی بر روی بستر فراهم می شود. با توجه به اینکه فرآیند کندوپاش نیاز به حرارت ندارد، لذا یک فرآیند سرد به حساب می آید. کندوپاش از مزایای عمده ای نظیر عدم نیاز به دمای بالا، قابلیت روکش دهی هر ماده ای (فلز، سرامیک، مواد آلی) و قابلیت لایه نشانی لایه های کامپوزیتی با ترکیبات قابل کنترل برخوردار است.

## ۲-۱-۲ روش های لیزری و قوس الکتریکی در محفظه خلاء

در روش لیزری همانند روش تبخیری، پالس های لیزر با توان بالا به وسیله یک سیستم جانبی در داخل دستگاه خلاء بر نمونه تابیده می شوند و بر اثر حرارت، ماده به صورت بخار در آمده و بر روی زیرلایه می نشیند. در روش قوس الکتریکی نمونه بین دو الکترود میله ای که در فاصله نزدیک به هم هستند قرار داده می شود و یک میدان الکتریکی بسیار قوی سبب یونیزه شدن گاز و ایجاد جرقه الکتریکی بین دو الکترود می شود.گرمای حاصل باعث جدا شدن ذرات و همچنین تبخیر ذرات از الکترودها شده و این ذرات بر روی زیر لایه نشانده می شوند. برخی از عوامل موثر که در اندازه ذرات و خواص فیزیکی آنها دخالت دارند عبارتند از: ولتاژ بین الکترودها، نوع گاز یونیزه و دمای سطح زیر لایه[۱۴].

# ۲-۲ روش های شیمیایی

روش های لایه نشانی شیمیایی جزء متنوع ترین روش های لایه نشانی می باشند. در این روش ها از بخار شیمیایی (CVD) و محلول شیمیایی (CSD) برای تهیه نانو ذرات و نانو ساختارها استفاده می شود روش های شیمیایی به سبب سادگی و ادوات نسبتا ارزان آنها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند[۱۴]. در ادامه به توضیح چند مورد از این روش ها می پردازیم:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Chemical Solution Deposition

## ۲-۲-۱ روش رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD)

در این روش، ماده اولیه درون راکتور قرار می گیرد. سپس، جریان گاز حاوی ماده اولیه، که تجزیه شیمیایی شده است، روی زیر لایه چگالیده شده و لایه مورد نظر را تولید می کند. در انتها گازها و مواد زائد به بیرون از محفظه رشد هدایت می شوند. این روش برای انباشت انواع مواد شامل آلیاژها، نیتریدها، اکسیدها، نانو کامپوزیت ها، نیمه رساناها و ترکیبات بین فلزی مناسب می باشد. پوشش تولیدی در این روش دانسیته و خلوص بالایی داشته و جهت کاربردهایی نظیر قطعات الکترونیکی، ابزار برشی و صنایع هوافضا استفاده می شود[۳٫۱۵].

# ۲-۲-۲ روش های بر پایه محلول شیمیایی

در این روش ها برای تهیه نانوپودرها و نانوبلورک ها، توجه اصلی روی محلول های مورد نظر لایه نشانی و شرایط تهیه آنها می باشد. بر خلاف روش های بخار شیمیایی، معمولا منبع مواد مورد نظر به صورت محلول تهیه شده و به روش های مختلف، بر روی یک زیرلایه نشانده می شود. اگر هدف تهیه نانو ذرات باشد، محلول های تهیه شده (با افزودنی های مورد نظر) بر اساس فرآیندهای مشخصی به هم زده می شوند و سپس خشک و کلسینه شده و در نهایت پودر مورد نظر بدست می آید[۴۱]. مهم ترین روش های تهیه از محلول شیمیایی شامل روش سل-ژل با تکنیک غوطه وری<sup>۱</sup> و یا چرخشی<sup>۲</sup> و

الف) روش سل – ژل

این فرآیند شامل دو مرحله اصلی تهیه سل اولیه به صورت محلول همگن و شفاف و سپس مرحله تشکیل ژل (محلول کلوئیدی) و پلیمریزاسیون همگن است. تشکیل سل – ژل طی فرآیند پنج مرحله ای زیر انجام می گیرد:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dip - Coating

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Spin - Coating

۱. هیدرولیز، ۲. چگالش و پلیمری کردن مونومرها برای تشکیل ذرات، ۳. رشد ذرات، ۴. تـراکم ذرات که منجر به تشکیل شبکه هایی، که در تمام محیط محلول گسترش می یابـد، مـی شـود. ۵. حـرارت دهی اولیه و چگالش محلول تا ژل مورد نیاز تشکیل شود.

در این روش تهیه نانوپودرها و همچنین لایه های نازک با ساختار نانو امکان پذیر است. به طور مثال، چنانچه مقداری از ژل تهیه شده بر روی سطح یک زیر لایه در حال دوران چکانده شود، مایع روی سطح پخش و تخت می شود و پس از خشک کردن و کلسینه کردن (در دمای بالا) یک لایه نازک تشکیل می شود. برای تهیه نانوذرات ابتدا ژل تهیه شده خشک و سپس در دمای بالاتر کلسینه شده و به این ترتیب نانوذرات مورد نظر تهیه می شوند. در ادامه به شرح مختصری از روش های لایه نشانی از طریق سل – ژل می پردازیم:

### ب) روش سل- ژل غوطه وری

اصول کارکرد روش سل- ژل غوطه وری بدین گونه است که با فرو رفتن زیرلایه به درون محلول مورد نظر به دلیل جاذبه سطحی موجود میان زیرلایه و محلول لایه نازکی از آن ماده روی سطح زیـر لایـه انباشت می شود. این روش برای تهیه لایه هایی با ضخامت کم و کنترل شده مناسب می باشـد. لایـه نشانی غوطه وری بر اساس فرو بردن نمونه داخل مایع و بیرون کشیدن آن با سرعت و شتاب مشخص استوار است. ضخامت لایه نشانده شده به سرعت بیرون کشیدن نمونـه، محتـوای محلـول و گرانـروی محلول بستگی دارد.

ضخامت لایه نشانده شده (h) را می توان از رابطه (۲-۱) محاسبه کرد:

$$h = 0.94 * \frac{(\eta \cdot v)_3^2}{\gamma_{1v_6}^1(\rho \cdot g)_2^1}$$
(1-7)

که در آن ho چگالی، g شتاب جاذبه،  $\eta$  گرانروی،  $\gamma_{1v}$  کشش سطحی مایع – بخار و V سرعت بیرون کشیدن نمونه از محلول لایه نشانی است. نکته قابل توجه در لایه نشانی به روش غوطه وری این است که می توان در عین حفظ کیفیت اپتیکی لایه، با مشخص بودن گرانروی محلول ضخامت لایه نشانده شده را با دقت زیادی از ۲۰ نانومتر تا ۵۰ میکرومتر تغییر داد. طرحواره ای از فرآیند لایه نشانی به روش غوطه وری در شکل (۲–۳) نشان داده شده است.



ج) روش سل – ژل چرخشی لایه نشانی چرخشی یک روش سریع و آسان برای تولید فیلم های نازک و همگن پلیمری است. در این روش محلول پلیمری در مدت زمان کمی روی زیر لایه نشانده می شود.

مراحل انجام لایه نشانی چرخشی به شرح ذیل می باشد:

الف) ریختن محلول بر روی زیر لایه: در این مرحله بسته به غلظت محلول، تمام یا قسمتی از زیر لایه با محلول پوشانده می شود. مقدار محلولی که صرف این کار می شود بسیار بیشتر از مقداری است که در پایان بر روی زیر لایه باقی می ماند.

ب) **شتاب گرفتن صفحه چرخان:** در این مرحله، صفحه چرخنده تا سرعت نهایی شتاب می گیرد. برآیند نیروی گریز از مرکز و نیروی ناشی از تغییر سرعت، باعث پخش شدن محلول روی زیر لایه می ج) **چرخش با سرعت ثابت**: در این مرحله، لایه نازک تر می شود. نیروی گریز از مرکز و نیروی چسبندگی در این بخش وجود دارند. در این مرحله، لایه به طور تقریبی به ضخامت نهایی می رسد.

د) **تبخیر** : در این مرحله تبخیر نقش عمده ای در تعیین ضخامت دارد. به علت زیاد شدن میزان چسبندگی، ضخامت فیلم از طریق تبخیر شدن حلال تا زمانی که تمام حلال تبخیر شود، کاهش می یابد. عواملی که در بدست آمدن فیلم همگن و یکنواخت موثر است عبارتند از : سرعت تبخیر حلال، سرعت چرخش، زمان چرخش و غلظت محلول. مراحل فرآیند لایه نشانی به روش چرخشی در شکل (۲-۴) نشان داده شده است.



شکل ۲-۴: فرآیند لایه نشانی به روش چرخشی.

### د) روش تجزیه گرمایی افشانه ای

از روش تجزیه گرمایی افشانه ای برای تهیه لایه های نازک از محلول های شیمیایی در مقیاس نانو استفاده می شود. این روش با توجه به فناوری ساده تر نسبت به روش های فیزیکی در خلاء، ارزان بوده و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ را فراهم می کند. لایه های تهیه شده به وسیله این دستگاه، دارای ساختار بلوری مناسبی بوده و رسانایی الکتریکی و شفافیت اپتیکی بالایی دارند. به طور کلی در این روش، یک محلول شیمیایی با ترکیب معدنی یا آلی – فلزی تهیه شده و بر روی یک سطح داغ اسپری می شود و در نتیجه با انجام یک واکنش شیمیایی در سطح زیر لایه، یک لایه نازک از مواد ترکیبی تولید می گردد. از مزایای این روش می توان به فرآیند ساده و آهنگ لایه نشانی بالا، استحکام و چسبندگی زیاد لایه به زیر لایه و امکان تهیه بسیاری از ترکیبات نیمه رسانا، مغناطیسی و یا ابر رسانا اشاره کرد.

## ۲-۳ روش های مشخصه یابی لایه های نازک

جهت آنالیز و بررسی کیفیت و ضخامت لایه های نازک، از روش های مختلفی استفاده می شود که در ادامه به شرح بعضی از این روش ها که در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفته اند پرداخته شده است.

# ۲-۳-۲ طیف سنجی پراش اشعه ی ایکس<sup>۱</sup> (XRD)

پراش اشعه ایکس روشی برای مطالعه ساختار مواد بلوری است. اولین الگوی پراش بلور در سال ۱۹۱۴ توسط نیپینگ<sup>۲</sup> و وان لاوه<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار گرفت[۱۸–۱۶]. در سال ۱۹۱۵ نظریه ای برای اندازه گیری ساختار بلوری توسط براگ<sup>۴</sup> ارائه شد[ ۱۸–۱۶]. روش پراش پرتو ایکس از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و ساختار بلورین مواد است، بسیار اهمیت دارد. در این روش باریکه ای از پرتو ایکس به بلور برخورد کرده و در جهت های مختلفی پراکنده می شود. از روی شدت و زاویه پرتو یاکس از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و ساختار بلورین مواد است، بسیار اهمیت دارد. در این روش باریک ای از پرتو ایکس به بلور برخورد کرده و در جهت های مختلفی پراکنده می شود. از روی شدت و زاویه پرتو های پراکنده شده بلورنگار می تواند تصویری سه بعدی از چگالی الکترون های درون بلور تولید کند. از روی این چگالی الکترون های درون بلور تولید شیمیایی و بی نظمی آنها و سایر اطلاعات متفرقه را تعیین کرد. این روش بر پایه ی خاصیت موجی اشیمیایی و بی نظمی آنها و سایر اطلاعات متفرقه را تعیین کرد. این روش بر پایه ی خاصیت موجی در شیمیایی و بی نظمی آنها و سایر اطلاعات متفرقه را تعیین کرد. این روش بر پایه ی خاصیت موجی در شیمیایی و بی نظمی آنها و سایر اطلاعات متفرقه را تعیین کرد. این روش بر پایه ی خاصیت موجی در شیمیایی و بی نظمی آنها و سایر اطلاعات متفرقه را تعیین کرد. این روش بر پایه ی خاصیت موجی در

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> X-ray Diffraction

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Knipping

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vonlaue <sup>4</sup> Bragg
حدود ۵/۰ تا ۲/۵ آنگستروم دارد. با استفاده از داده های XRD می توان اندازه متوسط بلورک ها و کرنش و جهت گیری ترجیحی را در مواد چند بلوری بدست آورد. همچنین در روش انعکاس پذیری اشعه ایکس قابلیت تعیین ضخامت فیلم های نازک نیز امکان پذیر است. با روش پرتوی X می توان طول موج های مختلف را جدا ساخته و اندازه گیری نمود. در این روش، یک دسته اشعه ی X با طول موج معینی به سوی نمونه گسیل می شود که پس از فرود به نمونه، منعکس و متفرق می شود. با چرخاندن نمونه، در یک موقعیت زاویه ی تابش مشخص که اشعه های متفرق شده هم فاز هستند، رابطه ی براگ برقرار خواهد شد (شکل۲–۵). در این صورت رابطه ی (۲–۲) برای اولین قله پراش برقرار خواهد بود:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \tag{(7-7)}$$

 $d_{hkl}$  در این رابطه، n مرتبه پراش،  $\theta$  موقعیت زاویه ای قله پراش،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس فرودی و  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات اتمی است.



شکل ۲-۵: طرح پراش قانون براگ[۱۸-۱۶].

این رابطه نشان می دهد که تقویت پرتو در جهت های ویژه، بستگی به اختلاف مسیر پیموده شده و در نتیجه به موقعیت اتم در بلور بستگی پیدا می کند[۱۸–۱۶]. با معلوم بودن d<sub>hkl</sub> و استفاده از رابطه (۲–۳) برای ساختار بلوری روتایل با سلول واحد چهاروجهی می توان ثابت های شبکه a و c ماده مورد نظر را محاسبه کرد[۱۹]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 (۳-۲)  
برای اندازه گیری اندازه بلورک ها (D) با استفاده از طرح پراش پرتـو ایکـس، از فرمـول شـرر <sup>(</sup> (۴-۴))  
استفاده می شود[۲۰]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{(f-\tau)}$$

که در این رابطه 0.9~k heta زاویه براگ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و eta پهنای خط پراش در نیمـه شـدت بیشینه است. چگالی در رفتگی ها نیز از رابطه (۲–۵) محاسبه می شود:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{(\Delta-T)}$$

در این رابطه D اندازه بلورک است. با استفاده از رابطه ی ویلیامسون- هال<sup>۲</sup> و الگوی پراش پرتو ایکس نیز می توان اندازه ی متوسط بلورک ها (D) و همچنین کرنش<sup>۳</sup> در شبکه بلوری (٤) را نیز بدست آورد[۲1]:

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin\theta \tag{9-7}$$

همان طور که از نوع معادله مشخص است اگر نمودار βcosθ برحسب 4 sinθ برای قله های مختلف مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس در زوایای مختلف، رسم شود از روی شیب و عرض از مبداء این نمودار می توان به ترتیب کرنش و اندازه میانگین بلورک ها را بدست آورد. در شکل (۲-۶) تصویری از یک دستگاه XRD مدل XRD – Bruker مستقر در دانشگاه دامغان نشان داده شده است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Scherrer's formula

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Williamson-Hall

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Strain



شکل ۲-۶: تصویری از دستگاه XRD مستقر در دانشگاه دامغان.

۲-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی'

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ های الکترونی است که برای بررسی مورفولوژی مواد مورد استفاده قرار می گیرد. با کمک بمباران سطح نمونه با پرتوی الکترونی می توان تصویر مناسبی از ساختار آن بدست آورد. مزیت اصلی دستگاه SEM، تهیه ی تصاویر میکروسکوپی با وضوح و قدرت تفکیک بسیار بهتری در مقایسه با میکروسکوپ های نوری است. امروزه قدرت عملیاتی دستگاه های SEM توسعه یافته و به روش های تجزیه و تحلیل، برای تعیین ترکیب شیمیایی مواد نیز مجهز شده اند. اصول عملکرد یک دستگاه SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیر وار با هم در ارتباط هستند[۲۲] :

الف) بر همکنش پرتوی الکترونی با نمونه،

ب) امکان تولید و کنترل مشخصه های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان های الکتریکی و مغناطیسی،

ج) امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی نمونه در اثـر بـرهمکنش آن بـا پرتـوی الکترونـی ورودی.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Scanning Electron Microscope



شکل ۲-۷: برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه[۲۲].

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می کند، نتیجه آن، ساطع شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارساز دریافت و شناسایی می شوند و مشخصات ماده را آشکار می سازند. شکل (۲–۷) طرح واره ای از پرتوهایی که از نمونه ساطع می شود را نشان می دهد[۲۲]. نوع اطلاعاتی که از این طریـق به دست می آید به برهمکنش پرتو و نمونه بستگی دارد. در یک دسـتگاه SEM، پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولا حاوی الکترون هایی با انرژی ۱تا ۵۰ الکترون ولت هستند که هنگام برخورد با ماده، رفتارهای بسیار متفاوتی از خود نشان می دهند[۳۳]. در برهمکنش نمونه و الکترون ها، ممکـن است: الکترون های فرودی فقط از نمونه عبور نمایند، یا به طور الاستیکی پراکنده شده لیکن تغییری در انرژی آن به وجود نیامده، اما جهت آنها تغییر نماید، یا به طور الاستیکی پراکنده شده لیکن تغییری توسط ساختار بلوری نمونه تعیین می شود، پخش گردند، یا به طور غیـر الاسـتیکی پراکنده شده و و استفاده انرژی آن به وجود نیامده، اما جهت آنها تغییر نماید، یا به طور الاستیکی الاستیکی پراکنده شده و و توسط ساختار بلوری نمونه تعیین می شود، پخش گردند، یا به طور غیـر الاسـتیکی پراکنده شده و و انرژی و جهت آنها تغییر کنند و یا جذب شوند. در شکل (۲–۸) تصویری از دسـتگاه SEM اسـتفاده



شکل ۲-۸: تصویری از دستگاه SEM مستقر در دانشگاه تهران.

## UV-Vis) طيف سنجي ناحيه فرابنفش – مرئي (UV-Vis)

در این طیف سنجی باریکه ای از نور به ماده مورد نظر تابانده می شود و با بررسی نور بازتابشی یا جذبی یا عبوری خصوصیات اپتیکی یک نمونه را می توان مطالعه کرد. طیف الکترومغناطیس حاوی محدوده وسیعی از طول موجهاست. ناحیه طول موجی ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر گستره مرئی و ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر گستره فرابنفش نامیده می شوند. طیف سنجی مرئی – فرابنفش به مطالعه این ناحیه می پردازد. در این دستگاه نورگسیلی منبع تابش (لامپ تنگستن یا دوتریوم) توسط یک تکفامساز <sup>۱</sup> تفکیک می شود و پهنه ی باریکی از طول موج توسط ابزار های نوری به نمونه می رسد. سپس می توان نور عبوری (بازتابی یا جذبی) را توسط یک آشکارساز ثبت نمود. با استفاده از این اندازه گیری ها می توان برخی خصوصیات اپتیکی ماده از قبیل ضرایب شکست، گاف نواری و ثابت های دی الکتریک یک نمونه را محاسبه نمود. به عنوان مثال برای بدست آوردن گاف نواری نمونه با استفاده از داده های طیف بازتابی (R)، می توان از روابط (۲–۲) و (۲–۸) زیر استفاده کرد:

$$2\alpha t = \ln\left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}}\right) \tag{Y-Y}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Monochromator

$$\alpha h \nu = A (h \nu - E_g)^m \qquad (\lambda - \gamma)$$

در این روابط  $\alpha$  ضریب جذب، t ضخامت نمونه،  $R_{max}$  و  $R_{min}$  به ترتیب مقادیر بیشینه و کمینه در طیف بازتاب،  $E_g$  گاف نواری و A یک ضریب ثابت می باشد. m نیـز ضـریبی اسـت کـه نـوع گـذار را مشخص می کند. به ازای  $\frac{1}{2} = m$  گاف نواری مستقیم و به ازای 2 = m گاف نواری غیر مستقیم خواهد بود. معمولا با رسم نمودار های hv-<sup>1</sup>(ahv) یا hv- $\frac{1}{2}(ahv)$  و برونیابی قسمت خطی نمودار می توان به ترتیب گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها را بدست آورد[۲۴]. ضریب جذب ( $\alpha$ ) را می توان با داشتن ضخامت نمونه (t) و داده های عبور (T) از رابطه (۲-۹) نیز بدست آورد:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln T \tag{9-1}$$

# روش سوان-پول' و ثوابت اپتیکی:

در روش سوان-پول در صورت نوسانی بودن طیف عبور با استفاده از رابطه (۲-۱۰) می توان ضخامت لایه نازک (d) را بدست آورد:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \tag{1.-7}$$

در این رابطه  $n_1$  و  $n_2$  ضرائب شکست متناظر با دو بیشینه (کمینه) متوالی در طول موجهای  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  می باشند. برای بدست آوردن ضرائب شکست  $n_1$  و  $n_2$  ابتدا ضریب شکست زیر لایه شیشه ای (S) با استفاده از رابطه ی (۲–۱۱) محاسبه می شود[۲۵]:

$$S = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}}$$
(1)-7)

در این رابطه  $T_s$  میزان عبور از زیر لایه شیشه ای می باشد. سپس ضریب شکست لایه (n) با استفاده

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Swane-poel

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}$$
(17-7)

که در آن N با رابطه (۲-۱۳) داده می شود:

از رابطه (۲–۱۲) بدست می آید:

$$N = 2S \frac{T_{M} - T_{m}}{T_{M}T_{m}} + \frac{S^{2} + 1}{2}$$
(1)"-1)

که در این رابطه T<sub>M</sub> و T<sub>M</sub> به ترتیب عبور در بیشینه و کمینه می باشـند[۲۶]. ضـریب خاموشـی (k) لایه ها را نیز می توان از رابطه (۲–۱۴) بدست آورد:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$
(14-7)

همچنین در صورتیکه طیف عبور نوسانی نباشد ضریب شکست لایه ها را می توان از رابطـه (۲–۱۵) زیر بدست آورد:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2\right]^{\frac{1}{2}}$$
(10-7)

در این رابطه k ضریب خاموشی و R بازتاب از سطح لایه می باشند. قسمت های حقیقی (ɛr) و موهومی (ɛi) ثابت دی الکتریک از روابط (٢-١٩) و (٢-١٧) بدست می آیند[٢٧].

$$\varepsilon_{\rm r} = {\rm n}^2 - {\rm k}^2 \tag{19-7}$$

$$\varepsilon_i = 2nk \tag{1V-T}$$

در این روابط n ضریب شکست و k ضریب خاموشی می باشند. قسمت حقیقی ضریب دی الکتریک ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موهومی ( $\epsilon_i$ ) میزان اتلاف را در نمونه مورد مطالعه مشخص می کند ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موهومی ( $\epsilon_i$ ) میزان اتلاف را در نمونه ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و آرمی ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موهومی ( $\epsilon_i$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موهومی ( $\epsilon_i$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موامی ( $\epsilon_i$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موهومی ( $\epsilon_i$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موامی ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موامی ( $\epsilon_i$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان بازتاب و قسمت موامی ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان این ( $\epsilon_r$ ) میزان باز موامی ( $\epsilon_r$ ) میزان ( $\epsilon_r$ )

پایان نامه نشان داده شده است.



شکل۲-۹: تصویری از دستگاه طیف سنج (مدل UV-Vis1800 Shimadzu) مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۲-۳-۴ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیـر الاستیک می شود. در آزمایش طیف سنجی رامان، فوتون های تک طول موج (معمـولا چشـمه لیـزر) روی نمونه متمرکز می شوند. این فوتون ها با مولکول های نمونه برهمکنش می کنند و به این ترتیب بازتابیده، جذب یا پراکنده می شوند. طیف سنجی رامان فوتون های پراکنده شده را مطالعه می کنـد. غالبا فوتون هایی که با مولکول ها بر همکنش می کنند، به طور الاستیک پراکنده می شوند. بـه ایـن نوع پراکندگی، پراکندگی ریلی<sup>۲</sup> گفته می شود و فوتون های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریبا از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیر الاسـتیک پراکنده می شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می کند و طول موج آن به سمت طـول مـوج هـای پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می کند و طول موج آن به سمت طـول مـوج هـای بیشتر یا کمتر جابجا می شود. معمولا جابجایی به طول موج های بیشتر غالب است که این پراکندگی را ورکندگی استوکس<sup>۳</sup> می گویند. اتفاقی که در اینجا می افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوند

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Raman Spectroscopy

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Rayleigh Scattering

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Stokes Scattering

های گروه های عاملی برهمکنش می کند و الکترون را به یک حالت مجازی بر انگیخته می کند. این سپس الکترون از حالت مجازی به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته و واهلش می کند. این پدیده باعث می شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به صورت پراکندگی استوکس آشکارسازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتم های مولکول و محیط آن دارد. طیف های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد[۲۹,۳۰]. تصویری از یک دستگاه طیف سنجی رامان (با طول موج mm ۵۳۲) استفاده شده در این پایان نامه در شکل (۲–۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۰: تصویری از یک دستگاه طیف سنج رامان (مدل ECLIPSE Ci-L) مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳-۵ طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS)<sup>۱</sup>

در طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS)، با اندازه گیری انرژی پرتو های X منتشر شده از نمونه، امکان بررسی کمی و کیفی نمونه میسر می شود. درآنالیز تفکیک انـرژی، نمونـه بـه وسـیله پرتـو الکترونـی

<sup>1</sup>Energy Dispersive System

بمباران مي شود. در اثر برخورد الكترون ها به نمونه، برخي از الكترون هاي اتم از جاي خودشان خارج مے، شوند، برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از تراز های بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده، جای خالی را پر می کند. برای انجام این عمل، الکترون های تراز بالاتر که دارای انرژی بیشتری هستند، باید بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده، پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر می شود. مقدار انرژی آزاد شده بـه تـراز هایی که الکترون از آن جدا شده و یا به آن مهاجرت کرده، بستگی دارد. از طرفی، اتم های هر عنصر در حین انتقال از ترازی به تراز دیگر، پرتو X ( با مقدار انرژی منحصر به فرد ) از خودشان ساطع می کنند. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه، می توان نوع اتم موجود در آن را مشخص نمود که نتایج آن به صورت یـک طیـف EDS نشـان داده مـی شود. آشکارگرهایی که در این روش برای شناسایی عناصر به کار می روند نیم رساناهایی از جنس سیلیکون یا ژرمانیوم می باشند. سیلیسیم معمولا دارای مقداری بور به صورت ناخالصی است که باعث كمبود الكترون در لايه ظرفيتي سيليسيم مي گردد. اين كمبود الكترون سيليسيم را رسانا مي كند. نحوه قرار گیری این آشکار گرها به این صورت می باشد که بیشترین سیگنال ها را جذب کنند. این فرآیند با پردازش اشعه ایکس تولید شده امکان دریافت طیفی از عناصر موجود در نمونه را به مـا مـی دهد[۳۱,۳۲].



شکل ۲-۱۱: تصویری از یک دستگاه EDS ( مدل RONTEC-Quantax ) مستقر در مرکز پژوهش متالوژی رازی.

#### ۲–۳–۶ سیستم اندازه گیری اثر هال

اثر هال از حرکت ذرات باردار در دو میدان توام الکتریکی و مغناطیسی (عمود بر سطح تیفه) ناشی می شود. وقتی یک جریان الکتریکی در طول یک رسانا یا نیم رسانای تیغه ای شکل بر قرار باشد بر همکنش حامل های بار و میدان مغناطیسی موجب می شود که یک اختلاف پتانسیل الکتریکی به می متدریج در راستای عمود بر میدان مغناطیسی و جریان الکتریکی در رسانا یا نیم رسانا به وجود آید. با استفاده از اندازه گیری اثر هال، خواص الکتریکی نظیر مقاومت سطحی <sup>1</sup> یا مقاومت ویژه، نوع نوع استفاده از اندازه گیری اثر هال، خواص الکتریکی نظیر مقاومت سطحی <sup>1</sup> یا مقاومت ویژه، نوع نیمرسانا (n یا q)، چگالی حامل ها (الکترون یا حفره) و تحرک آنها را بدست آورد. اغلب این کمیت ها به طور هم زمان در یک چیدمان اثر هال اندازه گیری می شوند. در حضور میدان مغناطیسی از مرتبه چند دهم تسلا، حامل های اکثریت در لایه نیم رسانا در حین عبور جریان منحرف می شوند و تولید پر التاژ بسیار ضعیفی به نام ولتاژ هال می کنند. مقدار و علامت ایان ولتاژ تعیین کننده بسیاری از پرامتر های الکتریکی ماده است. اندازه گیری اثر هال برای لایه های با مقاومت کمتر (فلز ها، اکسید ولتاژ بسیار ضعیفی به نام ولتاژ هال می کنند. مقدار و علامت ایان ولتاژ تعیین کننده بسیاری از پرامتر های الکتریکی ماده است. اندازه گیری اثر هال برای لایه های با مقاومت کمتر (فلز ها، اکسید های شفاف، مواد نیم رسانا با آلایش بالا، نیم رسانا در حین عبور جریان منحرف می شوند و تولید پرامتر های الکتریکی ماده است. اندازه گیری اثر هال برای لایه های با مقاومت کمتر (فلز ها، اکسید های شفاف، مواد نیم رسانا با آلایش بالا، نیم رساناهای دمای بالا، نیم رساناهای مغناطیسی رقیق)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sheet Resistance

ثابتی به ماده اعمال می شود. اغلب دستگاه های اندازه گیری اثر هال DC هستند. تصویری از دستگاه اندازه گیری اثر هال استفاده شده در این پایان نامه در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۲–۱۲: تصویری از دستگاه اندازه گیری اثر هال (مدل HMS7000) مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی

شاهرود.



یک نیم رسانا با گاف نواری پهن مانند SnO<sub>2</sub> و یا SnO<sub>2</sub> آلایش شده، برای طیف گسترده ای از کاربردها مانند ساخت سنسور های گاز، سلول های خورشیدی و الکترود های شفاف مورد توجه است[۳۳]. SnO<sub>2</sub> به دلیل نقص ذاتی مانند جای خالی اکسیژن و قلع هدایت نوع n دارد. از عناصری مانند iA، SnO<sub>2</sub> ، SnO و In به عنوان ناخالصی در SnO<sub>2</sub> استفاده می شوند که همانند یک اتم پذیرنده در این نیمرسانا عمل می کنند[۸٫۹]. در میان آنها به دلیل هدایت بالا و عبور نوری خوب SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در ادامه به بررسی بعضی از نتایج کارهای انجام شده در خصوص نیمرسانای SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش یافته با عناصر گوناگون پرداخته شده است.

In Sin موجدت کاگلار <sup>۱</sup> و همکارانش به بررسی اثر دمای بازپخت و آلایش ایندیوم (با نسبت های اتمی اتمی In Sin موجدت کاگلار <sup>۱</sup> و همکارانش به بررسی اثر دمای بازپخت و آلایش ایندیوم (با نسبت های تفوی شده به روش سل-ژل غوطه وری روی زیر لایه های کوارتز پرداختند[۳۴]. آنها برای تهیه سل مورد نظر از مواد Mullip to the get of t

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mujdat Caglar

افزایش اندازه بلورک ها دو دلیل ذکر گردید: اولا دمای بازپخت تحرک اتمی را افزایش می دهد، که این به معنای افزایش توانایی اتم برای پیدا کردن مکان هایی است که انرژی بیشتری مورد نیاز است. ثانیا، با افزایش دمای بازپخت، تراکم نقص های بلوری شامل در رفتگی ها، نقص های بینابینی و تهی جا در لایه های SnO<sub>2</sub> به سرعت کاهش می یابد.



شکل ۳-۱: طیف های پراش اشعه X از لایه های SnO<sub>2</sub> بدون آلایش در دماهای بازپخت مختلف[۳۴].

شکل (۳–۲) تصاویر FESEM از لایه های نازک SnO<sub>2</sub> بدون آلایش بازپخت شده در دماهای مختلف را در اینکار نشان می دهد. دانه بندی یکنواخت و کوچک بودن تخلخل به وضوح در این تصاویر دیده می شود. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که لایه های بازپخت شده در دمای پایین دانه های کوچکتری (اندازه ۲۰–۱۰ نانومتر) دارند در حالی که برای لایه های بازپخت شده در دماهای بالاتر دانه های بزرگتر (اندازه ۶۰–۳۰ نانومتر) هستند.



شکل ۳–۲: تصاویر FESEM از سطح لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص بازپخت شده در دماهای مختلف[۳۴].

شکل (۳-۳) الگوهای پراش اشعه x لایه های ناز ک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با نسبت های درصد اتمی متفاوت که در دمای ۶۰۰<sup>0</sup>C بازپخت شده اند را نشان می دهد. بررسی الگوی پراش نمونه ها نشان داد که لایه ها بس بلور بوده و دارای ساختار روتایل چهاروجهی هستند. با افزایش مقدار ایندیوم شدت قله (۱۱۰) به تدریج کاهش و پهنای آن افزایش می یابد. بنابراین کیفیت ساختار بلوری، به دلیل جانشینی ایندیوم کاهش می یابد. در گزارشات دیگر، لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با عناصر مختلف AL می داد که یا به مای داد که یا در این می دهد. می معاد این می داد مای مقدار ایندیوم شدت قله (۱۱۰) به تدریج کاهش و پهنای آن افزایش می یابد. بنابراین کیفیت ساختار بلوری، به مدت قله (۱۱۰) به تدریج کاهش می یابد. در گزارشات دیگر، لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با عناصر مختلف AL منفز می داد مای مشابه به نمایش گذاشته اند[۳۵،۳۶]. اندازه بلور کاری لایه های

SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم نیز با استفاده از معادله شرر(۲-۴) محاسبه شد. نتایج این بررسی نشان داد که اندازه بلورک ها با افزایش مقدار ایندیوم کاهش می یابد که این کاهش به تفاوت اندازه یون های ایندیوم و قلع نسبت داده شد.



شکل۳-۳: الگوهای پراش اشعه X از لایه های نازک  $SnO_2$  خالص و آلایش شده با درصد های متفاوت ایندیوم که در دمای X -۳. از پخت شدند (۳۴].

تاثیر ناخالصی ایندیوم بر مورفولوژی لایه ها در شکل (۳–۴) نشان داده شده است. مقایسه تصاویر FESEM نمونه ها نشان داد که اندازه دانه با افزایش مقدار ایندیوم کاهش می یابد. این کاهش در اندازه دانه نیز با نتایج XRD لایه های ایندیوم آلایش یافته با SnO2 مطابقت دارد.



شکل ۳–۴: تصاویر FESEM لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با درصد های متفاوت ایندیوم که در دمای <sup>0</sup>C ۶۰۰ بازپخت شدند[۳۴].

در شکل (۳–۵) طیف های عبور از لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش یافته با ایندیوم نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۳–۵ الف) نشان داده شده است لبه جذب با افزایش مقدار ایندیوم شده است. همانطور که در شکل (۳–۵ الف) نشان داده شده است لبه جذب با افزایش مقدار ایندیوم به طول موج های بالاتر جابجا می شود. لبه جذب لایه ها مربوط به انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش است و این لبه می تواند برای محاسبه گاف نواری از لایه ها مورد استفاده قرار گیرد. شکل نوار رسانش است و این لبه می تواند برای محاسبه گاف نواری از لایه ها مورد استفاده قرار گیرد. شکل نوار رسانش است و این لبه می تواند برای محاسبه گاف نواری از لایه ها مورد استفاده قرار گیرد. شکل (۳–۵ ب) نمودار <sup>2</sup> (αhv) بر حسب vh را نشان می دهد. مقدار g لایه ها از این نمودار ها محاسبه شده و در شکل ذکر شده است. برای لایه های SnO<sub>2</sub> بدون آلایش گاف نواری برابر ve ۸۸/۲ بدست آمد. مقدار g برای نمونه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم با درصد های اتمی ۱٪، ۵٪ و ۰۱٪ کاهش یافته است. پن<sup>1</sup> و همکاران[۳۳] و فانگ<sup>7</sup> و همکاران [۳۳] نیز کاهش گاف نواری را در نمونه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم با درصد های اتمی ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ SnO<sub>2</sub> آلایش یافته است. پن<sup>1</sup> و همکاران [۳۳] در آلایش گاف نواری را در نمونه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم با درصد های اتمی ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم با درصد های اتمی ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pan

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fang

ایجاد تراز های ناخالصی در گاف نواری اکسید قلع گردیده و در نتیجه باعث جابجایی لبه جذب ذاتی آن و در نتیجه کاهش گاف نواری شود.



شکل ۳–۵: الف) طیف های عبور و ب) نمودار های  $(\alpha h v)$  بر حسبh v برای لایه های نازک  $SnO_2$  خالص و آلایش شکل ۳–۵: الف) طیف های عبور و با نمودار های آلایش شکل ۳–۵: الف) شده با درصد های متفاوت ایندیوم در دمای بازپخت  $c^0$ ۶۰۰c

در کار دیگری جوی<sup>۱</sup> و همکاران خواص ساختاری و نوری لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم (۱٪، ۳٪، ۵٪ و ۷٪ مولی ) که به روش سل – ژل غوطه وری روی زیر لایه های شیشه ای سنتز شدند گزارش کردند[۳۸]. در اینکار آنها برای ساخت نمونه ها از مواد اولیه SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O و سنتز ایدند گزارش کردند. شکل (۳–۶) الگوی های XRD لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ایندیوم را نشان می دهد. داده های الگوی پراش با ساختار چهار گوشی SnO<sub>2</sub> مطابقت

<sup>1</sup> joy

داشتند. البته در داده های XRD نمونه های آلایش شده، یک قله ضعیف در موقعیت ۵۸/۱۹<sup>0</sup> متناظر تشکیل فاز ثانویه In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با ساختار لوزی رخ نیز مشاهده شد.



شکل ۳-۶: الگوهای XRD لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با مقادیر مختلف In الف) ۱٪ مولی و ب) ۳٪ مولی و پ) ۵٪. مولی و ت) ۷٪ مولی. (شکل ضمیمه: الگوی XRD نمونه SnO<sub>2</sub> خالص را نشان می دهد)[ ۳۸] .

در اینکار متوسط اندازه بلورک ها (D) با استفاده از معادله شرر (۲-۴) محاسبه شد(جدول ۳-۱)[۲۰]. مقایسه نتایج نشان داد که اندازه متوسط بلورک ها با افزایش مقدار ایندیوم به مقدار nm ۴/۷۴ کاهش می یابد.

In doping concentration (mol%)	Crystallite size D (nm)	FWHM β (rad)	Lattice parameters (Å)	
			a	с
0	$11.38 \pm 0.01$	0.012	4.742	3.173
1	$9.07 \pm 0.03$	0.015	4.754	3.188
3	$6.02 \pm 0.01$	0.023	4.751	3.249
5	$5.56 \pm 0.14$	0.026	4.736	3.212
7	$4.74 \pm 0.17$	0.031	4.733	3.185

جدول ۳-۱: پارامتر های ساختاری لایه های SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ایندیوم [۳۸].

علاوه بر این بدلیل اختلاف شعاع یونی In و SnO ثابت های شبکه برای لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده بزرگتر از لایه های خالص بودند. شکل (۳–۷) تغییر در مقاومت الکتریکی لایه های SnO آلایش شده با غلظت های مختلف ایندیوم را نشان می دهد. به دلیل حضور نقص های ذاتی مانند تهی جاهای اکسیژن و اتم های قلع بینابینی SnO هدایت نوع n دارد. در ترکیب SnO، قلع می تواند دارای دو ظرفیت ممکن <sup>+2</sup> Sn و<sup>+4</sup> R باشد. همانطور که در شکل (۳–۷) دیده می شود مقاومت لایه های SnO آلایش شده به ازای درصد های مولی از ۳-۰ درصد افزایش و پس از آن با افزایش مقدار ایندیوم تا ۵ درصد مولی کاهش می یابد. اما هنگامی که غلظت آلایش II کا درصد مولی افزایش مقدار ایندیوم تا ۵



شکل ۳-۲: تغییرات مقاومت الکتریکی با غلظت ایندیوم مختلف در لایه های SnO<sub>2</sub>:In [۳۸].

اندازه گیری الکتریکی نشان دادند که نمونه های SnO<sub>2</sub> شامل ۳-۰ درصد مولی ایندیوم هدایت نوع n و نمونه های شامل ۲-۵ درصد مولی ایندیوم هدایت نوع p دارند. جایگزینی قلع چهار ظرفیتی (<sup>+4</sup> Sn<sup>4+</sup> ) با ایندیوم سه ظرفیتی (<sup>+1</sup> In) ممکن است منجر به کمبود یک الکترون و ایجاد یک حفره در نوار ظرفیت شود. از این رو کاهش در مقاومت لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده در ۵٪ مولی ایندیوم می تواند به دلیل افزایش در غلظت حفره ها باشد. در غلظت های بالاتر ایندیوم (۷٪ مولی) اندازه بلورک ها دوباره کوچکتر شده و در نتیجه چگالی مرزدانه ها افزایش می یابد که این می تواند منجر به افزایش پراکندگی حامل های بار از مرز دانه شده و حرکت حاملهای بار را مختل کند. بنابراین، با افزایش بیشتر غلظت ایندیوم، شاهد افزایش دوباره مقاومت الکتریکی خواهیم بود. طیف عبور لایه های نازک snO<sub>2</sub>:In در شکل (۳–۸) نشان داده شده است. بررسی طیف های عبور نشان می دهد که میزان عبور به طور متوسط بیش از ۸۰٪ است.



In شکل ۳–۸: طیف های عبور لایه های نازک SnO<sub>2</sub> الف) خالص ب) ۱ ٪ مولی In ج) ۳ ٪ مولی In د) ۵ ٪ مولی In ه)۷ ٪ مولی In شکل ضمیمه نمودار های <sup>۲</sup>(ahv) بر حسب hv نشان می دهد[۳۸].

مقدار  $E_{
m g}$  محاسبه شده نمونه ها در جدول (۳-۲) آمده است.

جدول ۳-۲: مقادیر ضخامت و گاف نواری لایه های SnO2:In با غلظت های مختلف ایندیوم[۳۸].

In doping concentration (mol%)	Thickness (nm)	Band gap (eV)
0	$405 \pm 0.77$	$3.608 \pm 0.002$
1	$408\pm0.94$	$3.565 \pm 0.003$
3	$426\pm0.59$	$3.530 \pm 0.002$
5	$437 \pm 0.89$	$3.503 \pm 0.001$
7	$458 \pm 1.47$	$3.489 \pm 0.005$

مقدار E<sub>g</sub> لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با In از ۳/۶ eV به ۳/۴۹ eV کاهش یافته است. حضور

ناخالصی، می تواند باعث ایجاد تراز ناخالصی و در نتیجه دنباله نواری در گاف نواری شده و در نتیجه باعث کاهش گاف نواری گردد. در کار دیگری کان لیو <sup>۱</sup> و همکارانش لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ایندیوم را با روش سل- ژل غوطه وری روی زیر لایه های کوارتز تهیه کردند[۳۹]. آنها برای ساخت سل از مواد اولیه SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O و SnCl<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O استفاده کردند. در اینکار اثر دمای بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک SnO آلایش شده بررسی شد. طیف های پراش اشعه X لایه های با نسبت In (۳-۹) نشان داده شده است. همه لایه های SnO دارای ساختار چهار گوشی بوده و تمایل به رشد در راستای [۱۰۱] دارند. در این بررسی مشاهده شد که هر چه دمای بازپخت بالاتر باشد، شدت قلـه های پراش افزایش و پهنای آنها کاهش می یابد که این می تواند نشان دهنده بهبود کیفیت بلوری در دماهای بازپخت بالاتر باشد.



شکل ۳-۹: الگو های XRD لایه های نازک  $SnO_2$  آلایش شده با نسبت اتمی  $1.0 = \frac{\ln}{sn}$  در دماهای بازپخت مختلف: (الف) T=۴۲۵ <sup>0</sup>C (ب) T=۴۵۰ <sup>0</sup>C (پ) T=۵۰۰ <sup>0</sup>C (ت) T=۵۵۰ <sup>0</sup>C (ث) T=۶۰۰ <sup>0</sup>C (الف) T=۴۲۵ <sup>0</sup>C (ب) T=۵۵۰ <sup>0</sup>C (ب) طيف های جذبی نمونه ها نيز در شکل (۳–۱۰) نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Kun Liu



شکل ۳–۱۰: طیف های جذبی لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با نسبت اتمی <u>In</u> = 0.1 در دماهای بازپخت مختلف: (الف) T=۴۲۵ <sup>0</sup>C (ب) T=۵۵۰ <sup>0</sup>C (ب) T=۵۵۰ <sup>0</sup>C (ب) T=۵۵۰ <sup>0</sup>C (ث) T=۵۵۰ <sup>0</sup>C (ث)

 دلیل افزایش نقص های ذاتی، افزایش می یابد، بنابراین غلظت حفره کاهش می یابد. از سوی دیگر تحرک پذیری حامل ها تقریبا نسبت معکوس با غلظت حفره دارد. پدیده ای مشابه برای اکسید روی نوع P گزارش شده است[۴۰].



شکل ۳–۱۱: وابستگی غلظت حامل ها و تحرک پذیری به دما برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با نسبت اتمی [n]. SnO = ۱۱ - ۱۱: وابستگی غلظت حامل ها و تحرک پذیری به دما برای لایه های نازک snO = ۱۱: وابستگی غلظت حامل ها و تحرک

 $rac{\ln}{\mathrm{Sn}} = 0.1$  آلایش شده با نسبت اتمی SnO<sub>2</sub> جدول ۳-۳: مقادیر غلظت حامل ها و تحرک پذیری برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با نسبت اتمی [۳۹].

Temperature (°C)	Concentration (cm <sup>-3</sup> )	Mobility ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )	Resistivity $(\Omega  cm)$
425 450 500 550 600	$-2.94 \times 10^{12}  -2.03 \times 10^{12}  +1.85 \times 10^{17}  +1.14 \times 10^{15}  +5.68 \times 10^{12}$	51.6 80.1 1.57 3.70	39,004.6 36,390.2 20.4 1402.8 65,519.1

در کار دیگری گروه ژنگو جی<sup>۱</sup> و همکاران خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم روی زیر لایه های کوارتز را که به روش اسپری پایرولیزیزسنتز شدند، بررسی کردند[۴1]. در اینکار از ترکیبات SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O و InCl<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O به عنوان مواد اولیه استفاده شد.

#### <sup>1</sup>Zhenguo Ji

الگوهای پراش اشعه X لایه های  $SnO_2$  آلایش شده با نسبت  $0.2 = \frac{In}{Sn}$  و بازپخت شده در دماهای مختلف در شکل (۳–۱۲) نشان داده شده است.



شکل۳–۱۲: الگوهای XRD لایه های SnO<sub>2</sub> با نسبت <sup>In</sup> برابر ۲/۰و بازپخت شده در دماهای مختلف، الف) XRD (شکل۳–۱۲: الگوهای XRD (۲۰۰<sup>0</sup>C با نسبت ۲۰<sup>۰</sup>۵۰ ب) شکل۳–۱۲: الگوهای XRD (۲۰۰<sup>0</sup>C با کا ۲۰۰<sup>0</sup>C با کا ۲۰۰<sup>0</sup>C).

نتایج این بررسی نشان داد که همه نمونه ها دارای ساختار بس بلوری چهار گوشی بوده و کیفیت بلوری لایه ها با افزایش دمای بازپخت بهبود می یابد. اثر دمای بازپخت روی غلظت حامل ها و تحرک پذیری آنها در شکل (۳–۱۳) نشان داده شده است. پارامتر های الکتریکی بدست آمده نیز در جدول (۴-۳) گزارش شده است.



شکل ۳–۱۳: وابستگی غلظت حامل ها و تحرک پذیری به دمای بازپخت برای نمونه های  $SnO_2$  آلایش شده با نسبت  $\frac{\ln}{sn}$ 

Temperature (°C)	Concentration(cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /V-s)
400	$-1.47 \times 10^{20}$	2.96
500	$-4.22 \times 10^{18}$	0.166
600	$+3.05 \times 10^{16}$	0.43
700	$+3.99 \times 10^{18}$	0.00373
800	$+2.16 \times 10^{18}$	0.0132

جدول ۳-۴: غلظت حامل ها و تحرک پذیری نمونه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با نسبت In برابر ۲/۰[۴۱].

نتایج این مطالعه نشان داد که، لایه های بازپخت شده در دماهای  $^{0}C^{0} e^{-1} e^{-1}$  هدایت نوع n داشته و با افزایش دمای بازپخت به بیشتر از  $^{0}C^{0}$  لایه ها هدایت نوع p از خود نشان می دهند. غلظت حفره ها نیز در نمونه بازپخت به در دمای  $^{0}C^{-1}$  به بیشترین مقدار یعنی  $^{-1}$   $^{-$ 



شکل۳–۱۴: الگوهای XRD لایه های SnO<sub>2</sub> با نسبت In متفاوت، الف) ۰/۱، ب) ۲/۰، پ) ۲/۰، ت) ۴/۱[۴۱].

بررسی الگو های XRD نمونه ها نشان داد که، نمونه های باز پخت شده در دمای XRD نسامل XRD بررسی ال

نسبت  $1/0 > \frac{\ln}{sn}$  ساختار چهارگوشی هستند در حالیکه نمونه های با نسبت  $1/0 \ge \frac{\ln}{sn}$  دارای ساختار مکعبی می باشند. همچنین بررسی الگو های XRD نشان داد که همانگونه که نسبت  $\frac{\ln}{sn}$  افزایش می یابد موقعیت های قله های پراش به سمت زاویه های کوچکتر، جابجا می شوند، که ایـن مـی توانـد بدلیل تفاوت شعاع یونی  $1n^{3}$  با  $1n^{3}$  باشد. برای نمونه های با نسبت  $1/0 = \frac{\ln}{sn}$  پراش از قلـه هـای (۲۲۲) و (۲۰۰) مربوط به تشکیل فاز ثانویه اکسید ایندیوم با ساختار مکعبی نیـز در الگوهـای XRD دیده می شود. طیف های عبور لایه ها در بازه طول مـوجی ۲۰۰۳اـ۰۰۰ در شـکل (۳–۱۵) نشـان داده شده است. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد که با افزایش نسبت  $\frac{\ln}{sn}$  لبـه جـذب کمـی بـه سمت طول موج های کوچکتر (انرژی بیشتر) جابجا می شود.



شکل ۳–۱۵: طیف های عبور لایه های SnO<sub>2</sub> با نسبت های In متفاوت، الف) ۰/۱، ب) ۲/۰، پ) ۳/۰، ت) ۴/۰[ ۴۱].

وابستگی نوع هدایت و غلظت حامل های بار به تغییر نسبت  $\frac{\ln}{sn}$  در شکل (۳–۱۶) نشان داده شده است. این بررسی نشان می دهد که نوع هدایت نمونه ها وابسته به نسبت  $\frac{\ln}{sn}$  است. اکسید قلع خالص و نمونه های با نسبت آلایش $\frac{\ln}{sn}$  برابر با ۲/۰ و ۲/۰ هدایت نوع n از خود نشان می دهند. همچنین لایه های  $snO_2$  آلایش شده با نسبت های  $\frac{\ln}{sn}$  برابر با ۲/۰ و ۲/۰ هدایت نوع p از خود نشان دادند.



شکل ۳–۱۶: وابستگی نوع هدایت و غلظت حامل ها به نسبت  $\frac{\ln}{sn}$  در نمونه های 2snO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم[ ۴۱]. در کار دیگری گروه ژانگ<sup>۱</sup> و همکاران خواص ساختاری و الکتریکی لایه های نازک 2SnO آلایش شده با بورون را که به روش اسپری پایرولیزیز بر روی زیر لایه های BTO سنتز شدند را بررسی کردند[۴۲]. در اینکار برای سنتز نمونه ها از ترکیبات SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O و SnCl<sub>2</sub>.2H به عنوان مواد اولیه استفاده شد. الگوهای پراش اشعه X نمونه های SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده در شکل (۳–۱۷) نشان داده شده است.



شکل۳-۱۷: الگوهای XRD لایه های SnO<sub>2</sub>:B با نسبت مولی  $\frac{B}{Sn}$  : الف) صفر ب) ۱٪ پ) ۲٪ ت) ۳٪ ث) ۴٪. ج) ۵٪[۴۲].

<sup>1</sup> Zhang

الگوی XRD نمونه ها نشان داد که همه آنها دارای ساختار روتایل چهار گوشی هستند. مقایسه الگو های XRD نمونه ها نشان داد که لایه خالص SnO<sub>2</sub> دارای راستای ترجیحی [۱۱۰] می باشد که به تدریج با افزایش پراش در راستای [۱۰۱] افزایش می یابد. میانگین اندازه بلورک ها با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد که نتایج آن در جدول (۳–۵) گزارش شده است.

جدول ۳-۵: مقادیر اندازه بلورک و تحرک پذیری نمونه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با درصد های اتمی بورون[۴۲].

B/Sn molar ratio (B/Sn at%)	Thickness (µm)	Mean crystallite size (nm)	Mean free path (nm)	Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0 at %	1.12	216	1,1	22.2
1 at.%	1.36	184	2.7	16.7
2 at %	1,22	172	1.6	10.7
3 at.%	1.09	181	2.5	7.1
4 at%	1.30	165	3.4	5.8
5 at%	1.18	173	4.6	6.4

تصاویر SEM ثبت شده از سطح لایه های SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف

بورون در شکل (۳–۱۸) نشان داده شده است.



شکل ۳–۱۸: تصاویر SEM لایه های SnO2:B شامل درصد های اتمی بورون مختلف: الف) صفر ب) ۱٪ پ) ۲٪ ت) ۳٪ ث) ۴٪ ج) ۵٪[۴۲].

تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که سطح زیر لایه توسط لایه های نازک SEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که سطح زیر لایه توسط لایه های نازک SnO<sub>2</sub>:B

ناخالصی بورون تغییر می کند. به عنوان مثال در نمونه های با غلظت های آلایش ۴٪ و ۵٪ شکل دانه ها، تقریبا مکعبی هستند. در کار دیگری گروه روضاتی<sup>۱</sup> لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با روی را با روش اسپری پایرولیزیز روی زیر لایه های شیشه ای تهیه کردنـد[۴۳]. آنهـا بـرای سـاخت محلول اولیه از SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O و SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>C استفاده کردند. در اینکار خواص سـاختاری و اپتیکی لایـه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با روی بررسی شدند. آنالیز XRD لایـه هـای خـالص snO<sub>2</sub>:Zn و SnO<sub>2</sub> و SnO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>C



شکل ۳-۱۹:طیف XRD لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با روی: الف) نمونه خالص ۰، ب) ۶/۰درصد وزنی، پ) ۵ درصد وزنی، ت) ۲۵ درصد وزنی[۴۳].

طرح بالایی متعلق به الگوی XRD یک نمونه پودری استاندارد از SnO<sub>2</sub> چند بلوری با فاز تتراگونال است[۴۳]. لایه های نازک خالص SnO<sub>2</sub> طرحی مشابه حالت استاندارد و با راستای ترجیحی (۲۱۱) دارند. افزایش آلاینده Zn در محلول اولیه جهت اصلی را از (۲۱۱) به (۱۰۱) تغییر می دهد و افزایش بیشتر غلظت Zn تا ۲۵٪ وزنی کیفیت ساختار لایه ها را خراب می کند. طیف عبور اپتیکی در بازه طول موجی ۸۰۰۳۳ -۲۵۰ برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> و SnO<sub>2</sub>:Zn با غلظت های مختلف Zn در شکل (۲–۲۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود تمام لایه ها در ناحیه قابل رویت (λοο nm) شفاف هستند و کمترین مقدار عبور لایه ها ۷۲٪ است. تصویر کوچک در بالای این نمودار جابجایی قرمز لبه جذب لایه ها (کاهش گاف نواری) را با افزایش غلظت Zn نشان می دهد.



شکل ۳-۲۰: طیف عبور لایه های نازک SnO<sub>2</sub>:Zn با غلظت های متفاوت Zn [۴۳].

فرآیند جذب مطابق با انتقال اپتیکی الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت برای تعیین انرژی گاف نواری لایه ها مورد استفاده قرار می گیرد. مقدار ضریب جذب (۵) به عنوان تابعی از انرژی فوتون فرودی برای انتقال مستقیم نوار به نوار با معادله (۲- ۸) محاسبه می شود. شکل (۳-۲۱) تغییرات - hv - <sup>۲</sup>(αhv) را نسبت به انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با روی با غلظت ۲۵ درصد وزنی نشان می دهد. از این شکل واضح است که انرژی گاف نواری از مقدار eV با غلظت ۲۵ درصد وزنی نشان می دهد. از این شکل واضح است که انرژی گاف نواری از مقدار eV با مراح ۳/۹۵ برای لایه های خالص به مقدار eV برای لایه های آلایش شده کاهش یافته است. جدول (۳-۹) تغییرات ضخامت و ثابت های اپتیکی را برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با روی را نشان می دهد.



شکل ۳–۲۱: تغییرات <sup>۲</sup>(αhv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با روی[۴۳].

جدول ۳-۶: تغییرات ضخامت و ثابت های اپتیکی با تغییر غلظت آلاینده برای لایه های نازک دی اکسید قلع[۴۳].

	SnO <sub>2</sub>	Zn:SnO <sub>2</sub> (۵wt%)	Zn:SnO <sub>2</sub> (\Y/&Wt%)	Zn:SnO <sub>2</sub> (Yawt%)
ضخامت (nm)	511	497	<b>f</b> ۵t	۴۳۸
n (λ)	۱/λ (λ=٣٧٠)	۲/۲ (X=۲۰۰)	۲/۳۴	γ/۴۵ (λ=γι·)
k (λ)	•/۲۲ (λ=٣••)	۰/۲۷ (λ=۲۰۰)	• /YY	•/٣١ (λ=٣٠٠)

همانطور که در این جدول مشخص شده است ضخامت لایه ها با افزایش غلظت Zn در محلول اولیه کاهش و ثابت های اپتیکی افزایش می یابد. شکل (۳–۲۲) تغییرات ثابت های اپتیکی K و R را بر حسب طول موج برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده را نشان می دهد. ناحیه طول موجی ۳۸۰۰۳–۳۰۰۰ جهت مشاهده بهتر در شکل ضمیمه نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۲: تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با روی[۴۳].


#### ۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک دی اکسید قلع خالص (SnO<sub>2</sub>) و آلایش یافته با ایندیوم (n) که به روش سل- ژل غوطه وری تهیه شدند، پرداخته شده است. برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها از یک دستگاه پراش پرتو X ( مدل RAS – RAS با طول موج <sup>A</sup> (A<sup>0</sup> جه) در بازه ی زاویه ای ۲۰–۲۰ درجـه اسـتفاده شـده است. از داده هـای RRV، نـوع ساختار بلوری، متوسط اندازه بلورک ها، متوسط چگالی دررفتگی ها و ثابت های شبکه بلوری بدست آمدند. برای بررسی نوع و درصـد عناصـر موجـود در نمونـه هـا نیـز از یـک دسـتگاه XD ( مـدل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و همچنین طیف رامان نمونه ها از یـک دسـتگاه دستگاه طیف سنج رامان مدل ( FESEM) استفاده شد. خواص اپتیکی نمونه ها با یک طیف سنج نوری در ناحیه مرئی – فرابنفش ( مدل FESEM) استفاده شد. خواص اپتیکی نمونه ها با یک طیف سنج نوری در ناحیه مرئی – فرابنفش ( مدل IV-1800) استفاده شد. خواص اپتیکی نمونه ها با یک طیف نوری و ثوابت اپتیکی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفتند. خواص اپتیکی بـرای محاسـبه گاف نواری و ثوابت اپتیکی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفتند. خواص الکتریکی آنهـا نیـز توسـط سیسـتم اندازه گیری اژ هال (مدل HMS7000) برسی شد.

# ۲-۴ آماده سازی زیر لایه ها

فرآیند آماده سازی زیر لایه ها قبل از لایه نشانی، بسیار مهم است. زیرا وضعیت زیر لایه می توانـد در ساختار و رشد لایه های نازک موثر باشد. زیر لایه ها باید از هرگونه آلودگی عاری شوند تـا در هنگـام لایه نشانی چسبندگی کافی بین لایه و زیر لایه فراهم شود. زیر لایه های مـورد اسـتفاده بـرای لایـه نشانی از جنس شیشه انتخاب شدند. برای تمیز کردن زیر لایه های شیشـه ای ابتـدا آنهـا را بـا مـواد شوینده شست و شو داده و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در بشری حاوی آب مقطر و مقدار کمی اتانول و ۱ قطره مایع ظرفشویی روی ۳ پایه و شعله قرار داده شدند تا مدتی بجوشـد سـپس زیـر لایـه هـا در دستگاه التراسونیک که در شکل (۴–۱) نشان داده شده است در دمای ۶۰<sup>0</sup>C و به مدت ۲۲ دقیقه قرار داده شدند تا هرگونه آلودگی دیگر از سطح آنها زدوده شود.



شکل ۴-۱: دستگاه التراسونیک موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

# ۴–۳ تهیه محلول لایه نشانی

مشخصات مواد مورد استفاده برای تهیه محلول لایه نشانی در جدول (۴-۱) گزارش شده است.

مادہ	جرم مولی (g/mol)	خلوص	شرکت سازنده	فرمول شیمیایی
کلريد قلع . دو آبه	770/88	'/.٩λ/∙	Merck	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
اتانول	48/•1	<u>'</u> /.९९/९	Merck	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
استیک اسید	۶۰/۰۵	<u>΄/</u> ٩٩/λ	Merck	CH <sub>3</sub> COOH
اينديوم كلرايد ۴.آبه	793/74	∵/.٩Y/+	Sigma-Aldrich	InCl <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O

جدول ۴-۱: مواد به کار گرفته شده در تهیه محلول های انباشت مورد نیاز.

برای تهیه سل اولیه برای تهیه لایه های ناز  $2 \text{SnO}_2$  خالص، مقدار g ۶/۸ از کلرید قلع دو آبه به ml عنوان پیشبرنده واکنش و ۸۵ ml اتانول به عنوان حلال استفاده شد. برای ایجاد پایداری محلول، ml عنوان پیشبرنده واکنش و ۸۵ ml اتانول به منوان حلال استفاده شد. برای ایجاد پایداری محلول، ml منوان پیشبرنده واکنش و ۸۵ ml مد مد معنوان محلول به مدت ۲ ساعت در دمای  $2^{\circ}$  ۶۰ روی دستگاه همزن

مغناطیسی هم زده شد تا سل زلال و شفافی به رنگ زرد کم رنگ بدست آمد. قبل از عملیات لایه نشانی محلول به مدت ۶۵ ساعت در اتمسفر آزمایشگاه نگه داری شد که در طی این مدت رنگ زرد آن پر رنگ تر شده و حجم سل بدست آمده نیز حدود ۳۰ml کاهش یافت.



شکل ۴-۲: محلول اولیه لایه نشانی بعد از ۲ ساعت هم خوردن روی یک همزن مغناطیسی.

 ${\rm Sn}_{1-x}$  (در ادامه برای تهیه محلول لایه نشانی لایه های نازک  ${\rm SnO}_2$  آلایش شده با ناخالصی ایندیوم (  ${\rm Sn}_1$   ${\rm Sn}_2$   ${\rm Sn}_3$ )، ابتدا g  ${\rm P}/{\rm F}$  از کلرید قلع دو آبه به عنوان پیشبرنده واکنش و  ${\rm In}$   ${\rm Sn}/{\rm F}$  اتانول به عنوان حلال استفاده شد. برای ایجاد پایداری محلول حاصل، مقدار  ${\rm In}$   ${\rm N}/{\rm N}$  استیک اسید به آن اضافه شد. به منظور آلایش، نسبت های اتمی ایندیوم به قلع  ${\rm In}/{\rm Sn}$ ) با مقادیر  ${\rm N}/{\rm N}$ ،  ${\rm N}/{\rm N}$  و  ${\rm N}/{\rm N}$  در نظر  ${\rm N}/{\rm Sn}$  منظور آلایش، نسبت های اتمی ایندیوم به قلع  ${\rm In}/{\rm Sn}$ ) با مقادیر  ${\rm N}/{\rm N}/{\rm N}$ ،  ${\rm N}/{\rm N}$  و  ${\rm N}/{\rm N}$  در نظر  ${\rm N}/{\rm N}$  منظور آلایش، نسبت های اتمی ایندیوم به قلع  ${\rm In}/{\rm Sn}$ ) با مقادیر  ${\rm N}/{\rm N}/{\rm N}$ ،  ${\rm N}/{\rm N}$  و  ${\rm N}/{\rm N}$  در نظر  ${\rm N}/{\rm N}$  منظور آلایش، نسبت های اتمی ایندیوم به قلع  ${\rm In}/{\rm Sn}$ ) با مقادیر  ${\rm N}/{\rm N}/{\rm N}$ ،  ${\rm N}/{\rm N}$  و  ${\rm N}/{\rm N}$  در نظر  ${\rm N}/{\rm N}$  مناور آلایش، نسبت های اتمی ایندیوم به قلع  ${\rm In}/{\rm Sn}$ ) با مقادیر  ${\rm N}/{\rm N}/{\rm N}$  مراح و  ${\rm N}/{\rm N}$  در نظر  ${\rm N}/{\rm N}$  و  ${\rm N}/{\rm N}$  در محدول ( ${\rm N}/{\rm N}$ ) آمده منظور آلایش، نسبت های اتمادی وزنی مختلف ناخالصی ایندیوم کلراید  ${\rm N}/{\rm N}$  در جدول ( ${\rm N}/{\rm N}$ ) آمده است به محلول اضافه شد و سپس محلول حاصل به ازای هر مقدار ناخالصی به مدت  ${\rm N}$  ساعت در دمای  ${\rm N}^{0}$  در  ${\rm N}/{\rm N}$  در  ${\rm N}/{\rm N}$  محلول اضافه شد و سپس محلول حاصل به ازای هر مقدار نظر بدست آمد. قبل از عملیات لایه نشانی، محلول لایه نشانی به مدت  ${\rm N}^{0}$  ساعت در دمای محیط آزمایشگاه نگه داری شد. عملیات لایه نشانی، ملول لایه نشانی به مدت  ${\rm N}^{0}$  حالص و آلایش شده با In به روش سل – ژل غوطه وری نشانی مراح تهیه لایه های نازک  ${\rm SnO}_2$  خالص و آلایش شده با In به روش سل – ژل غوطه وری نشام مد.

مقادير مختلف ناخالصي	مقادير مختلف ناخالصي
ایندیوم (درصد اتمی)	ایندیوم (گرم)
7.Υ/Δ	•/١١•۴
۲.۵	•/TT•N
7.1•	•/4418
7.10	• /8874

جدول ۴-۲: مقادير ناخالصي اينديوم مورد استفاده براي آلايش.

۴-۴ بررسی اثر زمان بازپخت بر لایه های نازک دی اکسید قلع

برای تهیه لایه های نازک SnO<sub>2</sub> عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری و با سرعت حرکت رو به پایین و بالای ۳۰۰۸mm/min ۲۰ و به صورت عمودی در محلول لایه نشانی انجام شد. سپس خشک سازی لایه ها بعد از هر بار پوشش دهی زیر لایه ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای <sup>0</sup>C ۲۰۱ انجام شد. برای بدست آوردن لایه های ضخیم تر، عملیات پوشش دهی ۵ بار تکرار شد. سپس لایه های بدست آمده در دماهای مختلف <sup>0</sup>C ۴۰۰<sup>3</sup> و <sup>0</sup>C ۴۰۰ و <sup>0</sup>C ۰۰۰ و در زمان های مختلف یک ساعت، دو ساعت و سه ساعت در یک کوره الکتریکی بازپخت شدند. در شکل (۴–۳) دستگاه غوطه وری و کوره الکتریکی به کار برده شده برای تهیه لایه ها و سپس خشک سازی و بازپخت آنها نشان داده شده است. لایه های بدست آمده به ترتیب ما<sub>2</sub>، <sub>1</sub>S<sub>1</sub> و <sub>2</sub> میکن (۴–۳) دستگاه غوطه وری و کوره الکتریکی به نامگذاری شد. در ادامه به نتایج حاصل از بررسی خواص ساختاری و اپتیکی ایـن نمونـه ها پرداختـه شده است.



الف)



شکل ۴–۳: الف) دستگاه غوطه وری و کوره الکتریکی بکار برده شده برای تهیه لایه های SnO<sub>2</sub> مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ب) نحوه قرار گیری زیر لایه ها در دستگاه غوطه وری.

نمونه بدون بازپخت	$\mathbf{S}_{0\mathrm{h}}$
نمونه بازپخت شده به مدت ۱ ساعت در دمای نوعی ۴۰۰ <sup>0</sup> C (یا ۴۵۰ <sup>0</sup> C یا ۵۰۰ <sup>0</sup> C)	S <sub>1h</sub>
نمونه بازپخت شده به مدت ۲ ساعت در دمای نوعی ۴۰۰ <sup>0</sup> C (یا ۴۵۰ <sup>0</sup> C یا ۵۰۰ <sup>0</sup> C)	$S_{2h}$
نمونه بازپخت شده به مدت ۳ ساعت در دمای نوعی ۴۰۰ <sup>0</sup> C (یا ۴۵۰ <sup>0</sup> C یا ۵۰۰ <sup>0</sup> C)	$S_{3h}$

جدول ۴-۳: نحوه نامگذاری نمونه های تهیه شده در این بخش.

#### ۴-۴-۱ بررسی ساختار بلوری

مطالعه ساختار بلوری لایه های نازک SnO<sub>2</sub> توسط پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. در شکل (۴-۴) الگوی XRD لایه های تهیه شده نشان داده شده است.



<sup>0</sup>C (باز پخت در دماهای الف) XRD لایه های نازک SnO₂ قبل و بعد از باز پخت در دماهای الف) XRD (سکل ۴-۴؛ الگوی XRD لایه های نازک ۵۰۰ به مدت ۱ و ۳ ساعت.

همانطور که از طرح های پراش دیده می شود فاز دی اکسید قلع در نمونه های بدون بازپخت تشکیل نشده است و این نمونه ها آمورف می باشند. تجزیه و تحلیل داده های XRD نمونه های بازپخت شده در زمان های ۱ و ۳ ساعت در دماهای <sup>0</sup>C ۴۰۰ <sup>0</sup>C ۴۵۰ و <sup>C ۵</sup>C نشان می دهد که نمونه های بازپخت شده در زمان ۱ ساعت نیز دارای ساختار آمورف بوده، لیکن نمونه های بازپخت شده در زمان

نمونه	دمای بازپخت ( $^0\mathrm{C}$ )	متوسط اندازه بلورک (nm)
	۴۰۰ <sup>0</sup> C	۴/۷۹
$S_{3h}$	۴۵۰ <sup>0</sup> С	۴/۸۳
	۵۰۰ <sup>0</sup> C	۴/۸۷

جدول ۴-۴: مقادیر متوسط اندازه بلورک ها برای نمونه S<sub>3h</sub> در دماهای بازیخت مختلف.

#### ۴-۴-۲ بررسی طیف رامان

طیف های رامان لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت  $^{0}$  C <sup>0</sup>C با SnO<sup>0</sup> به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت در شکل (۴–۵) نشان داده شده است. ساختار روتایل SnO<sub>2</sub> با معلول واحد شش اتمی، ۱۸ ارتعاش ممکن را در منطقه اول بریلوئن نشان می دهـد[۴۴]. مـد های ارتعاشی مشخص شده در مرکز منطقه بریلوئن با نماد های IA<sub>1</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub>, IA<sub>2</sub> امد های IE<sub>3</sub> 2B<sub>1</sub> IB<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> IA<sub>2</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> ارتعاشی مشخص شده در مرکز منطقه بریلوئن با نماد های IA<sub>1</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub> IB<sub>1</sub> IB<sub>2</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> ارتعاشی مشخص شده در مرکز منطقه بریلوئن با نماد های IA<sub>1</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub>, IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub> IC<sub>2</sub> II IB<sub>2</sub> IB<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> ارتعاشی مشخص شده در مرکز منطقه بریلوئن با نماد های IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>1</sub> IA<sub>2</sub> IA<sub>1</sub> IA

دارد. در حالی که E<sub>u</sub> دو مد آکوستیک و یک مد اپتیکی دارد[۴۴]. همانطور که در این شکل ها مشاهده می شود برای نمونه های بازپخت شده به مدت یک ساعت در دماهای C<sup>0</sup> ۴۰۰ ک<sup>0</sup> ۴۵۰ و ۵۰۰<sup>0</sup> ۵ هیچ قله فعال رامان مشاهده نمی شود اما برای نمونه های بازپخت شده در زمان های ۲ و ۳ ساعت در همان دماها، قله های فعال رامان <sup>1</sup>-mc (E<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) ۹۸۹ و مد فعال فروسرخ <sup>1</sup>-matter در همان دماها، قله مای فعال رامان <sup>1</sup>-cm (E<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> قابل مشاهده می باشد[۴۵]. قله مختصه در موقعیت <sup>1</sup>-mc (A<sub>2u</sub>) cm<sup>-1</sup> مربوط به تشکیل پیوند های On-S-O قابل مشاهده می باشد[۴۵]. قله مختصه در مشاهده می شود[۴۵]. همچنین قله ظاهر شده در موقعیت <sup>1</sup>-۱۰۹۱ در همه طیف ها مربوط به زیر لایه شیشه می باشد.



شکل ۴-۵: طیف های رامان لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف) ۲<sup>۰</sup>۴۰۰<sup>0</sup> ب) ۴۵۰<sup>0</sup> ج) C<sup>۰</sup>۵۰۰ به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت.

### ۴-۴-۳ خواص اپتیکی

الف) طيف هاي عبور و جذب نمونه ها

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های عبور آنها با یک دستگاه طیف سنج ناحیـه -UV Vis در گستره طول موجی Mnc -۱۱۰۰ nm اندازه گیری شد. شکل (۴–۶) طیف های عبـور نمونـه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای C<sup>0</sup>C ۴۰۰ <sup>0</sup>C و C<sup>0</sup>C هر یک به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت را نشان می دهد.



شکل ۴-۶: طیف های عبور لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف) C<sup>0</sup> ۴۰۰<sup>0</sup> ب) ۴۵۰<sup>0</sup> ج) C<sup>0</sup> ۵۰۰ به مدت صفر، ۱، ۲ و ۳ ساعت. همانطور که در شکل های (۴-۶) الف و ب مشاهده می شود عبور متوسط این نمونه ها بالای ۸۰٪ است در حالیکه برای نمونه های بازپخت شده در دمای C<sup>0</sup> ۵۰۰ مقدار عبور اندکی کاهش یافته است

(شکل ۴-۶- ج). مقایسه طیف های عبور نمونه ها نشان می دهد که به طور کلی با افزایش زمان بازپخت از ۱ ساعت به ۳ ساعت، درصد متوسط عبور ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است، که این امر با توجه به نتایج XRD لایه ها می تواند به دلیل افزایش تبلور لایه ها به دلیل تشکیل ساختار بلوری و در نتیجه کاهش پراکندگی نور از مرزدانه ها باشد. نوسانی بودن بعضی طیف های عبور ( حضور نقاط مینیمم و ماکزیمم دراین طیف ها ) می تواند به دلیل تداخل پرتوهای بازتابیده از مرز هوا – لایه با پرتو بازتابیده از مرز لایه – زیر لایه باشد[۶۶]. ظاهر شدن این وضعیت به ویژه برای لایه های تهیه شده در زمان های بازپخت بیشتر (ارS<sub>3</sub>) به معنای دستیابی به لایه های با ضخامت های یکنواخت تر و فصل مشترک های صاف تر است[۴۷]. طیف های جذب نمونه ها نیز در شکل (۴-۷)



شکل ۴–۲: طیف های جذب لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف) <sup>0</sup>C<sup>0</sup>C ب) ۴۵۰<sup>0</sup>C ج) <sup>0</sup>C ۲۰۰ به مدت صفر، ۱، ۲ و ۳ ساعت.

به طور کلی میزان جذب در نمونه های بازپخت شده نسبت به نمونه های بدون بازپخت بیشتر است که این با رفتار عبور لایه ها (شکل ۴–۶) نیز در توافق است. رفتار نوسانی در طیف های جذب برای نمونه هایی که رفتار عبور آنها نوسانی بوده است نیز قابل مشاهده می باشد.

ب) گاف نواری نمونه ها

برای محاسبه گاف نواری مستقیم لایه ها از رابطه (۲–۸) استفاده شد که در اینجا به جای ضریب جذب (۵)، از مقادیر جذب (A) نمونه ها استفاده گردید. شکل (۴–۸) نمودار های تغییرات <sup>۲</sup> (Ahv) را بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه ها نشان می دهد.





شکل ۴–۸: نمودار های <sup>۲</sup> (Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده در دماهای بازپخت الف) ۲۰۰<sup>0</sup>C (۹۰۰۰ ب) ۵۰۰<sup>۵</sup>C ج) ۲۰ ۵۰۰ هر یک به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت.

با استفاده از برازش قسمت خطی این منحنی با محور انرژی، گاف نواری نمونه ها بدست آمده که مقادیر آنها در جدول (۴–۵) گزارش شده است. به طور کلی مقادیر بدست آمده برای گاف نواری لایـه ها در محدوده مقادیر گزارش شده برای لایه های نازک SnO2 می باشد[۶،۴۸]. مقایسه گاف نواری نمونه ها نشان می دهد که نمونه های بدون بازپخت دارای بیش ترین گاف نواری هستند در حالیکـه گاف نواری نمونه های بازپخت شده با افزایش زمان بازپخت از ۱ ساعت به ۳ ساعت اندکی کاهش پیدا کرده است. این نتیجه در توافق با گزارش های دیگران می باشـد [۶،۴۸]. ایـن کاهش گاف نواری ممکن است به دلیل بلورینگی لایه ها با افزایش زمان بازپخت از ۱ ساعت به ۳ ساعت اندکی کاهش پیدا ممکن است به دلیل بلورینگی لایه ها با افزایش زمان بازپخت که منجر به بزرگتر شدن اندازه بلـورک ممکن است به دلیل بلورینگی لایه ها با افزایش زمان بازپخت که منجر به بزرگتر شدن اندازه بلـورک ممکن است مربوط باشد. همانطور که الگوهای اشعه X لایه ها نشان داد افزایش زمان بازپخت باعث رزمان بازپخت بسیار جزیی است. این تغییـرات گاف نواری نمونه بازپخت شده در دمای C<sup>00</sup> با زمان بازپخت بسیار جزیی است. این تغییـرات می نهای می بازیخت شده در دمای C<sup>00</sup> با زمان بازیخت بسیار جزیی است. این تغییـرات در نمونـه های بازیخت شده در دمای C<sup>00</sup> با زمان بازیخت به محموس تر است که ممکن است به حضور تراز های وابسته به ناخالصی و نقص هـای بلـوری در گاف نواری لایه ها مربوط باشد.

نمونه	S <sub>0h</sub>	S <sub>1h</sub>	S <sub>2h</sub>	S <sub>3h</sub>	
گاف نواری ( <u>eV</u> )	۳/۹۵	۳/۸۹	۳/۸۹	۳/۸۲	
450 °C					

S<sub>1h</sub>

3/91

جدول ۴−۵: مقادیر گاف نواری نمونه ها در دماها و زمان های بازپخت مختلف. **400℃** 

50	n (	) က
30	0	L

نمونه

گاف نواری

(eV)

S<sub>0h</sub>

٣/٩۵

نمونه	S <sub>0h</sub>	S <sub>1h</sub>	S <sub>2h</sub>	S <sub>3h</sub>
گاف نواری (eV)	۳/۹۳	۳/۹۱	۳/۸۸	۳/۸۸

۴-۵ بررسی اثر دمای بازپخت بر لایه های نازک دی اکسید قلع

S<sub>2h</sub>

٣/٩٢

S<sub>3h</sub>

٣/٨۶

در بخش (۴–۴) به بررسی اثر زمان بازپخت بر لایه های نازک دی اکسید قلع پرداختیم که نتایج این بررسی نشان داد که عملیات بازپخت برای رسیدن به یک ساختار بلوری لازم بوده و همچنین زمان بازپخت برای بلورینگی لایه ها، ۳ ساعت می باشد. به همین دلیل در ادامه کار خواص ساختاری و اپتیکی لایه های بازپخت شده در دماهای مختلف C<sup>0</sup> ۴۰۰ ، C<sup>0</sup> ۴۵۰ و C<sup>0</sup> ۵۰۰ به مدت زمان ۳ ساعت با یکدیگر مقایسه شده اند تا دمای بازپخت مطلوب مشخص شود. نحوه نامگذاری نمونه ها در این بررسی در جدول(۴–۶) آمده است.

نمونه بدون بازپخت	$\mathbf{S}_{\mathrm{as}}$
نمونه بازپخت شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰۰ <sup>0</sup> C	S <sub>400</sub>
نمونه بازپخت شده به مدت ۳ ساعت در دمای $^{0}\mathrm{C}$ ۴۵۰ نمونه بازپخت	$S_{450}$
نمونه بازپخت شده به مدت ۳ ساعت در دمای $^{0}\mathrm{C}$ ۵۰۰ نمونه بازپخت	$\mathbf{S}_{500}$

جدول ۴-۶: نحوه نام گذاری نمونه های مطالعه شده در این بخش.

#### ۴–۵–۱ بررسی ساختار بلوری

در شکل (۴–۹) الگوی پراش اشعه ایکس لایه های نازک دی اکسید قلع نشان داده شده است. به منظور مقایسه الگوی XRD نمونه بدون بازپخت نیز در این شکل آمده است که نشان می دهد همانگونه که قبلا نیز اشاره شد در الگوی XRD نمونه های بازپخت شده قله های پراش از صفحه های (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۲۱۱) مربوط به تشکیل ساختار بلوری چهار گوش روتایل دی اکسید قلع ( ۴۰۰۵ – ۱۴۴۵ – ۲۹۰: JCPDS ) را نشان می دهد. در الگوی پراش نمونه های بازپخت شده در دماهای <sup>0</sup> و ۲۵۰ – ۴۹۰ یک قله ناخالصی در زاویه حدود ۳۲ درجه وجود دارد که مربوط به تشکیل فاز ثانویه و <sup>0</sup> ۴۵۰ پیک قله ناخالصی در زاویه حدود ۳۲ درجه وجود دارد که مربوط به تشکیل فاز ثانویه حذف شده است. قله پهن زمینه در زوایای کمتر از <sup>0</sup> ۳۵ مربوط به زیر لایه شیشه می باشد.



شکل ۴-۹: الگوی XRD لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

مقادیر ثابت های شبکه، متوسط اندازه بلورک ها و متوسط چگالی در رفتگی ها برای نمونه های مقادیر ثابت های شبکه، متوسط اندازه بلورک ها و متوسط چگالی در رفتگی ها برای نمونه ها (با S400 و S450 و S400 و مچنین ضخامت نمونه ها (با استفاده از تصاویر FESEM از مقطع عرضی) محاسبه شده اند در جدول (۴-۲) گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت اندازه متوسط بلورک ها اندکی افزایش

یافته است. این نتایج با گزارش جوی و همکارانش در توافق است[۳۸]. بر اساس کارت استاندارد A<sup>0</sup> مقادیر ثابت شبکه برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> با ساختار چهارگوشی روتایل برابر با A<sup>0</sup> و a = ۴/۷۳۸۲ و c = ۳/۱۸۷۱ A<sup>0</sup> و ۴/۷۳۸۲ مقادیر بدست آمده در اینکار با این مقادیر تطابق بسیار خوبی دارد. در شکل (۴–۱۰۰) روند تغییرات اندازه ابعاد بلورک ها با دما برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت چگالی در رفتگی ها کاهش یافته است.

	···				
نمونه	متوسط اندازه بلورک (D) (nm)	متوسط چگالی دررفتگی ها ( <b>گ</b> ) <sup>۲−</sup> (nm)	t ضخامت (nm)	ثابت شبکه (A <sup>0</sup> ) a=b	c ثابت شبکه (A <sup>0</sup> )
$\mathbf{S}_{400}$	۴/۷۹	•/• 479	۳۷۳	4/7272	W/197V
$\mathbf{S}_{450}$	۴/۸۳	•/• 479	۳۹۳	4/7780	W/197V
S <sub>500</sub>	۴/۸۷	•/• 477	۲۹۳	۴/۷۳۸۳	٣/١٨٩۴

جدول ۴–۷: مقادیر ثابت شبکه، متوسط اندازه بلورک ها، متوسط چگالی در رفتگی ها و ضخامت لایه های نازک دی اکسید قلع بازیخت شده در دماهای مختلف  $^0$  ۴۰۰  $^0$  ۴۵۰ و  $^0$  ۵۰۰.



شکل ۴-۱۰: تغییرات اندازه بلورک ها بر اساس دمای بازپخت برای لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص.

#### ۴-۵-۴ بررسی طیف رامان

طیف های رامان لایه های نازک 2 SnO با دماهای بازپخت مختلف در شکل (۴–۱۱) نشان داده شده است. طیف رامان نمونه ها رفتار کاملا مشابهی را نشان می دهند، شدت قلـه هـای ایـن طیـف بـرای نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰<sup>0</sup>C از سایر نمونه ها کمی بیشتر است. حضور قله های مشخص شده در طیف رامان وابسته به ارتعاشات پیوند های O-N تشکیل ساختار روتایل دی اکسید قلـع را تائیـد می کند که در توافق با گزارش گروه های تحقیقاتی دیگر است[۴۴]. در ایـن طیـف قلـه هـای فعـال رامان <sup>1-</sup> cm (ga) ۴۷۵، <sup>1-</sup>m (ga) و مد فعـال فروسـرخ <sup>1-</sup>m (A<sub>2u</sub>) ۴۷۵ و قلـه مختصـه نـانو ذرات 2 SnO در موقعیت <sup>1-</sup>m (A<sub>1g</sub>) cm<sup>-1</sup> مشاهده می شود.



شکل ۴–۱۱: طیف های رامان لایه های نازک دی اکسید قلع در دماهای بازپخت مختلف.

### ۴-۵-۳ بررسی مورفولوژی لایه ها

به منظور مطالعه مورفولوژی لایه ها و همچنین ضخامت آنها تصاویر FESEM از سطح و مقطع لایـه های نازک دی اکسید قلع بازپخت شده در دماهای مختلف ثبت شد. این تصاویر در شکل (۴–۱۲) و (۴–۱۳) در دو مقیاس ۵۰۰nm و ۱µm نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهـد کـه سطح زیر لایه تقریبا پوشیده از لایه نازک SnO<sub>2</sub> می باشد. یکنـواختی سـطح لایـه بازپخـت شـده در دمای  $^{0}$ ۴۵۰ $^{0}$  از سایر نمونه ها بهتر است. نحوه دانه بندی ذرات در لایه ها نیز تقریباً یکسان است. ترک خوردگی سطح لایه در این نمونه نیز از سایر نمونه ها کمتر است.



<sup>0</sup>C ،۴۰۰  $^{0}$ C از سطح لایه های نازک SnO<sub>2</sub> بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای FESEM شکل ۴–۱۲: تصاویر FESEM از سطح کا ۵۰۰ مازک  $^{0}$ C در دو مقیاس ۵۰۰nm و ۱µm.

همچنین تصاویر FESEM ثبت شده از مقطع لایه ها نیز نشان داد که ضخامت لایه ها تحت تاثیر دمای بازپخت تغییر می کند.



شکل ۴–۱۳: تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه های نازک SnO<sub>2</sub> در دو مقیاس ۵۰۰nm و μm قبل و بعد از بازپخت در دماهای C<sup>0</sup> ۴۰۰ ۴۵۰ و C<sup>0</sup> ۵۰۰

لایه های بازپخت شده در دمای C<sup>0</sup> ۵۰۰ و C<sup>0</sup> ۴۵۰ به ترتیب کم ترین (۲۹۳ nm) و بیشترین (nm ۳۹۳) ضخامت را دارند. ضخامت لایه بازپخت شده در دمای C<sup>0</sup> ۴۰۰ برابر ۳۷۳ nm می باشد در حالی که ضخامت لایه بازپخت نشده nm ۴۰۰ می باشد که همانگونه انتظار داریم از ضخامت لایه های بازپخت شده بیشتر است. عملیات بازپخت معمولا باعث خروج گاز های باقیمانده و ترکیبات آلی غیر اضافی در لایه شده و آن را متراکم تر می کند و در نتیجه می تواند باعث کاهش محسوس

ضخامت لايه شود.

### ۴-۵-۴ خواص اپتیکی

الف) طيف هاي عبور و جذب نمونه ها

در شکل (۴–۱۴) طیف های عبور و جذب نمونه های SnO<sub>2</sub> قبل و بعد از بازیخت در دماهای مختلف بر حسب طول موج فرودی در بازه طول موجی ۱۱۰۰–۳۰۰ نانومتر نشان داده شده است. نتایج ایـن اندازه گیری ها نشان می دهند که طیف های عبور نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف، دارای رفتاری تقریبا نوسانی می باشند. میانگین کلی عبور در نمونه های بازپخت شده در دماهای  $^{0}\mathrm{C}$  ۴۰۰ ( و  $^{0}$  ۴۵۰ و بدون بازیخت تقریبا یکسان و حدود ۹۰٪ است. میزان عبور در نمونه بازیخت شده در دمای C<sup>0</sup> ۵۰۰ علی رغم ضخامت کمتر از سایر نمونه ها کمتر است. این امـر ممکـن اسـت بـه دلیـل تراکم (چگالی) بیشتر این نمونه نسبت به سایر نمونه ها باشد. شفافیت بالای لایه های نازک دی اکسید قلع در بازه طیف مرئی بـرای سـاخت الکتـرود هـای شـفاف مـورد اسـتفاده در دسـتگاه هـای الكترونيك نورى حائز اهميت است[8]. همچنين رفتار تقريبا نوساني طيف هاى عبور نمونه ها مي تواند ناشی از یکنواختی خوب در فصل مشترک لایه های تهیه شده باشد. تداخل های سازنده طیف های بازتابی از فصل مشترک هوا-لایه نازک و لایه نازک-زیر لایه می تواند منجر به تولید طیف نوسانی شده باشد. شکل (۴–۱۴ ب) طیف های جذب لایه های نازک دی اکسید قلع را در دماهای بازپخت مختلف نشان می دهد. طیف های جذب نیز مانند عبور در ناحیه طیف مرئی رفتار تقریبا نوسانی دارند. لبه جذب نمونه ها نیز با انجام عملیات بازپخت نسبت به نمونه بدون بازپخت یک جابجایی قرمز کوچک که نشان دهنده کاهش مقدار گاف نواری در اثر فرآیند بازیخت است نشان می دهد. میزان جذب در نمونه بازپخت شده در دمای  $^{0}\mathrm{C}$  ۵۰۰ در بازه طول موجی اندازه گیری شـده از ساير نمونه ها بيشتر است.



شکل ۴-۱۴: طیف های الف) عبور و ب) جذب لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

### ب)ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

با استفاده از داده های طیف عبور می توان ضریب جذب (۵) نمونه ها را با کمک رابطه (۲–۹) بدست آورد. در شکل (۴–۱۵) تغییرات ضریب جذب نمونه ها بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود میزان ضریب جذب در ناحیه فرابنفش در همه نمونه ها به خصوص نمونه بازپخت شده در دمای C<sup>0</sup> ۵۰۰ به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. مقادیر ضریب جذب نیز که از مرتبه ۲۰<sup>۴</sup> cm<sup>-۱</sup> می باشد برای کاربرد های اپتیکی این لایـه هـا مناسـب مـی باشد.



شکل ۴-۱۵: طیف های ضریب جذب لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

برای محاسبه گاف نواری نمونه ها از رابطه (۲–۸) استفاده شد. نمودار های مربوطه <sup>۲</sup>(*α*hv) بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (۴–۱۶) نشان داده شده است. مقادیر گاف نـواری نمونـه هـا از بـرازش قسمت خطی این نمودار ها با محور انرژی بدست آمدند که مقادیر آنها در جدول (۴–۸) گزارش شـده است همانگونه که قبلا نیز اشاره شد مقادیر بدست آمده در توافق با گاف نواری گزارش شده برای لایه های نازک دی اکسید قلع می باشد[۸۰،۶]. نتایج بدست آمده نشان می دهد که نمونه بازپخت نشده دارای گاف نواری ۷۷ ۳/۹۸ می باشد که عملیات بازپخت باعث کـاهش محسوس آن شـده است. مقایسه مقادیر گاف نواری نمونه های بازپخت شده نشان می دهد با افزایش دمای بازپخت نشده به ک<sup>0</sup> ۵۰۰ گاف نواری اندکی افزایش می یابد که این می تواند به کـاهش چگـالی در رفتگی هـا در شبکه بلوری این نمونه نسبت به نمونه های بازپخت شده دیگر مربوط باشد (جدول ۴–۲). این کاهش شبکه بلوری این نمونه های بازپخت ممکن است به بلورینگی لایه ها در اثر عملیات بازپخت و گاف نواری نمونه ها بعد از عملیات بازپخت ممکن است به بلورینگی لایه ها در اثر عملیات بازپخت و



های وابسته به آنها در محدوده گاف نواری نیز ممکن است به کاهش گاف نواری کمک نموده باشـند.

شکل ۴–۱۶: نمودار های تغییرات <sup>۲</sup>(αhv) برحسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

نمونه	S <sub>as</sub>	S <sub>400</sub>	S <sub>450</sub>	S <sub>500</sub>
گاف نواری (eV)	٣/٩٨	٣/٩٢	٣/٩٣	۳/۹۴

جدول ۴-۸: مقادیر گاف نواری لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

**پ) طيف باز تاب نمونه ها** 

برای بررسی چگونگی بازتاب از سطح نمونه ها طیف های بازتاب آنها در بازه طول موجی ۱۱۰۰–۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند. نتایج این اندازه گیری ها در شکل (۴–۱۷) نشان داده شده است. بررسی طیف های بازتاب نشان می دهد که اگرچه شدت قله های بازتاب نمونه ها با یک دیگر متف اوت است لیکن رفتار کلی طیف های بازتاب شبیه هم می باشند. با توجه به تغییر گاف نواری لایه ها در اثر جابجایی لبه جذب آنها موقعیت قله ها و دره های مشاهده شده روی طیف های بازتاب نمونه ها نیز مقداری جابجا شده اند. در محدوده طول موجی ۲۰۰ ۸۲۰ مازتاب از نمونه از نمونه S400 و نمونه بدون بازیخت است. بازتاب از نمونه S500 کمتر از نمونه های دیگر می باشد. تغییر در شدت بازتاب از سطح نمونه ها ممکن است در نتیجه تغییر در نحوه دانه بندی ساختار سطح نمونه ها مول موجی علی می در نحوه دانه بندی ساختار سطح نمونه های و موجی در شدت بازتاب از سطح نمونه های دیگر می باشد. تغییر در شدت بازتاب از سطح نمونه ها ممکن است در نتیجه تغییر در نحوه دانه بندی ساختار سطح نمونه ها و همچنین تغییر در زبری سطح لایه ها باشد.



شکل ۴-۱۷: طیف بازتاب لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

### ت) ضریب خاموشی و ضریب شکست نمونه ها

با استفاده از داده های طیف بازتاب، ضرایب جذب (α) و رابطه های (۲-۱۴) و (۲–۱۵) ضریب خاموشی (k) و ضریب شکست (n) نمونه ها قبل و بعد از عملیات بازپخت در دماهای مختلف محاسبه شدند. نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در شکل (۴–۱۸) رسم شده است. همانگونه که انتظار داریم نحوه تغییرات ضریب خاموشی شبیه تغییرات جذب در لایه هاست، تغییرات این ضریب در نزدیکی لبه جذب شدید و پس از آن با افزایش طول موج برای نمونه های بدون بازپخت و S400 به طور قابل توجهی کاهش می یابد که نشان دهنده رفتار عایق گونه نمونه ها در این محدوده طول موجی است. ضریب خاموشی نمونه بدون بازپخت از نمونه های بازپخت شده کمتر است که احتمالا می تواند نشانگر کاهش مقاومت الکتریکی نمونه ها با انجام عملیات بازپخت باشد. ضریب خاموشی نمونه بازپخت شده در دمای C<sup>0</sup> ۵۰۰ در مقایسه با نمونه های دیگر در بازه طول موجی اندازه گیری شده بیشتر است که این می تواند حاکی از خواص الکتریکی بهتر این نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها باشد.



شکل ۴-۱۸: نمودار های ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف. نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج در شکل (۴–۱۹) رسم شده است. همانطور که انتظار داریم تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج در نزدیکی لبه جذب شدید تر از سایر نواحی طول موجی است و با افزایش طول موج دچار نوسان می شود. همچنین با انجام عملیات بازپخت ضریب شکست نمونه افزایش یافته است. مقایسه طیف های عبور و شکست لایه ها نشان می دهد که حضور نقاط کمینه و بیشینه در طیف های جذب ممکن است به تداخل های سازنده پرتو های بازتابیده از مرز هوا – لایه با پرتو بازتابیده از مرز لایه – زیرلایه نیز مربوط باشد[۴۶].



شکل ۴–۱۹: نمودار های ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

ث) ثابت های دی الکتریک نمونه ها

تغییرات ثابت های دی الکتریک حقیقی (r<sup>3</sup>) و موهومی (E<sub>i</sub>) بر حسب طول موج برای نمونه ها در شکل (۴–۲۰) نشان داده شده است. قسمت حقیقی (r<sup>3</sup>) و موهومی (E<sub>i</sub>) ثابت دی الکتریک به ترتیب نشانگر پاشندگی و اتلاف در محیط می باشند که به ترتیب از روابط (۲–۱۶) و (۲–۱۷) محاسبه شده اند. همانگونه که انتظار می رود رفتار نمودار های r<sup>3</sup> و i<sup>3</sup> به ترتیب با نمودار های n و k در توافق است. طبق گزارش اوانگ <sup>(</sup> و همکارانش ثوابت دی الکتریک به چگالی مرز دانه ها بستگی دارد که با کوچک شدن اندازه دانه ها، مرز دانه ها افزایش و در نتیجه میزان پراکندگی و اتلاف نیز افزایش می یابد[۴۹].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Awangi



شکل ۴-۲۰: نمودار های ثوابت دی الکتریک بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف الف) <sub>۶</sub><sub>۲</sub> ب) ا

۴-۶ بررسی اثر آلایش ایندیوم بر لایه های نازک دی اکسید قلع

در بخش ۴–۵ اثر دمای بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک SnO<sub>2</sub> بررسی شد که نتایج حاصل نشان داد که به طور کلی نمونه بازپخت شده در دمای C<sup>0</sup>C به مدت ۳ ساعت دارای خواص ساختاری و اپتیکی مناسبی می باشد لذا در ادامه کار برای تهیه لایه های SnO<sub>2</sub> آلایش شده با In از این شرایط استفاده شد. سپس لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ۲/۵٪، ۵٪، ۱۰٪و ۱۵٪ اتمی ایندیوم که شرح آن در بخش (۴–۳) داده شد تهیه شدند. نحوه نامگذاری نمونه های مورد بررسی در جدول (۴–۹) آمده است.

نمونه خالص	S <sub>0%</sub>
نمونه آلایش شده با ۲/۵٪ اتمی ایندیوم	S <sub>2.5%</sub>
نمونه آلایش شده با ۵٪ اتمی ایندیوم	$\mathbf{S}_{5\%}$
نمونه آلایش شده با ۱۰٪ اتمی ایندیوم	$\mathbf{S}_{10\%}$
نمونه آلایش شده با ۱۵٪ اتمی ایندیوم	S <sub>15%</sub>

جدول ۴-۹: نحوه نامگذاری نمونه های مورد بررسی در این بخش.

#### ۴–۶–۱ بررسی ساختار بلوری

شکل (۴–۲۱) الگوی XRD لایه های 2snO خالص و آلایش شده با ایندیوم را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود قله های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۱) و (۲۱۱) مربوط به تشکیل ساختار چهار گوشی روتایل دی اکسید قلع در الگوی XRD همه نمونه ها وجود دارد. مقایسه الگوی XRD لایه ها نشان می دهد که با افزایش درصد ایندیوم شدت نسبی قله های پراش به تدریج کاهش می یابد. همچنین هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فازهای ثانویه و یا خوشه های ایندیوم در طیف های پراش مشاهده نمی شود. عنصر قلع متعلق به گروه چهارم جدول تناوبی و ایندیوم متعلق به گروه سوم جدول تناوبی است. با وارد کردن ناخالصی ایندیوم در ساختار دی اکسید قلع، در صورت جانشینی اتم های ایندیوم به جای اتم های قلع، به علت بزرگ تر بودن شعاع یونی اتم های ایندیوم (حدود <sup>0</sup> ۸ ۸۱/۱) نسبت به قلع (حدود <sup>0</sup> ۸ ۲/۱۴) ممکن است ثابت های شبکه بلوری دستخوش تغییر شوند[۳۸]. همچنین جابجایی به سمت زوایای کمتر در قله های پراش نمونه های آلایش شده در الگوی XRD لایه ها می تواند به همین دلیل باشد.



شکل ۴–۲۱: الگوی XRD نمونه های SnO<sub>2</sub>:In با درصد های اتمی ایندیوم به قلع : صفر، ۲/۵٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪.

ثابت های شبکه بلوری، اندازه متوسط بلورک ها و متوسط چگالی در رفتگی ها برای نمونه های SnO<sub>2</sub> آلایش یافته با ایندیوم از روابط (۲–۳)، (۲–۴) و (۲–۵) و همچنین ضخامت نمونه های S<sub>2.5%</sub>، S<sub>0%</sub> و S<sub>15%</sub> (با استفاده از تصاویر FESEM از مقطع عرضی) و ضخامت نمونه S<sub>10%</sub> از روابط (۲-۱۰)، (۲-۱۱)، (۲–۱۲) و (۲–۱۳) محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۴–۱۰) گزارش شده است. ایـن نتـایج نشان می دهد که با افزایش ایندیوم ثابت شبکه افزایش یافته است که همانگونه که اشاره شد احتمالا به جانشینی اتم های In به جای اتم های Sn که شعاع یونی بزرگتری دارنـد مربـوط مـی باشـد. ایـن نتایج با گزارش موجدت کاگلار ٬ و همکارانش در توافق است[۳۴]. همچنین اندازه متوسط بلورک ها با افزایش ایندیوم کاهش می یابد که این نتایج با گزارش جوی<sup>۲</sup> و همکارانش در توافق اسـت[۳۸]. در شکل (۴–۲۲) روند تغییرات اندازه ابعاد بلورک ها برای SnO<sub>2</sub> آلایش شده با ایندیوم نشان داده شـده است. تغییرات چگالی در رفتگی ها با ابعاد بلورک ها نسبت عکس دارد. با کاهش اندازه بلورک چگالی در رفتگی افزایش یافته است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mujdat Caglar <sup>2</sup> Joy

مقدار ایندیوم آلایش شده (درصد اتمی ( <u>In</u> )	اندازه متوسط بلور ک (D) (nm)	متوسط چگالی دررفتگی ها ( <b>ð</b> ) ۲ <sup>-۲</sup> (nm)	t ضخامت (nm)	a=b ثابت شبکه (A <sup>0</sup> )	c ثابت شبکه (A <sup>0</sup> )
·/.•	۴/۸۷	•/• 47 1	۲۹۳	۴/۷۳۸۳	٣/١٨٩۴
·/.۲/۵	۴/۳۶	•/•۵۲۶	۴۷۳	۴/۷۶۱۰	٣/١٩٩٣
7.Δ	۴/۴۸	•/•۴٩٨	_	۴/۷۸۵۲	۳/۲ • ۹ ۱
7.1 •	۴/۲۶	•/•۵۵١	۲۸۸	۴/۷۴۷۶	۳/۲۱۰۸
7.10	٣/٧٢	•/• ٧٢٣	۱۷۳	4/7782	۳/۲۲۲۴

جدول ۴-۱۰: مقادیر ثابت های شبکه، ضخامت، اندازه متوسط بلورک ها و متوسط چگالی دررفتگی های لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با درصد های اتمی ایندیوم.



شکل ۴-۲۲: تغییرات اندازه بلورک ها بر اساس میزان آلایش ناخالصی ایندیوم در دی اکسید قلع.

# ۴-۶-۲ بررسی طیف رامان

طیف های رامان لایه های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ایندیوم در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۳: طیف رامان لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با ایندیوم.

در این طیف قله های فعال رامان در موقعیت های <sup>1</sup>-۴۴۷cm و <sup>1</sup> ۷۷۲ Cm که به ترتیب مربوط به نوار  $A_{1g}$  نوار  $B_{2g}$  و  $B_{2g}$  و  $B_{2g}$  است قابل مشاهده می باشد. نوار ارتعاشی در موقعیت <sup>1</sup>-۵۶۳ cm مربوط به نوار  $A_{1g}$  که مربوط به نوار  $B_{2g}$  و  $B_{2g}$  و  $B_{2g}$  است قابل مشاهده می باشد. نوار ارتعاشی در موقعیت <sup>1</sup>-۵۶۳ cm مربوط به نوار  $A_{1g}$  که مد اساسی ارتعاشی ساختار روتایل  $SnO_2$  بوده نیز در طیف رامان نمونه ها مشاهده می شود. همچنین قله ظاهر شده در موقعیت <sup>1</sup>-۵۶۳ cm مربوط به مد های سطحی نانو ساختار  $SnO_2$  در بعضی طیف ها، مربوط به مد های سطحی نانو ساختار  $SnO_2$ .

# ۴-۶-۴ بررسی مورفولوژی سطح

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه ها تصاویر FESEM از سطح لایه های نازک SnO<sub>2</sub> آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم ثبت شد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها در دو مقیاس m γ و Δ۰۰ nm در شکل (۴–۲۴) نشان داده شده است. مقایسه تصاویر FESEM نمونه ها در دو مقیاس می دهد که با افزایش غلظت ایندیوم اندازه دانه ها کوچکتر و توزیع آنها یکنواخت تر شده است. نتایج این بررسی نشان می دهد به طور کلی آلایش ایندیوم و افزایش آن تاثیر قابل توجهی در مورفولوژی لایه ها دارد.



شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با درصد های اتمی متفاوت ایندیوم. برای بررسی ضخامت لایه ها تصاویر FESEM از سطح مقطع آنها ثبت شد و تصاویر نوعی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با کمترین و بیشترین آلایش ایندیوم در شکل (۴-

۲۵) نشان داده شده است. مقدار ضخامت لایه برای نمونه خالص ۲۹۳nm، نمونه با کمترین آلایش ۴۷۳nm و نمونه با بیشترین آلایش ایندیوم ۱۷۳nm بدست آمد که با گزارش دیگران نیز در توافق است[۴۲].



شکل۴–۲۵: تصاویر سطح مقطع ثبت شده از نمونه های SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش یافته با درصد اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪

اينديوم.

# ۴-۶-۴ آنالیز پاشندگی انرژی پر تو ایکس(EDX)

به منظور مشخص نمودن ترکیب عنصری به عنوان نمونه لایه های خالص (۵٫۵۸) و آلایش شده با بیش ترین مقدار ایندیوم (۵٫۱۶۸) مورد آنالیز EDX قرار گرفتند. نتایج این آنالیز در شکل های (۴–۲۶) و (۴–۲۷) و درصد اتمی عناصر موجود در لایه ها در جدول (۴–۱۱) و (۴–۱۲) آمده است. نتایج آنالیز برای نمونه خالص نشان می دهد که عناصر اصلی ترکیب SnO<sub>2</sub> یعنی قلع و اکسیژن در طیف حضور دارند. همچنین حضور عناصر دیگری مانند کلر (Cl)، سیلیکون (Si) و سدیم (Na)که احتمالا مربوط به زیر لایه های شیشه ای هستند در طیف مشاهده گردید.



Life By (Nev)

شکل ۴-۲۶: آنالیز EDX برای نمونه خالص (Sow) لایه های نازک دی اکسید قلع.

جدول ۴–۱۱: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه خالص (۵٫%) لایه های نازک دی اکسید قلع.

عنصر	اكسيژن (O)	قلع (Sn)
at%	88/N	۱۸/۸۸

نتایج آنالیز برای نمونه آلایش شده با بیش ترین مقدار ایندیوم (S<sub>15</sub>%) نشان می دهد که عناصر اصلی ترکیب SnO<sub>2</sub> یعنی قلع و اکسیژن به طور موثری در طیف حضور دارند. همچنین حضور عنصر ناخالصی ایندیوم نیز در این طیف مشاهده می شود. همچنین حضور عناصر دیگری مانند کلر (Cl)، سیلیکون (Si) و سدیم (Na)که احتمالا مربوط به زیر لایه های شیشه ای هستند در طیف مشاهده گردید.



شكل ۴–۲۷: آناليز EDX براي نمونه آلايش شده با بيش ترين مقدار اينديوم (S15%).

جدول ۴–١٢: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه آلایش شده با بیش ترین مقدار ایندیوم (۶٫۱۶%).

عنصر	اکسیژن (0)	قلع (Sn)	اينديوم (In)
at%	97/59	١٨/٩٢	٣/٢۶

۴–۶–۵ خواص اپتیکی

الف) طيف هاي عبور و جذب نمونه ها

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف های عبور و جذب آنها در ناحیه ۱۱۰۰–۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند که نتایج آن در شکل (۴–۲۸) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود عبور متوسط نمونه بدون آلایش حدود ۸۵٪ می باشد که پس از آلایش به طرز قابل توجهی کاهش یافته است. برای نمونه <sub>5</sub>% میزان عبور به حدود ۶۰٪ کاهش می یابد. کاهش طیف عبور نمونه <sub>55</sub>% با وجود غلظت آلایش کم در مقایسه با طیف عبور نمونه های شامل ۱۰٪ و ۱۵٪ ناخالصی ایندیوم ممکن است به مورفولوژی سطح این لایه (حضور ترکهای بیشتر در سطح آن) در مقایسه با لایه های دیگر مربوط باشد (شکل ۴–۲۲).



شکل ۴–۲۸: طیف های الف) عبور و ب) جذب لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم.

رفتار کلی داده ها نشان می دهد که با افزایش تراکم ناخالصی به ۱۵٪ (نمونه <sup>S15</sup>%) ضریب عبور لایه ها در حدود ۵ درصد و برای نمونه <sup>S5</sup>% تا ۲۵ درصد کاهش یافته است. به طور کلی با آلایش ایندیوم به دلیل کاهش ابعاد بلورک ها پراکندگی فوتونها توسط نواقص شبکه ای بر اثر حضور اتم های ناخالصی افزایش یافته و در نتیجه انتظار داریم عبور از لایه ها کاهش یابد[۵۰]. ایس کاهش میزان عبور نمونه ها به تاثیر تهی جاهای اکسیژن نیز نسبت داده شده است[۵۱]. همچنین مقایسه طیف عبور نمونه ها نشان می دهد که لبه جذب لایه های آلایش شده به سمت انرژی های کمتر جابجا شده است که به معنای کاهش گاف نواری لایه های آلایش شده می باشد. جابجایی لبه جذب لایه ها در مقایسه طیف جذب لایه ها در محدوده گاف نواری آنها نیز قابل مشاهده است(شکل ۴–۲۸–ب).

### ب)ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

با استفاده از داده های طیف عبور ضریب جذب (α) لایه ها با کمک رابط ۲ (۲-۹) برای نمونه های بدون آلایش و آلایش شده با کمترین (۳٫۵٫۵) و بیشترین (۳٫۱۶٫۵) مقدار ایندیوم بدست آمدند. در شکل (۴–۲۹) تغییرات ضریب جذب این نمونه ها بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شده است. چنانچه در شکل (۴–۲۹) مشاهده می شود، به طور کلی به ازای یک طول موج معین، با آلایش ایندیوم ضریب جذب لایه ها افزایش یافته است.



شکل ۴–۲۹: طیف های ضریب جذب لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با ۲/۵٪ و ۱۵٪ اتمی ایندیوم.

برای محاسبه گاف نواری لایه ها از رابطه (۲–۸) استفاده شد که در آن به جای ضریب جـذب (α)، از داده های جذب (A) نمونه ها استفاده شد و نمودار های <sup>۲</sup> (Ahv) بر حسب انـرژی فوتـون فـرودی در
شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول (۴-۱۳)گزارش شده است.



شکل ۴–۳۰: نمودار تغییرات <sup>۲</sup> (Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم.

جدول ۴-١٣: مقادير گاف نواري بدست آمده براي نمونه هاي بدون آلايش و آلايش شده با اينديوم.

نمونه	S <sub>0%</sub>	S <sub>2.5%</sub>	S <sub>5%</sub>	S <sub>10%</sub>	S <sub>15%</sub>
گاف نواری(eV)	۳/۹۴	٣/٨٨	37/84	٣/٧٧	۳/۶٩

همانطور که مقادیر گاف نواری نشان می دهند با افزایش ناخالصی ایندیوم گاف نواری نمونه ها کاهش می یابد که این نتیجه با گزارش دیگران نیز در توافق است[۳۴]. بررسی نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار ناخالصی ایندیوم، گاف نواری از مقدار ۷۹ ۳/۹۴ برای نمونه خالص (۵۰%) به مقدار ۷۷ افزایش مقدار ناخالصی ایندیوم، گاف نواری از مقدار ۷۹ ۳/۹۴ برای نمونه خالص (۵۰%) به مقدار ۷ مراج ۳/۶۹ برای نمونه به ازای بیشترین مقدار ایندیوم (۱۵۰%) به دلیل جابجایی قرمز لبه نوار جذب کاهش یافته است. این پدیده می تواند به دلیل حضور تراز های وابسته به ناخالصی و نقص های بلوری در گاف نواری لایه های مربوط باشد. حضور این تراز های وابسته به ناخالصی و نقص های بلوری در گاف نواری لایه می تواند به دلیل حضور تراز های وابسته به ناخالصی و نقص های بلوری در گافته است. این پدیده می تواند به دلیل حضور این تراز های ناخالصی در زیر لبه نوار رسانش یا لبه نوار ظرفین می تواند منجر به جابجایی قرمز لبه جذب ذاتی شده و در نتیجه باعث کاهش گاف نواری

گردد. در شکل (۴–۳۱) تغییرات گاف نواری بر حسب تغییرات غلظت ایندیوم نشان داده شده است. کمترین میزان گاف نواری برای نمونه آلایش شده با ۵٪ اتمی ایندیوم (S<sub>5%</sub>) (S<sub>5%</sub>) بدست آمد که اندازه بلورک آن در مقایسه با نمونه های آلایش شده دیگر از همه بیشتر است این رفتار در توافق با گزارش دیگران نیز می باشد[۵۰].



**پ) طيف باز تاب نمونه ها** 

برای بررسی خصوصیات اپتیکی نمونه ها طیف بازتاب آنها در بازه طول موجی ۱۹۰۰–۳۰۰ نانومتر نیز اندازه گیری شدند که نتایج آن در شکل (۴–۳۲) نشان داده شده است. بررسی طیف های بازتاب نشان می دهد که نمونه بدون آلایش دارای کمترین بازتاب می باشد و با افزایش مقدار آلایش ایندیوم بازتاب از نمونه ها بیشتر شده است. در بین نمونه های آلایش شده، نمونه با آلایش ۵٪ اتمی ایندیوم دارای کمترین بازتاب است که احتمالا بدلیل مورفولوژی سطح این لایه در مقایسه با لایه های آلایش شده دیگر است. افزایش بازتاب در نمونه های آلایش شده با افزایش میزان آلایش ممکن است بدلیل حضور بیشتر اتم های فلزی ایندیوم در سطح و در نتیجه افزایش خاصیت بازتابندگی از سطح لایه ها باشد.



شکل ۴-۳۲: طیف بازتاب لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم.

ت) ضریب خاموشی و ضریب شکست نمونه ها

با استفاده از داده های طیف های بازتاب، ضرایب جذب (α) و رابطه های (۲-۱۴) و (۲–۱۵) ضریب خاموشی (k) و شکست (n) نمونه های خالص و آلایش شده با ایندیوم محاسبه شدند. نمودار تغییرات ضریب خاموشی (برای نمونه SnO<sub>2</sub> خالص و نمونه های آلایش شده با کمترین و بیشترین میزان ایندیوم) بر حسب طول موج در شکل (۴–۳۳) رسم شده است.



شکل ۴–۳۳: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪ ایندیوم.

همانطور که انتظار داریم رفتار ضرائب جذب و خاموشی نمونه های یکسان، مشابه یکدیگر می باشـند. مقایسه رفتار ضرایب خاموشی نمونه ها نشان می دهد که در بـازه طـول مـوجی انـدازه گیـری شـده ضریب خاموشی نمونه با بیشترین آلایش ایندیوم (Sog) بیشـتر از نمونـه خـالص (Sog) و نمونـه بـا کمترین آلایش ایندیوم (S2.5%) می باشد که نشان دهنده افزایش تراکم الکترونی در ایـن نمونـه و در نتیجه کاهش مقاومت الکتریکی آن می باشد. شکل (۴–۳۴) تغییرات ضریب شکست را بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۸٪



شکل ۴–۳۴: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪ ایندیوم.

همانطور که مشاهده می شود به طور طبیعی تغییرات ضریب شکست در نواحی لبه جذب برای نمونه خالص (So%) و آلایش شده با کمترین مقدار ایندیوم (S<sub>2.5%</sub>)، شدیدتر از سایر نواحی اندازه گیری شده است. نمونه خالص و نمونه با بیشترین مقدار آلایش ایندیوم ( S<sub>15%</sub>) به ترتیب بیشترین و کمترین ضریب شکست را دارا می باشند.

ث) ثابت های دی الکتریک نمونه ها

ثابت های دی الکتریک حقیقی (٤٢) و موهومی (٤ڼ) نمونه های خالص و آلایش شده بـا ٢/۵٪ و ١۵٪ اتمی ایندیوم با کمک روابط (٢-٣٥) و (٢-٣١) محاسبه شدند که نتـایج آن در شـکل (۴-٣٥) نشـان داده شده است.



شکل ۴–۳۵: تغییرات ثابتهای دی الکتریک حقیقی (٤٦) و موهومی (٤٦) بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی ۲/۵٪ و ۱۵٪ ایندیوم: الف) ٤٦٪ ب) ٤٠

رفتار منحنی  $\mathcal{E}_r$  که متناسب با پاشندگی موج فرودی است با رفتار منحنی ضریب شکست هر نمونه مشابه است. همچنین تغییرات ضریب دی الکتریک موهومی ( $\mathcal{E}_i$ ) که معرف اتلاف موج فرودی در لایه

است با منحنی ضریب خاموشی هر نمونه مشابه می باشد. همانطور که در شکل مشاهده می شود با افزایش مقدار ایندیوم قسمت حقیقی (٤r)، تابع دی الکتریک به دلیل افزایش پاشندگی موج فرودی در لایه (به دلیل کاهش اندازه بلورک) کاهش می یابد.

### ۴-۶-۶ خواص الکتریکی

به منظور بررسی خواص الکتریکی لایه ها اندازه گیری های اثر هال انجام شد. این اندازه گیری ها نشان داد که لایه ها دارای هدایت نوع n هستند. متاسفانه سایر نتایج بدست آمده نتایج قابل قبولی برای گزارش در اینکار نبودند و فرصت کافی و هزینه لازم برای بررسی های بیشتر و دقیق تر در این پایان نامه نیز فراهم نگردید.

## ۴-۷ طیف رامان نانو ذرات SnO₂ خالص و آلایش شده

در اینکار همچنین نانو ذرات SnO خالص و آلایش شده با ایندیوم (و قرص های ساخته شده توسط این نانو ذرات) با روش سل-ژل تهیه و در دمای<sup>0</sup> ۵۰۰ به مدت ۳ ساعت بازیخت شدند که در ادامه به بررسی خواص ساختاری آنها پرداخته شده است. طیف های رامان نانو ذرات SnO خالص و آلایش شده با ایندیوم در شکل (۴–۳۶) نشان داده شده است. قله های فعال IR مشاهده شده در طیف رامان به وضوح متعلق به مد های فعال رامان ساختار روتایل SnO هستند. در نمونه SnO حجمی، مد های فعال رامان در <sup>۱-</sup> ۲۳۲ مربوط به نوار g<sub>1</sub>B ، در <sup>1-</sup> ۶۳۲ مربوط بـه نـوار g<sub>1</sub>A ، در <sup>1-</sup> ۲۳۲ ۲۳ مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۳۰ ۲۰۰ مربوط به نوار g<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g<sub>2</sub> SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۳۰ ۲۰۰ مربوط به نوار g<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g<sub>2</sub> SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۳۰ ۲۰۰ مربوط به نوار g<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g<sub>2</sub> SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۳۰ ۲۰۰ مربوط به نوار g<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g<sub>2</sub> SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۳۰ ۲۰۰ مربوط به نوار g<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۲۰۰ ۳۰۰ مربوط به نوار و<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۲۰۰ ۳۰۰ مربوط به نوار و<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۳۰ ۳۰۰ مربوط به نوار و<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۲۰۰ ۳۰۰ مربوط به نوار و<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g<sub>1</sub>A و g SnO مربوط به نوار gE و در <sup>1-</sup> ۲۰۰ ۳۰۰ مربوط به نوار و<sub>1</sub>B می باشد. در مورد حاضر، مـد هـای g SnO مربوط به نوار و و در تعمی محور <sup>1</sup> مربور و ایر مربود و ایر مونونه ار مورد و تراکمی محور <sup>2</sup> است. و و g SnO مربود مورد مورد محور <sup>2</sup> است، در صورتیکه ارتعاشات مد gE همیشه در راستای محور <sup>2</sup> است. مد های ارتعاشی کمی به طرف عدد موج بزرگتر با افزایش تراکم NI در SnO تو و تونونها منجر می شود. این فونونهای بسیار پر انرژی با فوتون تابشی بر همکنش می دهند به طوری که فوتون های cm<sup>-1</sup> پراکنده شده انرژی داشته و بنابراین قله مربوطه به اعداد موج بالاتر انتقال می یابد. قله پهان <sup>1</sup>-cm پراکنده شده انرژی داشته و بنابراین قله مربوطه به اعداد موج بالاتر انتقال می یابد. قله پهان <sup>1</sup>-cm پراکنده شده انرژی داشته و بنابراین قله مربوطه به اعداد موج بالاتر انتقال می یابد. قله پهان <sup>1</sup>-cm پراکنده شده انرژی داشته و بنابراین قله مربوطه به اعداد موج بالاتر انتقال می یابد. قله پهان <sup>1</sup>-cm پراکنده شده انرژی داشته و بنابراین قله مربوطه به اعداد موج بالاتر انتقال می یابد. قله پهان <sup>1</sup>-cm پراکنده می براکنده شده انرژی داشته و بنابراین قله مربوطه به اعداد موج بالاتر انتقال می یابد. قله پهان <sup>1</sup>-cm پراکنده می برای با بازی دارد می بود. در این مد، اتم های اکسیژن در صفحه عمود بر محور c ارتعاش می کنند. ویژگی یونی پیوند بین Sn-O مسئول مد وا



شکل ۴–۳۶: طیف رامان نانو ذرات SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم .

طیف های رامان قرص های 2snO خالص (۵٫%) و آلایش شده با بیشترین مقدار ایندیوم (۵٫۱۶%) در شکل (۴–۳۷) نشان داده شده است. طیف رامان قرص های 2snO خالص و آلایش شده با ایندیوم، تمام نوارهای مشخصه 2snO را در ناحیه فرکانس پایین، یعنی (۹٫۹٪ و (۹۹٪ ۴۹۷ نشان می دهد. با مقایسه طیف های رامان لایه های نازک (بخش۴–۶–۲)، نانوذرات و قرص 2snO خالص و آلایش یافته با ایندیوم مشاهده کردیم که قله های فعال رامان در همه ی طیف ها ظاهر شده اند و نتایج با همدیگر در تطابق می باشند. قله های اضافه در <sup>1-</sup> ۱۰۹ در همه می طیف های لایه های نازک snO2 خالص و آلایش می از در نازی ایندیوم مشاهده کردیم که قله های فعال رامان در همه ی طیف ها ظاهر شده اند و نتایج با ساختار دی تاکسید قلع نسبت داده شده است[۴۴].



شکل ۴–۳۷: طیف رامان نمونه های قرص SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده با ۱۵٪ اتمی ایندیوم.

#### ۴-۸ جمع بندی

در این پایان نامه لایه های نازک دی اکسید قلع خالص و آلایش شده با درصد های اتمی مختلف ایندیوم بر روی زیر لایه های شیشه از طریق فرآیند سل-ژل غوطه وری تهیه شدند. سپس اثر زمان بازپخت، دمای بازپخت و آلایش ایندیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی اثر زمان و دمای بازپخت روی خواص لایه نازک SnO2، بازپخت نمونه ها در دماهای <sup>0</sup> ۴۰۰ ، <sup>0</sup> ۴۵۰ و <sup>0</sup> ۵۰۰ و در هر دما در زمان های ۱، ۲ و ۳ ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. مطالعه طیف های XRD نمونه ها نشان داد که فاز دی اکسید قلع در نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در زمان ۱ ساعت در دماهای <sup>0</sup> ۴۰۰ <sup>0</sup> ۲۰۰ می تشکیل نشده است و نمونه ها آمورف می باشند. اما در زمان بازپخت ۳ ساعت نمونه ها دارای ساختار بس بلوری چهار گوشی روتایل SnO2 هستندکه با افزایش زمان بازپخت کیفیت بلوری نمونه ها بهبود پیدا می کنند. طیف رامان نمونه ها نشان داد که در زمان بازپخت کیفیت بلوری نمونه ها بهبود پیدا می که عبور متوسط در این نمونه ها بالای ۸۰٪ می باشد و با افزایش زمان بازپخت از ۱ ساعت به ۳ ساعت درصد عبور ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. نمودار گاف نواری نمونه ها نشان داد که نمونه های بدون بازپخت دارای بیشترین مقدار گاف نواری هستند در حالی که گاف نواری نمونه های بازپخت شده با افزایش زمان بازپخت از ۱ ساعت به ۳ ساعت اندکی کاهش پیدا می کنند.

در بررسی اثر دمای بازپخت، بازپخت نمونه ها در دماهای  $^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} e \circ ^{0}$  به مدت ۳ ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. طیف های XRD نمونه ها نشان داد نمونه های بازپخت شده در دماهای  $^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0} \circ ^{0}$  ساختار بلوری چهار گوشی روتایل SNO2 دارند. در الگوی پراش نمونه های بازپخت شده در  $^{0} \circ ^{0} \circ ^{0}$ 

برای بررسی اثر آلایش ایندیوم بر خواص لایه های نازک دی اکسید قلع از محلول های با درصد اتمی صفر، ۲/۵٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ ایندیوم، برای لایه نشانی نمونه ها به روش سل-ژل غوطه وری بر روی زیر لایه های شیشه ای استفاده شد. بازپخت نمونه ها در دمای <sup>0</sup>C ۲۰۰ و به مدت ۳ ساعت در یک کوره الکتریکی انجام گرفت. طیف های XRD نمونه ها قله های متناظر به پراش از صفحه های

(۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۱) و (۲۱۱) ساختار بلوری چهار گوشی روتایل SnO<sub>2</sub> را نشان داد. همچنین هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه و یا خوشه های ایندیوم در طیف های پراش مشاهده نشد. با افزایش آلایش ایندیوم، ثابت های شبکه افزایش و متوسط اندازه بلورک ها کاهش می یابد. نتایج آنالیز رامان نمونه ها نشان داد که پیک های فعال IR مشاهده شده در طیف رامان به وضوح متعلق به مد های فعال رامان چهار گوشی روتایل SnO<sup>2</sup> هستند. مورفولوژی سطح نمونه ها نشان داد که با افزایش غلظت ایندیوم اندازه دانه ها کوچکتر و توزیع آنها یکنواخت تر می شود. طیف های عبور نمونه ها نشان داد که عبور متوسط نمونه ها با آلایش ایندیوم اندکی کاهش می یابد. مقادیر گاف نواری بدست آمده نشان داد که با افزایش ناخالصی ایندیوم گاف نواری نمونه ها کاهش می یابد.

#### 

#### ییشنهادات

- ✓ استفاده از زیر لایه های دیگر مانند کوارتز، سیلیکون و FTO به جای شیشه برای رشد لایه
  های نازک SnO<sub>2</sub> خالص و آلایش شده. در این صورت می توان اثر دماهای بازپخت بالاتر از
  ۵۰۰<sup>0</sup>C را روی خواص ساختاری لایه ها بررسی کرد.
  - ✓ انجام عملیات بازپخت در محیط خلاء.
- ✓ رشد لایه های نازک SnO₂ خالص و آلایش شده به روش های مرسوم دیگر نظیر هیدروترمال
  ✓ و حمام شیمیایی و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها.
  - بررسی بیشتر و دقیق تر خواص الکتریکی لایه های خالص و آلایش شده.
    بررسی خواص حسگری لایه های نازک دی اکسید قلع آلایش شده با ایندیوم.

- [1] K.N. Chopra & A.K. Maini, (2010), " Thin Film and Their Applications in Mility and Civil Sectors. " **Defence Research and Development Organisation.**
- [2] Y.R. Reddy, (2010), " An introduction to Thin Films".

```
[۳] رازقی زاده ع ، (۱۳۸۸) " فیزیک لایه های نازک" انتشارات دانشگاه پیام نور تهران.
```

- [4] Matthias, B., Ulrike Diebold , (2005), "Surface studies of gas sensing metal oxidesw ". **Progress in Surface Science** 79, 47-154.
- [5] Sevik, C. and Bulutay, C., (2006), "Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" **Phy.Rev**. B 74, 1932.1.
- [6] S.Sujatha Lekshmy, L.V. Maneeshya, P.V. Thomas, K. Joy, Indian J, (2013), " Intense UV photoluminescence emission at room temperature in SnO<sub>2</sub> thin films " Phys. 87, 33-38.
- [۷] خیر اندیش ن، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد :" بررسی نقش ترکیبهای اکسید فلزی نانو ساختاری [۷] در کاربرد حسگر های گازی H<sub>2</sub>S "، دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا (س).
- [8] A. Chaparadz, S. B. Rananavare, (2010)," Towards p-type conductivity in SnO<sub>2</sub> nanocrystals through Li doping ". Nano technology 21, 035708.
- [9] Z.ji, L. Zhao, Z. He, Q. Zhou, Cochen, (2006), "Transparent p-type conducting indium- doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis ". Mater. Lett. 60, 1387-1389.
- [10] S. Sujatha Lekshmy, K. Joy, (2013), "SnO2 thin films doped indium prepared by the sol-gel method: structure, electrical and photoluminescence properties ".J. Sol-Gel Sci.Technol. 67, 29-38.
- [11] K. Joy, L. V. Maneeshja, K. Jijimon, P. V. Thomas, (2012), "Effects of site substitutions and concentration on the structural, optical and visib photoluminescence properties of Er doped BaTiO3 thin films prepared by RF magnetron sputtering" • Thin Solid Films. 520, 2683-2688.
- [12] Mounir Gaidi, Anouar Hajjaji, My Ali El Khakani, Brenard Chenevier, MichelLabeau, Brahim Bessais, (2009) **Jpn. J. Appl. Phys**. 48. 072501.

[13] Milton Ohering, (2002), " Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure ", **Znd Edition, Newyork, Academic Press.** 

- [15] A. Wagendristel & y. Wang, (1994), "An introduction of Physics and Technology of Thin Films".
- [۱۶] مرعشی پیروز، **"روش های پیشرفته مطالعه مواد**"(۱۳۹۳)، چاپ چهارم، دانشگاه علم و صنعت.

[۱۸] مرعشی پیروز، کاویانی سعید، سرپولکی حسین، (۱۳۹۳)، " اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالیز ".چاپ چهارم، دانشگاه علم و صنعت.

- [19] B.D. Cullity, S.R. Stock, (2001), Elements of "X-Ray Diffraction", third ed., Prentice Hall.
- [20] A. Santhosh Kumar, K. K. Nagaraja, H. S. Nagaraja, J. Mater.(2013)," Polymer assisted preparation and characterization of ZnO and Sn doped ZnO nanostructures ." Sci. Mater. Electron. 24, 3812-3822.
- [21] Mote V. D., Puru Shotham Y., Dole B. N., (2012), "Williamson Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer – sized ZnO Particles" Jurnal of theprical and applied physics.

[۲۲] کرباسی م، (۱۳۸۸) " میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربرد های آن در علوم مختلف و فناوری نانو " ، چاپ اول، اصفهان : جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.

- [24] Kumar V., Sharma S. Kr., Sharma T.P., (1999), "Band gap determination in thick films from reflectance measurement ", **Optical materials** 12, 115-119.
- [25] R. Swanepoel, (1983), " Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films". **Phys. E : Sci. Instrm.**,16,1214.
- [26] M. Dutta, S.Mridha, D. Basak, (2008)," Synthesis and optical characterization of

ZnO with varying nanogranular morphologies. " **Applied Surface Science**, 254, pp2743-2747.

[۲۷] جان. رتیس، فردریک ج، میلفورد، رابرت و کریستی، (۱۳۶۸)، " **مبانی نظریه الکترومغناطیس**" ترجمه ی جلال صمیمی، ابوالقاسم جمشیدی، مسیب جمشیدی پور، ناصر علیزاده غضنفری، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی.

- [29] Raman CV, Krishnan KS, (1928)," Priority and the Raman effect. " Nature 122, 12.
- [30] Raman CV, Krishnan KS, (1928), "Priority and the Raman effect " Nature121, 711.
- [31] Energy dispersive X Ray Spectrometry, EDS Instrumentation and Signal detection, Alan Sandborg EDX International, INC.
- [۳۲] الهیاری خ، " آنالیز الکترون مایکروپروب به روش طیف سنجی انتشاری طول موج اشعه ایکس، معاونت فناوری اطلاعات و ارتباطات "،پروژه مشترک دانشگاه شهید بهشتی.
- [33] M. Choudhary, N. K. Singh, R. Dwivedi, V. N. Mishra, (2013), " characterized primarily by X-ray diffraction and scanning *electron* microscopy." J. Mater. Sci. Mate Electron. 24, 752-757.
- [34] Mujdat Caglar, Kadir Cemil Atar, (2012), "Effect of both deposition temperature and indium doping on the properties of sol-gel dip-coated SnO<sub>2</sub> films ".Molecular and Biomolecular Spectroscopy 96.882-888.
- [35] S. F. Ahmed, S. Khan, P.K. Ghosh, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay,(2006), " Effect of Al doping on the conductivity type inversion and electro-optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films synthesized by sol-gel technique. " Journal of Sol-Gel Science and Technology 39. 241-247.
- [36] L. M. Fang, X. T. Zu, Z. J. Li, S. Zhu, C. M. Liu, L.M. Wang, F. Gao, (2008), "
  Photoluminescence Properties of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel
  Method. "Jurnal of Material Science Materials in Electronics 19. 868-874.

- [37] S. S. Pan, Y. X. Zhang, X. M. Teng, G. H. Li, L. Li, (2008), "Optical properties of nitrogen-doped SnO2 films: Effect of the electronegativity on refractive index and band gap." Journal of Applied Physiology 103.093103.
- [38] S. Sujatha Lekshmy. K. Joy, (2014), "Structural and optoelectronic Properties of indium doped SnO2 thin films deposited by sol-gel technique". Mater Electron 25.1664-1672.
- [39] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yong Liang Song, Kun Liu, Zhizhen Ye, (2003), Fabrication and Characteriz of indium – doped P-type SnO<sub>2</sub> thin films " . Journal of Crystal Growth.259. 282-285.
- [40] Z.G.Ji, C. X. Yang, K. Liu, Z. Z. Ye, J.(2003), "Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO2 thin films " **Crystal Growth**. 253.239.
- [41] Zhenguo Ji, Lina Zhao, Zuopeng He, Qiang Zhou, ChenChen. (2006) " Transparent P-type Conducting indium – doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by Spray Pyrolysis. Materials Letters. 60.1387-1389.
- [42] B. Zhang, Y. Tian, J. X. Zhang, W. Cai. (2011), "The Structural and electrical Studies on the Boron – doped SnO<sub>2</sub> films deposited by Spray Pyrolysis ".Vacum 85. 986-989.

[۴۳] شادمانی، ۱، روضاتی، م، (۱۳۸۷) " مطالعه اپتیکی و ساختاری فیلم های نازک اکسید قلع آلائیده شده با روی".پانزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران همراه با نخستین کنفرانس مهندسی فوتونیک ایران، دانشگاه اصفهان.

- [44] P. Venkateswara Reddy, S. Venkatramana Reddy, B. Sankara Reddy, (2016) "
  Synthesis and Properties of (Fe , Al) Co–doped SnO2 nanoparticles ". Materials Today: Proceeding S3.1752-1761.
- [45] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, J. R. Morante, (2001)," The Complete Raman Spectrum of Nanometric SnO2 Particles. " J. Applied Physics 90, 95
- [46] R. Swanepole Phys.(1984), E: Sci. Instrum.17. 896.
- [47] T.Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar1, N. Tugluoglu, (2006) Journal of Non Crystalline Solids 352, 209.
- [48] R. Dolbec, M. A. El Khakani, A. M. Serventi, M. Trudeau, R. G. Saint Jacques, (2002), "Platinum nanoparticles growth by means of pulsed laser ablation ."
  Thin Solid Films 419,230.

- [49] N. J. Awangi, M. Aziz, A. R. Yusoff, (2009), "Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM–ITBVIII", PP 339-347.
- [50] P.K.Manoj, Benny Joseph, Vik. Vaidyan, D. Sumangala Devi Amma, (2007),"
  Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films." Ceramics International 33,273-278.
- [51] Dong Tao Jiang, Amiya K. Mukherjee, (2011)," The influence of oxygen vacancy on the optical transmission of an yttria-magnesia nanocomposite." Scripta Matter. 1095-1097.

#### Abstract

In this thesis,  $SnO_2$  and Indium doped  $SnO_2$  thin films with different atomic percentages (0%, 2.5%, 5%, 10% and 15%) were synthesized on glass substrates by solgel dip-coating method and the effects of annealing time, annealing temperature and In doping on the structural and optical properties of the films were investigated. To characterize the structure of the films, the X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy to investigate, the surface morphology of the samples the FESEM device, the composition of the samples the EDAX device and for the optical properties of the samples, UV-Vis spectrophotometer in the Wavelength rang of 300-1100 nm were used. Analysis of the X-ray data of SnO<sub>2</sub> showed that increasing the annealing time from 1-3 hours improves the crystalline quality of the samples, and at 3 hours annealing time, the tetragonal rutile structure is formed. Band gap values decrease slightly with increase in annealing time. The X-ray spectra of the annealed samples at 400,450 and 500 °C showed formation of the pure SnO<sub>2</sub> phase with increase in annealing temperature. FESEM images of the samples showed that the uniformity of the annealed film at 450 <sup>0</sup>C would be better than other samples. The average transmittance of all samples is more than 85%, and the band gap values of the samples slightly increased with increase in the annealing temperature. The X-ray spectra of the indium doped samples showed the formation of the tetragonal rutile structure of SnO<sub>2</sub>. The optical study of the samples revealed that the average transmittance decreases with doping and the band gap values of the samples also decreased with increasing indium impurity.

Keywords: Thin films, SnO<sub>2</sub>, Sol-gel, Indium doping, Structural and optical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

**MSc Thesis in Solid State Physics** 

# Growth and characterization of Indium doped – $SnO_2$ thin films

By: Maryam Keyghobadi

Supervisors:

Dr Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr Morteza Izadifard

July 2018