





بررسی اثر دمای بازپخت برخواص ساختاری و نوری لایه های نازک دی اکسید قلع تهیه شده به روش سل-ژل غوطه وری

مريم، كيقبادى; محمد ابراهيم، قاضى; مرتضى، ايزدى فرد

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چِکیده -در این پژوهش لایه های نازک دی اکسید قلع SnO2 با روش سل - ژل غوطه وری بر روی زیرلایه های شیشه ای تهیه شدند. سپس به منظور بهبود خواص ساختاری، نمونه ها در سه دمای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. برای مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی و نوری لایه ها از آنالیز های UV-Vis XRD و FESEM استفاده شد. الگوهای پراش اشعه X افزایش در کیفیت بلوری لایه ها را با افزایش دمای بازپخت نشان داد. خواص نوری لایه ها نشان داد که تمام نمونه ها در منطقه طول موج اندازه گیری (۳۰۰–۱۱۰۰ نانومتر) شفاف می باشند. مطالعه نوری نشان داد که گاف نواری لایه های بازپخت شده، با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد.

کلید واژه- لایه نازک، دی اکسید قلع، سل – ژل، خواص نوری.

Investigation of annealing temperature effect on structural and optical properties of SnO₂ Thin films prepared using dip-coating sol-gel method.

maryam, Keyghobadi ; Mohammad E., Ghazi; Morteza, Izadifard

Department of physics and Nuclear Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Abstract -In this research, SnO_2 Thin films were prepared by sol-gel dip-coating method on glass substrates. Then, in order to improve of structural properties, the samples were annealed at three temperatures of $400^{\circ}C$, $450^{\circ}C$ and $500^{\circ}C$. Structural, morphological and optical properties of the films were studied using XRD measurement, UV-Vis spectroscopy and FESEM, images. X-ray diffraction patterns showed an increase in the crystalline quality of the films as increases annealing temperature. The optical properties of the films showed all samples are transparent in the measured wavelength region (300-1100 nm). The optical study showed that the band gap of the annealed films increases as annealing temperature increases.

Keywords: Thin film, $\ensuremath{\text{SnO}}_2$, Sol-gel, optical property.

۱- مقدمه

دی اکسید قلع (SnO₂) یکی از معروف ترین اعضای خانواده اکسید های رسانای شفاف(TCO) است که یک نیم رسانای نوع n با پهنای گاف نواری ۴eV-۳/۶ است[۲،1]. این ترکیب 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 SnO2 کاربردهای بسیاری مانند : استفاده مفحات نمایشگرهای تخت، لایه های پنجره و دیگر مفحات نمایشگرهای تخت، لایه های پنجره و دیگر سال های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و تحقیقات بسیاری بر روی آن انجام شده است. در این کار به ساخت لایه های نازک SnO2 با روش سل – ژل می پردازیم و اثر دمای بازپخت را بر خواص نوری لایه ها بررسی می نمائیم.

۲- روش تجربی

لایه های نازک SnO₂ روی زیر لایه های شیشه ای به روش سل-ژل غوطه وری لایه نشانی شدند. برای بدست آوردن سل اولیه، مقدار ۶/۸ گرم از (Merck, purity:) SnCl₂.2H₂O (98%) در ۸۵ میلی لیتر اتانول حل شد. برای ایجاد پایداری محلول مقدار ۱۵ میلی لیتر استیک اسید به عنوان تثبیت کننده اضافه شده است. محلول به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد تا سل زلال و شفاف بدست آمد. سپس سل آماده در دمای اتاق به مدت ۶۵ ساعت نگه داشته شد. زیر لایه های شیشه ای قبل از لایه گذاری در محلول آب مقطر و اتانول و استون قرار داده شدند و سپس در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۲دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند تا از هرگونه آلودگی، تمیز شوند و سیس به کمک پمپ خلاء زیر لایه ها خشک شدند. غوطه وری زیر لایه ها در محلول با سرعت حرکت رو به پایین و بالای ۲۰mm/min و به صورت عمودی انجام شد. زیر لایه ها بعد از پوشش دهی، در دمای ۱۲۰درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. فرآیند لایه نشانی برای بدست آوردن لایه ای ضخیم تر ۵ بار تکرار شد. سپس نمونه ها در دماهای مختلف ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰

درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت بازپخت شدند و خواص ساختاری، نوری و مورفولوژی لایه ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

X-۳−۱ مطالعه پراش اشعه یX

شکل ۱، الگوهای XRD لایه های ناز ک SnO₂ را قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف نشان می دهد. همانطور که شکل ۱ نشان می دهد نمونه بدون بازپخت دارای ساختار آمورف می باشد. تجزیه و تحلیل داده های XRD نمونه های بازپخت شده قله های متناظر به پراش از صفحه های (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰) و(۲۱۱) ساختار بلوری روتایل SnO₂ چهارگوشی را نشان می دهد. در الگوی پراش نمونه های بازپخت شده در ۲۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد یک قله ناخالصی در زاویه حدود ۳۲ درجه وجود دارد که در نمونه ۵۰۰ درجه سانتی گراد حذف شده است.



شکل۱: الگوهای پراش اشعه ی X از لایه های نازک SnO₂ قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

متوسط اندازه بلورک های (D) لایه های نازک SnO₂ با استفاده از معادله شرر (و قله (۱۰۱)) محاسبه شد[۵]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

eta که در آن D اندازه بلورک، $k{=}0.9$ یک ضریب تصحیح، λ پهنای کامل در نیمه بیشینه (FWHM) قله پراش، λ

طول موج اشعه X ($\lambda = 1.5406 \text{ A}^0$) و θ زاویه براگ است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است اندازه متوسط بلورک با افزایش دمای بازپخت اندکی افزایش یافته است.

دمای	اندازه	ضخامت	ثابت	ثابت
بازپخت	بلورک		شبکهa	شبکهc
(⁰ C)	(nm)	(nm)	(A ⁰)	(A ⁰)
4	۴/۷۹	878	۴/۷۳۷۳	W/197V
40.	۴/۸۳	898	4/7280	W/197V
۵۰۰	۴/۸۷	794	ዮ/۷۳۸۳	۳/۱۸۹۴

جدول ۱: اندازه بلورک و پارامتر های شبکه لایه های نازک SnO₂ در دماهای بازپخت مختلف.

۲-۳- مطالعات مورفولوژی سطح

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: تصاویر FESEM از سطح و مقطع (پیوست) لایه های نازک SnO₂ قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان داد که سطح زیرلایه تقریبا پوشیده از لایه نازک SnO₂ می باشد. یکنواختی سطح لایه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه

سانتی گراد از سایر نمونه ها بهتر است. حضور پدیده ترک خوردگی سطح لایه ها دراین نمونه نیز از سایر نمونه ها کمتر است. همچنین تصاویر FESEM ثبت شده از مقطع لایه ها نیز نشان داد که ضخامت لایه ها تحت تاثیر دمای بازپخت تغییر می کند. لایه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب کمترین و بیشترین ضخامت را دارند. ضخامت لایه بازپخت شده نیز همانگونه که انتظار داریم از لایه های بازپخت شده بیشتر است.

۳-۳- مطالعات اثر رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک مناسب برای مطالعه اثر اندازه در نانو ذرات SnO_2 است [۶]. گزارش شده است که طیف رامان نانو ذرات SnO_2 دو نوار رامان به مرکز $\mathrm{B1}$ ۳۵۸ cm⁻¹ و (B2) علاوه بر مدهای ارتعاشی SnO_2 و $^{-1}$ مکتل (B2) علاوه بر مدهای لایه های نازک SnO_2 در حالت حجمی دارد. طیف های رامان لایه های نازک SnO_2 با دماهای بازپخت مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. در این طیف قله های فعال شکل ۳ نشان داده شده است. در این طیف قله های فعال رامان SnO_2 (eg) cm⁻¹ و مد فعال فروسرخ Cm_2 (a₂u) cm⁻¹ قابل مشاهده می باشد و قله مختصه نانو ذرات SnO_2 در SnO_2 نیز مشاهده می



شکل ۳: طیف های رامان لایه های نازک SnO₂ در دماهای بازپخت مختلف.

۴-۳- مطالعات گاف نواری

شکل ۴ طیف های عبور لایه های نازک SnO₂ را قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف نشان می دهد. تمامی لایه ها در بازه طول موج اندازه گیری شده بسیار شفاف

هستند. شفافیت بالا برای لایه های نازک SnO2 در بازه مرئی در برنامه های کاربردی مانند الکترود های شفاف در دستگاه های الکترونیک نوری مورد نیاز است [۷]. گاف نواری مواد نیم رسانا دارای گاف مستقیم را می توان از رابطه زیر بدست آورد[۸]:

$$(\alpha hv) = A \left(hv - E_g \right)^{\frac{1}{2}} \tag{(7)}$$

$$\alpha = \frac{2.303 \ln \frac{1}{T}}{d} \tag{(7)}$$

که در آن A یک ثابت، α ضریب جذب، hv انرژی فوتون فرودی و E_g انرژی گاف نواری هستند. در شکل Δ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای محاسبه گاف نواری رسم شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود نمونه بازپخت نشده دارای گاف نواری P/90 می باشد و با بازپخت کاهش می یابد. با افزایش دمای بازپخت از vod 100 درجه سانتی گراد مقدار گاف نواری اندکی افزایش یافته و در نمونه بازپخت شده در توافق با گاف سانتی گراد برابر P/90 می باشد که در توافق با گاف نواری لایه های نازک SnO_2 می باشد[vod 100]



شکل ۴: طیف های عبور از لایه های نازک SnO2 قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.



شکل۵: منحنی های ²(αhv) بر حسب (eV) قبل و بعد از بازپخت در دماهای مختلف.

۴ – نتیجه گیری

لایه های نازک دی اکسید قلع SnO₂ با روش سل-ژل غوطه وری بر روی زیر لایه های شیشه ای تهیه شدند. خواص ساختاری، مورفولوژی و نوری لایه های نازک SnO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه های ساختاری نشان داد که نمونه بدون بازپخت دارای ساختار ساختاری نشان داد که نمونه بدون بازپخت دارای ساختار آمورف و نمونه های بازپخت شده ساختار بلوری چهار اندازه بلورک با افزایش دمای بازپخت اندکی بهبود می یابد. نتایج مطالعه های نوری نشان داد که گاف نواری نمونه ها در حدود P/۹۱ می باشد و با بازپخت اندکی افزایش می یابد.

[1] S.Sujatha lekshmy, L.V.Maneeshya, P.V. Thomas, K.Joy, Indian J. Phys.8,33-38 (2013).

[2] R. Dolbec, M.A. El Khakani, A.M. Serventi, M. Trudeau, R.G. Saint-Jacques, Thin Solid Films 419 (2002)230.

[3] Mattias, B., Ulrike Diebold, Progress insurface Science 79, 47-154 (2005).

[4] Sevik, C. and Bulutay, C., Phy. Re. B 74, 193201 (2006).

[5] A. Santhosh Kumar , K.K. Nagaraja, H.S .Nagaraja, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 24, 3812-3822 (2013).

[6] J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu, Y. Qian, J. Appl. Phys. 75, 1835(1994).

[7] S. Sujatha Lekshmy. K. Joy. 67:29-38 (2013).

[8] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Press, New York, 1974.

مراجع