



## تاثیر میزان آنتیموان بر خصوصیات ساختاری، نوری و الکتریکی لایه‌های نانوساختار اکسید قلع ایجاد شده به روش سل ژل

بنیامین یارمند<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، استادیار

### چکیده

لایه‌های نانوساختار اکسید قلع آلاینده با آنتیموان به روش سل-ژل ایجاد شدند و خصوصیات ساختاری، نوری و الکتریکی آنها در سه غلظت ۲، ۴ و ۶ mol% یون آنتیموان مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس مشخص ساخت که در تمامی لایه‌ها فقط فاز کسیتريت تبلور یافته اضافه شدن یون آنتیموان موجب تضعیف ساختار کریستالی شده به طوری که میانگین اندازه کریستالیت‌ها از ۱۷/۸ به ۱۲/۶ nm در غلظت ۶ mol% کاهش یافته است. تمامی لایه‌ها دارای جهت مرجح (۱۱۰) هستند و توپوگرافی سطحی آنها به صورت تپه-دره‌ای می‌باشد. میزان جذب پوشش‌ها با افزایش غلظت یون آنتیموان در محدوده مرئی افزایش یافته و لبه جذب به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا شده که در نتیجه آن انرژی گاف پوشش‌ها از ۳/۷۱ به ۳/۶۷ eV کاهش یافته است. مقاومت الکتریکی لایه‌ها با اضافه شدن یون آنتیموان از  $10^5 \times 1/673$  به  $2356 \Omega/\square$  در ۶ mol% کاهش پیدا کرده است.

**واژه‌های کلیدی:** لایه‌های نانوساختار؛ اکسید قلع؛ آنتیموان؛ سل ژل.

## مقدمه

لایه‌های رسانای شفاف گروهی از مواد هستند که از دو خاصیت هدایت الکتریکی و عبوردهی پرتوهای الکترومغناطیس در محدوده مرئی برخوردارند. این خصوصیات موجب شده که این مواد جایگاه ویژه‌ای در صنایع نوین به دست آورند و تحقیقات گسترده‌ای در راستای بهبود کیفیت و توسعه آنها صورت پذیرد [۱]. از کاربردهای این مواد می‌توان به استفاده از آنها در ساخت الکترودهای شفاف سلول‌های فتوولتائیک، صفحات نمایش کریستال مایع، صفحات نمایش تابشی آلی، نمایشگرهای پلاسما، تجهیزات دارای تکنولوژی لمسی و شیشه‌های بازتاب‌کننده پرتوهای فروسرخ اشاره نمود [۲ و ۳].

ترکیباتی که برای ایجاد لایه‌های رسانای شفاف مورد استفاده قرار می‌گیرند غالباً اکسیدهای فلزات انتقالی هستند که به دلیل وجود نواقص ساختاری نظیر جاهای خالی یون‌های اکسیژن و یا قرارگیری یون‌ها در مکان‌های خارج از شبکه کریستالی خاصیت نیمه رسانایی دارند. اکسید قلع متداول‌ترین ماده در تهیه لایه‌های رسانای شفاف است. این اکسید علاوه بر مقاومت الکتریکی کم و عبوردهی خوب نور مرئی، از انعکاس‌دهی بسیار خوب پرتوهای فروسرخ برخوردار است. برای کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌های اکسید قلع از عناصر آلاینده نظیر فلئور، آنتیموان و بُر استفاده می‌شود که در این بین بهترین عنصر برای ایجاد رسانای نوع p آنتیموان است [۴ و ۵].

لایه‌های اکسید قلع آلاییده با آنتیموان توسط فرایندهای مختلفی نظیر تبخیر توسط پرتو الکترونی، رسوب شیمیایی بخار، رسوب‌دهی توسط لیزر پالسی، کندوپاش مغناطیسی، هیدروترمال و سل-ژل ایجاد می‌شوند که روش سل-ژل به علت قابلیت کنترل دقیق ریزساختار، یکنواختی ترکیب شیمیایی، همگنی پوشش، سهولت روش ایجاد، هزینه کم و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمت گزینه مناسبی برای پوشش‌دهی می‌باشد [۶ و ۷].

در پژوهش حاضر لایه‌های نانوساختار اکسید قلع آلاییده با آنتیموان به روش سل-ژل ایجاد شدند و پس از بهینه سازی شرایط اولیه فرایند، تأثیر میزان یون آنتیموان بر خصوصیات ساختاری، نوری و الکتریکی لایه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

برای تهیه سل از کلرید قلع ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) به عنوان پیش ماده، گلیسرین<sup>۱</sup> به عنوان سورفکتانت و اتانول به عنوان حلال استفاده شد. ابتدا با حل کردن کلرید قلع در اتانول محلول ۰/۵ M یون قلع تهیه شد و پس از ۱ h همزدن در دمای  $50^\circ\text{C}$  گلیسرین با نسبت حجمی ۱:۱۰ به محلول اضافه گردید و مجدداً در همان دما به مدت h هم زده شد تا واکنش‌های پلیمری آن کامل شود. برای اضافه نمودن آنتیموان به سل مقادیر مشخصی از کلرید

<sup>۱</sup>Glycerin

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

آنتیموان ( $SbCl_2$ ) معادل ۲، ۴ و ۶mol% یون قلع به محلول اضافه گردید. زیرلایه‌ها از جنس شیشه سودا لایم<sup>۱</sup> انتخاب و در ابعاد  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  بریده شدند. برای چربی زدایی، زیرلایه‌ها توسط محلول آب و صابون شسته و سپس در آب یونیزه و اتانول هر یک به مدت ۳۰ min مورد تمیزکاری آلتراسونیک قرار گرفتند. لایه‌نشانی به روش چرخشی<sup>۲</sup> با سرعت ۲۰۰۰ rpm و زمان ۴۰ s بر روی زیرلایه‌ها انجام شد. در ادامه لایه‌ها ابتدا درون آون با دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۱۵ min خشک شده و سپس درون کوره در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ min با نرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  تحت اتمسفر محیط آنبیل شدند. این چرخه سه بار تکرار شد تا ضخامت لایه نهایی در محدوده ۲۵۰-۳۰۰ nm قرار گیرد. ترکیب فازی و اندازه کریستالیت پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  و فیلتر Ni در ولتاژ ۴۰ kV و شدت جریان ۳۰ mA توسط دستگاه Philips PW۳۷۱۰ بررسی شد. توپوگرافی و زبری سطح پوشش‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) Autoprobe مدل CP مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات نوری پوشش‌ها توسط طیف سنجی نور مرئی-فرابنفش در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm با سرعت روبش  $60 \text{ nm}/\text{min}$  توسط دستگاه Elmer lambda ۲۵ اندازه‌گیری گردید. مقاومت الکتریکی لایه‌ها توسط مقاومت سنج الکتریکی چهارنقطه‌ای<sup>۳</sup> Miller مدل FFP۵۰۰۰ در واحد سطح اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

طیف‌های پراش پرتو ایکس لایه‌های اکسید قلع آلائیده با مقادیر مختلف یون آنتیموان در شکل ۱ نشان داده شده است. تمامی لایه‌ها به صورت کامل تبلور یافته‌اند. فاز یابی طیف‌ها مشخص می‌سازد که فاز کسیتیریت<sup>۴</sup> مطابق با کارت شماره ۰۴۱-۱۴۴۵ JCPDS در تمامی نمونه‌ها تشکیل شده است. پیک‌های شاخص کسیتیریت به ترتیب در زوایای  $2\theta = 26/8^\circ$  صفحه (۱۱۰)،  $2\theta = 34/2^\circ$  صفحه (۱۰۱)،  $2\theta = 38/3^\circ$  صفحه (۲۰۰) و  $2\theta = 52/2^\circ$  صفحه (۲۱۱) قرار دارند و هیچ شواهدی مبنی بر تشکیل فاز و یا ترکیبات دیگر نظیر ناخالصی‌های کربن در نمونه‌ها وجود ندارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های آنتیموان در مکان‌های بین نشین و یا جانشین شبکه اکسید قلع جای گرفته‌اند.

با افزایش غلظت یون آنتیموان آلائیده شدت پیک تمامی صفحات کریستالی به میزان کمی کاهش یافته و پهنای آنها بیشتر شده که بیانگر تضعیف ساختار کریستالی لایه‌ها است. میانگین اندازه کریستالیت‌های فاز کسیتیریت توسط رابطه شرر محاسبه گردید [۸]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

<sup>۱</sup> Soda lime

<sup>۲</sup> Spin coating

<sup>۳</sup> Four point probe

<sup>۴</sup> Cassiterite

در این رابطه  $D$  میانگین اندازه کریستالیت‌ها بر حسب  $nm$ ،  $k$  عدد ثابت  $0.9$ ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس  $(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ ، زاویه تفرق بر حسب درجه و  $B$  عرض کامل در نصف بیشینه (FWHM) پیک مورد نظر است. میانگین اندازه کریستالیت‌های لایه اکسید قلع فاقد آنتیموان برابر  $17.8 nm$  است که با افزایش میزان آنتیموان تا  $6 mol\%$  به  $12.6 nm$  کاهش یافته است. با افزایش میزان آنتیموان، تعداد یون‌هایی که در شبکه کریستالی اکسید قلع جای گرفته‌اند افزایش یافته و حضور این یون‌ها مانع از رشد کریستالیت‌های فاز کسیتريت شده است.

جهت مرجح<sup>۱</sup> لایه‌ها به صورت پارامتر بافت<sup>۲</sup> ارزیابی گردید. بدین منظور چهار پیک اصلی از طیف پراش انتخاب و با مقایسه شدت پیک‌های معادل در نمونه با بافت تصادفی و رابطه پارامتر بافت نرماله گردیدند:

**Error! Bookmark not defined.** Texture parameter = (۲)

$$\frac{I_{(hkl)}/I_{(hkl)}}{\sqrt{n} \sum I_{(hkl)}/I_{(hkl)}}$$

در این رابطه  $I_{hkl}$  شدت پیک صفحه  $(hkl)$  نمونه،  $I_{hkl}$  شدت پیک صفحه  $(hkl)$  نمونه با بافت تصادفی و  $n$  تعداد صفحات انتخاب شده است [۸]. شکل ۲ نمودار تغییرات پارامتر بافت صفحات مختلف لایه‌های اکسید قلع آلاییده با آنتیموان را نشان می‌دهد. صفحه  $(110)$  در بین دیگر صفحات بیشترین شدت را دارد و بافت غالب را تشکیل داده است. با افزایش میزان آنتیموان شدت صفحات تغییرات بسیار ناچیزی داشته و فقط شدت صفحات  $(110)$  و  $(200)$  به میزان کمی کاهش یافته است.

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از توپوگرافی سطح لایه‌های اکسید قلع آلاییده با مقادیر مختلف آنتیموان به صورت دو بعدی در شکل ۳ نشان داده شده است. سطح تمامی لایه‌ها توپوگرافی تپه-دره‌ای دارند که در تمامی آن به صورت یکنواخت گسترده شده است. تمامی لایه‌ها اندازه دانه و زبری تقریباً یکسانی دارند که با افزایش میزان یون آنتیموان آلاییده به میزان بسیار کمی کاهش یافته است (جدول ۱).

طیف‌های عبور نور مرئی-فرابنفش لایه‌های اکسید قلع آلاییده با غلظت‌های مختلف یون آنتیموان در محدوده طول موج  $1100-300 nm$  در شکل ۴ نشان داده شده است. تمامی لایه‌ها عبور بیش از  $75\%$  در محدوده مرئی و جذب شاخصی در محدوده فرابنفش دارند که ناشی از انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت است. با افزایش میزان آنتیموان آلاییده عبوردهی لایه‌ها در محدوده مرئی کاهش یافته و لبه جذب آنها به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا شده است.

انرژی گاف پوشش‌ها توسط روش تاک با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید [۹]:

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^r}{h\nu} \quad (۲)$$

<sup>۱</sup> Preferred orientation

<sup>۲</sup> Texture parameter

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب نور،  $k$  ثابت،  $h\nu$  انرژی فوتون و  $n$  به ترتیب دارای مقادیر ثابت  $2/5$  و  $2$  برای عبور مستقیم و غیرمستقیم مجاز و  $1/5$  و  $3$  برای عبور مستقیم و غیرمستقیم ممنوع است [۱۰]. انرژی گاف مستقیم پوشش‌ها توسط شیب خط مستقیم برون‌یابی شده منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  تخمین زده شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. انرژی گاف لایه اکسید قلع آلائیده با  $2\text{mol}\%$  آنتیموان برابر  $3/71\text{ eV}$  است و با افزایش غلظت یون آنتیموان تا  $6\text{mol}\%$  به  $3/67\text{ eV}$  کاهش یافته است. کاهش انرژی گاف پوشش‌ها ناشی از حضور یون‌های آنتیموان در شبکه اکسید قلع است. این حضور موجب ایجاد ترازهای میانی در گاف اکسید قلع شده که موجب سهولت انتقال حفره‌ها به نوار ظرفیت و در نتیجه کاهش انرژی گاف می‌شود. مقادیر انرژی گاف به دست آمده برای لایه‌های اکسید قلع در این تحقیق بیشتر از ماده حجیم است که به دلیل تضعیف ساختار کریستالی لایه‌ها ناشی از کرنش‌های وارده می‌باشد.

نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی لایه‌های اکسید قلع آلائیده با مقادیر مختلف آنتیموان در شکل ۶ نشان داده شده است. لایه اکسید قلع فاقد آنتیموان مقاومت الکتریکی  $1/673 \times 10^5 \Omega/\square$  دارد. با افزودن آنتیموان مقاومت الکتریکی به میزان قابل توجهی کاهش یافته و به کمترین مقدار برابر  $2356 \Omega/\square$  در  $6\text{mol}\%$  رسیده است. مقاومت الکتریکی لایه‌ها متأثر از چگالی حامل‌های بار و تحرک آنها است. با جایگزینی یون‌های آنتیموان به جای قلع و یا قرار گرفتن آنها در فضاهای بین نشین میزان حفره‌های حامل بار افزایش یافته که در نتیجه آن مقاومت الکتریکی کاهش پیدا کرده است.

### نتیجه‌گیری

(۱) افزودن یون‌های آنتیموان موجب تضعیف ساختار کریستالی فاز کسیتريت شده به طوری که میانگین اندازه کریستالیت‌ها از  $17/8$  به  $12/6\text{ nm}$  در غلظت  $6\text{ mol}\%$  کاهش یافته است.

(۲) سطح تمامی لایه‌ها توپوگرافی تپه-دره‌ای دارند که با افزوده شدن یون آنتیموان زبری آنها به میزان کمی کاهش می‌یابد.

(۳) میزان جذب پوشش‌ها با افزایش غلظت یون آنتیموان در محدوده مرئی افزایش یافته و لبه جذب به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا شده که در نتیجه آن انرژی گاف پوشش‌ها از  $3/71$  به  $3/67\text{ eV}$  کاهش یافته است.

(۴) مقاومت الکتریکی لایه‌ها با اضافه شدن آنتیموان از  $1/673 \times 10^5$  به  $2356 \Omega/\square$  در  $6\text{ mol}\%$  کاهش پیدا کرده است.

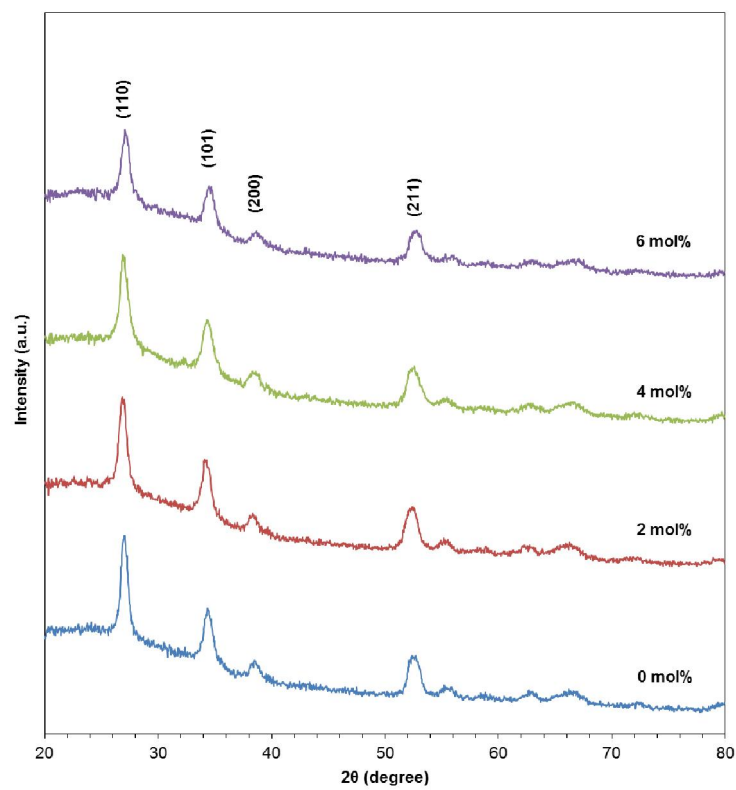
### مراجع

۱. C. Luangchaisri, S. Dumrongrattana, P. Rakkwamsuk, "Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique", *Engineering*, ۳۲, ۲۰۱۲, ۶۶۳-۶۶۹.

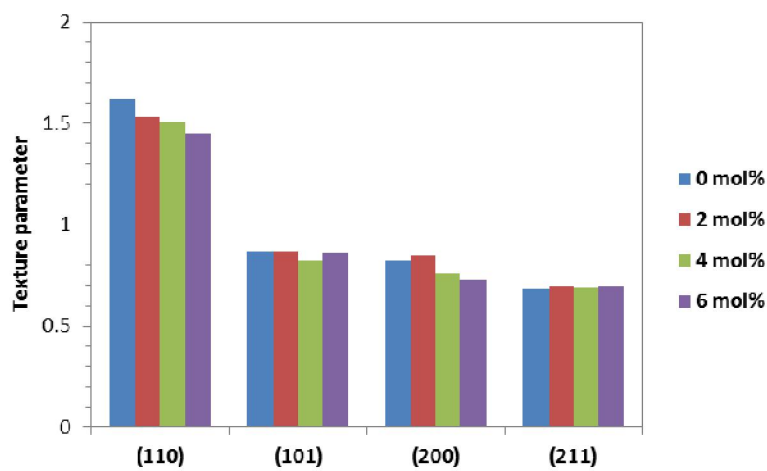
۲. G. Muruganatham, K. Ravichandran, K. Saravanakumar, A.T. Ravichandran, B. Sakthivel, "Effect of solvent volume on the physical properties of undoped and fluorine doped tin oxide films deposited using a low-cost spray technique", *Superlattices and Microstructures*, ۵۰, ۲۰۱۱, ۷۲۲-۷۳۳.
۳. A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, J.H. Kim, "Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films", *Applied Surface Science*, ۲۵۵, ۲۰۰۹, ۹۳۵۸-۹۳۶۴.
۴. H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, "Transparent conducting F-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, ۵۱۶, ۲۰۰۸, ۵۰۵۲-۵۰۵۶.
۵. F.A. Garcés, L.N. Acquaroli, R. Urteaga, A. Dussan, R.R. Koropecki, R.D. Arce, "Structural properties of porous silicon/SnO<sub>2</sub>:F heterostructures", *Thin Solid Films*, ۵۲۰, ۲۰۱۲, ۴۲۵۴-۴۲۵۸.
۶. E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, "Anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications", *Appl. Surf. Sci.*, ۲۴۷, ۲۰۰۵, ۴۲۹.
۷. H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, M. Kuwabara, "Synthesis of semicrystallized mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films using triblock copolymer templates", *Mat. Sci. and Eng. C*, ۲۳, ۲۰۰۳, ۴۸۷.
۸. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, ۱۹۷۸.
۹. M. Sreemany, S. Suchitra, "A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO<sub>2</sub> thin films", *Materials Chemistry and Physics*, ۸۳, ۲۰۰۴, ۱۶۹.
۱۰. D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal, "Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements", *Vacuum*, ۴۳, ۱۹۹۲, ۳۱۳.

جدول ۱: زبری سطح لایه‌های اکسید قلع آلائیده با غلظت‌های مختلف آنتیموان.

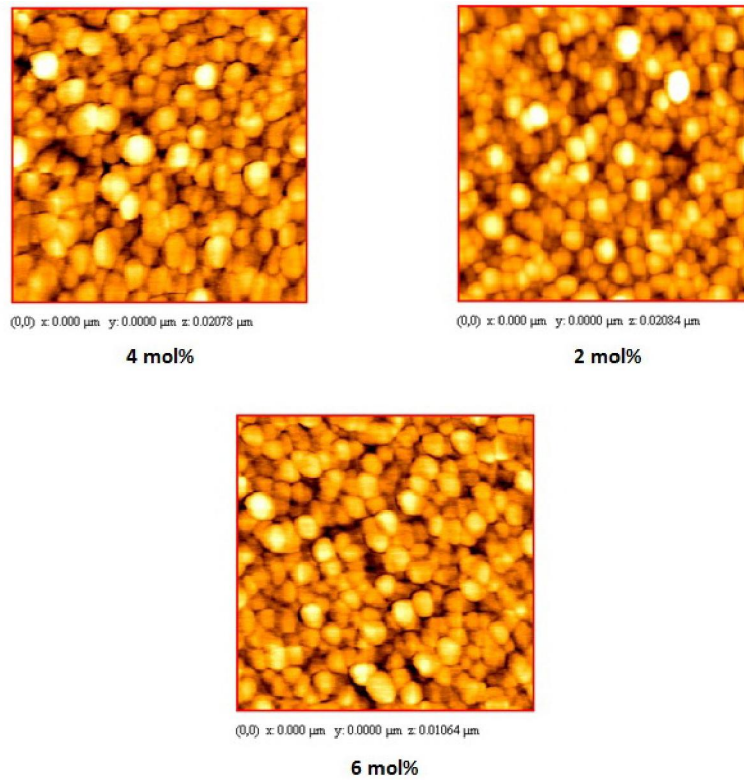
میزان آنتیموان (mol%)	میانگین زبری (nm)	جذر میانگین مربعی زبری (nm)
۲	۲/۷۳۴	۳/۵۷۶
۴	۲/۶۷۳	۳/۳۴۸
۶	۲/۶۱۲	۳/۱۳۴



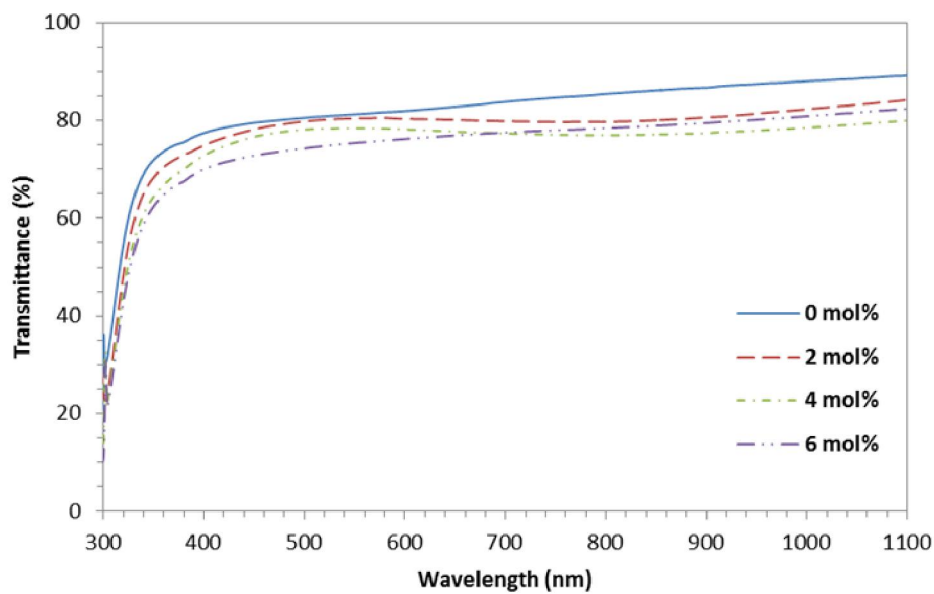
شکل ۱: طیف‌های پراش پرتو ایکس لایه‌های اکسید قلع آلاینده با آنتیموان در غلظت‌های مختلف.



شکل ۲: پارامتر بافت صفحات لایه‌های اکسید قلع آلاینده با آنتیموان در غلظت‌های مختلف.



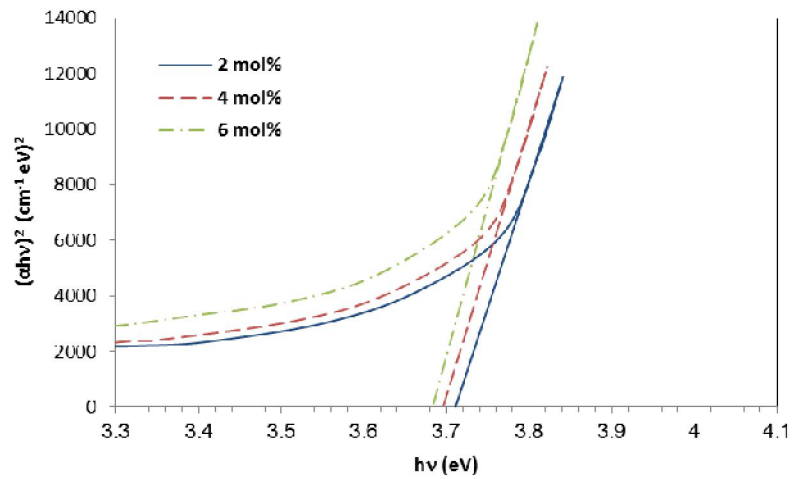
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح لایه‌های اکسید قلع آلائیده با غلظت‌های مختلف آنتیموان.



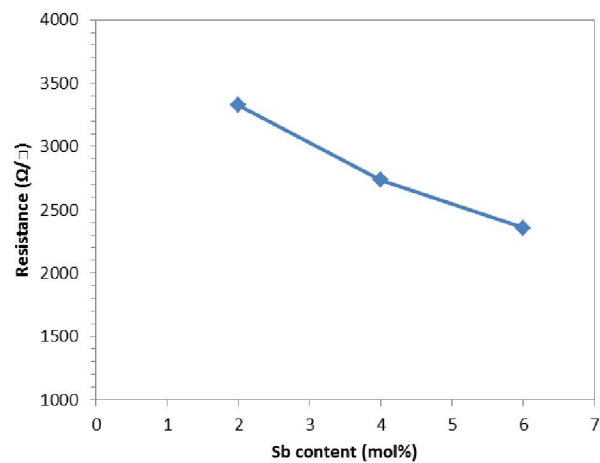
شکل ۴: طیف‌های عبور نور مرئی-فرابنفش لایه‌های اکسید قلع آلائیده با غلظت‌های مختلف آنتیموان.



پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۵: منحنی تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه‌های اکسید قلع آلاینده با غلظت‌های مختلف آنتیموان.



شکل ۶: تغییرات مقاومت الکتریکی لایه‌های اکسید قلع آلاینده با غلظت‌های مختلف آنتیموان.