

اثر استفاده از اسید استیک در محلول پیش ماده بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیوم رشد یافته به روش گرما کافت

حسن زارع اصل^{۱*}، سیدمحمد روضاتی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۱۱/۱۸)

چکیده: لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیوم (AZO) روی زیرلایه شیشه‌ای به روش گرما کافت لایه‌نشانی شدند. مقدار اسید استیک موجود در محلول پیش ماده از ۰ تا ۴ ml با گام ۱ ml تغییر داده شد. این موضوع باعث تغییرات قابل توجهی در ویژگی‌های فیزیکی لایه‌ها شد. در همه لایه‌ها، صفحه بلوری (۰۰۲) غالب بود، اما با افزایش اسید استیک کمی از شدت قله این صفحه کاسته شد. مقادیر برآورد شده برای اندازه بلورک و کرنش با افزایش اسید استیک به ترتیب از ۵۹ تا ۱۱۶ nm و 1.82×10^{-3} تا 2.47×10^{-3} افزایش یافت. با ورود کمترین مقدار اسید استیک به محلول پیش ماده (۱ ml)، مقاومت ویژه لایه نازک AZO به طور چشمگیری کاهش یافت (از 2.08×10^{-10} به 2.01×10^{-10} Ω.cm). کمترین مقاومت ویژه و همچنین بالاترین شفافیت مربوط به لایه تهیه شده با ۲ اسید استیک بود که منجر به شاخص شایستگی 10^{-4} Ω⁻¹ × ۵.۸۶ گردید.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک AZO؛ اسید/استیک؛ محلول پیش ماده؛ ویژگی‌های فیزیکی؛ گرما کافت.

مقدمه

Al:ZnO و [λ] (IZO) In:ZnO، [γ] (FTO) F:SnO₂
(AZO) [۹] گردیده‌اند.

در میان لایه‌های اکسید رسانای شفاف نام برده، AZO با امتیاز هزینه پایین مواد اولیه و سادگی در فرآیند لایه‌نشانی مورد توجه است [۱۰]. این لایه به سادگی با روش‌های متداول لایه‌نشانی چون سل-ژل، گرما کافت، رشد داده می‌شود. روش گرما کافت به دلیل سادگی و بی‌نیازی به محیط خلأ روشی مقرون به صرفه محسوب می‌شود [۱۱]. این روش با موفقیت برای لایه‌نشانی ITO، FTO و IZO نیز استفاده شده است. از جمله ویژگی‌های روش گرما کافت می‌توان به سادگی فرآیند آلایش اشاره کرد. از آنجا که این روش بر پایه محلول است، به منظور آلایش می‌توان به سادگی نمک آلاینده را به محلول پیش ماده شامل نمک اصلی اضافه نمود. سرانجام پس از بهینه‌سازی پارامترهای روش گرما کافت چون دمای زیرلایه،

لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف (TCO) به دلیل کاربرد گسترده در بسیاری از بخش‌های فناوری همچون سلول‌های خورشیدی [۱]، دیودها [۲]، سلول‌های الکتروشیمیایی [۳] و پنجره‌های هوشمند [۴]، در چند دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. کیفیت یک لایه اکسید رسانای شفاف بر پایه رسانندگی و شفافیت آن بررسی می‌شود [۵]. در بسیاری از موارد، تلاش برای بهبود یکی از این ویژگی‌ها منجر به کاهش دیگری می‌شود. لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف رایج اغلب بر پایه سه اکسید فلزی ZnO، SnO₂ و In₂O₃ هستند. در پژوهش‌های بسیار با هدف بهبود همزمان رسانندگی و شفافیت، عناصر مختلفی به صورت آلایش به لایه‌های نازک این سه اکسید فلزی اضافه شده که منجر به لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف با کیفیتی چون In:SnO₂ (ITO) [۶]،

* نویسنده مسئول: ۰۹۱۶۳۷۱۵۹۵۰، پست الکترونیکی: zare@bkatu.ac.ir

گام‌های ۱ ml تغییر دادیم. سپس، ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، الکتریکی و نوری پنج لایه نازک AZO بررسی کردیم که با ورود اسید استیک به محلول پیش ماده، شاهد کاهش شدید مقاومت ویژه در لایه نازک شدیم و مقدار بهینه اسید استیک براساس شاخص شایستگی برابر با ۲ ml بدست آمد.

مواد و روش‌ها

لایه نشانی

به منظور لایه‌نشانی لایه‌های نازک AZO، ۲۴ ml محلول پیش ماده با ترکیبی از آب یونزدوده، متانول و اسید استیک تهیه گردید. نخست مقدار ۲/۶۲۰ gr استات روی دوآبه، $Zn(AC)_2 \cdot 2H_2O$ ، به آب یونزدوده اضافه شد و ترکیب به مدت ۳۰ min هم زده شد. سپس مقادیر مختلف اسید استیک (جدول ۱) به محلول اضافه شد و پس از ۱۰ min هم زدن، ۰/۰۱۴ کلرید آلومینیوم شش آبه ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) به آن افزوده گردید و ۱۰ min دیگر هم زده شد. سرانجام محلول با ۶ ml متانول رقیق شد. محلول پیش ماده به دست آمده با دستگاه گرما کافت روی لام شیشه‌ای که پیشتر شسته شده بود پاشیده گردید. دمای زیرلایه طی فرآیند لایه‌نشانی $500^\circ C$ حفظ شد. فشار هوای مورد استفاده برابر با ۰/۸ bar و فاصله افشانه تا زیرلایه ۲۸۷ mm تنظیم شد. لایه‌های نازک AZO تولید شده بر اساس مقدار استید استیک موجود (از ۰ تا ۴ ml با گام ۱) در محلول پیش ماده آن‌ها به ترتیب AZO_0 ، AZO_1 ، AZO_2 ، AZO_3 و AZO_4 نام‌گذاری شدند (جدول ۱).

فاصله افشانه تا زیرلایه، فشار گاز حامل و همچنین ویژگی‌های محلول پیش ماده مانند غلظت، حلال و نمک مورد استفاده [۱۲] می‌توان بهترین مقادیر رسانندگی و شفافیت ممکن رو بدست آورد.

اگرچه در روش گرما کافت اغلب از حلال آب استفاده می‌شود، اما در پژوهش‌هایی اثر اضافه کردن حلال‌های الکلی [۱۳، ۱۴] و اسیدی [۱۵] بر ویژگی‌های لایه‌های نازک اکسید روی (ZnO) نیز بررسی شده است. ادینگر و همکارانش [۱۶] اثر حضور اسید استیک در محلول پیش ماده بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی، نوری و الکتریکی لایه‌های نازک ZnO را بررسی کردند که همه لایه‌های تهیه شده دارای شفافیت بالا (بیش از ۸۰٪) بودند، اما کمترین مقدار مقاومت ویژه با ۲٪ حجمی اسید استیک در محلول پیش ماده بدست آمد. در پژوهشی دیگر پیرامون اثر حضور اسید استیک بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک IZO جیاوو و همکارانش [۱۷] نیز شاهد بهبود رسانندگی و ویژگی‌های نوری در مقادیر مشخص این اسید بودند. اثر حضور اسید استیک برای لایه نازک FZO نیز بررسی شد [۱۸]. در این پژوهش که با تاکید بر ویژگی‌های الکتریکی انجام شد، کمترین مقاومت ویژه در دمای $500^\circ C$ با ۷٪ حجمی اسید استیک بدست آمد.

در این پژوهش، پس از بهینه‌سازی پارامترهای پاشش بر اساس آزمایش‌های پیشین خود، اثر حضور مقادیر مختلف اسید استیک در محلول پیش ماده استفاده شده برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک AZO را بررسی کردیم. به این منظور، مقدار ۲۴ ml محلول پیش ماده شامل سه حلال آب، متانول و اسید استیک را تهیه کرده و مقدار اسید استیک را از ۰ تا ۴ ml با

جدول ۱ مقادیر حلال‌های مورد استفاده در محلول پیش ماده لایه‌های نازک AZO تولید شده به همراه نام نمونه‌ها.

نام نمونه	آب یونزدوده (ml)	اسید استیک (ml)	متانول (ml)	ضخامت (nm)
AZO0	۱۸	۰	۶	۵۰۰
AZO1	۱۷	۱	۶	۵۲۵
AZO2	۱۶	۲	۶	۵۵۱
AZO3	۱۵	۳	۶	۵۹۷
AZO4	۱۴	۴	۶	۶۴۳

مشخصه‌یابی

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) لایه‌های نازک AZO تهیه شده از محلول پیش‌ماده با مقادیر متفاوت اسید استیک با پراش‌سنج X'Pert PRO PANalytical با لامپ Cu-K α (طول موج ۱/۵۴۲ Å) در گستره زاویه‌ای $2\theta = 5-80^\circ$ با گام-های 0.026° ثبت شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3-TESCAN-XMU برای بررسی ریختار سطح و همچنین اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های نازک AZO تهیه شده استفاده شد. ویژگی‌های الکتریکی شامل مقاومت ویژه، تحرک و چگالی حامل بار لایه‌های نازک AZO تولید شده به روش ون در پاوو و اثر هال (PhyTech) اندازه‌گیری شد. سرانجام طیف‌سنج نوری Perkin-Elmer Lambda 25 برای اندازه‌گیری میزان عبور و بازتاب آینه‌وار لایه‌های بدست آمده در گستره طول موجی ۹۰۰-۲۰۰ nm استفاده شد.

نتایج و بحث

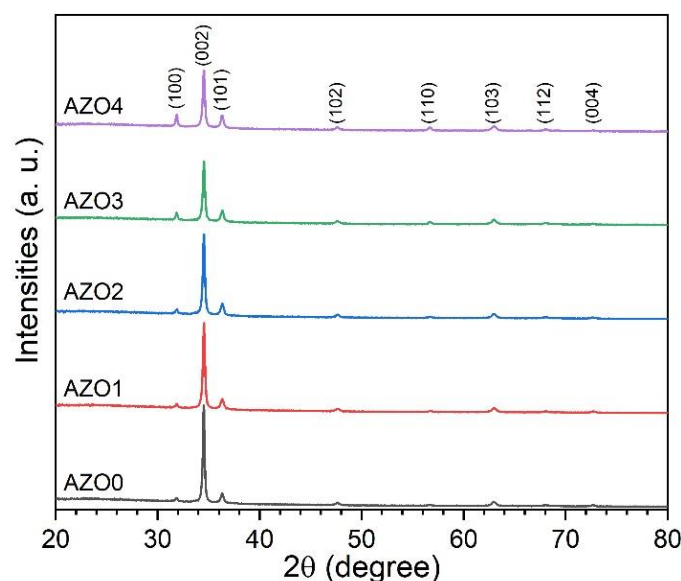
ویژگی‌های ساختاری

شکل ۱ الگوی XRD لایه‌های نازک AZO تهیه شده از محلول‌های پیش‌ماده دربردارنده مقادیر متفاوت اسید استیک را نشان می‌دهد. در الگوی همه لایه‌های نازک AZO تولید شده، هشت قله قابل تشخیص وجود دارد با صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۰۰۴) ساختار بلوری ورتزیت شش گوشه ZnO با کارت

استاندارد شماره ۰۳۶-۱۴۵۱ همخوانی دارند [۱۹، ۲۰]. آشکارا صفحه بلوری (۰۰۲) دارای شدت غالب در میان دیگر صفحه‌هاست. چنان که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش مقدار اسید استیک در محلول پیش‌ماده از نمونه AZO0 تا AZO4 به تدریج از شدت این قله کاسته و شدت دیگر قله‌ها کمی افزایش می‌یابد. به منظور بحث کمی پیرامون تغییرات شدت قله‌های XRD می‌توان از کمیت ضریب بافت (TC) استفاده نمود که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (1)$$

h، k و l شاخص‌های میلر، N تعداد قله‌ها و I شدت قله XRD مربوط به صفحه بلوری (hkl) هستند. I_0 شدت قله مربوط به صفحه (hkl) در کارت استاندارد (در اینجا به شماره ۱۴۵۱-۰۳۶) است [۷]. نتایج محاسبه TC برای صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) در جدول ۲ ارائه شده و تغییرات آن‌ها در شکل ۲-الف نشان داده شده است. مقدار بزرگتر از واحد $TC(002)$ برای همه نمونه‌های AZO تولید شده نشان می‌دهد که بیشتر بلورک‌های ایجاد شده در ساختار این لایه دارای جهت‌گیری بلوری (۰۰۲) هستند. البته، با افزودن تدریجی اسید استیک کمی از مقدار $TC(002)$ کاسته و به طور کلی روند $TC(100)$ و $TC(001)$ افزایش می‌شود.



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی X لایه‌های نازک AZO لایه‌نشانی شده به روش گرما کافت از محلول پیش‌ماده دربردارنده مقادیر متفاوت اسید استیک

جدول ۲ خصوصیات ساختاری و گاف انرژی محاسبه شده برای لایه‌های نازک AZO رشد یافته به روش اسپری پیرولیز

نام نمونه	ضریب بافت			پارامترهای شبکه			اندازه بلورک	کرنش	گاف انرژی
	(۱۰۰)	(۰۰۲)	(۱۰۱)	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	D (nm)	εx ^{۱۰}	E _g (eV)
AZO0	۰٫۱۰۴	۳٫۶۰۷	۰٫۱۷۴	۳٫۲۴۳	۵٫۱۹۴	۴۷٫۳۱۱	۵۹	۱٫۸۲	۳٫۲۴
AZO1	۰٫۰۹۴	۳٫۲۹۵	۰٫۲۱۴	۳٫۲۴۱	۵٫۱۹۱	۴۷٫۲۳۶	۶۲	۱٫۸۷	۳٫۲۶
AZO2	۰٫۰۹۷	۳٫۱۳۴	۰٫۲۱۷	۳٫۲۴۱	۵٫۱۹۲	۴۷٫۲۴۶	۷۵	۲٫۱۰	۳٫۲۶
AZO3	۰٫۲۳۶	۲٫۹۸۰	۰٫۳۵۵	۳٫۲۴۲	۵٫۱۹۲	۴۷٫۲۴۸	۸۲	۲٫۲۴	۳٫۲۶
AZO4	۰٫۳۴۰	۲٫۹۴۴	۰٫۲۳۷	۳٫۲۴۲	۵٫۱۹۳	۴۷٫۲۷۰	۱۱۶	۲٫۴۷	۳٫۲۶

برای بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های ساختاری لایه‌های نازک AZO لایه‌نشانی شده از محلول پیش ماده دربردارنده مقادیر متفاوت اسید استیک، ثابت‌های شبکه (a و c) و حجم یاخته یک (V) این لایه‌ها با استفاده از روابط زیر و فاصله میان صفحه‌ای (d) برای صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۰۰۱) محاسبه شد [۱۵].

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

$$V = a^2 c \sin(60^\circ) \quad (3)$$

نتایج محاسبه‌ها برای لایه‌های نازک AZO0 تا AZO4 در جدول ۲ ارائه شده است. چنان که دیده می‌شود با افزودن اسید استیک در نخستین نمونه (۱ ml برای AZO0)، حجم یاخته یک کمی کاهش می‌یابد. با افزایش بیشتر مقدار اسید استیک، در بقیه نمونه‌ها حجم یاخته یک افزایش می‌یابد. همچنین اندازه بلورک (D) و کرنش بجامانده (E) در شبکه بلوری لایه‌های نازک AZO تولید شده با روش ویلیامسون-هال برآورد شد.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (4)$$

K یک ثابت برابر با ۰٫۹، λ طول موج Cu-K α (۱٫۵۴۲ Å)، θ زاویه براگ مربوط به صفحه بلوری (hkl) و β_{hkl} پهنا در نصف شدت بیشینه آن قله XRD است [۱۳]. مقادیر اندازه بلورک و کرنش برآورد شده برای هر یک از نمونه‌های AZO0 تا AZO4 در جدول ۲ آورده شده و تغییرات آن در شکل ۲ ب رسم شده است. بررسی‌های نشان داده است که حضور اسید استیک در محلول پیشمانده باعث افزایش تولید یون‌های ZnCH₃COO⁺ می‌شود که از رسوب یون‌های Zn²⁺ به صورت

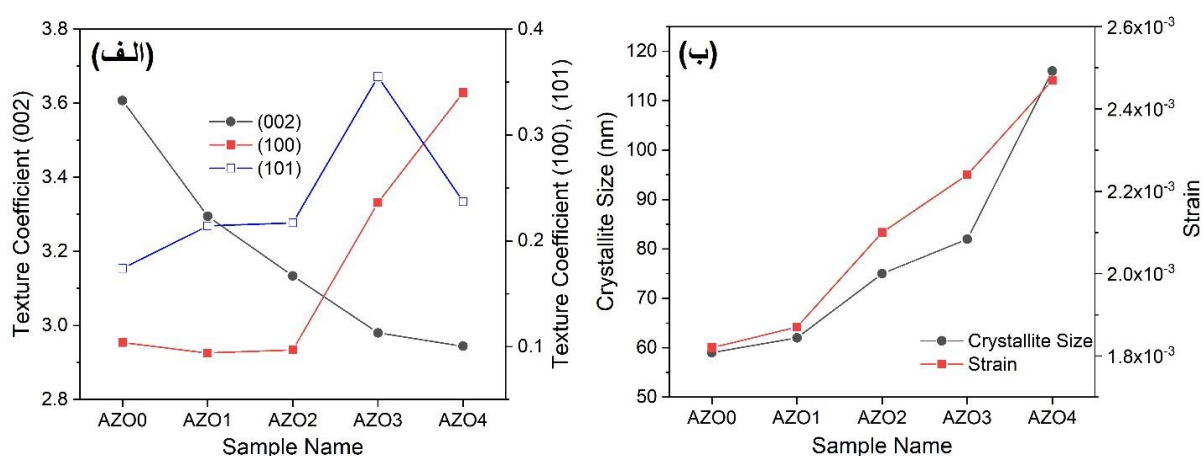
ترکیب‌های Zn-OH جلوگیری می‌کند [۱۷]. از این رو، تعداد بیشتری از یون‌های Zn²⁺ امکان شرکت در فرآیند رشد لایه را بدست می‌آورند و لایه نازک AZO ضخیمتری نتیجه می‌شود. بر این اساس، افزایش ضخامت لایه‌های نازک AZO با افزایش مقدار اسید استیک در محلول پیش ماده در نمونه‌های AZO0 تا AZO5 دیده می‌شود (جدول ۱). از سویی، با افزایش ضخامت می‌توان افزایش اندازه بلورک را در ساختار لایه‌های نازک AZO انتظار داشت. چنان که در شکل ۲ ب دیده می‌شود، اندازه بلورک از مقدار ۵۹ nm برای نمونه AZO0 تا ۱۱۶ nm برای نمونه AZO4 به صورت پیوسته افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، کرنش نیز، به صورت پیوسته از مقدار ۱٫۸۲×۱۰^{-۳} برای AZO0 تا مقدار ۲٫۴۷×۱۰^{-۳} برای AZO4 افزایش یافت. از جمله دلایل افزایش کرنش می‌توان به آهنگ بیشتر لایه‌نشانی با افزایش مقدار اسید استیک اشاره نمود. در آهنگ رشد لایه بالاتر، اتم‌ها زمان کمتری برای قرارگیری در مکان مناسب شبکه در اختیار دارند و احتمال بروز نقایص شبکه افزایش می‌یابد.

ویژگی‌های ریخت‌شناسی

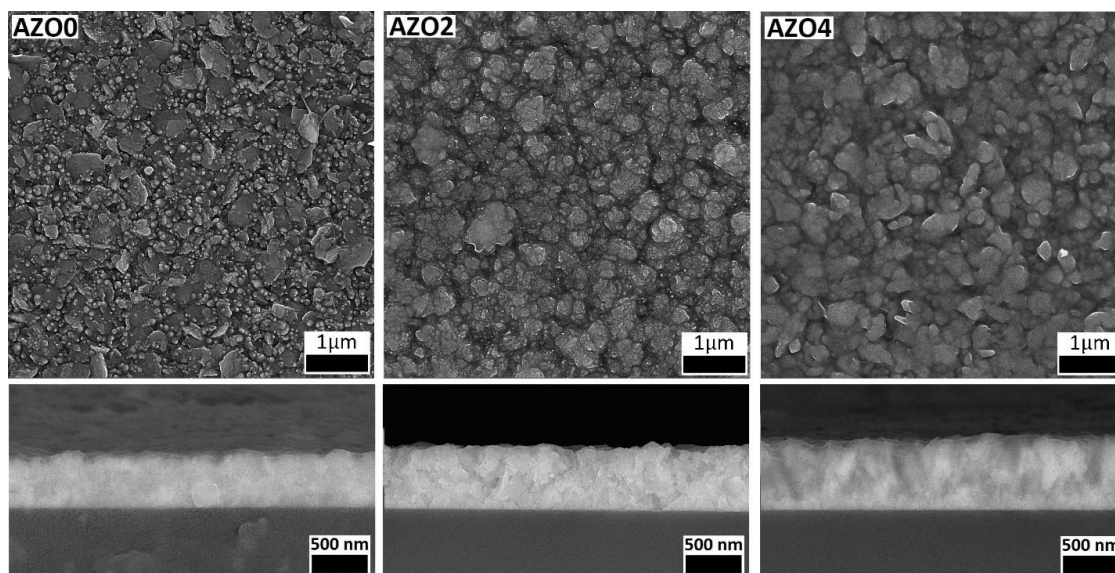
شکل ۳ تصاویر FESEM تهیه شده از سطح و مقطع عرضی لایه‌های نازک AZO0، AZO2 و AZO4 را نشان می‌دهد. سطح نمونه AZO0 که در محلول پیش ماده آن از اسید استیک استفاده نشده است با دیگر نمونه‌ها تفاوت چشمگیری دارد. در سطح این لایه دانه‌ها به دو شکل متفاوت رشد یافته‌اند. یک دسته از دانه‌ها در سطح به صورت صفحه‌هایی بزرگ با طول متوسط حدود ۵۰۰ nm و دسته دیگر به شکل نانوذراتی با قطر متوسط ۱۰۰ nm هستند. توزیع اندازه در هر یک از دسته‌ها به نسبت یکنواخت بوده و مرز دانه‌ها در هر دو دسته

شد، ضخامت لایه‌های نازک AZO با افزایش مقدار اسید استیک به تدریج افزایش می‌یابد. این امر به صورت مشخص در تصاویر مقطع عرضی در شکل ۳ دیده می‌شود. بر این اساس، ضخامت لایه‌های AZO_0 ، AZO_2 و AZO_4 به ترتیب برابر با ۵۰۰، ۵۵۱ و ۶۴۳ nm اندازه‌گیری شدند. افزایش بیشتر یون‌های Zn^{2+} و در نتیجه تسریع فرآیند رشد لایه‌های نازک AZO در حضور اسید استیک از دلایل افزایش ضخامت مورد اشاره قرار گرفت.

آشکارا قابل مشاهده است. حضور اسید استیک در لایه AZO_2 باعث تغییر قابل توجه ریختار سطح آن شده است. شکل دانه‌ها در AZO_2 یکنواخت و فشردگی میان آن‌ها بیشتر است. دانه‌ها در این نمونه به شکل جزایری رشد یافته‌اند که مرز میان آن‌ها به سختی قابل تشخیص بوده و توزیع اندازه آن‌ها نیز به نسبت یکنواخت است. با افزایش مقدار اسید استیک در نمونه AZO_4 این روند همچنان ادامه یافته است. ریختار سطح لایه AZO_4 منسجم‌تر و مرز میان دانه‌ها محوتر است. چنان که پیشتر اشاره



شکل ۲ تغییرات (الف) ضریب بافت مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) و (ب) اندازه بلورک و کرنش لایه‌های نازک AZO تهیه شده از محلول پیش‌ماده دارای مقادیر متفاوت اسید استیک.



شکل ۳ تصاویر FESEM از سطح و مقطع عرضی نمونه‌های AZO_0 ، AZO_2 و AZO_4 .

ویژگی‌های الکتریکی

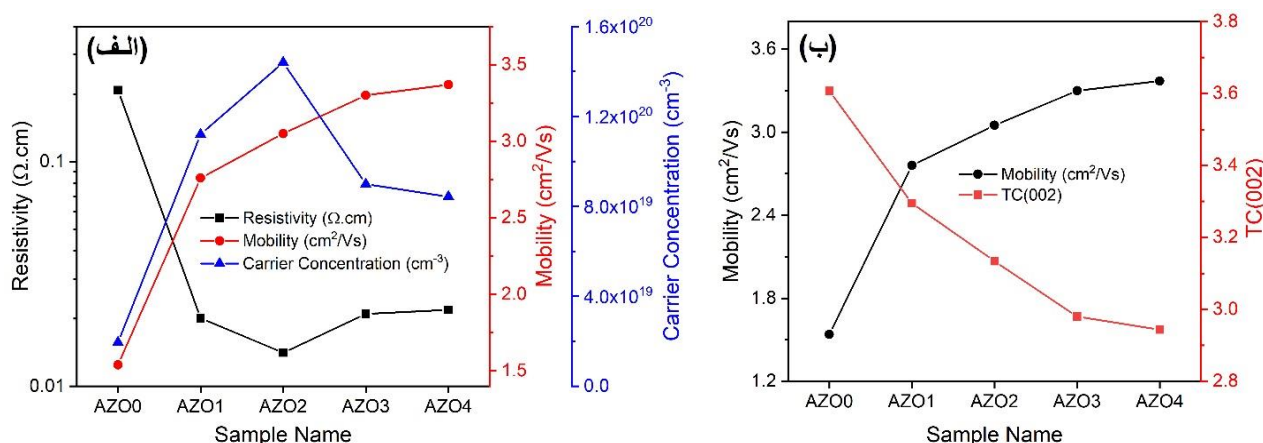
تغییرات مقاومت ویژه، تحرک و چگالی حامل بار برای لایه‌های نازک AZO رشدیافته از محلول‌های پیش ماده دارای مقادیر متفاوت اسید استیک در شکل ۴ الف نشان داده شده و مقادیر این کمیت‌ها نیز در جدول ۳ لیست شده است. چنان که دیده می‌شود با افزودن کمی اسید استیک (۱ ml) در نمونه AZO1، مقاومت ویژه ($2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) تقریباً به مقدار یک دهم نسبت به لایه AZO0 (بدون استفاده از اسید استیک) ($2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) کاهش می‌یابد. روند کاهش مقاومت ویژه تا نمونه AZO2 (۲ ml اسید استیک) ادامه یافته و پس از آن در نمونه‌های AZO3 و AZO4 کمی افزایش می‌یابد. به منظور بحث پیرامون دلایل تغییر مقاومت ویژه در لایه‌های نازک، نخست باید دلایل تغییر در مقادیر تحرک و چگالی حامل‌های بار بررسی شود، زیرا مقاومت ویژه (ρ) با رابطه زیر به تحرک (μ) و چگالی حامل بار (n) وابسته است:

$$\rho = \frac{1}{q\mu n} \quad (5)$$

q در این رابطه مقدار بار پایه است [۲۱]. چنان که در شکل ۴ الف دیده می‌شود، تحرک حامل‌ها در نمونه AZO1 افزایش معناداری نسبت به مقدار آن در AZO0 دارد. این امر اثر قابل توجه وجود اسید استیک در محلول پیش ماده بر تحرک بالاتر حامل‌ها در لایه نازک AZO را نشان می‌دهد. با افزایش بیشتر مقدار اسید استیک در نمونه‌های AZO2 تا AZO4 شیب افزایش تحرک به تدریج کاهش می‌یابد، اما همچنان روند تغییر تحرک افزایشی است. به طور کلی اصلی‌ترین عامل محدود کننده تحرک حامل‌ها در ساختار بلوری، پراکندگی آن‌هاست. پراکندگی حامل بار به سه شکل پراکندگی در مرز بلورک‌ها، پراکندگی به دلیل وجود ناخالصی یونیده و پراکندگی به دلیل نوسان شبکه بلوری، ممکن است رخ دهد [۲۲]. در نیمرساناهایی که به دلیل آلیاژ و یا وجود نقایص شبکه، ساختار منظمی ندارند و مسافت آزاد میانگین حامل‌های بار آزاد در آن‌ها (حدود ۴ nm) به مقدار قابل توجهی از اندازه بلورک (۵۹ تا ۱۱۶ nm در این پژوهش) کوچکتر است،

می‌توان از پراکندگی حامل‌های بار در مرز میان بلورک‌ها صرف نظر کرد [۲۳، ۲۴]. از سویی، بر پایه بررسی تحرک حامل‌های بار در لایه‌های نازک ZnO، SnO₂، ITO و FTO، در صورت چگالی حامل‌های بار بسیار بالا (بیش از $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)، ساز و کار غالب پراکندگی در دماهای پایین (کمتر از ۱۰۰ K) وجود ناخالصی‌های یونیده و در دماهای بالا (بیش از ۱۰۰ K) نوسان شبکه بلوری است [۲۳]. بر این اساس و از آنجا که صفحه بلوری (۰۰۲) در ساختار AZO دارای تراکم بیشتری نسبت به سایر صفحه‌های اصل است [۲۵]، کاهش مقدار (۰۰۲) TC به معنای فراهم آمدن شرایط مناسب برای تحرک بیشتر حامل‌هاست. این امر آشکارا در شکل ۴ ب قابل مشاهده است. با افزایش مقدار اسید استیک از نمونه AZO0 تا AZO4 مقدار (۰۰۲) TC کاهش و در نتیجه تحرک افزایش می‌یابد.

چگالی حامل‌ها چنان که دیده می‌شود، پس از افزودن کمی (۱ml) اسید استیک در نمونه AZO1 افزایشی قابل توجه دارد، سپس در نمونه AZO2 به بیشترین مقدار خود ($1.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) رسیده و بعد شروع به کاهش می‌کند. وجود تهیجای اکسیژن (O_v) و قرار گرفتن روی در مکان‌های میان شبکه‌ای (Zn_i) نقایص ذاتی هستند که در ساختار AZO باعث بوجود آمدن الکترون‌های آزاد (حامل بار آزاد) می‌شوند [۲۶، ۲۷]. از سویی، جایگزینی یون‌های آلومینیوم (Al^{3+}) با یون‌های روی (Zn^{2+}) در شبکه بلوری نیز باعث افزایش چگالی حامل بار می‌شود [۱۴]. چنان که پیشتر اشاره شد، حضور اسید استیک در محلول پیش ماده باعث افزایش تعداد یون‌های Zn^{2+} در محلول می‌شود. روشن است که تعداد بیشتر یون‌های Zn^{2+} امکان بروز Zn_i و O_v را در شبکه افزایش می‌دهد. از سویی، وجود یون‌های آماده Zn^{2+} باعث کاهش احتمال جایگزینی Al^{3+} با Zn^{2+} می‌گردد. به نظر می‌رسد که درهمکنش هر دو عامل بیان شده منجر به افزایش چگالی حامل بار به مقدار بیشینه در نمونه AZO2 (۲ ml اسید استیک) می‌شود. سرانجام تغییرات مقاومت ویژه برای لایه‌های نازک AZO رشدیافته نتیجه تغییرات تحرک و چگالی حامل بار است.



شکل ۴ تغییرات الف) تحرک، چگالی حامل بار و مقاومت ویژه و ب) تحرک و ضریب بافت صفحه بلوری (۰۰۲) برای نمونه های AZO₀ تا AZO₄.

جدول ۳ خصوصیات الکتریکی، متوسط عبور و شاخص شایستگی بدست آمده برای نمونه های AZO₀ تا AZO₄.

نام نمونه	تحرک	غلظت حامل بار	مقاومت سطحی	مقاومت ویژه	متوسط عبور	شاخص شایستگی
	$\mu (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$n (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$R_{\text{sh}} (\times 10^2 \Omega/\text{sq})$	$\rho (\times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm})$	$T_{\text{av}} (400-900 \text{ nm}) \%$	$\Phi (\times 10^{-4} \Omega^{-1})$
AZO0	۱،۵۴	۰،۱۹۵	۴۱،۶	۲۰،۸	۷۷،۷۲	۰،۱۹۳
AZO1	۲،۷۶	۱،۱۲	۳،۸۳	۲،۰۱	۷۶،۵۶	۱،۸۱
AZO2	۳،۰۵	۱،۴۴	۲،۵۴	۱،۴۱	۸۲،۶۶	۵،۸۶
AZO3	۳،۳۰	۰،۸۹۹	۳،۵۲	۲،۱۰	۷۶،۳۷	۱،۹۲
AZO4	۳،۳۷	۰،۸۴۳	۳،۴۱	۲،۱۹	۷۶،۷۰	۲،۰۷

ویژگی های نوری

شکل ۵ الف عبور و بازتاب آینه وار نمونه های AZO₀ تا AZO₄ در گستره طول موجی ۳۵۰-۹۰۰ nm را نشان می دهد. چنان که دیده می شود، تفاوت قابل توجهی در میزان عبور نمونه ها وجود ندارد. با افزایش مقدار اسید استیک تا ۲ ml (AZO₂) شفافیت کمی افزایش یافته و پس از آن کاهش می یابد. عواملی چون ضخامت، اندازه بلورک، نقایص شبکه و ریختار بر میزان شفافیت لایه های نازک اثر دارند. در این پژوهش، ضخامت لایه ها از نمونه AZO₀ (۵۰۰ nm) تا AZO₄ (۶۴۳ nm) کمی افزایش دارد که در اصل باید باعث کاهش میزان عبور باشد، اما باید در نظر داشت که افزایش اندازه بلورک و ریختار فشرده تر لایه های دارای اسید استیک با میزان عبور همخوانی بیشتری دارند. از سویی، کمترین مقدار بازتاب آینه وار مربوط به نمونه AZO₀ است. این امر با توجه به تفاوت ریختار سطح این نمونه (شکل ۳ الف)، قابل پیش بینی بود. مرز دانه های مشخص و فرورفتگی و برآمدگی های موجود در سطح این نمونه باعث افزایش بازتاب پخش و گرفتار شدن تابش در سطح و در

نتیجه افزایش جذب آن می شود. به منظور بررسی دقیق تر ویژگی های نوری لایه های AZO تهیه شده، نخست ضریب جذب (α) آن ها بر پایه مقدار عبور (T)، بازتاب آینه وار (R) و ضخامت (t) به صورت زیر محاسبه گردید [۲۸]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (۶)$$

با استفاده از مقادیر بدست آمده برای α و نمودارهای تاؤک (شکل ۵ ب)، مقادیر گاف انرژی برای نمونه های AZO₀ تا AZO₄ برآورد شد [۲۹، ۳۰]. مقادیر بدست آمده برای گاف انرژی در جدول ۲ ارائه شده اند. گاف انرژی پس از افزودن اسید استیک به محلول پیش ماده در نمونه AZO₁ در مقایسه با AZO₀ کمی افزایش یافته است. مقادیر گاف انرژی برای نمونه های دارای مقادیر بیشتر اسید استیک در محلول پیش ماده تقریباً ثابت مانده است. عواملی چون اندازه بلورک و دانه (بوسیله اثر محدودیت کوانتومی) [۳۱]، میزان آلاینش (جابجایی بورستین-موس) [۸] و نقایص شبکه (اثر اورباخ) [۳۲] می توانند در تغییر مقدار گاف انرژی یک نیم رسانا اثرگذار

بورستین-موس و انرژی اورباخ منجر به ثابت ماندن گاف انرژی می‌شود.

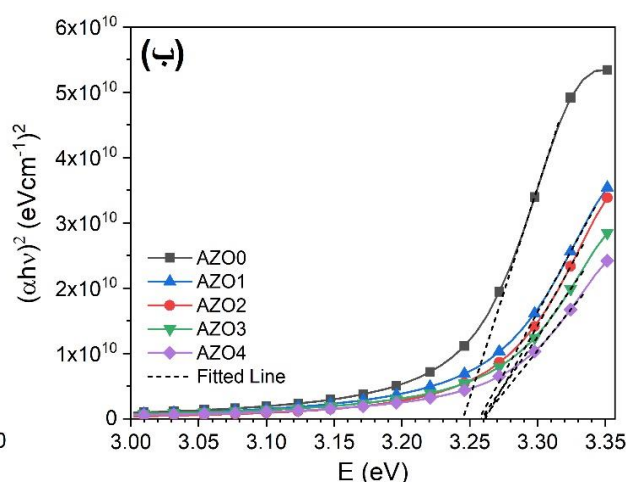
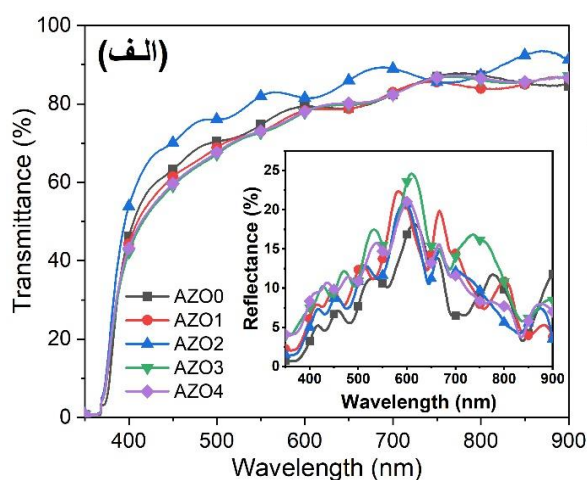
شاخص شایستگی

هدف اصلی از تولید یک لایه نازک رسانای شفاف دستیابی همزمان به بالاترین مقدار رسانندگی و شفافیت است. در مواردی این دو ویژگی در تضاد با هم هستند و افزایش یکی باعث کاهش دیگری است. سوال اینجاست که نقش هر یک در کیفیت یک لایه نازک رسانای شفاف به چه میزان است. بر این اساس، در این پژوهش شاخص شایستگی Φ محاسبه شد:

$$\Phi = \frac{T_{av}^{10}}{R_{sh}} \quad (7)$$

در این رابطه، T_{av} متوسط عبور در گستره طول موجی nm ۴۰۰-۹۰۰ و R_{sh} مقاومت سطحی لایه نازک مورد نظر است [۳۴]. مقادیر این دو کمیت به همراه نتایج محاسبه Φ برای لایه‌های نازک AZO تهیه شده از مقادیر متفاوت اسید استیک در محلول پیش ماده، در جدول ۳ گزارش شده‌اند. چنان که دیده می‌شود، مقدار Φ از 10^{-1} تا 193×10^{-1} برای AZO0 (نمونه بدون اسید استیک در محلول پیش ماده) به مقدار 10^{-1} تا 181×10^{-1} برای AZO1 (نمونه با کمترین اسید استیک در محلول پیش ماده) افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار Φ برای AZO2 (586×10^{-1}) بدست آمد. به منظور مقایسه نتایج بدست آمده (مقدار رسانندگی و شفافیت)، در جدول ۴ برخی نتایج بدست آمده برای لایه‌های نازک AZO در پژوهش‌های مشابه گردآوری شده‌اند.

باشند. بر اساس اثر محدودیت کوانتومی افزایش اندازه بلورک که به صورت پیوسته از نمونه AZO0 تا AZO4 رخ می‌دهد، در اصل باید باعث کاهش مقدار گاف گردد، اما مقادیر اندازه بلورک محاسبه شده برای لایه‌های نازک AZO بسیار بزرگتر از مقادیر لازم برای اثر محدودیت کوانتومی هستند. به همین ترتیب، با افزایش مقدار اسید استیک بر اساس نتایج ساختاری، کرنش در شبکه بلوری افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از افزایش نقایص شبکه و در نتیجه بر اساس اثر اورباخ، باعث کاهش گاف انرژی بشود. البته، به طور کلی اثر غالب و تعیین کننده در مقدار گاف انرژی لایه‌های رسانای شفاف، جابجایی بورستین-موس است [۳۳]. بر اساس این پدیده در لایه‌های رسانای شفاف، با افزایش میزان آلیش، گاف انرژی به سمت مقادیر بالاتر جابه جا می‌شود. اگرچه مقدار نمک آلومینیوم موجود در محلول پیش ماده برای همه لایه‌های نازک AZO تولید شده یکسان بوده است، اما تعداد جانشینی یون‌های Al^{3+} با یون‌های Zn^{2+} در شبکه بلوری در لایه‌های AZO تهیه شده با مقادیر متفاوت اسید استیک ممکن است متفاوت باشد. طبیعی است که این امر به چگالی حامل‌های بار لایه نازک اثر اساسی دارد. چنان که در جدول ۲ دیده شد، چگالی حامل‌های بار در نمونه AZO1 در مقایسه با نمونه AZO0، افزایش قابل توجه و در سایر نمونه‌ها تغییر کمی دارد. در پایان به نظر می‌رسد که پس از افزودن اسید استیک در نمونه AZO1 در مقایسه با AZO0، به دلیل افزایش میزان جایگزینی Al^{3+} و در نتیجه افزایش آلیش، گاف انرژی کمی افزایش می‌یابد. اما پس از آن برای نمونه‌های AZO1 تا AZO4، رقابت هر دو پدیده جابجایی



شکل ۵ الف) عبور و بازتاب نوری ب) نمودارهای تاؤک برای لایه‌های نازک AZO رشد یافته .

جدول ۴ مقایسه میزان رسانندگی و شفافیت نمونه AZO2 با نتایج بدست آمده برای لایه‌های AZO در مطالعات مشابه

مقاومت سطحی	مقاومت ویژه	متوسط عبور	شاخص شایستگی	روش لایه نشانی	مرجع
$R_{sh} (\Omega/sq)$	$\rho (\Omega.cm)$	T_{av}	$\Phi (\times 10^{-4} \Omega^{-1})$		
۲۵۴	1.41×10^{-2}	۸۲ (۹۰۰-۴۰۰ nm)	۵/۸۶	اسپری پیرولیز	مطالعه حاضر
-	۱۳/۹	~۶۰-۴۰	-	اسپری پیرولیز	[۲۰]
-	9.5×10^{-3}	(ناحیه مرئی) ۶۵	-	اسپری پیرولیز	[۱۰]
-	6.58×10^{-2}	(ناحیه مرئی) ~۹۰	-	اسپری اولتراسونیک	[۱۴]
-	5.8×10^{-3}	(ناحیه مرئی) ~۸۰	-	اسپری اولتراسونیک	[۲۷]
۹	3×10^{-3}	۷۴ (۹۰۰-۴۰۰ nm)	-	اسپری پیرولیز	[۱۲]

برداشت

لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف AZO به روش گرما کافت رشد داده شده و اثر وجود اسید استیک در محلول پیش ماده آن‌ها بررسی گردید. نتایج به روشنی نشان داد که وجود اسید استیک در محلول پیش ماده پاشش اثر قابل توجهی بر ویژگی‌های ساختاری، ریختناسی، الکتریکی و نوری لایه‌های نازک AZO دارد. این آثار بویژه در نمونه دارای کمترین مقدار اضافه شده اسید استیک به محلول پیش ماده (۱ ml) در مقایسه با نمونه رشد یافته از محلول پیش ماده بدون اسید استیک بسیار مشهود است. حضور اسید استیک باعث شد که شدت قله مربوط به صفحه بلوری (۰۰۲) که صفحه غالب در همه لایه‌های نازک AZO تولید شده در این پژوهش است، به تدریج کاهش یابد و در مقابل، شدت قله صفحه بلوری (۱۰۰) افزایش یابد. افزون بر این، با افزودن اسید استیک، اندازه بلورک و کرنش افزایش یافتند. ریختار لایه رشد یافته بدون اسید استیک به طور کلی با دیگر نمونه‌ها متفاوت بوده و دارای فرورفتگی و برآمدگی بیشتر و تراکم کمتر است. کمترین مقدار مقاومت ویژه $(1.41 \times 10^{-2} \Omega.cm)$ و بیشترین مقدار شفافیت (۸۲/۶۶٪) برای لایه نازک AZO رشد یافته از محلول پیش ماده دارای ۲ ml اسید استیک (AZO2) بدست آمد. با در نظر گرفتن کاربرد اصلی لایه‌های نازک AZO بعنوان یک اکسید رسانای شفاف، شاخص شایستگی برای آن‌ها محاسبه گردید که بالاترین شاخص شایستگی برای نمونه AZO2 بدست آمد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان (قرارداد پژوهانه شماره ۳/۲/۶۹۳۲) قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] Djessas K., Bouchama I., Gauffier J.L., Ayadi Z.B., "Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells", Thin Solid Films, 555 (2014) 28-32.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.109>
- [2] Asl H.Z., Rozati S.M., "Some physical properties of n-IZO/p-CuO thin film heterojunction diodes completely made by spray pyrolysis", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29 (2018) 4365-4372.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8385-1>
- [3] Belaidi A., Chaqour S.M., Gorochoy O., Neumann-Spallart M., "Photoelectrochemical and physical properties of titanium dioxide films obtained by aerosol pyrolysis", Materials Research Bulletin, 39 (2004) 599-608.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.12.012>
- [4] Chu J., Li X., Cheng Y., Xiong S., "Electrochromic properties of Prussian Blue nanocube film directly grown on FTO substrates by hydrothermal method", Materials Letters, 258 (2020) 126782.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126782>
- [5] Asl H.Z., Rozati S.M., "High-quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide: effect of film

- [12] Arca E., Fleischer K., Shvets I., "Tuning the crystallographic, morphological, optical and electrical properties of ZnO:Al grown by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 555 (2014) 9-12. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.110>
- [13] Parvan, A., Mazloom J., Esmaili Ghodsi F., Safari M., "Investigation of the effect of amino-alcohol stabilizers on crystal structure, band gap and blue luminescence of Cu-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 29 (2021) 257-266. <https://doi.org/10.52547/ijcm.29.1.257>
- [14] Gahtar A., Rahal A., Benhaoua B., Benramache S., "A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents", *Optik*, 125 (2014) 3674-3678. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.01.078>
- [15] Asl H.Z., Rozati S.M., "Structural, morphological, electrical, optical, and photoluminescence properties of spray-deposited ZnO thin film: effect of hydrochloric and acetic acids in the precursor", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (2020) 2537-2543. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02790-z>
- [16] Edinger S., Bekacz J., Richter M., Hamid R., Wibowo R.A., Peić A., Dimopoulos T., "Influence of the acetic acid concentration on the growth of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis of aqueous solutions", *Thin Solid Films*, 594 (2015) 238-244. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.027>
- [17] Jiao B.C., Zhang X.D., Wei C.C., Sun J., Huang Q., Zhao Y., "Effect of acetic acid on ZnO:In transparent conductive oxide prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 520 (2011) 1323-1329. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.152>
- [18] Rodríguez-Báez J., Maldonado A., Castañeda L., Delgado G.T., Castaneda-Pérez R., de la L. Olvera M., "On the effect of acetic acid on physical properties of chemically sprayed fluorine-doped ZnO thin films", *Thin Solid Films*, 515 (2007) thickness on structural, morphological, electrical, and optical properties", *Applied Physics A*, 125 (2019) 689. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2943-8>
- [6] Pammi S.V.N., Chanda A., Seong N.-J., Yoon S.-G., "Growth of high-quality ITO thin films at low temperature by tuning the oxygen flow rate using the nano-cluster deposition (NCD) technique", *Chemical Physics Letters*, 490 (2010) 234-237. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.03.035>
- [7] Asl H.Z., Rozati S.M., "Influence of texture coefficient on the electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin film", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (2021) 1668-1676. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04936-w>
- [8] Asl H.Z., Rozati S.M., "High-Performance Spray-Deposited Indium Doped ZnO Thin Film: Structural, Morphological, Electrical, Optical, and Photoluminescence Study", *Journal of Electronic Materials*, 47 (2018) 3568-3576. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6201-1>
- [9] Malekiyan M., Fadavieslam M., Ardyanian m., "Investigation of the structural, optical and gas sensing properties of Aluminum doped zinc -oxide nanoparticles synthesized by solvo-thermal method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 27 (2019) 975-984. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.4.975>
- [10] Karzazi O., Soussi L., Louardi A., El Bachiri A., Khaidar M., Monkade M., Erguig H., Taleb M., "Transparent conducting properties of Mg and Al co-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Superlattices and Microstructures*, 127 (2019) 61-65. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.011>
- [11] Pakniyat S., Motevalizadeh L., Jami S., "The effect of Ga-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 27 (2019) 747-752. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.3.747>

- [27] Babu B.J., Velumani S., Arenas-Alatorre J., Kassiba A., Chavez J., Park H., Hussain S.Q., Yi J., Asomoza, R., "Structural Properties of Ultrasonically Sprayed Al-Doped ZnO (AZO) Thin Films: Effect of ZnO Buffer Layer on AZO", Journal of Electronic Materials, 44 (2014) 699-705. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3541-3>
- [28] Hassanien A.S., Akl A.A., "Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdS_{Se} thin films", Superlattices and Microstructures, 89 (2016) 153-169. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.10.044>
- [29] Fadavieslam M.R., "Deposition and characterization of SnO₂:Sb thin films fabricated by the spray pyrolysis method (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27 (2019) 739-746. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.3.739>
- [30] Tajabor N., Alinejad M.R., Iranmanesh P., "Preparation of SrTiO₃ thin films by spray pyrolysis technique and study of their structural and optical properties (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 16 (2008) 225-232.
- [31] Barnasas A., Kanistras N., Ntagkas A., Anyfantis D.I., Stamatelatos A., Kapaklis V., Bouropoulos N., Mystiridou E., Pouloupoulos P., Garoufalis C.S., Baskoutas S., "Quantum confinement effects of thin ZnO films by experiment and theory", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 120 (2020) 114072. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114072>
- [32] Javadian A., Fadavieslam M.R., "Effect of substrate temperatures, spray rates, solution volumes, and nickel concentration on structural and optical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 31 (2023) 165-182. <https://doi.org/10.52547/ijcm.31.1.165>
- [33] Edinger S., Bansal N., Bauch M., Wibowo R.A., Újvári G., Hamid R., Trimmel G., Dimopoulos T., "Highly transparent and conductive indium-doped zinc oxide films deposited at low substrate temperature by spray pyrolysis", 8689-8694. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.132>
- [19] Mahmoudi T., Masoudi M., "An experimental and theoretical study on the physical properties of Al doped ZnO thin films (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27 (2019) 487-494. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.2.487>
- [20] Kurtaran S., "Al doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique: Influence of different annealing time", Optical Materials, 114 (2021) 110908. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110908>
- [21] Asl H.Z., Rozati S.M., "Spray-deposited CuO:In₂O₃ nanocomposite thin film: Enhancement in electrochemical performance", Journal of Alloys and Compounds, 928 (2022) 167211. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167211>
- [22] Calnan S., Tiwari A.N., "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells", Thin Solid Films, 518 (2010) 1839-1849. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.044>
- [23] Zhang D.H., Ma H.L., "Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films", Appl. Phys. A, 62 (1996) 487-492. <https://doi.org/10.1007/bf01567122>
- [24] Wang J.T., Shi X.L., Liu W.W., Zhong X.H., Wang J.N., Pyrah L., Sanderson K.D., Ramsey P.M., Hirata M., Tsuru K., "Influence of Preferred Orientation on the Electrical Conductivity of Fluorine-Doped Tin Oxide Films", Scientific reports, 4 (2014) 3679. <https://doi.org/10.1038/srep03679>
- [25] Hadjeris L., Herissi L., Assouar M.B., Easwarakhanthan T., Bougdira J., Attaf N., Aida M.S., "Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis", Semiconductor Science and Technology, 24 (2009) 035006. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/24/3/035006>
- [26] Garcés F.A., Budini N., Arce R.D., Schmidt J.A., "Effect of thickness on structural and electrical properties of Al-doped ZnO films", Thin Solid Films, 574 (2015) 162-168. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.013>

"Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films", Solid State Sciences, 10 (2008) 1209-1214. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.031>

pyrolysis from water-based solutions", Journal of Materials Science, 52 (2017) 8591-8602. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1084-8>

[34] Shinde S.S., Shinde P.S., Pawar S.M., Moholkar A.V., Bhosale C.H., Rajpure K.Y.,