



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



ساخت لایه نازک FTO به روش لایه نشانی چرخشی با کاربرد بعنوان TCO و بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص رسانایی و شفافیت آن

مجتبی اکبرزاده و محمدرضا زمانی میمیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده - لایه نازک قلع اکسید آلیایده شده به فلورین (FTO) به عنوان اکسید رسانای شفاف (TCO) بر روی زیر لایه ی شیشه با روش لایه نشانی چرخشی، تهیه شده است. نمونه های تهیه شده در دماهای بازپخت ۳۷۵، ۴۰۰، ۴۲۵ و ۴۵۰ °C قرار گرفتند. رسانایی و شفافیت نمونه ها بررسی شده و بهترین نتایج در دمای باز پخت ۴۰۰ °C با مقاومت سطحی $13 \text{ k}\Omega/\square$ و عبور ۸۱٪ در ناحیه ی طول موجی ۴۰۰-۸۰۰ nm مشاهده شده است. اندازه ی دانه های کروی و ضخامت لایه برای بهترین حالت به ترتیب بین ۲۰-۵۰ nm و ۴۰۰ nm است.

کلید واژه- FTO، لایه نشانی چرخشی، TCO

Synthesis of FTO-thin film by sol-gel spin-coating technique as a TCO and studying temperature effects on its conductivity and transparency

Mojtaba Akbarzadeh, Mohammad Reza Zamani Meimian

Physics Department, Iran University of Science and Technology

Abstract- Thin film of fluorine doped tin oxide (FTO) as a transparent conducting oxide (TCO) has been coated on a glass substrate by sol-gel spin-coating technique. The prepared samples have been annealed in 375, 400, 425 and 450 °C temperatures. Conductivity and transparency of the samples have been studied and the best results are seen in annealing temperature of 400 °C by a sheet resistance of $13 \text{ k}\Omega/\square$ and transmittance of 81% in the 400-800nm wavelength region. The grain size and thickness for the best results are respectively between 20-50nm and 400nm.

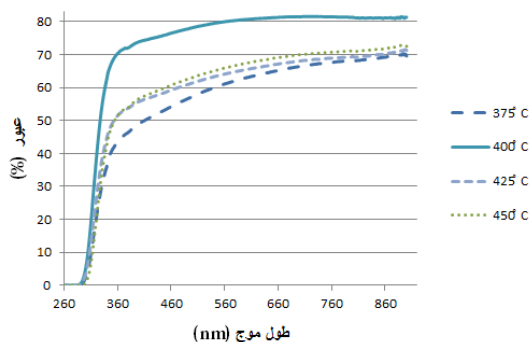
Keywords: FTO, spin-coat, TCO

۱- مقدمه

استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی با سرعت rpm ۳۰۰۰ بر روی زیر لایه ی شیشه نشانده شده است. نمونه های تهیه شده پس از لایه نشانی در کوره ای با دمای °C ۱۵۰ به مدت ۳۰ دقیقه جهت پخت اولیه قرار گرفتند. پس از آن، نمونه ها در کوره، تحت دماهای بازپخت ۳۷۵، ۴۰۰، ۴۲۵ و °C ۴۵۰ و به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از اتمام حرارت دهی، شفافیت نمونه ها با دستگاه UV-Visible (شیمادزو، مدل MPC-۲۲۰۰) مورد سنجش قرار گرفت. رسانایی آنها توسط دستگاه چهارپروب (4-Point Probe-Jandel) اندازه گیری شد. و پس از آن ساختار سطحی و ضخامت نمونه ی دارای بهترین رسانایی و شفافیت، توسط دستگاه SEM (Hitachi S4) بررسی شدند.

۲-۱- بررسی شفافیت

داده های UV-Visible در شکل ۱ میزان عبور در طیف مرئی را برای نمونه های یکسان و در دماهای بازپخت



شکل ۱: میزان عبور (%) در طیف مرئی برای دماهای بازپخت مختلف

مختلف نشان میدهد. با توجه به آن، بهترین میزان عبور مربوط به نمونه ی بازپخت شده در دمای °C ۴۰۰ و برابر با ۸۱٪ است. با استفاده از این اطلاعات می توان گاف نوری (E_g) نمونه ها را با توجه به رابطه ی زیر [۳۶].

$$(ahv)^2 \propto (hv - E_g) \quad (1)$$

با رسم نمودار $(ahv)^2$ بر حسب hv (انرژی فوتون فرودی) همانطور که در شکل ۲ دیده می شود، بدست آورد. در این رابطه، α ضریب جذب است و با رابطه ی زیر محاسبه می شود:

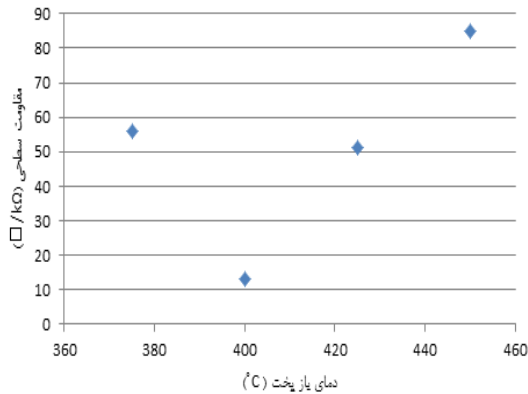
$$\alpha = (1/t) \log(1/T) \quad (2)$$

با روی آوردن صنعت جهانی به سمت استفاده از انرژیهای پاک، سلولهای خورشیدی از جایگاه ویژه ای برخوردار هستند. در سالهای اخیر استفاده از لایه های نازک اکسیدهای رسانای شفاف (TCO) به عنوان الکترودهای شفاف و رسانا در سلولهای خورشیدی لایه نازک، مورد توجه قرار گرفته اند. به دلیل خصوصیات الکتریکی و اپتیکی منحصر بفردشان از آنها در ترانزیستورهای نوری، LED ها، گرم کننده های نوری، سنسورهای گازی و بسیاری موارد دیگر نیز استفاده می شود [۱-۵]. در بین TCO ها، قلع اکسید آلاییده به فلورین (FTO) به دلیل شفافیت و رسانایی و پایداری بالا و هزینه های پایین تر ساخت، در صنعت بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۶-۸]. مواد دیگر برای آلییدن قلع اکسید عبارتند از: آنتیموان (Sb)، آرسنیک (As)، فسفر (P)، ایندیوم (In)، مولبدینوم (Mo) و کلر (Cl) [۹-۱۶]. پیش ماده های استفاده شده برای قلع معمولاً $SnCl_4$ و یا $SnCl_2$ می باشد. FTO ها با روشهای متفاوتی مانند، تبخیر حرارتی [۱۷]، کندوپاش [۱۸-۲۰]، بخار شیمیایی [۲۱ و ۲۲]، غوطه وری [۲۳] و اسپری افشانه ای [۲۴-۳۴] تهیه می شوند. اما از روش لایه نشانی چرخشی به ندرت استفاده شده است. در این پژوهش به ساخت این لایه ها با روش لایه نشانی چرخشی پرداخته و خواص این لایه ها را مورد بررسی و تحلیل قرار داده ایم. مزیت استفاده از این روش، سادگی و ارزان بودن آن است.

۲- روش انجام آزمایش

FTO بر روی زیر لایه ی شیشه با روش لایه نشانی چرخشی تهیه شده است. $SnCl_4$ (۹۹.۹۹٪) و آب دیونیزه در اتانول (۹۶٪) به عنوان پیش ماده ی اولیه تهیه شده و سپس NH_4F (۹۹.۹۹٪) به عنوان آلاینده ی فلورین با نسبت اتمی $Sn:F = 1:10$ در دمای °C ۶۰ به آن اضافه گردید. محلول تهیه شده یک ساعت در این دما کاملاً همزده شده تا سل شفاف حاصل شد. HCl جهت پایداری سل به میزان کافی افزوده شد [۳۵]. سپس فرآیند کهنه شدن به مدت ۲۴ ساعت طی شد. زیر لایه ها با آب دیونیزه و ایزوپروپانول و استون توسط دستگاه فراصوت کاملاً شستشو داده شده و تمیز شدند. سل تهیه شده با

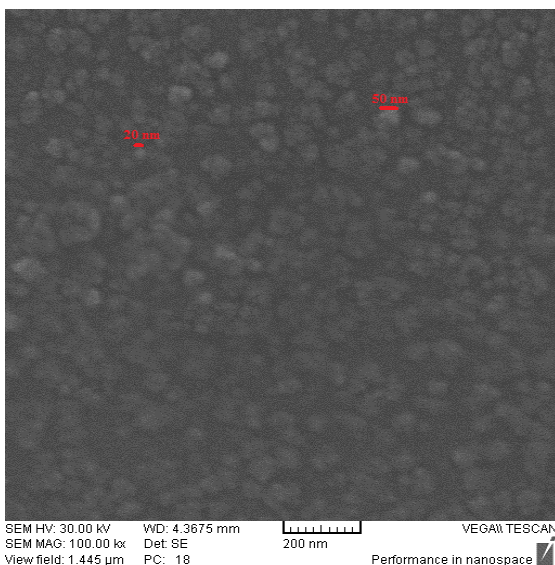
بازپخت شده در دمای ۴۰۰ می باشد. مقاومت نمونه ها با استفاده از دستگاه چهارپروب و قرار دادن نمونه ها در زیر پروبهای دستگاه و اعمال ولتاژ و اندازه گیری جریان (بصورت اتوماتیک) بدست آمده اند. با توجه به ضخامت لایه (۴۰۰ nm) مقاومت ویژه ی (ρ) این نمونه برابر با $0.52 \Omega\text{cm}$ است. شکل ۳ مقاومت سطحی بر حسب دمای باز پخت را نشان می دهد.



شکل ۳: مقاومت سطحی نمونه های متفاوت

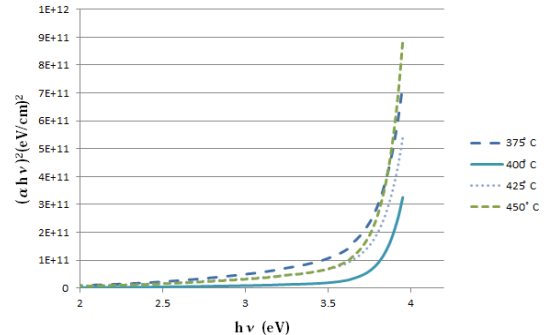
۳-۲- بررسی مورفولوژی سطح

مورفولوژی لایه ی تهیه شده با استفاده از دستگاه SEM مطابق شکل ۴ می باشد. همانطور که در شکل دیده می شود، دانه های کروی با اندازه هایی بین ۲۰-۵۰ nm در نمونه ایجاد شده اند. ضخامت لایه نیز با توجه به شکل ۵ حدود ۴۰۰ nm می باشد.



شکل ۴: تصویر SEM مربوط به مورفولوژی سطح بهترین لایه

که در آن، t ضخامت لایه و T میزان عبور در هر طول موج است. با توجه به شکل ۵ ضخامت لایه در حدود ۴۰۰ nm است. گافهای نوری بدست آمده با توجه به شکل ۲ در جدول ۱ بر حسب eV گزارش شده است.



شکل ۲: نمودار مربوط به اندازه گیری گاف نوری برای نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف

جدول ۱: گاف نوری محاسبه شده برای نمونه های با دمای بازپخت متفاوت

دمای بازپخت (°C)	گاف نوری E_g (eV)
۳۷۵	۳.۶
۴۰۰	۳.۸
۴۲۵	۳.۷
۴۵۰	۳.۶

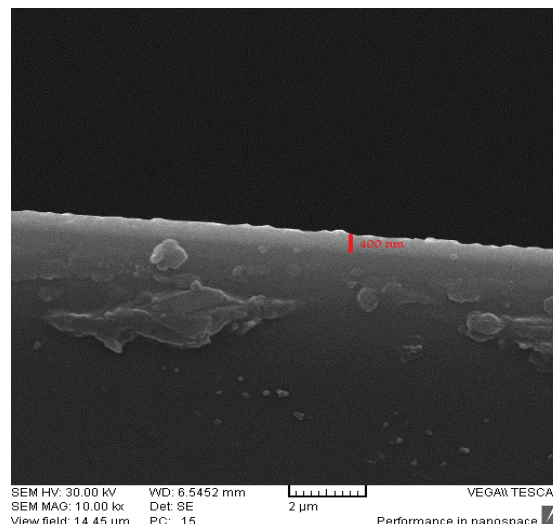
۲-۲- بررسی رسانایی

مقاومت سطحی (R_s) نمونه ها در جدول ۲ با توجه به دمای بازپخت گزارش شده اند. مقاومت سطحی بین $13-85 \text{ k}\Omega/\square$ است که بهترین حالت مربوط به نمونه ی

جدول ۲: مقاومت سطحی و ویژه برای نمونه ها با دمای بازپخت متفاوت

دمای بازپخت (°C)	R_s (kΩ/□)	ρ (Ωcm)
۳۷۵	۵۶	۲.۲۴
۴۰۰	۱۳	۰.۵۲
۴۲۵	۵۱	۲.۰۴
۴۵۰	۸۵	۳.۴

- [13] S. Suporthina, M.R. De Guire, **Thin Solid Films** 371 (2000) 1
- [14] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol, (1995)
- [15] Te-Hua Fang, Win-Jin Chang, **Appl. Surf. Sci.** 220 (2003) 175
- [16] B.J. Lokhande, D. Uplane, **Appl. Surf. Sci.** 167 (200) 243.
- [17] W.Y. Chung, C.H. Shim, S.D. Choi, D.D. Lee, **Sens. Act. B** 20 (1994) 139
- [18] A. Czaplá, E. Kusior, M. Bucko, **Thin Solid Films** 182 (1989) 15
- [19] T. Pisarkiewicz, T. Stapinski, **Thin Solid Films** 174 (1989) 277.
- [20] F.C. Stedile, B.A.S. De Barros, B. Leite, F.L. Freire, R. Baumvol, W.H. Schreiner, **Thin Solid Films** 170 (1989) 285.
- [21] D. Belanger, J.P. Dodelet, B.A. Lombos, J.I. Dickson, **J. Electrochem. Soc.** 132 (1985) 1398. w24x
- [22] A.C. Arias, L.S. Roman, T. Kugler, R. Toniolo, M.S. Meruvia, I.A. Hummelgen, **Thin Solid Films** 371 (2000) 29.
- [23] O.K. Varghese, L.K. Malhotra, **J. Appl. Phys.** 87 (2000) 7457.
- [24] T. Arai, **J. Phys. Soc. Jpn.** 15 (1960) 916.
- [25] S. Kulaszewicz, I. Lasocka, C.Z. Michalski, **Thin Solid Films** 55 (1978) 283.
- [26] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra, **J. Appl. Phys.** 51 (1980) 6243.
- [27] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, **J. Appl. Phys.** 53 (1982) 1615.
- [28] E. Shanthi, A. Banerjee, K.L. Chopra, **Thin Solid Films** 88 (1982) 93.
- [29] P. Grosse, F.J. Schmitte, **Thin Solid Films** 90 (1982) 309.
- [30] G. Mavrodiev, M. Gajdardziska, N. Novkovski, **Thin Solid Films** 113 (1984) 93.
- [31] J.J.Ph. Elich, E.C. Boslooper, H. Haitjema, **Thin Solid Films** 177 (1989) 17.
- [32] M. Fantini, I. Torriani, **Thin Solid Films** 138 (1986) 255.
- [33] S.P.S. Arya, **Cryst. Res. Technol.** 21 (1986) 3.
- [34] C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide, **Sol. Energy Mater.** 17 (1988) 99.
- [35] G. Gowda and D. Nguyen, **Thin Solid Films**, 136, L39 (1986).
- [36] E. Elangovan, K. Ramamurthi, **Appl. Surf. Sci.** 249 (2005) 183.



شکل ۵: تصویر SEM مربوط به ضخامت بهترین لایه

۳- نتیجه گیری

قلع اکسید آلاییده به فلورین با نسبت اتمی $\text{Sn:F} = 1:0$: ۹۰ و با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی در دماهای بازپخت مختلف تهیه شدند. اطلاعات مربوط به شفافیت و رسانایی در بهترین حالت برابر با $0.81/\square$ عبور و $13 \text{ k}\Omega/\square$ مقاومت سطحی برای نمونه ی بازپختی در دمای 400°C است. گاف نوری بدست آمده 3.8 eV است. ساختار سطحی نمونه ها نیز با SEM بررسی شده و تشکیل دانه های کروی با اندازه $20-50 \text{ nm}$ را نشان می دهند. این نتایج نشان میدهد که با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی می توان لایه های نازک FTO در دمای بهینه ی 400°C با مقاومت ویژه ی $0.52 \text{ }\Omega\text{cm}$ تهیه کرد.

مراجع

- [1] F. Atay, M. Demir, S. Kose, V. Bilgin, **J. Optoelectron. Adv. M.** 9(7) (2007)
- [2] J. Isidorsson, C.G. Granqvist, **Sol. Energy. Mat. Sol. C** 44 (1996) 375
- [3] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, **Thin Solid Films** 102 (1983) 1
- [4] C. Li, B. Hua, **Thin Solid Films** 310 (1997) 238
- [5] B. Thangaraju, **Thin Solid Films** 402 (2002) 71
- [6] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Pique, **Thin Solid Films** 516 (2008) 5052
- [7] Arturo I. Martinez, Dwight R. Acosta, **Thin Solid Films** 483 (2005) 107
- [8] Houn-Lei Ma, Xiao-Tao Hao, J. Ma, Ying-Ge Yang, Xian-Gang Xu, **Appl. Surf. Sci.** 191 (2002) 313
- [9] H. Kim, A. Pique, **Appl. Phys. Lett.** 84 (2004) 218
- [10] S. R. Vishwakarma, J.P. Upadhyay, H.C. Prasad, **Thin Solid Films** 176 (1989) 99
- [11] J.P. Upadhyay, S.R. Vishwakarma, H.C. Prasad, **Thin Solid Films** 167 (1988) 7
- [12] P.K. Manoj, B. Joseph, V.K. Vaidyan, D.S.D. Amma, **Ceram. Int.** 33 (2007) 273