



لیه
پژوهش
و فتو

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 آلاییده 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 گرفته‌ند. 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 مشاهده شده است. اندازه ی دانه های کروی و ضخامت لایه برای بهترین حالت به ترتیب بین ۴۰۰-۸۰۰ nm و ۲۰-۵۰ 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

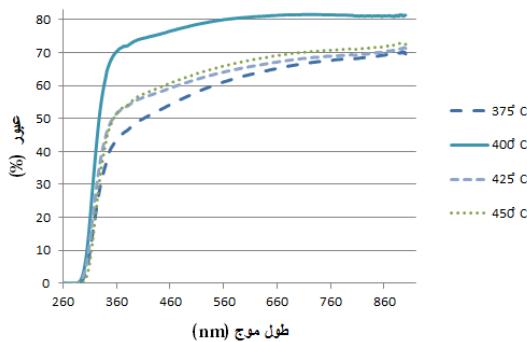
Abstract- Thin film of fluorine doped tin oxide (FTO) as a transparent conducting oxide (TCO) has been coated on a glass substrate by sol-gel spin-coating technique. The prepared samples have been annealed in 375, 400, 425 and 450 °C temperatures. Conductivity and transparency of the samples have been 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

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

۱-۲ بررسی شفافیت

داده‌های UV-Visible در شکل ۱ میزان عبور در طیف مرئی را برای نمونه‌های 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 نمونه‌ی بازپخت شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ و برابر با ۸۱٪ است. با استفاده از این اطلاعات می‌توان گاف نوری (E_g) نمونه‌ها را با توجه به رابطه‌ی زیر [۳۶]،

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (1)$$

با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (انرژی فوتون فرودی) همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود، بدست آورد. در این رابطه، α ضریب جذب است و با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

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

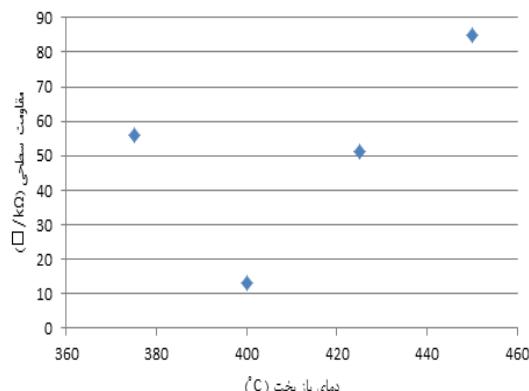
۱- مقدمه

با روی آوردن صنعت جهانی به سمت استفاده از انرژیهای پاک، سلولهای خورشیدی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند. در سالهای اخیر استفاده از لایه‌های نازک اکسیدهای رسانای شفاف (TCO) به عنوان الکترودهای شفاف و رسانای در سلولهای خورشیدی لایه نازک، مورد توجه قرار گرفته‌اند. به دلیل خصوصیات الکتریکی و اپتیکی منحصر بفردشان از آنها در ترانزیستورهای نوری، LED ها، گرم کننده‌های نوری، سنسورهای گازی و بسیاری موارد دیگر نیز استفاده می‌شود [۱-۵]. در بین TCO ها، قلع اکسید آلاییده به فلورین (FTO) به دلیل شفافیت و رسانایی و پایداری بالا و هزینه‌های پایین تر ساخت، در صنعت بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۶-۸]. مواد دیگر برای آلاییدن قلع اکسید عبارتند از: آنتیمون (Sb)، آرسنیک (As)، فسفر (P)، ایندیوم (In)، مولبدینیوم (Mo) و کلر (Cl) [۹-۱۶]. پیش ماده‌های استفاده شده برای قلع معمولاً SnCl_4 و یا Sn_2 می‌باشد. FTO ها با روش‌های متفاوتی مانند، تبخیر حرارتی [۲۱ و ۲۲]، کندوپاش [۱۸-۲۰]، بخار شیمیایی [۲۲ و ۲۰]، غوطه‌وری [۲۳] و اسپری افسانه‌ای [۲۴-۳۴] تهییه می‌شوند. اما از روش لایه نشانی چرخشی به ندرت استفاده شده است. در این پژوهش به ساخت این لایه‌ها با روش لایه نشانی چرخشی پرداخته و خواص این لایه‌ها 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 لایه‌ی شیشه با روش لایه نشانی چرخشی تهییه شده است. SnCl_4 (۹۹.۹٪) و آب دیونیزه در اتانول (۹۶٪) به عنوان پیش ماده‌ی اولیه تهییه شده و سپس NH_4F (۹۹.۹٪) به عنوان آلاینده‌ی فلورین با نسبت اتمی $\text{Sn:F} = 1:10$ در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۶۰ به آن اضافه گردید. محلول تهییه شده یک ساعت در این دما کاملاً همزدگه 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 لایه‌ها با آب دیونیزه و ایزوپروپانول و استون توسط دستگاه فracotot کاملاً شستشو داده شده و تمیز شدند. سل تهییه شده با

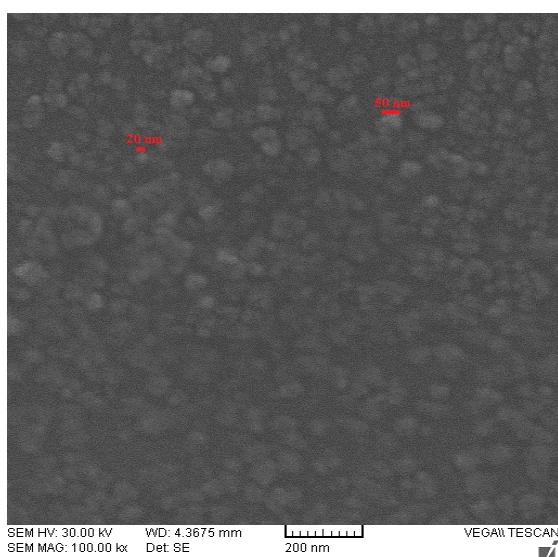
بازپخت شده در دمای ۴۰۰ می باشد. مقاومت نمونه ها با استفاده از دستگاه چهارپرور و قرار دادن نمونه ها در زیر پروفهای دستگاه و اعمال ولتاژ و اندازه گیری جریان (تصویرت اتوماتیک) بدست آمده اند. با توجه به ضخامت لایه (۴۰۰ nm) مقاومت ویژه ρ (Ωcm) این نمونه برابر با ۰.۵۲ است. شکل ۳ مقاومت سطحی بر حسب دمای باز پخت را نشان می دهد.



شکل ۳: مقاومت سطحی نمونه های متفاوت

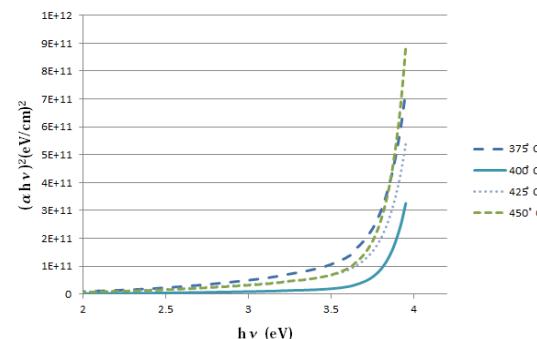
۳-۲- بررسی مورفولوژی سطح

مورفولوژی لایه ای 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 ۵۰-۲۰ 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 ۴ 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 دمای متفاوت

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

دما (بازپخت (°C))	$\approx (ev) E_g$
۳۷۵	۳.۶
۴۰۰	۳.۸
۴۲۵	۳.۷
۴۵۰	۳.۶

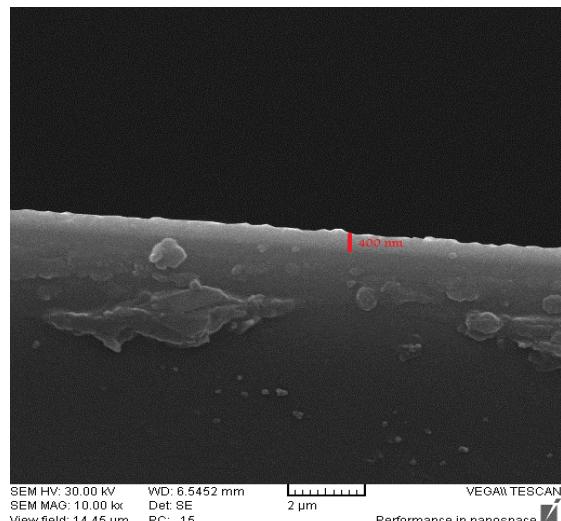
۲-۲- بررسی رسانایی

مقاومت سطحی (R_s) نمونه ها در جدول ۲ با توجه به دمای بازپخت گزارش شده اند. مقاومت سطحی بین ۱۳-۸۵ kΩ/□ است که بهترین حالت مربوط به نمونه ۴ است.

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

دما (بازپخت (0°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 (2000) 243.
- [17] W.Y. Chung, C.H. Shim, S.D. Choi, D.D. Lee, **Sens. Act. B** 20 (1994) 139
- [18] A. Czapla, E. Kusior, M. Bucko, **Thin Solid Films** 182 (1989) 15
- [19] T. Pisarkiewicz, T. Stapiński, **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, **This 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. Bhinde, **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- نتیجه‌گیری

قلع اکسید آلاییده به فلورین با نسبت اتمی $\text{Sn:F} = 10:1$ 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 $81\%/\square$ عبور و $13 \text{ k}\Omega/\square$ مقاومت سطحی برای نمونه‌ی بازپختی در دمای 400°C است. گاف نوری بدست آمده 3.8 eV ساختار سطحی نمونه‌ها نیز با SEM بررسی شده و تشکیل دانه‌های کروی با اندازه $20-50 \text{ nm}$ را نشان می‌دهند. این نتایج نشان میدهد که با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی می‌توان لایه‌های نازک FTO در دمای بهینه‌ی 400°C با مقاومت ویژه‌ی $0.52 \Omega\text{cm}^2$ 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] Houng-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