



طراحی و ساخت سه لایه $WO_3/Cu/WO_3$ به عنوان الکترود شفاف وسایل اپتوالکترونیکی و بررسی تأثیر دمای بازپخت روی ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی آن

مدینه نژادزنگنه^۱، سید محمدباقر قرشی^۱، احسان حسینی^۱، حسین زابلیان^۲

^۱ دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، گروه لیزر و فوتونیک

^۲ دانشگاه اصفهان، گروه فیزیک

چکیده - در این کار ابتدا سه لایه‌ای $WO_3/Cu/WO_3$ (WCW) طراحی و ضخامت‌های بهینه لایه‌ها برای رسیدن به مقاومت سطحی پایین و شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی محاسبه شد که ضخامت‌های بهینه به صورت $air/WO_3(42nm)/Cu(12nm)/WO_3(46nm)/glass$ به دست آمد. سپس سه لایه‌ایهای WCW با ضخامت‌های بهینه محاسبه شده روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با روش تبخیر حرارتی انباشت شدند. بعد از لایه‌نشانی، نمونه‌ها در هوا در دماهای ۸۰، ۱۵۰ و ۲۲۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند و تأثیر بازپخت در دماهای مختلف بر روی مقاومت سطحی و عبور اپتیکی در ناحیه مرئی بررسی شد. در نهایت سه لایه‌ای WCW با مقاومت سطحی $7 \Omega/\square$ و تراگسیل در ناحیه مرئی ۷۷٪ و فاکتور شایستگی $1/6 (m\Omega^{-1})$ برای بازپخت ۱۵۰ درجه سانتیگراد به دست آمد.

کلید واژه - $WO_3/Cu/WO_3$ ، مقاومت سطحی، تراگسیل اپتیکی، بازپخت

Design and fabrication of tri-layer $WO_3/Cu/WO_3$ as transparent electrode in optoelectronic devices and investigating the influence of annealing on its electrical and optical properties

M. Nejad Zangene¹, S.M.B Ghorashi¹, E. Hoseini¹, H. Zabolian²

¹ Department of Photonics, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran

² Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Abstract- In this paper a $WO_3/Cu/WO_3$ (WCW) nano-multilayer structure is designed theoretically and optimum structure are calculated as $air/WO_3(42nm)/Cu(12nm)/WO_3(46nm)/glass$. Several conductive transparent WCW nano-multilayer films are deposited on a glass substrate at room temperature by thermal evaporation method. Changes in the electrical and optical properties of samples are investigated with respect to annealing in air at different temperatures. High-quality nano-multilayer films with the sheet resistance of $7 \Omega/sq$ and the optical transmittance of 77% and the figure of merit of $1.6 m\Omega^{-1}$ at 150 °C annealing temperature are obtained.

Keywords: $WO_3/Cu/WO_3$, Sheet resistance, Optical transmittance, Annealing

۱- مقدمه

$$\eta_r = \begin{cases} N_r \cos \theta_r = (n_r - ik_r) \cos \theta_r & \text{قطبش S} \\ \frac{N_r}{\cos \theta_r} = \frac{n_r - ik_r}{\cos \theta_r} & \text{قطبش P} \end{cases} \quad (3)$$

ضریب عبور، بازتاب و جذب بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$T = \frac{4\eta_0 \cdot \text{Re}(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (4)$$

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad (5)$$

$$A = \frac{4\eta_0 \cdot \text{Re}(BC^* - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (6)$$

بنابراین با محاسبه ماتریس مشخصه هر لایه و ضرب آنها مطابق رابطه ۱ و محاسبه B و C، طبق روابط ۴ و ۵ ضریب عبور و بازتاب چند لایه‌ای را در بازه‌های طول موجی دلخواه می‌توان محاسبه نمود. از طرفی، بطور همزمان مقاومت سطحی سیستم چندلایه‌ای برای ارزیابی عملکرد الکترودهای رسانای شفاف و جهت کاربرد در قطعات اپتوالکترونیک، فاکتور مهمی است. مقاومت سطحی این پوشش‌ها، از معادله زیر قابل محاسبه است [۴]:

$$R = (1 + 2R_{sh}/Z_0)^{-2} \quad (7)$$

که در آن R بازتاب در ناحیه فروسرخ، R_{sh} مقاومت سطحی و $Z_0 = 50 \Omega$ امپدانس فضای آزاد است. این رابطه نشان می‌دهد که بازتاب در ناحیه فروسرخ به تراکم الکترون در این لایه‌ها بستگی دارد. بازتاب در طول موج ۱۷۰۰ nm می‌تواند به‌عنوان معیاری برای بازتاب در ناحیه فروسرخ به‌کار رود [۵]. ضریب شایستگی (FTC) شاخص مهمی است که رابطه بین خواص الکتریکی و اپتیکی پوشش‌های رسانای شفاف را نشان می‌دهد. این کمیت توسط هاک به‌صورت زیر تعریف شده است [۶]:

$$F_{TC} = \frac{T_{lum}^{10}}{R_{sh}} \quad (8)$$

T_{lum} عبور درخشش متوسط در ناحیه مرئی است که به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$T_{lum} = \frac{\int_{380}^{780} T(\lambda) f(\lambda) d\lambda}{\int f(\lambda) d\lambda} \quad (9)$$

$T(\lambda)$ طیف تراگسیل ساختار چند لایه‌ای و $f(\lambda)$ بازدهی درخشش چشم انسان است [۷]. بنابراین می‌توان با داشتن ثابت‌های اپتیکی لایه‌ها و محاسبه ضرایب عبور و بازتاب،

در سال‌های اخیر طراحی و ساخت پوشش‌های رسانای شفاف تک‌لایه‌ای و چندلایه‌ای بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. این ساختارها همزمان دارای رسانندگی الکتریکی بالا و شفافیت بالای اپتیکی در ناحیه مرئی هستند. از ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی این پوشش‌ها به‌طور وسیعی در الکترودهای شفاف قطعات اپتوالکترونیک، آینه‌های بازتاب دهنده گرما، دیودهای نورگسیل و سلول‌های فتوولتاییک استفاده می‌شود [۱]. متداول‌ترین الکترودهای شفاف مورد استفاده در این ادوات طی سالیان گذشته، اکسید ایندوم آلاییده شده با قلع (ITO) است که خواص منحصر به فرد الکتریکی و اپتیکی دارا می‌باشد. اما به دلیل معایبی مانند گران بودن، پرهزینه بودن فرآیند ساخت و خاصیت شکنندگی آن، وجود یک ماده جایگزین با خواص اپتیکی و عملکرد الکتریکی همانند ITO، لازم و ضروری است [۲]. از مهم‌ترین ساختارهای جایگزین ITO، سیستم‌های چند لایه‌ای دی‌الکتریک/فلز/دی‌الکتریک (DMD) هستند. در این ساختارها با انتخاب مناسب مواد دی‌الکتریک و فلزی و همچنین کنترل ضخامت‌های هر کدام، می‌توان رسانش الکتریکی، میزان عبور و بازتاب برای محدوده‌ی طول موجی موردنظر را تنظیم نمود [۵، ۷، ۱۰، ۱۱].

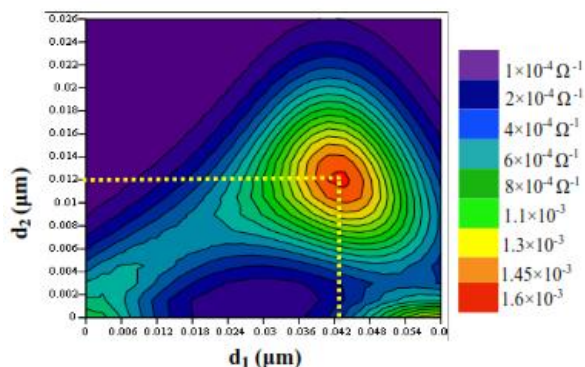
۲- مبانی نظری و شبیه سازی

به منظور طراحی سیستم سه لایه‌ای DMD از نظریه ماتریس انتقال لایه‌های نازک استفاده می‌شود [۳]. بر طبق این نظریه ماتریس مشخصه سیستم چند لایه‌ای به صورت زیر فرمول‌بندی می‌شود:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^k \begin{bmatrix} \cos \delta_r & \frac{i \sin \delta_r}{\eta_r} \\ i \eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix}$$

که در آن k تعداد لایه‌ها، η_m و η_0 هدایت ظاهری نوری مختلط زیر لایه و هوا، η_r هدایت ظاهری نوری مختلط هر لایه، δ_r فاز ضخامت هر لایه هستند که به صورت زیر معرفی می‌شوند:

$$\delta_r = \frac{2\pi}{\lambda} \eta_r \cdot d \quad (10)$$



شکل ۲: نمودار تغییرات ضریب شایستگی بر حسب d_1 و d_2

۳- تجربی

سیستم سه لایه‌ای با ضخامت‌های بهینه محاسبه شده با دستگاه لایه‌نشانی تبخیر حرارتی در خلأ روی بسترهای شیشه‌ای لایه‌نشانی شد. بسترهای شیشه‌ای در آب و صابون، استون و اتانول به صورت پی‌درپی و در هر کدام از این مواد به مدت ده دقیقه در دستگاه آلتراسونیک تمیز و در نهایت با آب مقطر شستشو و با گاز نیتروژن بطور کامل خشک شدند. برای اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ها از یک دستگاه ضخامت‌سنج بلور کوارتز استفاده شده است که در هر لحظه می‌تواند ضخامت لایه و آهنگ انباشت را در حین لایه‌نشانی بر روی صفحه نمایشگر نشان دهد. پودر اکسید تنگستن و فلز مس (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) در بوته‌های تنگستنی قرار داده شدند و پس از تخلیه چنبره لایه‌نشانی تا فشار 2×10^{-4} میلی بار و با اعمال جریان به بوته‌ها، لایه‌نشانی با 0.1 nm/s صورت گرفت. پس از لایه‌نشانی، نمونه‌ها در دماهای متفاوت ۸۰، ۱۵۰ و ۲۲۰ درجه سانتیگراد در آون بازپخت شدند. مقاومت سطحی سیستم چند لایه با دستگاه گمانه چهارنقطه، طیف تراگسیل لایه‌ها با یک اسپکتروفتومتر دوپرتویی اندازه‌گیری شد.

۴- نتایج و بحث

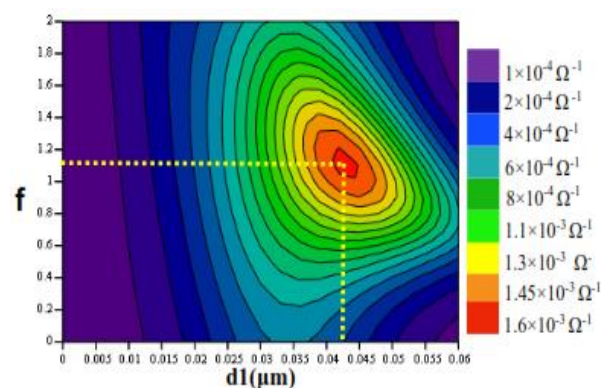
طیف تراگسیل نمونه‌ی بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای مختلف در شکل ۳ آورده شده است. همانطور که مشخص است با بازپخت شفافیت در ناحیه مرئی افزایش یافته است و با افزایش دمای بازپخت تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد میزان عبور بیشتر هم می‌شود که به دلیل بهبود بلورینگی و کاهش عیوب شبکه بلوری در اثر عملیات حرارتی است. سپس با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد تراگسیل کاهش می‌یابد. کاهش تراگسیل ناشی از

ضخامت بهینه هر لایه برای داشتن مقاومت سطحی پایین و شفافیت اپتیکی بالا بطور همزمان را به دست آورد.

در این مقاله، از اکسید تنگستن (WO_3) به عنوان لایه دی-الکتریک به دلیل ضریب شکست بالا و شفافیت خوب در ناحیه مرئی و در بین فلزات مختلف، مس به دلیل بالا بودن رسانندگی الکتریکی و همچنین ارزان بودن به عنوان لایه فلزی استفاده شده است. در این اینجا محاسبات در محیط برنامه‌نویسی Mathcad15 انجام شده است. سیستم چندلایه‌ای به صورت:

$$\text{Air}(n_0, k_0) / \text{D}(n_1, k_1, d_1) / \text{M}(n_2, k_2, d_2) / \text{D}(n_3, k_3, d_3) = f, d_1 / \text{glass}(n_4, k_4)$$

در نظر گرفته شده است. در محاسبات باید از توابع ثابت‌های اپتیکی بر حسب طول موج استفاده شود. برای ثابت‌های اپتیکی هر کدام از لایه‌ها از داده‌های تجربی موجود [۸،۹] استفاده و با استفاده از نرم‌افزار OriginPro8 توابعی با بیشترین همبستگی برازش شده‌اند. در اینجا ضخامت لایه سوم را ضریبی از لایه اول در نظر گرفته می‌شود ($d_3 = f \cdot d_1$). ابتدا ضخامت لایه فلزی را ثابت در نظر گرفته و تغییرات فاکتور شایستگی را به عنوان تابعی از ضخامت لایه اول و ضریب f محاسبه می‌شود. شکل ۱ نمودار تغییرات ضریب شایستگی بر حسب d_1 و f را نشان می‌دهد.



شکل ۱: نمودار تغییرات ضریب شایستگی بر حسب d_1 و f

در مرحله بعد با در نظر گرفتن $f=1/1$ ضخامت مناسب برای لایه فلزی محاسبه می‌شود. در شکل ۲ ضریب شایستگی به عنوان تابعی از d_1 و d_2 و با در نظر گرفتن $f=1/1$ رسم شده است. از شکل ۱ و ۲ نتیجه می‌شود که ضخامت‌های بهینه به صورت زیر می‌باشد:

$$\text{Air}/\text{WO}_3(d_1=42\text{nm})/\text{Cu}(d_2=12\text{nm})/\text{WO}_3(d_3=1.1 \times 42\text{nm}=46.2\text{nm})/\text{glass}$$

دارد [۱۱]. در شکل ۴ تغییرات فاکتور شایستگی با تغییر دما نیز رسم شده است و مشخص است که بازپخت ۱۵۰ درجه سانتیگراد بهترین دمای بازپخت برای ساختار WCW است.

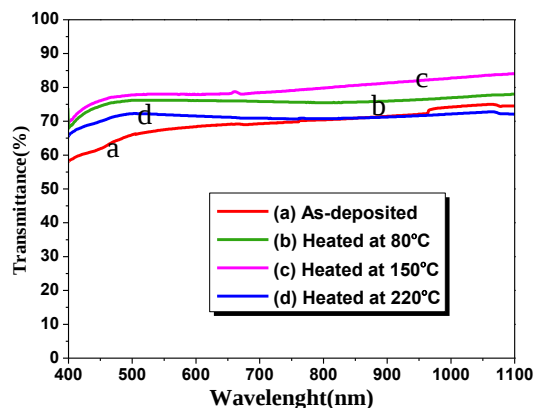
نتیجه گیری

در این پژوهش ابتدا سیستم سه لایه‌ای WCW که همزمان دارای مقاومت سطحی پایین و شفافیت بالا در ناحیه مرئی است، طراحی شد. سپس با روش تبخیری لایه نشانی و بعد از آن در دماهای ۸۰، ۱۵۰ و ۲۲۰ درجه سانتیگراد بازپخت شد. مشخص شد که با افزایش دمای بازپخت تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد مقاومت سطحی کاهش و شفافیت در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. ولی بیشتر از آن مقاومت افزایش و شفافیت اپتیکی کاهش می‌یابد. بهترین دمای بازپخت برای سه لایه‌ای ساخته شده در این پژوهش ۱۵۰ درجه سانتیگراد است.

مراجع

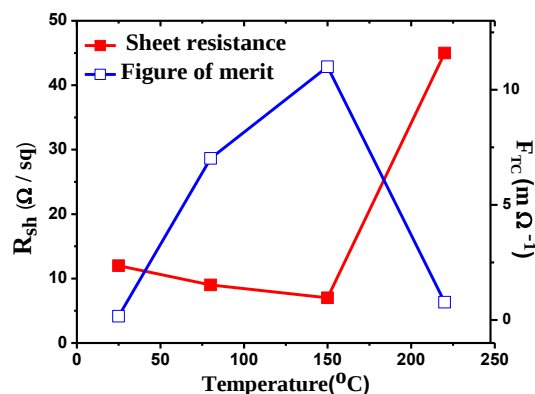
- [1] David S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2010.
- [2] Aleksandrova M., Kurtev N., Videkov V., Tzanova S., Schintke S., "Material Alternative to ITO for Transparent Conductive Electrode in Flexible Display and Photovoltaic Devices", *Microelectron Eng.*, 145, pp.112-116, 2015.
- [3] H.A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*, Third edition Institute of Physics Publishing, 2001.
- [4] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, "Development of multilayer transparent conductive coatings", *Solid State Ionics*, vol. 136-137, 2000.
- [5] X. Liu, X. Cai, J. Qiao, J. Mao, N. Jiang, "The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films", *Thin Solid Films*, Vol.441, p.200-206, 2003.
- [6] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors", *Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 4086-4089 (1978).
- [7] Hailing Li, Ying Lv, Xin Zhang, Xiaoyi Wang, Xingyuan Liu, "High-performance ITO-free electrochromic films based on bi-functional stacked WO₃/Ag/WO₃ structures", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol.136, 2015.
- [8] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, "Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes", *ACS Photonics*, Vol. 2, 2015.
- [9] M.G Hutchins, O. Abu-Alkhair, M.M El-Nahass and K. Abd El-Hady, "Structural and optical characterisation of thermally evaporated tungsten trioxide (WO₃) thin films", *Materials Chemistry and Physics* 98, pp. 401-405, 2006
- [10] M. Ghasemi Varnamkhasti, E. Shahriari, "Influence of heat treatment on characteristics of In₂O₃/Ag/MoO₃ multilayer films as transparent anode for optoelectronic applications", *Appl. Phys. B*, Vol.120, 2015.
- [11] C. Guillén, J. Herrero, "TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics", *Thin Solid Films*, Vol.520, p.1-17, 2011.

پخش اتم‌های فلز (در اینجا مس) به درون لایه دی‌الکتریک (در اینجا اکسید تنگستن) که پراکندگی بیشتر نور فرودی و کاهش تراگسیل را به همراه دارد [۱۰].



شکل ۳: طیف تراگسیل ساختار سه لایه‌ای WCW پس از لایه‌نشانی و در دماهای بازپخت مختلف

در شکل ۴ مقاومت سطحی و فاکتور شایستگی نمونه بر حسب دمای بازپخت نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با بازپخت نمونه تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد مقاومت سطحی کاهش یافته است. کاهش مقاومت سطحی در این بازه دمایی ناشی از کاهش پراکندگی حامل‌های بار از ناآراستیه‌های شبکه‌ای به علت بهبود بلورینگی با بازپخت است. با افزایش دمای بازپخت تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد، افزایش شدیدی در مقاومت سطحی مشاهده می‌شود.



شکل ۴: تغییرات مقاومت سطحی و فاکتور شایستگی ساختار سه لایه‌ای WCW با تغییر دمای بازپخت

به نظر می‌رسد که علت این افزایش، نفوذ اتم‌های فلزی به لایه دی‌الکتریک و نفوذ اتم‌های اکسیژن به داخل لایه نقره باشد که باعث اکسید شدن لایه فلزی و در نتیجه افزایش مقاومت می‌شود. این نتایج با گزارش‌های دیگران توافق