

بيستمين كنفرانس اپتيک و فوتونيک ايران و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ – 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

مجتبى اكبرزاده و محمدرضا زماني ميميان

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 C° ۴۵۰ قرار گرفتند. رسانایی و شفافیت نمونه ها بررسی شده و بهترین نتایج در دمای باز پخت C° ۴۰۰ با مقاومت سطحی [20] ۸۷ و عبور ۸۱٪ در ناحیه ی طول موجی ۱۳۰۰ ۸۰۰ ۱۳۰ مشاهده شده است. اندازه ی دانه های کروی و ضخامت لایه برای بهترین حالت به ترتیب بین ۵۰ ۳۵–۲۰ و ۴۰۰ ۱

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 Unversity 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  $13k\Omega/\Box$  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

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 اكسيد آلاييده به فلورين (FTO) به دليل شفافیت و رسانایی و پایداری بالا و هزینه های پایین تر ساخت، در صنعت بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۶-٨]. مواد دیگر برای آلاییدن قلع اکسید عبارتند از: آنتیموان (Sb)، آرسنیک (As)، فسفر (P)، ایندیوم (In)، مولېدينيوم (Mo) و کلر (Cl) [۹-۹]. پيش ماده های استفاده شده برای قلع معمولا  $SnCl_4$  و یا  $SnCl_2$  می باشد. FTO ها با روشهای متفاوتی مانند، تبخیر حرارتی [١٧]، كندوياش [١٨-٢٠]، بخار شيميايي [٢١و ٢٢]، غوطه ورى [٢٣] و اسپرى افشانه اى [٢۴-٣۴] تهيه مي شوند. اما از روش لایه نشانی چرخشی به ندرت استفاده شده است. در این پژوهش به ساخت این لایه ها با روش لايه نشاني چرخشي پرداخته و خواص اين لايه 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<sub>4</sub>F (۹۹.۹۹٪) به عنوان آلایندهی فلورین با نسبت اتمی Sn:F (۹۹.۹۰٪) به عنوان آلاینده فلورین با تسبت اتمی Sn:F (۱۰۹ در دمای  $^{\circ}$  ۶۰ به آن اضافه گردید. محلول تهیه شده یک ساعت در این دما کاملا 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 کاملا شستشو داده شده و تمیز شدند. سل تهیه شده با

rpm استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی با سرعت rpm استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی با سرعت row  $^{\circ}$  ۳۰۰۰ بر روی زیر لایه ی شیشه نشانده شده است. نمونه های تهیه شده پس از لایه نشانی در کوره ای با دمای  $^{\circ}$  ۸۵۰ به مدت ۳۰ دقیقه جهت پخت اولیه قرار گرفتند. پس از آن، نمونه ها در کوره، تحت دماهای بازپخت ۳۷۵، ۳۷۵ و به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از اتمام حرارت دهی، شفافیت نمونه ها با دستگاه پس از اتمام حرارت دهی، شفافیت نمونه ها با دستگاه سنجش قرار گرفتند. پس از اتمام حرارت دهی، شفافیت نمونه ها با دستگاه مدد. است از اتمام حرارت دهی، شفافیت نمونه ها با دستگاه مدد. سنجش قرار گرفت. رسانایی آنها توسط دستگاه مدد. و پس از آن ساختار سطحی و ضخامت نمونه ی SEM درای بهترین (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  $^{\circ}$  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]،

$$(\alpha h v)^2 \propto (h v - E_g) \tag{1}$$

با رسم نمودار <sup>2</sup> (*αhv*) 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:

$$\alpha = (1/t)Log(1/T) \tag{7}$$



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 ( <sup>0</sup> C)	$pprox$ (ev) $\mathrm{E_g}$ گاف نوری
۳۷۵	۳.۶
4	۸.۳
420	۳.۷
40.	۳.۶

### ۲-۲- بررسی رسانایی

مقاومت سطحی(R<sub>s</sub>) نمونه ها در جدول ۲ با توجه به دمای بازپخت گزارش شده اند. مقاومت سطحی بین □/۵۸ kΩ است که بهترین حالت مربوط به نمونه ی

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

دمای بازپخت (0C)	$\frac{\mathrm{Rs}}{(\mathrm{k}\Omega/\Box)}$	ρ (Ωcm)
377	۵۶	7.74
4	١٣	۰.۵۲
420	۵١	7.04
40.	٨۵	۳.۴

بازیخت 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 (۳۰ ۳۰۰) مقاومت ویژه ی (ρ) این نمونه برابر با لایه ۵۵۲ ۸۰۰ است. شکل ۳ مقاومت سطحی بر حسب دمای باز پخت را نشان می دهد.



شکل ۳ :مقاومت سطحی نمونه های متفاوت

## ۲-۳- 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 ۳۰ در نمونه ایجاد شده اند. ضخامت لایه نیز با توجه به شکل ۵ حدود ۳۸ ۲۰۰ می باشد.



- [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. Czapla, 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, 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. 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.



SEM HV: 30.00 KV WD: 6.5452 mm Liuiliui VEGAN TESCAN SEM MAG: 10.00 kx Det: SE 2 μm View field: 14.45 μm PC: 15 Performance in nanospace

شکل ۵: تصویر SEM مربوط به ضخامت بهترین لایه

#### ۳- نتیجهگیری

قلع اکسید آلاییده به فلورین با نسبت اتمی Sn:F استی المی عالی استفاده از روش لایه نشانی چرخشی در دماهای بازپخت مختلف تهیه شدند. اطلاعات مربوط به شفافیت و سانایی در بهترین حالت برابر با ۸۱٪ عبور و  $\square / 2 \times 10^{\circ}$  است. مقاومت سطحی برای نمونه ی بازپختی در دمای  $^{\circ}$  ۲۰۰ مقاومت سطحی برای نمونه ی بازپختی در دمای  $^{\circ}$  ۲۰۰ ست. ساختار است. گاف نوری بدست آمده ۷۷ برسی شده و تشکیل دانه سطحی نمونه ها نیز با SEM بررسی شده و تشکیل دانه مای کروی با اندازه nm -۵ - ۲ را نشان می دهند. این نتایج نشان میدهد که با استفاده از روش لایه نشانی نتایج نشان میده د که با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی می توان لایه های نازک FTO در دمای بهینه ی  $^{\circ}$  ۲۰۰  $^{\circ}$ 

مراجع

- 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