



هفتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی
۲۶ و ۲۷ اردیبهشت ماه ۸۵
دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان

بررسی اثر ایندیوم Indium-doped در فیلم‌های نازک SnO₂ ساخته شده به روش سل ژل

محمود رضایی رکن‌آبادی، حنا نه کیوان و مریم داوری

گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد

لایه‌های نازک نیمه هادی شفاف SnO₂ به روش‌های مختلف از جمله اسپری پایرولیز تبخیر حرارتی، CVD، اسپاترینگ تهیه می‌شود. در این مقاله مشخصه‌های فیلم نازک تهیه شده SnO₂ به روش sol-gel به وسیله تفرق پرتو x، مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، میزان اثر هال و مقدار جذب و عبور در ناحیه مرئی مورد بررسی قرار داده شد. اندازه گیری اثر هال نشان داد که نوع هدایت لایه بستگی زیادی به فرآیند گرمادهی (In/Sn ≤ ۰/۲۵) دارد. در مورد درصد وزنی In/Sn کوچک‌تر از ۰/۲۵ و عملیات گرمادهی بالای ۴۳۰°C، لایه نوع P است، در حالی که در مورد فرآیند گرمادهی کوچک‌تر از ۴۳۰°C فیلم نوع n است.

مشخص شد، نقطه ایتیم دمایی برای SnO₂ نوع p، حدود ۵۲۰°C است و در این دما بیشترین تمرکز حفره را وجود دارد. اندازه گیری‌ها نشان داد که فیلم با درصد وزنی In/Sn ≥ ۰/۳۵ دارای هدایت نوع n است. در مورد درصد وزنی حدود ۰/۳، تشخیص نوع n و p قدری دشوار و مشکل است و در حقیقت به عنوان یک نقطه بحرانی برای گذار از نوع p به نوع n است.

آزمایش‌های XRD نیز نشان داد که همه فیلم‌ها با تمرکز In/Sn ≤ ۰/۴ دارای ساختار هگزاگونال است. برای درصد وزنی In/Sn ≤ ۰/۲۵ و عملیات گرمادهی بالای ۴۳۰°C لایه نوع p لازم است. در حالی که با همین درصد ناخالصی در فرآیند گرمادهی کوچک‌تر از ۴۳۰°C لایه نوع n لازم است.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک قلع، ناخالصی ایندیوم، نیمه هادی شفاف نوع n و p

مقدمه

لایه های نازک اکسید هادی شفاف (Tco) در سالهای اخیر استفاده زیادی در گستره وسیعی از کاربرد ها در انواع وسایل سلولهای خورشیدی و لوازم ایتوالکترونیکی پیدا کرده است. از جمله این کاربردها استفاده در انعکاس دهنده های IR [۱ و ۲] ، سیستم های بیولوژیکی [۳]، و در خیلی از لوازم ایتوالکترونیکی نظیر صفحات نمایش LCD [۴] و آینه های انعکاسی گرم است [۵]. از جمله لایه های نازک اکسید هادی شفاف می توان به اکسید قلع (To) که از آنتیموان یا فلئور ب عنوان ناخالصی در آن استفاده می شود نام برد، سایر این لایه ها عبارتند از اکسید ایندیوم ، اکسید کادیم، اکسید روی و... که در آن ها از عناصر مختلفی به عنوان ناخالصی استفاده می شود [۶]. لایه نازک اکسید قلع (۲ sno) دارای پهنای شکاف بین ۳/۵ تا ۴ev است که با توجه به هدایت آن می توان آن را نیمه هادی نوع n و p دانست، ساختار این لایه ها از نوع تراگونال است. روشهایی که برای تهیه این لایه های نازک استفاده می شود معمولاً تبخیر حرارتی، اسپاترینگ، CVD و اسپری پایرولیز است. در مقاله حاضر این فیلم ها با استفاده از سل - ژل و به روش Spin-coating ساخته شده و اثر ناخالصی ایندیوم به عنوان یک پذیرنده مورد بررسی قرار داده شده است.

روش تحقیق

لایه نازک (To) با استفاده از سل - ژل به روش Spin-coating ساخته شده است، برای تهیه سل، محلول شیمیایی آبی - الکلی، شامل آب، الکل - کلرید قلع (۲H₂O, ۲ sncl) و نیز از کلرید ایندیوم (۲H₂O, ۳ InCl) ب عنوان ناخالصی گیرنده و Hcl استفاده شده است. ۸/۵ gr از ۲H₂O, ۲ sncl در 100ml اتانول حل شده و با توجه به بررسی اثر ناخالصی به مقدر لازم از ۳, ۴H₂O InCl ب عنوان ناخالصی گیرنده به آن اضافه شده است. برای پایداری سل، از 20ml اسید استیک ب عنوان تثبیت کننده استفاده شد. محلول را برای مدت حدود ۳ ساعت در دمای ۵۰ ° C در حالی که با همزن به هم می خورد و تکان داده می شد حرارت داده تا سل - ژل شفاف و روشنی تهیه شد، برای این که کاملاً حالت ژل به خود بگیرد سل - ژل را به مدت حدود ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار دادیم. لایه نازک بر روی شیشه کوارتز که قبلاً کاملاً تمیز شده بود با استفاده از روش Spin-coating نشانده شد. برای تمیز کردن زیر لایه ابتدا آن را در استون قرار داده و سپس با آب DI آن را شسته و برای خشک کردن از گاز N₂ استفاده شده است. در نهایت برای حذف هر گونه چربی از سطح تا دمای ۴۰۰ ° C به مدت ۲ ساعت حرارت داده شده است. لایه نشانی با استفاده از روش Spin-coating با سرعت دقیقه/دور ۱۰۰۰ انجام شد که در روی زیر لایه ها با پییت به مقدار لازم از سل - ژل تهیه شده قرار داده می شد و به مدت ۳۰ ثانیه چرخش ادامه می یافت تا لایه نازک مورد نظر فراهم شد.

دو مجموعه نمونه تهیه شده یک مجموعه با نسبت ثابت $\text{In/Sn} = 0/1$ اما در دماهای مختلف و مجموعه دیگر در دمای ثابت با درصد‌های مختلف ناخالصی In/Sn ۰٪، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۴۰٪ تهیه شده است.

بررسی ساختاری و اپتیکی و نیز هدایتی نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه پرتو X و اسپکتروفوتومتر Perkin-Elmer و اندازه‌گیری اثر هال انجام شده است.

نتایج و بحث

الف - بررسی اثر دما

نمونه‌های ساخته شده با درصد ناخالصی ۱۰٪ در دماهای مختلف مورد بررسی قرار داده شدند. XRD گرفته شده از هر نمونه در دماهای مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنان که از شکل پیداست جهت رشد در راستای (۱۱۰) است و از مقایسه آن نیز با نمونه پودر SnO_2 پیداست که از لحاظ ساختار قابل مقایسه با نمونه‌های پودری است.

نمونه‌ها در دماهای 400°C ، 450°C ، 500°C ، 550°C قرار داده شده است و همچنان که از طیف‌های پرتو X پیداست با افزایش دما نمونه‌ها دارای ساختار بهتری می‌شوند. همچنان که از شکل پیداست هفت پیک در زوایای $26/5^\circ$ ، $33/5^\circ$ ، $38/8^\circ$ ، $51/6^\circ$ ، $54/4^\circ$ ، $61/6^\circ$ ، $65/7^\circ$ مربوط به صفحات (۱۱۵)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۰۱) است. همچنین در شکل دیده می‌شود با افزایش دما شدت مربوط به صفحات (۱۱۰) بیشتر می‌شود.

اندازه دانه‌ها (ℓ) را نیز می‌تواند با استفاده از طیف پرتو X و به کار بردن رابطه شرر (Scherrer) [۷] بدست آورد.

$$\ell = \frac{0.19 \lambda}{B \cos \theta_B}$$

در این رابطه λ طول موج پرتو X به کار رفته (1.541838 \AA) مربوط به $K\alpha$ مس است، θ زاویه پراکندگی و B پهنای نصف ماکزیمم پیک مورد نظر است که برحسب رادیان از روی طیف مشخص می‌شود، نتایج مقادیر ℓ بدست آمده در راستاهای مختلف در جدول (۱) داده شده است.

برای مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر استفاده شد، شکل (۲) منحنی‌های درصد عبور را برای پنج نمونه با دماهای مختلف نشان می‌دهد، همچنان که مشاهده می‌شود میزان عبور در ناحیه مرئی بین ۸۲٪ تا ۹۱٪ است و با افزایش دما تا 500°C درصد عبور زیاد می‌شود. اگر منحنی‌های جذب نمونه‌ها را رسم کنیم لبه جذب در حدود 330 nm دیده می‌شود، گاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و

هدایت را می‌توانیم با استفاده از رسم $\sqrt{\alpha}$ ($\alpha = 4\pi k/\lambda$)، ضریب خاموشی) [۹۱] برحسب $h\nu$ بدست آوریم این محاسبات $E_g = 3/9 \text{ eV}$ را مشخص می‌کند که با گزارش‌های داده شده در سایر مقالات توافق دارد [۸]. با استفاده از فاصله بین پیکها در منحنی عبور ضخامت نمونه‌ها بین ۴۰ - ۲۰۰ nm بدست می‌آید [۱۰].

با استفاده از آزمایش اثر هال تمرکز حاصل‌ها مشخص گردید. اطلاعات بدست آمده در جدول (۲) داده شده است. وابستگی دمایی حامل‌ها و تحرک پذیری را می‌توانیم به این ترتیب توضیح دهیم که در فیلم‌های غیر آلاینده ناکاملی‌های ذاتی نظیر جای خالی اکسیژن و اتم‌های قلع بین شبکه‌ای وجود دارد که به صورت دهنده عمل می‌کنند، با وارد کردن ناخالصی In به جای Sn قرار گرفته و به صورت پذیرنده عمل می‌کند. در دماهای پایینی با توجه به این اثر پذیرندگی اتم‌های In کم است و حاکمیت با ناکاملی‌های ذاتی است لذا نیمه هادی نوع n باقی می‌ماند در دمای بین ۵۰۰°C تا ۵۵۰°C اثر اتم‌های In بیشتر شده و لذا نمونه به صورت نوع p در می‌آید.

ب - بررسی اثر ناخالصی In

با توجه به این که در بررسی‌های بعمل آمده نشان داده شده بود که بیشترین تمرکز حامل‌ها در دمای ۵۲۵°C است لذا، نمونه‌هایی در این دما با درصد مختلف ناخالصی In تهیه شد میزان درصد عبور نمونه‌های مختلف با نسبت In/Sn، ۰٪، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪، ۴۰٪ در شکل (۳) نشان داده شده است. همچنان که در شکل پیداست میزان عبور در $In/Sn = 0/4$ تغییر زیادی نسبت به سایر حالتها دارد. E_g محاسبه شده در این حالت ۳/۹-۴/۱ eV را نشان می‌دهد.

با استفاده از اندازه‌گیری اثر هال نشان داده شد که در نسبت‌های ۱٪ و ۵٪ فیلم نوع p است، اما تمرکز حامل‌ها حدود $10^{12} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ است. در فیلم‌های با نسبت بین ۵٪ تا ۲۰٪ فیلم‌ها باز هم نوع p هستند ولی تمرکز حامل‌ها (تعداد حفره‌ها در واحد حجم) به صورت خطی افزایش یافته است به صورت خطی افزایش یافته است (در ۲۰٪ به $10^{18} \text{ (1/cm}^3\text{)})$ در لایه‌های با نسبت ۴۰٪ ملاحظه شد که فیلم نوع n است. جدول (۳) تمرکز حفره‌ها را برحسب درصدهای مختلف ناخالصی In نشان می‌دهد. با توجه به این که در درصدهای ۴۰ و بالاتر نمونه نوع n است لذا در این حالت فیلم مانند اکسید ایندیوم ناخالص شده با قلع (ITO) عمل می‌کند.

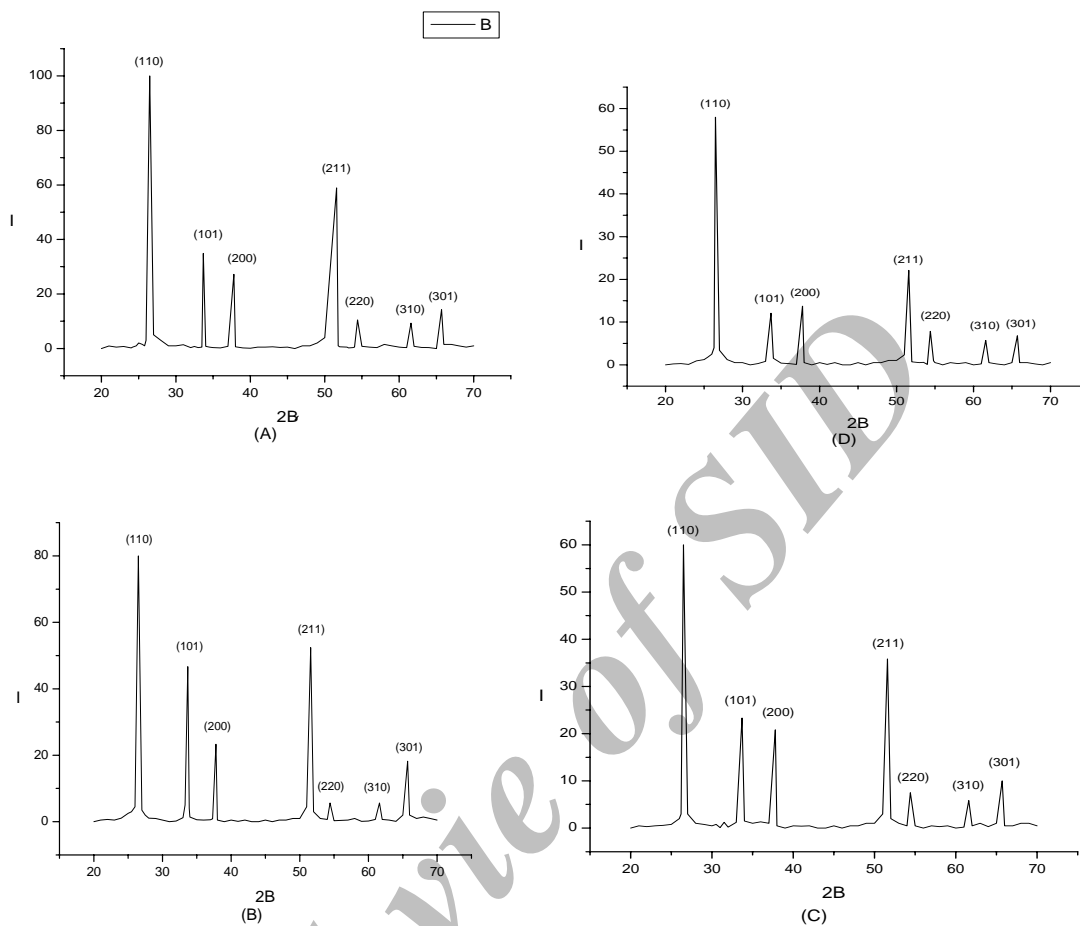
نتیجه‌گیری

لایه‌های هادی شفاف با استفاده از سل - ژل و به روش Spin-coating جایگذاری شدند. بررسی طیف XRD نمونه‌ها نشان داد که نمونه دارای ساختار هگزاگونال است. اندازه‌گیری‌های اپتیکی نمونه میزان عبور بسیار خوب را در نمونه نشان داد. نتایج اندازه‌گیری‌های اثر هال نشان داد که نوع نیمه هادی (p یا n)

بستگی به دما و نیز درصد ناخالصی دارد. مشخص شد که دمای 525°C بهترین دما برای نیمه هادی نوع p با بیشترین تمرکز حفره ها است. بررسی اثر ناخالصی In نشان داد که در $\text{In/Sn} \leq 0.2$ فیلم نوع p است. در حالی که در $\text{In/Sn} \leq 0.4$ فیلم نوع n است. بیشترین تمرکز حفره ها (3-cm) $10^{18} \times 1/92$ در فیلم های با $\text{In/Sn} = 0.2$ بدست آمد.

مراجع:

- [1] A. Arnaud, J. Non-cryst. Solids 218, 12 (1997).
- [2] B. G. Lewis, D. C. Paine, M.R.S. Bull. 25 (8), 22 (2000).
- [3] L. Tamisier, A. Carani, Electrochim. Acta 32 (1987) 1365.
- [4] J. E. Costellamo, Handbook of Display Technology, Academic Press, New York, 1992.
- [5] K. L. Copra, S.R. Das, Thin film solar cell, Plenum Press, New York, 1983, P.321.
- [6] Z. M. Jarzebski, phys. Stat. so. (a) 71 (1982) 13.
- [7] L. I. Maissel, R. Glang (Eds.), Hand Book of Thin film Technology, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [8] P. M. Phillips, Y. Li. Z. Bi, Appl. Phys. A 62 (1996) 347.
- [9] S. SHanTHi, C. subramanin, P. Ramasamy. Cryst. Res. Technol. 34, 1999, 8, 1034-1046.
- [10] Z. Nabi, A. Kellou, A. Khalfi, N. Benosman, Mater. Sci. Eng. B 98 (2003) 104.



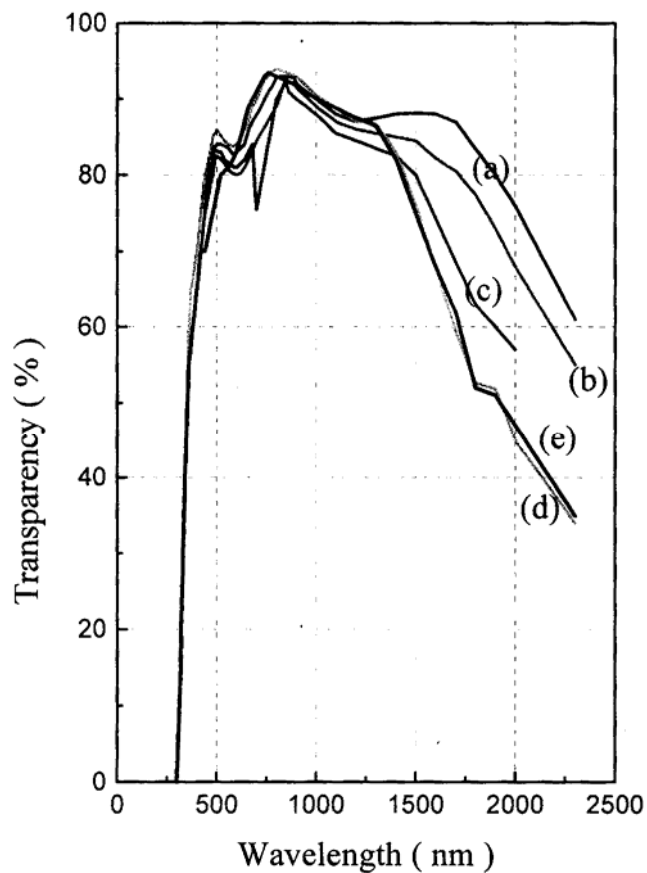
شکل (۱) طیف پرتو x لایه های نازک با $In/Sn = 0/1$ در دماهای مختلف

جدول (۱) سایز دانه ها (بر حسب Å) بدست آمده از XRD برای فیلم ها در دماهای مختلف

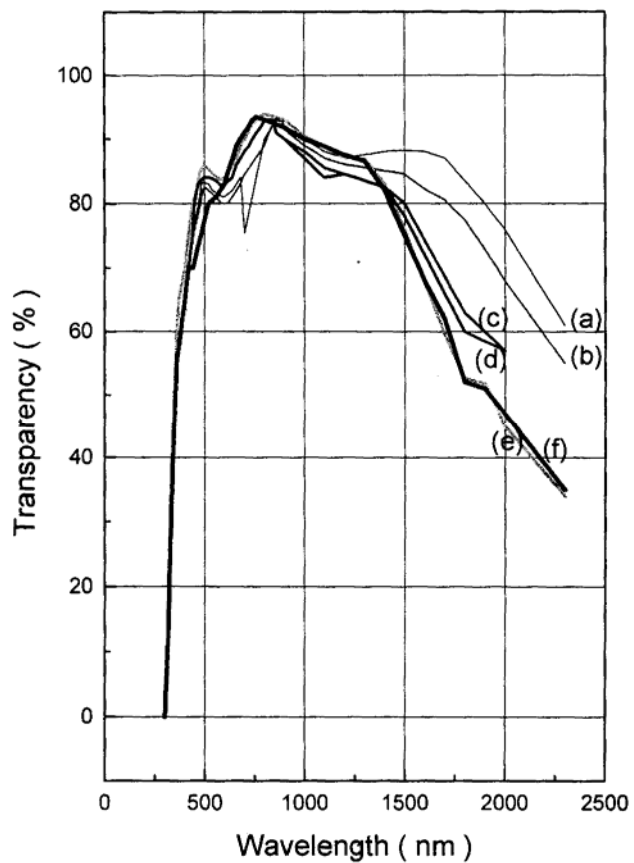
صفحه	T = ۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰
(۱۱۰)	۴۲۳/۵	۴۳۳/۵	۴۴۳/۳	۴۵۳/۵
(۱۰۱)	۳۶۹	۴۶۱/۵	۴۶۱	۴۶۹/۵
(۲۰۰)	۳۷۳/۵	۴۰۶/۵	۳۵۰/۵	۴۰۶/۵
(۲۱۱)	۳۲۶/۲	۳۹۲/۶	۳۹۲/۵	۳۹۲/۵
(۲۲۰)	۴۹۶/۲	۴۹۶/۸	۴۹۶/۵	۴۹۷/۱

جدول (۲) وابستگی تمرکز و تحرک پذیری حامل ها به دما

دما (برحسب ° C)	تمرکز حامل ها (cm ⁻³)	تحرک پذیری (cm ² v ⁻¹ s ⁻¹)	مقاومت ویژه (Ω-cm)
۴۰۰	$- ۳/۲۱ \times ۱۰۱۴$	۵/۷۲۷	۳۴۰۰
۴۵۰	$- ۲/۹۸ \times ۱۰۱۴$	۶/۹۶۸	۳۰۱۰
۵۰۰	$+ ۱/۹ \times ۱۰۱۸$	۰/۰۶۹	۴۸
۵۵۰	$+ ۱/۶۲ \times ۱۰۱۸$	۰/۰۲۸	۱۴۰



شکل (۲) درصد عبور در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ ° C (In/Sn = ۰/۱)



شکل (۳) درصد عبور و جذب در دمای ثابت 525°C و درصدهای مختلف ناخالصی (a) ۱٪، (b) ۵٪، (c) ۱۰٪، (d) ۲۰٪ و (e) ۴۰٪.

جدول (۳) وابستگی تمرکز حفره‌ها به درصد ناخالصی In

درصد In در Sn	۱٪	۵٪	۱۰٪	۲۰٪
تمرکز حفره‌ها (cm^{-3})	$2/8 \times 10^{11}$	$1/1 \times 10^{12}$	$6/2 \times 10^{15}$	$1/92 \times 10^{18}$