

## بررسی اثر شرایط بازپخت بر گاف انرژی لایه نازک اکسید ایندیم

مرادی، مهرداد؛ رستمی، کبری

پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

### چکیده

در این تحقیق ابتدا لایه‌های نازک ایندیم، روی زیرلایه‌های (بسترهای) شیشه‌ای به روش تبخیر حرارتی، در خلأ لایه‌نشانی شدند. در مرحله بعد به منظور بازپخت لایه‌ها، زیرلایه‌ها بطور جداگانه درون کوره استوانه‌ای قرار گرفتند. دما و زمان بازپخت برای هر دو نمونه به ترتیب ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. یکی از نمونه‌ها در هوا و دیگری تحت خلأ (فشار  $2 \times 10^{-2}$  میلی‌بار) بازپخت شد. سپس ساختار بلوری لایه‌های بازپخت شده با آنالیز پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت و به منظور تعیین گاف انرژی لایه‌ها، طیف جذب اپتیکی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی اندازه‌گیری شد. بررسی نتایج حاصل از آنالیزها نشان داد که لایه‌ها پس از بازپخت اکسید شده‌اند اما بازپخت تحت خلأ موجب کاهش گاف انرژی لایه‌ها شد.

## Investigation of the Effect of Annealing Conditions on the Band Gap of the Indium Oxide Thin Films

Moradi, Mehrdad; Rostami, Kobra

Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan

### Abstract

In this study, Indium thin films were deposited on the glass substrates in the vacuum ( $5 \times 10^{-5}$  mbar) using thermal evaporation method. Next, the substrates were put in the cylindrical furnace for thermal annealing. The annealing time and temperature were 30 min and 250 °C respectively. Then, the x-ray diffraction analysis was used for studying the crystal structure of annealed layers. The optical absorption was used for determining the band gap. It can be understood that the annealed layers in the open air were oxidize and the band gap of layers was reduced where the pressure of furnace chamber in the annealing processing was  $2 \times 10^{-2}$  mbar.

PACS No

### مقدمه

بودن تراکم حامل‌هایی است که ناشی از رسانایی n این ماده با تبهگنی کامل می‌باشد. وجود نقص‌های اکسیژنی یا اتم‌های ایندیم اضافی ناشی از مراکز ناخالصی یونیزه، باعث تولید الکترون‌های آزاد می‌شود که این الکترون‌ها به رسانش لایه‌های اکسید ایندیم کمک می‌کند. گاف نواری الکترونیکی اکسید ایندیم ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) اغلب کمتر از ۳ الکترون ولت است. این در حالی است که TCO های دیگر با گاف‌های نواری بزرگتر ( $\text{ZnO}$ : ۳/۴۴ eV و  $\text{SnO}_2$ : ۳/۶۴ eV) قابل رقابت با مقاومت پایین  $\text{In}_2\text{O}_3$  نیستند. در نتیجه، یک اکسید رسانای بهینه، باید هر دو خصوصیت یک گاف

ایندیم عنصری فلزی است که در دمای اتاق در برابر خوردگی مقاوم است اما در دماهای بالاتر به دلیل افزایش میل ترکیبی با اکسیژن به سرعت اکسید می‌شود. اکسیدهای رسانای شفاف (TCO) مانند اکسید ایندیم در دو دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. بطوریکه از آنها در نمایشگرهای تخت، سلول‌های خورشیدی و پنجره‌های گسیل پایین استفاده‌های زیادی می‌شود. اکسید ایندیم به عنوان یک نیمرسانای شفاف نسبت به نیمرساناهای دیگر از کارایی بالایی برخوردار است که این برتری به دلیل بالا

شرکت اکسایتون) قرار گرفتند. شرایط بازپخت نمونه‌ها به صورت زیر انتخاب شده است:

نمونه شماره (۱): ابتدا دمای لایه در مدت ۱۵ دقیقه به دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید و ۳۰ دقیقه در این دما باقی ماند. در حالیکه محفظه کوره تحت خلأ قرار نداشت و نمونه در معرض جریان هوا قرار گرفته بود.

نمونه شماره (۲): زمان و دمای بازپخت مانند نمونه (۱) انتخاب شد با این تفاوت که محفظه کوره تحت خلأ  $2 \times 10^{-2}$  میلی‌بار قرار داشت.

ساختار بلوری لایه‌های بازپخت شده با آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج ۱/۵۴ آنگسترم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به وسیله دستگاه اسپکترومتری دو پرتویی -GBC Cintra6 طیف جذب اپتیکی نمونه‌های بازپخت شده در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر جهت اندازه‌گیری گاف انرژی اکسید ایندیم بررسی شد.

## بحث و نتایج

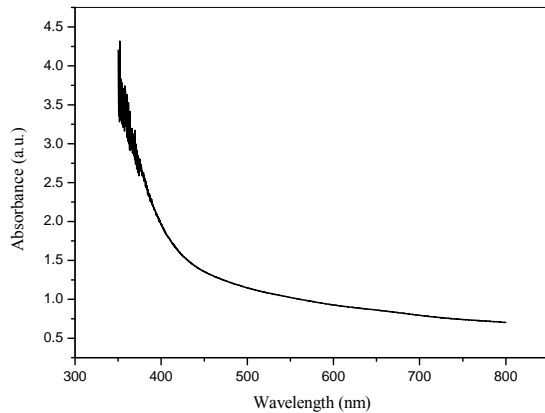
طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل (۱) نمایش داده شده است. همان‌طور که قسمت بالای شکل نشان می‌دهد و انتظار آن را نیز داشتیم حضور فاز اکسید ایندیم به وضوح در نمونه شماره (۱) دیده می‌شود. اما نمونه شماره (۲) نیز وجود دو فاز مکعبی و اورتورومبیک اکسید ایندیم را با شدت کمتری نشان می‌دهد که حدس زده می‌شود بخاطر میل زیاد ایندیم برای ترکیب با اکسیژن در دماهای بالاتر، ایندیم با اکسیژن ناچیز درون کوره ترکیب شده است.

نواری الکترونیکی کوچک (نوار سانش پایین برای نوع n یا نوار ظرفیت بالا برای نوع p) و گاف نواری اپتیکی بزرگ (برای محدود کردن جذب نور قابل مشاهده) را داشته باشد [۲۱]. از آن جا که خواص لایه‌های نازک اکسید ایندیم به شدت متأثر از شرایط لایه‌نشانی نظیر دمای زیرلایه، فشار جزئی اکسیژن، فشار کل محفظه، فاصله بین هدف و زیرلایه و نوع زیرلایه است. بررسی خواص ساختاری و الکترونیکی اکسید ایندیم همواره مورد علاقه محققان بوده است [۳-۵].

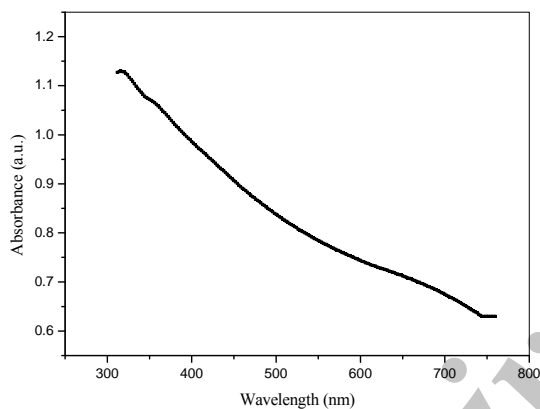
در این تحقیق پس از لایه‌نشانی ایندیم روی زیرلایه‌های شیشه‌ای، زیرلایه‌ها درون کوره استوانه‌ای در شرایط مختلف بازپخت (گرمادهی) شدند، تا اتم‌ها فرصت کافی برای قرار گرفتن در جایگاه‌های مناسب را پیدا کرده و در نتیجه یکنواختی لایه‌ها افزایش یابد. سپس با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف جذبی نمونه‌ها اثر شرایط بازپخت به ویژه اثر خلأ محفظه کوره روی گاف انرژی لایه‌های نازک اکسید ایندیم مورد بررسی قرار گرفت.

## بخش تجربی

شست‌وشوی زیرلایه‌های شیشه‌ای (Soda lime glass) با ضخامت تقریبی یک میلی‌متر و ابعاد  $1/2 \times 2/6$  سانتی‌متر، ابتدا با آب دو بار تقطیر و سپس به ترتیب با قرار گرفتن در محلول‌های اسید هیدروکلریک ۵۰ درصد، متانول و استون، هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آلتراسونیک انجام گرفت. سپس زیرلایه‌ها بر روی شابلون طراحی شده، با دقت نصب شدند و در محفظه لایه‌نشانی قرار داده شدند و لایه‌نشانی ایندیم به روش تبخیر حرارتی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، با آهنگ  $1/2$  نانومتر بر ثانیه و به ضخامت ۲۶۰ نانومتر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انجام شد و برای جلوگیری از اکسید شدن لایه‌های ایندیم از گرم کردن زیرلایه‌ها صرف‌نظر شد. در مرحله بعد به منظور افزایش یکنواختی سطح لایه‌ها، بسترهای لایه‌نشانی شده برای بازپخت بطور جداگانه درون کوره استوانه‌ای (مدل EX-1200-30.6ST.H ساخت



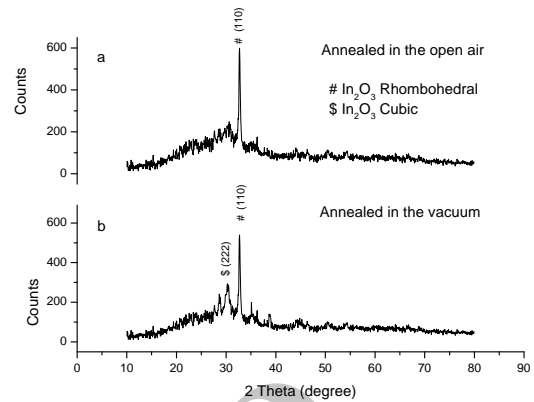
شکل (۲): طیف جذب نمونه شماره (۱) در بازه طول موج ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر



شکل (۳): طیف جذب نمونه شماره (۲) در بازه طول موج ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر

شکل (۲) و (۳) به ترتیب طیف جذب نمونه‌های شماره (۱) و (۲) را در بازه بین ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. در شکل‌های (۲) و (۳) حد پائین طول موج (۳۵۰ نانومتر) به این دلیل انتخاب شد که جذب شیشه که در اینجا به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده است در این محدوده بسیار زیاد می‌باشد.

مقادیر  $E_{opt}$  با برون‌یابی بخش خطی منحنی‌های شکل‌های (۴) و (۵) در محل قطع محور  $h\nu$  در نقطه‌ای که  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  بدست می‌آید.



شکل (۱): طیف پراش پرتو ایکس (a) نمونه شماره (۱) و (b) نمونه شماره (۲)

برای بررسی بیشتر، گاف انرژی لایه‌ها اندازه‌گیری شد. بدست آوردن گاف انرژی لایه اکسید ایندیم از دستگاه طیف‌سنج عبوری UV-Visible استفاده شد و نمونه‌های مورد نظر تحت تابش امواج با گام‌های  $0.4$  نانومتر قرار گرفتند تا توسط رابطه ضریب جذب گاف انرژی را به دست آوریم. ضریب جذب  $\alpha(\omega)$  را می‌توان با استفاده از جذب  $A$  و ضخامت لایه نازک  $d$  به صورت زیر بدست آورد:

$$\alpha = 2.303 \left( \frac{A}{d} \right) \quad (1)$$

همچنین می‌توان با استفاده از انرژی فوتون ( $h\nu$ ) رابطه زیر را نوشت:

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_{opt})^n \quad (2)$$

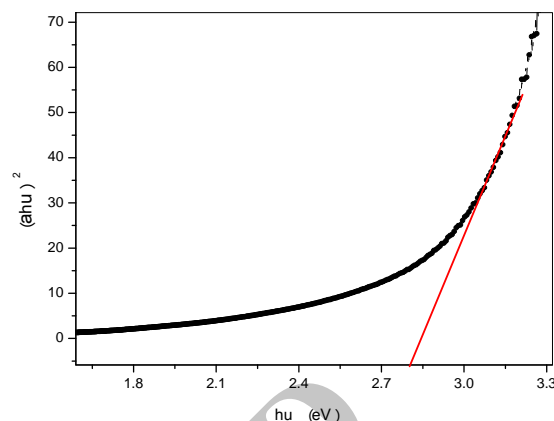
که  $E_{opt}$  گاف انرژی اپتیکی،  $h$  ثابت پلانک و  $\nu$  فرکانس موج تابانده شده به نمونه می‌باشد.  $n$  شاخصی است که ماهیت گذارهای الکترونی را برای جذب تعیین می‌کند و مقادیر آن برای انواع گذارها متغیر است و می‌تواند مقادیر ۳ و  $\frac{3}{2}$  و ۲ و  $\frac{1}{2}$  را داشته باشد.  $C$  مقدار ثابتی است که مقدار عددی آن بین  $10^0$  بر سانتی‌متر تا  $10^6$  بر سانتی‌متر تغییر می‌کند. در محاسبات فوق به خاطر گاف انرژی مستقیم اکسید ایندیم، مقدار  $n$  عدد  $\frac{1}{2}$  در نظر گرفته شده است.

شماره (۱) در مجاورت هوا (فشار حدود ۱۰۲۰ میلی بار) در حین فرایند بازپخت، اکسیژن موجود در هوا با ایندیم واکنش داده و لایه نازک ایندیم به طور کامل اکسید شده است. لذا گاف انرژی به دست آمده برای این نمونه (۲/۸۱ الکترون ولت) با مقدار واقعی گاف انرژی اکسید ایندیم (تقریباً کمتر از ۳ الکترون ولت) به خوبی مطابقت دارد. در مورد نمونه شماره (۲)، با وجود این که در حین فرایند بازپخت فضای درون محفظه کوره به فشار حدود  $2 \times 10^{-2}$  میلی بار رسیده بود، و کوره تحت خلأ قرار داشت، اما آنالیز پراش پرتو ایکس XRD، وجود اکسید ایندیم را در این نمونه نیز نشان داد. این امر حاکی از وجود مقدار کمی اکسیژن، درون محفظه کوره است که به دلیل میل شدیدتر ایندیم برای ترکیب شدن با اکسیژن در دماهای بالاتر، باعث اکسید شدن لایه نازک ایندیم می‌شود. گاف انرژی به دست آمده برای این نمونه (۲/۲۳ الکترون ولت) از مقدار واقعی گاف انرژی اکسید ایندیم، کمتر است. از مقایسه گاف انرژی به دست آمده برای این دو نمونه با یکدیگر می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش فشار درون محفظه کوره و در نتیجه ایجاد خلأ بهتر در حین فرایند بازپخت، سهم اکسید شدن کمتر شده و در نتیجه گاف انرژی لایه‌های اکسید ایندیم کاهش یافته است.

در کارهای آتی به دنبال آن هستیم که به منظور دست‌یابی به لایه‌های یکنواخت‌تر و جلوگیری از اکسید شدن لایه‌ها، پس از اتمام لایه‌نشانی، زیرلایه‌ها در همان محفظه لایه‌نشانی بازپخت شوند.

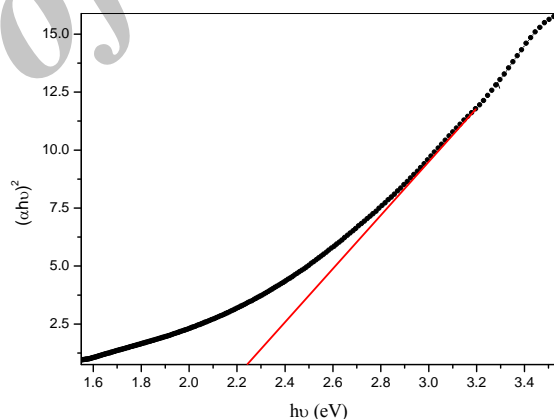
### مرجع‌ها

- [1] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, and R. G. Egdell, Phys. Rev. Lett. 100, 167402-167405, (2008).
- [2] M. Grundmann, "The Physics of Semiconductors (An Introduction including Nanophysics and Applications)", Springer, (2010).
- [3] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, and S.-H. Wei, SPIE Newsroom, (2008).
- [4] P. Erhart, A. Klein, R.G. Egdell, and K. Albe, "Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap", Phys. Rev. B 75, pp. 153205(1-4), 2007.
- [5] A. Kompany, H. A. Rahnamaye Aliabad, and S. M. Hosseini "Effect of substituted IIIB transition metals on electronic properties of Indium Oxide by first-principle calculations", Phys. stat. sol.(b) 244, pp. 619-628, 2007.



شکل (۴): برون‌یابی بخش خطی در محل قطع محور hu برای نمونه شماره (۱)

مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای نمونه شماره (۱) حدود ۲/۸۱ الکترون ولت اندازه‌گیری شد.



شکل (۵): برون‌یابی بخش خطی در محل قطع نمودار hu برای نمونه شماره (۲)

و مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای نمونه شماره (۲) با توجه به شکل (۵) حدود ۲/۲۳ الکترون ولت اندازه‌گیری شد.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از طیف جذب اپتیکی لایه‌های بازپخت شده، مقدار گاف انرژی لایه‌های اکسید ایندیم اندازه‌گیری شد. همانطور که نتایج نشان می‌دهد به علت قرار گرفتن نمونه