

تأثیر غلظت آلایندۀ اکسید قلع بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید ایندیم تهیه شده به روش تبخیر با باریکه الکترونی

ایران صیدی، حسن بیدادی، مجتبی پرهیزکار و فرامرز هادیان

دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، تبریز

(دریافت : ۸۹/۰۱/۱۴ - پذیرش : ۹۰/۰۷/۲۷)

چکیده

در این کار تجربی لایه‌های نازک اکسید ایندیم آلاییده با اکسید قلع (ITO) با ترکیب‌های مختلفی از ۶۰ تا ۹۵wt% اکسید ایندیم و ۴۰ تا ۵wt% اکسید قلع با استفاده از روش تبخیر با باریکه الکترونی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای نهشته شدند. لایه‌ها پس از نهشت، به مدت ۳ ساعت در هوا در دمای ۴۵۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. تأثیر غلظت آلایندۀ اکسید قلع با تغییر غلظت آن از ۵ تا ۴۰wt% بر روی خواص ساختاری و اپتیکی این لایه‌ها بررسی و مشاهده شد که با افزایش غلظت آلایندۀ تا ۲۰wt%، گاف بانندی و اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. بیشترین گاف انرژی و بیشترین اندازه دانه به ترتیب برابر ۳/۷۱eV و ۲۳nm در لایه‌های با ۲۰wt% اکسید قلع برآورد گردید.

واژه های کلیدی: اکسید ایندیم آلاییده با قلع، عملیات حرارتی، گاف انرژی، اندازه دانه.

The effect of tin oxide dopant concentration on structural and optical properties of indium oxide thin layer prepared by electron beam evaporation

I. Saydi, H. Bidadi, M. Parhizkar and F. Hadian

Faculty of Physics, Tabriz University, Tabriz

(Received 3 April 2011, accepted 19 October 2011)

Abstract

Indium Tin Oxide (ITO) thin layers were deposited on glass substrates by electron beam evaporation technique using a various mixtures from 60 to 95wt% indium oxide and 40 to 5wt% tin oxide. After deposition, the films were annealed in air for 3h at 450°C. The effect of dopant concentration on structural and optical properties of these layers were investigated. It was observed that by increasing of dopant concentration to 20wt%, band gap and grain sizes were increased. The highest energy gap and highest grain size were evaluated to be 3.71eV and 23nm, respectively in the layers with 20wt% tin oxide.

Keywords: Indium Tin Oxide, Annealing, Energy Gap, Grain Size.

E-mail of corresponding author: saidi1385@gmail.com

مقدمه

اکسید ایندیم آلیایده با قلع (ITO) عضوی از گروه مواد رسانای شفاف است که به دلیل دارا بودن خواصی از قبیل شفافیت در ناحیه مرئی، رسانندگی الکتریکی خوب، بازتابندگی مادون قرمز و جذب UV به‌عنوان اتصالات شفاف در تعداد زیادی از ابزارهای اپتوالکترونیکی از قبیل دیودهای گسیلنده نوری آلی و غیرآلی [۱]، آشکارسازهای نوری ماوراءبنفش، نمایشگرهای صفحه تخت [۲] و سلول‌های خورشیدی [۳] مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های لایه‌نشانی مختلفی از قبیل کندوپاش مگنترونی، اسپری پیرولیز شیمیایی و تبخیر با باریکه الکترونی [۴] برای نهشت این لایه‌ها بکار برده شده‌اند که در کار حاضر لایه‌ها به روش تبخیر با باریکه الکترونی لایه‌نشانی شدند. هدف از انجام این کار یافتن لایه‌های ITO با خواص بهینه یعنی شفافیت بالاتر و مقاومت ویژه پایین‌تر بود.

روشهای تجربی

ماده هدف مورد استفاده برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک ITO، پنج قرص متشکل از اکسید ایندیم آلیایده با قلع بود که برای تهیه این قرص‌ها ابتدا پودر اکسید ایندیم با مارک Merck و درجه خلوص ۹۹/۹۵٪ و اکسید قلع با مارک Merck و درجه خلوص ۹۹/۹٪ با درصدهای وزنی مشخص (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ wt٪ اکسید قلع) با ترازوی دیجیتالی با دقت 10^{-5} گرم وزن شدند، سپس این ترکیب جهت بدست آوردن یک پودر همگن با دانه بندی کوچکتر به خوبی با هم مخلوط شدند و پس از آن، پودر ترکیبی جهت همگن سازی و کلوخه سازی به مدت ۸ ساعت در کوره با دمای 900°C قرار داده شدند و سپس جهت فشردن، تحت پرس قرار گرفتند.

برای تهیه لایه‌های نازک ITO از یک سیستم خلاء مجهز به یک تفنگ الکترونی مدل hindhivac15F6 و برای تبخیر از یک قرص کوچک ITO با ترکیب‌های مختلفی از اکسید قلع از ۵ تا ۴۰ wt٪ و اکسید ایندیم از ۹۵ تا ۶۰ wt٪ استفاده گردید. در تهیه لایه‌ها از زیرلایه‌های شیشه‌ای

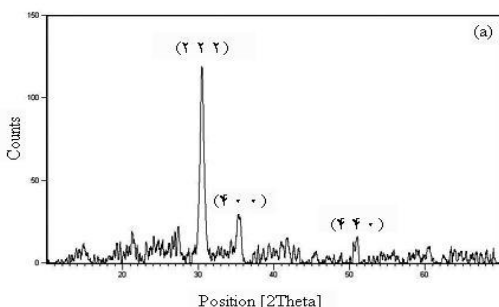
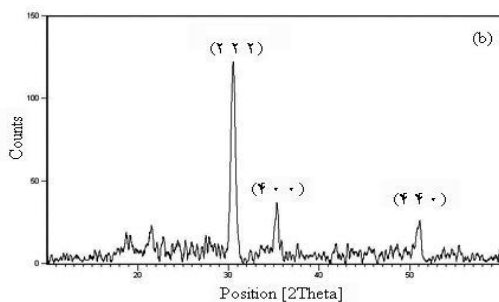
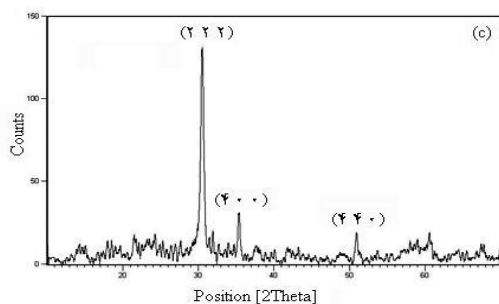
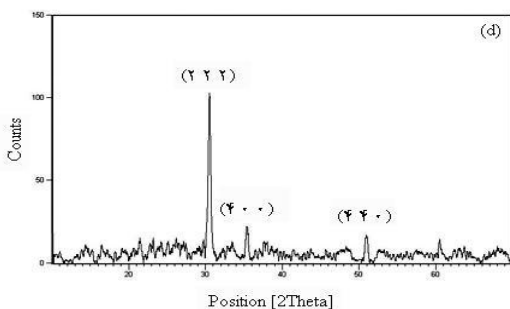
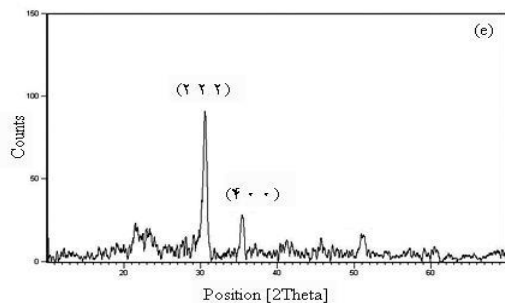
استفاده شد. قبل از لایه‌گذاری، زیرلایه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه به ترتیب در تری‌کلرواتیلن، استون، الکل اتیلیک و آب مقطر به روش مافوق صوتی شستشو داده شده و پس از خشک شدن بوسیله هوای فشرده در داخل اتاقک خلاء قرار داده شدند. دمای زیرلایه در طی نهشت، در دمای 100°C نگه‌داشته شد. نرخ نهشت برابر 0.12 nm/s و شرایط فشار پایه خلاء $2-10^{-5}\text{ mbar}$ ، ولتاژ شتاب دهنده 6 kV و جریان باریکه الکترونی $10-20\text{ mA}$ نهشته شدند. لایه‌ها پس از نهشت به مدت ۳ ساعت در هوا در دمای 450°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه پراش پرتو X با مدل SIEMNS D500 ساخت آلمان و دستگاه فوتواسپکترومتر UV-visible با مدل Shimadzu UV 2450 ساخت ژاپن بررسی گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف‌های XRD لایه‌های ITO نهشته شده با غلظت‌های مختلف آلاینده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که همه لایه‌ها جهت ترجیحی (۲ ۲ ۲) را نشان می‌دهند و با افزایش غلظت آلاینده تا $20\text{ wt}\%$ شدت این قله افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت آلاینده SnO_2 شدت این قله کاهش می‌یابد و قله پهن‌تر می‌شود. علاوه بر این قله، قله‌های (۴ ۰ ۰) و (۴ ۴ ۰) متناظر با ساختار مکعبی مرکز حجمی In_2O_3 نیز مشاهده می‌شوند که با افزایش غلظت آلاینده تا $20\text{ wt}\%$ شدت این قله‌ها افزایش می‌یابد و از اینجا می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت آلاینده تا 20% ، بلورینگی در این لایه‌ها افزایش می‌یابد. هیچ فاز ناخالصی متناظر با ترکیبات قلع از قبیل Sn، SnO یا SnO_2 مشاهده نمی‌شود، این نشان می‌دهد که اتم‌های قلع به صورت جاننشینی در شبکه اکسید ایندیم قرار گرفته‌اند. تغییرات برخی از خواص ساختاری این لایه‌ها با غلظت آلاینده SnO_2 در جدول ۱ فهرست شده است.

جدول ۱. پارامترهای ساختاری و نقایص بلوری نمونه‌ها

| درصد وزنی آلاینده (%wt) | d(222) (Å) | ثابت شبکه a_0 (Å) | اندازه دانه D (nm) |
|----------------------------|---------------|------------------------|-------------------------|
| ۵ | ۲/۹۲۵ | ۱۰/۱۳۲ | ۱۸ |
| ۱۰ | ۲/۹۱۹ | ۱۰/۱۱۲ | ۲۳ |
| ۲۰ | ۲/۹۱۸ | ۱۰/۱۰۸ | ۲۳ |
| ۳۰ | ۲/۹۲۵ | ۱۰/۱۳۲ | ۲۱ |
| ۴۰ | ۲/۹۲۶ | ۱۰/۱۳۵ | ۱۶ |



شکل ۱. طیف‌های XRD لایه‌های ITO با درصدهای وزنی مختلف اکسید قلع (a) - ۵، (b) - ۱۰، (c) - ۲۰، (d) - ۳۰ و (e) - ۴۰.

ثابت شبکه (a_0) و اندازه دانه (D) نیز از طیف‌های XRD محاسبه شدند. ثابت شبکه با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2} \quad (1)$$

که d فاصله بین صفحات مجاور در مجموعه (hkl) است که در نمونه ما، معادله (۱) برای مجموعه‌ای از صفحات [۲۲۲] بکار گرفته شد، زیرا آنها بیشترین شدت را داشتند. همچنین برای محاسبه اندازه دانه رابطه دبای-شرر بکار برده شد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2)$$

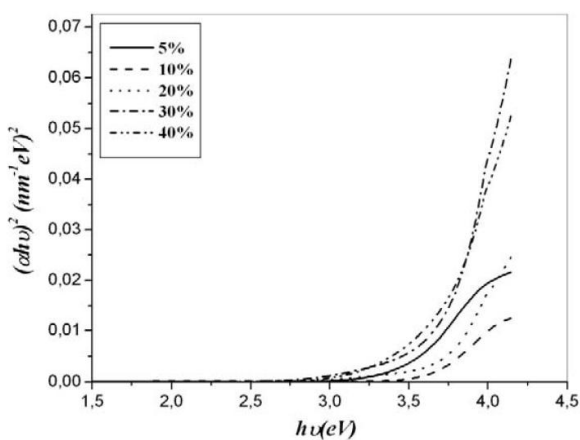
که در اینجا $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ و β پهنای اندازه‌گیری شده پیک خط پراش در زاویه 2θ در نصف شدت ماکسیمم (FWHM) است.

از جدول ۱ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت آلاینده تا ۲۰ wt% فاصله بین صفحات براگ و ثابت شبکه کاهش و اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت آلاینده فاصله بین صفحات و ثابت شبکه افزایش و اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد.

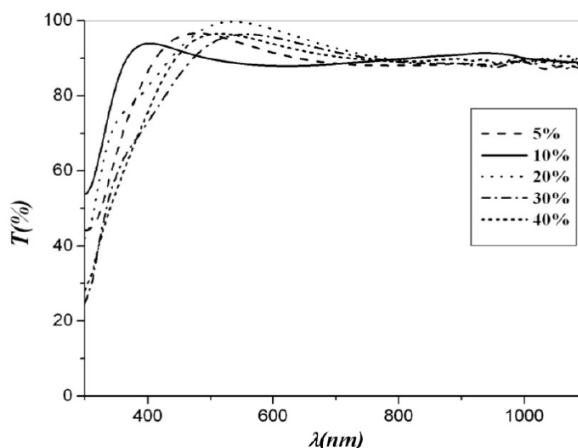
بر اساس نتایج ساختار اتمی و ساختار نقص می‌توان مکانیسم جایگذاری قلع در شبکه اکسید ایندیم را توضیح داد. شعاع یون‌های Sn^{4+} (۰/۰۷۱ nm) از شعاع یون‌های In^{3+} (۰/۰۸۰ nm) کوچکتر است. بنابراین جایگذاری اتم قلع بایستی موجب کاهش دادن ثابت شبکه و طول پیوندها شود. به منظور بررسی تاثیر غلظت آلاینده بر خواص اپتیکی این لایه‌ها طیف‌های تراگیسلندگی این لایه‌ها در نواحی طول موجی UV و مرئی (شکل ۲) گرفته شد.

که α ضریب جذب، E_g گاف انرژی و ثابت A برای گذارهای مختلف، متفاوت است، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و m نما است که به طبیعت گذار الکترونیکی بستگی دارد و مقادیر $1/2$ ، $3/2$ ، 2 و 3 را می‌گیرد. با جاگذاری $n = \frac{1}{m}$ رسم منحنی $(\alpha h\nu)^n$ برحسب $h\nu$ و برونیابی قسمت خطی منحنی به سمت انرژی‌های پایین، گاف باند انرژی را می‌توان بدست آورد [۵]. اینجا برای گذار مستقیم مجاز $n = 2$ ، برای گذار غیرمستقیم مجاز $n = 1/2$ و برای گذار غیرمستقیم ممنوع $n = 1/3$ و برای گذارهای اپتیکی مستقیم ممنوع $n = 2/3$ هستند. این روش برای تخمین گذارهای باند به باند الکترونیکی مستقیم مجاز در نیم رساناهایی بکار می‌رود که فرض می‌شود ضریب شکست آن در محدوده انرژی در نظر گرفته شده ثابت است. در نیم رساناهای بسیار آلاینده، این روش ساده قابل استفاده نیست، چون پایین‌ترین حالت‌ها در باند رسانش پر می‌شوند و گذارها می‌توانند فقط در انرژی‌های بالاتر از انرژی فرمی صورت بگیرند [۶].

به منظور بدست آوردن گاف انرژی از منحنی $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب $h\nu$ استفاده می‌شود و در مورد لایه‌های نازک ITO چون گذارهای اپتیکی مجاز مستقیم محتمل‌تر هستند، لذا در اینجا نمودارها برای $n=2$ رسم می‌شوند. شکل ۳ منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی را نشان می‌دهد.



شکل ۳. منحنی‌های $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی در غلظت‌های مختلف آلاینده SnO_2



شکل ۲. طیف‌های عبور لایه‌های ITO در غلظت‌های مختلف آلاینده SnO_2

جدول ۲. تغییرات خواص اپتیکی لایه‌ها با تغییر غلظت آلاینده SnO_2

| درصد وزنی آلاینده (wt%) | ۵ | ۱۰ | ۲۰ | ۳۰ | ۴۰ |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| عبور میانگین در ناحیه مرئی T(%) | ۹۱/۵۴ | ۹۳/۱۱ | ۹۴/۲۲ | ۹۱/۰۶ | ۸۹/۴۷ |

از جدول ۲ مشاهده می‌شود که طیف‌های عبور به شدت تحت تاثیر غلظت‌های مختلف آلاینده قرار می‌گیرند و طیف‌های عبور همه لایه‌ها افزایش تیزی را در ناحیه مرئی نشان می‌دهند.

چنانکه از جدول ۲ مشاهده می‌شود همه لایه‌ها عبور بالاتر از ۸۹٪ را نشان می‌دهند و با افزایش غلظت آلاینده تا ۲۰ wt٪، میانگین عبور در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد و به ۹۴/۲۲٪ می‌رسد و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت آلاینده عبور در ناحیه مرئی در این لایه‌ها کاهش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده در مورد عبور لایه‌ها افزایش قابل توجهی را نسبت به نتایج بدست آمده توسط جورج و منون [۶] - عبور لایه‌ها در حدود ۸۵٪ - نشان می‌دهند. همچنین از داده‌های موجود در جدول ۱ و ۲ معلوم است که تراگسیلدگی اپتیکی مرئی اساساً تحت تاثیر بلورینگی لایه‌ها قرار می‌گیرد.

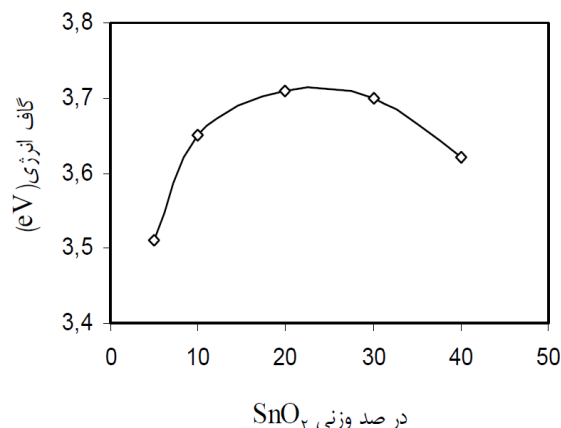
برای تخمین گاف باند انرژی با استفاده از رابطه تائوک داریم:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (3)$$

منابع

1. Y. Fukushi, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanka, *Effect of ITO surface state on the aging characteristics of thin film OLED*; Applied Surface Science, 244(2005)537-540.
2. R. Latz, K. Michel and M. Scherer, *High conducting large area indium*, Jpn. Journal of Applied Physics 30(2A)(1991)149-151.
3. O. Malik, F. J. Dela Hidalgo-w, C. Zuniga-I and G. Ruiz-T, *Efficient ITO-Si solar cells and power modules fabricated with a low temperature technology: Results and prespective*, Journal of Non- Crystalline Solids, 354(2008)2472-2477.
4. J. George and C. S. Menon, *Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films*, Surface and Coating Technology, 132(2000)45-48.
5. H. R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh and H. Steki, *The effect of deposition rate on electrical, optical and structural properties of tin doped indium oxide (ITO) films on glass at low temperature*, Physica B, 373(2006)274-279.
6. M. H. Habibi and N. Talebian, *The effect of annealing on structural, optical and electrical properties of nanostructured tin doped Indium oxide thin films*, Acta Chimica Slovenica, 52(2005)53-59.
7. H. Kim and C. M. Gilmore, *Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices*, Journal of Applied Physics, 86(1999)No.11.

E_g به دست آمده از این نمودارها برحسب تغییرات غلظت آلایند در شکل ۴ رسم شده است.



شکل ۴. منحنی تغییرات گاف بانندی با غلظت آلایند SnO_2

مشاهده می‌شود که غلظت آلایند بر گاف بانندی لایه‌های ITO تاثیر می‌گذارد. گاف بانندی مستقیم ابتدا با افزایش غلظت آلایند تا ۲۰ wt٪ افزایش می‌یابد اما پس از آن با افزایش بیشتر غلظت آلایند، کاهش می‌یابد. افزایش اولیه در گاف بانندی به دلیل افزایش چگالی حامل در اثر وجود آلایند Sn روی می‌دهد. با افزایش بیشتر غلظت آلایند Sn، چگالی حامل کاهش می‌یابد زیرا Sn اضافی موجب بی‌نظمی بلوری می‌شود و اتم‌های Sn به جای دهنده‌های الکترونی به عنوان تله‌هایی برای حامل‌ها عمل می‌کنند. این کاهش در تراکم حامل لبه جذبی را به سمت انرژی‌های کوچکتر جابجا می‌کند و در نتیجه گاف انرژی کاهش می‌یابد [۷].

نتیجه‌گیری

نتیجه می‌گیریم که غلظت آلایند اکسید قلع نقش بسیار مهمی را در تغییرات خواص لایه‌های اکسید ایندیم آلایند با قلع بازی می‌کند طوری که با افزایش غلظت آلایند اکسید قلع تا ۲۰ wt٪ تراگسیلندگی اپتیکی و اندازه دانه‌ها در این لایه‌ها افزایش می‌یابد و این لایه‌ها، لایه‌های با خواص بهینه هستند، همچنین ماکسیمم گاف انرژی در این لایه‌ها حاصل شد.