

ساخت و مشخصه یابی لایه نازک اکسید روی و اکسید روی آلاینده شده با آلومینیوم و قلع در

دمای پایین

پزشکی، حسین؛ محمدپور، راحله^۱؛ تاج آبادی، فربا^۲

^۱ پژوهشکده نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۲ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

چکیده

هدف از انجام این پژوهش ساخت لایه های نازک شفاف و هادی روی اکسید به روش شیمیایی جهت استفاده در سلول های خورشیدی تمام اکسیدی است. محلول روی اکسید با استفاده از نمک روی استات به روش سل-ژل در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تهیه گردید. سپس به محلول روی اکسید درصد های مختلفی (0,1,2,3,4) از پیش مواد Al و Sn اضافه شد. محلول حاصل با روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیر لایه لام شیشه ای و کوارتز با دفعات مختلف (۰,۶,۴,۲ و ۲۰ بار) لایه نشانی شد. لایه ها در دو دمای ۱۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت به منظور بهبود خواص پخت داده شد. لایه ها با مشخصه یابی های مختلف شامل UV-Vis، دستگاه پتانسیو استات، XRD، FESEM مورد مطالعه قرار گرفتند. فیلم های روی اکسید بسته به ضخامت و نوع پیش ماده میزان عبور متفاوتی را نشان دادند که بهترین عبور حدود ۹۲٪ در ناحیه مرئی برای فیلم ساخته شده از روی اکسید و با ۴ بار لایه نشانی است که ضخامتی حدود ۱۴۵ نانومتر را داشت. با افزایش درصد ناخالصی، ضخامت و دمای پخت عبور در ناحیه مرئی کم شد و همچنین با افزایش دمای پخت و ضخامت جریان الکتریکی لایه ها نیز افزایش یافت. در نهایت بهترین نمونه با عبور میانگین ۹۰ درصد در ناحیه مرئی و مقاومت ویژه $0.67 \Omega.cm$ مربوط به لایه نازک اکسید روی آلاینده با آلومینیوم ۲ at% با ضخامت ۱۴۰ nm بود. تابش نور ماوراء بنفش به لایه ها منجر به کاهش مقاومت لایه ها تا دو مرتبه شد. لایه های ساخته شده به این روش دارای کاربرد در ادوات مختلف اپتوالکتریکی به ویژه سلول های خورشیدی را دارند.

Synthesize and characterization of thin film layers of Zinc Oxide and Zinc Oxide doped with Aluminum and Tin at low temperature

Pezeshki, Hossein ; Mohammadpour, Raheleh¹; Tajabadi, Fariba²

¹ Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University, Tehran,

² Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Institute of Materials and Energy, Karaj,

Abstract

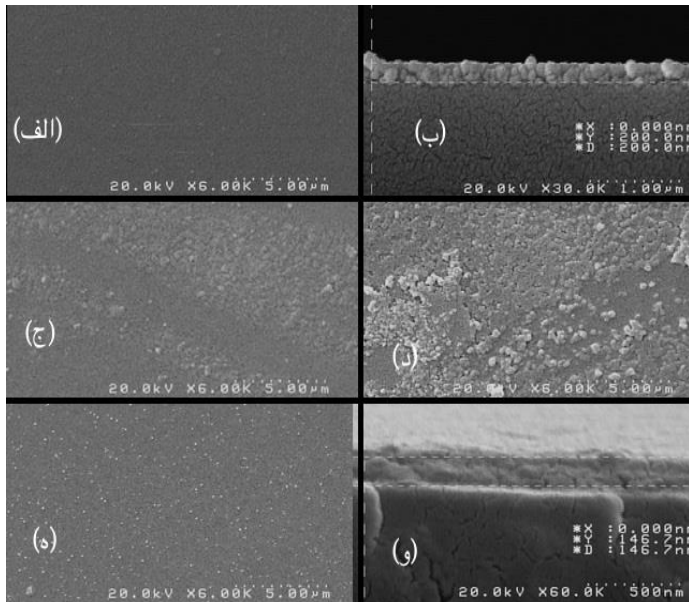
The main purpose of this research is fabrication of transparent conductive oxide layer thorough chemical method. Zinc oxide was synthesized utilizing zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride salts at temperature of 60 ° C by sol-gel method. Then zinc oxide has been doped using Al and Sn as dopant with the percentage of 0,1,2,3 and 4 at%. Using spin coating method for deposition on glass slide and quartz as substrates for 2,4,6,10 and 20 times. Then the layers were annealed at 150 and 450 ° C for 2 hours. The absorption and transmission of thin films were investigated by UV-Vis spectroscopic technique in 0-800 nm, We studied voltage and current changes via Potentiostat. Then the layers were exposure under UV radiation. According to the results, UV radiation on the layers reduces electrical resistance. XRD and FESEM analysis were used to characterized morphology and thickness of the layers. For visible spectrum, the maximum transmission 90% and minimum resistivity $0.67 \Omega.cm$ were achieved for 140 nm thickness of zinc oxide layer doped by aluminum 2 at%.

مقدمه

اکسید های شفاف رسانا (TCO) [1 و 2] مثل قلع اکسید آلاینده شده با فلئور (FTO) [3]، ایندیم قلع اکساید (ITO) [4] و روی اکسید آلاینده شده با آلومینیوم (AZO) [5]، که امروزه به طور

اکسید های فلزی به دلیل گستره گاف انرژی متفاوت کاربردهای متنوعی در سلول های خورشیدی، سنسورها و غیره دارند. مانند

دمای باز پخت کمتر (شکل 1 ج) دارای دانه های رشد یافته درشت تر و بیشتری است. لایه روی اکسید آلاییده با قلع 4 بار لایه نشانی شده با ضخامت 147 nm دارای سطح صاف و یکنواختی است (شکل 1 ه) و (و).



شکل 1: (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر FESEM سطح و سطح مقطع لایه نازک روی اکسید 10 بار لایه نشانی شده. (ج) و (د) تصاویر FESEM لایه نازک روی اکسید آلاییده شده با آلومینیوم به ترتیب در دو دمای بازپخت 150 و 450 درجه سانتیگراد. (ه) و (و) به تصاویر سطح و سطح مقطع مربوط به لایه نازک روی اکسید آلاییده با قلع 4 بار لایه نشانی شده.

طبق شکل 2 بیشترین عبور در ناحیه مرئی مربوط به لایه روی اکسید خالص است و با افزایش درصد آلایش عبور لایه ها کاسته شده است. کمترین مقاومت ویژه مربوط به اکسید روی آلاییده با آلومینیوم 2 at% که مقدار آن $0.67 \Omega \cdot \text{cm}$ است. مقاومت ویژه روی اکسید خالص در حدود $200 \Omega \cdot \text{cm}$ است (شکل 3). با تاباندن نور UV به مدت 3 ساعت به لایه ها به دلیل برانگیختن الکترون و حفره در باند هدایت و ظرفیت باعث بهبود هدایت الکتریکی شد و در بهترین حالت مقاومت ویژه لایه ها را تا 2 مرتبه کاهش داد که البته این افزایش جریان ناپایدار بود (شکل 4). در جدول 1 مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش و دیگر گزارش های مشابه آورده شده است.

گسترده در سلول های خورشیدی کاربرد دارند. می توان از این مواد به عنوان لایه انتقال الکترون مانند استفاده کرد. اکسید های شفاف رسانا معمولا از نوع n هستند به دلیل ظرفیت خالی اکسیژنی که دارند [6].

روی اکسید دارای گاف انرژی پهن 3/37 eV و انرژی بستگی اکسایتونی 61 meV است. پس انرژی بستگی اکسایتونی بالایی دارد و همچنین قابلیت رشد بر روی زیرلایه های کریستالی برخوردار است [7].

روند تجربی

برای تهیه محلول از نمک های زینک استات $(\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ ، آلومینیوم نیترات $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و قلع کلراید $(\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ استفاده شد. جهت تهیه محلول پیش ماده روی اکسید با غلظت 0.5 مولار نمک زینک استات را در 20 mL متوکسی اتانول حل کرده و به نسبت 2:5 تری اتانول آمین (TEA) را به محلول اضافه می کنیم و محلول را به مدت 2 ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای 60 درجه سانتیگراد قرار دادیم. با استفاده از پیش ماده های آلومینیوم و قلع محلول هایی با درصد های آلایش 1، 2، 3 و 4 تهیه کردیم. با استفاده از لایه نشانی چرخشی بر روی زیر لایه های لام شیشه ای و کوارتز به دفعات 2، 4، 6، 10 و 20 بار لایه نشانی کردیم. سپس لایه ها را دماهای 150 و 450 درجه سانتیگراد بازپخت دادیم. اکسید روی آلاییده با آلومینیوم را AZO و اکسید روی آلاییده با قلع را TZO نامگذاری کردیم.

برای مشخصه یابی UV-Vis از دستگاه مدل Perkin Elmer ثبت نمودار I-V از دستگاه پتانسیواستات مدل HITACHI S-4160 و FESEM مدل دستگاه IVIUMSTAT استفاده شد.

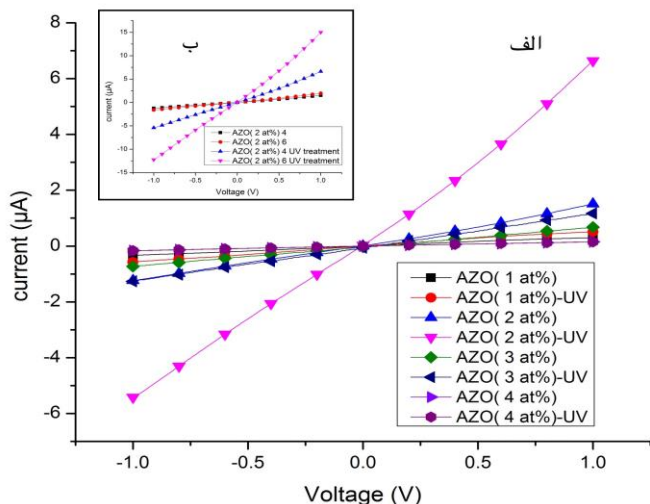
مشخصه یابی و نتایج

شکل 1 (الف) و (ب) تصاویر FESEM لایه روی اکسید 10 بار لایه نشانی شده با ضخامت 200 nm است، که دارای سطح صاف و یکنواختی است. لایه روی اکسید آلاییده شده با آلومینیوم دمای باز پخت بیشتر (شکل 1 د) نسبت به لایه مشابه خود با

پژوهش از لایه ها می توان به عنوان لایه بافر و یا به عنوان TCF در سلول های خورشیدی استفاده نمود.

جدول 1: مقایسه مقاومت ویژه بدست آمده پژوهش با دیگر گزارش ها.

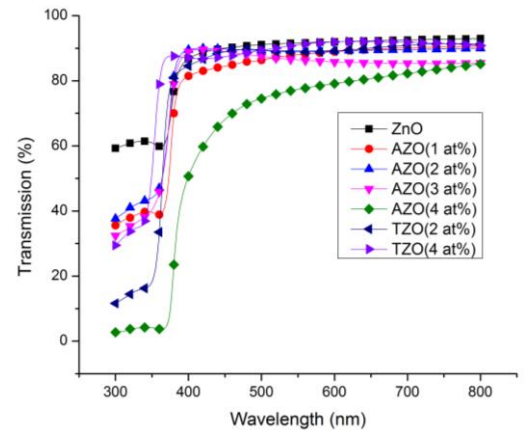
منبع	روش ساخت یا لایه نشانی	مقاومت ویژه ($\Omega \cdot \text{cm}$)	لایه نازک
همین پژوهش	Sol - gel	$\sim 0.6 - 0.06$	AZO
همین پژوهش	Sol - gel	~ 200	ZnO
[8]	Sol - gel	~ 10	AZO
[8]	Sol - gel	~ 1000	ZnO
[9]	CVD	~ 300	AZO
[9]	CVD	$\sim 1.52 \times 10^4$	ZnO
[10]	RF Sputtering	$\sim 0.5-0.03$	AZO



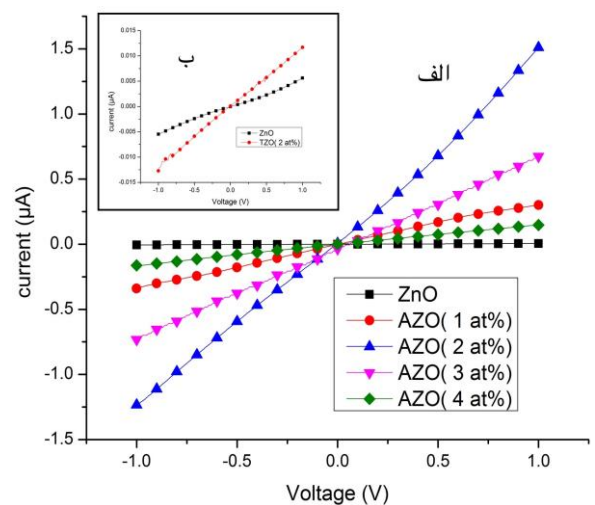
شکل 4: (الف) و (ب) مقایسه جریان الکتریکی لایه های نازک قبل و بعد از تابش UV بر روی لایه های نازک.

مرجع ها

- [1] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D. C. Paine, *MRS Bull.*, 2007, **32**, 242.
- [2] D. S. Ginley and C. Bright, *MRS Bull.*, 2000, **25**, 15.
- [3] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi and H. A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 1049.
- [4] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn and J. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 572.
- [5] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, 2002, **64**, 233.
- [6] A. Zakutayev, J. D. Perkins, P. A. Parilla, N. E. Widjonarko, A. K. Sigdel, J. J. Berry and D. S. Ginley, *MRS Commun.*, 2011, **1**, 23.
- [7] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, *Reports On Progress In Physics*, 2011, **13**.
- [8] Masao Miyake, Hiroshi Fukui, and Tetsuji Hirato, *Phys. Status Solidi A* 2012, **209**, 945-948.
- [9] Soonhyun Kim, Hyunwoong Park, Min Gi Jeong, *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, **21**.
- [10] Harald Hagendorfer, Ayodhya N. Tiwari. *Adv. Mater.* 2014, **26**, 632.



شکل 2: طیف عبور لایه های نازک روی اکسید و روی اکسید آلاینده.



شکل 3: (الف) و (ب) نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های نازک روی اکسید و روی اکسید آلاینده.

نتیجه گیری

با افزایش دمای باز پخت، ضخامت و درصد ناخالصی از عبور لایه ها کاسته شد. هدایت الکتریکی لایه ها با افزایش ضخامت و دمای بازپخت افزایش یافت. لایه نازک 4 بار لایه نشانی شده روی اکسید خالص دارای مقاومت ویژه در حدود $200 \Omega \cdot \text{cm}$ بود که در ناحیه مرئی میانگین عبور 92 درصد داشت. که بعد از آلاینده با آلومینیوم بهترین نمونه بعد از بررسی با میانگین عبور 90 درصد در ناحیه مرئی و کمترین مقاومت ویژه در حدود $0.67 \Omega \cdot \text{cm}$ مربوط به لایه 4 بار لایه نشانی شده روی اکسید آلاینده با آلومینیوم 2 at% با ضخامت 140 nm بود. مقاومت ویژه لایه های نازک بعد از قرار گرفتن در معرض لامپ UV در بهترین حالت تا دو مرتبه کاهش یافت. که با توجه به نتایج حاصل از این