

$\text{SnO}_2 - \text{ZnO} : \text{F} / \text{MgF}_2 / \text{SiO}_2$

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۲/۱۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۱۰/۴)

SiO<sub>2</sub> MgF<sub>2</sub>

SnO<sub>2</sub> - ZnO

TCO

SnO<sub>2</sub> ZnO TCO

بلکه مزیت‌های SnO<sub>2</sub> را نیز به همراه داشت. بعد از آن نیز ترکیبات دوتایی-دوتایی دیگری گزارش شد. لایه‌های ترکیبی SnO<sub>2</sub> - ZnO برای تولید حسگرهای تشخیصی گازهای قابل احتراق و رطوبتی، به عنوان پوشش در فوتوالکتروشیمی و برای ساخت اتصالات الکتریکی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته و به همین علت مورد توجه محققین واقع شده‌اند [۵-۸]. در این پروژه لایه‌های ترکیبی SnO<sub>2</sub> - ZnO و SnO<sub>2</sub> - ZnO:F به روش اسپری پایرولیز تهیه شده است. این روش به واسطه سادگی و هزینه کم دستگاه و ارزانی مواد خام نسبت به سایر روش‌های تهیه لایه‌های نازک ارجحیت دارد. هدف از انجام این پروژه دستیابی به یک لایه ترکیبی هادی شفاف با کیفیت بالا است، چنانکه در ناحیه مرئی شفافیت بسیار بالا داشته و نیز دارای هدایت الکتریکی بالا باشد. این مواد نیم‌رسانا در هنگام برخورد نور مقداری انعکاس از خود نشان می‌دهند که برای کاستن میزان بازتابش در ناحیه مرئی می‌توان

اکسیدهای رسانای شفاف (TCO) به علت داشتن شفافیت اپتیکی بالا و رسانندگی الکتریکی مطلوب کاربردهای گسترده‌ای در تکنولوژی دارند. از جمله کاربردهای این لایه‌ها عبارتند از: صفحات نمایشی، قطعات الکتروکرومیک، سلول‌های خورشیدی، دیودهای گسیلنده نور، پوشش‌های ضدبازتاب و پوشش‌های آینه‌ای گرمایی شفاف برای ساختمان‌ها و ماشین‌ها (زیرا این پوشش‌ها گرمای کمتری گسیل می‌کنند) [۱-۴]. این لایه‌ها به روش‌های گوناگونی تهیه می‌شوند. در سال‌های اخیر سیستم‌های ترکیبی سه تایی-سه تایی و دوتایی-دوتایی به عنوان TCOهای جدید گسترش پیدا کرده‌اند. اولین TCO جدید دوتایی-دوتایی در سال ۱۹۹۴ توسط مینامی<sup>۱</sup> با ترکیب SnO<sub>2</sub> - ZnO گزارش شد که نه تنها مزیت‌های لایه‌های ZnO

۱. Minami

از پوشش‌های ضدبازتاب استفاده کرد. ما در این تحقیق از پوشش‌های ضدبازتاب  $\text{MgF}_2$  و  $\text{SiO}_2$  که دارای ضریب شکست پایینی می‌باشند [۹-۱۱] استفاده کرده‌ایم. نتایج مربوط به ارزیابی پاسخ اپتیکی مربوط به استفاده از نمونه‌های فاقد لایه ضدبازتاب، دارای یک لایه ضدبازتاب و دو لایه ضدبازتاب با هم مقایسه شده و در هر مورد ضخامت بهینه با انجام شبیه سازی متکی بر محاسبات عددی تعیین شده است.

در این تحقیق از روش ماتریس اپتیکی برای انجام شبیه سازی و ارزیابی ضرایب عبور اپتیکی و طراحی پوشش‌ها استفاده شده است. در این روش، هر لایه نازک توسط ماتریس  $M_j (2 \times 2)$  به صورت زیر توصیف می‌شود [۱۳]:

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & (i \sin \beta_j) / n_j \\ in_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \quad (1)$$

در این معادله  $\beta_j$  از طریق رابطه روبرو به ضخامت فیزیکی  $d_j$  مربوط می‌شود:

$$\beta_j = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) n_j d_j \quad j = 1, 2, 3.$$

در رابطه بالا  $n_j$  ضریب شکست هر لایه است. در این طراحی ماتریس مشخصه فیلم‌های سه لایه به صورت زیر خواهد بود:

$$\left( \frac{B}{C} \right) = M_1 M_2 M_3 \left( \frac{1}{n_g} \right) \quad (2)$$

میزان عبور اپتیکی و بازتابش در تابش عمودی با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌شود [۱۳]:

$$R = \left( \frac{Bn_o + C}{Bn_o + c} \right) \left( \frac{Bn_o - C}{Bn_o + C} \right) \quad (3)$$

$$T = 1 - R = \frac{4n_o BC}{(Bn_o + C)^2} \quad (4)$$

در این پروژه ضخامت بهینه هر لایه در ساختار چند لایه‌ای  $\text{SnO}_2 - \text{ZnO} : \text{F} / \text{MgF}_2 / \text{SiO}_2$  به منظور دستیابی به میزان عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی و بازتابش بالا در ناحیه مادون قرمز با استفاده از شبیه سازی کامپیوتری توسط برنامه نویسی در Matlab محاسبه و مقدار بهینه آنها مورد ارزیابی قرار گرفته است. پارامترهای قابل تنظیم برای ارزیابی تابع  $T$ ، ضخامت‌های

از پوشش‌های ضدبازتاب استفاده کرد. ما در این تحقیق از پوشش‌های ضدبازتاب  $\text{MgF}_2$  و  $\text{SiO}_2$  که دارای ضریب شکست پایینی می‌باشند [۹-۱۱] استفاده کرده‌ایم. نتایج مربوط به ارزیابی پاسخ اپتیکی مربوط به استفاده از نمونه‌های فاقد لایه ضدبازتاب، دارای یک لایه ضدبازتاب و دو لایه ضدبازتاب با هم مقایسه شده و در هر مورد ضخامت بهینه با انجام شبیه سازی متکی بر محاسبات عددی تعیین شده است.

برای تهیه لایه‌های نازک  $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$  و  $\text{SnO}_2 - \text{ZnO} : \text{F}$  به روش اسپری پایرولیز، کلرید قلع ۵ آبه ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) و کلرید روی ( $\text{ZnCl}_2$ ) ساخت شرکت مرک و با درجه خلوص ۹۹٫۹۹٪ به عنوان منابع تولید یون قلع و روی مورد استفاده قرار گرفتند.

برای تهیه  $\text{SnO}_2$  خالص، پودر  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  به مقدار معین در محلول اتانول و آب به نسبت مساوی حل شده و سپس به منظور افزایش شفافیت محلول چند قطره اسیدکلریدریک ( $\text{HCl}$ ) اضافه گردید که در نتیجه PH محلول کاهش یافته و نیز حلالیت نمک بیشتر می‌شود. آنگاه برای تهیه فیلم‌های ترکیبی  $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$  (بدون تغییر در شفافیت محلول) مقدار مشخصی کلرید روی ( $\text{ZnCl}_2$ ) با نسبت اتمی متفاوت به محلول فوق اضافه شده و برای تهیه فیلم‌های ترکیبی  $\text{SnO}_2 - \text{ZnO} : \text{F}$  (بدون تغییر در شفافیت محلول) مقدار مشخصی کلرید روی ( $\text{ZnCl}_2$ ) و  $\text{NH}_4\text{F}$  به محلول فوق اضافه می‌شود. در این تحقیق لام‌های میکروسکوپ به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیرلایه‌ها پس از شستشو با محلول آب و صابون و خشک نمودن توسط جریان هوای خشک، درون حمام اولتراسونیک قرار داده شده و با محلول مرکب از اتانول و استون به مدت ده دقیقه تمیزکاری می‌شود. در دستگاه اسپری پایرولیز مورد استفاده، به منظور ایجاد یکنواختی بیشتر، صفحه داغ با سرعت مناسب دوران داده شده و نیز نازل اسپری با دامنه معین روبش می‌نماید.

در این مرحله زیرلایه‌ها را توسط دستگاه اسپری تا دمای  $480^\circ\text{C}$  گرم نموده و بعد از آن  $10^\circ\text{C}$  محلول با آهنگ

جدول ۱. تغییرات مقاومت سطحی و ویژه الکتریکی با افزایش مقدار Zn در فیلم‌های ZnO-SnO<sub>۲</sub> (ضخامت لایه‌ها تقریباً ۳۵۰nm)

|  |       |        |        |        |        |       |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| ZnCl <sub>۲</sub> (wt%) در محلول               | ۰     | ۰/۲    | ۰/۳    | ۰/۵    | ۱      | ۲     |
| ZnCl <sub>۲</sub> (mol) در محلول               | ۰     | ۰/۰۰۱۴ | ۰/۰۰۲۲ | ۰/۰۰۳۶ | ۰/۰۰۷۳ | ۰/۰۱۴ |
| Sheet Resistance (kΩ/sq) SnO <sub>۲</sub> -ZnO | ۲/۴۴  | ۴/۳    | ۳۱/۴۱  | ۳۷/۲۵  | ۴۳۵/۰۲ | ۵۷۲۰  |
| Resistivity (Ωcm) SnO <sub>۲</sub> -ZnO        | ۰/۰۸۵ | ۰/۱۵۰۵ | ۱/۰۹۹  | ۱/۳۰۳  | ۱۵/۲۳  | ۲۰۰/۲ |

جدول ۲. تغییرات مقاومت سطحی و ویژه الکتریکی با افزایش ناخالصی F برای مقدار ثابت Zn در فیلم‌های ZnO-SnO<sub>۲</sub>

|  |        |        |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| NH <sub>۴</sub> F (wt%) در محلول                 | ۰      | ۰/۰۵   | ۰/۱    | ۰/۲    | ۰/۳    | ۰/۳۵   | ۰/۴    |
| نسبت اتمی F/Sn (%)                               | ۰      | ۱/۵    | ۲/۸    | ۵/۷    | ۸/۶    | ۹/۹    | ۱۱/۴   |
| Sheet Resistance (kΩ/sq) SnO <sub>۲</sub> -ZnO:F | ۴/۳    | ۲/۶۸   | ۲/۱۶   | ۰/۶    | ۳/۱    | ۳/۳۳   | ۴/۸۷   |
| Resistivity (Ωcm) SnO <sub>۲</sub> -ZnO:F        | ۰/۱۵۹۱ | ۰/۰۹۹۱ | ۰/۰۷۹۹ | ۰/۰۲۲۲ | ۰/۱۱۴۷ | ۰/۱۲۳۳ | ۰/۱۸۰۱ |

چند منظوره لایه‌نشانی در خلاء مدل VAS Coating System استفاده شده است. این دستگاه مجهز به پمپ‌های خلاء روتاری و توربو بوده و ضخامت لایه‌ها نیز در ضمن لایه‌نشانی به روش کریستال کوارتز توسط دستگاه FTM5 تعیین می‌شود.

جدول ۱ نشان می‌دهد که مقاومت سطحی لایه‌های ZnO-SnO<sub>۲</sub> با افزودن مقدار Zn افزایش می‌یابد. با افزودن مقدار ناخالصی، اتم‌های آلاینده بیشتری مکان‌های ماده اصلی را اشغال می‌نمایند. این فرآیند تا زمانی که جایگاه‌های شبکه‌ای مناسب در دسترس باشد، ادامه می‌یابد؛ هنگامی که به مقدار اشباع رسید یون‌های ناخالصی در مرز بین دانه‌ها قرار می‌گیرد که این امر باعث افزایش مقاومت سطحی می‌گردد. در تراکم ناخالصی بالا پراکندگی از ناخالصی یونیزه غالب بوده که باعث برخورد بین حامل‌ها گشته و در نتیجه تحرک‌پذیری حامل‌ها کاهش و مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد. جدول ۲ نشان می‌دهد که در لایه‌های ZnO-SnO<sub>۲</sub> افزودن ناخالصی F تا حد ۰/۲ درصد حامل‌های بار را افزایش و مقاومت الکتریکی را کاهش می‌دهد، در حالی که بالاتر از این حد ناخالص‌سازی موجب افزایش مقاومت سطحی شده است. (میزان دقت در تعیین مقاومت برابر ۱ میلی اهم، در اندازه‌گیری جرم برابر ۱ میلی گرم و در اندازه‌گیری فاصله بین دو الکترود ۱ mm می‌باشد).

بر اساس شکل ۱ میزان عبور اپتیکی نیز وابسته به میزان

$d_۱$ ،  $d_۲$  و  $d_۳$  لایه‌ها و نیز ضریب شکست‌های  $n_۱$  و  $n_۲$  می‌باشد. پارامترهای مورد استفاده در برنامه شبیه‌سازی عبارتند از:

الف)  $n_۰ = ۱$  ضریب شکست محیط اول،

ب)  $n_g = ۱/۵$  ضریب شکست زیر لایه شیشه،

پ)  $n_۲$  ضریب شکست لایه TCO که برای هر نمونه متفاوت است،

ت) بازه طول موج از ۳۰۰ تا ۸۰۰nm،

ج) تابش به صورت عمود می‌باشد،

د) ضریب شکست لایه SiO<sub>۲</sub> از ۱/۵ تا ۱/۸،

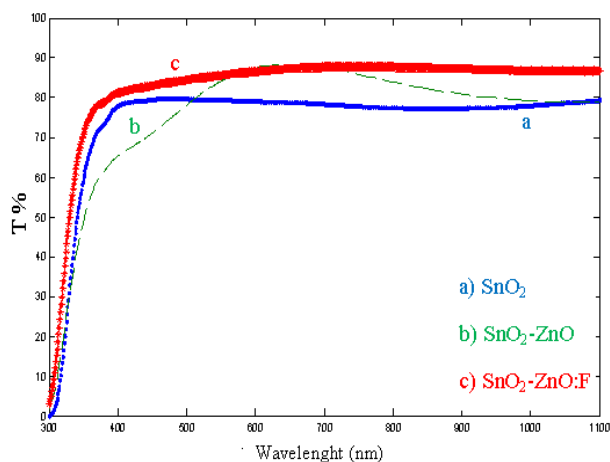
ذ) ضریب شکست لایه MgF<sub>۲</sub> برابر است با  $n_۱ = ۱/۳۸$ ،

ر) ضخامت لایه SiO<sub>۲</sub> از ۱۰nm تا ۱۰۰۰،

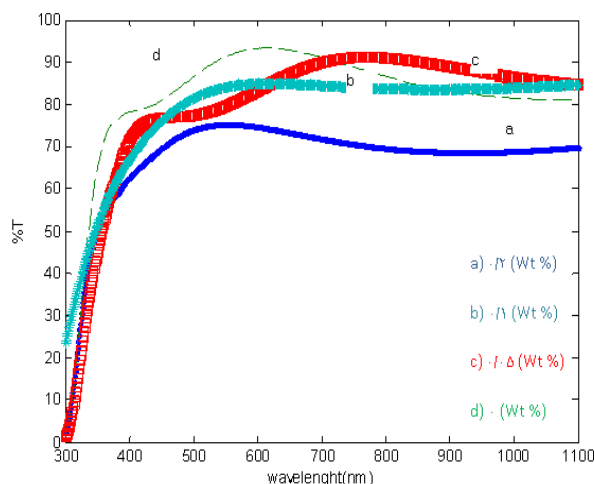
ز) ضخامت لایه MgF<sub>۲</sub> از ۱۰nm تا ۱۰۰۰،

ی)  $d_۲$  ضخامت لایه اولیه برای TCO.

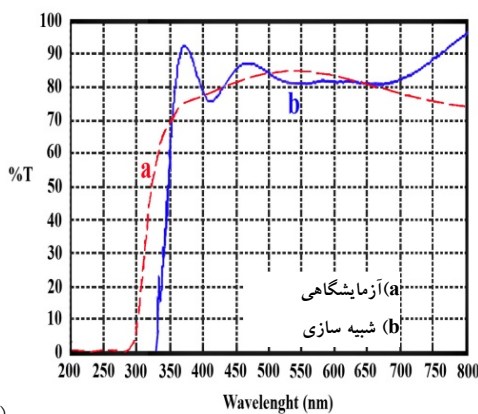
به منظور اندازه‌گیری مقاومت سطحی ( $R_s$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) ابتدا بر روی دو انتهای نمونه، دو الکترود از جنس مس با روش تبخیر حرارتی در خلاء لایه‌نشانی شده و سپس مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصله در جداول ۱ و ۲ درج شده است. برای الکتروگذاری از دستگاه



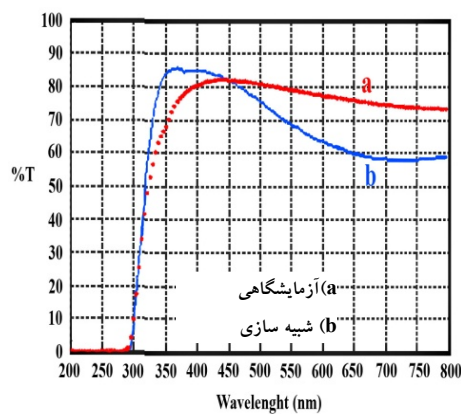
شکل ۲. مقایسه طیف عبوری اپتیکی در طول موج Uv-Vis برای فیلم‌های  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{ZnO-SnO}_2$  و  $\text{ZnO-SnO}_2:\text{F}$



شکل ۱. طیف عبور اپتیکی لایه‌های  $\text{ZnO-SnO}_2:\text{F}$



(ب)



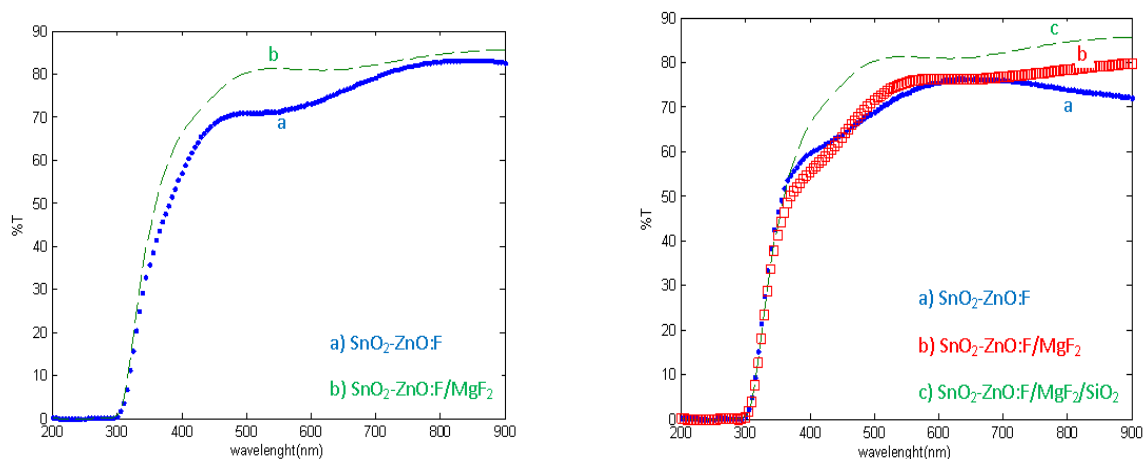
(الف)

شکل ۳. طیف عبوری اپتیکی فیلم ترکیبی  $\text{ZnO-SnO}_2$ ، (الف) بدون لایه ضد بازتاب و (ب) با یک لایه ضد بازتاب (مقایسه نتایج شبیه‌سازی و آزمایشگاهی).

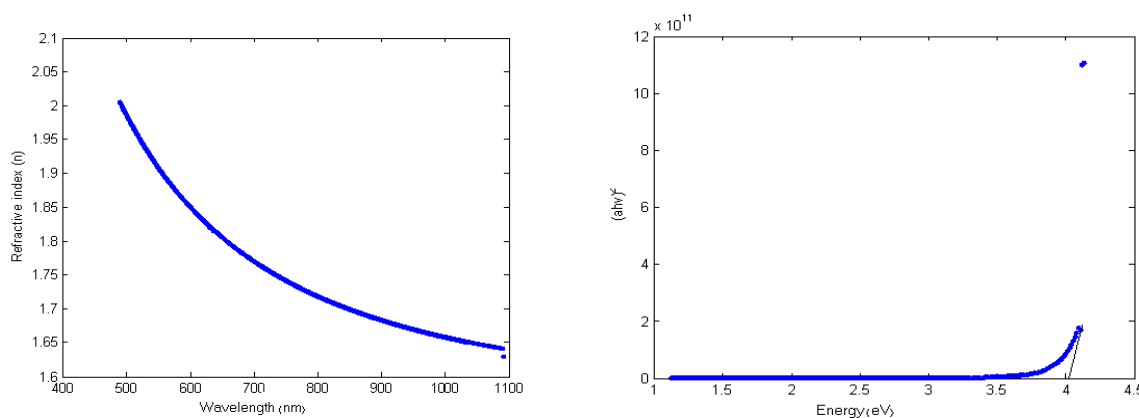
در ناحیه مرئی از پوشش‌های ضد بازتاب استفاده کردیم. این لایه‌ها عموماً دارای ضخامتی کمتر از  $100\text{nm}$  بوده و از مواد دی‌الکتریک شفاف با ضریب شکستی کوچکتر از بستر ساخته می‌شوند پس از انجام شبیه‌سازی و به دست آوردن مقادیر بهینه مربوط به ضخامت هر لایه که حدود  $110\text{nm}$  به دست آمد، با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی VAS بر روی نمونه‌های TCO تهیه شده لایه ضد بازتاب جایگذاری شد. در نمونه‌های تهیه شده و دارای یک لایه ضد بازتاب، متوسط عبور بالاتر از ۸۷٪ برای لایه  $\text{ZnO-SnO}_2$  در ناحیه طول موج مرئی می‌باشد. مقایسه نتایج تجربی به دست آمده با نتایج حاصل از برنامه‌نویسی شکل ۳ تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

ناخالصی بوده و با انتخاب تراکم مناسب ناخالصی می‌توان ضمن داشتن مقاومت سطحی مناسب، عبور اپتیکی مناسبی را فراهم نمود. میزان متوسط عبور اپتیکی در ناحیه مرئی با افزایش تراکم ناخالصی کاهش می‌یابد. کاهش عبور در تراکم ناخالصی بالا به سبب افزایش پراکندگی فونون‌ها در بلور می‌باشد.

شکل ۲ نشان می‌دهد که میزان عبور اپتیکی پوشش  $\text{SnO}_2-\text{ZnO}$  بیشتر از  $\text{SnO}_2$  می‌باشد. علت آن ناشی از این حقیقت است که اکسید رسانای ZnO عبور بیشتری را در زمان ترکیب شدن با  $\text{SnO}_2$  مهیا می‌سازد [۱۲]. با توجه به این واقعیت که مواد نیمه‌رسانا در هنگام برخورد نور مقداری بازتابش از خود نشان می‌دهند، در مرحله بعد به منظور کاستن از میزان بازتابش



شکل ۴. طیف عبوری اپتیکی فیلم ترکیبی ZnO-SnO<sub>۲</sub>:F بدون ضدبازتاب و با یک لایه ضدبازتاب و دو لایه ضدبازتاب.



شکل ۵. تغییرات گاف انرژی و شاخص شکست برای فیلم‌های ترکیبی ZnO-SnO<sub>۲</sub>:F.

$$\alpha_{hv} = A (hv - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

منحنی‌های رسم شده به ازای مقادیر مختلف F نشان می‌دهد که افزایش میزان ناخالصی شکاف انرژی را افزایش می‌دهد. این پهن‌شدگی مربوط به اثر موس-برستین می‌باشد و در اثر افزایش تراکم حامل‌های بار روی می‌دهد. بر اساس نتایج به دست‌آمده در این تحقیق، در ترکیب ZnO-SnO<sub>۲</sub>:F با افزایش میزان ناخالصی پهنای گاف از ۳٫۸۲eV تا ۴٫۲ افزایش می‌یابد (به دلیل کمبود فضای مقاله منحنی‌های مربوطه درج نشده است).

در این تحقیق به منظور طراحی و ساخت پوشش‌های هادی شفاف ترکیبی ZnO-SnO<sub>۲</sub>:F که دارای بیشترین میزان عبور

طبق شکل ۴ افزایش تعداد لایه‌های ضدبازتاب بر روی لایه اصلی موجب کم شدن میزان انعکاس در محدوده مرئی و افزایش عبور اپتیکی در این ناحیه شده در عین حال که مقاومت سطحی نمونه‌ها با افزودن این پوشش ضدبازتاب چندان تغییری نکرده است.

در شکل ۵ ضریب شکست نمونه ZnO-SnO<sub>۲</sub>:F (با ۲٪ ناخالصی) و نیز منحنی تغییرات طیفی  $(\alpha_{hv})^2$  به منظور محاسبه شکاف انرژی رسم شده است. برای محاسبه ضریب شکست و شکاف انرژی از برنامه کامپیوتری PARAV که متکی بر نتایج طیف عبوری بوده و با استفاده از منحنی پوش عمل می‌کند، و نیز در محاسبات مربوطه از فرمول‌های زیر استفاده شده است [۱۴]:

$$\alpha = 1/d \ln T, \quad (5)$$

افزایش تراکم ناخالصی، از شفافیت این لایه‌های ترکیبی کاسته می‌شود. در بررسی اثر پوشش‌های ضدبازتاب بر خواص اپتیکی نمونه‌های تهیه شده، مشاهده می‌شود که با افزودن یک و یا دولایه پوشش ضدبازتاب از نوع  $MgF_2/SiO_2$ ، میزان بازتابش در ناحیه مرئی در نمونه‌های تهیه شده کاهش می‌یابد و میزان عبور تا ۹۲٪ افزایش می‌یابد، در حالی که مقاومت سطحی نمونه‌ها چندان تغییری نمی‌کند.

اپتیکی و هدایت الکتریکی باشد، ابتدا با انجام برنامه‌نویسی و شبیه‌سازی به روش ماتریسی، ضخامت‌های بهینه تعیین می‌کنیم. سپس توسط روش اسپری پایرولیز به ازای مقادیر مختلف ناخالصی Zn و سپس F نمونه‌هایی تهیه کرده و مورد تعیین مشخصه اپتیکی و الکتریکی قرار می‌دهیم. نتایج حاصله از این تحقیق نشان می‌دهد که میزان عبور اپتیکی لایه‌های ترکیبی  $SnO_2 - ZnO$  بیش از لایه‌های  $SnO_2$  بوده به طوری که با

- 1768.
10. C Martinet, V Pillard, A Gagnaire, and J Joseph, *J. Non-Cryst. Solids* **216** (1997) 77.
  11. U Gangopadhyay, K Kim, D Manglaraj, and J Yi, *Appl. Surf. Sci.* **230** (2004) 364.
  12. A I Martinez, and D R Acosta, *Thin Solid Films* **483** (2005) 107.
  13. H A Macleod, "Thin-Film Optical Filters" Published by Institute of Physics London (1999).
  14. A Ganjoo, and R Golovchak, *Journal OF Optoelectronics and Advanced Materials* **10** (2008) 1328.
  1. K L Chopra, S Major, and D K Pandya, *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.
  2. A L Dawar, and J C Joshi, *J Mater. Science* **19** (1984) 1.
  3. D S Ginley, and C Bright, *MRS Bull.* **25** (2000) 15.
  4. T Minami, *MRS Bull.* **25** (2000) 38.
  5. W J Moon, J H Yu, and G M Choi, *Sens. Actuators B* **87** (2002) 464.
  6. J H Yu, and G M Choi, *J. Electroceram.* **8** (2002) 249.
  7. D E Scaife, *Solar Energy* **25** (1980) 41.
  8. J H Yu, and G M Choi, *Sens. Actuators B: Chem.* **72** (2001) 141.
  9. T Wiktorczyk, and M Olés, *Opt. Mater.* **29** (2007)