Effect of Film Thickness and Fluorine doping in Optimizing Electrical and Optical Properties of Transparent Conductive FTO (SnO_2:F) Thin Films

A. Soltanabadi[1]
A. Mortezaali[2]

Received: 2014.5.28
Accepted: 2014.7.4

Abstract

In this research, FTO conductive and transparent thin layers were deposited on glass substrates by using spray technique. Effect of solution volume (layers thicknesses) and fluorine doping on layers electrical and optical properties is studied. Their nanostructures morphology and growth mechanism are investigated by SEM images. Optical transmission spectrum is obtained by Optics Ocean spectrometer and surface resistance of layers are measured by Four Probe method .The optimum conductive transparent layer which has maximum transmission coefficient and minimum Resistivity in film Thickness effect for 830 nm Thickness with 0.26×10^{-3} Ω.cm surface resistance and 60% optical transmission in visible range and in doping effect for sample with 1.2 HF concentration with 1.19×10^{-3} Ω.cm Resistivity and %84 optical transmission have been measured. The obtained results for surface resistance are noticeable with others results.

[1] M. Sc. Student of Physics, Alzahra University
[2] Professor of Physics, Alzahra University, mortezaali@alzahra.ac.ir

تاثیر ضخامت و آلایش F^- در بهینه‌سازی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک رسانای شفاف $FTO(SnO_2:F)$

اعظم سلطان‌آبادی[۱]
عبدالله مرتضی‌علی[۲]

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۹
تاریخ تصویب: ۹۳/۴/۱۳

چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک رسانا و شفاف FTO را به روش اسپری بر روی زیرلایه‌های شیشه لایه نشانی کرده‌ایم. تاثیر حجم محلول (ضخامت لایه‌ها) و نسبت آلایش F را بر خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی نانوساختارها و نحوه رشد آنها را توسط تصاویر SEM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طیف عبور اپتیکی توسط دستگاه طیف‌سنج Optics Ocean و مقاومت سطحی لایه‌ها بر حسب حجم محلول

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)
[۲] استاد فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)؛ mortezaali@alzahra. ac. ir

(ضخامت لایه) و نسبت آلایش F، توسط دستگاه چهار میله‌ای مورد بررسی قرار گرفت. بهترین لایه شفاف رسانا از نظر ضخامت که دارای بالاترین ضریب عبور و کمترین مقاومت سطحی است برای اثر ضخامت، نمونه با ضخامت لایه 830 nm با مقاومت ویژه. 0.26×10^{-3} Ωcm و ضریب عبور اپتیکی 60% در محدوده طیف مرئی و از نظر الایش F، نمونه با آلایش HF 1.2 با مقاومت ویژه 1.19×10^{-3} (Ω. cm) و عبور 86% بدست آمد. هدف ما از این پژوهش رسیدن به یک حالت بهینه و بر حسب شرایط آزمایشگاهی خود، از رسانندگی و عبور اپتیکی بالا که نتایج بدست آمده در مقایسه با نتایج دیگران قابل توجه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسیدهای رسانای شفاف، روش اسپری، مقاومت الکتریکی و ضریب عبور اپتیکی.

۱- مقدمه

اخیراً مطالعات بر روی لایه‌های نازک شفاف و رسانای TCO بدلیل کاربردهای وسیعی که در زمینه های اپتوالکتریک دارند، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [1-3]. اکسیدهای شفاف رسانای TCO بدلیل داشتن ضریب عبور اپتیکی بالا در بازه نور مرئی به عنوان پنجره‌های نور مرئی و همچنین داشتن مقاومت الکتریکی پایین، بعنوان رسانای خوب برای اتصال در مدارهای الکتریکی بحساب می آیند[4]. از میان اکسیدهای فلزی شفاف می‌توان به اکسیدهای نیمه هادی نوع n، In_2O_3:Sn(ITO)، ZnO:Al(AZO)، و SnO_2:F(FTO) اشاره کرد.

لایه‌های شفاف و رسانای Fluorine-doped Tin Oxide بدلیل پایداری شیمیایی و گرمایی و در دسترس بودنشان گزینه بسیار مناسبی برای استفاده در سلولهای خورشیدی هستند [5،6]. اکسید قلع SnO_2 یک نیمه هادی نوع n با پهنای نوار بزرگ (۳.۷ eV)

است که دارای مقاومت ویژه حدود (10^{-3} Ω .cm) و شفافیت بالایی (~90%) در ناحیه مرئی است [7]. خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری SnO_2 و کاربرد آن در اکسیدهای شفاف و رسانا و استفاده از آن درحسگرهای گازی [8]، ترانزیستورهای لایه نازک [9]، وسایل اپتوالکتریکی [10]، صفحات پنل کریستال [11] و بعنوان الکترود و پنجره اپتیکی در سلول‌های خورشیدی [12،13] توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [14]. از میان آلاینده‌های متفاوت برای SnO_2 می‌توان به F اشاره کرد که موجب افزایش خاصیت الکتریکی لایه، بدون کاهش در عبور اپتیکی آن خواهد شد [15،16].

روش‌های لایه نشانی متفاوتی برای SnO_2 وجود دارد که از جمله این روشها می‌توان به روش غوطه وری [14]، بخار شیمیایی [17]، کند وپاش مگنترون [18] و اسپری [19،10] اشاره کرد. روش اسپری، روش ساده و مقرون بصرفه‌ای است که مزایایی از جمله نرخ خوب و یکنواخت رشد لایه در سطوح پهن، کار در محیط اتمسفر و بدون نیاز به محیط خلاء و سهولت افزودن ماده آلاییده به محلول اسپری را دارا است و در سالهای اخیر بدلیل مزایایی که ذکر شد، بیشتر برای لایه نشانی لایه‌های FTO بکار رفته است.

نمک‌های متفاوتی برای محلول اسپری FTO وجود دارد. از بین آنها می‌توان به $SnCl_4$ یا $SnCl_2$ بعنوان منبع Sn و HF یا NH_4F بعنوان منبع F اشاره کرد. Gordillo [20] هر دو ماده از منابع Sn و F را به روش اسپری بکار گرفته است و با بررسی خواص الکتریکی و ساختاری لایه‌ها نشان داده است که لایه‌های نازک ساخته شده از HF دارای مقاومت کمتری هستند. Alberto [21] از $SnCl_4 .5H_2O$ و HF استفاده کرده است و تاثیر درصد آب دیونیزه موجود در محلول اسپری و دمای زیرلایه را بررسی کرده است و نشان داده که مقدار مقاومت ویژه با مقدار 10 ml آب در 100 ml محلول اولیه به مقدار مقاومت ویژه 8×10^{-4} Ω. cm و ضریب عبور اپتیکی 75% میرسد. Ikhmayies [22]، $SnCl_2 .2H_2O$ را با HF و NH_4F به روش اسپری بکار بردند و با مقایسه‌ای بین خواص اپتیکی و بررسی نمودار I-V هر دو لایه به این نتیجه رسیدند که لایه‌های HF دارای مقاومت کمتر و عبور اپتیکی بالاتری نسبت به لایه‌های NH_4F هستند. Zaouka [23] به روش اسپری از $SnCl_4$ و HF استفاده کرده و تاثیر درصد آلایش بر خواص الکتریکی آن

را بررسی کرده است. از آنجایی‌که $SnCl_4$ نسبت به $SnCl_2$ حلالیت بسیار بالاتری در محلولهای اسیدی دارد در نتیجه روش ساخت محلول ان نسبت به $SnCl_2$ بسیار ساده‌تر و مقرون بصرفه تر خواهد بود [20]. در ضمن می‌توان گفت علیرغم وجود مقاومت پایین لایه‌های FTO ساخته شده با محلول HF و روش ساخت آسان محلول $SnCl_4$ و HF تاکنون کارهای کمتری روی این لایه‌های شفاف و رسانا صورت گرفته است و تاثیر ضخامت و آلایش آنها بسیار کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در اینجا ما سعی داریم به روش اسپری، تاثیر ضخامت و آلایش را بر روی خواص لایه‌های FTO مورد بررسی قرار دهیم و به یک شرایط بهینه و پایدار برای ساخت لایه‌های نازک شفاف و رسانای FTO که بعنوان پنجره اپتیکی در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند، دست یابیم.

۲- روش انجام آزمایش

زیرلایه‌های شیشه به ابعاد $1.5\times1.5\ cm^2$ و ضخامت 0.8 mm به علت شفاف بودن در بازه نور مرئی و ارزان بودن آنها انتخاب شده‌اند. زیر لایه‌ها پس از شستشو با آب صابون و آب مقطر به مدت ده دقیقه با استفاده از اولتراسونیک در اتانول و استون شستشو داده شده‌اند. برای ساخت محلول اسپری ($SnCl_4.5H_2O$ (0. 2 M) را در محلول اتانول و آب دیونیزه حل می‌کنیم. از آنجاییکه ما تاثیر ضخامت لایه‌ها و آلایش F^- را بررسی می‌کنیم، حجم محلول اسپری از 15cc-60 cc و مقدار آلایش F از 0.4-1.5 متغیر خواهد بود. مقادیر دیگر همچون نسبت اتانول به آب دیونیزه (9:1)، آهنگ شار محلول(3ml/min) ، دمای زیرلایه ($430\ ^0C$) و فاصله سوزن تا زیرلایه (20 cm) در تمامی مراحل ثابت خواهد بود. برای بررسی اثر ضخامت، درصد آلایش HF=0. 8 ثابت می‌باشد. غلظت C_{HF} از رابطه زیر بدست می آید:

$$C_{HF} = \frac{\text{moles hydrofluorhydric acid HF}}{\text{moles } SnCl_4 \cdot 5H_2O}. \qquad (1)$$

بررسی مورفولوژی لایه‌ها و همچنین نحوه بافت و ابعاد نانوذرات، توسط بررسی تصاویر SEM صورت گرفت. طیف عبور و بازتاب اپتیکی لایه‌ها بر حسب طول موج با

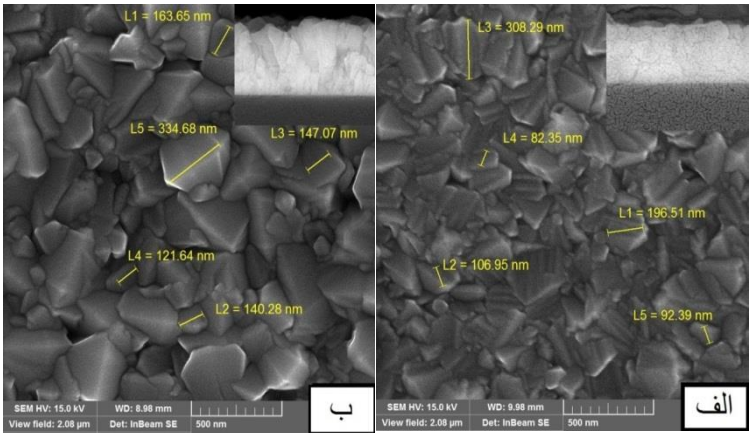
استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Optics Ocean در محدوده طول موج 300-900nm بررسی شد. اندازه‌گیری مقاومت سطحی لایه‌ها با استفاده از روش چهار میله‌ای صورت گرفت.

۳-نتیجه‌ها و بحث

۳-۱-تاثیر ضخامت بر مورفولوژی و خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌های FTO

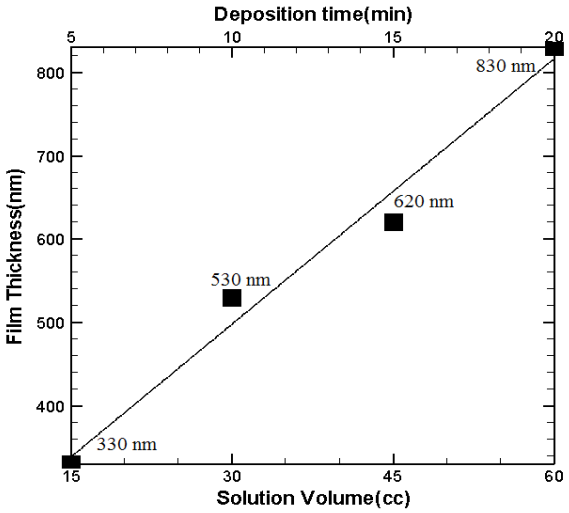
۳-۱-۱- مورفولوژی لایه‌های FTO

از تصاویر SEM لایه‌ها، همانطورکه در شکل ۱ پیدا است، لایه‌ای که با حجم کمتری از محلول اولیه تشکیل می شود دارای ضخامت مقطع کمتری می‌باشد. با توجه به نمودار شکل ۲ می‌توان دید که با افزایش حجم محلول ضخامت مقطع لایه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین از تصاویر SEM شکل ۱ که نحوه رشد و بافت لایه‌ها و اندازه نانو ذرات در سطح را برای دو حجم 30 و 60 از بین چهار نمونه ساخته شده، نشان می‌دهد، می‌توان دید که با افزایش حجم محلول یا به عبارتی ضخامت لایه، اندازه دانه‌ها بزرگترشده و فواصل بین ذره آن‌ها کاهش یافته است. در جدول۱ مقادیر ضخامت لایه‌های $(SnO_2:F)$FTO در حجم‌های مختلف آمده است.



شکل۱. تصاویر SEM از سطح لایه‌های FTO به ترتیب از راست به چپ 30 cc و 60 cc و ضخامت آن‌ها (در گوشه سمت راست).

با توجه به اینکه آهنگ لایه نشانی (اسپری) برای تمام نمونه‌ها تقریباً ثابت نگهداشته شده است و با توجه عکس‌های SEM از مقطع لایه‌ها، در شکل ۲ نمودار حجم محلول یا زمان لایه نشانی بر حسب ضخامت لایه دیده می‌شود. شیب منحنی نشانگر آهنگ لایه نشانی است و اندازه آن تقریباً برابر است با nm/min ۳۵. طبیعی است که هر چقدر آهنگ لایه نشانی کمتر باشد، بافت نانو ذرات ریز تر و سطح هموارتر خواهد بود [25].

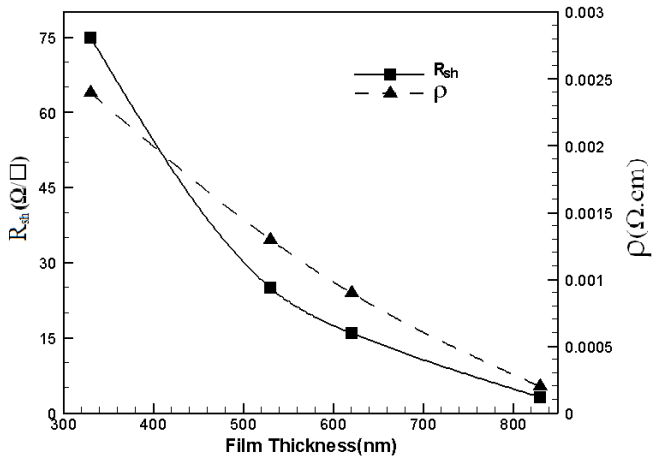


شکل۲. نمودار تغییر ضخامت لایه‌های FTO بر حسب تغییرات حجم محلول و زمان لایه نشانی.

۳-۱-۲- مقاومت الکتریکی لایه‌های FTO

شکل ۳ تغییرات مقاومت سطحی و مقاومت ویژه را بر حسب ضخامت لایه‌ها نشان می‌دهد. با افزایش ضخامت لایه‌ها، مقاومت سطحی لایه‌ها کاهش می‌یابد و به کمترین مقدار 3. 2 Ω/□ در ضخامت 830 nm می‌رسد. در واقع با افزایش ضخامت و بزرگتر شدن اندازه نانو ذرات و کاهش مرزدانه‌ها، ترابری حامل‌های بار آسانتر شده، و یا بعبارتی پراکندگی آنها توسط مرز دانه‌ها کاهش یافته است و در نتیجه مقاومت سطحی لایه‌ها کاهش می یابد. مقاومت ویژه با استفاده از رابطه $\rho=R_{sh}.\ t$ بدست می‌آید، که t. ضخامت لایه‌ها را نشان می‌دهد. می‌توان گفت که عوامل مختلفی از جمله بلورینگی، مورفولوژی،

زبری ، همواری سطح، تخلخل، ترکیب شیمیایی، فشار، دمای زیرلایه و... نقش مهمی در خواص الکتریکی لایه‌های نازک ایفا می‌کنند [26]. کمترین مقدار مقاومت ویژه برای لایه با ضخامت 830 nm می‌باشد که مقدار آن 0.26×10^{-3} Ω .cm است. نتیجه میگیریم که با افزایش ضخامت، مقاومت ویژه لایه‌های FTO کاهش می یابد،که با نتایج [26] قابل مقایسه است. Yadav [26] در ضخامت 911 nm به مقاومت سطحی 4. 5 Ω/□ دست یافته، درحالیکه ما در ضخامت 830 nm، مقاومت سطحی 3. 20 Ω/□ را بدست آوردیم که بنظر می رسد برای کاربردهای سلول‌های خورشیدی مناسب‌تر هستند. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه لایه‌های FTO در جدول ۱ آمده است.



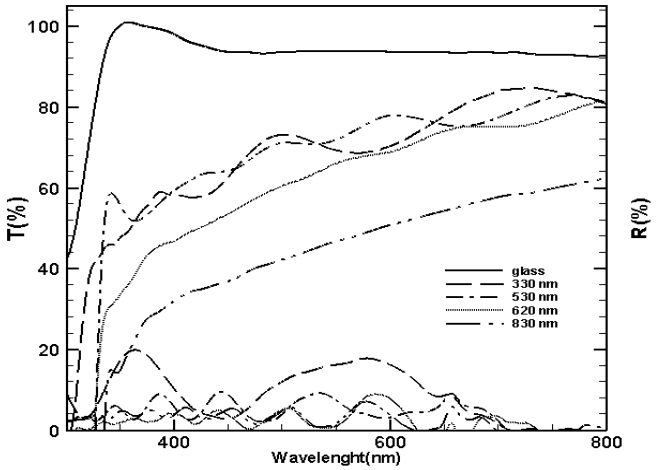
شکل۳. تغییرات مقاومت سطحی و مقاومت ویژه لایه‌های FTO بر حسب تغییرات ضخامت لایه‌ها.

جدول۱. مقادیر ضخامت، مقاومت سطحی و مقاومت لایه‌های $FTO(SnO_2:F)$ در حجم‌های مختلف.

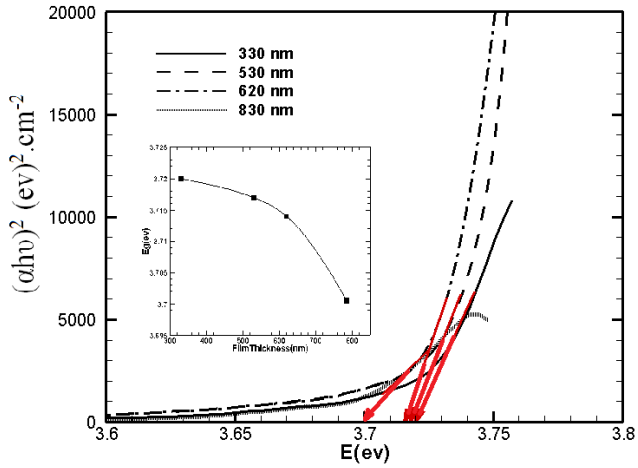
Solution volume(cc)	Film Thickness(nm)	R_{Sh}(Ω/□)	ρ(Ω.cm)×10^{-3}
15	330	75. 21	2. 47
30	530	25. 10	1. 32
45	620	16. 30	0. 99
60	830	3. 20	0. 26

۳-۱-۳- خواص اپتیکی لایه‌های FTO

در شکل 4 ضریب عبور اپتیکی لایه‌ها بر حسب طول موج‌های مختلف در بازه $300\ nm \leq \lambda \leq 800\ nm$ نشان داده شده است. در شکل می‌توان دید که با افزایش ضخامت لایه ضریب عبور اپتیکی کاهش یافته که دلیل آن جذب اپتیکی طبق رابطه $I = I_0(1-R)e^{-\alpha t}$ می‌باشد که R ضریب بازتاب، I_0 نور فرودی، α ضریب جذب و t ضخامت لایه است. از آنجایی که $\alpha=2/\delta$ که δ عمق پوسته را نشان می‌دهد و با مجذور رسانندگی رابطه عکس دارد، لذا می‌توان گفت با افزایش غلظت حاملهای آزاد و کاهش مقاومت سطحی، رسانندگی افزایش، در نتیجه ضریب جذب نیز افزایش خواهد داشت [27]. این نتیجه که با افزایش ضخامت لایه‌ها، ضریب عبور اپتیکی کاهش می‌یابد، با نتایج [31] قابل مقایسه است. از طرفی ضریب جذب برابر است با $\alpha=(1/t)\ Ln(1-R)/\ T$، که t ضخامت لایه، R و T ضرایب بازتاب و عبور اپتیکی لایه‌ها را نشان میدهند و از شکل۴ مشاهده می‌شود جهشی در ضریب عبور در بازه 325-350 nm صورت می‌گیرد که نشانه‌ای از آستانه جذب اپتیکی در نزدیکی گاف انرژی FTO که تقریباً برابر با 3. 7 eV است، می‌باشد. این موضوع که آستانه جذب اپتیکی به سمت طول موج‌های پایین‌تر (UV) می‌رود، می‌توان از آن در کاربردهای اپتو الکتریکی در محدوده UV استفاده نمود. مقدار گاف انرژی لایه‌های FTO با استفاده از رابطه $\alpha h\upsilon=B(h\upsilon-E_g)^{1/2}$ برای گاف مستقیم و از محل تقاطع خط مجانبی منحنی جذب با محور انرژی بدست می‌آید. نتایج آن در شکل ۵ برای ضخامت‌های مختلف دیده می‌شود، و مقادیر آن در جدول ۲ آمده است. از آنجاکه با افزایش ضخامت لایه‌ها مقاومت آن‌ها کاهش یافته است، می‌توان گفت که پهنای نوار اندکی نیز کاهش خواهد یافت. در واقع فاصله بین نوار ظرفیت و نوار رسانش کاهش می‌یابد که موجب می‌شود حامل‌های بار بیشتری به نوار رسانش رفته و مقاومت لایه‌ها کاهش و رسانندگی افزایش یابد. مقادیر بدست آمده با نتایج [28] همخوانی دارد.



شکل٤. تغییرات ضرایب عبور و بازتاب لایه‌های FTO بر حسب طول موج در ضخامت‌های مختلف.



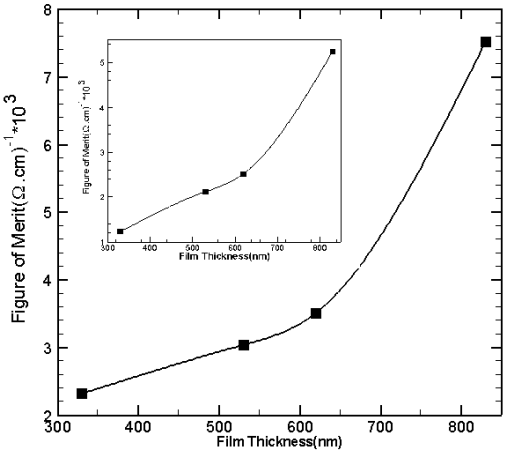
شکل٥. مقادیر Eg در ضخامت های مختلف.

یک معیار خوب برای سنجش خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌های FTO که دارای عبور بالا و مقاومت الکتریکی پایین هستن ، پارامتر Figure of Merit است که توسط دیگر محققان نیز مورد استفاده قرار گرفته است [24]. FM توسط رابطه $FM=1/(\rho Ln\ T)$ بدست می‌آید، که ρ مقاومت ویژه و T ضریب عبور اپتیکی لایه‌ها

می‌باشد. مقادیر FM در λ =700 nm در جدول ۲ آمده است. مقدار طول موج، بسته به کاربردی که FTO دارد می‌تواند در بازه نور مرئی یا مادون قرمز متفاوت باشد. شکل ۶ مقادیر FM را بر حسب ضخامت های مختلف نشان می‌دهد.

جدول۲. مقادیر بدست آمده برای بهینه ساختن لایه‌های FTO وگاف انرژی آن‌ها.

Film Thickness(nm)	$\rho(\Omega.\ cm)\times10^{-3}$	T(%)	FM $(\Omega.\ cm)^{-1}\times10^{3}$	E_g(ev)
330	2. 47	84	2. 32	3. 720
530	1. 32	78	3. 05	3. 717
620	0. 99	75	3. 51	3. 714
830	0. 26	60	7. 52	3. 696



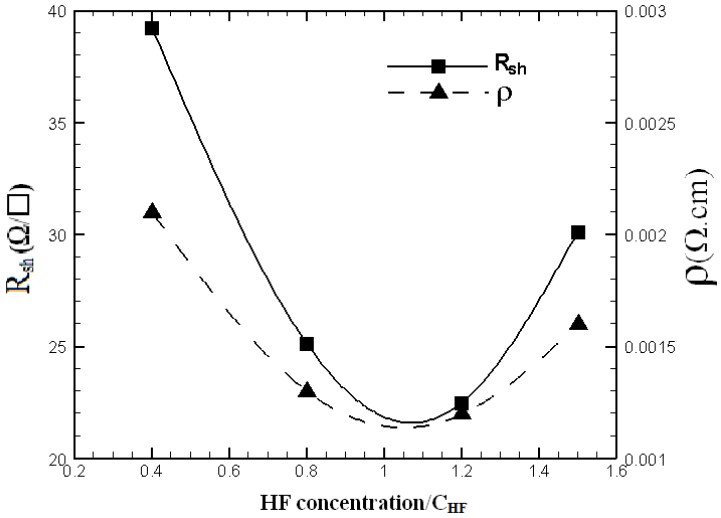
شکل٦. مقادیر FM لایه‌های FTO در ضخامتهای مختلف در λ =700 nm.

از آنجایی‌که FM با مقاومت ویژه و ضریب عبور اپتیکی نسبت عکس دارد، هر چه مقدار مقاومت ویژه کمتر باشد، مقدار FM بیشتر خواهد بود. در شکل ۶ لایه با ضخامت 830 nm دارای بیشترین مقدار FM است. نتایج ما با [30] قابل مقایسه خواهد بود. در نمودار کوچک شکل ۶، مقادیر FM در λ=550 nm نشان داده شده است که بدلیل ضریب عبور اپتیکی کمتر در این بازه دارای مقادیر کمتری نسبت به λ=700 nm می‌باشد. می‌توان از این FTO بعنوان پنجره اپتیکی در سلول‌های خورشیدی بکار برد.

۳-۲- اثر آلایش HF بر لایه‌های FTO

۳-۲-۱- خواص الکتریکی

بمنظور بررسی خواص آلایش لایه با ضخامت 530 nm با مقدار آلایش 0.4-1.5wt% در 4 مقدار انتخاب شده است. تغییرات مقاومت سطحی و ویژه بر حسب تغییرات درصد آلایش F در جدول 3 آمده است. در لایه‌های SnO2:F می‌توان گفت فلورین به دلایل زیر بهترین ماده برای آلایش است: (i) اندازه یونی F=0.133 nm با اندازه یونی اکسیژن O^{2-}= 0.132 nm بخوبی منطبق می شود. (ii) انرژی پیوند Sn-F 26.75 D^0/KJ mol^- بخوبی منطبق می شود. (ii) انرژی پیوند Sn-O (~ 31. 05 D^0/KJ mol^{-1}) قابل مقایسه است. (iii) بار (~ ^{1}) با انرژی پیوند روی یون فلورین تنها نیمی از بار روی اکسیژن است، در واقع نیروی کولنی که شبکه را به هم پیوند می‌دهد، کاهش می‌یابد [29]. با توجه به شکل ۷ پیشنهاد می کنیم که درصد آلایش HF 1.2کمترین مقدار مقاومت (Ω/□) 4.9 را دارا است. هنگامی که فلورین به لایه‌های اکسید قلع افزوده می‌شود، هر آنیون F جانشین یک آنیون تهی جاه O^{2-} در شبکه می‌شود و یک حامل بار اضافی تولید می کند. در نتیجه با افزایش الکترون‌های آزاد، مقدار مقاومت سطحی لایه‌ها کاهش می‌یابد [10]. لذا مقدار بهینه آلایش F بسته به غلظت تهی جاه‌های اکسیژن در شبکه SnO_2 می‌باشد. در مقادیر بیشتر آلایش، آلایش wt% ۱. ۵، مقاومت لایه‌ها به نسبت آلایش wt% ۱. ۲ افزایش داشته است، آن هم بدلیل اینکه این مقدار آلایش که بیشتر از حد بهینه می‌باشد نمی‌تواند جایگاه تهی جاه O^{2-} پیدا کند و در نتیجه باعث اعوجاج شبکه و افزایش مقاومت الکتریکی لایه می‌شود [23,10]. نتایج ما در این مرحله با نتایج Gordillo[23] مطابقت دارد.



شکل۷-تغییرات مقاومت سطحی و مقاومت ویژه لایه‌های FTO بر حسب تغییرات درصد آلایش HF در ضخامت 530 nm.

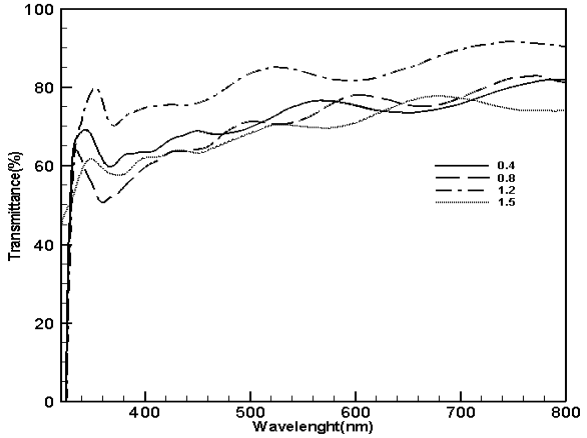
جدول۳- خواص الکتریکی لایه‌های $FTO(SnO_2:F)$ برحسب تغییرات درصد آلایش HF.

HF Concentration	$R_{Sh}(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega.\ cm)\times10^{-3}$
0. 4	39. 23	2. 47
0. 8	25. 10	1. 33
1. 2	22. 48	1. 19
1. 5	30. 10	1. 59

در شکل ۷ مقاومت ویژه لایه‌های FTO نیز بر حسب درصد آلایش نشان داده شده است. لایه با درصد آلایش ۱. ۲ کمترین مقدار مقاومت ویژه $1.19\times10^{-3}(\Omega.\ cm)$ را بخود اختصاص داده است. مقدار مقاومتی که ما بدست آوردیم در لایه‌های با ضخامت 530 nm بوده است، اما کمترین مقدار مقاومتی که Zaouka[23] برای لایه با ضخامت 150 nm در آلایش 0.8 wt% بدست آورده است $9\times10^{-4}\ \Omega.\ cm$ بوده است که می‌توان گفت نتایج ما با نتایج آنها قابل مقایسه است.

۳-۲-۲- خواص اپتیکی

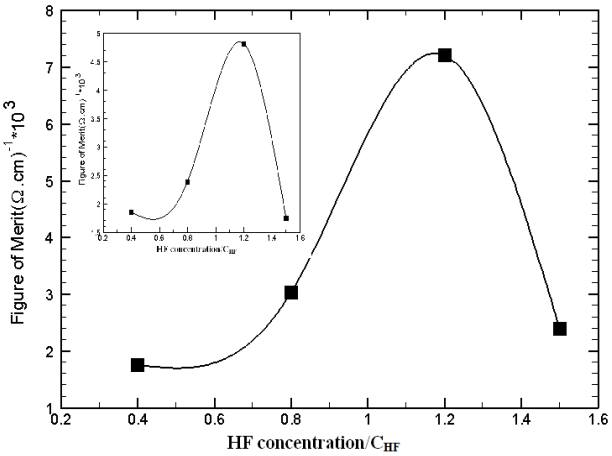
عبور اپتیکی لایه‌های FTO بر حسب تغییرات آلایش در شکل ۸ آمده است. Gordillo[20] در گزارشات خود نشان داده است که درصد آلایش تاثیر چندانی در عبور اپتیکی لایه‌ها نخواهد داشت. اما Zaouka[23] نشان داد که علی‌رغم نتایج Gordillo لایه‌ها با افزایش درصد آلایش فلورین، اندک افزایشی در ضریب عبور اپتیکی از خود نشان می‌دهند. نتایج ما نیز در شکل ۸ نشان می‌دهد که آلایش 1.2 HF ضریب عبور اپتیکی نسبتاً بهتری نسبت به درصدهای آلایش دیگر از خود نشان می‌دهد. در واقع افزایش یون‌های فلورین و جایگزینی آنها در تهی جاه‌های O^{2-}، موجب تغییر در تمرکز حامل های بار و می‌شود و در نهایت موجب افزایش ضریب جذب اپتیکی لایه‌ها خواهد شد [23,30]. مقادیر مقاومت، عبور و FM لایه‌های FTO در درصدهای مختلف آلایش HF و در λ= 700 nm در جدول ۴ آمده است. در شکل ۹ می‌توان دید که درصد 1.2 HF دارای کمترین مقاومت و بیشترین عبور می‌باشد و بیشترین مقدار 21×10^{3} .4 $FM=(\Omega.\ cm)^{-1}$ را بخود اختصاص داده است. می‌توان گفت مقادیری که برای FM بدست آمده نسبت به مقادیر Gordillo[20] که برای ضخامت 150 nm بوده است،قابل توجه است. در نمودار کوچک شکل ۹، مقادیر FM در λ=550 nm نشان داده شده است که بدلیل ضریب عبور کمتر در این بازه دارای مقادیر کمتری نسبت به λ=700nm می‌باشد.



شکل۸-عبور اپتیکی لایه‌های FTO بر حسب طول موج‌های مختلف در آلایش‌های مختلف HF.

جدول٤- مقادیر مقاومت ویژه، ضریب عبور و FM لایه‌های FTO در λ=700 nm در درصدهای مختلف آلایش HF.

HF concentration	$\rho(\Omega.\ cm)\times10^{-3}$	T(%)	FM $(\Omega.\ cm)^{-1}\times10^{3}$
0. 4	2. 07	76	1. 76
0. 8	1. 33	78	3. 03
1. 2	1. 19	86	4. 21
1. 5	1. 59	77	2. 39



شکل٩- مقادیر FM لایه‌های FTO بر حسب تغییرات درصد آلایش HF. در λ=700 nm.

٤- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی لایه‌های نازک FTO(SnO_2:F) در ضخامت‌ها و آلایش‌های مختلف F به روش اسپری بر روی زیر لایه شیشه، لایه نشانی شده اند. معلوم شد که با افزایش حجم محلول یا زمان لایه نشانی شده، مقاومت الکتریکی لایه و همچنین ضریب عبور اپتیکی بطور کلی کاهش یافته است. از آنجایی‌که کاربردهای اپتیکی نیازمند داشتن مقاومت پایین و ضریب عبور بالا می‌باشد، لذا باید به یک حالت بهینه بر حسب شرایط کار برسیم. این حالت بهینه با توجه به حفظ پارامترهای دیگر، برای ضخامت 830 nm با مقاومت ویژه $0.\ 26\times10^{-3}\Omega.\ cm$ و ضریب عبور اپتیکی تقریباً 60% بدست آمد و برای آلایش، الایش HF 1.2 با مقاومت ویژه 1.19×10^{-3} ($\Omega.\ cm$) و عبور 86 %در بازه

600-750 nm حاصل گردید. که با نتایج حاصله از مقالات Gordillo[20] و Zaouka[23] قابل مقایسه و گاهی با شرایط ما، نتایج بهتری حاصل شده است. اما انتظار ما این است که با پخت آنها در خلاء می‌توانیم به نتایج بهتری دست یابیم.

۵- منابع

[1] B. Thangaraju; *Thin Solid Films* **402** (2002) 71.

[2] P.S. Patil; *Mater. Chem. Phys.* **59** (1999) 185.

[3] A.L. Dawar and J.C. Joshi; *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1.

[4] F.L. Rashid, M.A. Eleiwi، and H.A. Hoshi; *International Journal of Innovative Research in Engineering & Science* **6**, No. 2 (2013) 66.

[5] B. Gottlieb, R. Koropecki, R. Arce, R. Crisalle، and J. Ferron; *Thin Solid Films* **199** (1991) 13 .

[6] S.S. Roy and J. Podder; International Conference on Mechanical Engineering (ICME2009) 26- 28 December 2009, Dhaka, Bangladesh .

[7] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramzaniyan; "Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films"; *J. Appl. Phys.* **83**, No. 2(1998) 1049-1057.

[8] P. Montmeat; "Thin film membranes for the improvement of gas sensor selectivity" École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (ENSMSE): Graduate School for Science and Technology، France, 1999.

[9] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.H. Park, D. Hong, J.F. Wager, and D.A. Keszler; "Tin oxide transparent thin-film transistors" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2014) 2810-2813.

[10] E. Elangovan and K. Ramamurthi; "Optoelectronic properties of spray deposited SnO_2: F thin films for window materials in solar cells"; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, No. 1 (2003) 45−54.

[11] K.H. Kim, N.M. Park, T.Y. Kim, K.S. Cho, J.I. Lee, H.Y. Chu and G. Y. Sung; "Indium Tin Oxide Thin Films Grown on Polyethersulphone (PES) Substrates by Pulsed-Laser Deposition for Use in Organic Light-Emitting Diodes"; Proc. SPIE 5740، Projection Displays XI (2005) 145.

[12] S.J. Ikhmayies; "Production and characterization of CdS/CdTe thin film photovoltaic solar cells of potential industrial use"; Amman, University of Jordan, 2002.

[13] W. H. Bloss and W. H. Schock CHOCK; "*CdS-Cu_xS thin film solar cells. In: Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion*"; New York and London, Nato Advanced Study Institute Series, Plenum Press (1980) 117−156.

[14] V. Geraldo, S.L.V. de Andrade, E.A. de Morals, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli; "Sb doping effect and oxygen adsorption in SnO_2 thin films deposited via sol-gel"; *Mat. Res.* **6**, No. 4 (2003) 451−456.

[15] A. Banerjee, N.R. Maity, S. Kundoo, and K.K. Chattopadhyay; "Poole–Frenkel effect in nanocrystalline SnO2:F thin films prepared by a sol–gel dip-coating technique"; *Phys. Stat. Sol. A* **201**, No. 5 (2004) 983−989.

[16] R. Asomoza, A. Maldonado, J. Rickards, E.P. Zironi, M.H. Farias, L. Cota-Araiza‹ and G. Soto; "Nuclear reactions as a probe of fluorine content in SnO_2: F thin films"; *Thin Solid Films* **203** (1991) 195.

[17] J. Sundqvist and A. Harsta; "Growth of SnO2 thin films by ALD and CVD: A comparative study"; Proceedings of the Sixteenth Int. CVD Conf. Paris, France (2003) 511.

[18] S.S. Pan, C. Ye, X.M. Teng, H.T. Fan, G.H. Li; "Preparation and characterization of nitrogen-incorporated SnO2 Films"; *Appl. Phys. A* **85**, No. 1 (2006) 21−24.

[19] S.J. Ikhmayies and R.N. Ahmad-Bitar; "Effect of the substrate temperature on the electrical and structural properties of spray-deposited SnO_2: F thin films"; *Materials Science in Semiconductor Processing* **12** (2009) 122−125.

[20] G. Gordillo, L.C. Moreno, W. de la Cruz‹ and P. Teheran; "Preparation and characterization of SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis from $SnCl_2$ and $SnCl_4$ precursors"; *Thin Solid Films* **252** (1994) 61−66.

[21] M.A. Sánchez-García, A. Maldonado, L. Castañeda, R. Silva-González, and M. de la Luz Olvera; " Characteristics of SnO_2: F Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Solution and Substrate Temperature"; *Materials Sciences and Applications* **3** (2012) 690-696.

[22] S.J. Ikhmayies and R.N. Ahmad-Bitar; "Using HF rather than NH4F as doping source for spray-deposited SnO_2:F thin films"; *J. Cent. South Univ.* **19** (2012) 791−796.

[23] D. Zaouk, R. al Asmar, J. Podlecki‹ Y. Zaatar, A. Khoury, and A. Foucaran; "X-ray diffraction studies of electrostatic sprayed SnO2:F films"; *Microelectronics Journal* **38** (2007) 884–887.

[24] R.E.I. Scropp, C.E. Matovich, P.K. Bhat, and A.K. Madan‹ 20th Photoe. Spec. Conf., Inst. Elec. Electron. Eng., New York (1988) 273.

[25] C. Hudaya, Ji H. Park, and J. K. Lee; "Effects of process parameters on sheet resistance uniformity of fluorine-doped tin oxide thin films"; *Nanoscale Research Letters* **7** (2012) 17.

[26] A.A. Yadav, E. U. Masumdar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale; "Effect of quantity of spraying solution on the properties of spray deposited fluorine doped tin oxide thin films"; *Physica B* **404** (2009) 1874–1877.

[27] R. Ellingson and M. Heben; "Absorption coefficients of semiconductor thin films"; The University of Toledo (2013) .

[28] P.S. Shewale, S.I. Patil, and M.D. Uplane; "Preparation of fluorine-doped tin oxide films at low substrate temperature by an advanced spray pyrolysis technique, and their characterization"; *Semicond. Sci. Technol.* **25** (2010) 115008.

[29] E. Elangovan and K. Ramamurthi; "Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor"; *Thin Solid Films* **476** (2005) 231–236.

[30] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale‹ J.H. Kim; "Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films"; *Applied Surface Science* **255** (2009) 9358–9364.

[31] C. Agashe, J. Hu¨pkes, G. Scho¨pe, and M. Berginski; "Physical properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin dioxide films as transparent conductor"; *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** (2009) 1256–1262.