

PENYEDIAAN, PENCIRIAN, DAN FABRIKASI SEBATIAN ‘FLUORINE-DOPED TIN OXIDE’ (FTO) FILEM LAPISAN NIPIS
(Preparation, Characterization and Fabrication of Fluorine-Doped Tin Oxide (FTP) Thin Film)
Wan Zurina Samad, Mohd Ambar Yarmo^a and Muhammad Mat Salleh^b.

^a*School of Chemical Sciences & Food Technology, Faculty Of Sciences & Tecnology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia.*

^b*Institute of Microengineering and Nanoelectronics (IMEN,) Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia.*

ABSTRAK

FTO adalah sejenis sebatian yang banyak digunakan sebagai bahan salutan dan juga bahan semikonduktor terutamanya dalam perkakasan elektronik. Penyelidikan yang dilakukan adalah tentang proses sintesis, pencirian, dan fabrikasi bahan ‘Fluorine Tin Oxide’ (FTO). Bahan FTO boleh dihasilkan sama ada dalam bentuk serbuk, larutan dan juga filem lapisan nipis. Terdapat dua kaedah yang telah digunakan iaitu kaedah 1 melibatkan kaedah hibrid sol-gel manakala kaedah 2 merupakan kaedah percampuran bahan larutan diantara bahan pemula iaitu ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dengan NH_4F sebagai agen pendopan. Daripada analisis permukaan menggunakan Spektrometer Fotoelektron Sinar-X (XPS), didapati sampel FTO yang dihasilkan dalam bentuk serbuk mengandungi unsur-unsur seperti Sn=32.51, O=63.35 dan F=1.02 (%wt/wt) serta mempunyai keadaan kimia seperti Sn 3d, O_{1s}, C_{1s}, dan juga F_{1s}. Manakala bagi proses pencirian bahan FTO dalam bentuk serbuk dan filem lapisan nipis menggunakan Spektrometer Belauan Sinar-X (XRD) menunjukkan bahawa sampel FTO yang terhasil bersifat kristal. Analisis morfologi permukaan menggunakan mikroskopi elektron imbasan pelbagai tekanan (VP-SEM) dan mikroskopi elektron transmisi (TEM) menunjukkan bahawa FTO mempunyai bentuk seperti kasiterit (cassiterite) dan mempunyai anggaran saiz partikel antara 2nm hingga 30nm. Kaedah pencirian lain yang digunakan adalah seperti spektroskopi inframerah (FTIR) dan penganalisa termogravimetri (TGA) menunjukkan bahawa teknik-teknik yang terlibat berjaya mensintesis bahan FTO yang mempunyai sifat fizikal yang spesifik.

ABSTRACT

This paper reports the synthesis, characterization, and fabrication of three types of Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) which is in the form i.e powder, solution, and thin film by two methods. Method 1 is by sol-gel combustion hybrid and Method 2 is by common mixture method between precursor Tin chloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) with Ammonium fluoride (NH_4F) or Hydrfluoric acid (HF) as dopant agent. Surface study using XPS shows that FTO in the form of powder consist of Sn=32.51, O=63.32 and F=1.02 (%wt/wt). Characterization of FTO in the form of powder and thin film using X-Ray diffraction (XRD) shows that the FTO sample are in the form of crystalline. Morphology studies using scanning electron microscope-variable pressure

(VPSEM) and transmission electron microscope (TEM) shows that the particle are in the form of cassiterite shape with the particle size in the range of 2nm to 30nm. Others characterization techniques using such as FTIR and TGA shows that the techniques employed can synthesize FTO material with specific physical properties.

PENGENALAN

Kebelakangan ini penggunaan bahan untuk industri konduktif oksida transparenasi semakin berkembang dan menjadi perkara penting dalam pelbagai bidang seperti transparenasi optikal, bahan-bahan konduktor serta perkakasan elektronik [9]. Fluoro tin oxide (FTO) merupakan salah satu bahan konduktif oksida transparenasi yang banyak digunakan dalam penyelidikan serta industri elektronik. Sebatian FTO ini boleh dihasilkan dalam tiga bentuk iaitu serbuk, larutan dan juga filem lapisan nipis. Antara ciri-ciri bahan FTO yang menarik ialah ia mempunyai kerintangan elektrik yang rendah, mempunyai saiz partikel nano, dan mempunyai transparenasi optikal yang tinggi. Selain itu, bahan FTO juga adalah tidak toksik, serta mempunyai sifat pengalir elektrik yang baik [3].

Secara amnya bahan FTO banyak digunakan sebagai bahan konduktor dan juga salutan. Antara kegunaan utama FTO ialah sebagai bahan elektrod untuk LCD, paparan elektrokromik, salutan untuk skrin panel, cermin automobil, sensor gas dan lain-lain lagi [4]. Kajian lepas melaporkan bahawa bahan FTO merupakan bahan logam oksida amfoterik dan juga bahan konduktor oksida jenis n-semikonduktor [1]. FTO juga mempunyai struktur susunan atom seakan-akan tetragonal dan kasiterit(cassiterite) serta kebanyakannya berwarna putih atau kuning [7]. Formula molekul bagi bahan FTO banyak dinyatakan sebagai $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ sahaja di mana Sn mempunyai nombor pengoksidaan +4 [6].

Terdapat pelbagai kaedah untuk mensintesis bahan FTO. Antaranya ialah ko-pemendakan, teknik sol-gel, teknik emulsi, pertukaran ion dan juga proses hidroterma [4]. Walau bagaimanapun, di dalam penyelidikan ini kaedah hibrid sol-gel dan kaedah pelarutan biasa di antara bahan pemula $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan bahan pendopan NH_4F digunakan. Ini kerana kedua-dua kaedah tersebut adalah suatu kaedah yang melibatkan penggunaan bahan kimia yang murah serta senang diperolehi, langkah penyediaan sampel yang mudah dan cepat dan akhir sekali ia memberikan keputusan penyelidikan yang agak memuaskan.

Secara amnya penyelidikan ini dijalankan adalah berdasarkan kepada objektif untuk mensintesis bahan FTO yang bersaiz nano, untuk menyalut bahan FTO yang disediakan di atas kaca menggunakan sistem teknologi cetakan inkjet (Inkjet printing) dalam penghasilan filem lapisan nipis FTO dan juga untuk membuat pencirian terhadap filem lapisan nipis FTO yang dihasilkan serta menguji filem lapisan nipis FTO dalam system '*Organic Light Emitting Diodes*' (OLEDs).

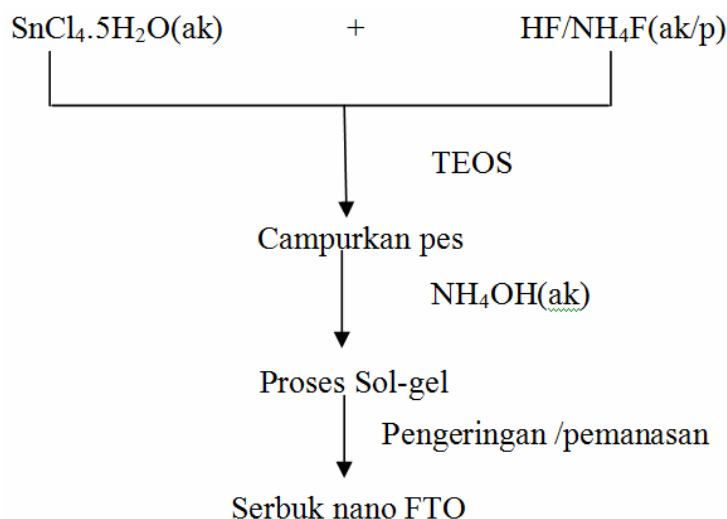
BAHAN DAN METODOLOGI

Bahan kimia

Stannum Klorida pentahidrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)(98%), ammonium florida (NH_4F) dan asid hidroflorik (HF) diperolehi daripada syarikat Aldrich dan Ajax Chemical. Ammonium hidroksida (NH_4OH), metanol, etanol pula didapati daripada syarikat System. Manakala air nyahcas ion serta air suling digunakan untuk proses penyediaan larutan sampel. Gelas slaid mikroskopi berukuran (2.0 x 2.5 cm) pula digunakan sebagai substrat untuk filem lapisan nipis. Kesemua bahan-bahan kimia yang terlibat digunakan tanpa melakukan sebarang proses penulenan terlebih dahulu.

Sintesis serbuk nano FTO (Kaedah 1)

Terdapat banyak kaedah mensintesis bahan sampel FTO dalam bentuk serbuk, larutan dan filem lapisan nipis. Kebanyakan kaedah yang digunakan diambil dengan sedikit pengubahsuaian daripada penyelidikan terdahulu [4][9]. Berikut adalah skema carta alir kaedah yang digunakan dalam penyediaan serbuk nano FTO (Rajah 1).

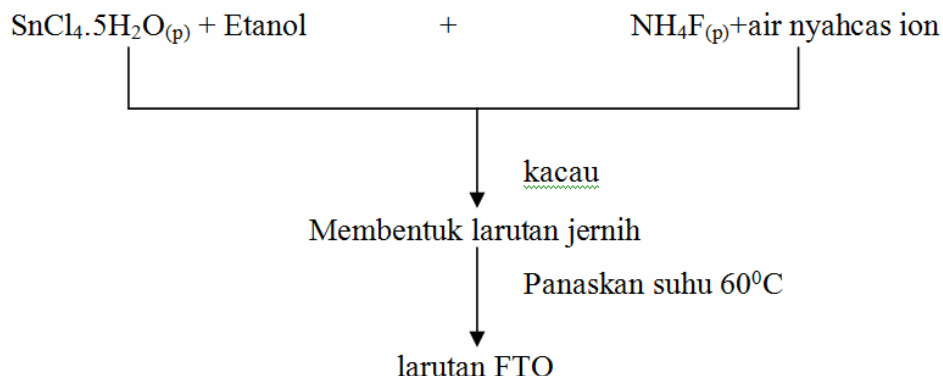


Rajah 1 : Kaedah Hibrid Sol-gel (Kaedah 1)

Sebanyak 5.2g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ditimbang dan dilarutkan dengan 20 ml air nyahcas ion. Selepas itu sebanyak 0.38 g HF ditambah ke dalam larutan tersebut diikuti pula dengan pengacauan berterusan menggunakan bar magnetik. Sebanyak 20 hingga 30 titis sebatian TEOS ditambah ke dalam larutan di atas dan diikuti oleh $\text{NH}_4\text{OH}(\text{ak})$ ditambah titis demi titis sehingga larutan tersebut bertukar menjadi larutan putih jernih pada suhu lebih kurang 60°C . Larutan terhasil kemudiannya dibiarkan dengan pengacauan berterusan semalaman selama 24 jam. Langkah seterusnya, sampel tersebut dikeringkan pada suhu lebih kurang 80°C untuk menukarkan larutan tersebut kepada gel/serbuk kering. Akhir sekali serbuk yang terhasil dipanaskan lagi pada suhu antara 400 hingga 750°C selama lebih kurang 30 minit hingga tiga jam untuk mendapat serbuk nano FTO yang dikehendaki.

Sintesis larutan FTO (Kaedah 2)

Berikut ialah carta penyediaan larutan FTO ditunjukkan di Rajah 2.



Rajah 2 : Kaedah Penyediaan FTO dalam bentuk Larutan (Kaedah 2)

Kaedah di atas melibatkan kaedah percampuran biasa antara bahan pemula $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan bahan pendopan NH_4F yang digunakan untuk mensintesis larutan bahan FTO yang dilabelkan sebagai kaedah 2. Lebih kurang 10.5g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ditimbang kemudian ia dilarutkan dengan 100 ml etanol di dalam bekas yang bertutup. Larutan tersebut kemudiannya dilarutkan serta dikacau dengan bar magnetik sekurang-kurangnya selama lima jam sehingga kesemua bahan $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ telah melarut sepenuhnya. Pada keadaan ini, warna larutan sampel yang terhasil adalah hampir jernih dengan sedikit keruh (larutan A). Pada masa yang sama, 1.86g NH_4F dilarutkan dengan menggunakan 4.0 ml air nyahcas ion dan dilakukan dalam bekas tertutup (larutan B). Kedua-dua larutan tadi dibiarkan selama 5 jam untuk melarut sepenuhnya sehingga larutan tersebut dalam keadaan jernih. Setelah itu larutan A terlebih dahulu dimasukkan ke dalam bekas kukus air dan dipanaskan sehingga mencecah suhu 60°C . Seterusnya pada masa yang sama larutan B dimasukkan ke dalam larutan A dan campuran ditutup rapat. Campuran tersebut dilakukan pengacauan dengan magnetik bar selama semalaman iaitu 24 jam untuk memastikan campuran kedua-dua larutan tadi bercampur dan larut dengan sempurna. Akhir sekali larutan yang berwarna jernih dihasilkan dan boleh digunakan untuk proses salutan filem lapisan nipis.

Sintesis filem lapisan nipis FTO (Kaedah 3)

Filem lapisan nipis yang dihasilkan ini difabrikasikan di atas slaid kaca mikroskopi berukuran (2.0 cm x 2.5 cm). Filem kaca terlebih dahulu dibersihkan dan penyediaan substrat untuk filem lapisan nipis adalah melibatkan proses pembersihan substrat kaca dengan pelarut-pelarut seperti asid kromik, air sabun, etanol, aseton, dan juga air suling. Substrat kaca terlebih dibasuh dengan pelarut tersebut dengan menggunakan ultrasonik selama 15 minit. Kemudian barulah substrat kaca tersebut dikeringkan di dalam oven. Proses fabrikasi bahan FTO ini dijalankan menggunakan kaedah lapisan berspin (Spin coating) menggunakan alat 'Spin coater'. Pertama sekali substrat gelas yang digunakan,

diletakkan di dalam bekas 'Spin coater'. Kemudian pam vakum dihidupkan supaya substrat tersebut akan berada dalam keadaan statik apabila alat tersebut berputar. Sebanyak 100 hingga 200 μL sampel larutan FTO yang dihasilkan melalui kaedah 2 dititiskan ke atas substrat di atas permukaan yang rata. Kemudian bekas 'Spin coater' tersebut ditutup dan proses penyalutan dimulakan. Alat 'Spin coater' ini terlebih dahulu ditetapkan pada kelajuan pusingan 3000 rpm. Proses ini diulang sehingga mencapai 10 dan lebih lapisan untuk mendapatkan suatu salutan yang rata serta seragam. Selepas proses salutan selesai, filem lapisan nipis yang disalut akan dipanaskan dalam ketuhar pada suhu tinggi lebih kurang 300 hingga 500⁰C selama 1 hingga 3 jam untuk memastikan filem lapisan nipis FTO yang dikehendaki terbentuk.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Daripada penyelidikan ini, hampir kesemua keputusan dalam proses mensintesis bahan FTO menunjukkan hasil yang agak memberangsangkan serta menepati ramalan yang sepatutnya dengan menggunakan kaedah 1 dan juga kaedah 2. Kedua-dua kaedah ini menunjukkan hasil yang hampir sama.

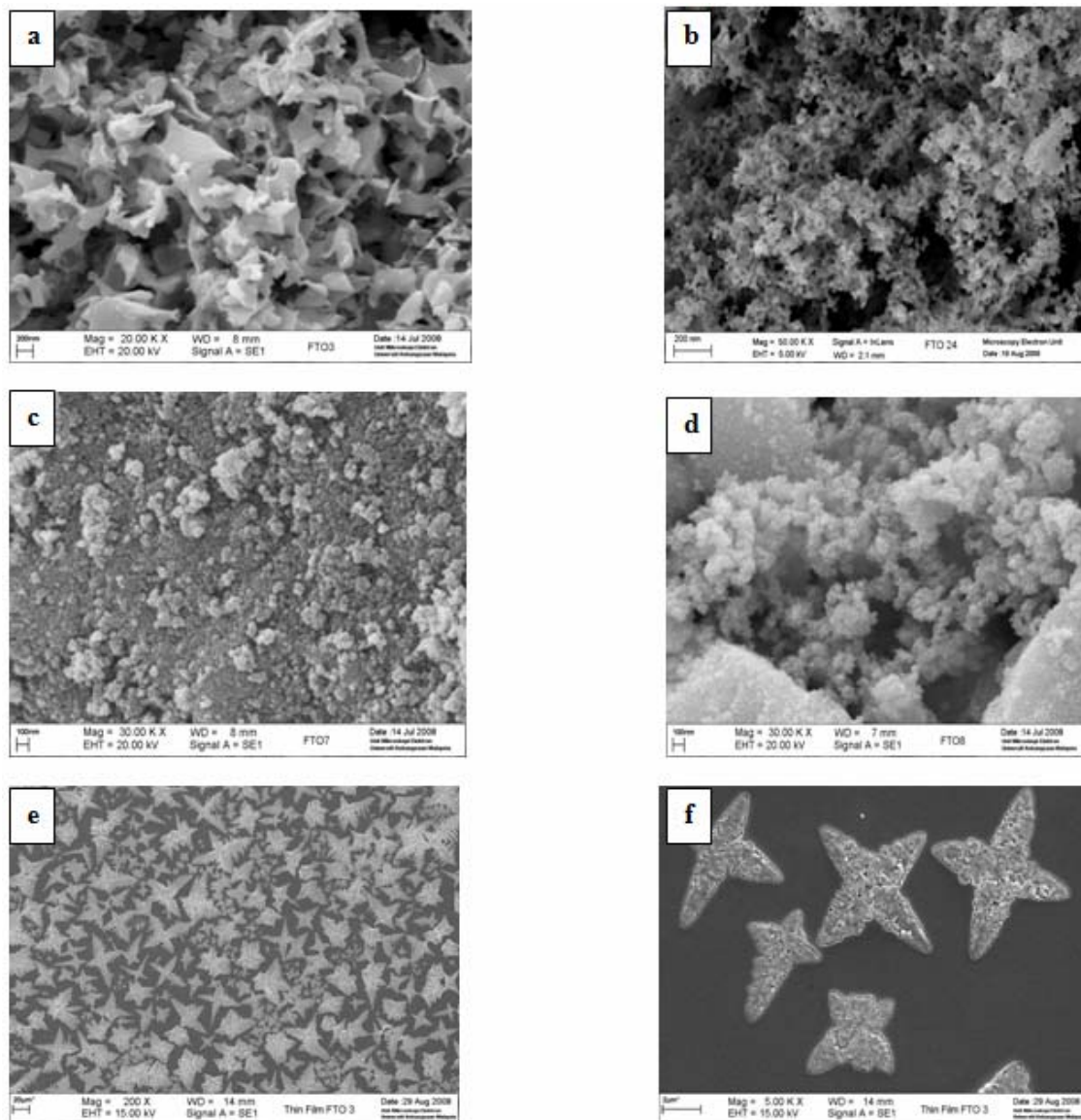
Analisis morfologi permukaan menggunakan VP-SEM

Senarai sampel-sampel kajian dan kaedah penyediaan untuk analisis VP-SEM ditunjukkan dalam Jadual 1.

Jadual 1 : Analisis VP-SEM

Label sampel	Kaedah penyediaan	Catatan
3a, 3b, 3c, dan 3d	Kaedah 1	-Mempunyai struktur seakan kepingan dan sfera. -sampel dalam keadaan serbuk nano.
3e dan 3f	Kaedah 2 dan kaedah 3	-Mempunyai struktur seakan bintang. -sampel dalam keadaan filem lapisan nipis

Daripada analisis VP-SEM dapat disimpulkan bahawa bahan serbuk FTO yang dihasilkan sendiri ini mempunyai struktur seakan sfera, dan kepingan. Ia juga mempunyai saiz partikel nano iaitu dalam lingkungan 20 hingga 100 nm. Manakala sampel lapisan nipis FTO pula strukturnya seakan bintang dan bersifat kristal. Hasil penyelidikan lain juga menyatakan keputusan yang hampir sama iaitu mempunyai struktur seakan sfera dan kepingan [9].



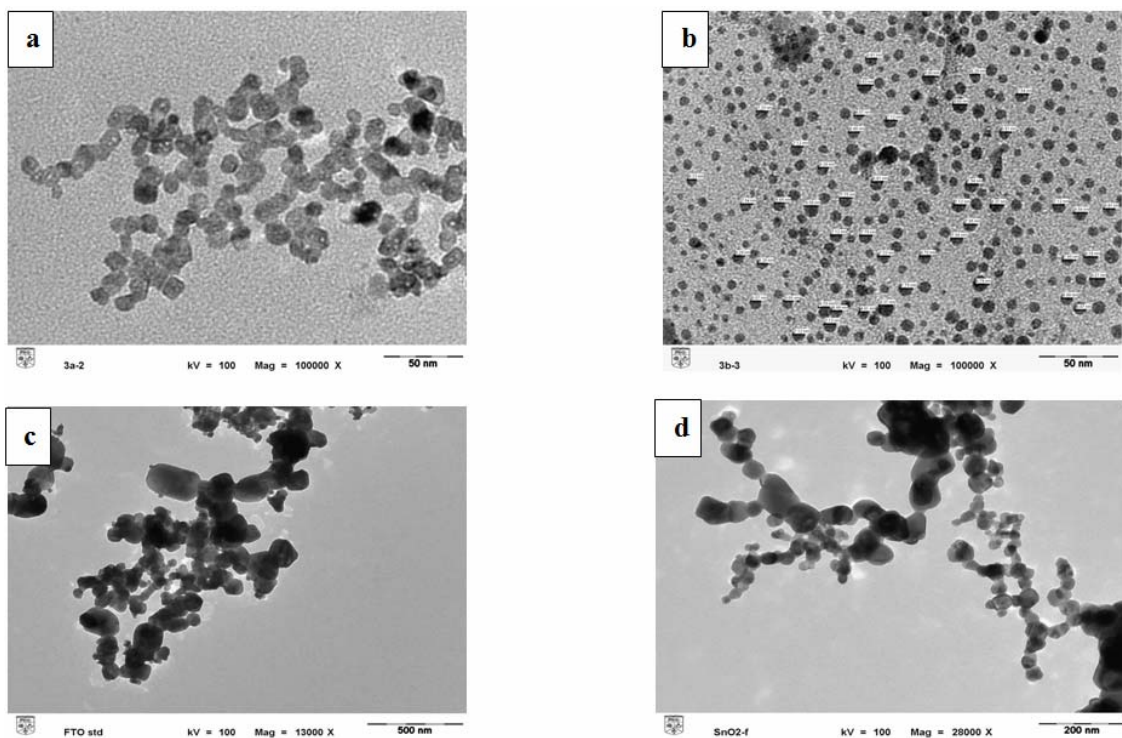
Rajah 3: Gambar analisis VP-SEM

Analisis saiz partikel menggunakan TEM

Senarai sampel dan kaedah yang digunakan dalam penghasilan bahan FTO ditunjukkan dalam Jadual 2.

Jadual 2: Analisis TEM

Label sampel	Kaedah yang digunakan	catatan
4a	Kaedah 1	-sampel dalam keadaan serbuk
4b	Kaedah 2	-sampel dalam keadaan larutan -saiz partikel 2nm-10nm
4c	FTO komersil	-sampel dalam keadaan serbuk, dilarutkan dalam etanol. -saiz partikel 20nm-150nm
4d	SnO ₂ komersil	-sampel dalam keadaan serbuk, dilarutkan dalam etanol. -saiz partikel 20nm-150nm.

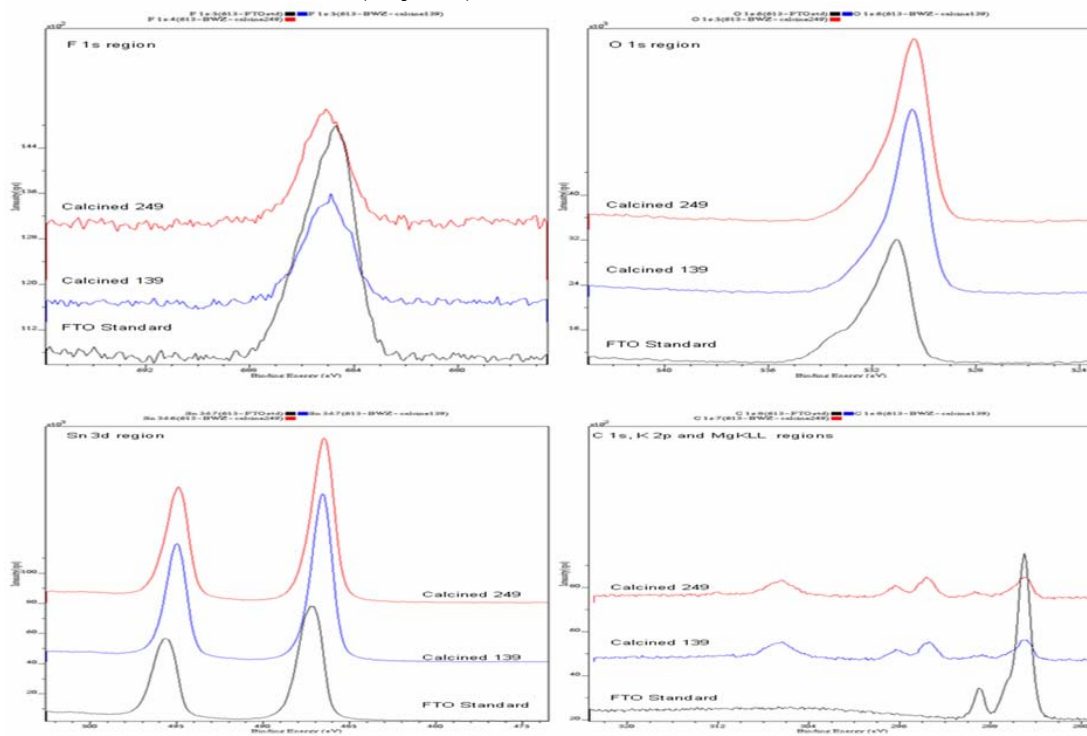


Rajah 4 : Gambar analisis TEM

Bahan FTO mempunyai struktur seakan-akan tetragonal dan kasiterit. Ia mempunyai saiz partikel yang nano iaitu dalam lingkungan 2 hingga 30 nm. Manakala bagi 4c, ia mewakili sampel komersil FTO yang diperolehi daripada *keeling & Walker company*, 4b pula adalah bahan SnO₂ komersial. Ia mempunyai saiz partikel nano yang agak besar sedikit iaitu dalam lingkungan 20 hingga 150 nm. Kedua-dua bahan 4c dan 4d ini dijadikan sebagai rujukan untuk membuat perbandingan antara sampel FTO yang dihasilkan sendiri dengan FTO komersial. Ternyata FTO yang dihasilkan mempunyai persamaan dari segi struktur, tetapi saiz partikel sampel yang dihasilkan sendiri adalah lebih nano atau kecil daripada sampel komersil.

Analisis permukaan menggunakan teknik XPS

XPS merupakan suatu teknik yang lazim digunakan untuk mengukur permukaan sesuatu sampel dalam lingkungan 10 lapisan atom. Daripada teknik XPS kita boleh mengetahui unsur-unsur kimia di dalam sampel dan juga keadaan kimia sampel tersebut. Berikut ialah spektrum XPS bagi sampel FTO yang dihasilkan daripada kaedah 1 dan FTO komersil (Rajah 5)



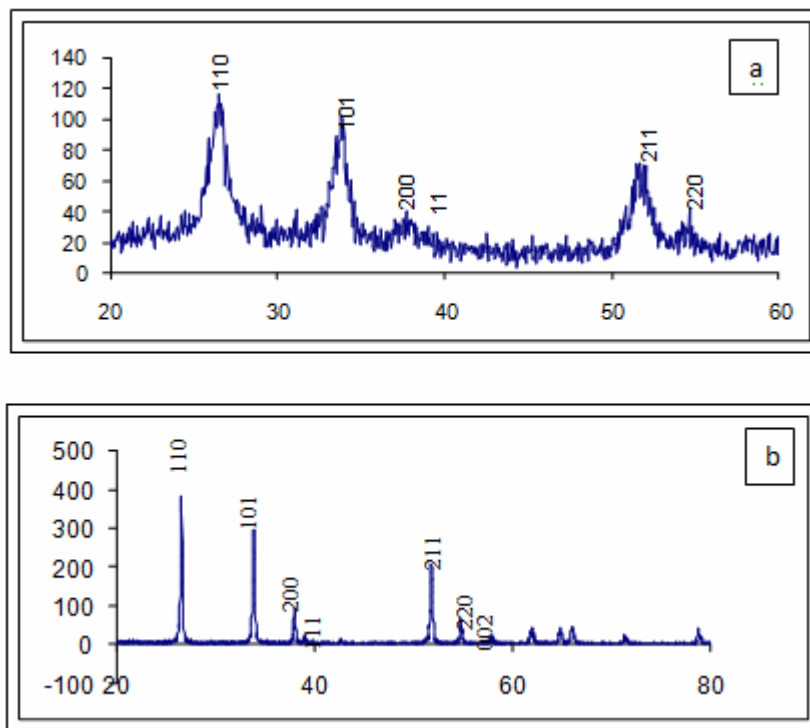
Rajah 5 : Spektrum analisis XPS

Hasil analisis mendapati bahawa sampel FTO yang dihasilkan mengandungi unsur-unsur seperti C=2.39, O=63.32, Sn=32.51, Cl=0.75 dan F=1.02 (wt/wt). Ini dengan jayanya telah membuktikan bahawa sampel yang dihasilkan adalah bahan FTO yang dikehendaki kerana wujudnya unsur-unsur utama iaitu Sn, O, dan F dengan keadaan kimia Sn 3d_{5/2}, O 1s, dan F 1s yang wujud pada tenaga ikatan 486.6eV, 530.5 eV dan 685.1eV. Secara amnya, nilai-nilai tenaga ikatan ini adalah menyamai nilai tenaga ikatan pada bahan SnO₂ [6].

Analisis kehabluran menggunakan teknik XRD

Bahan sampel FTO yang dihantar untuk analisis XRD ini telah menjalani proses pemanasan pada suhu 400 hingga 650°C. Gambarajah 6a mewakili bahan FTO yang dihasilkan sendiri manakala 6b pula adalah mewakili sampel FTO komersil. Kedua-dua spektrum ini mempunyai puncak-puncak serta indeks (h,k,l) yang sama. Puncak

pembelauan bahan sampel FTO ini kebiasaannya boleh diindekskan dengan fasa bahan SnO_2 iaitu pada indeks (110), (101), (200), (211) dan (220) serta mempunyai struktur seakan tetragonal dan kasiterit serta bersifat kristal [1]. (PDF card : 46-1088, 71-0652 dan 18-1387).



Rajah 6 : Spektrum XRD

KESIMPULAN

Secara keseluruhannya FTO berjaya disintesis menggunakan dua kaedah iaitu kaedah 1 dan kaedah 2. Sampel yang dihasilkan daripada kedua-dua kaedah ini menunjukkan hasil analisis yang hampir sama kesemuanya. Bahan FTO yang terhasil ini didapati mempunyai struktur seakan-akan sfera, tetragonal dan juga kasiterit dengan saiz partikel dalam lingkungan 2 hingga 30 nm. Selain itu juga sampel FTO yang dihasilkan ini juga mengandungi kesemua unsur-unsur penting iaitu Sn, O, dan F khususnya. Kajian selanjutnya adalah penyelidikan ini akan diteruskan dengan langkah memfabrikasi bahan FTO menjadi filem lapisan nipis dengan menggunakan sistem cetakan inkjet seterusnya menguji filem lapisan nipis FTO yang terhasil di dalam sistem OLEDs atau pun perkakasan elektronik.

PENGHARGAAN

Di sini, pihak penulis ingin mengucapkan ribuan terima kasih terutamanya kepada En. Zaki Zaini, En. Zailan Mohd Yusuf, Pn. Suhaniza Razali, En. Isa Khamis, Pn.

Normalawati Shamsudin dan juga kepada Mr. M. H. Tan di atas bantuan mereka dalam proses pencirian serta analisis sampel FTO menggunakan alat-alat seperti VP-SEM, TEM, FTIR, XPS dan XRD. Penyelidikan ini telah dibiayai sepenuhnya di bawah Kementerian Sains & Teknologi menggunakan geran penyelidikan berkod : UKM-GUP-BTT-07-26-178.

RUJUKAN

- [1]. Banerjee, A. N., Kundoo, S., Saha, P., & Chattopadhyay, K. K. 2003. Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **28**: 105-110
- [2]. Bisht, H., Eun, H. T., Mehrtens, A., & Aegerter, M. A. 1999. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO, and ITO coatings for flat and bent glass substrates. *Thin Solid Films* **351**: 109-114
- [3]. Elangovan, E., & Ramamurthi, K. 2005. Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor. *Thin solid films* **476**: 231-236
- [4]. Han, C. H., Han, S. D., Gwak, J., & Khatkar, S. P. 2007. Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method. *Materials Letters* **62**: 1701-1703
- [5]. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., Ohashi, N., & Labhsetwar, N. K. 2005. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. *Journal of Fluorine Chemistry* **126**: 67-77
- [6]. Martinez, A. I., Huerta, L., Rueda de Leon, J. M. O., Acosta, D., Malik, O., & Aguilar, M. 2006. Physicochemical characteristics of fluorine doped tin oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**: 5091-5096
- [7]. Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., & Bhosale, C. H. 2007. Effect of solvent ratio on the properties of highly oriented sprayed fluorine-doped tin oxide thin films. *Materials Letters* **61**: 3030-3036
- [8]. Purushothaman, K. K., Dhanashankar, M., & Muralidharan, G. 2008. Preparation and characterization of F doped SnO₂ films and electrochromic properties of FTO/NiO films. *Current Applied Physics*.
- [9]. Russo, B., Cao, & G. Z. 2008. Fabrication and characterization of fluorine-doped tin oxide films and nanorod arrays via spray pyrolysis. *Applied Physics A* **90**: 311-315
- [10]. Thangaraju, B. 2002. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films* **402**: 71-78