Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

بررسی اثر پایداری دمای زیرلایه بر کیفیت لایه‌های روی اکسید در روش لایه نشانی لیزری

مهرناز سیم‌دار[۱] | فائزه حسنی[۱] | سیده ثریا موسوی[۱] | محمد امین بصام[۲] | بتول سجاد[۱*]

۱.گروه فیزیک، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران، تهران

۲.گروه الکترونیک، دانشکده الکترونیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، تهران

چکیده: روی اکسید (ZnO) یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی نیم‌رساناست که به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، کاربرد فراوانی در ساخ توسایل نوری دارد. ویژگی لایه‌های تهیه شده از این ماده به صورت مستقیم افزون بر شرایط پرتودهی، به شرایط لایه‌نشانی آن نیز بستگی دارد. در این مقاله، با هدف بررسی ثبات شرایط ترمودینامیکی بر کیفیت انباشت لایه‌های ZnO به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی، مشخصه‌های حجم و فشار را در حین لایه‌نشانی ثابت در نظر گرفتیم و با سرد شدن تدریجی زیرلایه، عامل دما را به‌عنوان عامل موثر در تغییر شرایط ترمودینامیکی بررسی کردیم. نتایج بدست آمده از بررسی طیف جذب مرئی- فرابنفش و تصاویر میکروسکوپی و SEM نمونه‌ها حاکی از آن است که کیفیت لایه‌ها در شرایط ترمودینامیکی پایدار به صورت موثری بهبود می‌یابد.

واژگان کلیدی: لایه‌نشانی لیزر پالسی، روی اکسید، شرایط ترمودینامیکی پایدار، اثر دما، گاف انرژی.

bsajad@alzahra.ac.ir

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، بررسی بر ویژگی نوری لایه‌های نازک نیم‌رسانا، به دلیل اهمیت آن‌ها در صنعت اپتوالکترونیک به صورت چشمگیری افزایش یافته است. در این بین روی اکسید با داشتن گاف انرژی ۳/۳۷ eV، انرژی اکسایتونی ۶۰ meV و برخورداری از ویژگی نوری غیرخطی به ماده‌ای متداول و کارآمد برای ساخت نسل جدید وسایل نوری تبدیل شده است [۱]. کیفیت و رفتار نوری لایه‌های نازک به صورت مستقیم به شرایط ترمودینامیکی محیط آزمایش حین لایه‌نشانی بستگی دارد که این خود به سه متغیر حجم، فشار و دما وابسته است [۲]. تاکنون روش‌های متفاوتی برای تغییر ویژگی نوری لایه‌ها به ویژه گاف انرژی پیشنهاد شده است. برخی از این رویکردها مانند استفاده از زیرلایه‌هایی با ویژگی‌هایی متناسب با کاربرد مورد نظر، آلایش مواد لایه‌نشانی شده و یا استفاده از تجهیزات دماسنجی پیچیده برای دستیابی به دماهای متفاوت در لایه‌نشانی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که اغلب هزینه‌بر بوده و به امکانات و تجهیزات خاصی نیازمندند. با این وجود اعمال تغییراتی جزئی در روش لایه‌نشانی، که منجربه تغییر در شرایط ترمودینامیکی و دست یافتن به ویژگی متفاوت نوری می‌شود، بسیار مطلوب و مقرون به‌صرفه است. به همین منظور، در این پژوهش با توجه به حجم ِ ثابت محفظه لایه‌نشانی، سعی شده تا با ثابت نگه داشتن فشار لایه‌نشانی، اثر دما به عنوان تنها عامل موثر مورد بررسی قرار گیرد. اگرچه شمار زیادی از گزارش‌ها به بررسی اثر دمای بستر لایه‌نشانی بر

تاریخ دریافت : ۱۳۹۸/۰۶/۰۲
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۱۷

Archive of SID

کیفیت، ویژگی نوری و ساختاری لایه‌ها پرداخته‌اند [۳-۶] اما هیچ یک از آن‌ها اثر ثبات دما در حین لایه‌نشانی بر کیفیت لایه را مورد توجه قرار نداده‌اند. اثر دما به صورت تاثیر پازپخت و تاثیر نرخ تکرار پالس بر کیفیت لایه‌های اکسید روی تهیه شده با روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) پیش‌تر بررسی شده است [۷]. در این مقاله کیفیت لایه و پارامترهایی مانند گاف انرژی و ضریب خاموشی لایه‌های تهیه شده با روش PLD در دو حالت دمای ثابت و متغییر بررسی شده است.

۲- روش تهیه‌ی نمونه‌ها

برای لایه‌نشانی به روش PLD از قرص ZnO (که از نانوپودر ZnO با خلوص ۹۹/۹۶ ٪ و اندازه ذرات ۴۰ nm تهیه شده) استفاده شده است. محفظه‌ی خلاء از جنس استیل ضد زنگ تا فشار کاری 10^{-5} mbarr تخلیه شده است. برای پرتودهی، از یک لیزر پالسی Nd:YAG (با طول موج ۱۰۶۴ nm) و پهنای پالس ۵ns استفاده شده که شرایط پرتودهی ماده هدف در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱: پارامترهای پرتودهی برای لایه‌نشانی

شاریدگی (J/cm^2)	تعداد پالس	مقدار تکرار (Hz)
۱	۴۰۰۰	۳/۳

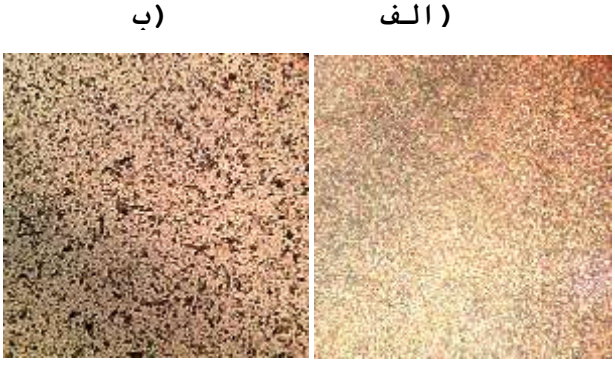
زیرلایه‌های شیشه‌ای ابتدا درون محلول آب و صابون، استون و اتانول به کمک حمام آب اولترا سونیک شسته شده و سپس درون محفظه خلاء، در فاصله‌ی ۵ سانتی متری به صورت موازی با سطح ماده هدف قرار گرفتند. برای گرم کردن زیرلایه‌ها از یک گرمکن الکتریکی حلقوی با توان ۳۰۰ W و دمای نهایی ۳۵۰ ^{o}C استفاده شده. دمای زیرلایه به کمک یک ترموکوپل اندازه‌گیری و با ترموستات رقمی کنترل شده‌است.

برای شناسایی لایه‌ها از یک دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش، ساخت شرکت فیزتک[1] با قابلیت کار در گستره UV-Vis و NIRطیف الکترومغناطیسی ۱۹۰-۸۵۰ nm و دقت طول موجی ۰/۱ nm استفاده شده است.

۳-نتایج و بحث

برای بررسی اثر ثبات شرایط ترمودینامیکی بر کیفیت لایه‌ها، در گام اول زیرلایه‌ها تا دمای ۳۵۰ ^{o}C به کمک گرمکن الکتریکی گرم شد، سپس گرمکن خاموش و پرتودهی به هدف آغاز شد. در انتهای لایه‌نشانی‌ها دما تا گستره‌ی ۲۰۰ ^{o}C به صورت تدریجی کاهش یافت. در گام بعدی برای تهیه‌ی نمونه دیگر گرمکن در کل زمان لایه‌نشانی روشن بوده و دمای زیرلایه همواره ۳۵۰ ^{o}C ثابت نگه داشته شد. سپس لایه‌های تهیه شده در دمای ۴۰۰ ^{o}C به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شدند.

همانطور که از تصویر میکروسکوپی شکل ۱ مشاهده می‌شود، لایه نهشته شده با دمای ثابت تراکم ذرات بیشتری را نشان می‌دهد.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپی نمونه‌ها با لایه نشانی در:
الف) دمای ثابت ب) دمای متغیر

ثابت بودن دما درحین لایه نشانی باعث شده شرایط آزمایش از نظر ترمودینامیکی ثابت بماند و انرژی بیشتری هم به ذراتی که بر سطح قرار دارند، منتقل شود. در هنگام لایه‌نشانی، انرژی جنبشی اتم‌ها به طور عمده با دمای بستر تعیین می‌شود چون انرژی پالس‌های فرودی لیزر ثابت است. بنابراین، وقتی دما ثابت و به طور نسبی بالا است، اتم‌های بر سطح لایه می‌توانند به سرعت حرکت کنند تا به نقاطی با کمترین مقدار انرژی منتقل شوند و ساختار کم انرژی را تشکیل دهند که این باعث پیوند بهتر اتم‌ها و رشد یکنواخت‌تر لایه شده‌است [۸]. همچنین، ثابت بودن دمای زیرلایه در کل فرایند لایه نشانی باعث شده که پیوند لایه با زیرلایه بهتر برقرار شود. این در حالی است که براساس نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین تفاوت در ثابت انبساط حرارتی

1. Phystec

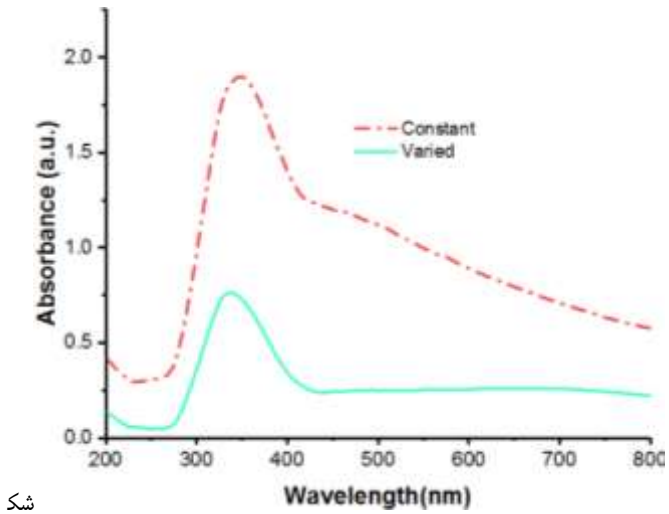
www.SID.ir

Archive of SID

ZnO ($6/5\times10^{-6}C^{-1}$) و شیشه ($8\times10^{-6}C^{-1}$) در نمونه‌های دیگر باعث شده تا با کاهش تدریجی دما، بین لایه و زیرلایه

انجام شده در این مقاله مطابقت دارد.

براساس طیف جذب لایه‌ها (شکل۲)، قله جذب لایه‌های تهیه شده با دمای ثابت، درطول‌موج ۳۵۰nm و برای لایه‌های دمای متغیر در حدود ۳۳۰nm ثبت شده‌است. همچنین، مشاهده می‌شود که در لایه‌ای که با شرایط ثابت لایه‌نشانی شده، شدت جذب بیشتر شده است. این امر ناشی از ضخامت بیشتر و بهبود کیفیت لایه نشانی است [۱۰]. ضخامت لایه‌ها با استفاده از تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی لایه‌ها (شکل۳)، برای لایه با دمای ثابت حدود ۱ میکرومتر و برای لایه با دمای متغیر حدود ۳۰۰ نانومتر بدست آمده است. در واقع ثابت ماندن دما در حین لایه‌نشانی منجر به جذب سطحی منظم و لایه‌لایه‌ی ذرات شده است که در نتیجه‌ی آن لایه‌ای ضخیم‌تر و یکنواخت‌تر را ایجاد کرده است.



شکل ۲: نمودار جذب لایه‌ها در دو حالت دمای ثابت و متغیر

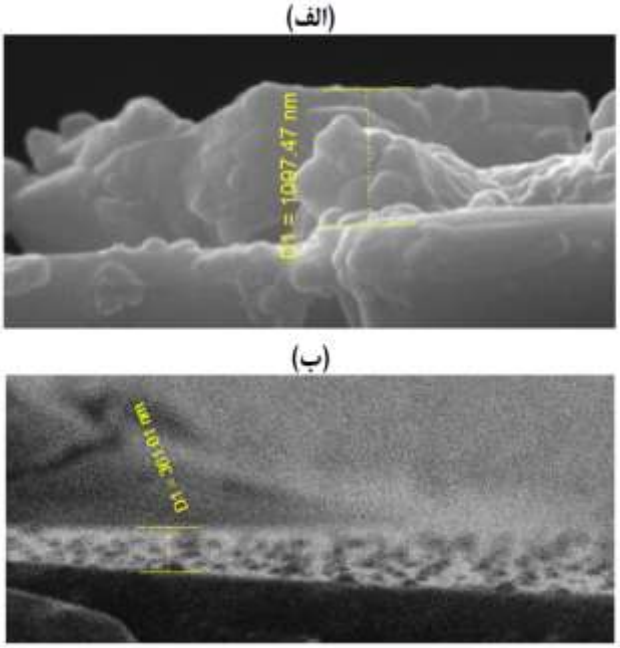
برای بررسی گاف انرژی می‌توان ضریب جذب α را از رابطه زیر بدست آورد. در این رابطه A مقدار جذب و t ضخامت لایه است.

$$\alpha = 2.3026\frac{A}{t} \qquad (۱)$$

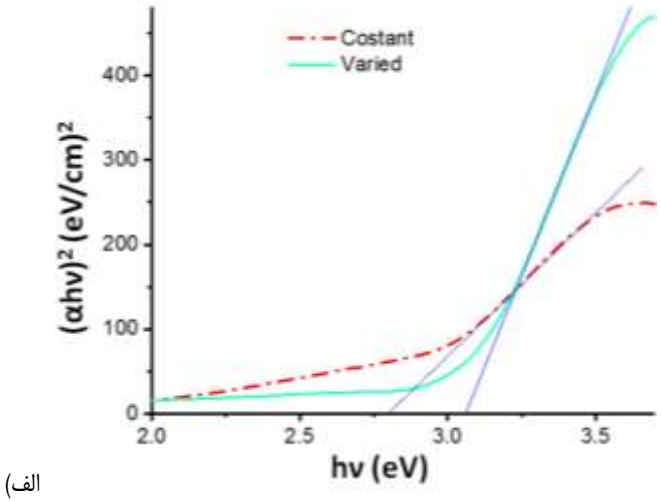
سپس، از رابطه تاک (۲) استفاده کردیم و با برون‌یابی از قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب hν (شکل۴)، گاف انرژی لایه‌ها را برای نمونه با شرایط دمایی متغیر و ثابت به ترتیب حدود eV ۳/۰۶ و ۲/۷ eV بدست آوردیم [۱۱].

$$(\alpha h\vartheta)^2 = A(h\vartheta - E) \qquad (۲)$$

در این رابطه E گاف انرژی و hν انرژی فوتون فرودی است.



شکل۳: تصویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها با لایه‌نشانی در:



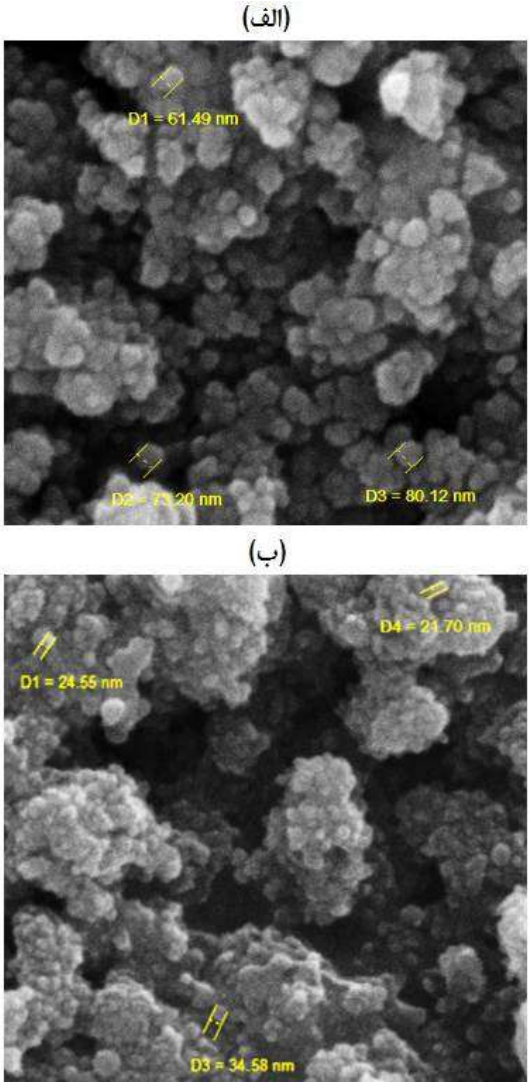
الف) دمای ثابت ب) دمای متغیر

شکل ۴: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون در دو حالت دمای ثابت و متغیر

www.SID.ir

Archive of SID

کاهش گاف انرژی ناشی از افزایش اندازه ذرات است [۱۲] که با تصاویر SEM (شکل ۵) همخوانی دارد. با ثابت ماندن دمای بستر در حین لایه‌نشانی، انرژی بیشتری به ذرات روی سطح زیرلایه منتقل می‌شود. این افزایش انرژی باعث افزایش موبیلیتی و در نتیجه پیوستن ذرات به هم و افزایش اندازه آن‌ها می‌شود [۱۳]. متوسط اندازه ذرات برای نمونه‌های شرایط ثابت حدود ۷۱nm و برای نمونه‌های شرایط لایه‌نشانی متغیر ۲۷ nm است.



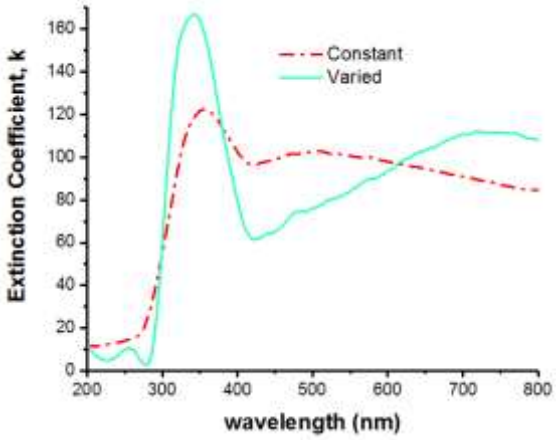
شکل۵: تصویر SEM از سطح نمونه‌های لایه‌نشانی شده در:

الف) دمای ثابت ب) دمای متغیر

با داشتن طول موج جذب (λ) و استفاده از ضریب جذب α ، می‌توانیم ضریب خاموشی را از رابطه ۳ بدست آوریم [۱۰].

$$k=\alpha\lambda/4\pi \qquad (۳)$$

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود ضریب خاموشی در طول موج جذب به شدت افزایش می‌یابد. این افزایش در نتیجه‌ی برهمکنش الکترون‌های نوار رسانش با فوتون‌های فرودی است و با افزایش طول موج کاهش می‌یابد. ضریب خاموشی با مقدار ضخامت در ناحیه فرابنفش رابطه عکس دارد و در نمونه تهیه شده با شرایط ثابت این پارامتر کمتر است



شکل۶: نمودارضریب خاموشی لایه‌ها در دو حالت دمای ثابت و متغیر

۴-نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر ثبات مشخصه ترمودینامیکی دما بر کیفیت لایه‌های تهیه شده به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی بررسی شده است. برای این منظور با ثابت نگه داشتن مشخصه‌های فشار و حجم در طول لایه‌نشانی، دما به عنوان عامل موثر بر شرایط آزمایش در نظر گرفته شده و مشخصه‌های نوری و ساختاری نمونه‌های آماده شده در دمای ثابت و متغیر مقایسه شده است. نتایج حاصل از طیف جذب لایه‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های تهیه شده در شرایط ثابت جذب بیشتری دارند و این جذب در طول موج‌های بلندتری اتفاق می‌افتد. همچنین با توجه به تصاویر میکروسکوپی و SEM می‌توان گفت که لایه‌نشانی در شرایط ثابت باعث افزایش ضخامت و یکنواختی لایه و همچنین بزرگتر شدن اندازه ذرات می‌شود. محاسبه بر اساس نمودار تاک نشان می‌دهد نمونه تهیه شده با شرایط ثابت لایه‌نشانی گاف انرژی کوچکتری نسبت به نمونه دیگر دارد. همچنین ضریب خاموشی لایه‌ها با ضخامت رابطه عکس دارد و در نمونه تهیه شده با شرایط ثابت کمتر است.

مراجع

Archive of SID

[1] A. Janotti, C. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, Reports on progress in physics, 72, 126501-126510,, 2009.

[2] M.W. Zemansky, “Heat and thermodynamics: an intermediate textbook,” 1968.

[3] R. kek, K. Tan, C. H. Nee, S.L. Yap, S. F. Koh, “s of pressure and substrate temperature on the growth of Al-doped ZnO films by pulsed laser deposition,” Materials Research Express, 7, 016414-016420, 2020.

[4] E. Abdel-Fattah, I.A. Elsayed, T. “Fahmy, Substrate temperature and laser fluence effects on properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition,” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29**,** 19942–19950, 2018.

[5] Y.W. Sun, Y.Y. Tsui, “Production of porous nanostructured zinc oxide thin films by pulsed laser deposition,” Optical Materials, 29,112-120, 2007.

[6] R. Kumar, S. Chand “Growth and temperature dependent characterization of pulsed laser deposited Ag/n-ZnO/p-Si/Al heterojunction,” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25**,** 4531–4537, 2014.

[7] F. Hassani, M. SimDar, S.S. Mousavi, M.A. Bassam, B. Sajad, “Annealing effects on optical properties zinc oxide (ZnO) thin films,” proceeding of 25th Iranian Conference on optics and phonics (ICOP & ICPET), 25, 661-664, 2019.

[8] M. Liu, X.Q. Wei, Z.G. Zhang, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, “Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO films,” Applied Surface Science, 252.12, 4321-4326, 2006.

[9] S.Y. Chu, W. Water, J.T. Liaw, “Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering,” J ournal of the European Ceramic Society, 23, 1593-1598, 2003.

[10] S.S. Lin, J.L. Huang, “Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by rf magnetron sputtering”, Surface and Coatings Technology, 185, 222-227, 2004.

[11] Ma, S. Liang, H. Wang, X. Zhou, J. Li, L., C. Q. Sun, “Controlling the band gap of ZnO by programmable annealing”, The Journal of Physical Chemistry, 115.42, 20487-20490, 2011.

[12] F. Jyothi, S. M. Dharmaprak, “Sol ageing effect on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films”, Materials Technology, 31.8, 443-447, 2016.

[13] B. L. Zhu, “The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition”, Vacuum, 82, 495-500, 2008.

[13] C. Gumu, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe. “Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method,” Journal of optoelectronics and advanced materials, 8.1, 299-303, 2006.

www.SID.ir

Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

The effects of stable substrate temperature on the quality of ZnO films prepared by pulsed laser deposition

M. Simdar[1], F. Hasani[1], S. S. Mousavi[1], M. A. Bassam[2], B. Sajad[1]*

1. Department of physics, Faculty of physics & chemistry, Alzahra University, Tehran

2. Department of electronics, Faculty of electronics, Malek Ashtar University, Tehran

Abstract: Zinc oxide (ZnO) is one of the most widely used semiconductor metal oxides with extensive applications in the manufacture of optical instruments do to its unique properties. The specificity of the films prepared by the use of this material depends directly on its deposition conditions. In this work, during the preparation of ZnO films by the pulsed laser deposition method, we fixed the volume and pressure parameters and considered the temperature factor as a varied factor by cooling down the substrate temperature to investigate the effect of thermodynamic parameters. The results of UV-visible absorption spectroscopy, microscopic and SEM images of the samples indicate that the quality of the films improves effectively under stable thermodynamic conditions.

Keywords: Pulsed Laser Deposition, Zinc Oxide, Stable Thermodynamic Condition, Effects of Temperature, Band Gap

* *bsajad@alzahra.ac.ir*

www.SID.ir