

نشانش لایه‌های نازک اکسید فلزی بر روی زیرپایه‌های سیلیکا به روش تبخیر فیزیکی در خلأ

حسینی گلگو، سید محسن^{۱*}؛ شکوه‌مند، احسان^۱؛ افضل‌زاده، رضا^۱؛ حسین‌بابایی، فرامرز^۱

^۱گروه الکترونیک دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی، خیابان شریعتی، تهران

^۲گروه فیزیک دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی، خیابان شریعتی، تهران

چکیده

لایه‌های اکسید قلع و اکسید روی به روش تبخیر با باریکه الکترونی در خلأ، بر روی زیرپایه‌های سیلیکا نشاندند. فشار محفظه 10^{-5} Torr بود و زیرپایه‌ها در دمای اتاق قرار داشتند. لایه‌های اکسید قلع حاصل شفاف و زرد رنگ بوده چسبندگی خوبی به زیرپایه داشتند. مطالعات بعدی نشان داد که این لایه‌ها ساختاری آمورف دارند. تبلور لایه‌های اکسید قلع در دو محیط اکسیژن و ازت در دماهای متفاوت صورت گرفت. در همه موارد فرآیند تبلور در محیط حاوی اکسیژن بیشتر، سریع‌تر بود. این مورد بر اساس کمبود اکسیژن از مقدار استوکیومتریک آن در ترکیب لایه توضیح داده شد. تبخیر اکسید روی به روش مشابه، لایه‌های سیاه‌رنگی متشکل از ذرات روی را نتیجه داد که نتیجه ضعیفی با زیرپایه داشتند. از این رو کنترل فشار اکسیژن در محفظه خلأ طی لایه‌نشانی ضروری بود. سعی و خطا در این خصوص به علت عدم کنترل دقیق فشار اکسیژن نتیجه مثبتی نداشت.

Vacuum Deposition of Metal-Oxide Thin Films on Silica Substrates by Physical Evaporation

Hosseini Golgoo, Seyed Mohsen¹; Shokouhmand, Ehsan¹; Afzalzadeh, Reza²; Hossein-babaei Faramarz¹

¹Faculty of Electrical Engineering Department, K. N. Toosi University, Tehran,

²Faculty of Science, K. N. Toosi University, Tehran,

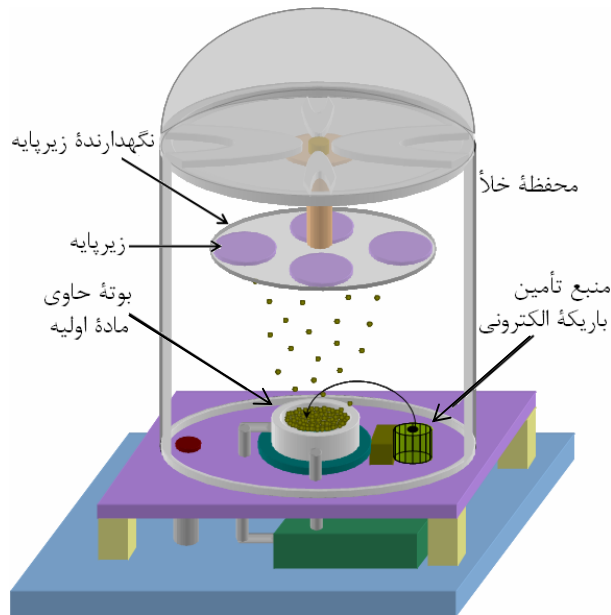
Abstract

Thin layers of tin oxide and zinc oxide were deposited on silica substrates by physical vapor deposition in a vacuum chamber using electron beam heating. The chamber pressure was $\sim 10^{-5}$ Torr and the substrates were at room temperature. The deposited tin oxide layers were electrically insulating and were proved to be amorphous. These layers were crystallized in controlled atmospheres at different temperatures. The crystallized layers were SnO₂. The kinetics of the crystallization process in different conditions was investigated. The application of a similar technique to zinc oxide, on the other hand, proved unsuccessful as it resulted black conductive layers weakly adhering to the substrate surface.

مقدمه

و هزینه ساخت پایین آن‌ها است [۷]. این لایه‌ها بر اساس ضخامت و روش لایه‌نشانی به دو دسته‌ی لایه‌نازک و لایه‌ضخیم تقسیم می‌شوند. از انواع روش‌های لایه‌نشانی می‌توان به رسوب بخار فیزیکی (PVD) [۸]، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۱] و کندوپاش [۲]، [۳] برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک و چاپ ابریشم [۹] برای تهیه لایه‌های ضخیم اشاره کرد. در روش‌های لایه نازک فوق‌الذکر، اساس کار مبتنی بر تبخیر ماده هدف است. فشار بخار اجزاء مختلف مواد مرکب (مثلاً فشار بخار اکسیژن و عنصر فلزی

از نشانش لایه‌های اکسید فلزی به صورت خالص یا آرایش شده جهت ساخت سلول‌های خورشیدی [۱]، الکترودهای شفاف [۲]، آشکارسازهای UV [۳]، ادوات فوتولتاییک [۴] و حسگرهای گاز [۵]، [۶] استفاده می‌شود. در ساخت این ادوات اکسید فلزی، اکسید قلع و اکسید روی بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. این امر به دلیل پایداری شیمیایی، پهنه ممنوعه وسیع



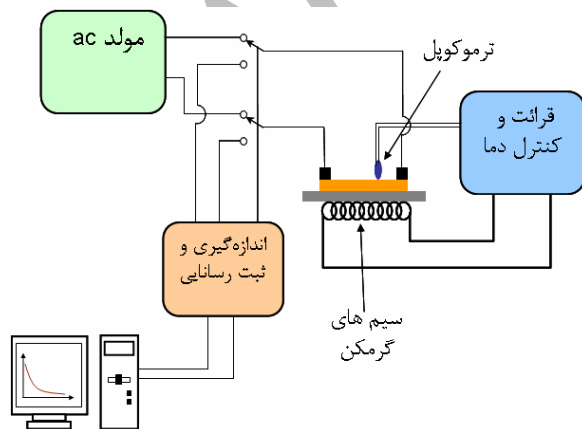
شکل ۱: طرح‌واره سامانه استفاده شده برای لایه‌نشانی اکسید روی و اکسید قلع.

از روش تبخیر حرارتی استفاده شد. هر سه بار، نتیجه‌ی ناموفق تکرار گردید.

در ادامه، نمونه‌های اکسید قلع در دو محیط با محتوای اکسیژن متفاوت بلوری شدند. مقاومت نمونه‌ها در حین فرآیند تبلور به‌طور مداوم ثبت می‌شد. شکل ۲ طرح‌واره سامانه مورد استفاده برای تبلور را نشان می‌دهد.

نتایج

اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نمونه‌های اکسید قلع نشان داد که



شکل ۲: طرح‌واره سامانه مورد استفاده به منظور تبلور لایه‌های اکسید قلع.

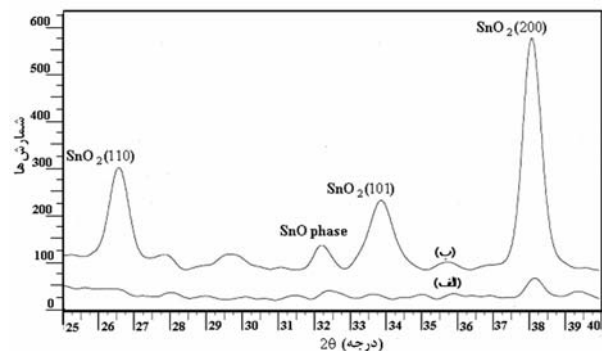
در مواد اکسید فلزی) متفاوت است. از این رو لازم است که فشار جزئی اکسیژن در محفظه به‌گونه‌ای کنترل شود که استوکیومتری در لایه‌ی نشاندۀ شده و ماده‌ی هدف برابر باشد در غیر اینصورت منجر به ایجاد جاهای خالی اکسیژن و اتم‌های درون‌شکمی فلز مورد نظر می‌شود [۷].

در کار حاضر سعی در نشانش لایه‌های نازک اکسید قلع و اکسید روی به روش PVD با باریکه الکترونی بر روی زیرپایه‌های سیلیکا شده است.

کار آزمایشگاهی

شکل ۱ طرح‌واره سامانه استفاده شده برای لایه‌نشانی را نشان می‌دهد. از باریکه الکترونی برای تبخیر ماده هدف استفاده شد. قبل از شروع لایه‌نشانی، محفظه، ملحقات آن و زیرپایه‌ها به ترتیب با استن با خلوص آزمایشگاهی و آب مقطر تمیز شد. این زیرپایه‌ها پس از خشک شدن، مطابق شکل ۱ بر روی نگهدارنده زیرپایه در داخل محفظه قرار داده شدند. سپس بوته حاوی ماده هدف در مکان مربوطه قرار داده شد. پس از تنظیم دستگاه نشان‌دهنده نرخ رشد، فشار داخل محفظه با کمک پمپ روتاری به حدود 0.1 Torr رسید. پمپ دیفیوژن به کمک تله نیتروژن مایع این خلأ را تا حدود 10^{-6} Torr بهبود داد. با برقراری ولتاژ بالا و عبور جریان از فیلمان، باریکه الکترونی ایجاد شده توسط مگنت انحراف دهنده بر روی ماده هدف متمرکز شد. ماده هدف با برخورد الکترون‌های پراثرژی تبخیر می‌شود. با آغاز تبخیر، فشار در محفظه بالا می‌رود. شرایط لایه‌نشانی برای دو ماده هدف مورد بررسی در جدول ۱ خلاصه شده است. در تمام مدت لایه‌نشانی، زیرپایه‌ها در دمای اتاق قرار داشتند.

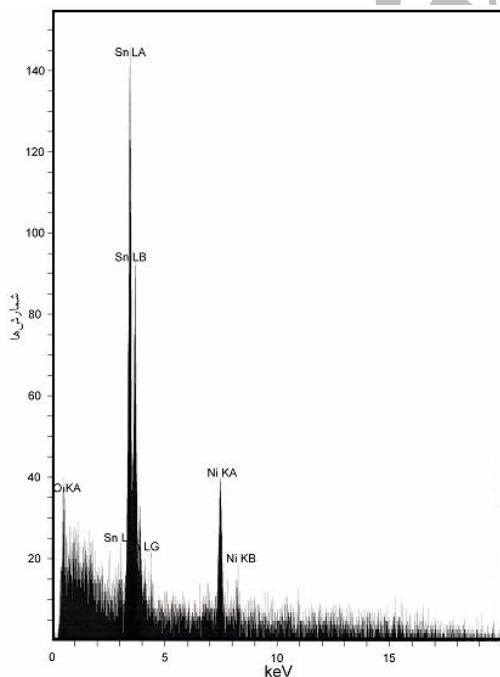
لایه‌های اکسید قلع حاصل شفاف و زردرنگ بودند و چسبندگی مناسبی به زیرپایه داشتند. لیکن نتیجه‌ی لایه‌نشانی اکسید روی، لایه‌های سیاه رنگ و هادی الکتریسیته بود که به آسانی از روی زیرپایه جدا می‌شد. فرآیند لایه‌نشانی اکسید روی سه بار تکرار شد که در دو لایه‌نشانی اول از روش باریکه الکترونی و بار آخر



شکل ۳: الگوهای XRD یک نمونه از لایه‌های نازک اکسید قلع قبل (الف) و بعد (ب) از تبلور در 300°C به مدت ۱۴۰ دقیقه.

اکسیژن دارد و در طول فرآیند تبلور این کمبود را از اتمسفر تأمین می‌نماید. مشخص گردید که برای نشان لایه‌های SnO_2 بلورین باید فشار اکسیژن کنترل شده‌ای در طول عمل نشان در محفظه حضور داشته باشد. سعی در این خصوص به دلیل عدم امکان اندازه‌گیری و کنترل اکسیژن در محفظه خلأ ناتمام ماند.

لایه‌های سیاه‌رنگ ناشی از تبخیر اکسید روی، هدایتی نزدیک به فلز داشتند. برای اصلاح این مورد نیاز به کنترل فشار جزئی اکسیژن در محفظه تبخیر داشتیم که ممکن نگردید.



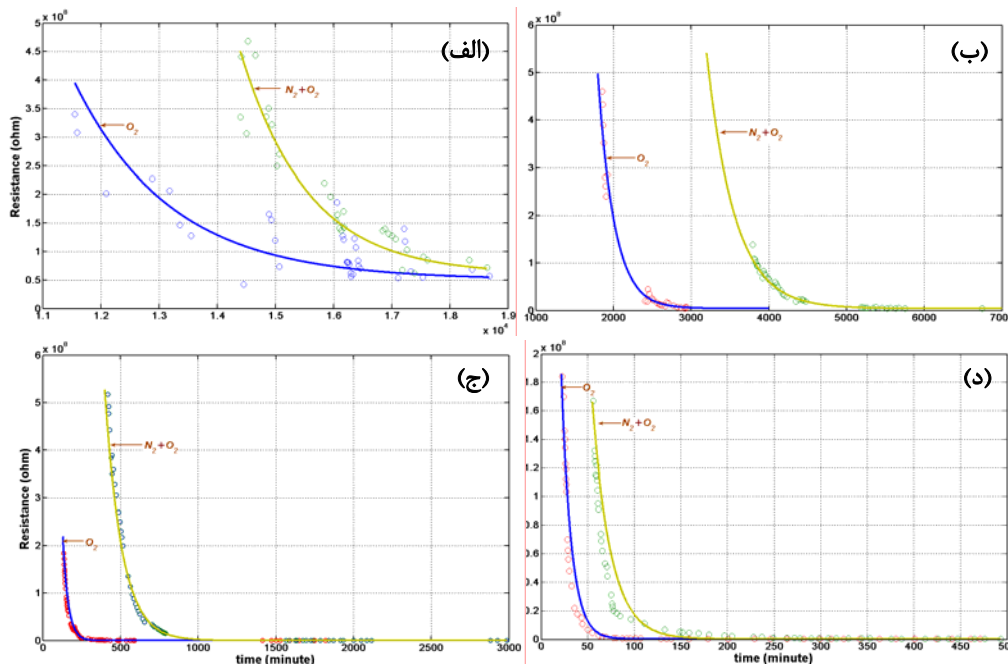
شکل ۴: الگوی EDAX نمونه‌ی اکسید قلع پس از تبلور.

جدول ۱. مقایسه شرایط لایه‌نشانی برای دو ماده هدف اکسید قلع و اکسید روی.

| ماده‌ی هدف | فشار محفظه، 10^{-2} torr | ولتاژ شتاب دهنده، kV | جریان الکترون، mA | نرخ لایه‌نشانی، $\text{\AA}/s$ |
|----------------|----------------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|
| SnO_2 | ۲۰-۵ | ۶ | ۱۰۰ | ۵-۳ |
| ZnO | ۴۵-۴/۲ | ۶ | ۱۰۰ | ۷-۲ |

این نمونه‌ها از نظر الکتریکی عایق هستند. اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق ضریب هدایت سطحی را کمتر از $5 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\Omega$ نشان داد. اما همین نمونه‌ها، پس از تبلور در دمای حدود 300°C ، ضریب هدایت سطحی در حدود $5 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\Omega$ در دمای اتاق نشان می‌دادند. شکل ۳ الگوی XRD یکی از نمونه‌های بلوری شده به مدت ۱۴۰ دقیقه در دمای 300°C را قبل و بعد از آنیل نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط به سطوح بلور SnO_2 در نمودار الف غایب بوده پس از عمل تبلور، در نمودار ب واضح شده است. بدلیل حجم اندک ماده بلورین نسبت به حجم زیرپایه، آنالیز XRD نمونه‌ها در محدوده‌ی زاویه‌ای اندک و با سرعت زاویه‌ای $1^{\circ}/\text{min}$ صورت گرفت. شکل ۴ نیز الگوی EDAX یکی از نمونه‌های اکسید قلع را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود اکسیژن و قلع عناصر اصلی این ساختار هستند.

تبلور لایه‌ها در چهار دمای 175°C ، 200°C ، 245°C و 275°C صورت گرفت. مقاومت نمونه‌ها در حین فرآیند تبلور قرائت و ثبت شد. معیار پایان عملیات تبلور، کاهش میزان تغییرات مقاومت به کمتر از یک درصد در یک ساعت بود. شکل ۵ الف-د منحنی‌های مقاومت-زمان را به ترتیب برای تبلور نمونه‌ها در دماهای 175°C تا 275°C و در دو محیط اکسیژن و مخلوط ازت و اکسیژن مقایسه می‌کند. همانگونه که ملاحظه می‌شود از دیاد فشار نسبی اکسیژن به وضوح باعث تسریع فرآیند شده است. از لایه‌های حاصل برای ساخت حسگر گاز استفاده شد. نتیجه مقایسه رفتار حسگری لایه‌های متبلور شده در جای دیگری گزارش می‌شود. با توجه به شکل‌های ۵الف-د ملاحظه می‌شود که در تمام دماهای بررسی شده حضور اکسیژن فرآیند تبلور را تسریع می‌کند. این نتیجه نشان می‌دهد که ساختار لایه اکسید قلع نشانده شده کمبود



شکل ۵: منحنی‌های تغییر مقاومت نمونه‌ها بر حسب زمان تبلور در دو اتمسفر با محتوای اکسیژن متفاوت و در دمای تبلور: (الف) ۱۷۵؛ (ب) ۲۰۰؛ (ج) ۲۴۵ و (د) ۲۷۵ °C.

- [۳] T. H. Moon, M. C. Jeong, W. Lee, J. M. Myoung; "The fabrication and characterization of ZnO UV detector", *Applied Surface Science* 240, No. 1-4 (2005) 280-285.
- [۴] J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Hartiti, M. Mollar and B. Mari; "Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications", *Thin Solid Films* 451-452, (2004) 198-202.
- [] حسینی گلگو، سید محسن؛ حسین بابایی، فرامرز و افضل زاده، رضا؛ «آشکارسازی گازهای قابل اشتعال توسط حسگر مقاومتی اکسید قلع ساخته شده به روش تبخیر با باریکه الکترونی»؛ فصلنامه علمی-پژوهشی شریف، سال ۲۳، شماره ۳۸، تابستان ۱۳۸۶، صفحه ۲۱-۲۹.
- [۶] F. Hossein-Babaei and S. Shakerpour; "Diffusion physisorption of a trace material in a capillary tube", *J. of Applied physics* 100, (2006) 124917:1-9.
- [] Y. Gu, X. Li, J. Zhao, W. Yu and X. Gao; "Structure and photoresponse characteristics of ZnO thin films grown at high oxygen partial pressure"; *J. of Crystal Growth* 308, No. 1 (2007) 1-4.
- [۸] S. Gupta, R. K. Roy, M. Pal Chowdhury and A. K. Pal; "Synthesis of SnO₂/Pd composite films by PVD route for a liquid petroleum gas sensor"; *Vacuum* 75, No. 2 (2004) 111-119.
- [۹] A. Aftab and J. Walsh, "Combustion gas analysis using chemically processed SnO₂-based semiconducting gas sensors", *Proceedings of the Ecomaterials and Ecoprocesses 42nd Annual Conference of Metallurgists of CIM*, Vancouver, British Columbia, Canada, (2003) 169-184.

نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک اکسید قلع از طریق تبخیر فیزیکی اکسید قلع در خلأ با استفاده از باریکه الکترونی ممکن گردید. مشخص شد که لایه‌های حاصل بلوری نبوده برای تبلور به شکل کریستال SnO₂ نیازمند جذب اکسیژن از محیط هستند. تبلور این لایه‌ها در یک فرآیند آنیل کردن صورت گرفت. ملاحظه گردید که نشان مستقیم اکسید روی و قلع در خلأ نیازمند کنترل دقیق فشار نسبی اکسیژن در محفظه می‌باشد.

مرجع‌ها

- [۱] X. L. Chen, B. H. Xu, J. M. Xue, Y. Zhao, C. C. Wei, J. Sun, Y. Wang, X. D. Zhang and X. H. Geng; "Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition"; *Thin solid films* 515, No. 7-8 (2007) 3753-3759.
- [۲] Y. S. Kim, J. H. Park, D. H. Choi, H. S. Jang, J. H. Lee and H. J. Park, J. I. Choi, D. H. Ju, J. Y. Lee and Daeil Kim; "ITO/Au/ITO multilayer thin films for transparent conducting electrode applications"; *Applied Surface Science* 254, No. 5 (2007) 1524-1527.