

مقایسه خواص اپتیکی دو ساختار مختلف اکسید روی ساخته شده با روش کندوپاش واکنشی RF

غفوری، وحید؛ شریعتی، محسن؛ ابراهیم‌زاد، اکبر

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فیزیک

چکیده

در این تحقیق میکرو و نانوساختارهای اکسید روی توسط روش مگنترون اسپاترینگ واکنشی روی زیرلایه سیلیکون در دو دمای مختلف ایجاد شدند. در نمونه اول که ابتدا یک لایه نازک ZnO روی سیلیکون نشانده و زیرلایه در حین لایه نشانی در دمای 200°C نگه داشته شد، ساختارهای ایجاد شده به شکل نانومیله های منظم عمودی بودند که به صورت تنگ-چین کنار هم قرار گرفته بودند. در نمونه دوم که ساختارها مستقیماً روی سیلیکون در دمای 100°C ایجاد شدند، محصولات به شکل میکرو میله‌های بلند با مقطع دایره بودند که به شکل خوابیده روی سطح رشد کرده بودند. مقایسه طیف فوتولومینسانس دو ساختار مختلف نشان داد که گسیل نوری نانوساختارها در ناحیه سبز و آبی تقریباً $4/5$ برابر گسیل نوری میکروساختارها می باشد.

Compassion of optical properties of two different structures of ZnO fabricated by RF reactive sputtering

Ghafouri, vahid; Shariati, Mohsen; Ebrahimzad, Akbar

Research Institute of Applied Sciences (ACECR), Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

Abstract

In this research micro and nano structures of zinc oxide have been prepared on silicon substrates by RF magnetron sputtering at two different temperatures. In the first experiment, in which the silicon substrate was covered with a thin Zn layer, and hold in a temperature of 200°C during deposition, the structures were in the shape of nanorods grown vertically aligned and closely packed. In the second experiment that the structures were grown on the silicon substrate hold at 100°C , the products were in the form of micro-rods with circle cross section. Comparison of the photoluminescence spectra showed that the emission of nanorods in green and blue regions are nearly 4.5 times the emission of micro-rods.

PACS No. 81.15.Cd, 78.67.Uh, 78.55.Cr

مقدمه

اکسید روی یک نیمه‌هادی با گاف نواری مستقیم و پهن است که کاندیدای بسیار مناسبی برای کاربردهای مواد نیمه‌هادی، پیزوالکتریک، نور رسانا و موجبرهای اپتیکی به شمار می‌رود [۲-]. این ماده دارای ساختار شش وجهی و رتزیت با گاف نواری $3/37$ eV و انرژی پیوندی اکسایشی بزرگ 60 meV است. لایه‌های نازک ZnO به سبب استحکام پیوندی زیاد، کیفیت اپتیکی بالا، پایداری فوق‌العاده اکسایشی‌ها و خواص پیزوالکتریکی عالی در زمینه‌های مختلف فناوری همچون لایه های رسانای شفاف، الکتروود در نمایشگرها و سلول‌های خورشیدی، ادوات

پیزوالکتریک، حسگرهای گازی، دیودهای نورگسیل و لیزر دیودها نقش بسیار مهمی دارند [۳-۶].

نانوساختارها و میکروساختارهای ZnO را می‌توان به‌وسیله روشهای فیزیکی و شیمیایی نظیر روشانی بخار شیمیایی (CVD) [۷]، روشانی لیزر پالسی (PLD) [۸]، برآرای فاز بخار فلز-آلی (MOVPE) [۹]، برآرای پرتو مولکولی (MBE) [۱۰]، روشانی الکتروشیمیایی [۱۱]، تبخیر حرارتی [۱۲، ۱۳] و اسپاترینگ [۱۴، ۱۵] ساخت.

خواص فیزیکی و اپتیکی لایه‌های نازک ZnO، میکروساختارها و نانوساختارها سنتز شده با روشهای متنوع با بررسی اثرات دما، جنس زیرلایه، شرایط لایه‌نشانی و دمای بازپخت بررسی شده

ساختارهای بلوری با استفاده از پراش سنج اشعه X دستگاه Philips X'pert PROMRD با تابش $\text{CuK}\alpha$ در طول موج nm $\lambda=0.1542$ در محدوده ۲۰ تا ۷۰ درجه با گام 0.0333 انجام شد. اندازه‌گیری طیف فوتولومینسانس با استفاده از طیف‌سنج فلورسانس (FLS920) در طول موج تحریکی nm ۲۵۰ با یک لامپ زنون به عنوان چشمه تحریک انجام شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی از مورفولوژی سطح نمونه‌های A و B را نشان می‌دهد. تصویر (a) تصویر مورفولوژی سطح نمونه A با بزرگنمایی کم را نشان می‌دهد. چنانچه از تصویر ملاحظه می‌کنیم چین خوردگی منظم با طرح جالب توجهی روی سطح زیرلایه سیلیکون ایجاد شده است. علت این امر می‌تواند اعمال دمای حدود 200°C در حین لایه نشانی به زیرلایه باشد. تصویر (b) که با بزرگنمایی زیاد از سطح زیرلایه گرفته شده است، نشان می‌دهد سطح این الگوهای منظم میکرومتری دارای ساختارهای نانومتری هستند که از نمای بالا اندازه سطح این نانوساختارها حدود nm ۵۰-۴۰ است. شکل (c) تصویر از سطح نمونه B است که دمای سطح آن در حین فرایند اسپاترینگ در حدود 100°C بوده است. چنانچه تصویر مورفولوژی سطح نشان می‌دهد روی سطح این نمونه پوششی از میکرو ساختارهای ZnO ایجاد شده است. در برخی از جایگاههای سطح ساختارهای میکرویی از میله‌های با سطح مقطع کاملاً گرد مشاهده می‌شود. طول نوعی این میکرومیله‌ها در حدود $200\ \mu\text{m}$ است. در شکل (d) یک نمونه از این میکرومیله‌ها با سطح مقطع گرد و با قطر حدود $3\ \mu\text{m}$ نشان داده شده است.

در شکل ۲ تصاویر جانبی از سطح نمونه A نشان داده شده است. در شکل (a) یک تصویر از فاصله نسبتاً زیاد از سطح نشان داده شده است. چنانچه این تصویر نشان می‌دهد، چین خوردگی‌های سطحی در این تصویر به شکل جالبی مشخص است. ولی باید توجه داشت که نمونه پیوستگی کاملی با سطح زیرلایه دارد و به شکل پوسته در نیامده است. این شکل مورفولوژیکی خاص به علت فرایند اسپاترینگ و اعمال شرایط

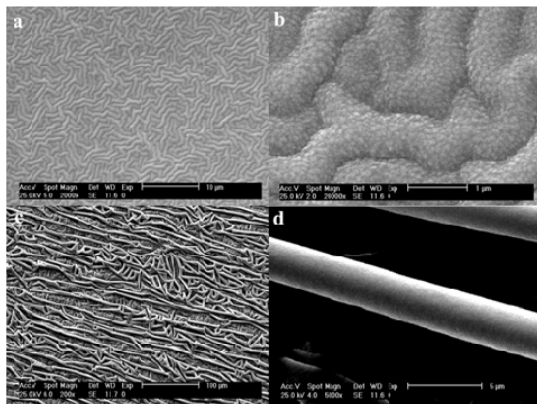
است [۱۶-۱۸]. رشد میکروساختارها و نانوساختارهای ZnO کاربردهای کلیدی در گسیل میدان [۱۹] حسگری گازها [۲۰] و اپتوالکترونیک [۲۱] دارد.

در این مقاله با استفاده از روش RF اسپاترینگ واکنشی میکرو ساختارها و نانوساختارهای ZnO را تحت شرایط آزمایشگاهی روی زیرلایه سیلیکون، با تغییر دمای عملیات حرارتی و ایجاد تمپلیت مناسب در حین رشد سنتز کردیم. سپس خواص اپتیکی محصولات را مورد بررسی و مقایسه قرار دادیم. ملاحظه کردیم کاهش ابعادی افزایش فوق‌العاده‌ای در شدت گسیل (در حدود ۴/۵ برابر) فوتولومینسانس در محدوده طیفی سبز و آبی نشان می‌دهد.

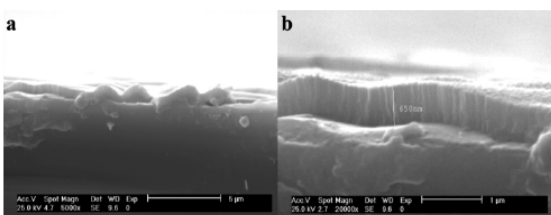
بخش تجربی

لایه‌های نازک میکرو و نانوساختاری با استفاده از یک دستگاه مگنترون اسپاترینگ RF با فرکانس MHz ۱۳/۵۶ تهیه شدند. زیرلایه‌های مورد استفاده در این آزمایش‌ها سیلیکون بلوری (۱۰۰) نوع p بودند. زیرلایه‌ها را با روش‌های متداول شستشو و تمیز کردیم. تارگت اسپاترینگ مورد استفاده در این آزمایشات یک تارگت ۳ اینچی Zn با خلوص ۹۹/۹۹٪ بود. به منظور تولید پلاسما از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ و از گاز اکسیژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان گاز واکنشی استفاده شد. فاصله تارگت تا زیرلایه حدود mm ۸۵ بود. در نمونه A ابتدا یک لایه نازک ZnO با ضخامت nm ۱۰ با توان W ۴۰ و آهنگ لایه نشانی Å/s ۰/۸ ایجاد شد. فشار کاری اسپاترینگ Pa ۲ و توان کاری W ۱۰۰ بود. ضخامت لایه نشاندۀ شده که با استفاده از ضخامت سنج کریستالی اندازه‌گیری شد، حدود nm ۶۵۰ ثبت شد. در حین لایه نشانی زیرلایه به یک گرمکن الکتریکی در تماس بود طوری که دمای زیرلایه در حدود 200°C ثابت نگه داشته شده بود. برای نمونه B هیچ لایه نشانی اولیه انجام نشد و این نمونه به طور مستقیم در تماس با گرمکن الکتریکی نبود و دمای زیرلایه نیز در 100°C ثابت نگه داشته شد.

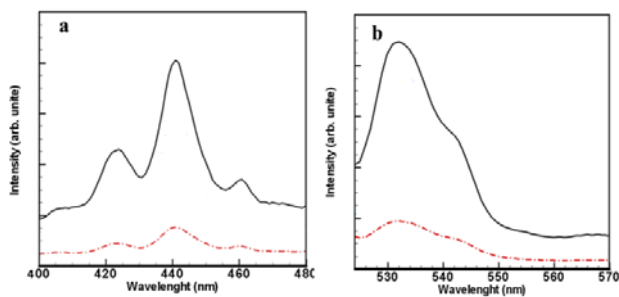
به منظور بررسی مورفولوژی سطح از یک میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل HITACHI H-80110 استفاده شد.



شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به ساختارهای ZnO ساخته شده با روش اسپاترینگ. (a) تصویر SEM نمای بالا با بزرگنمایی کم از نمونه A، (b) تصویر SEM نمای بالا با بزرگنمایی بالا (c) تصویر SEM میکروساختارهای خوابیده روی سطح از نمونه B، (d) تصویر SEM از یک تک میکرومیله با مقطع دایروی شکل.



شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نانوساختارهای ZnO ساخته شده با روش اسپاترینگ. (a) تصویر SEM نمای جانبی از نمونه A با بزرگنمایی کم، (b) تصویر SEM نمای جانبی از نمونه A با بزرگنمایی بیشتر، نانومیله‌های عمودی تنگ‌چین با قطر نوعی حدود ۴۰ تا ۵۰ و طول ۶۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۳- طیف PL مربوط به نانو میله‌های ZnO رشد یافته با روش اسپاترینگ RF روی سیلیکون نوع p (100) خط پر مربوط به نمونه A و نقطه چین مربوط به نمونه B است. (a) گسیل در محدوده طول موج ۴۰۰-۴۸۰ nm مربوط به طیف آبی- بنفش. (b) گسیل در محدوده طول موج ۵۲۵-۵۷۰ nm مربوط به طیف سبز.

دمایی در حین لایه نشانی است، که منجر به نتایج بلوری و اپتیکی خاصی شده است. در شکل (b) ۲ با بزرگنمایی بیشتر سطح جانبی نمونه را مشاهده می‌کنیم. چنانچه این تصویر نشان می‌دهد، شکل ساختاری ایجاد شده روی سطح همچون نانومیله‌های منظم عمودی است. ولی به علت فرایند لایه‌نشانی با اسپاترینگ و پرانرژی بودن ذرات اسپاتر شده در حین بازآرایی به شکل نانومیله‌های تنگ چین شده‌اند و فاصله جدایی زیادی از هم ندارند. طول نوعی این نانومیله‌ها در حدود ۶۵۰ nm است و قطر آنها همان قطر ذرات سطحی است که در تصویر (b) ۱ قابل مشاهده اند.

طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف PL در دو محدوده طیفی سبز (۵۷۰-۵۲۵ nm) و محدوده طیفی آبی (۴۸۰-۴۰۰ nm) نشان داده شده است. خط پر در هر دو شکل مربوط به نمونه A و نقطه چین مربوط به نمونه B است. قله پیک در ناحیه سبز در طول موج ۵۳۱/۹۴ nm (مطابق با انرژی ۲/۳۳ eV) قرار دارد. شدت قله نمونه A تقریباً ۴/۵ برابر شدت پیک در نمونه B است.

در ناحیه آبی طیف سه قله مشاهده می‌شود که به ترتیب در طول موج‌های ۴۶۰/۶۷ nm، ۴۴۰/۸۹ nm و ۴۲۲/۹۲ nm واقع اند. که قله وسطی ماکزیمم است و در اغلب گزارش‌ها این پیک مشاهده شده است [۲۲-۲۴]. شدت پیک نمونه A تقریباً ۴/۲ برابر نمونه B است.

با توجه به این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که کاهش ابعاد از لحاظ مورفولوژی از میکروساختار به نانوساختار شدیداً باعث افزایش شدت گسیل در ناحیه سبز - آبی طیف فوتولومینسانس می‌شود. این افزایش شدت را می‌توان به افزایش نوک نانومیله‌های عمودی منظم بر سطح در ساختار عمودی منظم نمونه A وابسته کرد.

نتیجه گیری

فرآیند مگنترون اسپاترینگ در دو شرایط مختلف دو ساختار متفاوت به دست داد. ساختارهایی که روی زیرلایه سیلیکون در دمای 100°C ایجاد شدند به شکل میکرو میله‌های خوابیده روی سطح زیرلایه رشد کردند در حالی که ساختارهای ایجاد شده با همین روش روی یک لایه نازک ZnO در دمای 200°C رشد داده شدند به شکل نانومیله‌های منظم عمودی بودند. این نشان دهنده آن است که وجود یک لایه ZnO و نیز دمای بالاتر زیرلایه شرایط مناسب تری برای رشد ساختارها به شکل نانومیله ایجاد می‌کند. با انجام آنالیز فوتولومینسانس در دو ناحیه سبز و آبی مشخص شد که نانومیله‌ها گسیل نوری بسیار بهتری نسبت به میکرو میله‌ها دارند.

مرجع‌ها

- "Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique" *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002) 123.
- [۱۲] J. Q. Hu, X. L. Ma, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, "Characterization of zinc oxide crystal whiskers grown by thermal evaporation" *Chem. Phys. Lett.* **344** (2001) 97.
- [۱۳] B. D. Yao, Y. F. Chan, N. Wang, "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation" *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 757.
- [۱۴] Y. S. Chang, J. M. Ting, "Growth of ZnO thin films and whiskers" *Thin Solid Films*, **398-399** (2001) 29.
- [۱۵] R. Ghosh, D. Basak and S. Fujihara, "Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films" *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 2689.
- [۱۶] N. Mehan, V. Gupta, K. Sreenivas and A. Mansingh, "Effect of annealing on refractive indices of radio-frequency magnetron sputtered waveguiding zinc oxide films on glass" *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3134.
- [۱۷] S. H. Jeong, J. K. Kim and B. T. Lee, "Effects of growth conditions on the emission properties of ZnO films prepared on Si(100) by rf magnetron sputtering" *Appl. Phys.* **36** (2003) 2017.
- [۱۸] Y. L. Liu, Y. C. Liu, H. Yang, W. B. Wang, J. G. Ma, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen and X. W. Fan, "The optical properties of ZnO films grown on porous Si templates" *Appl. Phys.* **36** (2003) 2705.
- [۱۹] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan and Z. L. Wang, "Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts" *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 659.
- [۲۰] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, Z. L. Wang, "Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts" *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1869.
- [۲۱] C. Liu, J. A. Zapfen, Y. Yao, X. Meng, C. S. Lee, S. Fan, Y. Lifshitz and S. T. Lee, "High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays" *Adv. Mater.* **15** (2003) 838.
- [۲۲] K. Prabakar, C. Kim and C. Lee. "UV, violet and blue-green luminescence from RF sputter deposited ZnO:Al thin films" *Cryst. Res. Technol.* **40** (2005) 1150.
- [۲۳] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders" *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7983.
- [۲۴] B. X. Lin, Z. X. Fu, Y. B. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates" *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 943.
- [۱] D. C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices" *Mater. Sci. Eng. B*, **80** (2001) 383.
- [۲] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, D. C. Look. "Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire" *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3947.
- [۳] X. Q. Zhang, Z. K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo and H. Koinuma, "Resonant exciton second-harmonic generation in self-assembled ZnO microcrystallite thin films", *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 5191.
- [۴] F. S. Mahmood, R. D. Gould and M. H. Salih "D.c. properties of ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering" *Thin Solid Films* **270** (1995) 376.
- [۵] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen " Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition" *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 2595.
- [۶] Q. Wan, H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors" *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3654.
- [۷] M. Saitoh, N. Tanaka, Y. Ueda, S. Ohshio, H. Saitoh, "Epitaxial growth of zinc oxide whiskers by chemical-vapor deposition under atmospheric pressure" *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L586.
- [۸] S. Choopun, H. Tabata, T. Kawai, "Self-assembly ZnO nanorods by pulsed laser deposition under argon atmosphere" *J. Crystal Growth* **274** (2005) 167.
- [۹] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, G. C. Yi, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods" *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4232.
- [۱۰] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, P. H. Fleming, "Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3046.
- [۱۱] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, W. Z. Shen,