

مشخصه یابی خواص لایه نازک الکترواپتیکی ZnO:Al ساخته شده به روش ترکیبی کندوپاش

پلاسمایی ساده و اکسیداسیون حرارتی

میرزائی شیخ آبادی^۱، تقی^۱؛ زاهد، حسین^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

چکیده

علاقه به تحقیق و پژوهش در زمینه پلاسماهای غباری که رشته جدیدی در فیزیک پلاسما می باشد با توسعه صنعت میکروالکترونیک رشد چشمگیری داشته است. ذرات غبار که تا کنون به عنوان آلودگی در نظر گرفته می شدند، امروزه در فناوری های لایه گذاری برای صنایع میکروالکترونیک، اپتیک، الکترواپتیک استفاده می شوند. در اینجا ما روی پوشش با ذرات غبار از طریق ایجاد لایه نازک ZnO:Al کار می کنیم. ذرات غبار Zn و Al می باشند. لایه های نازک با روش ترکیبی کندوپاش ساده Zn و Al و اکسیداسیون حرارتی آنها ساخته شدند. لایه های نازک ZnO:Al با توجه به خواص فیزیکی ای که دارند شفافیت بالایی در نور مرئی و مقاومت الکتریکی پایینی دارند. خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های مذکور توسط XRD, RBS, پروب چهار نقطه ای و طیف نمای نوری در ناحیه طول موج مرئی بررسی شدند.

Characterization and Fabrication by Combination of Plasma Sputtering and Thermal Oxidation Electro – Optical Thin Film ZnO:Al

Mirzaye, Taghi¹; Zahed, Hossein²

¹ Physics Group, Birjand University

² Physics Group, Tabriz Sahand University of Technology

Abstract

The interest in dusty plasma research, which is a relatively new field in plasma physics, has increased with the development of microelectronics. The dust particles appear as pollutant in this industrial processing. Recently, however, they are seen from a different point of views – they can be useful in coatings various technologies for microelectronic, optic, electro-optic industrial. In this investigation we have concentrated on coating of dust particles by ZnO:Al thin film. Dust particles in the investigation are Zn, Al. Thin films are fabrication by Combination of Plasma Sputtering Zn, Al and Thermal Oxidation. These thin films have special physical properties, such as large bond strength, ZnO thin films exhibit high transparency in visible region and low electrical resistively. The electrical and optical properties of ZnO:Al thin films were evaluated by XRD, RBS, the linear four point probe method and visible spectroscopy.

85.45.Bz Vacuum microelectronic device characterization, design, and modeling

انتخاب یکی از این روش ها دارد. از میان روش های لایه گذاری و ساخت لایه نازک می توان کندوپاش پلاسمایی را نام برد. با توجه به حساسیت پذیری قطعات الکتریکی و الکترواپتیکی امروزه در صنایع مربوطه جهانی نسبت به روش کندوپاش پلاسمایی تمایل

مقدمه

بطور کلی ساخت لایه های نازک با روش های متفاوت و متنوعی صورت می گیرد که خواص مورد نیاز آنها تاثیر زیادی روی

دیفیوژن تا فشار 10^{-5} Torr تخلیه گردید سپس گاز آرگون با فشار کار $3/2 \times 10^{-2}$ Torr به درون اتاقک واکنش رانده شد. فاصله الکترودی ۹ cm و دمای زیرلایه $100^\circ C$ بود.

نمونه‌های لایه نشینی Zn-Al ایجاد شده به روش کندوپاش پلاسمایی را درون کوره الکتريکی (EXCITON) عمودی قرار دادیم. عملیات اکسیداسیون در هوای آزاد صورت گرفت. دمای اکسیداسیون طی یک سری آزمایشات $380^\circ C$ انتخاب گردید. زمان اکسیداسیون جهت رسیدن به ترکیب شیمیایی مطلوب برای خواص الکتريکی و اپتیکی مد نظر در دمای مذکور بصورت متغیر ۴:۳۰ ساعت، ۶:۳۰ ساعت و ۸:۳۰ ساعت انتخاب شد. عملیات سرد کردن نمونه‌ها در همان کوره و به صورت تدریجی صورت گرفت.

از نمونه‌های ساخته شده آنالیز RBS برای سنجش ضخامت و استوکیومتری، XRD برای تعیین ساختار و تایید نوع لایه ایجاد شده، آنالیز اسپکتروسکوپی مرئی برای سنجش عبوردهی نور مرئی و مقاومت سنجی چهار نقطه ای برای تعیین مقاومت گرفته شده است و نتایج برای زمان های متفاوت اکسیداسیون با هم مقایسه شده است.

بحث و بررسی

آنالیز RBS را یکبار توسط پروتون و یکبار دیگر توسط یون-های هلیوم یا ذرات آلفا انجام داده‌ایم که نتایج حاصله تقریباً یکسان می‌باشد. علت انجام دوباره آنالیز RBS حساسیت کم دستگاه به فلز آلومینیوم می‌باشد، در واقع حد اولیه دستگاه در تشخیص عناصر، آلومینیوم می‌باشد. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱ ارائه شده است که تنها به نتیجه آنالیز برای یک نمونه اکتفا شده است. در همه این آنالیزها مقادیر منحنی تجربی با منحنی شبیه سازی شده در توافق خوبی می‌باشد و مقدار این ترکیب شیمیایی به صورت نسبت $Zn/O = 1/0.61$ می‌باشد. با توجه به اندازه‌های اتمی Zn و O و وجود جاهای خالی اکسیژنی مقدار ترکیب

چشمگیری وجود دارد. از میان مواد لایه نازکی که کاربردهای گسترده‌ای دارند رساناهای شفاف خیلی مطرح می‌باشند. نیاز به سبکی، کوچکی و کم حجمی وسایل الکترواپتیکی از قبیل صفحات نمایش و حسگرهای گازی در کنار دلایل اقتصادی از عمده عوامل رویکرد به این مواد می‌باشد. گونه‌های متداول تر این مواد In_2O_3 ، SnO_2 ، CdO ، ZnO می‌باشند [۱،۲،۳]. اکسیدهای رسانای شفاف معمولاً عایق هستند از این رو آنها را با مواد دیگری آرایش می‌کنند. همچنین می‌توان این کار را از طریق تغییر در استوکیومتری با ارجحیت فلز به اکسیژن انجام داد. برای نمونه می‌توان ZnO را با Ga یا Al، SnO_2 را با In_2O_3 ، یا Sn آرایش نمود. البته در تمام این مراحل باید دقت کرد که شفافیت لایه‌ها نیز از بین نرود. به دلیل سختی کنترل شرایط در پلاسماهای راکتیو امروزه رویکردی به روش های ترکیبی و اکسیداسیون حرارتی وجود دارد [۴،۵،۶]. اخیراً به دلایل ارزانی و فراوانی (بطوری که Zn هزار بار بیشتر از قلع در پوسته زمین وجود دارد)، قابلیت استفاده در مقیاس بزرگ، پایداری بالا در پلاسمای هیدروژنی، دمای رشد پایین، غیر سمی بودن، سادگی فرآوری، مقاومت بالا به اکسیژن زدایی، پایداری بالای شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، لایه نازک ZnO بعنوان ماده‌ای برای پوشش‌های رسانای شفاف مورد توجه قرار گرفته است [۴،۱،۲،۳]. در این کار روی ساخت خواص لایه نازک ZnO:Al به روش ترکیبی کندوپاش و اکسیداسیون حرارتی تحقیق می‌کنیم و خواص لایه های ایجاد شده را بررسی می‌نماییم.

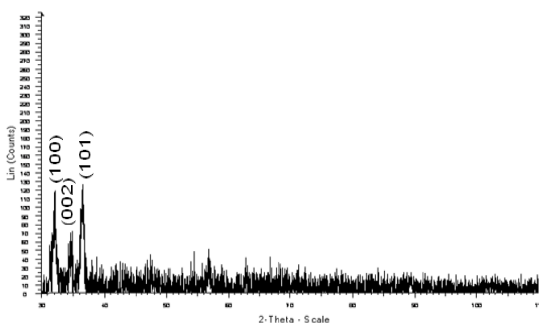
روشهای تجربی

لایه نازک Zn:Al توسط سیستم لایه گذاری کندوپاشی نوع جریان مستقیم از یک هدف آلیاژی ساخته شد. میزان Zn و Al در هدف ساخته شده که توسط آنالیز کوانتومتری سنجیده شده است به صورت ۹۸ درصد فلز روی و ۲ درصد فلز آلومینیوم بود. زیر لایه مورد استفاده در این کار شیشه نوع سودا-آهک بود که توسط حمام آلتراسونیک استون و الکل مورد شست و شو قرار گرفت. گاز آرگون به عنوان گاز پایه برای ایجاد لایه های نازک Zn-Al مورد استفاده قرار گرفت. سیستم ابتدا توسط دو پمپ روتوری و

بلورینگی کمتر نمونه‌ها، علی‌رغم وجود Zn فلزی بیشتر نسبت به اکسیژن، سبب مقاومت الکتریکی بیشتر نمونه‌ها شده است.

یکی از مهمترین آنالیزهای صورت گرفته برای تایید تشکیل بلورهای ZnO، XRD می‌باشد.

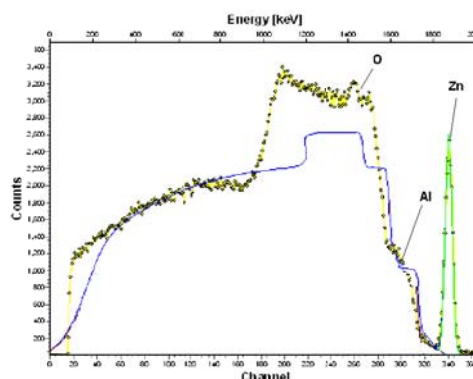
از نمونه ای که در مدت ۵۱۰ ثانیه در کوره هوای آزاد اکسید شده، الگوی پراش اشعه X گرفته می‌شود. نتایج حاکی از شکل گیری صفحات (۱۰۱)، (۰۰۲)، (۱۰۰) می‌باشد که هیچ کدام جهت گیری ترجیحی خاصی را ندارند.



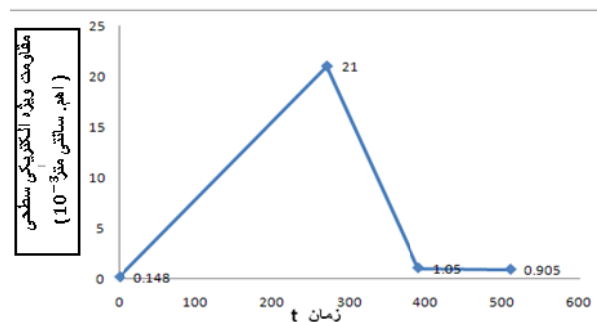
شکل ۳: الگوی پراش اشعه X برای نمونه اکسیدی در مدت ۵۱۰ ثانیه آنچه با الگوی پراش اشعه X نشان می‌دهد که در لایه نازک ZnO:Al همه پیک‌های ساختار شش وجهی و رورتزایت بدون هیچ جهت گیری ترجیحی در ساختار بلوری تشکیل شده است. در نقش الگوی پراش XRD، ZnO با جهت گیری ترجیحی شبکه بلوری در جهت (۰۰۲) ظاهر نمی‌شود و مقدار پیک (۰۰۲) از سایر جهت گیری‌های شبکه بلوری (۱۰۱)، (۱۰۰) کمتر هم می‌باشد. این پیک ضعیف و وجود سایر پیک‌ها حاکی از شکل گیری لایه نازک به صورت چند بلوری می‌باشد.

بهترین اطلاعات در مورد گاف انرژی از اندازه گیری‌های نوری و استفاده از قانون لامبرت و بیر بدست می‌آید [۷]. میزان درصد طیف عبوری اپتیکی از لایه‌های ZnO:Al در ناحیه nm ۷۰۰-۳۰۰ و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۴ آورده شده است. در بهترین حالت برای لایه اکسید شده به روش حرارتی در مدت ۵۱۰ ثانیه، مقدار آن حدوداً ۸۵ درصد بدست آمد.

شیمیایی بدیهی و طبیعی می‌باشد و می‌توان آن را حد نسبت یک به یک دانست.

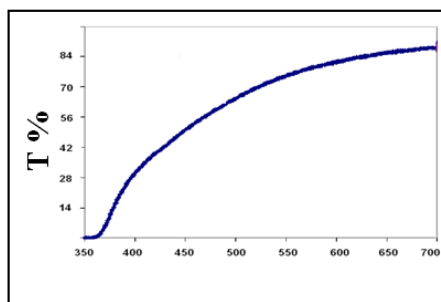


شکل ۱: آنالیز RBS نمونه اکسیداسیون حرارتی در هوای آزاد در زمان ۵۱۰ ثانیه در ادامه برای نمونه‌های اکسید شده در هوای آزاد به ازای زمان‌های متفاوت اکسیداسیون تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی سطحی را بررسی نموده‌ایم. نتایج حاصل از آن در منحنی شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲: تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی سطحی با افزایش زمان اکسیداسیون مدت زمان لازم برای اکسیداسیون و رسیدن به بهترین خواص مطلوب رسانایی ۸:۳۰ یا ۵۱۰ ثانیه ساعت می‌باشد. کمترین مقاومت حاصله با این روش $0.905 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ می‌باشد. همان گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان اکسیداسیون در کوره بر میزان رسانایی افزوده می‌شود. در واقع با ازدیاد زمان اکسید کردن علاوه بر شکل گیری ZnO و کاسته شدن از مقدار Zn میزان بلورینگی لایه ایجاد شده بیشتر می‌شود و لذا رسانایی تقویت می‌شود. در زمان‌های اکسیداسیون کم امکان شکل گیری Al_2O_3 به علت الکترون‌گاتیوی آن بیشتر می‌باشد که با توجه به

بلورینگی لایه‌های نازک تشکیل شده می‌شود که نمونه‌های دارای ساختاری چند بلوری می‌باشند. اکسیداسیون حرارتی در کنار اکسید کردن لایه Zn نوعی فرآیند آنیل کردن هم می‌باشد که سبب بزرگ شدن اندازه دانه‌ها و کاهش مقاومت الکتریکی بیشتری می‌گردد. میزان عبوردهی نور در طول موج ۳۰۰-۷۰۰ nm برای لایه اکسید شده به روش حرارتی حدوداً ۸۵ درصد می‌باشد. مقدار گاف انرژی در بهترین حالت برای نمونه ساخته شده به طریق اکسیداسیون حرارتی گاف انرژی ۳/۲۶ eV و لبه جذب ۳۸۰ nm بود. شفافیت نمونه‌های ساخته شده با روش اکسیداسیون حرارتی، یکنواختی خوبی در ناحیه طول موج مرئی دارند.



شکل ۴: میزان عبوردهی نور برای نمونه تولید شده با روش اکسیداسیون حرارتی در هوای آزاد در مدت ۵۱۰ ثانیه

با توجه به نتیجه شکل ۵ میزان عبوردهی نور مرئی برای نمونه اکسیداسیون حرارتی اگرچه در نهایت برای بعضی طول موج‌ها کمی بیشتر است ولی با شیب تقریباً یکنواختی نسبت به طول موج افزایش می‌یابد. علت این نتیجه آن است که فیلم‌های اکسیدی با اکسیداسیون لایه Zn که در Ar رسوب داده شده‌اند ساختاری چگال دارند. این چگالی سطحی بالا سبب انعکاس تابش فرودی از آنها شده و لذا این نحوه عبوردهی را داریم. دلیل دیگر این مساله در تفاوت ضخامت لایه‌ها می‌باشد که پخش و جذب نور اتفاق می‌افتد. پهنای گاف اپتیکی حاصل از نمودار طیف نمای و لبه جذب به طور تقریبی برای نمونه ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی به ترتیب ۳/۲۶ eV و ۳۸۰ nm می‌باشد. در اینجا هم وجود نواقص ساختاری و درونی موجب اختلاف جزئی در گاف انرژی و لبه جذب بین مقادیر تئوری و تجربی شده است.

نتیجه گیری کلی

از بررسی نتایج اندازه‌گیری‌ها و آنالیزها بدست آمد علاوه بر تایید هدف اصلی که تشکیل سیستم لایه نازک ZnO:Al به این نتایج می‌رسیم: برای روش اکسیداسیون حرارتی در معرض اتمسفر هوا کمترین مقاومت حاصله از نمونه اکسید شده در مدت ۵۱۰ ثانیه بدست آمد که مقدار آن برابر با $10^{-3} \times 0.905 \Omega \cdot \text{cm}$ می‌باشد. اکسیداسیون حرارتی منجر به

مرجع‌ها

- [۱] D. Horwat and A. Billard; "Effects of substrate position and oxygen gas flow rate on the properties of ZnO: Al films prepared by reactive co-sputtering"; *Thin Solid Films* **515** (2007) 5444-5448.
- [۲] Dong-Joo Kwak and Kang-Il Park and Byung-Sub Kim and Su-Ho Lee and Se-Jong Lee and Dong-Gun Lim; "Argon Gas Pressure and Substrate Temperature Dependences of ZnO:Al Film by Magnetron Sputtering"; *Journal of the Korean Physical Society*, **45** (2004) 206-210.
- [۳] Z.W. Li and W. Gao and Roger J. Reeve; "Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films"; *Surface & Coatings Technology* **198** (2005) 319- 323.
- [۴] Z.W. Li, W. Gao, Roger J. Reeve, "Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin film", *Surface & Coatings Technology* **198** (2005) 319- 323.
- [۵] W. GAO, Z.W. Li, R. Harikisun, S.-S. Chang "Zinc oxide films formed by oxidation of zinc under low partial pressure of oxygen", *Materials Letters* **57** (2003) 1435- 1440.
- [۶] Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu, "Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles", *Sensors and Actuators B*, **131** (2008) 572-576.
- [۷] M.Hesse, H.Mrier, B.Zeeh, "Spectroscopic Methods In Organic Chemistry", *George Thieme Verlag*, 1997
- [۸] LI Li, FANG Liang, CHEN Ximing, LIU Gaobin, LIU Jun, YANG Fengfan, FU Guangzong, and KONG chunyan, "Effect of annealing treatment on the structural, optical, and electrical properties of Al-doped ZnO thin films", *RARE METALS*, **26**, (2007) 247.