

مشخصه یابی خواص لایه نازک الکترواپتیکی ZnO:Al ساخته شده به روش ترکیبی کندوپاش پلاسمایی ساده و اکسیداسیون حرارتی

تقی میرزائی شیخ آبادی

گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند

حسین زاهد

گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

(دریافت مقاله : ۹۰/۰۸/۰۹ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۹/۳۰)

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 نمایی نوری در ناحیه طول موج مرئی بررسی شدند. مقدار مقاومت در بهترین حالت برابر با $0.905 \times 10^{-2} \Omega.Cm$ و در طول موج ۳۰۰-۸۰۰ nm میزان عبوردهی نور ۸۵ درصد بدست آمد.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون حرارتی، ZnO:Al خواص الکتریکی و اپتیکی.

Characterization and fabrication by combination of plasma sputtering and thermal oxidation electro – optical thin film ZnO:Al

T. Mirzaye

Physics Group, Birjand University

H. Zahed

Physics Group, Tabriz Sahand University of Technology

(Received 31 Oct 2011, accepted 21 Dec 2011)

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. The best electrical properties obtain $0.905 \times 10^{-2} \Omega.Cm$ and the transparent in 300-800 nm wavelengths is 85 percent.

Keywords: Sputtering, Thermal Oxidation, ZnO:Al, Optical and Electrical Properties

E-mail of corresponding author: tmirzaye@yahoo.com

مقدمه

امروزه تحقیق و توسعه در بکارگیری پلاسماهای غباری که شاخه ای از فیزیک پلاسما می باشد با رشد صنعت میکروالکترونیک پیشرفت چشمگیری داشته است. استفاده از ذرات غبار نه به عنوان آلودگی و اثرات مخرب آن، بلکه این بار بصورت ذرات تشکیل دهنده لایه های نازک یا ذرات تغلیظ شده در لایه ها در فناوری های لایه گذاری برای صنایع میکروالکترونیک، اپتیک، الکترواپتیک علاقه مندی های زیادی را به خود جلب کرده است. بطور کلی ساخت لایه-های نازک با روش های متفاوت و متنوعی صورت می گیرد که خواص مورد نیاز آنها تاثیر زیادی روی 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 چشمگیری وجود دارد. از میان مواد لایه نازکی که کاربردهای گسترده ای دارند رساناهای شفاف خیلی مطرح می باشند. 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 می باشد. گونه های متداول تر این مواد In_2O_3 و SnO_2 ، CdO ، ZnO می باشند [۱،۲،۳].

اکسیدهای رسانای شفاف معمولاً عایق هستند از این رو آنها را با مواد دیگری آرایش می کنند. همچنین می توان این کار را از طریق تغییر در استوکیومتری با ارجحیت فلز به اکسیژن انجام داد. برای نمونه می توان ZnO را با Ga یا Al، SnO_2 را با In_2O_3 ، F، یا Sn آرایش نمود. البته در تمام این مراحل باید دقت کرد که شفافیت لایه ها 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 ماده ای برای پوشش های رسانای شفاف مورد توجه قرار گرفته است [۴،۷،۸]. در این کار روی ساخت خواص لایه نازک ZnO:Al به روش ترکیبی کندوپاش و اکسیداسیون حرارتی تحقیق می کنیم و خواص لایه های ایجاد شده را بررسی می نماییم.

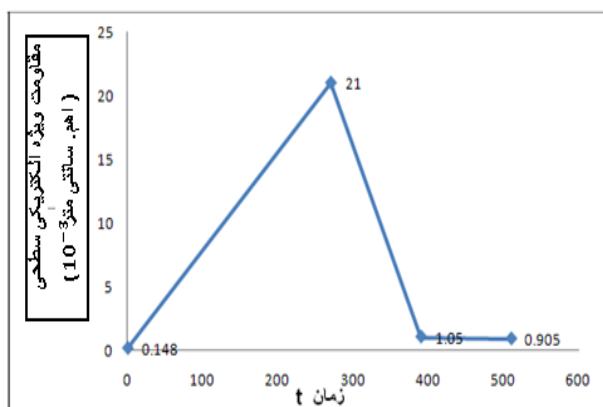
روشهای تجربی

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 دیفیوژن تا فشار 10^{-5} torr تخلیه گردید سپس گاز آرگون با فشار کار 10^{-2} torr (۳.۲) به درون اتاقک واکنش رانده شد. فاصله الکترودی ۹ cm و دمای زیر لایه $100^\circ C$ بود.

نمونه های لایه نشینی Zn-Al ایجاد شده به روش کندوپاش پلاسمایی را درون کوره الکتریکی اکسایتون عمودی (EXCITON) 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 الکتریکی و اپتیکی مد نظر در دمای مذکور بصورت متغیر ۴:۳۰ ساعت، ۶:۳۰ ساعت و ۸:۳۰ ساعت انتخاب شد. عملیات سرد کردن نمونه ها در همان کوره و به صورت تدریجی صورت گرفت.

از نمونه های ساخته شده آنالیز RBS برای سنجش ضخامت و استوکیومتری، XRD برای تعیین ساختار و تایید نوع لایه ایجاد شده، آنالیز اسپکتروسکوپی مرئی برای سنجش

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. مدت زمان لازم برای اکسیداسیون و رسیدن به بهترین خواص مطلوب رسانایی ZnO:Al یا 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 شکل‌گیری ZnO و کاسته شدن از مقدار Zn، میزان بلورینگی لایه ایجاد شده بیشتر می‌شود و لذا رسانایی تقویت می‌شود. در زمان‌های اکسیداسیون کم امکان شکل‌گیری Al_2O_3 به علت الکترون‌گاتیوی آن بیشتر می‌باشد که با توجه به بلورینگی کمتر نمونه‌ها، علی‌رغم وجود Zn فلزی بیشتر نسبت به اکسیژن، سبب مقاومت الکتریکی بیشتر نمونه‌ها شده است.



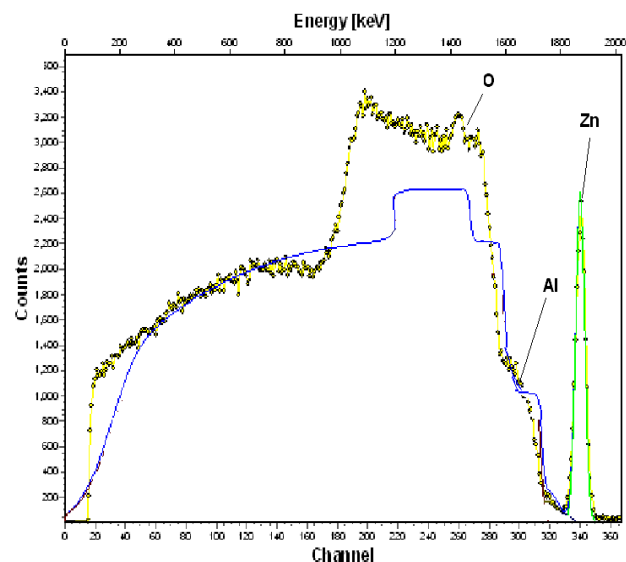
شکل ۲. تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی سطحی با افزایش زمان اکسیداسیون

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 حاصل از آن در جدول ۱ ارائه شده است.

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.

نتایج و بحث

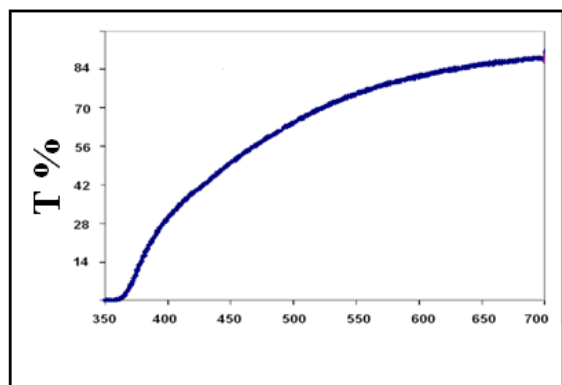
آنالیز RBS را یکبار توسط پروتون و یکبار دیگر توسط یون-های هلیم یا ذرات آلفا انجام داده‌ایم که نتایج حاصله تقریباً یکسان می‌باشد. علت انجام دوباره آنالیز RBS حساسیت کم دستگاه به فلز آلومینیوم می‌باشد، در واقع حد اولیه دستگاه در تشخیص عناصر، آلومینیوم می‌باشد. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱ ارائه شده 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 $Zn/O=51/49$ می‌باشد. با توجه به اندازه‌های اتمی Zn و O و وجود جاهای خالی اکسیژنی مقدار ترکیب 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

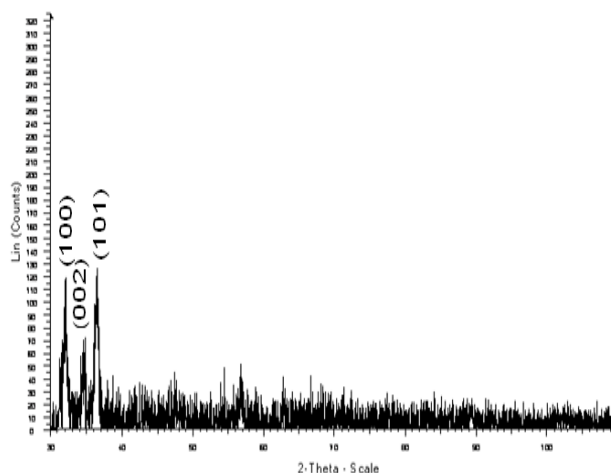
اکسیداسیون حرارتی به دلیل اکسیژنی که در اتمسفر وجود دارد، واکنش سطحی هسته بندی صورت می گیرد و لذا هسته بیشتری تولید می شود در نتیجه اندازه دانه ها کوچکتر می گردد و همین مساله تاثیر خود را روی رسانایی به خوبی نشان داده است بطوری که اندازه دانه ها بعد از مرحله اکسیداسیون کوچکتر و در نتیجه نسبت به مرحله کندوپاش ساده رسانایی تضعیف می گردد.

بهترین اطلاعات در مورد گاف انرژی از اندازه گیری های نوری و استفاده از قانون لامبرت و بیر بدست می آید [۹]. میزان درصد طیف عبوری اپتیکی از لایه های ZnO:Al در ناحیه ۷۰۰-۳۰۰ nm 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.



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 ۴ میزان عبوردهی نور مرئی برای نمونه اکسیداسیون حرارتی اگرچه در نهایت برای بعضی طول موج ها کمی بیشتر است ولی با شیب تقریباً یکنواختی نسبت به طول موج افزایش می یابد. علت این نتیجه آن است که فیلم های اکسیدی با اکسیداسیون لایه Zn که در Ar رسوب داده شده اند 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 لایه ها می باشد که پخش و جذب نور اتفاق می افتد. پهنای



شکل ۱. الگوی پراش اشعه X برای نمونه اکسیدی در مدت ۵۱۰ ثانیه

جدول ۱. مشخصات حاصله از آنالیز XRD شکل ۳

نام نمونه	صفحه براگ	2θ/(°)	FWHM/(°)	D/ nm
Zn	۱۰۱	۴۳.۳۴۸	۰.۲۹۹	۶۴.۱۰
Zn	۰۰۲	۳۹.۲۴۳	۰.۲۶۱	۶۸.۹۵
Zn	۱۰۰	۳۶.۵۰۵	۰.۶۸۸	۲۵.۲۰
ZnO:Al اکسیداسیون	۱۰۱	۳۶.۳۶۱	۰.۳۴۱	۵۰.۷۵
ZnO:Al اکسیداسیون	۰۰۲	۳۴.۵۹	۰.۳۳۸	۵۰.۰۹
ZnO:Al اکسیداسیون	۱۰۰	۳۱.۹۸۴	۰.۴۶۸	۳۵.۱۱

الگوی پراش اشعه X و نتایج جدول ۱ حاکی از شکل گیری صفحات (۱۰۱)، (۰۰۲)، (۱۰۰) می باشد که هیچ کدام جهت گیری ترجیحی خاصی را ندارند. در لایه نازک ZnO:Al همه پیک های ساختار شش وجهی Wurtzite بدون هیچ جهت گیری ترجیحی در ساختار بلوری تشکیل شده است. ZnO با جهت گیری ترجیحی شبکه بلوری در جهت (۰۰۲) ظاهر نمی شود و مقدار پیک (۰۰۲) از سایر جهت گیری های شبکه بلوری (۱۰۰)، (۱۰۱) کمتر هم می باشد. این پیک ضعیف و وجود سایر پیک ها حاکی از شکل گیری لایه نازک به صورت چند بلوری می باشد. در

منابع

1. 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.
2. 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
3. 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
4. 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)247-253
5. 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
6. 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
7. Chang S. Moon, Yun M. Chung, Woo S. Jung, Jeon G. Han, *The low temperature process design for Al doped ZnO film synthesis on polymer*, Surface & Coatings Technology 201(2007)5035–5038
8. A. A meth, E. Horv'ath, Z. L'abadi, L. Fed'ak, I. B'arsony, *Single step deposition of different morphology ZnO gas sensing films*, Sensors and Actuators B 127 (2007) 157–160
9. M. Hesse, H. Mrier, B. Zeeh, *Spectroscopic Methods In Organic Chemistry*, George Thieme Verlag, 1997.

گاف اپتیکی حاصل از نمودار طیف نمایی و لبه جذب به طور تقریبی برای نمونه ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی به ترتیب 3.26 eV و 380 nm می باشد. 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

از بررسی نتایج اندازه گیری ها و آنالیزها بدست آمد علاوه بر تایید هدف اصلی که تشکیل سیستم لایه نازک ZnO:Al به این نتایج می رسیم: برای روش اکسیداسیون حرارتی در معرض اتمسفر هوا کمترین مقاومت حاصله از نمونه اکسید شده در مدت 510 ثانیه بدست آمد که مقدار آن برابر با $0.905 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ می باشد. اکسیداسیون حرارتی منجر به بلورینگی لایه های نازک تشکیل شده می شود که نمونه های دارای ساختاری چند بلوری می باشند. اکسیداسیون حرارتی در کنار اکسید کردن لایه Zn نوعی فرآیند آنیل کردن هم می باشد که سبب بزرگ شدن اندازه دانه ها و کاهش مقاومت الکتریکی بیشتری می گردد. میزان عبوردهی نور در طول موج $300-700 \text{ nm}$ برای لایه اکسید شده به روش حرارتی حدوداً 85 درصد می باشد. مقدار گاف انرژی در بهترین حالت برای نمونه ساخته شده به طریق اکسیداسیون حرارتی گاف انرژی 3.26 eV و لبه جذب 380 nm بود. شفافیت نمونه های ساخته شده با روش اکسیداسیون حرارتی، یکنواختی خوبی در ناحیه طول موج مرئی دارند.