



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک
ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و
فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۱۱-۹ بهمن ۱۳۹۷



اثر بازپخت بر رفتار اپتیکی لایه‌های اکسید روی (ZnO) نهشته شده با روش لایه نشانی لیزری

فائزه حسنی^۱، مهرناز سیم‌دار^۱، محمدامین بصام^۲، سیده ثریا موسوی^۱، بتول سجادی^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهرا

۲- دانشکده الکترونیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده - اکسید روی ZnO یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فلزی است که به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد در ابزارهای اپتیکی به ویژه در ادوات جذب و گسیل پرتو فرابنفش کاربرد فراوانی دارند. ویژگی لایه‌های نازک ZnO تا حد زیادی وابسته به روش لایه‌نشانی آن است. لایه‌نشانی لیزر پالسی یکی از روش‌های کارا برای تهیه انواع لایه‌های ZnO است. در این مقاله، رفتارهای اپتیکی لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش لایه نشانی لیزر پالسی بدون بازپخت و پس از انجام عملیات حرارتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. برای این منظور مشخصه‌های جذبی، عبوری و همچنین گاف اپتیکی لایه‌ها به کمک طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت که مشاهده می‌شود پس از بازپخت میزان عبور در ناحیه فرابنفش ۲۰٪ بیشتر شده و گاف انرژی ۰/۳ eV افزایش یافته است. علاوه بر آن مشخصه‌های سطحی لایه‌ها با استفاده از تصاویر اپتیکی و میکروسکوپ الکترونی بررسی شده است، که مشخص می‌شود اندازه ذره‌ها پس از بازپخت افزایش می‌یابد.
کلیدواژه- اکسید روی، لایه‌نشانی لیزر پالسی، گاف انرژی

Annealing Effects on Optical Properties Zinc Oxide (ZnO) Thin Films

Faezeh Hassani¹, Mehrnaz SimDar¹, Mohammad Amin Bassam², Seyedeh Soraya Mousavi¹,
Batool Sajad¹

1-Physics Department, Alzahra University

2- Electronics Department, Malek Ashtar University

Abstract- Zinc Oxide, as one of the most important metal oxides, has been widely applied in optical devices due to its unique properties. In fact, the specifications of the ZnO thin film depend thoroughly on the deposition method. Pulsed Laser Deposition (PLD) is one of the most efficient methods for preparing ZnO films. In this paper, the optical behavior of prepared ZnO thin films through PLD was investigated using two kinds of samples, as deposited layer and the annealed sample. For this aim, absorption, transmission and optical band gaps of the samples were measured by the use of UV-VIS spectroscopy. After annealing, the ultra-violet transmission rate was increased by 20% and the energy band gap was increased by 0.3 eV. Moreover, the surface morphology of the samples was studied using the optical and scanning electron microscopy images which ultimately showed an increase in the grain's size.

Keywords: band gap, pulsed laser deposition, Zinc oxide

مقدمه

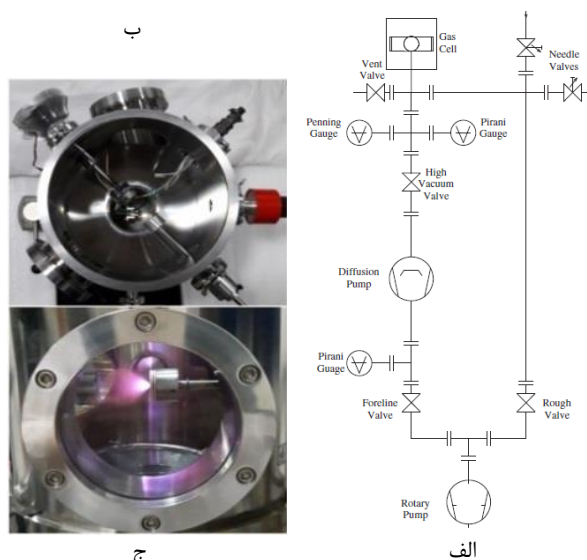
اکسید روی یک نیم رسانای با گاف انرژی مستقیم $3/37\text{eV}$ و انرژی اکسایشی 60meV است؛ که کاربردهای فراوانی در ساخت ابزارهای اپتیکی، الکترونیکی، اپتوالکترونیکی پیدا کرده است. علاوه بر این شفاف بودن، پاسخ دهی سریع و نشان دادن رفتار اپتیکی غیرخطی، اکسید روی را به ماده‌ای پر کاربرد در ساخت آشکارسازهای فرابنفش، صفحه‌های نمایش، حسگرهای گازی و سلول‌های خورشیدی تبدیل کرده است [۱-۲]. ویژگی‌های لایه نازک اکسید روی به شدت به روش لایه‌نشانی آن بستگی دارد. در میان روش‌های لایه‌نشانی، روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) که برپایه نهشت بخار فیزیکی بنا شده، با توجه نرخ بالای لایه‌نشانی، کیفیت بالا، حفظ استوکیومتری لایه و سادگی اجرا، برای لایه‌نشانی انواع فلزها، نیم‌رساناها، مواد عایق و پلیمرها بکار گرفته شده است [۳]. این روش منحصر به فرد با قابلیت اجرا در فشارهای بالای گاز پس‌زمینه است و برای تهیه انواع لایه‌های آلاییده، ناآلاییده، تک‌کریستالی و پلی‌کریستالی ZnO، به کار برده شده است [۴].

در روش PLD پس از تخلیه محفظه لایه‌نشانی، باریکه‌ای از پالس‌های پراثری لیزر به سطح هدف برخورد کرده تا مواد کنده شده از آن وارد خلاء شود. ذره‌های کنده شده، یک پلوم پلاسمای نورانی مخروطی شکل تشکیل داده و به سمت زیرلایه که در فاصله مشخصی از هدف قرار دارد، کشیده می‌شود. سپس به صورت یک لایه نازک روی آن رسوب می‌کند.

بازپخت بعد از لایه‌نشانی، در صورتی که لایه رشد داده شده به گرما حساس نباشد، باعث تغییر در ساختار و نواقص شبکه می‌شود و ذره‌ها منظم‌تر در کنار هم قرار می‌گیرند. دمای انیل بین نیم تا یک‌سوم دمای ذوب ماده نهشته شده انتخاب می‌شود [۵].

در این مقاله، برپایی و راه‌اندازی لایه‌نشانی لیزری پالسی و به کارگیری آن برای تهیه یک لایه نازک ZnO بر شیشه گزارش شده است. سپس در فرآیند بهینه‌سازی لایه، اثر بازپخت بر رفتار اپتیکی لایه مورد بررسی قرار گرفته است. ریخت‌شناسی سطح با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و جذب اپتیکی با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مطالعه شده و با استفاده از رابطه تاک، گاف انرژی لایه‌ها محاسبه شده است.

چیدمان آزمایشگاهی و نحوه تهیه نمونه‌ها

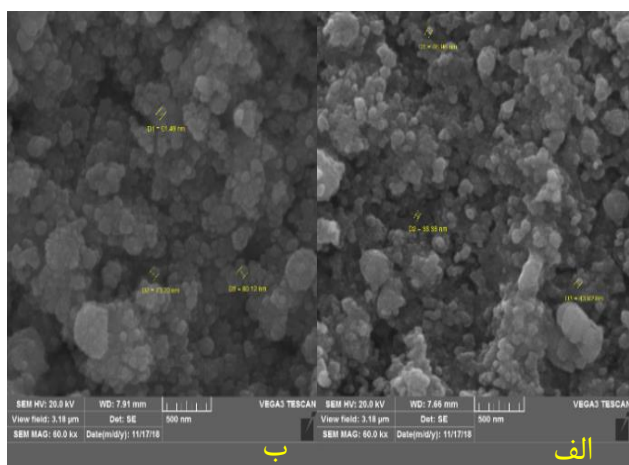


شکل ۱: (الف) طرحواره سیستم خلاء (ب) تصویر محفظه لایه نشانی از بالا (ج) تصویر پلوم مربوط به ZnO

برای رسیدن به خلاء مورد نیاز در فرایند لایه‌نشانی، چیدمان آزمایشگاهی شکل ۱-الف شامل یک پمپ دیفیوژن با توانایی خلاء نهایی، 10^{-6}mbar به همراه پمپ پشتیبان روتاری با توانایی خلاء نهایی حدود 10^{-3}mbar برپا شده است. برای اندازه‌گیری فشار نیز فشارسنج‌های پیرانی و پنینگ به کار برده شده است. یک محفظه شش پنجره‌ای (شکل ۱-ب) از جنس استنلس استیل با حجم 21 litre به عنوان محفظه پرتودهی ساخته شده است. برای تهیه لایه‌های ZnO روی زیرلایه شیشه‌ای، قرص ZnO با خلوص بالا از نانوپودر اکسید

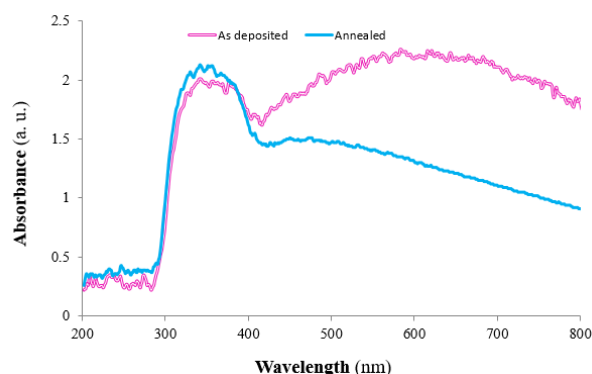
تحلیل و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، بازپخت سبب انباشتگی یکنواخت‌تر ذره‌ها روی هم شده است. اندازه ذره‌ها نیز از حدود ۴۰ nm به حدود ۸۰ nm افزایش یافته است.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (الف) لایه بدون بازپخت؛ (ب) لایه بازپخت شده

طیف جذب نمونه‌های ZnO نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. بیشترین جذب در طول موج حدود ۳۵۰ nm، معادل گاف انرژی ۳/۳ eV رخ داده است. جذب فرابنفش برای نمونه بازپخت شده افزایش یافته است. همچنین انتقال آبی که موجب افزایش گاف انرژی لایه نیز می‌شود، نشان دهنده بهبود کیفیت کریستالی و انسجام بلورک‌ها است.



شکل ۴: طیف جذب UV-VIS لایه‌ها

روی با خلوص ۹۹/۹۶٪ در فشار حدود ۱۰^{-۴} kPa ساخته شده است. زیرلایه شیشه‌ای روی نگهدارنده مخصوص در فاصله ۳/۵ cm از هدف نصب و پیش از پرتودهی تا دمای ۳۵۰ °C گرم شده است. هدف با یک لیزر Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm و عرض پالس ۵ ns در فشار محفظه ۱۰^{-۵} mbar، پرتودهی شده است.

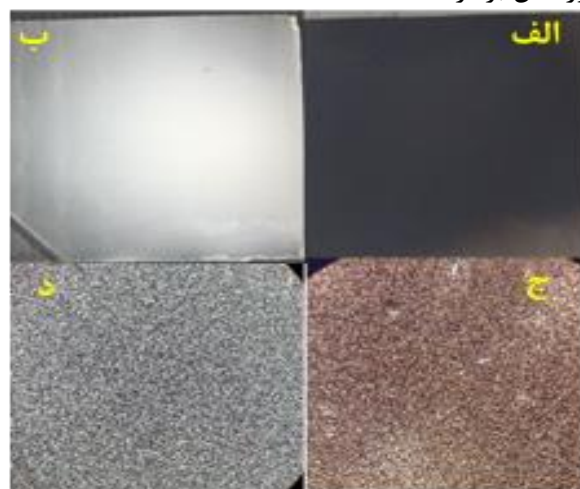
طیف‌سنجی نمونه‌ها نیز با استفاده از یک طیف‌سنج شرکت phystec انجام شده است.

برای بررسی اثر بازپخت، شرایط پرتودهی نمونه‌ها یکسان و به شرح جدول ۱ انجام شده است:

جدول ۱: پارامترهای پرتودهی برای لایه نشانی

شاریدگی (J/cm ²)	تعداد پالس	نرخ تکرار (Hz)
۱/۰۲	۱۰۰۰۰	۵

به منظور بررسی اثر بازپخت بر لایه‌ها، یکی از آنها، به مدت نیم ساعت با دمای ۴۰۰ °C بازپخت شده است. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود لایه پس از لایه‌نشانی کاملاً سیاه رنگ بوده، که به نظر می‌رسد سیاهی ناشی از سوختن بخارهای داخل محفظه است؛ پس از بازپخت سیاهی لایه به طور کامل برطرف شده است.



شکل ۲: تصویر لایه‌های ZnO؛ (الف) بازپخت نشده، (ب) بازپخت شده، تصویر میکروسکوپی لایه: (ج) بازپخت نشده؛ (د) بازپخت شده

با استفاده از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و محل تقاطع خط مماس بر آن با نمودار افقی، گاف انرژی قابل محاسبه است (شکل ۶). به این ترتیب، گاف نمونه بازپخت نشده برابر 2.6 eV و 2.9 eV به دست می‌آید.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر بازپخت بر ویژگی‌های لایه‌های تهیه شده با PLD بررسی شده است. دو نمونه مشابه ZnO در فشار 10^{-5} mbar محفظه، و با پرتو دهی لیزر Nd:YAG (1064 nm) تهیه و سپس یکی از لایه‌ها تا دمای 400°C بازپخت شده است. براساس نتایج به دست آمده، بازپخت سبب افزایش گاف انرژی و نیز یکنواختی بیشتر و بزرگتر شدن ذرات شده است. همچنین بازپخت منجر به افزایش جذب و کاهش عبور در ناحیه UV و افزایش تراگسیل در ناحیه مرئی شده است. انتقال آبی مشاهده شده نیز نشان‌دهنده رابطه مستقیم بین گاف انرژی و کیفیت ساختار کریستالی است.

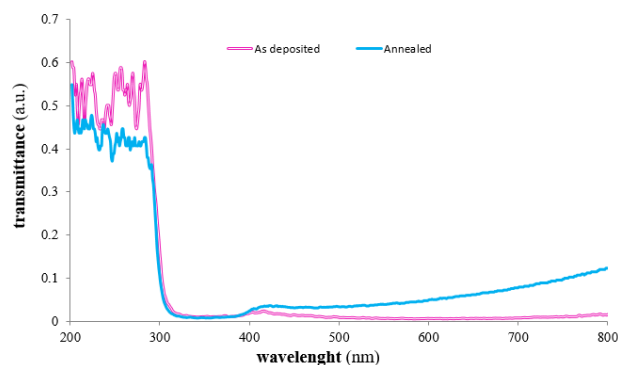
مرجع‌ها

- [1] A. Janotti, & C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Reports on progress in physics*, 72(12), 126501, 2009.
- [2] A. Vincze, J. Bruncko, M. Michalka, & D. Figura, "growth and characterization of pulsed laser deposited ZnO thin films", *Open Physics*, 5(3), 2007.
- [3] R. Eason, Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials, Wiley, 2007.
- [4] J. B. Franklin, *Pulsed laser deposition of zinc oxide thin film for optoelectronic applications*, Ph.D. dissertation, Dept. Material. Eng., Imperial College London, London, 2012.
- [5] S. Ma, H. Liang, X. Wang, J. Zhou, L. Li, & C.Q. Sun, "Controlling the band gap of ZnO by programmable annealing", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(42), 20487-20490, 2011.
- [6] S. Sanjeev, & D. Kekuda, "Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) thin films prepared by spin coating process", In IOP. Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 73, No. 1, 2015.
- [7] k. Panda & C. Jacob, "Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices", *Solid-state Electronics*, 73, 2012.

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف عبوری آنها در بازه طول موجی 200 تا 800 nm با استفاده از از رابطه زیر محاسبه و در شکل ۵ ترسیم شده است [۶].

$$T = 10^{-A} \quad (1)$$

که T و A میزان عبور و جذب اپتیکی است. از آنجا که بازپخت باعث افزایش شفافیت لایه می‌شود تراگسیل در ناحیه مرئی برای لایه بازپخت شده حدود 10% بیشتر شده اما بدلیل چگال‌تر شدن، تراگسیل در ناحیه فرابنفش 20% کاهش یافته است. افزایش جذب و کاهش عبور لایه‌های بازپخت شده با گزارش‌های قبلی مشابه که لایه نازک به روش‌های دیگر تهیه شده [۶] نیز سازگار است.



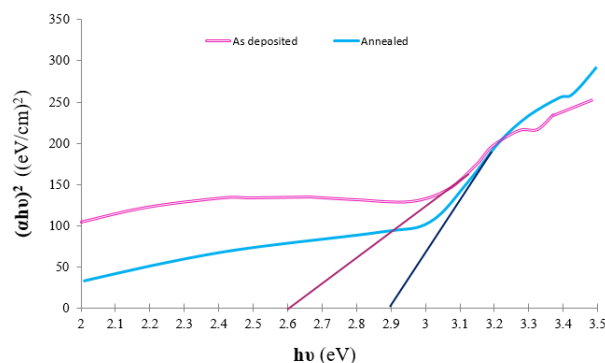
شکل ۵: نمودار طیف گسیلی لایه‌ها

ضریب جذب و گاف انرژی نمونه‌ها به ترتیب، از رابطه‌های ۲ و ۳ (رابطه تاک) تعیین شده است [۷].

$$T = e^{-\alpha t} \quad (2)$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

که t ضخامت لایه‌ها، α ضریب جذب، E_g گاف انرژی نمونه‌ها و $h\nu$ انرژی فوتون فرودی است.



شکل ۶: نمودار تغییر $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های ZnO