تحسين خواص اغشية اوكسيد الزنك ZnO المرسبة باستخدام ارضية من Al_2O_3/Si

رضيـــة مهـدي شـــاكر
كلية العلـــوم/جامعـة الكوفة
قســـم الفيـزيـــاء

الخلاصـــــة:

حضرت اغشية عالية الجودة من اوكسيد الزنك ZnO المرسبة على ارضية من السليكون البلوري Si(100) بطريقة الترذيذ للبخار الكيميائي للمعادنMOCVD وايضا قمنا بنفس الطريقة تحضير الطبقة الفاصلة Al_2O_3 وهي طبقة رقيقة تفصل بين اوكسيد الزنك والسليكون استخدمناها لتحسين خواص اغشية اوكسيد الزنك البلورية .تمت دراسة التركيب البلوري للأغشية المذكورة بأستخدام حيود الاشعة السينيه (XRD) كما تمت دراسة الخصائص البصرية بأستخدام مطياف التلوءلوء البلوري (PL) . وقد وجدنا تحسن كبير في خواص وتركيب اغشيةZnO باستخدام الطبقة الفاصلة Al_2O_3 مقارنة مع اغشية ZnO/Si التي لم تستخدم الطبقة الفاصلة . حصلنا من حيود الاشعة السينية على قمة حادة عند 0002 (أي ان الغشاء ZnO ذو تركيب سداسي .كما حصلنا على خواص بصرية جيد ة . كما وجدنا من طيف رامان انه بامكان ا نا السيطرة على الاجهاد الناتج من انماء اغشية ZnO.

المقدمـــة:

يعتبر اوكسيد الزنك من ا شباه الموصلات نوع II–VI ذو التركيب السداسي ويمتلك فجوة طاقة مباشرة بحدود 73.3 eV عند درجة حرارة الغرفة(RT) وطاقة ترابط كبيرة بحدود 1] 60MeV] .

تستخدم هذه الاغشية في عدة تطبيقات مثل المجسات والاقطاب الشفافة ومعدات الموجات الصوتية وكواشف الاشعة الفوق البنفسجية والثنائيات الباعثة للضوء وثنائيان االيزر وغيرها.استخدمنا طريقة الترذيذ للبخار الكيميائي للمعادن MOCVD لتحضير اغشية ZnO [2,3] والتي تتميز باعطائنا اغشية بمعدل ترسيب جيد , والحصول على نماذج كبيرة ومتجانسة وكذلك امكانية التطعيم وتحت مختلف الظروف [4].الارضيات المستخدمة لترسيب اغشية ZnO عليها اكثرها جودة هي الياقوت الازرق [5] ولكنها غير عملية لكونها غالية الثمن وكذلك صعوبة تكوين شريحة منها بالمقارنة مع السليكون الذي له عدة محاسن مثل قلة الكلفة وكبر الشرائح الممكن تحضيرها منه . عمليا السليكون البلوري (100) ذو استخدام واسع في النبائط وتكنولوجيا الدوائر المتكاملة ان ترسيب اوكسيد الزنك ZnO على ارضية من السليكون لا يعطينا نماذج جيدة وذلك بسبب عدم التلائم (التوافق) للشبيكتين ومعامل التمدد الحراري للسليكون واوكسيد الزنك مما يجعل الانماء المباشر بينهما امرا صعبا ويعطينا اغشية عشوائية او متعددة البلورات.حديثا وبعد التطور التكنولوجي تمكن من انماء اغشية اوكسيد الزنك عالية الجودة وذلك بترسيب ظبقة فاصلة بين السـليكون واوكسـيد الزنك وتـستخدم مواد مختلـفة كطبقة فاصلـــــة من[6,7], MgO , GaN Al_2O_3] .وفي بحثنا هذا استخدمنا Al_2O_3 كارضية لترسيب غشاء ZnO عليها . حيث ان الطبقة Al_2O_3 ذو التركيب المكعب تستخدم كطبقة فاصلة بين ZnO و Si لتحسين نوعية الاغشية ان تا ثير الطبقة Al_2O_3 على جودة الاغشية والخصائص البصرية سنتناولها بالتفصيل في بحثنا هذا . حيث وجدنا ان خواص اغشية اوكسيد الزنك قد تحسنت كثيرا باستخدام هذه الطبقة الفاصلة .

الجـــزء العمـــلي :

رسبت اغشية ZnO على ارضية من السليكون البلوري Si(100) باستخدام الطبقة الفاصلة Al_2O_3 بدون استخدام الطبقة الفاصلة بطريقة الترذيذ للبخار الكيميائي للمعادن MOCVD)) رسبت غشاء Al_2O_3 البلوري على اساس من السليكون البلوري Si(100)) تحت ضغط واطيء ودرجة حرارية عالية 1050 C^o باستخدام $Al_2(CH_3)_2$ و O_2 كمصدرين للالمنيوم والاوكسجين , الضغط المستخدم في الترسيب 20 Torr وسمك الغشاء Al_2O_3 هو 70 nm بعدها رسبنا غشاء ZnO باستخدام نفس المنظومة (MOCVD) وعند درجة حرارة 300 ^0C باستخدام $Zn(C_2H_5)_2$(DEZn) و N_2O كمصدرين لكل من Zn و O .

في بحثنا هذا لم نستخدم التطعيم للاغشية . واسخدمنا غاز الاركون Ar عالي النقاوة كغاز خامل بمـــعدل تدفق /$cm^3$60 s اما معدل تدفق N_2O فانة /$cm^3$100 s . وكان الضغط داخل حجرة الترسيب هو 20

Torr استخدمنا حيود اشعة X للتحقق من التركيب البلوري للاغشية , كما استخدمنا مطياف التلؤلؤ البصري في دراسة الخواص البصرية للاغشية .

النتائج والمناقشـــــة :

من المعروف ان درجة حرارة التحلل لمادة DEZn هي 280 8] ^0C] وحيث ان N_2O لا يعطي أي بروكسيد غير مستقر مع DEZn خلال عملية التفاعل والتفاعل الجانبي .لذا فمن السهولة السيطرة عليه مع مصادر الاوكسجين الاخرى . لذا استخدمنا في بحثنا هذا N_2O كمصدر للاوكسجين .

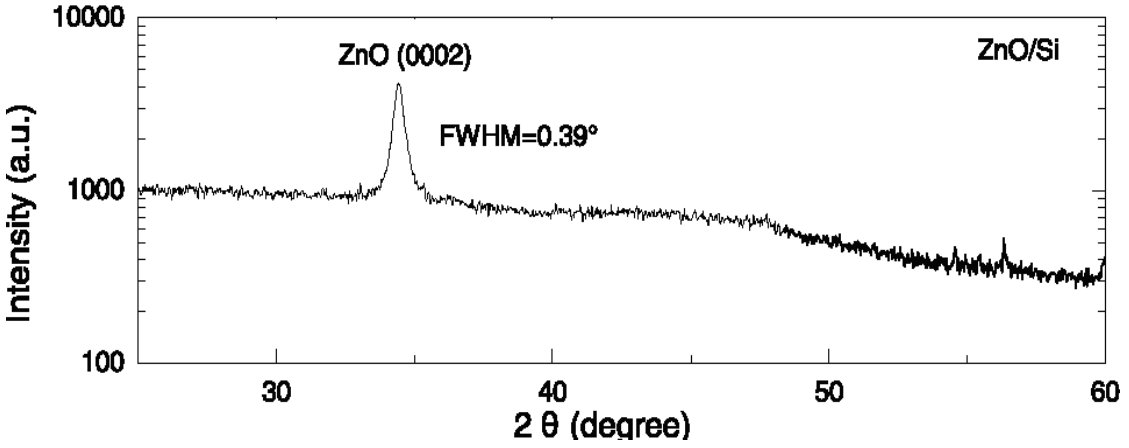
والتفاعلات التي تحصل هي :

$$Zn\text{-}O\text{-}R+N_2 \rightarrow R\text{-}Zn\text{-}R+N_2O \quad (1)----------$$

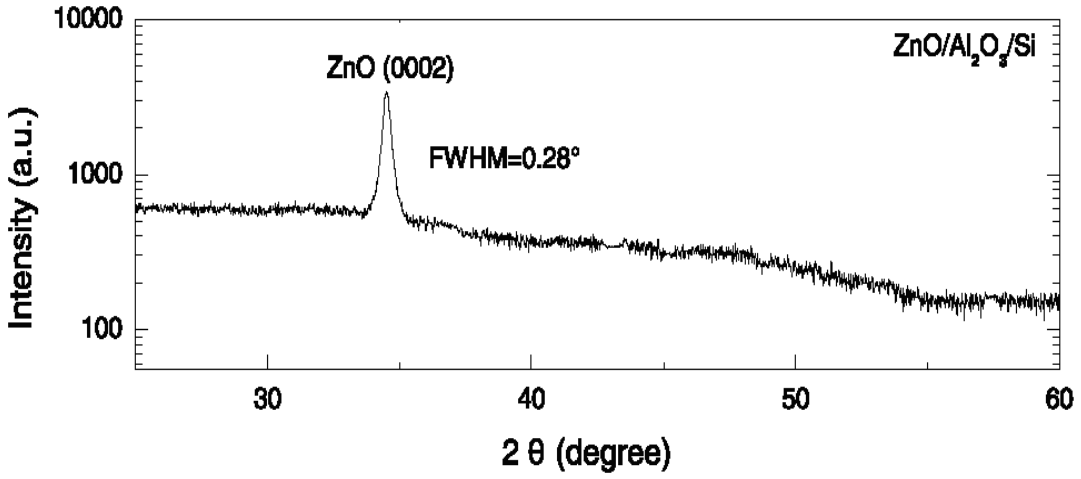
$$R\text{-}O\text{-}Zn\text{-}O\text{-}R+N_2 \text{ -----(2)} \rightarrow R\text{-}Zn\text{-}O\text{-}R+N_2O$$

ان معدل التفاعل في الصيغة الثانية (2) هو اقل مما في الصيغة الاولى (1) والناتج النهائي هو اوكسيد الالكين R-O-Zn-O-R .وقد افترضنا ان هذه التفاعلات يمكن ان تتم في درجات حرارية منخفضة . عموما فان تبخر اوكسيد الالكين هو اقل بكثير من الكين المعادن R-Zn-O-R . لذا فان التفاعل الاول ينتج اوكسيد الالكين والمرافقات له . اما التحلل الحراري الجانبي فانه ينتج اوكسيد الالكين وZnO . على أي حال فان تفاصيل التفاعل تتطلب دراسة خاصة لتوضيح ميكانيكية التفاعل الذي يحدث .

لفحص تركيب اغشية ZnO استخدمنا حيود اشعة (XRD X) , وحصلنا على النتائج كما في الشكلين (1) و (2) اذ لوحظ ظهور قمة واحدة فقط عند $2\theta = 34.4°$ لاغشية (ZnO(0002 مما يشير الى ان التركيب السداسي هو المهيمن على غشاء ZnO كذلك تشير النتائج على تمحور حول محور C .

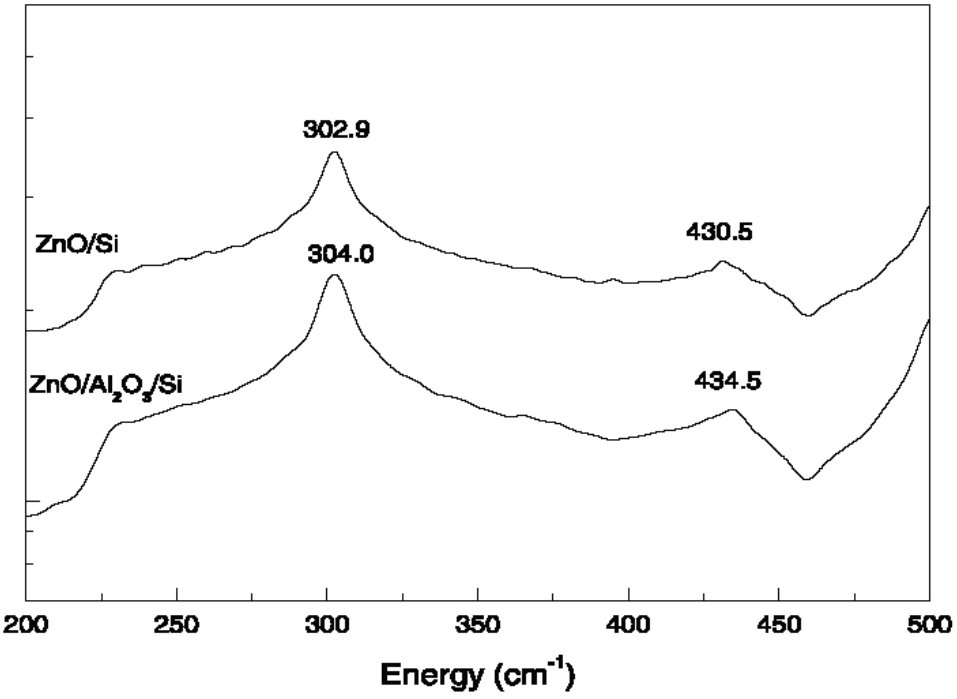


الشكل (1) نموذج حيود اشعة X لاغشية ZnO/Si



الشكل (2) نموذج حيود اشعة X لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$

ان القمة (2000) لاغشية ZnO/Si واغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ تقع تقريبا عند 34.4° و 34.5° على التوالي , اي ان القمة (0002) قد زحفت باتجاه الزاوية الاكبر بالنسبة لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$. ان هذا الزحف يشير الى وجود اجهاد في المنظومه 9]] ووفقا لقانون براك للحيود في البلورات $(n\lambda = 2d\sin\theta)$ فأن ثابت الشبيكة كان بحدود $0.521nm$ لاغشيةZnO/Si و $0.519nm$ لاغشية$ZnO/Al_2O_3/Si$. اما قيمة ثابت الشبيكه لاغشية ZnO فهو 10] 0.5205nm , [والذي هو اصغر مما لاغشية ZnO/Si وهذا يعني ان نمو اغشية ZnO قد تعرض لبعض الاجهادات اما ثابت الشبيكه لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ فهو قريب جدا من ثابت الشبيكه للـ ZnO العديمة الاجهاد وهذا يعني ان اجهاد الشد بقي ضمن المدى المحدود ، وان الاجهاد يضغط باتجاه محور C .ان عرض منتصف القمه (FWHM) لاغشية ZnO/Si و $ZnO/Al_2O_3/Si$ هي 0.39^o و 0.28^o على التوالي حيث نلاحظ ان عرض المنتصف للقمة (FWHM) لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ يكون اضيق هذا يعني الخواص البلوريه لأغشية ZnO قد تحسنت باستخدام الطبقه الفاصله Al_2O_3 ذات التركيب المكعب .وهذا يعني ان عدم التطابق و الاجهادات قد قلت باستخدام الطبقه Al_2O_3 ، مما ادى الى نقصان في عرض المنتصف للقمه (FWHM) . كما يبين الشكل (3) طيف رامان لاغشية ZnO و ZnO مع الطبقه Al_2O_3 حيث يتبلور ZnO على شكل تركيب سداسي .



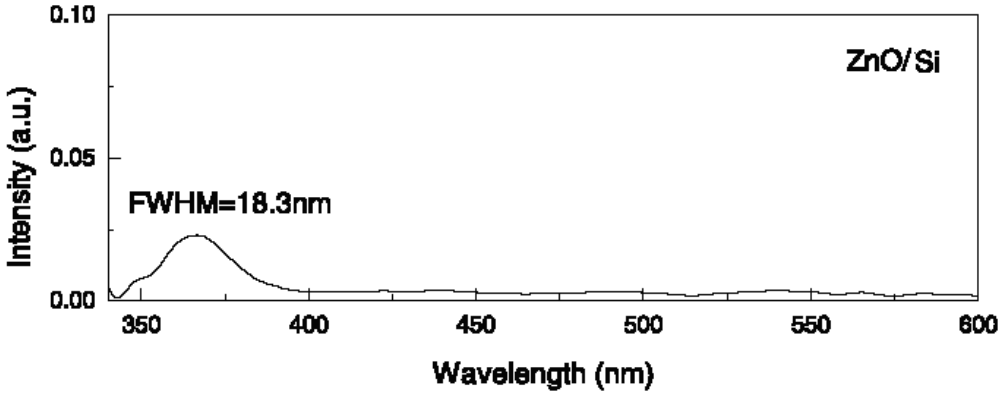
الشكل (3) طيف رامان لاغشية ZnO/Si واغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$

ان نموذج رامان الفعال هو [11 $A_1+2E_2+E_1$], حيث ان E_2 يمثل التركيب المنتظم وتعزى القمم عند الترددات $340.5cm^{-1}$ و $434.5cm^{-1}$ في الشكل (3) الى انبعاث فونونين ضوئيين غير مستقطبين E_2 بالنسبه لاغشية ZnO . والقمم $302.9cm^{-1}$ و $304cm^{-1}$ تعود الى فونون ضوئي للاساس Si .لبلورة ZnO الاحادية هناك قمة حادة حول 12 $437cm^{-1}$]], ذات التردد العالي E_2 . . بالرجوع الى قمة رامان لاغشية ZnO احادية البلوره مع الطبقه الفاصلة Al_2O_3 نلاحظ وجود ازاحه ملحوظه باتجاه الترددات الواطئه .ان ازاحة تردد الفوتون E_2 تعطي معلومات عن الاجهاد ، وان الملاحظات السابقة تبين العلاقة بين الاجهاد والتردد E_2 ، والازاحه العليا لنموذج E_2 تشير الاجهاد الضاغط والازاحه السفلى لنموذج E_2 فهو يشير الى اجهاد الشد [12] . ان ازاحة القمم وجدت تساوي $6.5cm^{-1}$ و $2.5cm^{-1}$ وهذا يعني وجود اجهاد الشد على النوعين من اغشية ZnO ، ونتائج التجربه تشير الى ان مقدار ازاحة التردد لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ هي اقل بكثير مما لاغشية ZnO وهذا يشير الى ان الاجهاد المتبقي قل بمقدار $4cm^{-1}$ باضافة طبقة الـ Al_2O_3 الفاصلة ، وهذا دليل على ان ترسيب ZnO على ارضيه من Al_2O_3/Si بدلا من استخدام ارضيه من Si مفيد ومجدي للتقليل من الاجهادات على اغشية ZnO ان ظهور الاجهاد على المنظومه ZnO/Si ناتج كما ذكرنا من عدم تلائم ثوابت الشبيكه واختلاف معامل التمدد الحراري بين السلكون Si واوكسيد الزنك ZnO وفقا لعلاقة عدم التلائم بين الشبيكتين التي يمكن كتابتها بشكل تخطيطي بالشكل :

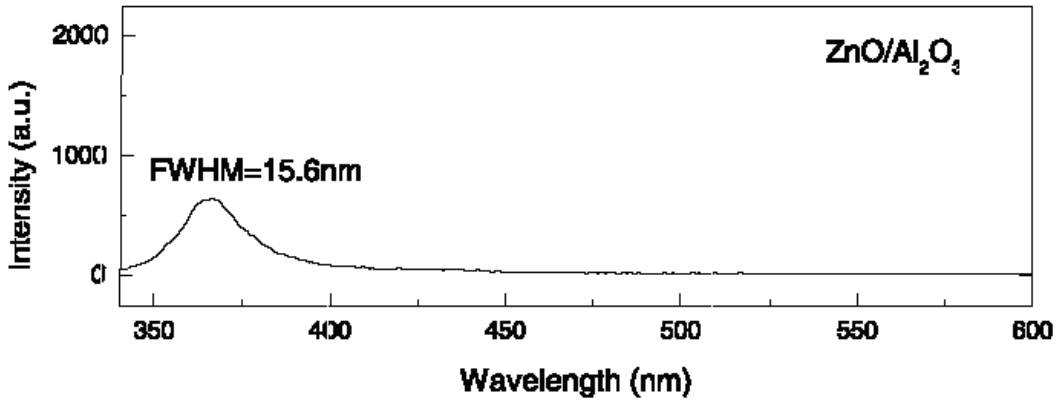
[0002]Si[001]//[001] // ZnO مـــــــع , $2a_o(Al_2O_3) \approx a_o(Si$)ان عدم التلائم الشبيكي بين الطبقه Al_2O_3 و Si هو بحدود 2.4% وهو اصغر بكثر من عدم التلائم بين الـ Si و ZnO ، لذالك فأن الاجهاد في حالة $ZnO/Al_2O_3/Si$ ينشاء من عدم التلائم البسيط بين ZnO و Al_2O_3 والسبب الاخر في حصول الاسترخا في شد منظومة $ZnO/Al_2O_3/Si$ ناتج من الميكانيكيات الاخرى مثل الازدواج وعرقلة الانزلاق وعرقلة التسلق ، كما ان وجود الخلع واعاقة الازدواج قرب او في منطقة الاتصال بين ZnO و Al_2O_3 يؤدي الى تعزيز استرخا الشد [13] .

كما ان دراسة حيود اشعة اكس (XRD) يؤكد تقليل عدم التلائم الشبيكي بين ZnO و Si وكذالك نقصان الاجهاد ويعزى ذالك لوجود الطبقة Al_2O_3 لكونها جيدة لتبئير جزيئات ZnO عليها .

ان الانبعاث الضوئي تم دراسته باستخدام طيف التلؤلؤ البصري PL الشكل(4) ,والشكل والشكل (5) عند درجة حرارة الغرفه .



الشكل (4) يمثل طيف التلؤلؤ البصري PL لاغشية ZnO/Si



الشكل (5) يمثل طيف التلؤلؤ البصري PL لاغشية ZnO/Si
و$ZnO/Al_2O_3/Si$ المقاسة عند درجة حرارة الغرفة.

هناك قمة الانبعاث لاغشية ZnO/Si عند 375nm و قمة عند 373nm لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ هاتين القمتين تنسبان الى انبعاث زوج الكترون – فجوه حيث تنصرف ذرات الزنك كمانحات وتشارك في قمة الانبعاث 14] DAP] . في درجة حرارة الغرفة المستويات المثارة والانبعاث DAP تغير من اعادة الاتحاد الحر كما موضح في الشكل 5)) ولحساب خواص التلؤلؤ لاغشية ZnO ومعدل شدة الانبعاث للمستويات القريبة NBE الى حافة المستويات البعيدة DLE في طيف التلؤلؤ PL المأخوذه عند درجة حرارة الغرفة RT ، نلاحظ ان كلا من ZnO/Si و $ZnO/Al_2O_3/Si$ تظهر انبعاث ضعيف جدا لل DLE عند حوالي 490nm و انبعاث واضح NBE عند 366nm ، والقمه NBE الواضحه ناتجة من اعادة الاتحاد لحاملات الشحنة المثاره كما في الشكل (5) وشدة القمه NBE لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ اكبر بحوالي 10000 مره مما هي لاغشية ZnO/Si وان عرض المنتصف للقمة (FWHM) لقمة NBE لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ حوالي 15.6nm وهي اصغر مما لاغشية ZnO/Si وهذا يدل على ان الخواص البصرية لاغشية $ZnO/Al_2O_3/Si$ افضل بكثير

مما لاغشية ZnO المرسبة مباشرة على ارضية السلكون Si(100) ، وهذا ناتج من تحسن جودة البلوره

الخاتمــة:

يمكن الحصول على اغشية ZnO العالية الجودة بترسيبها على بلورة السليكون Si(100) بطريقة الترذير للبخار الكيميائي المعدني MOCVD . فحوصات اشعة X وطيف رامان وكذالك طيف التلؤلؤ البصريPL تبين ان جودة اغشية ZnO قد تحسنت باستخدام الطبقة الفاصله Al_2O_3 مقارنة مع اغشية ZnO المرسبه على Si(100) مباشرة حيث نلاحظ ظهور دوران حول محور C وعرض منتصف القمة (FWHM) يكون قليل كذالك نقصان الاجهاد ، كما نلاحظ ظهور قمة كبيره واضحة عند 366nm ناتجه من انبعاث ذيول الحزم للـ ZnO وهذا يعني انه يمكن استخدام الطبقه الفاصله Al_2O_3 كارضيه مفضله للحصول على اغشية ZnO عالي الجودة افضل من اغشية ZnO المرسبه على ارضية من السلكون البلوري ، كما يعطينا اغشية ذات تركيب وخواص بصريه جيده . كما وجدنا ان نتائجنا تتوافق مع نتائج البحوث في هذا المجال .

المصـــادر: -

1- Chen Y, Bagnall D M, Ko H J, Park K T, Hiraga K, Zhu Z Q and Yao T 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912

2- Minami T, Nanto H and Takata S 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 958

3- Roth A P and Williams D F 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 2684

4- Gorla C R, Emanetogly N W, Liang S, Mayo W E, Lu Y, Wraback M and Shen H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2595

5- Chen Y, Bagnall D M, Zhu Z Q, Sekiuchi T, Park K T Hiraga K, Yao T, Koyama S, Shen M Y and Goto T 1997*J. Cryst. Growth.* **181** 165

6- Haga K, Suzuki T, Kashiwaba Y, Watanabe H, Zhang B P and Segawa Y 2003 *Thin Solid Films* **433** 131

7- Onuma T, Chichibu S F, Uedono A, Yoo Y Z, Chikyo T, Sota T, Kawasaki M and Koinuma H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 23

8- Sallet V *et al* 2002 *Mater. Lett.* **53** 126–31

9- Gupta V and Mansingh A 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1063

10- Puchert M K, Timbrell P Y and Lamb R N 1996 *J. Vac. Sci. Technol* A **14** 2220

11- Damen T C, Porto S P S and Tell B 1966 *Phys. Rev.* **142** 570

12- Huang Y, Liu M, Li Z, Zeng Y and Liu S 2003 *Mater. Sci. Eng.* B,9111

13- Yamazaki K, Yamada M, Yamamoto K and Abe K 1984 *Japan. J. Appl Phys.* **23** 681