الانتقالات الألكترونية لأغشية اوكسيد الزنك ZnO المحضرة بطريقة الاكسدة الحرارية

سالم جلود عطية

فرع العلوم الأساسية، كلية طب الاسنان، جامعة بغداد

استلم البحث في:4 ، ايار ، 2008

قبل البحث في: 13، اذار، 2011

الخلاصة

حّضرت اغشية اوكسيد الزنك ZnO الرقيقة بسمك 0.84 مايكرون بطريقة الاكسدة الحرارية السريعة بوساطة الصفيحة الساخنة وعند درجة حرارة 350 مئوي بزمن اكسدة خمس دقائق للحصول على افضل اكسدة لاغشية الخارصين المحضرة بهذه الطريقة و بضغط 10^{-5} تور لمنظومة التبخير والمرسبة على قواعد زجاج عادي Cover Slides. ومن خلال قياس النفاذية والامتصاصية لهذا الغشاء عند مدى 300–900 نانومتر، وجد ان فجوة الطاقة المباشرة لهذا الغشاء بلغت 2.50 الكترون فولت، وان فجوة الطاقة غير المباشرة تبلغ 2.45 الكترون فولت.

الكلمات المفتاحية: فجوة الطافة، الاكسدة الحرارية ،الانتقالات الالكترونية.

المقدمة

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة او طبقات عديدة من ذرات مادة معينة سمكها يتراوح بين عشرات النانومترات الى مايكرومتر واحد. ونظرا لكون هذه الطبقة رقيقة جدا فانها ترسب على ألواح معينة يتم اختيارها اعتمادا على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية لها ومن هذه الالواح الزجاج و السليكون والالمنيوم وغيرها [1].

وقد تنوعت استعمالات الأغشية الرقيقة، اذ دخلت في صناعة ثنائيات الوصلة (p–n) والمقاومات وفي صناعة الدوائر الالكترونية وليزرات اشباه الموصلات والكواشف والخلايا الشمسية.

وفي هذا البحث تم انماء اغشية ZnO بتقنية الأكسدة الحرارية السريعة التي لها اهمية عظمى في تصنيع نبائط السليكون، اذ ان عملية الاكسدة الحرارية سواء كانت تقليدية Conventional ام سريعة Rapid تكون على نوعين اكسدة حرارية جافة بوجود الاوكسجين الجاف واكسدة حرارية رطبة بوجود بخار الماء[2].

الاكاسيد الحرارية المنماة بطريقة الأكسدة الحرارية الجافة تمتلك خصائص كهربائية عالية مقارنة مع الاكاسيد الحرارية المنماة بطريقة الأكسدة الحرارية الرطبة [3]. اذ ان الأكاسيد الحرارية هنا تمتلك أفضل الخصائص الكهربائية من حيث استقرارية الغشاء وكذلك قلة تيار التسريب وامتلاكها لجهد انهيارعال مقارنة بالأكسدة المنماة بطريقة الاكسدة التقليدية.

وتؤدي الأكسدة الحرارية دورا مهما في تكنولوجيا أشباه الموصلات الحديثة لانها تعد طبقة حماية تعزل النبيطة عن تأثير المحيط الخارجي وكذلك استعمالها موادا" مضادة للانعكاس في الخلايا الشمسية .وفي هذا البحث تم استعملت اكسدة حرارية رطبة بوجود بخار الماء، بينما حضرت اغشية اوكسيد الزنك عند باحثين اخرين باستعمال الترسيب الكيميائي والتلدين [4]،[5] .

النظرية

يتم حساب معامل الامتصاص α من معادلة الامتصاصية الآتية[6]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \text{----------} \quad (1)$$

اذ تمثل A امتصاصية الغشاء و t سمك الغشاء.

يتم حساب طاقة الفجوة Eg للانتقال المباشر المسموح باستخدام العلاقة[7].

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B\,(h\upsilon - Eg) \quad \text{----------} \quad (2)$$

تحسب طاقة الفجوة الممنوعة E'_g في الانتقال المباشرالممنوع من العلاقة[8]:

$$(\alpha h\upsilon)^{2/3} = B^{2/3}\,(h\upsilon - E'g) \quad \text{----------} \quad (3)$$

وفي حالة الانتقالات الالكترونية غير المباشرة،يتم استخدام العلاقة[9]:

$$\alpha = \frac{B\,(h\upsilon - E''_g \pm Ep)^r}{h\upsilon} \quad \text{----------} \quad (4)$$

اذ تمثل E''_g طاقة الفجوة الممنوعة في الانتقال غير المباشر وEp طاقة الفونون المساعد في عملية الانتقال غير المباشر والاشارة(−) لعملية امتصاص فونون،و(+) لعملية انبعاث فونون، و r=2 للانتقال غير المباشر المسموح وعليه :

$$(\alpha h\upsilon)^{1/2} = B^{1/2}\,(hv - E''_g \pm E_P) \quad \text{----------} \quad (5)$$

من هذه العلاقة يمكن حساب طاقة الفجوة الممنوعة (E''_g) وطاقة الفونون (E_P).

و r=3 للانتقال غير المباشر الممنوع

وعليه:

$$(\alpha h\upsilon)^{1/3} = B^{1/3}\,(hv - E''_g \pm E_P) \quad \text{----------} \quad (6)$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب قيمة طاقة الفجوة الممنوعة (E''_g) وطاقة الفونون (E_P).

ويتم حساب معامل الخمود k_o باستعمال العلاقة الآتية[10] :

$$k_o = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{----------} \quad (7)$$

اذ يمثل α معامل الامتصاص وλ الطول الموجي للشعاع الساقط .

يتم حساب معامل الانكسار باستخدام العلاقة[11]:

$$n_o = \frac{R+1}{R-1}\left(\frac{4R}{(R-1)} - k_o^2\right)^{1/2} \quad \text{----------} \quad (8)$$

اذ يمثل R الانعكاسية

يحسب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ε_1 باستعمال العلاقة[12]:

$$\varepsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \quad \text{----------} \quad (9)$$

يحسب ثابت العزل الكهربائي الخيالي ε_2 باستعمال العلاقة [12]:

$$\varepsilon_2 = 2n_o k_o \quad \text{----------} \quad (10)$$

يتم حساب التوصيلية الكهربائية باستعمال العلاقة [12]:

$$\sigma = \varepsilon_2 w \varepsilon_o \quad \text{----------} \quad (11)$$

اذ تمثل ε_o السماحية الكهربائية في الفراغ ،و w التردد الزاوي.

المواد وطرائق العمل

تم ترسيب غشاء الزنك Zn على قواعد من الزجاج العادي Cover slides بوساطة تقنية التبخير الحراري بالفراغ وبضغط قدره 10^{-5} تور لمنظومة التبخير مؤدية الى حدوث عملية التسامي على لوح زجاجي عادي موضوع فوق الصفيحة وعلى مقربة منها. تمت اكسدة الغشاء من الاكسدة الحرارية السريعة بوساطة الصفيحة الحارة في الهواء الجوي وبدرجة حرارة 350 مئوي وبوجود بخارالماء ولمدة زمنية قدرها خمس دقائق.وجد ان سمك الغشاء المحضر يساوي 0.84 مايكرون.

قيست النفاذية والامتصاصية لغشاء ZnO عند المدى الطيفي 300–900 نانومتر باستخدام مطياف من نوع فاريان استرالي المنشأ (uv–visible spectrorometer VARIAN)، وايجاد المدى الطيفي الذي يعمل به الغشاء ومن ثم ايجاد قيمة فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة له.

النتائج والمناقشة

يبين الشكل (1) فحوصات الاشعة السينية XRD طبيعة التركيب البلوري لاغشية ZnO المرسبة على قواعد زجاج عادي Cover Slides ، اذ اظهرت بانها ذو تركيب متعدد التبلور polycrystalline وباتجاهية (002). وهذه النتائج متطابقة مع البحوث السابقة[13–14]. .

يمثل الشكل (2) تغير معامل الامتصاص دالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO. يلاحظ من الشكل ان معامل الامتصاص يكون صغيرا عند الطاقات الواطئة ثم يبدأ بالزيادة وبمعدلات متزايدة بزيادة طاقة الفوتون. ان معامل الامتصاص يساعد على استنتاج أنواع الانتقالات الالكترونية، فعندما تكون قيم معامل الامتصاص عالية $\alpha > 10^4$ سم$^{-1}$ يتوقع حدوث انتقالات الكترونية مباشرة وتكون طاقة وزخم الالكترون محفوظتين[15].

يمثل الشكل (3) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون وبمد الجزء المستقيم من المنحني يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2 =0$ للحصول على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح، التي تبين انها تعادل (eV 2.50).

يمثل الشكل (4) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{2/3}$ كدالة لطاقة الفوتون، ومن الشكل يلاحظ ان قيمة طاقة الفجوة الممنوعة في الانتقال المباشرالممنوع هي 1.30 الكترون فولت.

يمثل الشكل (5) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ وطاقة الفوتون.

وقد وجد ان قيمة طاقة الفجوة الممنوعة في الانتقال غير المباشر المسموح هي $(E''_g = 2.45\ eV)$ ، اما طاقة الفونون الذي يساعد زخمه بانتقال الالكترون انتقالا غير مباشر مسموح فهيE_P=1.1 eV.

يمثل الشكل (6) العلاقة بين $(h\upsilon)^{1/3}$ كدالة لطاقة الفوتون. وقد وجد ان قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع هي (E''_g =1.3eV)، اما طاقة الفونون الذي ساعد زخمه بانتقال الالكترون انتقالا غير مباشر ممنوعا فهي (E_P=0.26 eV).

اشار باحثون اخرون(4)،(5) الى وجود انتقالات مباشرة في اغشية اوكسيد الزنك ولكن لم يؤكدوا الانتقالات غير المباشرة، ولعل مرد ذلك الى الطريقة المختلفة في التحضير وهي طريقة الترسيب الكيميائي الحراري والتلدين والى نسب التشويب مثل $(ZnO)_x(CdO)_{1-X}$.

يبين الشكل (7) تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاءZnO. ويدل هذا الشكل على ان معامل الخمود يزداد ببطء عند الطاقة الواطئة ويزداد بصورة اسرع عند الطاقات العالية، ثم يقل سريعا.

يبين الشكل (8) تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء اوكسيد الزنك ZnO. ويدل هذا الشكل على ان معامل الانكسار يزداد ببطء، ثم يقل معامل الانكسار بمعدل اسرع.

يمثل الشكل (9) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون. اذ يمكن ملاحظة ان طبيعة تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي مشابهة لطبيعة تغير معامل الانكسار وهذا يتفق مع العلاقة (9) حيث يكون تاثير معامل الخمود قليلا مقارنة بتاثير معامل الانكسار.

يمثل الشكل (10) تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي كدالة لطاقة الفوتون. يلاحظ من الشكل ان ثابت العزل الكهربائي الخيالي يزداد سريعا بزيادة طاقة الفوتون ثم يقل بمعدل اسرع.

يمثل الشكل (11) تغير التوصيلية الكهربائية كدالة لطاقة الفوتون، اذ يلاحظ من الشكل ان التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة طاقة الفوتون ببطء ثم زيادة سريعة عند الطاقات اكبر من 2.5 الكترون فولت.

الاستنتاجات

من خلال مناقشة النتائج تبين مايأتي :

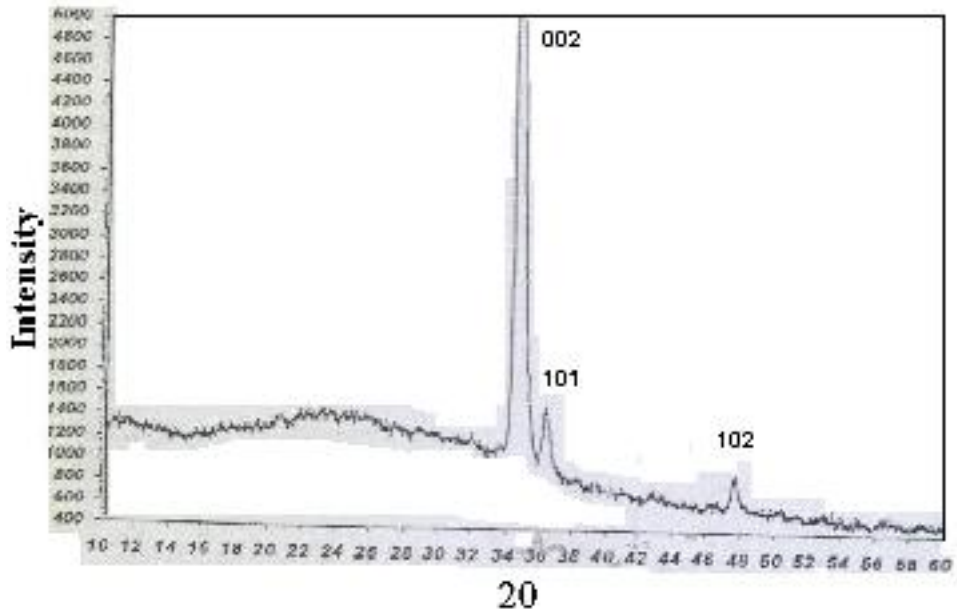
1 – كلما ازدادت طاقة الفوتون يزداد معامل الامتصاص .

2– ملاحظة وجود انتقالات الكترونية مباشرة وغير مباشرة، وتم حساب قيمة فجوة الطاقة المسموحة والممنوعة.

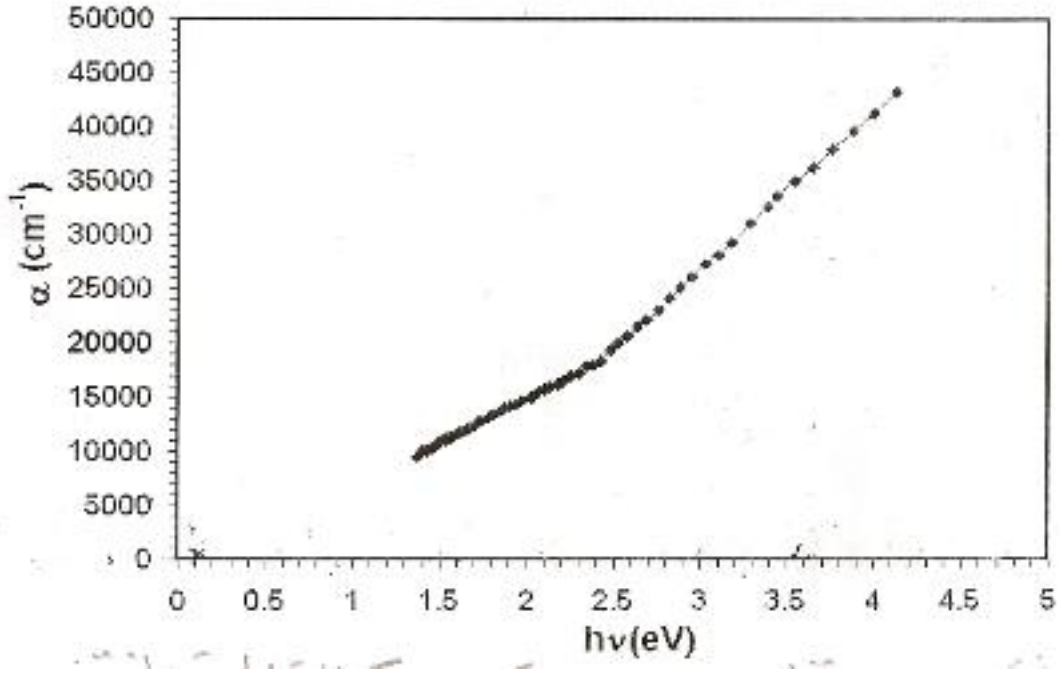
3 – ان ارتفاع قيم العوامل البصرية يقترب من قيمة فجوة الطاقة.

المصادر

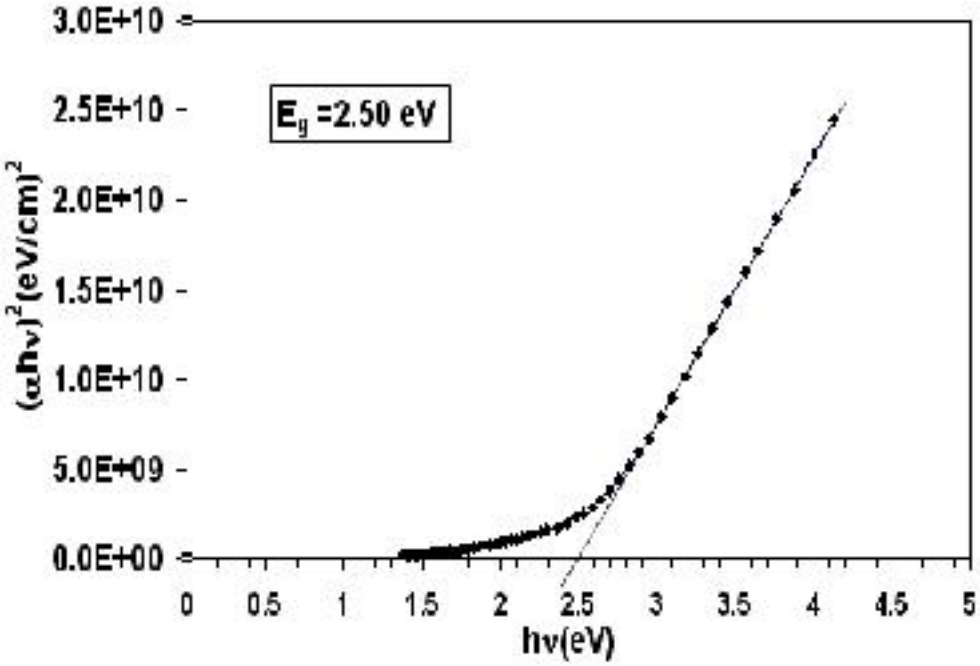
1. Chopra, K.l. and Kaur, I.J. (1983), Thin films: Devices and application. Plenum Press, New York.
2. Sze, S.M. (1990). Semiconductor devices: Physics and technology. Translated by F.G. Hatat and Ahmed D., University of Mosul.
3. Stadler, A. ; Sulima, T.; Schole, J.; Fink, C. and Kottantharayil, A. (1995). Dopant diffusion during rapid thermal oxidation. Semicon. Sci. Technol., 10:155-160.
4. Akul, I.R. and Kaskus, B.I. (2008), The electronic transition of ZnO thin films, J. Coll. Educ., 1:362-368.
5. Muhsin, S.R. and Ikhlatti, I.A. (2006), Optical properties of $(ZnO)_x(CdO)_{1-X}$ thin films, J. Coll. Educ.3:335-341.
6. Abass, A.K.; Alethan, F.Y.M. and Misho, R.H. (1985), Electrical properties of ZnO thin films, Phys. Stat. Sol.1:225-230.
7. Misho, R.H. ; Murad, W. A. and Fattahallah, G. H. (1989), Preparation and optical properties of thin films of CrO_3 and Cr_2O_3 prepared by the method of chemical spray pyrolysis, Thin Solid Films,169:235-239.
8. Habubi, N.H.; Mishjal, K.A. and Atwan, A. F. (2006), Optical and electrical properties of ZnO prepared by chemical spray deposition technique. J. Coll. Educ., 6:310-316.
9. Abass, A.K. and Al-eithan, F.Y.M. (1986), Structural and optical properties of ZnO thin films , J. Phys. Chem. Solids, 8:973-985.
10. Mishjal, K.A. (1993), Optical properties of ZnO thin films doped with Halogen's group, J. Coll. Educ., 1:109-117.
11. Dass, J.M. and Habubi, N.F. (1999), Electrical properties of ZnO thin films, J. Coll. Educ.4 :243-247.
12. Seka Phin, B.O. (1976), Optical properties of solids, North Holland Publ. Co., New York.
13. Jayaraj, M.K. ; Aldrin A. and Chandram, M. R. (2002), Optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by evaporation technique, Bull. Mater. Sci., 25(3):227-230.
14. Eya, D.D.O. ; Eekpunobi, A.J. and Okeke, C.E. (2005), Optical properties of (ZnO) thin films prepared by electron beam evaporation technique, Pac. J. Sci. Technol., 6(2) :233-237.
15. Heavens, O.S. (1973), Thin film physics, Halasted Press, New York.



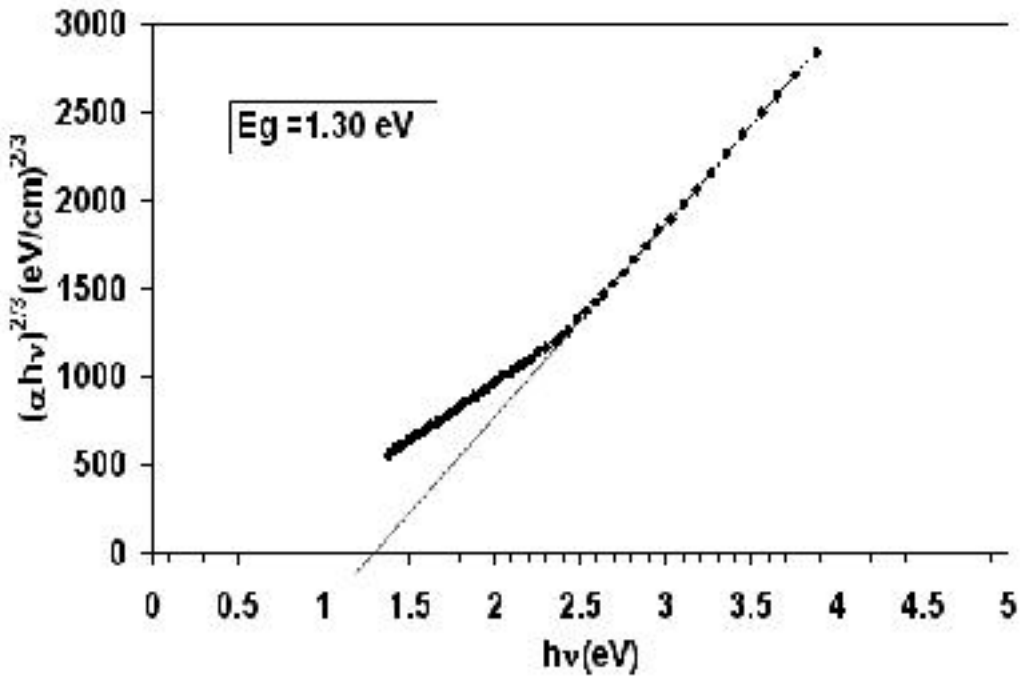
شكل (1): مخطط الاشعة السينية XRD لغشاء اوكسيد الزنك ZnO الرقيق



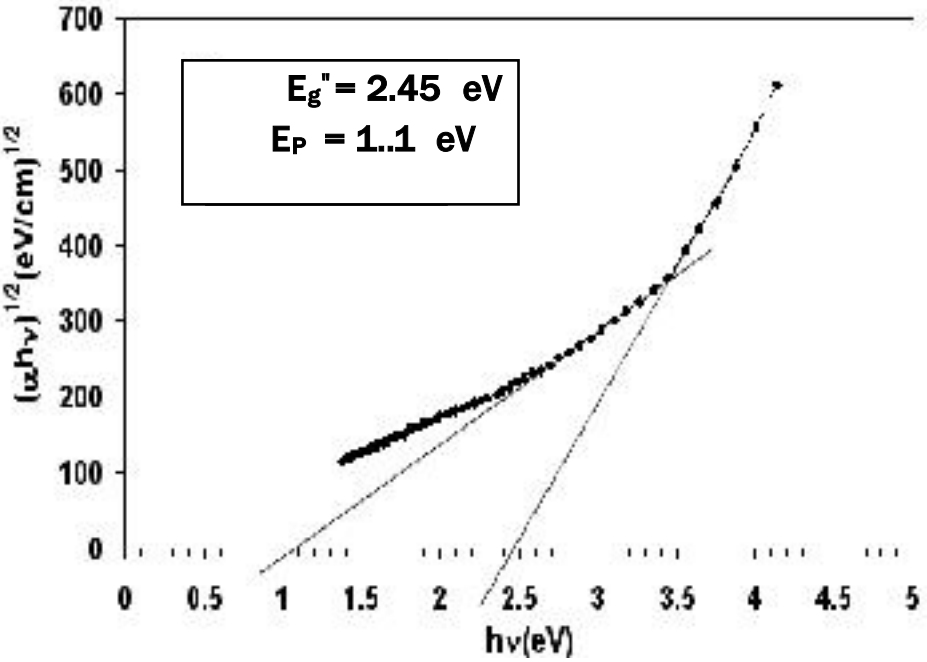
شكل (2): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO الرقيق



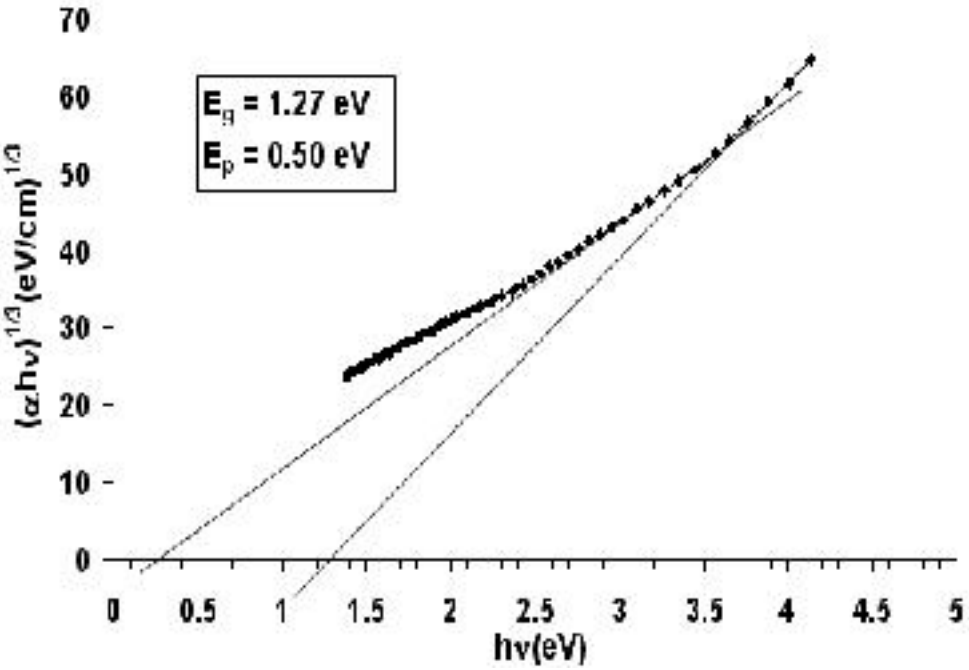
شكل (3): فجوة الطاقة (E_g) للانتقال المباشر المسموح لغشاء ZnO الرقيق



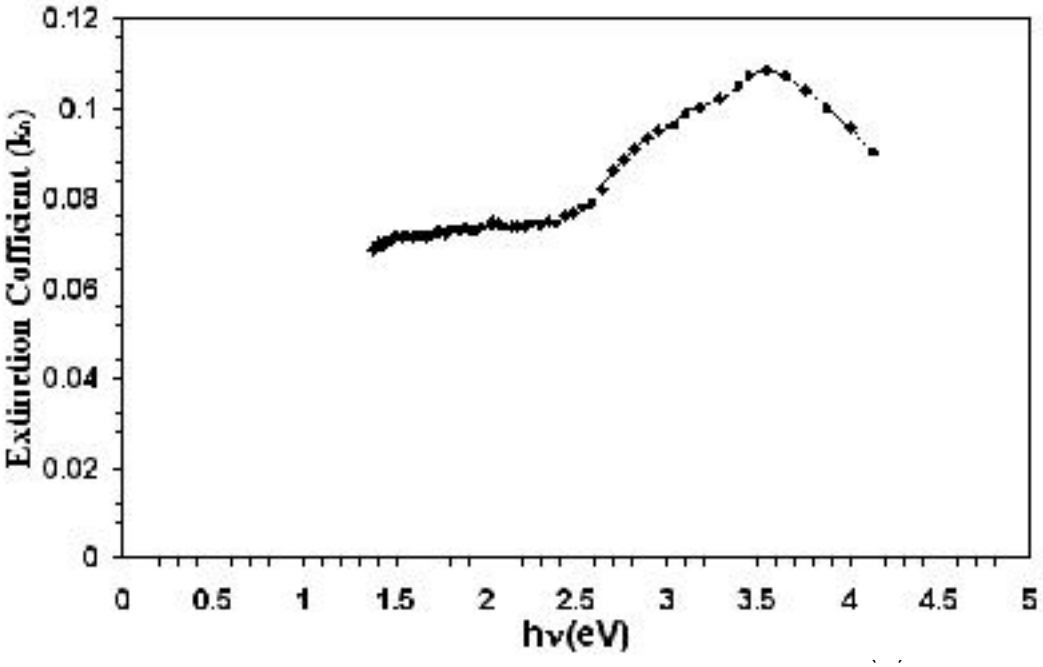
شكل (4): فجوة الطاقة E'_g للانتقال المباشر الممنوع لغشاء ZnO الرقيق



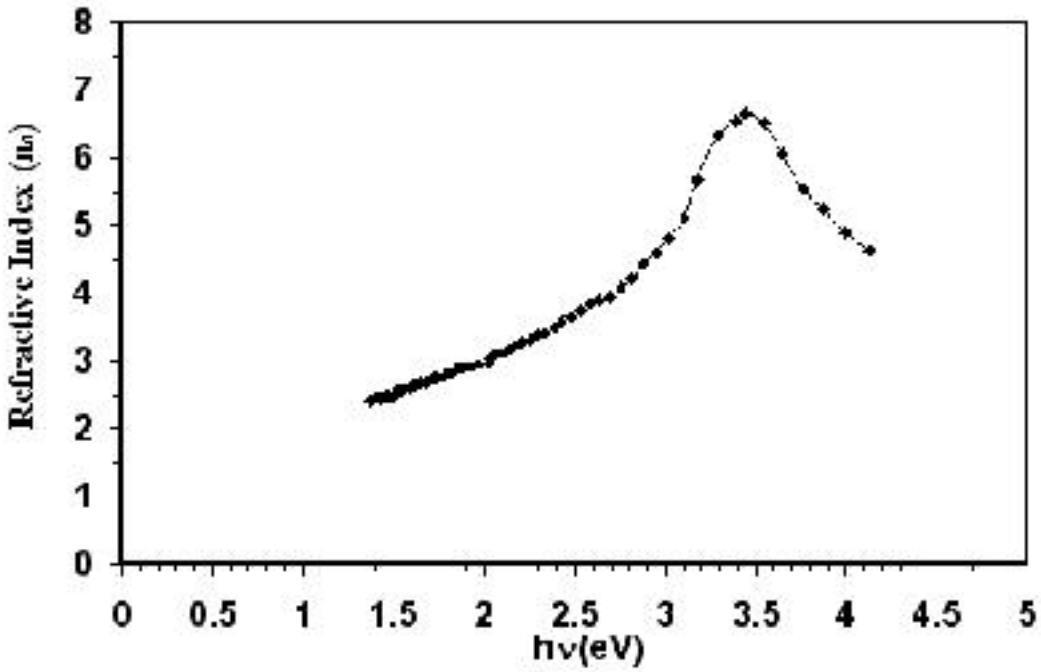
شكل (5): فجوة الطاقة "E_g للانتقال غير المباشر المسموح لغشاء ZnO الرقيق



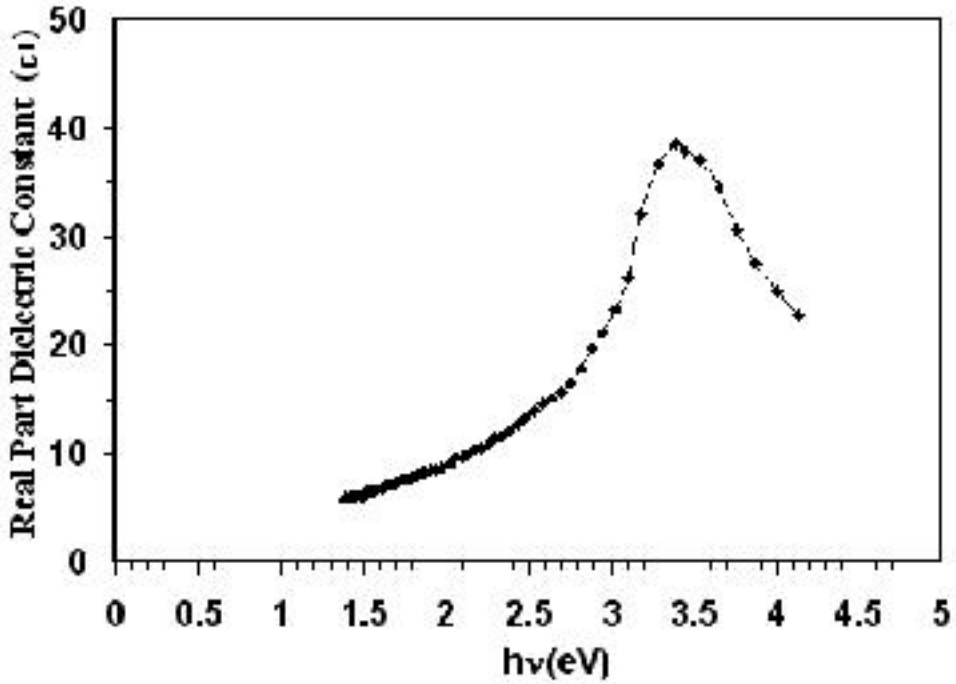
شكل (6): فجوة الطاقة "E_g للانتقال غير المباشر الممنوع لغشاء ZnO الرقيق



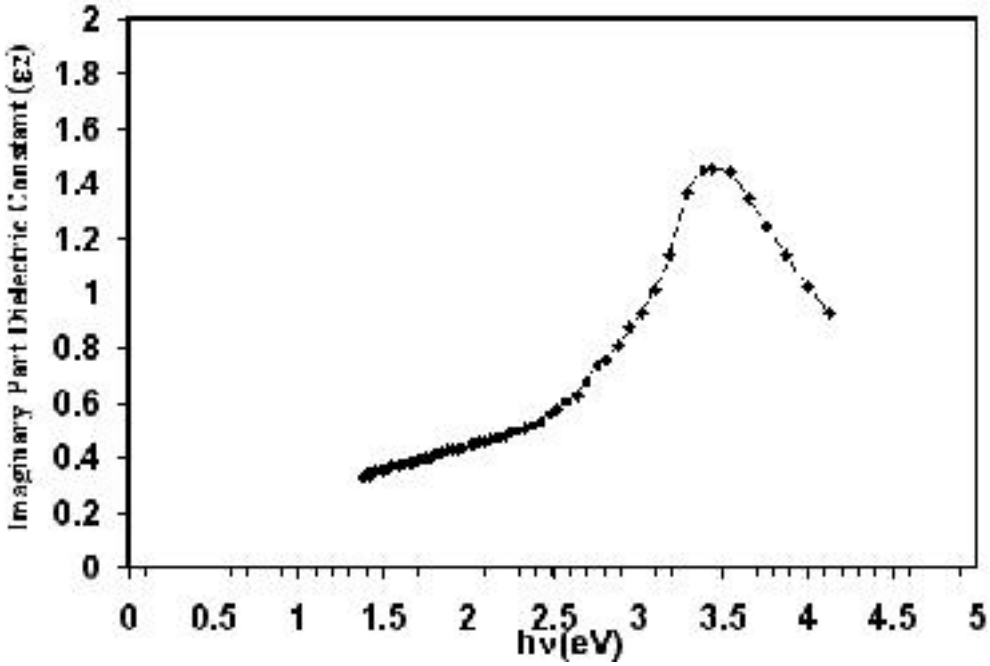
شكل (7): تغير معامل الخمود K_o كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO الرقيق



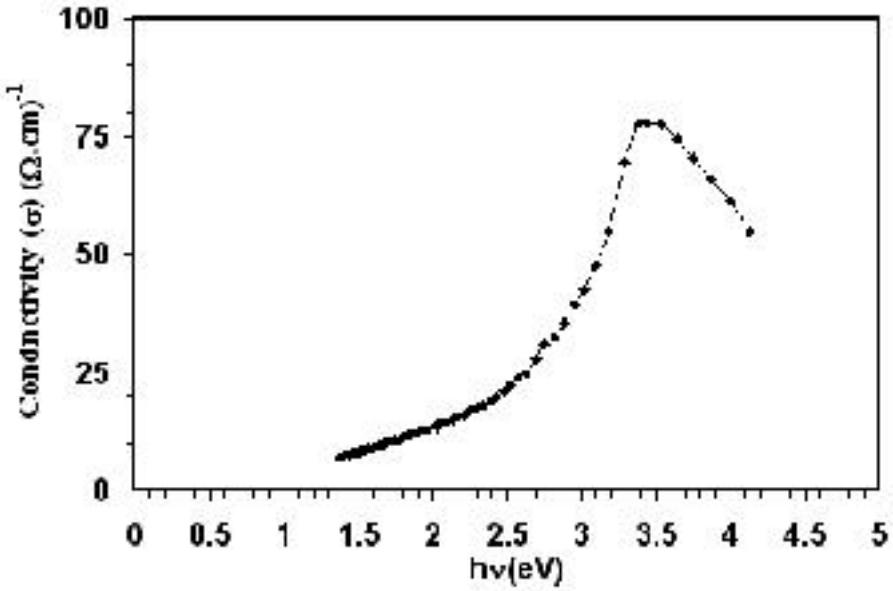
شكل (8): تغير معامل الانكسار n_o كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO الرقي



شكل (9): تغير الجزء الحقيقي ε_1 لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO الرقيق.



شكل (10): تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO الرقيق.



شكل (11): تغير التوصيلية σ لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnO الرقيق.

IBN AL- HAITHAM J. FOR PURE & APPL. SCI. VOL.24 (3) 2011

Electronic Transitions for the Thin Films of ZnO Prepared by Thermal Oxidation Method

S. J. Attia
Department of Basic Science, College of Dentistry,University of Baghdad
Received in : 4, May , 2008
Accepted in :13, March ,2011

Abstract

ZnO thin films were prepared by using the rapid thermal oxidation technique. Oxidation of evaporated Zn was carried out by using hot plate at a temperature of 350°C for five minutes to obtain the best oxidation for Zn films which sedimented on cover slides. The thickness of film is 0.84 micron and the pressure of evaporating system is 10^{-5} torr. From spectral data of transmittance and absorbance at 300-900 nm, it was found that the direct and indirect band gap is 2.50 eV , 2.45 eV respectively.

Key words: Band gap, Rapid thermal oxidation, Electronic transitions