

مطيافية إلكترون أوجيه لأفلام من أكسيد الزنك ZnO

الدكتور طلال خلاص*

الدكتور عمار صارم**

(تاريخ الإيداع 29 / 8 / 2013. قُبِلَ للنشر في 2 / 2 / 2014)

□ ملخص □

أجريت دراسة التركيب الكيميائي السطحي بواسطة مطيافية إلكترون أوجيه (AES) لطبقات من أكسيد الزنك المنماة بطريقة الترسيب الذري الطبقي. وقد تم تحديد العناصر المتوافرة على سطوح المواد، وتعيين التركيز الذري للعناصر على السطوح. لوحظت كمية صغيرة فقط من الكربون أو من مركبات الكربون، تم إزالتها بسهولة من خلال قذفها بأيونات الأرجون. كما تبين أيضا أن قذف سطح العينة بأيونات الأرجون لمدة طويلة يستنفذ الأكسجين منه جزئيا.

الكلمات المفتاحية: مطيافية إلكترون أوجيه، الترسيب الذري الطبقي، الخصائص البنيوية والضوئية لأكسيد الزنك.

*مدرس - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Auger Electron Spectroscopy of ZnO Films

Dr. Talal Khalass*
Dr. Ammar Sarem**

(Received 29 / 8 / 2013. Accepted 2 / 2 / 2014)

□ ABSTRACT □

A study of surface chemical composition has been performed by using Auger Electron Spectroscopy (AES) for ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition (ALD) procedure. Elements on surface of materials were identified, and, an atomic concentration of elements on surface was determined. Only a small amount of carbon or carbon compounds detected, easily removed by argon ion sputtering. Also, long argon ion sputtering partly depleted surface of oxygen.

Keyword: Auger Electron Spectroscopy (AES), atomic layer deposition, morphology and optical properties of Zinc oxide.

*Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يعد أكسيد الزنك، أحد المرشحين البارزين ليحل محل أكسيد الإنديوم القصدير (ITO - In₂O₃:Sn) المستخدم على نطاق واسع، بمثابة إلكترودات أغشية رقيقة شفافة في الإلكترونيات الضوئية وأجهزة الخلايا الشمسية وكذلك حساسات الغاز والترانزستورات الرقيقة الشفافة، وذلك بسبب فجوة عصابة الطاقة المحظورة الواسعة (3.37 إلكترون فولت) والشفافية الضوئية العالية والخواص الكهربائية الجيدة وانخفاض تكاليف التصنيع، [1]. وإن الشرط الرئيس للحصول على إلكترود شفاف هو المقاومة المنخفضة التي ينبغي أن تكون من مرتبة $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ أو حتى أقل من ذلك بكثير. فمن خلال إمكانية اختيار الشروط المناسبة لتنمية العينات بطريقة الترسيب الذري الطبقي سنحصل على أفلام من أكسيد الزنك لتوليد حاملات الشحنة في الخلايا الشمسية. وبمقدار ما تكون الإشابة المناسبة لعينات أكسيد الزنك شفافة وناقلة، يمكن استخدامها كإلكترودات فعالة في البطارية الشمسية والإلكترونيات الدقيقة [2].

برزت مطيافية إلكترون أوجيه (AES) كواحدة من التقنيات التحليلية الأكثر استخداماً على نطاق واسع للحصول على التركيب الكيميائي للأسطح الصلبة. المزايا الأساسية لهذه التقنية هي حساسيتها العالية للتحليل الكيميائي في المجال (5-20Å) بالقرب من السطح، وسرعة الحصول على البيانات السريعة، وقدرتها على كشف جميع العناصر باستثناء الهيدروجين والهليوم [3, 4].

أهمية البحث وأهدافه:

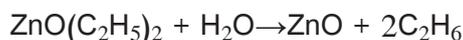
تكمن أهمية البحث في إمكانية اختبار سطوح أفلام رقيقة من أكسيد الزنك تم تنميتها بطريقة الترسيب الذري الطبقي من أجل أجهزة الخلايا الشمسية بواسطة مطيافية إلكترون أوجيه، ودراسة التركيب الكيميائي السطحي، ثم تحديد العناصر على سطوح المواد وتعيين التركيز الذري لبعض العناصر على سطوح العينات المدروسة.

طرائق البحث ومواده:

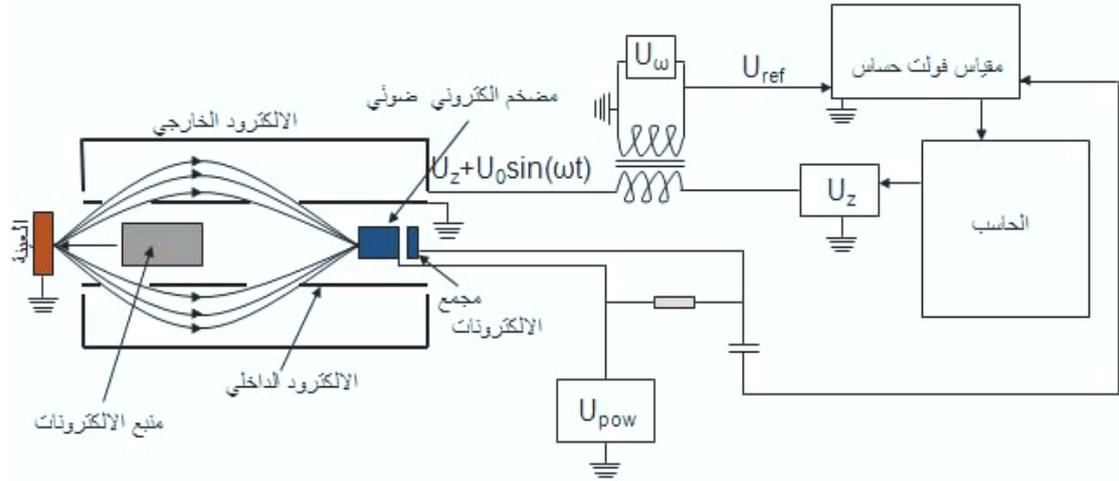
أنجز قياس أطياف أوجيه على بلورات تم تنميتها بطريقة الترسيب الذري الطبقي. وتعدّ عملية الترسيب الذري الطبقي هذه عملية تنمية ذاتية محدودة، تعتمد على أساس كيميائي سطحي تسلسلي، تكون فيها المصادر مفصولة عن بعضها من خلال عمليات التنظيف. وتتألف عملية التنمية العادية من تكرار لدورات الترسيب الذري الطبقي من خلال إدخال أبخرة من المصدر الأول إلى حجرة التنمية، وتنظيف المفاعل بعد ذلك بغاز حيادي (مثل غاز النتروجين) لإزالة الغاز غير الممتص من المصدر الأول، ثم بعد ذلك يتم إدخال أبخرة من المصدر الثاني إلى حجرة التنمية، الذي يتفاعل مع المصدر الأول الممتص على سطح الفلم المنمي، لإزالة التفاعلات من النواتج يُنظف المفاعل بغاز حيادي لإزالة الغاز غير الممتص من المصدر الثاني.

هذا يعني أنه يمكن استخدام دورة الترسيب الذري الطبقي للمصادر المتفاعلة، لأنها تتجمع على سطح الفلم المرسب فقط. وهذا يؤدي إلى إحدى الخصائص الرائعة لطريقة الترسيب الذري الطبقي ألا وهي إمكانية التنمية في درجات الحرارة المنخفضة [5].

تمت تنمية عينات ZnO في معهد الفيزياء التابع لأكاديمية العلوم البولونية في وارسو من خلال منظومة الترسيب الذري الطبقي، وقد اتضح أن أكثر مصادر الزنك فعالية هو ديثيل الزنك (diethyl zinc-) أو $(\text{ZnO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ ، مع ماء منزوع الأيونات يستخدم كمصدر للأكسجين [5] وفق المعادلة التالية:



- استخدمت من قبلنا بارامترات التتمية التالية في عملية الترسيب الذري الطبقي:
- عدد مرات النبض (زمن إدخال مصدر معين): من أجل H_2O كانت 15ms،
 - أما من أجل DEZn فكانت ما بين 15ms و 60ms.
 - ولكي نخفض تركيز الإلكترونات الحرة كانت عملية التنظيف طويلة نسبياً:
 - فمن أجل H_2O كانت 8s أو 20s،
 - أما من أجل DEZn فكانت 8s ضرورية [6].
 - من أجل الأفلام المرسبة عند درجة حرارة مرتفعة يمكن أن تختصر هذه الأزمنة إلى 1s.
- تعدّ مطيافية إلكترون أوجيه أحد أهم الطرق المستخدمة في اختبار تحليل تركيب سطح العينة وإمكانية التحليل الكمي، كما إنها تفسر الأطياف بشكل بسيط (نظراً لوجود قاعدة بيانات كبيرة من الأطياف المرجعية). فهي تشكل مصدراً غنياً للمعلومات حول بنية البلورات. في هذا البحث سوف يتم اختبار أطياف أكسيد الزنك باستخدام طريقة مطيافية إلكترون أوجيه، حيث يسمح منبع الإشعاع بالحصول على مجال طاقة يصل إلى 3keV.
- يظهر الشكل (1) مخطط تجريبي لمطيافية إلكترون أوجيه AES موجود في مختبرات الجسم الصلب في معهد الفيزياء التابع لأكاديمية العلوم البولونية في وارسو*. المكونات الأساس لمطياف AES هي: حجرة الخلاء العالي، ومدفع الكتروني، ومحلل طاقة الكتروني، وكاشف الكتروني، ومسجل البيانات ومعالجتها، وإخراج الطيف النهائي.



الشكل (1). مخطط تجريبي لمطياف إلكترون أوجيه

عندما تتعرض العينة لإلكترونات من مدفع الكتروني، يتم تحليل الإلكترونات المنبعثة الثانوية للحصول على الطاقة عن طريق مطياف إلكتروني. تنجز القياسات في حجرة الخلاء العالي لأن تقنية AES هي حساسة للسطح ومتوسط المسار الحر للإلكترونات محدود بمجال طاقة حركية يقع بين 20 و 2500 eV. وقد قيست الإشارة الناتجة عن هذا المضخم بمقياس فولت إلكتروني دقيق قدرة فصله تصل إلى أقل من 0.7% ($\Delta E/E < 0.7\%$).

* أنجزت الاختبارات عام 2010 من خلال الدعوة العلمية وفق اتفاقية التعاون العلمي بين جامعة تشرين ومعهد الفيزياء التابع لأكاديمية العلوم البولونية في وارسو. عنوان المختبر:

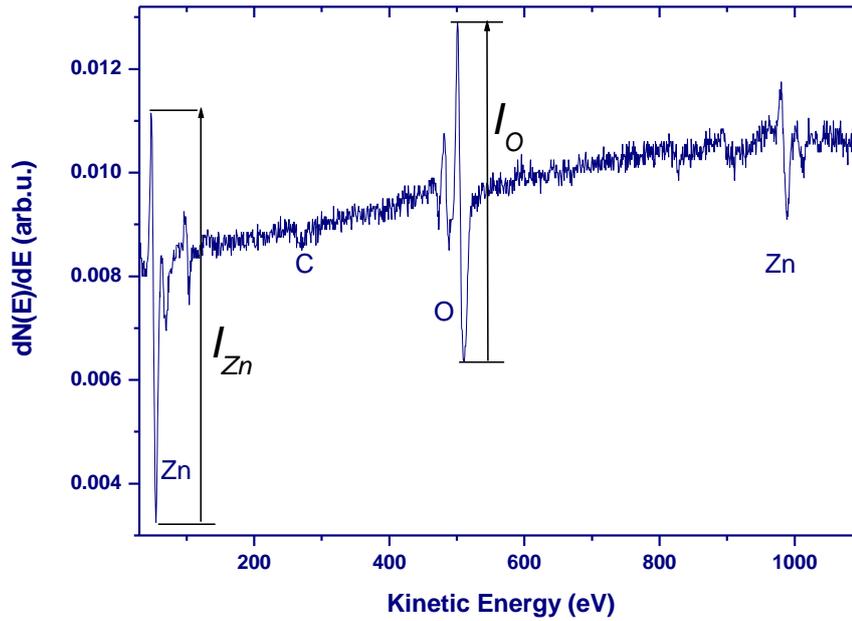
Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

النتائج والمناقشة:

من المعلوم أن طيف الالكترونات الثانوية المنبعثة عن سطح العينة عند قذفها بحزمة أولية من الالكترونات يتضمن الالكترونات أوجيه بدون خسارة في طاقتها، ولكن شدتها غير واضحة ولذلك نفاضل كثافة الالكترونات بالنسبة إلى الطاقة $dN(E)/dE$ لإبراز الشدة، وحذف مساهمة الإشارات الخافية غير الضرورية، وبالتالي الحصول من ذروات الالكترونات أوجيه وقيم طاقتها على معلومات الحالة الكيميائية للعينة المدروسة [3].

يبين الشكل (2) طيف إصدار إلكترون أوجيه لفلم ZnO تمت تميته بطريقة الترسيب الذري الطبقي عند الدرجة 200°C وسماكته 70 nm . وقد حددت على الطيف العناصر المكونة لهذا الفلم.

من المعروف أن هناك غازات شائعة متبقية تحت الضغط الجوي المنخفض في حجرة UHV، وبالتالي فمن المحتمل جداً أن هذه الغازات تمتص على السطوح مع الزمن عندما تترك العينة في درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط 10^{-9} Torr [7]. فالجزيئات الممتصة تؤثر بقوة على البنية الالكترونية لسطح الفلم. ولذلك، فإن ظاهرة التفاعل مع الغازات المتبقية تمكننا من تحديد الميزات المرتبطة بالسطح، وهذا ما يبينه الطيف في الشكل (2)، إذ نلاحظ وجوداً ضئيلاً جداً لذرات الكربون في حجرة UHV تظهر أثناء القياس مما يدل على حساسية التقنية المستخدمة.



الشكل (2). يبين طيف إصدار إلكترون أوجيه لفلم ZnO تمت تميته عند الدرجة 200°C وسماكته 70 nm

عند دراسة التحليل الكمي لطريقة AES، يفترض أن تكون مكونات العينة في المنطقة بقرب السطح متجانسة، حيث يعطى التركيز الذري (C) لعنصر X في عينة بالعلاقة العامة التالية:

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i}$$

حيث I_x شدة إشارة أوجيه من العينة المجهولة المدروسة، و S_i الحساسية النسبية للعنصر النقي i .
فمن أجل حساب تركيز الزنك في الفلم ZnO (الشكل 2) تصبح العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$C_{Zn} = \frac{I_{Zn} / S_{zn}}{I_{Zn} / S_{zn} + I_o / S_o}$$

حيث تأخذ قيمة $S_{Zn}=1.2223$ و $S_o=1.2571$ من الجداول الملحقة بالمرجع [4] من أجل 3keV، أما قيمة كل من I_{Zn} و I_o فتحسب من المنحني كفرق بين القمتين العلوية والسفلية لنفس الذروة، كما هو مبين في الشكل (2)، وقد وجد أن قيمة الفرق من أجل: $I_{Zn}=7.907 \times 10^{-3}$ و $I_o=6.573 \times 10^{-3}$ ، وبالتالي:

$$C_{Zn} = \frac{6.469 \times 10^{-3}}{0.0116976} \approx 0.553 = 55.3 \%$$

أما من أجل حساب تركيز الأكسجين في الفلم ZnO فتصبح العلاقة العامة بالشكل التالي:

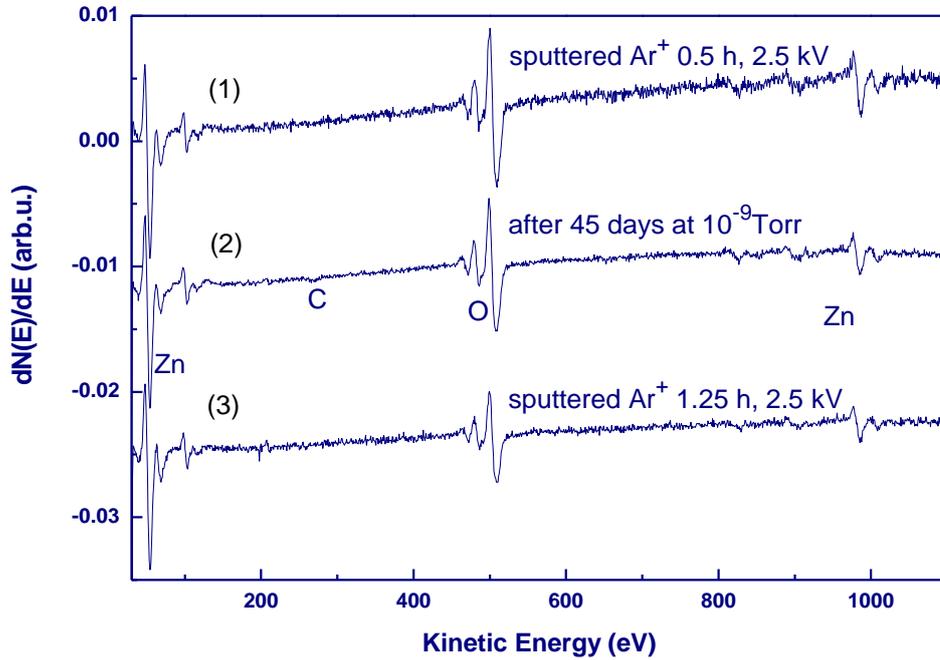
$$C_o = \frac{I_o / S_o}{I_{Zn} / S_{zn} + I_o / S_o}$$

وبالتالي يكون التركيز الذري للأكسجين في الفلم ZnO:

$$C_o = \frac{5.229 \times 10^{-3}}{0.0116976} \approx 0.447 = 44.7 \%$$

هذا يعني، بنتيجة الحسابات، أن أثر عنصر الكربون المبين في طيف الشكل (2) ضئيل وتأثيره مهمل تقريبا على خصائص العينة.

يبين الشكل (3) طيف إصدار إلكترون أوجيه لفلم ZnO تمت تدميته عند الدرجة 130°C وسماكته 249 nm. يوضح الطيف (1) في الشكل (3) أنه تم تنظيف السطح من خلال قذفه بذررات الأرجون لمدة نصف ساعة وعند جهد 2.5 kV، في حين إذا تركت العينة لمدة 45 يوما، الطيف (2) في الشكل (3)، في الخلاء وتحت ضغط منخفض قيمته 10^{-9} Torr من أجل الحصول على سطح نظيف، فإننا نلاحظ ظهور أثر ضئيل لعنصر الكربون، حيث تتناقص شدة ذروة الأكسجين بالمقارنة مع الشدة الموافقة لذروة الأكسجين في الطيف (1). أما في الطيف (3) من الشكل (3) فقد تعرض سطح العينة للقذف بذررات الأرجون لمدة ساعة وخمس وعشرون دقيقة وعند جهد 2.5 kV، وقد لوحظ تناقص حاد في شدة ذروة الأكسجين بالمقارنة مع الشدتين الموافقتين لذروة الأكسجين في الطيفين (1) و(2). إضافة إلى ذلك، نلاحظ تناقص طفيف في شدة ذروات الزنك عند طاقة حركية حوالي 1000 eV. هذا يعني القذف بأيونات الأرجون لمدة طويلة يستنفذ الأكسجين جزئيا من سطح العينة، مما يدل على أن شروط تنظيف الطيف (1) هي الأفضل، إذ لم تلاحظ أية شوائب محسوسة. هذه النتائج توجي أن تابع العمل لأفلام أكسيد الزنك بعد قذفه بأيونات الأرجون يتغير بالمقارنة مع تابع العمل لهذه الأفلام قبل قذفها بأيونات الأرجون، وأن عملية المعالجة النوعية لسطح العينات يمكن أن تكون طريقة فعالة للتحكم بتابع العمل لأكسيد الزنك من أجل استخدامه كأكسيد ناقل شفاف في التطبيقات الالكترونية مثل الخلايا الشمسية والديودات العضوية، وها ما يتفق مع النتائج الواردة في المرجع [8].



الشكل (3). يبين طيف إصدار أوجيه لفلم ZnO تمت تنميته عند الدرجة 130°C وسماكته 249 nm.

الاستنتاجات والتوصيات:

أنجز قياس أطياف أوجيه على بلورات منماة بطريقة الترسيب الذري الطبقي. وقد تم تحديد العناصر الموجودة على سطوح العينات، كما عين أيضا التركيز الذري لعنصري الزنك والأكسجين على سطح العينة ZnO المنماة عند الدرجة 200°C وسماكته 70nm. تم الكشف عن كمية صغيرة من الكربون أو من مركبات الكربون على سطح العينة ZnO المنماة عند الدرجة 130°C وسماكته 249 nm، وقد أزيلت بسهولة عن طريق القذف بأيونات الأرجون. كما تبين أيضا أن القذف بأيونات الأرجون لمدة طويلة يستنفذ الأكسجين جزئيا من سطح العينة.

شكر وتقدير

نود أن نشكر البروفيسور مارك غودليفسكي رئيس مختبر البنى النانوية على تزويدنا بالعينات المطلوبة لإجراء البحث كما نشكر البروفيسور بوغدان كوفالسكي رئيس مختبر المطيافية الالكترونية للسماح لنا بإجراء الاختبارات المطلوبة.

المراجع:

- 1- Özgür, Ü; Alivov, YA .I; Liu, C; Teke, A; Reshchikov, M. A; Dogan, S; Avrutin, V; Cho, S.-J; Morkoç, H. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics 98(4), 2005, (041301(1-103)).
- 2- Janotti Anderson and Van de Walle Chris G. *Fundamentals of zinc oxide as a Semiconductor*. Rep. Prog. Phys. 72, 2009, 126501 (1-29).
- 3- A. R. Chourasia and D. R. Chopra. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Auger Electron Spectroscopy*. Texas A&M University–Commerce, 1995, (791–808).
- 4- McGuire, E. G. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Plenum press, New York, 1979, (404-405)
- 5- Guziewicz, E; Kowalik, I. A; Godlewski, M; Kopalko, K; Osinniy, V; Wojcik, A; Yatsunenko, S; Lusakowska, E; Paszkowicz, W; Guziewicz, M. *Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition*, Journal of Applied Physics **103** (3), 2008, 033515 (1-6).
- 6- Khalass, T; Sarem, A. *Structural characterizations, Optical and Electrical properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition Method*, Journal of Tishreen University, 2013, accepted to be printed.
- 7- Shbat, R; Araj, B. *studying of the Electron Motion in the Cylindrical Analyzer used in the Auger Spectroscopy in the terms of the Lagrange's Equations*, diploma, 2004.
- 8- Kuo, F-L; Li, Y; Solomon, M; Du, J; Shepherd N, D. *Workfunction tuning of zinc oxide films by argon sputtering and oxygen plasma: an experimental and computational study*, J. Physics. D: Appl. Phys. **45**, 2012, 065301.