

HULUMTIMI I MAKRO DHE MIKRO VETIVE OPTIKE TË FILMAVE TË HOLLË: TRAJTIM KLASIK DHE KUANTO MEKANIK

INVESTIGATION OF MACRO AND MICRO PROPERTIES OF THE THIN FILMS: CLASSICAL AND QUANTUM ANALYSIS

J. KOKAJ¹, D. CASASENT², R. SEFA³, DHE B. KAMISHI⁴

¹Departamenti i Fizikës, Univeriteti i Kuvajtit, Kuvajt

²Departamenti i inxhinierise Elektrike, Universiteti Carenegie-Mellon, Pittsburgh, SHBA

³Fakulteti i Elektroteknikës, Universtiteti i Prishtines, Kosovë

³Departamenti i Fizikës, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Prishtines, Kosovë

PERMBLEDHJE

Në mënyrë eksperimentale dhe të bazuar në modele teorike, janë studjuar vetitë optike të karakterit makroskopik siqë janë indeksi i thyerjes apo dispersioni i një filmi shtresëhollë. Studimet në fjalë janë bazuar në teoritë e elektrodinamikes klasike të konfirmuara në mënyrë komplementare me eksperimente apo metrologji optike. Në anën tjetër, janë studjuar kalimet (tranzicionet) optike apo kuantike të bazuara në fenomenet e absorbimit apo transparencës. Filmi i hollë, vetitë optike të karakterit klasik apo nanoskopike- kuantike që i studjojm, më parë është përgaditur në mënyrë eksperimentale me metodat ekzistuese konvencionale.

ABSTRACT

Optical properties are studied by experimental techniques based on the theoretical models. Macroscopic characteristics such as index of refraction and dispersion are studied based on the theories of classical electrodynamics and are confirmed using complementary optical metrology. On the other hand, the quantum phenomena and optical transition of a thin film are studied. Prior to that, the film was deposited by using existing conventional techniques.

Fjalët çelës: Filmat e hollë, dispersioni, absorbimi, trajtimi klasik, trajtimi kuantik

HYRJE

Filmat me shtresa të holla kanë gjetë zbatime si materiale fotovoltaike, si sensorë, detektorë apo si modulatorë optik për procesimin optik të të dhënave. Britt, Ferekides [1] dhe të tjerët[1,2,3] kane raportuar

përfitimim e filmave fotovoltaike me eficiencë energjetike 18- 22 %.

Filmat me shtresa të holla mund të përfitohen me metoda të ndryshme, por dy metoda më të lira dhe më të përshtatshme për të fituar filma me mundësi aplikimi si burime voltaike apo sensorë të ndryshëm janë: metoda e depozitimit kimik në govata [4,5] dhe e metoda e elektrodepozitimit [6].

Për depozitimin e shtresave të holla gjysmëpërçuese përdoren edhe teknika të tjera, si: elektroforeza, depozitimi me anë të laserit impulsiv (PLD), spërkatja jonike, epitaksia me tufë molekulare (ETM), depozitimi kimik, metalo-organik në ambient të avulltë (DKMOAA) dhe depozitimi kimik në gjendje të lëngët (DKGL) [7,8].

Në kreun (seksionin) e dytë te këtij punimi është prezantuar puna eksperimentale dhe rezultatet e përfitimimit të filmit shtresëhollë i cili poashtu analizohet në seksionet vijuese. Analiza klasike e strukturave filmike është komplementare me analizat e hollësishme-kuantike. Mikrostrukturat apo strukturat e niveleve kuantike mund të studjohen me anë të spektroskopisë fluoreshente, si dhe me anë të analizës së transparencës ose të absorbimit të dritës laserike në filmin e fituar shtresëhollë. Meqë analizën spektroskopike fluoreshente e kemi zabutar gjatë hulumtimeve të mëparshme [4], në këtë studim prezantojme metodën e transparencës dhe absorbicionit për analizën e filmimave që përfituam në mënyrë eksperimentale.

Në kuadër të kreut të tretë, të këtij punimi është dhënë një model teorik, i cili në fakt është drivuar nga teoritë e mirënjohura të transparencës dhe absorbicionit. Modeli në fjalë është treguar i

përshtatshëm për analizën koplementare eksperimentale të transparencës dhe absorbimit, si baze për mikro dhe makro analizën e strukturave filmike që fituam eksperimentalisht.

Në sekuencën 3. 2 të këtij punimi është prezantuar analiza dhe komentet për rezultatet e fituara eksperimentale, për karakterizimin e filmave me metoda optike që këtu zbatohet. Detajet dhe elaborimet eksperimentale nuk janë dhënë këtu meqë i kemi dhënë, na dhe të tjerët, në punimet e mëparshme [5, 6].

Në fund, në kreun e katërt, kemi dhënë një përfundim të shkurtër por që përmbanë esencën e komenteve të rezultateve në vecanti dhe esencën e punimit në përgjithësi.

Ne vijim do të trajtojmë një mustër filmike të depozituar me metodën e spërkatjes.

DEPOZITIMI I SHTRRESËS FILMIKE ME ANË TË METODËS SË SPËRKATJES (PUNA EKSPERIMENTALE)

Filmin shtresëhollë të dioksidit të kalcit (SnO_2) e përfituam me metodën e spërkatjes. Për këtë qëllim është përgaditë solucioni i përbër nga 23 ml SnCl_4 , 7 ml të H_2O dhe 920 ml të metanolit. Këtij solucioni e është shtuar flori në formë të HF, me qëllim që solucioni të shtohet një dopim apo ndajshesë duke formuar një raport F/Sn të pjesëmarrjeve të atomeve përkatëse (0-180 %). Aparatura për përfitim të filmit shihet në Fig. 1.

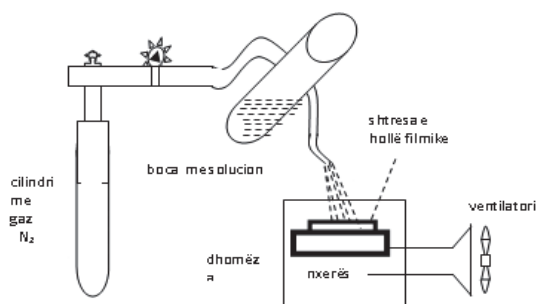


Fig. 1 Sistemi përkatës i diti u përdor për depozitimin e filmit SnO_2

Nga cilindri me gaz të (azotit) N_2 , ushtrohet një presion në solucionin i cili shihet në bocë, në Fig.1. Spërkatja e materialit në një shtresë filmike mbi një bazë shihet në të njëjtën figurë. Konditat termike kontrillohen me anë të ftohësit dhe nxerësit, duke arritë kështu, mjaft shpejt rëxhimin punues apo gjendjen e dëshiruar të depozitimit filmik me spërkatje.

Depozitimi u realizua në sipërfaqen e bazës qelqore në një temperaturë prej 490°C - 525°C dhe nga një distance prej afro 17 cm. Spërkatja u realizua në formë të pulseve, gjatësia kohore e të cilëve ishte 2 s.

Filmi i përfitur në mënyrën e përshkruar u analizua me mikroskop elektronik. Imazhi i fituar i filmit në fjalë shihet në Fig. 2.

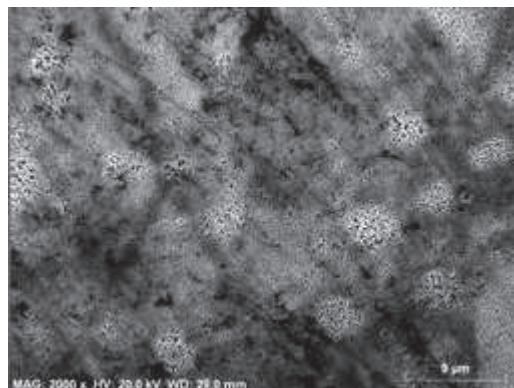


Fig. 2. Shtresë e hollë filmike e SnO_2

Egzistojnë, siqë theksuam më lartë, metoda të ndryshme për karakterizimin e filmit të depozituar, siqë është ajo e razeve difrakcionit të rrezeve X, metodat spektroskopike, elektro optike etj. Këtu do të zbatohet metodat optike për trajtimin apo analizën e filmit në fjalë.

3. Karakterizimi i filmit të depozituar me metoda optike

3. 1. Trajtim teorik i vetive Optike.

Në kuadër të kësaj shtojce trajtohen në mënyrë të shkurtër metodat apo modele të përshtatshme teorike për trajtimin e vetive optike të filmave të hollë. Transparenca (T) nëpër një shtresë filmike të depozituar në një bazë të tejdukshme qelqore, nën kushtet e mungesës së interferences, dhe ku ekziston një refleksion i shumfishtë i tufës jo koherente, mund të shprehet me [10, 11]

$$T = \frac{Me^{-\alpha d}}{P - Qe^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

Ku d është trashësia e filmit, α është koeficienti i absorbimit, $M = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)$,

$$P = (1 - R_2 R_3) \text{ dhe } Q = R_1 R_2 + R_1 R_3 - 2R_1 R_2 R_3,$$

Në shprehjet e fundit R_1 , R_2 dhe R_3 janë koeficientat e refleksionit në kufijtë: ajër-film, film-substrat (bazë) dhe substrat (bazë)- ajër në dalje të dritës nga filmi dhe baza e tij. Shprehjet përkatëse për këta koeficienta janë :

$$R_1 = \frac{(N-1)^2 + k^2}{(N+1)^2 + k^2} \quad R_2 = \frac{(N-N_s)^2 + k^2}{(N+N_s)^2 + k^2} \quad R_3 = \frac{(N_s-1)^2}{(N_s+1)^2},$$

Ku N dhe $k = \lambda\alpha/4\pi$ janë indeksi i thyerjes dhe koeficienti i ekstikcionit të filmit, N_s është indeksi i

thyerjes së qelqit që shërben si bazë, dhe λ gjatësia valore e tufës incidente.

Për të përcaktuar koeficientin e absorbimit α , matjet e transparencës janë bërë për gjatësi valore 260-320 nm. Si bazë kompenzuese në tufën referente të spektrometrit ka qenë vendosur një bazë apo shtresë qelqore. Në dipazanin e gjatësive valore të përmendur (260-320 nm) mundë të arrihet $\alpha d \gg 1$, për të cilën ek. (1) mundë modifikohet në formen:

$$T = Ae^{-\alpha d} \quad (2)$$

Ku $A = (1 - R_1)(1 - R_2)/(1 - R_2 R_3)$ [10]. Ekuacionet (1) dhe (2) janë treguar si mjaft të dobishme për karakterizimin edhe të filmave nga autorë e ndryshëm [12].

Për rastin tone SnO_2 , k zvoglohet nga ≈ 0.2 për $\lambda = 266$ nm deri në vlerën ≈ 0.02 për $\lambda = 310$ nm, variacioni i N është më i dobët. Për $\lambda = 589.3$ nm; vlera e $N = 2.0$ [12]. Gjurmata e spektrave interferometrike gjatë refleksionit dhe tranzicionit (depërtimit) tregojnë që për një vlerë të caktuar 290 nm (që përfaqëson vlerën mesatare të diapazanit të lartëpërmendur) vlera $N = 2.25$. Duke zbatuar këte vlerë të N dhe $k = 0.1$, fitohet $A = 0.816$. Me njohjen e vlerës A mundë të përcaktohe α . Gabimi i llogaritjes së α , për një variacion të vogël të N , në dipazanin e përmendur, dëse është më vlerë më të vogël se 5%. Gjurmata intererometrike të sipërpunuara në spektart e refleksionit dhe transmisionit janë përdor për përcaktimin e ineksit të thyerjes së filmit për vlerat që i korrespondojnë majeve (maksimumeve) apo lugjeve (minimumeve) interferometrike. Nëse λ_j është gjatësia valore për të cilën përcaktohet maja (maksimumi) apo lugu (minimumi) i rendit të j , del [10] se

$$4d\beta N(\lambda_j) = j\lambda_j \quad (j = 1, 2, 3, \dots). \quad (3)$$

Gjatë matjeve të refleksionit këndi incident i zbatuar i tufës ishte $\theta_1 = 20^\circ$. Kjo nënkupton [10] që

$$\beta \equiv \left[1 - \frac{\sin^2 \theta_1}{N^2 \lambda_j} \right]^{\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{0.058}{N^2 \lambda_j} \quad j=1, 2, 3,$$

Nga shihet se ndryshimi i β me variacionin e N për një vlerë ≈ 2 , është i parëndësishëm (neglizhues). Sktësisht për $N = 2$, $\beta = 0.985$. Gjate matjeve për rastin e transparencës, për këndin incident $\theta_i = 0^\circ$ përfitohet $\beta = 1$.

Me anë të metodës së Swanepoel [13,14] është e mundur të përcaktohet N dhe d , në mënyrë simultane, nga vlerat absolute të trasmisionit. Por për këte duhet të jetë e plotsuar kondita që shpërhapja e

tufës incidente më anë të filmit të jetë ignorabile (pra ajo nuk përfshihet në këte metodë).

Kur disperzioni i elektroneve të lira (EL) është dominant, për vlerat e gjatësive të mëdha valore (ku akoma ($k^2 \ll N^2$), ekuacioni i disperzionit është [15]:

$$N^2 = \epsilon_\infty + \chi - \frac{e^2 n}{4\pi^2 c^2 \epsilon_0 m_n} \lambda^2 \quad (4)$$

Me përshtatjen grafike (angl: fit) të të dhënave për gjatësitë e caktuara valore (duke zbatuar Ek. (4)), mund të përcaktojmë m_n and χ .

Variacioni i koeficientave të absorbimit me energjinë fotonike E , për rastin e tranzicioneve të lejuara direkte është [17]:

$$\alpha = A(E - E_d)^{1/2} \quad (E > E_d), \quad (5)$$

Ku E_d është energjia direkte e lejuar e tranzicionit. Për tranzicione e lejuara indirekte [17]

$$\alpha = B \left[\frac{(E - E_i + E_p)^2}{\exp(E_p / kT) - 1} + \frac{(E - E_i - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p / kT)} \right], \quad (6)$$

Në fakt tranzicioni në fjalë është i shoqruar me absorbimin (pjesa e pare e formule brenda kllapave) dhe me emetimin (pjesa e dytë) fotonit me energji E_p . Për përdormin e ek. (6) është esenciale që termi (pjesa e dytë) në kllapa të merret si zero për $E < E_i + E_p$. E_i dhe E_p janë energjitë indirekte dhe fotonike. Faktorët e proporcionalitetit A dhe B , nga shumë autorë trajtohen si konstante energjetike të pa varuara. Pastaj përdorën përzantimet grafike α^2 or $\alpha^{1/2}$ në varësi (funksion) të E për identifikimin e tipit të tranzicionit dhe për përfitimn e E_d , E_i , and E_p . A dhe B janë në proporcionalitet indirekt me E në përmes të tyre nga forca osciluese e kalimit [18]. Rrjedhimisht, ata kanë zgjedhë përzantimin grafik të $(\alpha E)^2$ and $(\alpha E)^{1/2}$ në varësi të E . Në të dyja rastet, vijat e drejta korresponduese grafike që rezultojnë nga transicionet energjetike, janë pak ca të ndryshme.

ANALIZA DHE DISKUTIMI I REZULTATEVE TE FITUARA

Detajet e matjeve eksperimentale për karakterizimin e filmave i kemi trajtuar na dhe të tjerët [5, 18]. Ndaj, duke mos u ndal në përshkrimin e tyre, në vijim bëjmë komentimet e rezultateve të tranzicioneve të bazuara në transparencën, përkatsisht absorbimin e filmit që trajtuam. Diskutimet në fjale rezultojnë në trajtimin klasik dhe kuantik, përkatsisht të makro dhe mikro fenomeneve që manifestohen gjatë iluminimit të filmit shtresëhollë me dritë koherente laserike.

Matja e disperzionit-Trajtim klasik:

Së pari bëjmë një trajtim klasik te vetive filmike. Duke zbatuar metodat konvencionale [5, 6, 14] interferometrike fituam rezultatet e paraqitura ne Fig. 3.

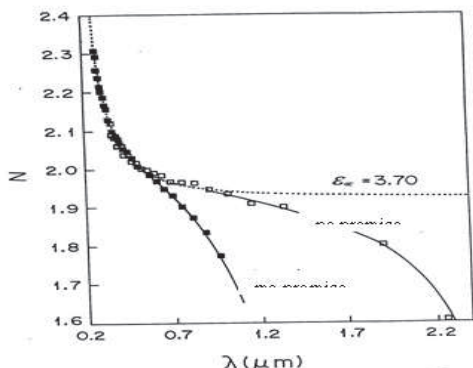


Fig. 3. Varësia e indeksit të thyerjes N, nga gjatësia valore e nje shembëlli të pa dopim (premisa) ($n = 1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) dhe rastin me F-dopim(ndajshtesë) të filmit SnO2.Vija e shkëputur perfaqson kontributin e vetëm elektroneve të lidhura , ku konstanta dielektrike është $\epsilon = 3.70$. Pjesa e pa dispersion i përgjigjet vleres së indeksit të thyerjes $N_0 = 1.924$

Në Fig. 3 shihen lakoret e disperzionit në varësi gjatësis valore. Për rastin e pa dopim (ndajshtim të premisave) dhe për rastin e prezencës së ndajshtuesit (fluorit). Vijat e këputura përfaqsojnë rastin apo lakoren e cila korrespondon me disperzionin ku mungojne elektronet e lira (EL). Të dhënat e dy rasteve filmike përputhën në regjionin e gjatësive të shkurtra valore ku disperzioni i prezencës së elektroneve te lidhura apo ngjitura (EN) është mekanizëm dominant. Efekti i disperzionit EL për reduktimin e N për vlerat të cilat gjenden nën vijën e shkëputur, është i shprehur në menyre më të theksuar për rastin e filmit me ndajshtim (dopim) apo prezencë të premisave. Kjo gjë është logjiksht e pritur për shkak të prezencës së theksuar të koncentrimit të elektroneve të lira.

Tranzicionet optike- trajtim kuantik

Në vijim trajtojmë filmin e depozituar SnO₂ në një bazë qelqore nga aspekti kuantik. Në të vërtet ky film është një gjysëm përçues, brezi i ndalesës së të cilit është 3.9- 4.6 eV [19]. Janë dy arsye për ekzistimin e një variacioni të madhë të vlerave të raportuara gjërtani për madhësinë e brezit të ndaluar. Njera është e lidhur me metodën e përfitimit të tranzicioni energjetik direkt apo indirekt optik nga të dhënat për koeficienta të absorbcionit. Arsyeja tjeter ka të bëjë me variacionin e vlerave të tranzicioneve energjetike të ekzemplarëve

filmik që kane ose nuk kanë dopim apo ndajshtim të premisave në nivele të ndryshme.

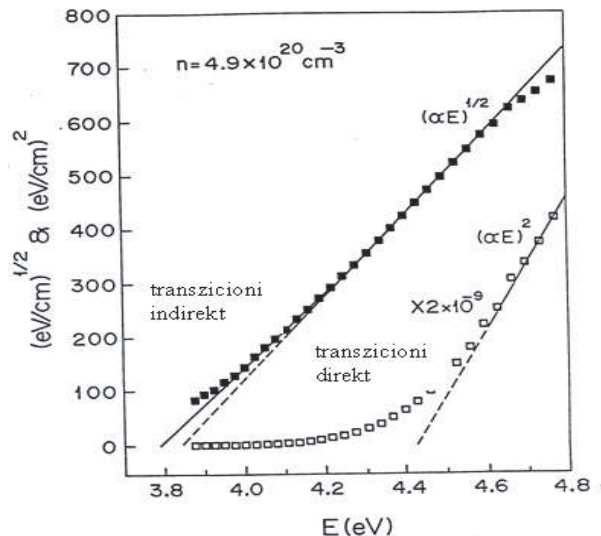


Fig. 4.Variacioni i $(\alpha E)^{1/2}$ dhe $(\alpha E)^2$ në varësi të E për filmin e dopuar me $n = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Rasti o tranzicionit direkt dhe indirekt

Rezultatet tona eksperimentale mundësojnë propozimin e një modeli të ri të diagramit të brezeve energjetike. Në Fig. 4 shihet diagrami i $(\alpha E)^{1/2}$ dhe i $(\alpha E)^2$ në varësi të E, për dy shembuj me koncentrimet të catuara të dopimit (premisave të ndajshtuara). Regjionet të cilat i korrespondojnë tranzicionave të lejuara direkte dhe indirekte, në këtë figurë, shihen ne menyre te kjarte.

Analiza apo sqarimi i rezultateve të arritura mundë të bëhet me anë të diagramit të brezave të paraqitur në Fig.5.

Në vijim bëjmë komentimet e digaramit të propozuar i cili është i bazuar në rezultatet eksperimentale dhe i konfirmuar me modelet teorike mbi tranzicionet kuantike direkte dhe indirekte.

Në gjysëmpërçuesin degenerativ, niveli Fermi gjendet në brezin përçueshmerisë. Shënojmë me ϵ_m vlerën nën të cilën gjendet apo nivelet energjetike në brezin e percueshmerinë janë gadi të mbushura plotsisht. Kjo vlerë e këtij niveli është përafërsisht 4kT nën nivelin Fermi ϵ_{f0} në 0 K. Në këto kondita, besueshmeria e okupimit të nivelit ϵ_m është 98%. Tranzicioni direkt E_d është llogaritur si distancë në mes të ϵ_m dhe nivelit korrespondues ϵ'_m të brezit të valencës. Ai shprehet me $E_d = (\epsilon_{f0} - \epsilon_c - 4kT) + E_g + (\epsilon_{v1} - \epsilon'_m)$ sic shihet nga Fig. 5.

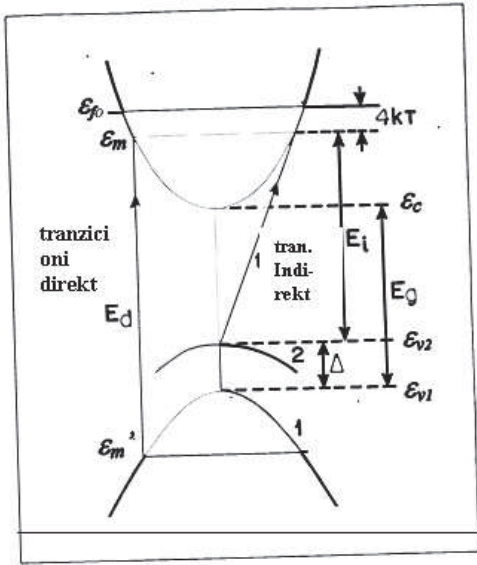


Fig.5 Diagrami propozuar i brezave energjetik sqaron vetitë e tranzicioneve kuantike optike

Duke supozuar që të dy brezat kanë forma parabolike, mundë të vërtetohet që

$\epsilon_{v1} - \epsilon'_m = (\epsilon_m - \epsilon'_c) m_n^* / m_p^*$ ku m_n^* (m_p^*) janë dendësitë e gjendjeve –masat e elektroneve (zgavrave) [18].

Diferenca energjetike $\epsilon_{f0} - \epsilon_c$ (që shihet në relacionin e E_d është llogaritur me anë të integrit të shprehjes për dendësinë e gjendjeve të lira elektronike, dhe është fituar

$$\epsilon_{f0} - \epsilon_c = \hbar (3\pi^2 n)^{2/3} / 2m_n^*$$

Së këndejmi E_d mundë të shkruhet si [17, 18]:

$$E_d = E_g - 4kT \frac{m_n^*}{m_r^*} + \frac{\hbar^2}{2m_r^*} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

ku $m_r^* = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*)$ është masa e redukuar, kurse \hbar është konstanta e Planckut që ndryshe shprehet në formën $\hbar / 2\pi$.

Për tranzicionin indirekt, rezultatet tona eksperimentale përmbajnë edhe kontributin e një brezi tjetër , brezi 2, me një energji Δ mbi brezin e mëparshëm 1 (brezi bazë i valencës). Brezi 2 mundë të jetë brez defektues [18]. Për këte rast energjia e tranzicionit indirekt shprehet me

$$E_i = E_g - \Delta - 4kT \frac{m_n^*}{m_r^*} + \frac{\hbar^2}{2m_r^*} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Gjysëmperçuesi SnO_2 ka distancën në mes të brezave energjetik ku kryhen tranzicionet me vlerë 4. 11 eV dhe se tranzicioni indirekt përmbanë defekte të brezit energjetik, ka gjasa që kjo është e shoqëruar me vetinë jo-stekiometrike të SnO_2 .

KONKLUZIONE

Studimi që realizuam konfirmon faktin se ekziston një lidhëmeri organike në mes të fenomeneve kasike-elektrodinamike siqë është thyerja apo disperzioni dhe atyre kuantike siqë është absorbimi, i cili këtu është trajtuar në menyrë kuantike në përmes të niveleve energjetike.

Disperzioni është trajtuar për dy rastet: Për rastin e EL (elektroneve të lira) dhe rastin e EN (elektroneve të ngjitura apo kompakte). Zhvendosja e energjive të tranzicionit për rastin e dopimit apo futjes së premisave ndajshuese siqë ishte F, mundësoi gjetjen e distancës në mes brezave të gjysëmperçuesit SnO_2 e cila është 4. 11 eV.

REFERENCA

- [1] J. Britt and C. Feredikes, Appl. Phys. Lett. 62 (22) 2851 (1993)]
- [2] R. P. Gale, J. C. C.Fan, G. W. Tunner and R. L. Chapman, Proc. 20th IEEE PVSC, p. 296, New York (1988).
- [3] K. Zweible and R. Mitchell, Advanced in Solar Energy, Vol. 6, edited by K. W. Boer , p. 485 (Plenum Press, New York, 1990).
- [4] Kokaj and A Rakshani, Photocurrent spectroscopy of the solution-grown CdS films annealed in CdCl_2 vapor, Appl. Phys. D , **37**, (1-6), (2004)
- [5] J. Kokaj et al., Successive chemical solution deposition of ZnO films on flexible steel substrate: structure, photoluminescence and optical transitions, Appl. Phys. A, 3785-8, (2006)
- [6] A. Rakshani, J. Kokaj, Bumejdad, , Investigation of the ZnO Films Grown by successive chemical solution deposition, J Appl. Phys A., 4280-4 (2007)
- [7] Minne, S. C.; Manalis, S. R.; Quate, C. F., Appl. Phys. Lett. 67, 3918 (1995).
- [8] Liu, C. H.; Zapiaen, J. A.; Yau, Y.; Meng, X. M.; Li, C. S.; Fan, S. S.; Lifshis, Y.; Li, S. T., Adv. Mater. 15, 838 (2003).
- [9] Ramgir, N. S.; D. J. Late, A. B. Bhise, I. S. Mulla, M. A. More, D. S. Joang, V. K. Pillai, Nanotechnology, 17, 2730 (2006).

- [10] G. A. N. Connell, R. J. Temkin and W. Paul, *Adv. Phys.*, 22, 643 (1973).
- [11] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci., Instrum.*, 16, 1214, (1983).
- [12] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition (CRC, London, 1993)
- [13] G. A. N. Connell, R. J. Temkin and W. Paul, *Adv. Phys.*, 22, 643 (1973).
- [14] T. S. Moss, *Optical Properties of the semiconductors*, (Butterworth, London, 1961).
- [15] J. R. Dixon, *Optical Properties of Semiconductors*, edited by S. Nudelman and S. S. Mira (Plenum, New York, (1969) p. 74
- [16] P. Drude, *J. Phys*, 1, 161 (1900)
- [17] R. A. Smith, *Semiconductors* (Cambridge University, Cambridge, 1968), p. 189
- [18] E. Burstein, *Phys. Rev.*, 93, 632 (1954)