تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)

ميخائيل عيسى منصور **ياسر حسين محمد**

قسم الفيزياء / كلية التربية

جامعة الموصل

الاستلام **القبول**

2008 / 09 / 17 **2009 / 05 / 05**

ABSTRACT:

Highly transparent ZnO thin films were grown by chemical vapor deposition (CVD) on glass substrates at various substrate temperatures and sample positions inside the deposition chamber. The optical properties of the films were investigated. Optimized ZnO films have an average transmission in the visible range is about 90% at substrate temperature 500 ºC and the optical energy gap is 3.2 eV. It was also found that the best position of the films inside the chamber is about 16 cm from the inlet side of the gases.

الخلاصة:

في هذا البحث تم تحضير أغشية رقيقة لاوكسيد الزنك ذات النفاذية العالية باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي CVD، عند درجات حرارة ترسيب ومواقع داخل حجرة الترسيب مختلفة، وقمنا بدراسة خواصها البصرية. إن أعلى نفاذية للأغشية تم الحصول عليها كانت عند درجة حرارة 500 ºC، إذ كان معدلها حوالي 90% ضمن منطقة الطيف المرئي وفجوة طاقة بصرية حوالي 3.2 eV. أما أعلى نفاذية تم الحصول عليها كانت عند موقع يبعد 16 سم من فوهة حجرة دخول الغازات.

المقدمة:

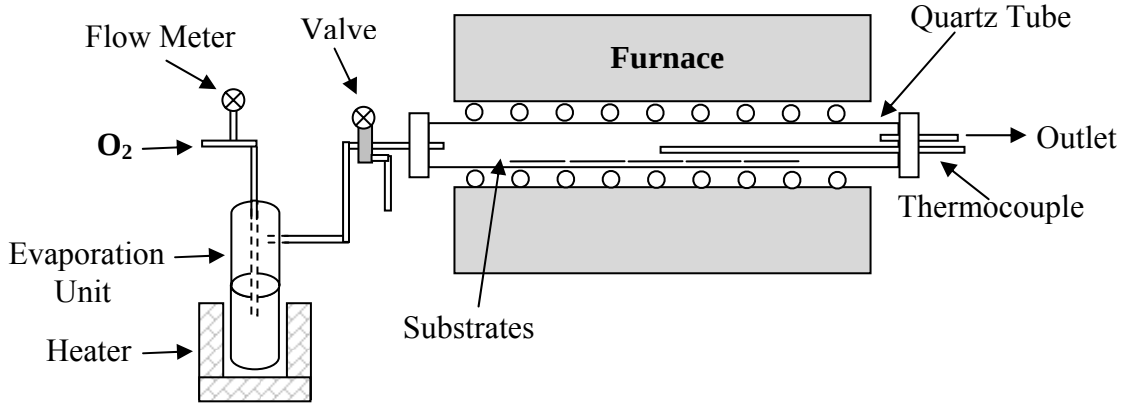
إن أغشية الأكاسـيد الموصـلة الـشفافة (Transparent Conducting Oxides "TCO") الرقيقة تعد إحدى أهم أشباه الموصلات، وذلك لتطبيقاتها الواسـعة فـي النبـائط الفوتوفولطائية، المتحسسات ونبائط الالكترونيات البصرية. حيث تمتاز هذه الاكاسـيد بأنهـا تجمع خصلتين من أهم خصال الأجهزة الالكترونية وهـي ارتفـاع توصـيليتها الكهربائيـة ونفاذيتها البصرية (شفافيتها للضوء المرئي) مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بهذه المـواد. إن الأغشية الرقيقة لأكاسيد المعادن غير النقية مثل اوكسيد القصدير، اوكسيد الانديوم، اوكسيد الكادميوم و اوكسيد الزنك عندما ترسب تحت ظروف ملائمة تكون شفافة بصرياً فضلاً عـن كونها موصلة كهربائياً [2-1].

تم استخدام عدة تقنيات ترسيب لإنماء أغشية اوكسيد الزنك ZnO المطعمـة وغيـر المطعمة منها طريقة التحلل الحراري بـالرش Spray Pyrolysis والترسـيب البخـاري الكيميائي (Chemical Vapour Deposition "CVD")، تقنيـة الترذيـذ Sputtering، استخدام الليزر النبضي Pulsed Laser والتبخير الفراغي [3-1].

اوكسيد الزنك هو شبه موصل مانح (n-type)، يمتلـك تركيـب بلـوري سداسـي (Hexagonal) [4]، ويمتاز بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة عريضة (3.2 eV) [5]، وامتلاكه استقرارية كيميائية وحرارية ممتازة [6]، لذلك يمتلك اوكسيد الزنك تطبيقات عديدة واسعة في الخلايا الشمسية [7]، الليزرات [8]، الكواشف الـضوئية [9]، المقاومـات المتغيـرة [10]، متحسسات الغاز [11]، التحفيز الضوئي [12] والنبـائط الباعثـة للـضوء الأزرق وفـوق البنفسجي [13]. تعتمد خواص الغشاء المرسب على العوامل المؤثرة على الترسـيب وهـي درجة حرارة الأرضية، سرعة تدفق الغاز، زمن الترسيب، الشكل الهندسي لحجرة الترسـيب والمادة الأساسية المستخدمة والتي غالباً ما تكون أما مركبات عضوية أو هاليدات. أما الشكل الهندسي للحجرة وموقع النموذج داخلها فله تأثير كبير على خواص الغشاء حيث يعتمد عليـه تركيز الأبخرة والغازات وانسيابيتها وهو مهم أيضاً عند ترسيب نماذج ذات مساحات كبيـرة [15-14]. من خلال المسح الذي قمنا به وجدنا بان معظم الباحثين في هذا المجال اسـتخدموا $ZnCl_2$ أو $Zn(C_2H_2)_2$ أو $Zn(CH_3)_2$ أو $Zn(C_5H_7O_2)_2$ كمصدر للزنك أما المادة التي تم اختيارها في بحثنا هذا فوجدنا عدد قليل من الباحثين استخدموها ولكن بتقنيات ترسيب مختلفة عن تقنيتنا، في هذا البحث قمنا بدراسة تأثير ظروف الترسيب كدرجة الحرارة وموقع العينة داخل حجرة الترسيب على الخصائص البصرية لأغشية اوكـسيد الزنـك المحـضرة باستخدام تقنية CVD، التي تم تصميمها وصناعتها محلياً، وذلك للحصول على أعلى توصيلية كهربائية وشفافية لأغشية ZnO الرقيقة.

التقنية العملية:

تم تحضير أغشية اوكسيد الزنك ZnO من خلال استخدام مادة الزنك اسيتات $Zn[CH_3COO]_2\ 2H_2O$ كمصدر للزنك، إذ قمنا برفع درجة حرارتها إلى درجة حرارة الذوبان ومن ثم التبخر عند درجة حرارة (340-370 °C)، وبعد ذلك تم إمرار غاز الأوكسجين من خلال مقياس تدفق الهواء Flow Meter بمعدل سريان 2 L/Min بوصفه غازاً حاملاً لنقل البخار إلى حجرة الترسيب ومتفاعلاً في عملية الأكسدة داخلها. أغشية ZnO تم ترسيبها على أرضيات من الزجاج ذات إبعاد mm(25.4×76.2). قبل الترسيب تم تنظيف الأرضيات باستخدام الأمواج فوق الصوتية، وباستخدام محلول T.C.E، أسيتون، ميثانول لمدة خمس دقائق لكل منهما، وذلك للتخلص من الدهون والشوائب العالقة بالأرضيات، وأخيرا تغسل بالماء المقطر بشكل جيد لمدة 20 min بعدها تترك لتجف. قمنا بترسيب الأغشية عند درجات حرارية مختلفة °C [450-500-550] وبمواقع مختلفة داخل حجرة الترسيب البخاري الكيميائي CVD التي تم تصميمها وتصنيعها محليا (تتكون من أنبوب كوارتز مفتوح الطرفين قطره الداخلي 5.5 cm وطوله 60 cm وضع في نهايته الأولى سداد مطاطي تتخلله أنبوبة زجاجية رفيعة لدخول الغازات من حجرة التبخير وفي نهايته الثانية سداد أخر تتخلله أنبوبتين أحداهما لخروج الغازات والأخرى تمتد إلى مسافة داخل حجرة الترسيب بالقرب من النماذج التي يستقر فيها المزدوج الحراري نوع (K-type: Chromel +, Alumel -) المربوط بجهاز (Digital multimeter) وتكون نهايتها داخل حجرة الترسيب مغلقة وذلك للحفاظ على رأس المزدوج من التلف، وتكون المنظومة داخل فرن حراري معزول كما موضح بالشكل (1).



الشكل (1): منظومة الترسيب البخاري الكيميائي CVD

تم قياس سمك الأغشية المحضرة التي تمتاز بأنها متجانسة بصورة مقبولة، باستخدام الطريقة الوزنية، وذلك باستعمال ميزان رقمي ذي حساسية (10^{-4} gm)، حيث تم وزن الأرضية قبل وبعد عملية الترسيب، وعن طريق أيجاد فرق الكتلة وبمعرفة كثافة مادة الغشاء ومساحته يمكن أيجاد السمك (t) وفق العلاقة الآتية [16]:

$$t = \frac{m}{A\rho} \qquad \ldots\ldots\ldots(1)$$

(t) سمك الغشاء (ρ) كثافة مادة الغشاء

(m) كتلة مادة الغشاء (A) مساحة الغشاء

ووجدنا أن الأغشية المحضرة كانت ذات سمك (1 μm) تقريباً.

اشتملت القياسات البصرية على قياس النفاذية لأغشية ZnO المحضرة على أرضيات من الزجاج عند درجات حرارية مختلفة كدالة للطول ألموجي ضمن المدى (200-1000 nm) باستخدام جهاز (UV/Visible Range Spectrophotometer Model CE1021)، ومن قيم النفاذية تم حساب معامل الامتصاص وفق العلاقة آلاتية [17]:

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha t) \qquad \ldots\ldots\ldots(2)$$

(T) نفاذية الغشاء (t) سمك الغشاء

(R) انعكاسية الغشاء (α) معامل الامتصاص

وكذلك حسبت فجوة الطاقة البصرية (E_{opt}) باستخدام العلاقة آلاتية:

$$\alpha(h\upsilon) = A(h\upsilon - E_{opt})^{\frac{1}{2}} \qquad \ldots\ldots\ldots(3)$$

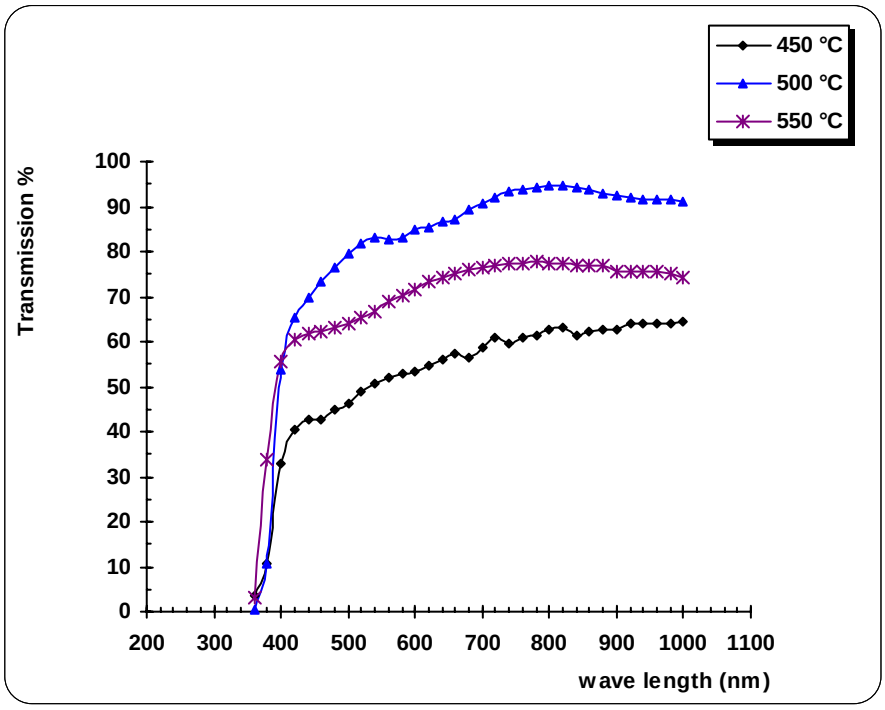
إذ إن h ثابت بلانك، υ تردد فوتون الضوء الساقط، A ثابت يعتمد على قيمتي الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة، E_{opt} فجوة الطاقة البصرية.

النتائج والمناقشة:

في هذه الدراسة حاولنا التحكم بظروف ترسيب أغشية ZnO غير المطعمة وذلك بتغيير درجة حرارة الأرضية وموقع العينة داخل حجرة الترسيب، وثبتنا معدل انسياب الأوكسجين الحامل لمكونات الغشاء المرسب وذلك للحصول على أعلى قيمة لنفاذية الأغشية.

الشكل (2) يوضح العلاقة بين النفاذية والطول ألموجي لأغشية ZnO المرسبة على أرضيات زجاجية عند درجات حرارة مختلفة. نلاحظ من الشكل أن النفاذية ازدادت بصورة

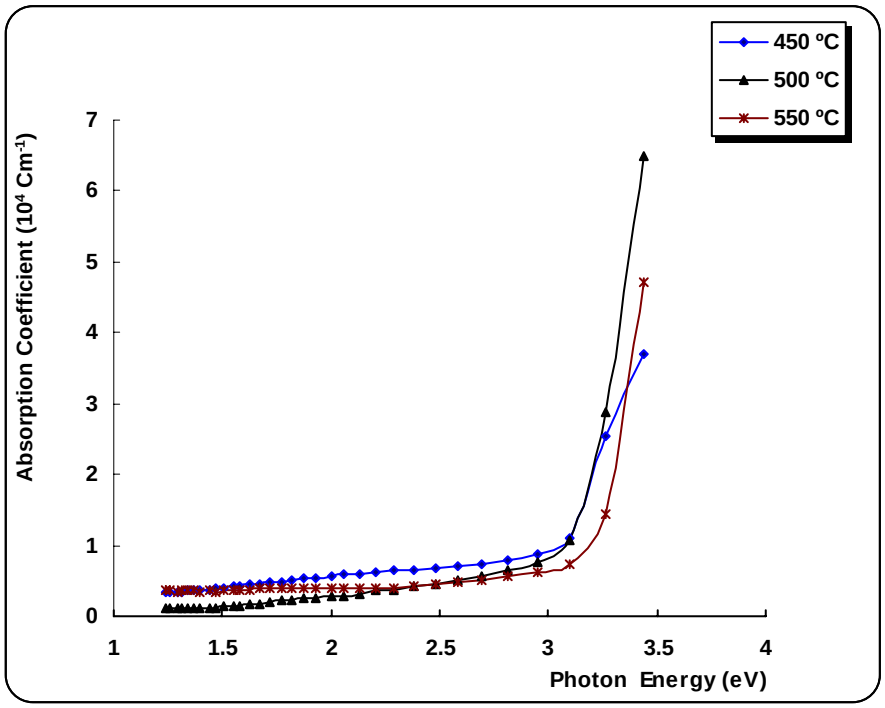
ملحوظة عند زيادة درجة حرارة الترسيب من 450 ºC إلى 500 ºC. إذ كان معدل قيمة النفاذية بحدود 55% عند 450 ºC وازداد إلى حوالي 90% عند 500 ºC ضمن منطقة الطيف المرئي.



الشكل (2): العلاقة بين النفاذية والطول ألموجي لأغشية ZnO

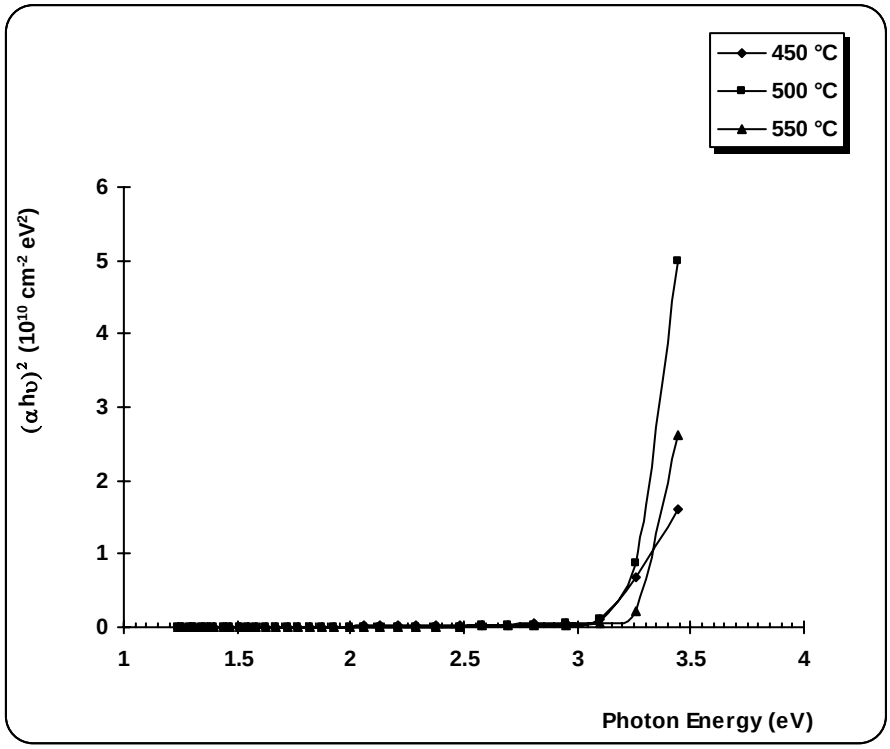
أما عند زيادة درجة الحرارة إلى 550 ºC فنلاحظ أن النفاذية قلت ليصبح معدل قيمتها حوالي 70%. هذا السلوك للنفاذية كان نفسه تقريبا لجميع مواقع العينات داخل حجرة الترسيب التي تم الحصول فيها على أغشية ZnO، مع اختلاف في قيمة النفاذية بين موقع وأخر. أن قيمة النفاذية التي حصلنا عليها والتي تعد عالية مقارنة ببقية أغشية الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) يمكن أن يعزى إلى نعومة وتجانس نسبي لسطح الأغشية المحضرة باستخدام منظومة الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) التي صنعناها ونعومة سطح الغشاء يقلل من تشتت الضوء الساقط عليه. أن سبب النقصان في قيمة النفاذية عند زيادة درجة حرارة الأرضية إلى 550 ºC يمكن أن يعزى إلى تغير في تركيز الحالات المانحة عند حافات الحزم داخل فجوة الطاقة أو ربما يحدث تغير في حجم الحبيبات البلورية مما يؤدي إلى تقليل النفاذية. معامل امتصاص الأغشية تم حسابه من العلاقة (2) بعد إهمال قيم الانعكاسية لأنها قليلة.

الشكل (3) يوضح العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط، يلاحظ من الـشكل أن هناك زحف في حافة حزمة الامتصاص باتجاه الطاقات العالية. هـذا الزحـف يمكـن أن يعزى إلى زيادة تركيز الحاملات الحرة والتي أدت إلى حجب الانتقالات ذات الطاقات الواطئة [18]، والتي يمكن توضيحها كما يأتي: عند زيادة تركيز الحاملات تمـلا معظـم الحـالات القريبة من حافات الحزم وهذا يودي إلى انتقال الالكترونات إلى حالات واقعة فـوق حافـات الحزم مما يتطلب فوتونات ذات طاقات أعلى لتحقيق انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، لذلك يحدث زحف حافة الامتصاص باتجاه الطاقات العالية.

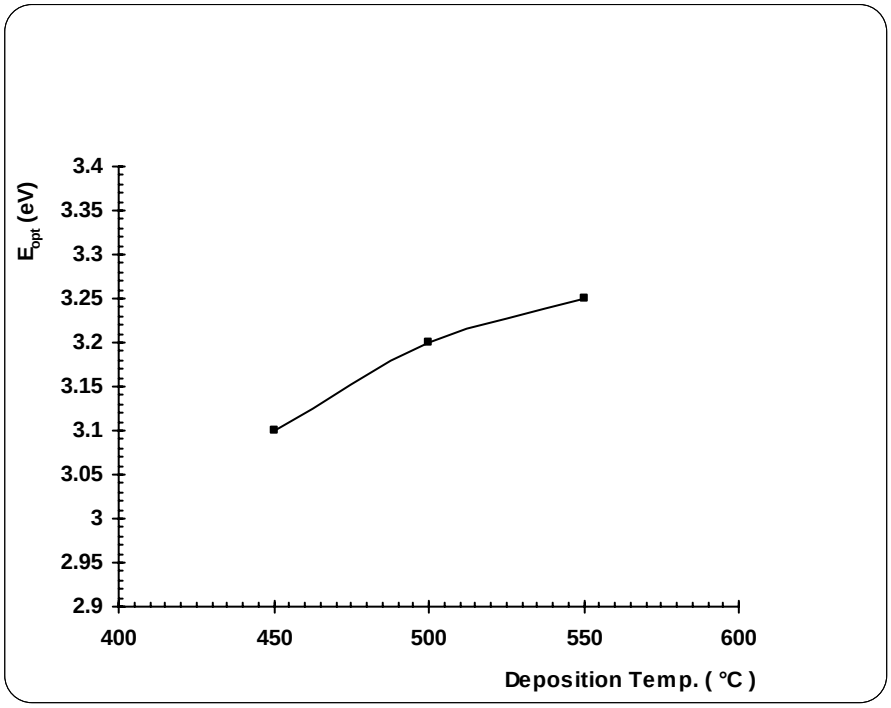


الشكل (3): العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط لأغشية ZnO

أما فوتونات الطاقات الواطئة فلا يمكنها تحفيز الالكترونات مما يعني عدم تهيجها، وهذا أدى إلى تعزيز فجوة الطاقة البصرية. فجوة الطاقة البصرية لأغشية ZnO تم حسابها مـن رسـم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ مع طاقة الفوتون الساقط حسب المعادلة (3)، والموضحة فـي الـشكل (4). قيم فجوة الطاقة البصرية تم تحديدها من تقاطع الجزء المستقيم من $(\alpha h\upsilon)^2$ مع أحداثي طاقة الفوتون الساقط كما موضح بالشكل (5).



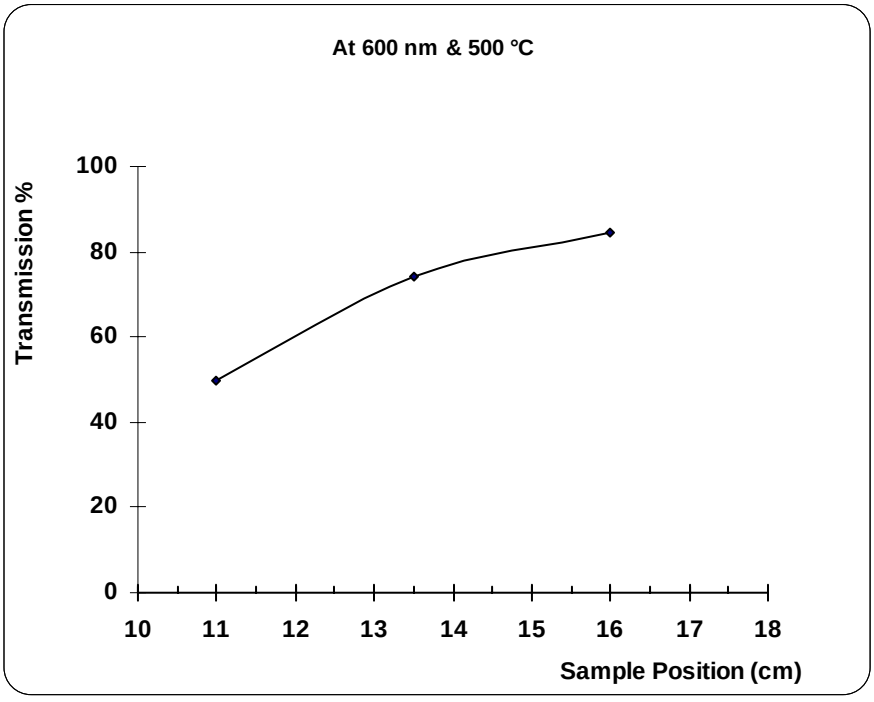
الشكل (4): العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون الساقط لأغشية ZnO



الشكل (5): العلاقة بين فجوة الطاقة البصرية ودرجة حرارة الترسيب لأغشية ZnO

نلاحظ من الشكل (5) أن E_{opt} ازدادت من 3.1 eV إلى حوالي 3.25 eV بزيادة درجة حرارة الأرضية وهذه القيم لفجوة الطاقة البصرية يمكن مقارنتها مع قيم E_{opt} لأغشية ZnO المحضرة بتقنيات ترسيب مختلفة [19-20].

في هذا البحث قمنا أيضاً بدراسة تأثير موقع العينة داخل حجرة الترسيب على خواصها البصرية ومن خلال هذه الدراسة يمكن التحكم بنفاذية الغشاء والحصول على امثل موقع داخل الحجرة. الشكل (6) يبين العلاقة بين موقع العينة ونفاذية الغشاء عند درجة حرارة الترسيب 500 ºC. نلاحظ أن أعلى قيمة للنفاذية كانت للعينة التي تبعد 16سم عن فوهة حجرة دخول الغازات وباعتقادنا هذا يعتمد على الشكل الهندسي للحجرة إضافة إلى درجة حرارة الغازات الحاملة الداخلة إلى الحجرة، إذ انه عندما تلامس الغازات سطح الحجرة الداخلي تزداد درجة حرارتها ويحدث توافق بين درجة حرارة الغاز مع درجة حرارة الأرضيات عندها تتم عملية الترسيب ويبدأ تأثير موقع الأرضية على سمك الغشاء ومن ثم نفاذيته.



الشكل (6): العلاقة بين النفاذية وموقع العينة داخل حجرة الترسيب عند طول موجي (600 nm) لأغشية ZnO

الاستنتاجات:

تم تحضير أغشية رقيقة من اوكسيد الزنك ZnO على أرضيات زجاجيـة بواسـطة تقنية الترسيب البخاري الكيميائي. تم دراسة تأثير درجة حرارة الأرضـية وموقعهـا داخـل حجرة الترسيب على خصائصها البصرية ومن خلالها حصلنا على أعلى قيمة للنفاذيـة عنـد درجة حرارة 500 ºC وكانت قيمتها حوالي 90% وعند رفع درجة الحرارة إلـى 550 ºC تناقصت النفاذية إلى حوالي 75%. فجوة الطاقة البصرية للأغشية ازدادت من 3.1 eV إلى 3.25 eV عند رفع درجة حرارة الترسيب. أما بخصوص تأثير الموقع على نفاذية الأغـشية المحضرة فكان الموقع الذي يبعد 16 سم عن فوهة حجرة دخول الغازات قد أعطى أعلى قيمة للنفاذية.

المصادر:

1) Chopra K. L., Major S. & Pandya D. K., "Thin Solid Films", 102, 1, (1983).

2) Gordon R. G., "Criteria For Choosing Transparent Conductors", Mrs Bulletin, (2000).

3) Hu J. & Gordon R. G., J. Appl. Phys. Vol. 71, P. 880, (1991).

4) Robert C. Weast, "Handbook Of Chemistry & Physics", 59th Ed. Crc Press (1978-1979).

5) Bhargava R. N., "Properties Of Wide Band Gap Ii–Vi Semiconductors", Emis Data Reviews Series No. 17, Inspec, London, Uk, (1997).

6) Kumar Q. Li, V., Zhang Y. Li, H., Marks T. J. & Chang R. P. H., J. Am. Chem. Soc. 17 (5), 1001–1006, (2005).

7) Karuppuchamy S., Nonomura K., Yoshida T., Sugiura T., & Minoura H., "Solid State Ionics", 151 (1–4), 19, (2002).

8) Znaidi L., Soler Illia G. J. A. A., Benyahia S., Sanchez C. & Kanaev A.V., "Thin Solid Films", 428 (1–2), 257, (2003).

9) Purica M., Budianu E. & Rusu E., "Thin Solid Films", 383 (1–2), 284, (2001).

10) Viswanath R. N., Ramasamy S. R., Ramamoorthy R., Jayavel P. & Ngarajan T., "Nanostructured Materials", Vol. 6, P. 993, (1995).

11) Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Gao X. G. & Li J. P., Appl. Phys. Lett. 84, 16, (2004).

12) Yang Jl., An S. J., Park W. I., Yi G. C. & Choi W. Y., Adv. Mater, 16, 1661, (2004).

13) Goux A., Pauporte´ T., Chivot J. & Lincot D., "Electrochim", Acta 50, 2239, (2005).

14) Boal J. V., Solid State Electronics, 25, 968, (1981).

15) Kalbskopf R., Thin Solid Films, 77, 65, (1981).

16) Ludmila Eckertova, "Physics Of Thin Films", Plenum Press, New York & London, (1977).

17) Digiulio M., Micocci G., Rella R., Siciliano P. & Tepore A., "Thin Solid Films", 148, 273, (1987).

18) Jayaraj M. K., Aldrin Antony & Manoj Ramachandran., Bull. Mater. Sci, Vol 25, No. 3, PP 227-230, (2002).

19) Subramanyam T. K, Skinivasulu Naidu B. & Uthanna S, Cryst. Res. Technol., Vol 35, No. 10, PP 1193-1202, (2000).

20) Wienke J. & Booij A. S., Thin Solid Films, PP 1-5, (2007).