تأثير السمك والتلدين على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المطعم بالألمنيوم

ميخائيل عيسى منصور — قسم الفيزياء / كلية التربية
ميسم شهاب احمد — قسم الفيزياء / كلية العلوم
ياسر حسين محمد — قسم الفيزياء / كلية التربية

الاستلام 2012 / 10 / 22
القبول 2013 / 03 / 11

ABSTRACT

In this study 5% Al doped Zinc Oxide for different thickness have been prepared using Atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) at 500^0C on glass substrates. The effect of thickness and annealing time on optical properties of the films were investigated. From the measurements, It was found that the transmittance decreases with increasing thickness. On the other hand, the transmittance and the optical gap increases with increasing the annealing time for low thicknesses, While for the higher thicknesses, a little changes were observed.

الملخص

تم في هذا البحث تحضير أغشية اوكسيد الزنك المطعم بنسبة 5% من الألمنيوم عند اسماك مختلفة باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي عند الضغط الجوي الاعتيادي (APCVD) عند درجة حرارة 500^0C وعلى قواعد من الزجاج. تأثير السمك والتلدين عند أزمان مختلفة على الخصائص البصرية تم بحثها في هذه الدراسة. وجدنا من خلال القياسات البصرية إن النفاذية تقل بزيادة سمك الغشاء وان النفاذية وفجوة الطاقة البصرية تزداد بزيادة زمن التلدين عند الأسماك القليلة بينما عند الأسماك الأكبر يكون تأثيرها قليل.

المقدمة

أحدى أهم أشباه الموصلات هي اكاسيد التوصيل الشفافة (TCO's) وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين, أي إنها أشباه موصلات اوكسيدية

(ZnO, CdO، SnO_2, In_2O_3) حيث تجمع هذه المواد بين خصلتين من أهم خصائص الأجهزة الالكترونية ارتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية فيها مابين (400 -1500 nm) وبالرغم من كبر فجوة طاقتها تحتوي حزمة التوصيل على الالكترونات الحرة بسبب الشواغر الاوكسجينية الناتجة عن عدم التكافؤ العنصري الكيميائي (Non Stoichiometry) ويمكن تحسين خصائصها بالسيطرة على العيوب البلورية او بالتطعيم المناسب وذلك لخلق انحلال الكتروني في فجوة الطاقة العريضة[1] ،[3 . استخدمت عدة تقنيات لتحضير أغشية اوكسيد الزنك منها تقنية الترذيذ (Sputtering) التحلل الحراري بالرش (Spray Pyrolysis), الترسيب بالحزمة الجزيئية (Molecular Beam Epitaxy) الترسيب بالليزر النبضي (Pulsed Laser Deposition) وتقنية الترسيب البخاري الكيميائي عند الضغط الجوي الاعتيادي Atmospheric (Pressure Chemical Vapor Deposition) [3]،[5 . ومن تطبيقاتها استخدامها كأقطاب التوصيل الشفاف (Transparent Conductive electrodes) والشاشات البلورية السائلة (Liquid Crystal Display) وطلاء النوافذ والمرايا الحرارية والخلايا الشمسية [1]،[4 . وهناك عدد من الدراسات أجريت حول موضوع التلدين لأغشية ZnO ومركباته باستخدام تقنيات مختلفة ومن خلال المسح الذي قمنا به وجدنا تضارب في نتائج الخصائص البصرية التي حصلوا عليها ولهذا قمنا بإجراء دراسة متأنية وشاملة حول الموضوع وباستخدام منظومتنا المصنعة محلياً.

قام الباحثون [8] بدراسة تأثير السمك على الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الزنك المطعم بالكاليوم Gallium – doped ZnO (GZO) مستخدمين تقنية الـ dc أو rf (Magnetron Sputtering Deposition) استنتجوا من الدراسة بان النفاذية تزداد كلما قل السمك خاصة في المنطقة المرئية وتقل باتجاه الطاقات العالية من الطيف الكهرومغناطيسي. أما الباحثان [7] قاما بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية لـ $(CdO)_{1-X}$ $(ZnO)_X$ بطريقة الترذيذ, حيث وجدوا تحسن الخصائص البلورية والنفاذية للمادة مع التلدين الحراري, ووجدوا أيضا فجوة الطاقة البصرية والتي قلت مع التلدين الحراري ولأسماك مختلفة على خلاف ما حصلنا عليه في بحثنا هذا.

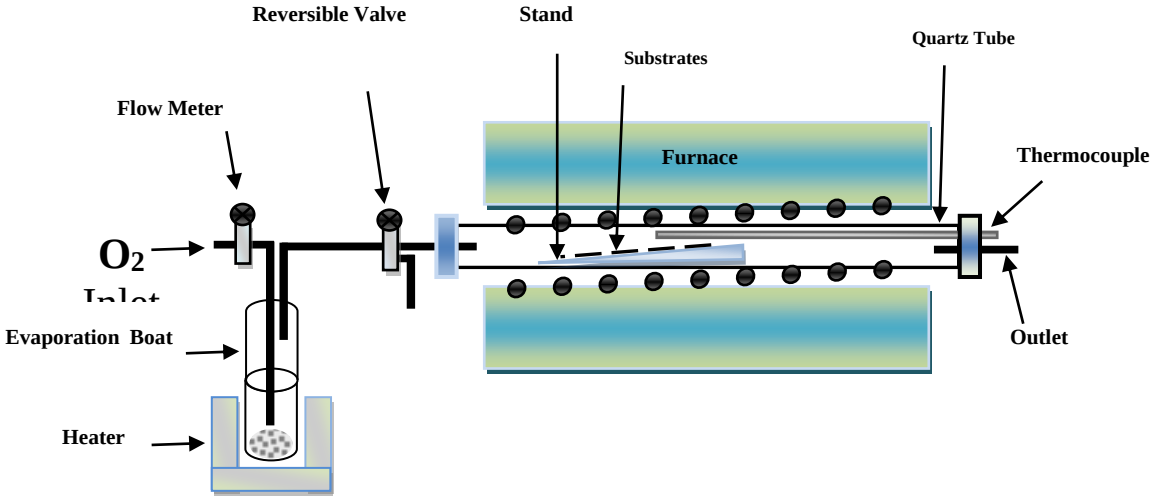
الهدف من البحث

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير سمك وزمن التلدين على الخصائص البصرية التي تشمل نفاذية الغشاء وفجوة الطاقة البصرية لأغشية ZnO المطعم بنسبة 5% من الألمنيوم.

الجانب العملي

تم استخدام مسحوق من خلات الخارصين المائية $Zn\ (CH_3COO)_2.\ (2H_20)_{0.95}$ مضافا إليه نترات الألمنيوم المائية $Al\ (NO_3)_3.\ (9H_2O)_{0.05}$ باستخدام منظومة الـ CVD. توضع المادة في بودقة التبخير لتبدأ عملية التسخين إلى درجة حرارة الذوبان ومن ثم التبخير,

بعد ذالك يتم إمرار الأوكسجين من خلال مقياس التدفق (Flow Meter) بمعدل سريان (1L/min) بوصفة غازاً حاملاً لنقل الأبخرة إلى حجرة الترسيب، إن عملية طرد الأبخرة لمدة خمس دقائق قبل دخولها إلى حجرة الترسيب بواسطة صمام التوجية Reversible (Valve) أمر مهم جدا وذلك للتخلص من الضبابية التي تتكون على الغشاء الرقيق. أغشية اوكسيد الزنك المطعمة بالألمنيوم (ZnO : Al) تم ترسيبها على أرضيات من الزجاج ذات إبعاد cm (2.54 * 2.54)، بعد تنظيفها باستخدام محلول الصابون و حامض الهيدروكلوريك (HCL) لمدة خمس دقائق وأخيرا باستخدام الأمواج فوق الصوتية بمحلول الايثانول لمدة خمسة عشر دقيقة وبعدها تترك لتجف [3]. تم ترسيب جميع الأغشية عند درجة حرارة (500^0C) [2] باستخدام منظومة الترسيب البخاري التي تم تصنيعها وتطويرها في مختبر بحوث الأغشية الرقيقة في قسم الفيزياء/ كلية التربية/ جامعة الموصل. المزدوج الحراري نوع (K - Type: Chromel Alumel) المتصل بمسيطر حراري نوع(SG - 642) تم استخدامه للقياس والسيطرة على درجة حرارة الأرضيات ومن ثم قمنا بتلدين النماذج في جهاز التلدين المفرغ من الهواء عند درجة حرارة 500^0C ولازمان مختلفة (1) يوضح منظومة الترسيب البخاري الكيميائي عند الضغط الجوي.



الشكل (1): منظومة الترسيب البخاري الكيميائي

ومن أهم العوامل التي تؤثر على خواص الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه التقنية وحسب الشكل الهندسي للمفاعل المهيأ للترسيب هي (موقع النموذج، زمن الترسيب، درجة حرارة الأرضية، معدل انسياب الغاز و زاوية ارتفاع الأرضيات)[9]. تم قياس سمك الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام الطريقة الوزنية ومن العلاقة الآتية [8]، [3].

$$t = m_2 - m_1 / A \rho$$

t : سمك الغشاء.

$m_2 - m_1$: الفرق بين كتلة الأرضيات قبل وبعد ترسيب الغشاء.

ρ : (كثافة مادة اوكسيد الزنك* نسبتها في المركب + كثافة مادة التطعيم بالألمنيوم* نسبته في المركب).

A : مساحة الغشاء.

شملت القياسات البصرية على قياس النفاذية والامتصاصية لأغشية اوكسيد الزنك المطعمة بالألمنيوم (ZnO : Al) المحضرة على أرضيات من الزجاج لمدى الأطوال الموجية (340 - 1000 nm) باستخدام جهاز (Shimadzu – UV 1800 Spectro Photometer) ذي الحزمتين ومن قيم النفاذية تم حساب معامل الامتصاص وفق العلاقة الآتية [10] :-

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

$T = (I/I_0)$: نفاذية الغشاء.

R : انعكاسية الغشاء.

t : سمك الغشاء.

α : معامل الامتصاص.

وكذلك حسبت فجوة الطاقة البصرية ($E_{op\,t}$) باستخدام العلاقة الآتية [11] :-

$$\alpha h \upsilon = A(h \upsilon - E_{op\,t})^{1/2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

إذ أن:

h : ثابت بلانك.

υ : تردد فوتون الضوء الساقط.

A : ثابت يعتمد على قيمتي الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة.

E_{opt} : فجوة الطاقة البصرية.

الجانب النظري

الخواص البصرية لأشباه الموصلات Optical Properties of Semiconductor

ينتج طيف الامتصاص من ظاهرة الفقدان الناتجة من التفاعل الحاصل بين الضوء والشحنات التي تحتويها المادة، إذ انه عندما تسقط حزمة ضوئية شدتها I_0 على غشاء فالشعاع النافذ تكون شدته I حسب قانون لامبرت [6] Lamber Law.

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

α: معامل الامتصاص ويعرف بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع أو الشدة بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط.

t : سمك الغشاء.

في حالة كون قيمة R صغيرة يمكن كتابة العلاقة (1) بالصيغة الآتية :-

$$\ln T = \alpha t -$$
$$t = -\ln T / \alpha$$

النتائج والمناقشة

تعتبر القياسات البصرية احد أهم الوسائل لتحديد التركيب ألحزمي لأشباه الموصلات إن الانتقالات الالكترونية الحاصلة بين حزم الطاقة التي يحدثها الضوء تقود إلى تحديد فجوة الطاقة البصرية. تمت دراسة الخواص البصرية لأغشية اوكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم عند نسبة تطعيم 5% والمرسبة عند درجة حرارة. 500^0C تم قياس النفاذية (Transmission) والامتصاصية (Absorption) للأغشية عند درجة حرارة الغرفة. الشكل (1a) يوضح نتائج القياسات العملية للنفاذية كدالة للطول الموجي عند اسماك مختلفة لأغشية ZnO: Al قبل التلدين، يمكننا أن نلاحظ ان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي للضوء الساقط. اما الشكل (1b) فيوضح علاقة النفاذية مع الطول الموجي للأغشية بعد تلدينها عند أزمان مختلفة إذ نلاحظ أن قيمتها كبيرة عند الأطوال الموجية الواقعة ضمن الطيف المرئي وتحت الحمراء القريبة وتقل هذه القيمة بالاقتراب من الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجي، مما يبين زيادة النفاذية بعد التلدين وخاصة للغشاء ذات السمك (0.170 µm) ويمكن أن يعزى ذالك إلى زيادة حجم الحبيبات البلورية مما يؤدي بدورة إلى التقليل من تشتت حاملات الشحنة [7 ،5 ،2] ويمكننا أن نلاحظ أيضا من الشكلين المذكورين أعلاه بان حافة الامتصاص تزاح نحو الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطيف فوق البنفسجي) هذا يدل على الامتصاص العالي للفوتون الساقط على الغشاء في هذه المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي ويسبب الزحف زيادة في تركيز حاملات الشحنة الحرة الناتجة من التطعيم والتي تسبب زحف بورشتن – موس (Burstein - Moss) [2]. نلاحظ من الشكل (2 – a) أن النفاذية لا تتأثر كثيرا بالتلدين عند أزمان مختلفة للأغشية ذات السمك الأكبر (0.369 µm)، بينما نلاحظ زيادة في النفاذية بشكل واضح عند السمك القليل (0.170 µm) الشكل (2–b).

ويمكن تفسير ذالك بان التركيب البلوري للمادة تحسن بالتلدين وخاصة عند الأسماك القليلة إذ أن التأثير بدا واضحاً ولهذا ازدادت نفاذية الأغشية بصورة ملحوظة [8]. وكذلك نلاحظ بان حافة الامتصاص الأساسية زحفت باتجاه الطاقات العالية مما أدت إلى زيادة فجوة الطاقة عند الأسماك القليلة [3]. أما الأشكال (3 – a) ، (3 – b) فنجد أن معامل الامتصاص للأغشية يقل مع زحف نحو الطاقات الفوتونية العالية [2]، كذلك يمكننا ملاحظة امتلاك الأغشية حافة امتصاص حادة إذ أن هذه القيمة تزداد مع زيادة طاقة الفوتون وهذا يساعد على حدوث انتقالات الالكترونية مباشرة [3] كما تم حساب فجوة الطاقة والتي تعرف فجوة الطاقة البصرية انها اقل طاقة لازمة لانتقال إلكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل لأغشية ZnO : Al باستخدام معادلة الانتقال الالكتروني المباشر[9].

$$h\upsilon = A\,(h\upsilon - E_{0pt})^{1/2}\alpha$$

لذلك نرسم العلاقة $(h\upsilon\alpha)^2$ وطاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وامتداد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(h\upsilon\,\alpha)^2 = 0$ نحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر

المسموح من الشكل (4 – a, b) للسمك (0.369 µm) وكذلك للسمك (0.170 µm) من الشكل (5 - a, b, c, d) ، ونلاحظ من الشكلين (7)،(6) زيادة فجوة الطاقة كلما قل السمك ويبدو واضحا بان الزيادة في فجوة الطاقة اكبر بعد التلدين وخاصة للأسماك القليلة. وكما موضح بالجدول (1) والذي يبين قيم فجوة الطاقة لأسماك مختلفة قبل وبعد التلدين.

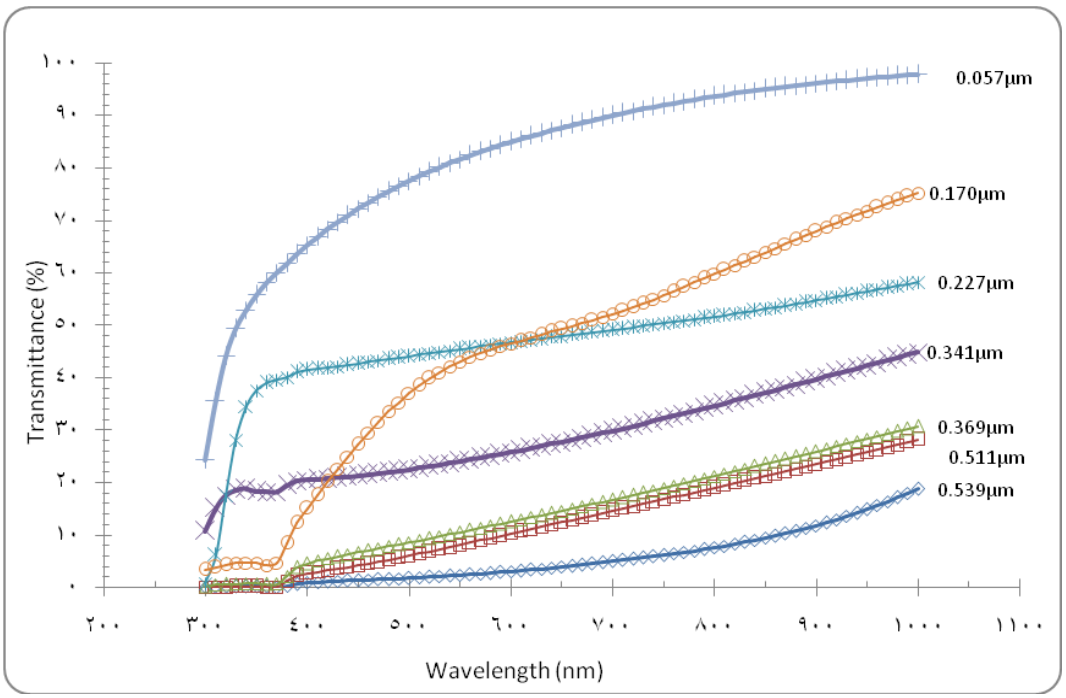
الجدول (1): قيم فجوة الطاقة لجميع الأسماك

Annealing time at 500^0C	T_1 =0.539µm Eg(eV)	T_2=0.511µm Eg(eV)	T_3=0.369µm Eg(eV)	T_4=0.341µm Eg(eV)	T_5=0.227µm Eg(eV)	T_6=0.170µm Eg(eV)	T_7=0.057µm Eg(eV)
Room temperature	3	3	3.1	3.1	3.1	3.15	3.14
Annealing (60min)	3.05	3.1	3.07	3.3	3.3	3.4	3.35
Annealing (120min)	3.05	3.1	3.07	3.3	3.3	3.36	3.4
Annealing (180min)	3.1	3.1	3.07	3.4	3.35	3.4	3.4

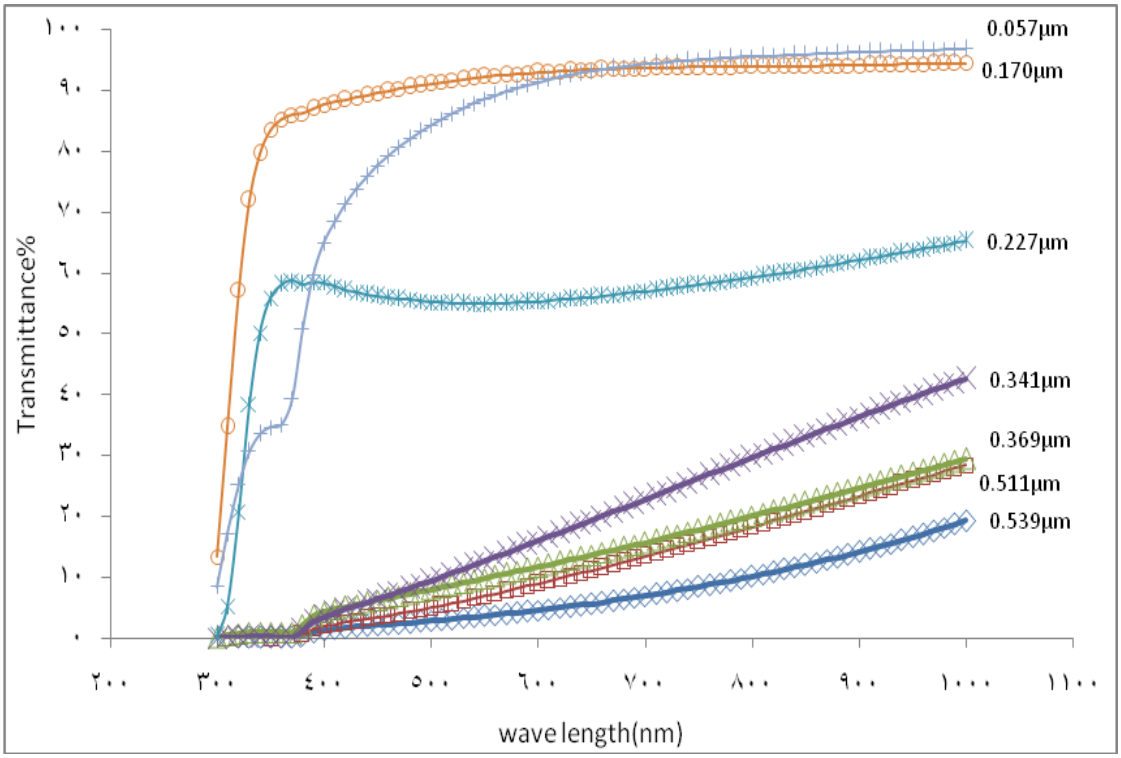
الاستنتاجات

في هذا البحث قمنا بدراسة تأثير السمك والتلدين على الخصائص البصرية لأغشية $(ZnO)_{0.95\%}$ $(Al)_{0.05\%}$، وتوصلنا الى الاستنتاجات الآتية.

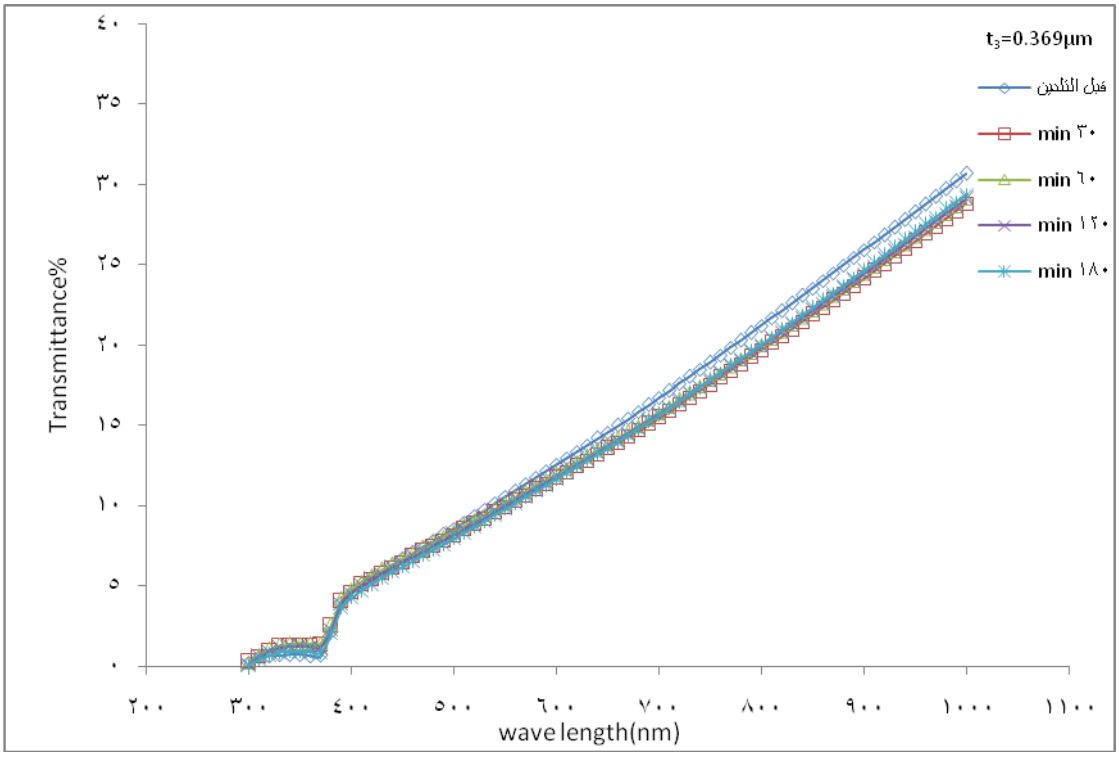
1. ازدادت النفاذية بزيادة زمن التلدين اما الامتصاصية فتقل بزيادة زمن التلدين للأغشية ذات الأسماك القليلة، في حين لم يتأثرا كثيرا في حالة الأسماك الأكبر.
2. كذلك تزداد فجوة الطاقة البصرية بعد التلدين للأسماك القليلة لكنها لم تتأثر كثيرا للأسماك الأكبر.



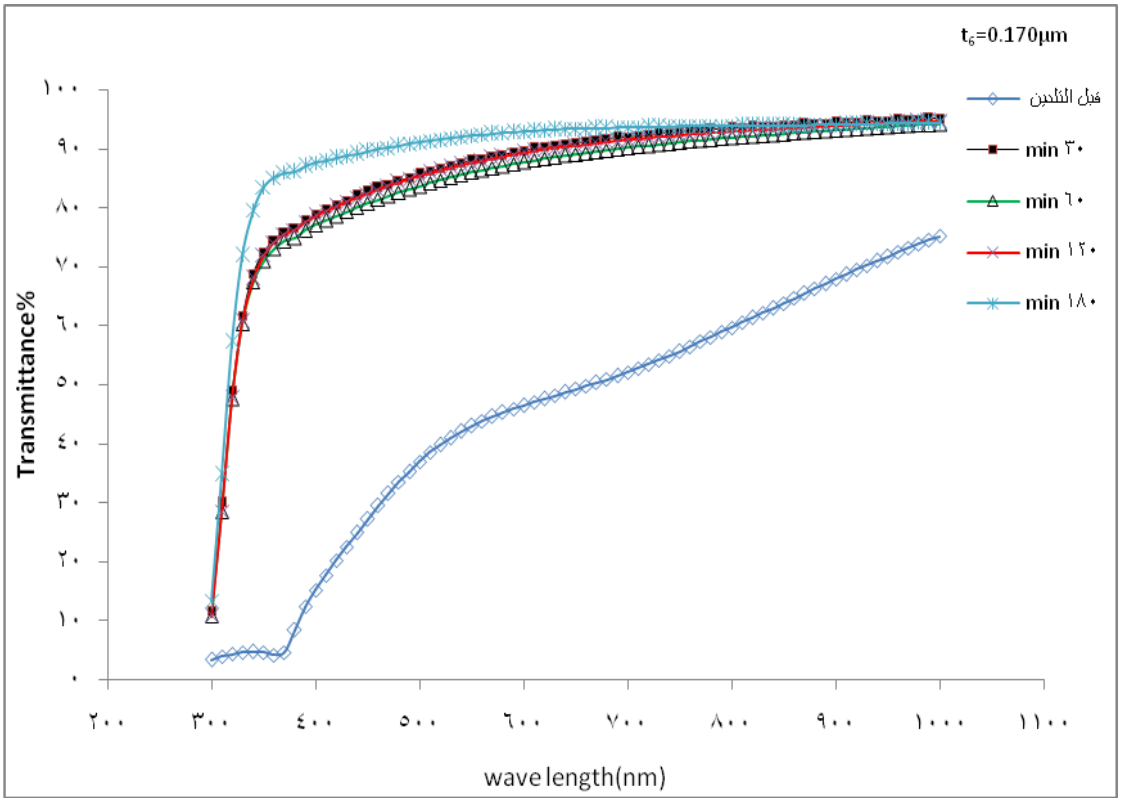
الشكل(a - 1): علاقة النفاذية مع الطول الموجي لغشاء ZnO : Al قبل التلدين ولاسماك مختلفة



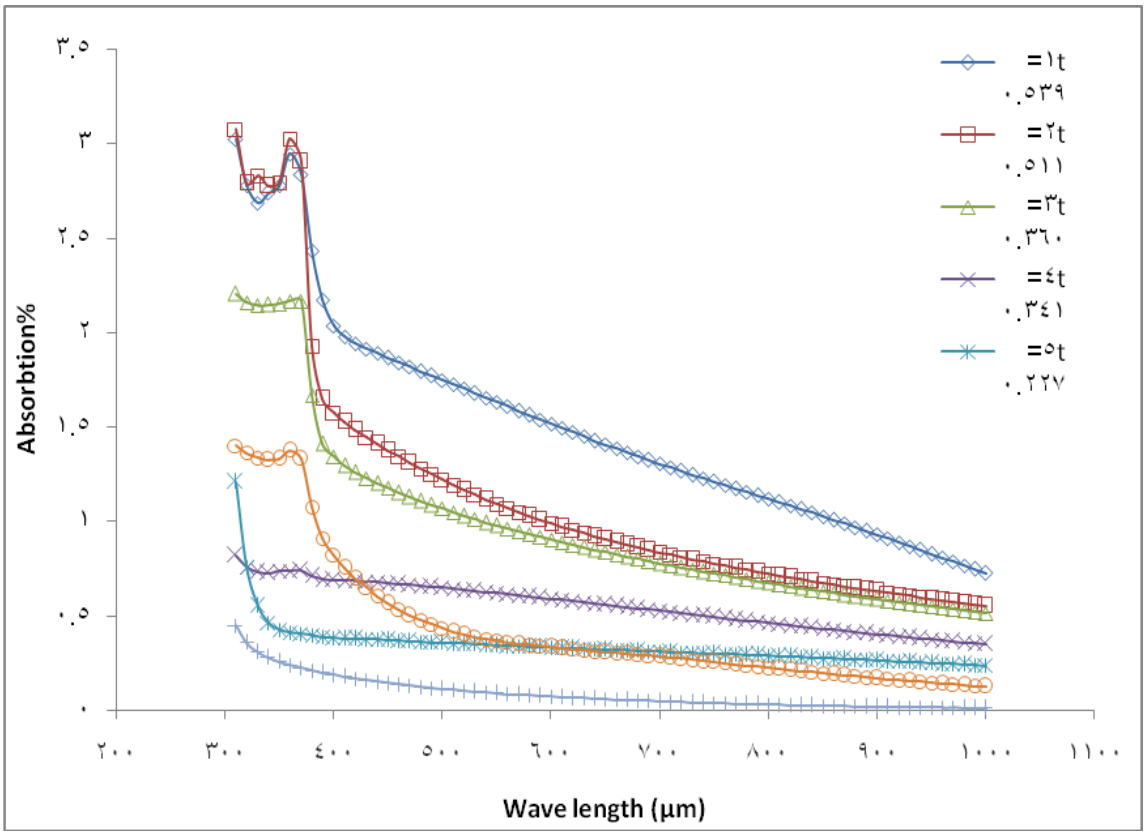
الشكل (b - 1): علاقة النفاذية مع الطول الموجي لغشاء ZnO :Al بعد تلدين ثلاث ساعات ولاسماك مختلفة



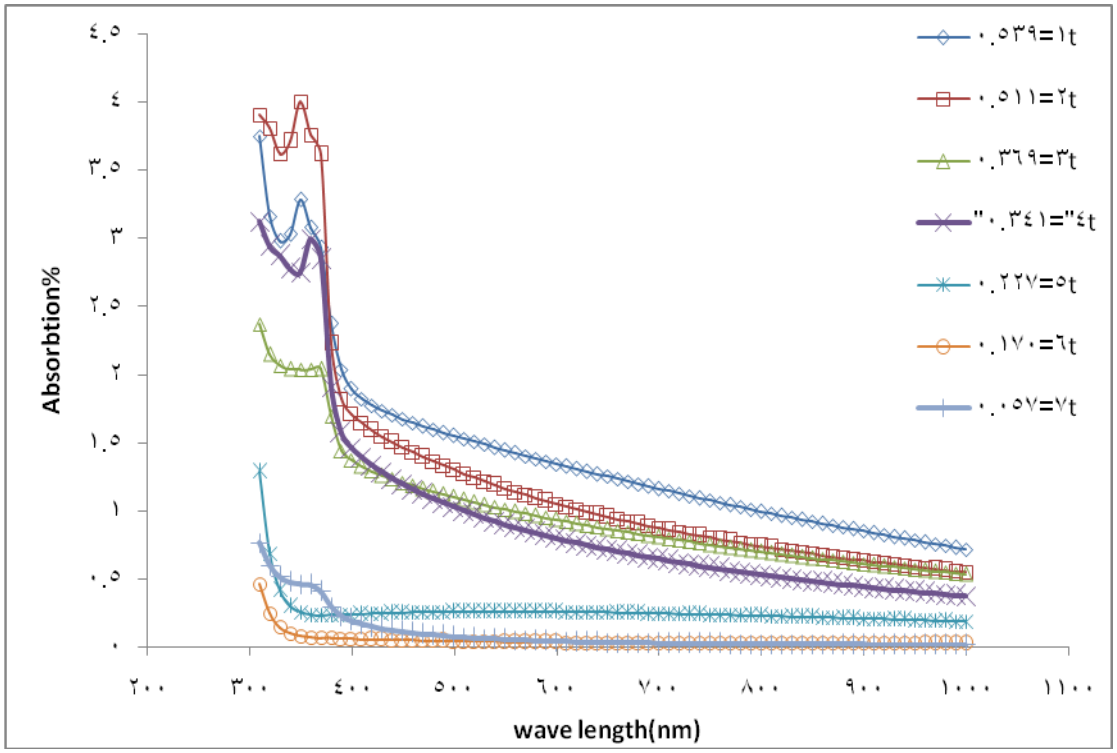
الشكل (2-a): علاقة النفاذية مع الطول الموجي لغشاء ZnO : Al ذات سمك 0.369 µm



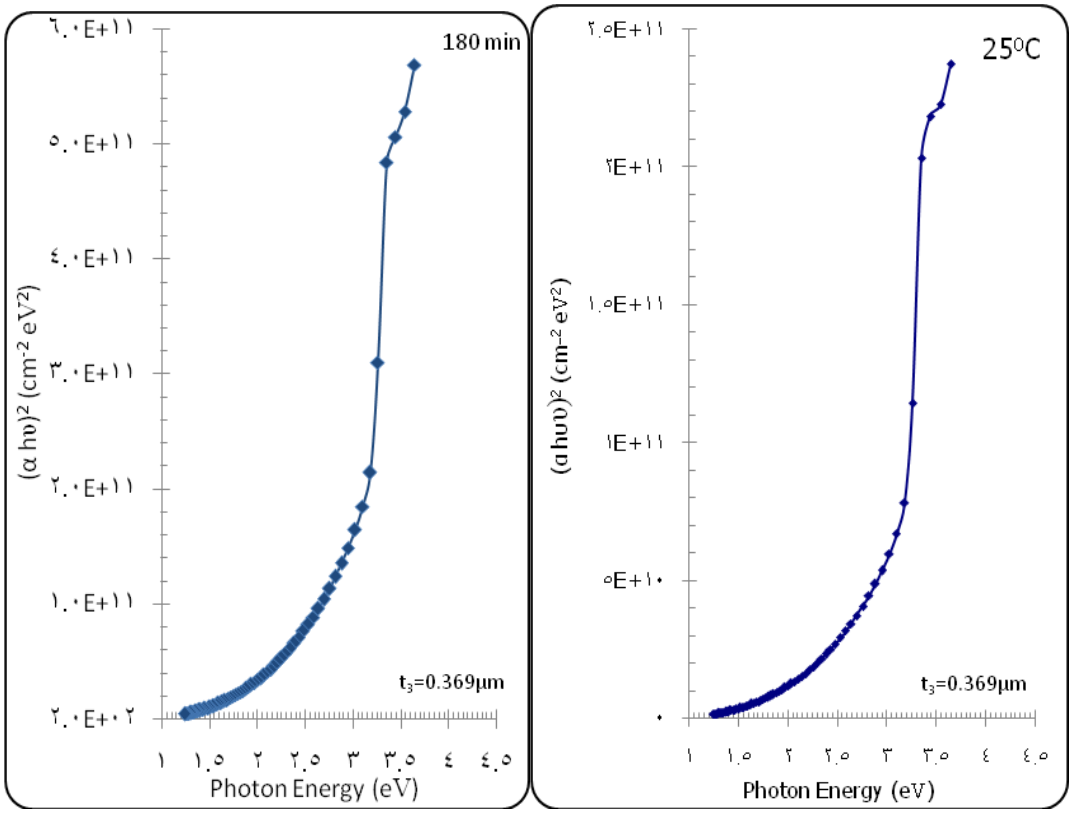
الشكل(b – 2): علاقة النفاذية مع الطول الموجي لغشاء ZnO : Al ذات سمك 0.170 µm



الشكل (a - 3): علاقة الامتصاصية مع الطول ألموجي قبل التلدين ولأسماك مختلفة

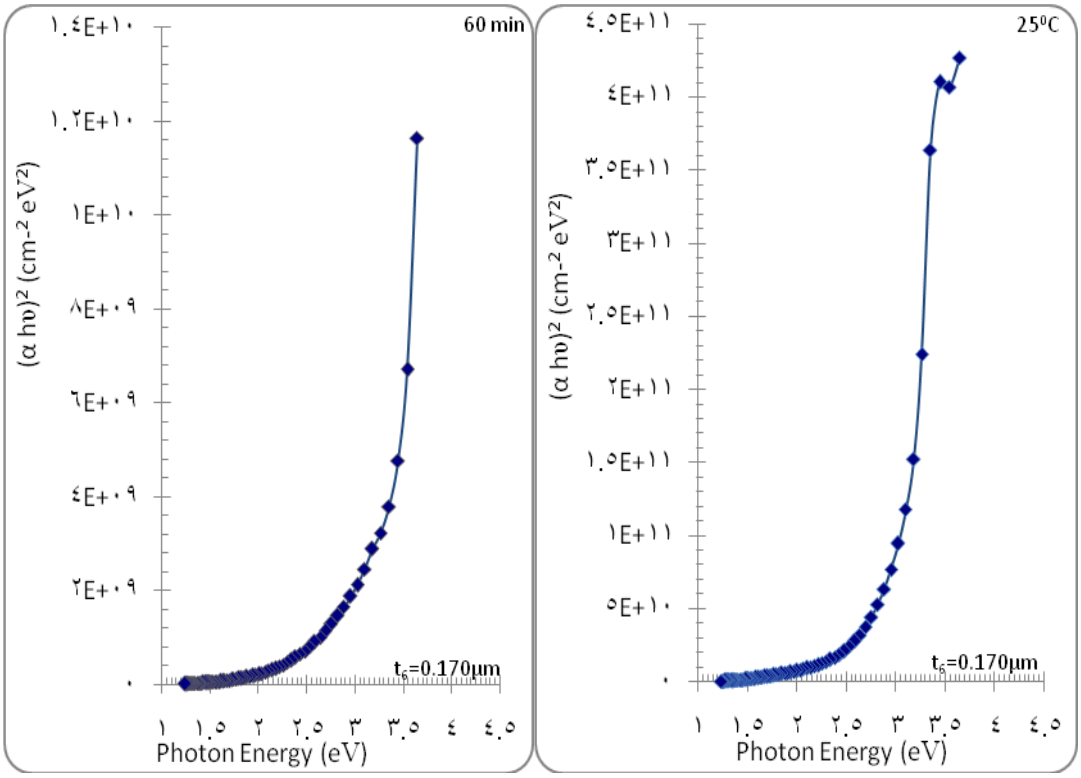


الشكل(b – 3): علاقة الامتصاصية مع الطول الموجي بعد التلدين لأسماك مختلفة



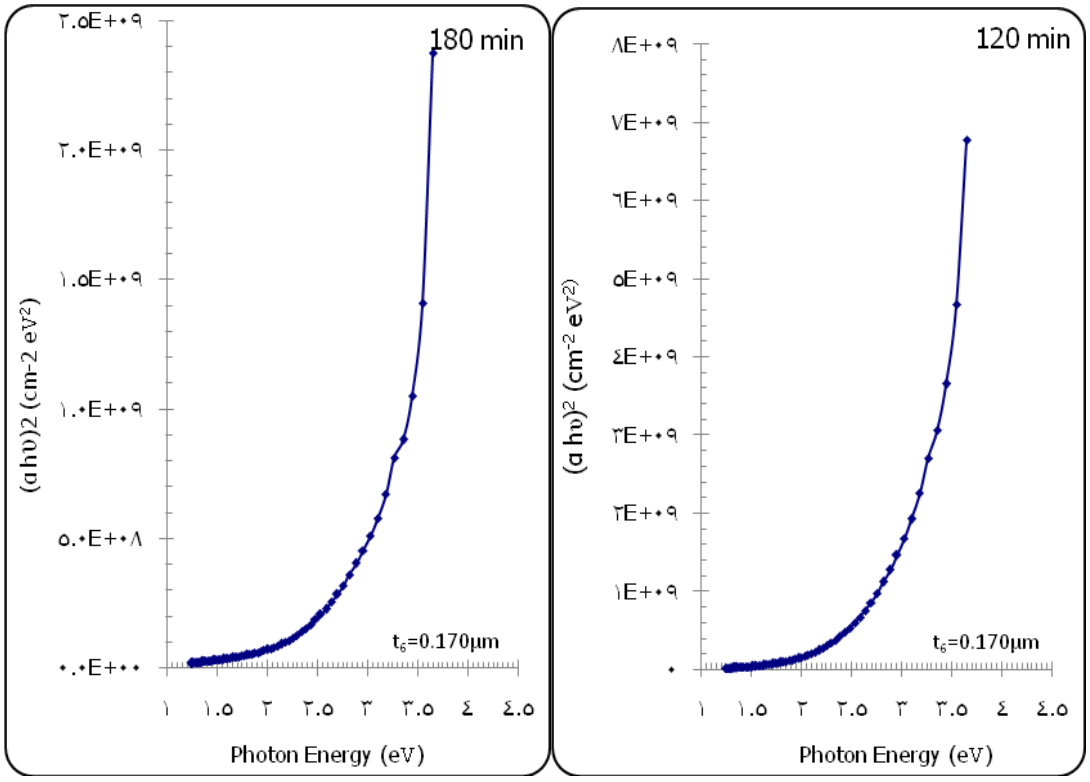
b a

الشكل (a – 4،b): علاقة α^2 (h υ) مع طاقة الفوتون للسمك (0.369µm) قبل وبعد التلدين



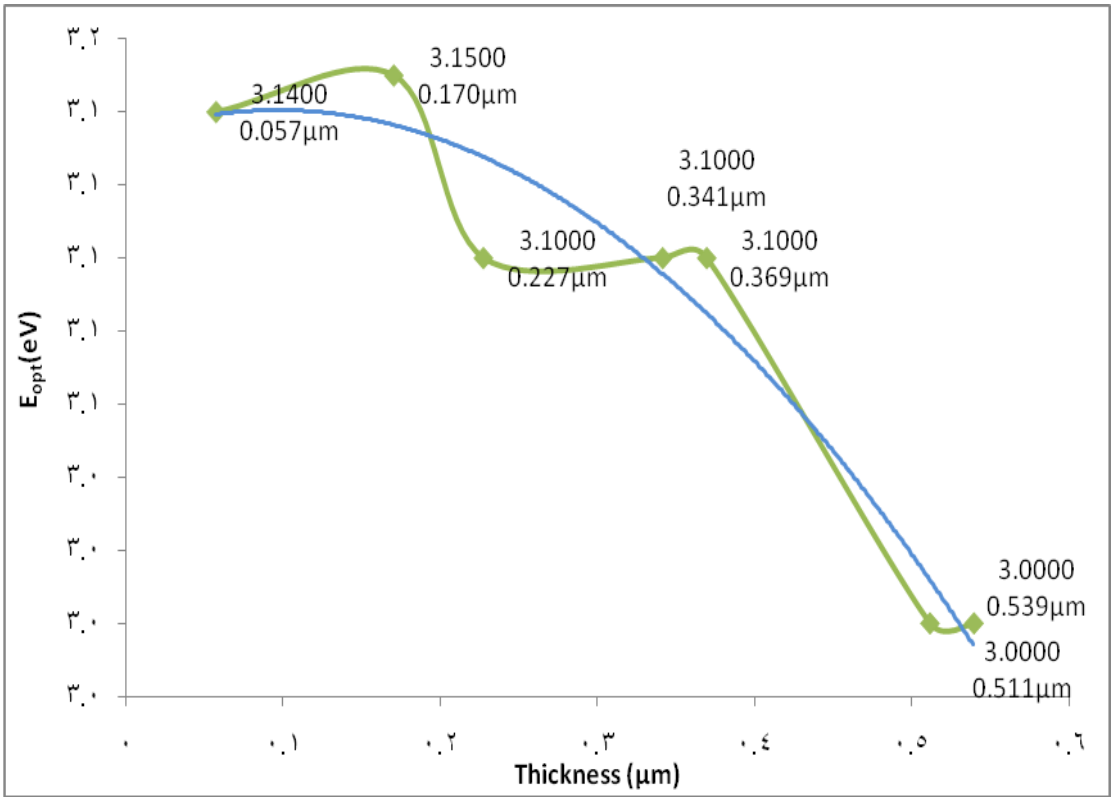
b a

الشكل (a – b،5): علاقة α^2 (h υ) مع طاقة الفوتون للسمك 0.170µm قبل وبعد عدة تلدينات

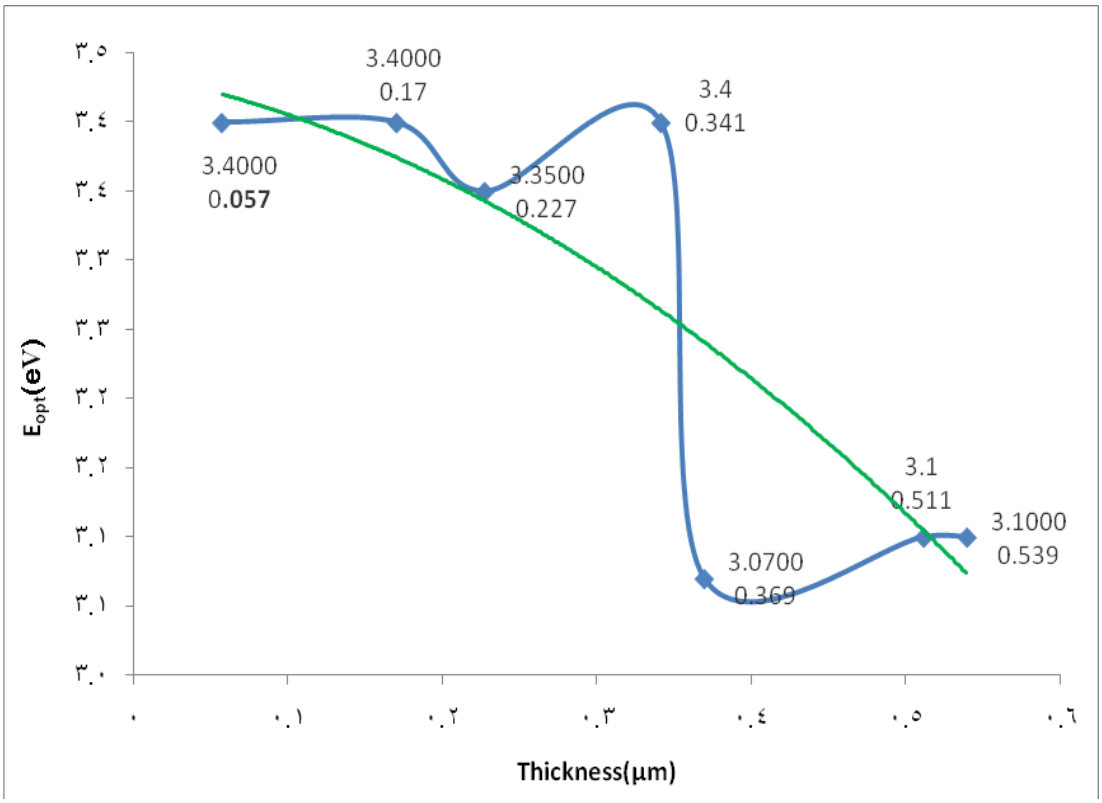


d c

الشكل (c – d،5): علاقة α^2 (h υ) مع طاقة الفوتون للسمك 0.170 µm قبل وبعد عدة تلدينات



الشكل (6): علاقة فجوة الطاقة مع السمك قبل التلدين لجميع الأسماك



الشكل (7) علاقة فجوة الطاقة مع السمك بعد التلدين لجميع الأسماك

المصادر

1) محمد, بان خالد (2011) (دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية اوكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30, العدد 6.

2) الصوفي، حنيفة يحيى نجم (2009)، (تحضير ودراسة الخواص البصرية والكهربائية والتركيبية لاوكسيد الزنك المطعم بالالمنيوم والمحضر بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي CVD)، رسالة ماجستير مقدمة الى كلية التربية، جامعة الموصل.

3) منصور, ميخائيل عيسى؛ محمد، ياسر حسين؛ يونس, تغريد محمود (2011) (دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (ZnO : Mg) المحضرة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (APCVD)) قسم الفيزياء/ كلية التربية/ جامعة الموصل.

4) Rozati,S.M.; AkesteSh. (Influence of Substrate Temperature on the Structure of ZnO: Al Thin Films) Department of Physics Guilan University, Rasht 41335, Iran, 2007.

5) Shindov, Peter. Christov (Cdo Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis) Technical College "John Atanasoff" Br.bBukston str.71A, 4000 plovdiv, Bulgaria, 2004.

6) Mohamed, Kareem K; Kaned, R.S; Salih, Dhifaf Ya. (A STYDY On The Effect Of Gamma–Ray On Structual and Optical Properties Of Zinc Sulfide (ZnS) Thin Films) College Of Engineer, University of Dyala 22-23 -12 – 2010.

7) Santana, G; Acevedo. (Structural and Optical Properties of $(ZnO)_x$ $(CdO)_{1-x}$ Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis) suerficies y vacio 9, 300-302, Diciember 1999.

8) Hsuang Cheng. C; Yu Wu, W.; MingTing, J (Nanoscaled Multilayer Thin Films Based on GZO) Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan Journal of Nano Research Vol. 2 (2008) pp 61-67Online available since 2008/Aug/07 at www.scientific.net © (2008) Trans TechPublications, witzerlanddoi: 10.4028/www. scientific. net/ JNano R.2.61.

9) Nasir, B. H; Manssor, M. I. (2012). (Study the physical Antimony Deposition) Department of Physics, College of Education, University of Mosul.

10) Green way. D. L. and Harbeke G., (1970). (Optical Properties and structure of semiconductor), vol.1 pergamon press.

11) Goerge C. D., Kapur M. and Mitra A. (1986). (Studies of electrical and optical properties of ZnO: A l films، thin solids films, vol. 35, pp 35.