

تأثير سمك غشاء أكسيد الأنديوم

على الخصائص البصرية

لبنى رشيد مجيد

د.سارية محمد ذياب

الجامعة التكنولوجية - قسم العلوم التطبيقية

محمد عودة داود

الجامعة المستنصرية - كلية العلوم

الخلاصة:

يتناول هذا البحث تأثير اغشية In_2O_3 المرسب على الزجاج بطريقة التبخير الحراري بالفراغ للاندنيوم ثم اكسدته بتقنية الاكسدة الحرارية السريعة RTO ، وباسماك مختلفة (106-200-350-500 nm)، ضمن درجات حرارة اكسدة مختلفة تتراوح (350-400-450C°)، على الخصائص البصرية . اوضحت قياسات الخواص البصرية ان غشاء In_2O_3 ذو نفاذية عالية حوالي 95% للاطوال الموجية في المنطقة المرئية (400-700nm) عند السمك 500 nm ودرجة حرارة اكسدة 450C° . وشملت هذه الدراسة ايضا حساب فجوة الطاقة المباشرة وكانت تتراوح ما بين (3.41 - 3.63eV) وفجوة الطاقة غير المباشرة وكانت تتراوح بين (2.25 - 2.65 eV) بتاثير زيادة سمك اغشية In_2O_3 ودرجة حرارة الاكسدة ، كذلك تم حساب بعض الثوابت البصرية التي شملت معامل الامتصاص ومعامل الانكسار .

The effect Thickness In_2O_3 film on optical properties

In this work, effect films thickness (106-200-350-500nm) of In_2O_3 deposited on glass substrates by rapid thermal oxidation at different a range of oxidation temperature up to (350-400-450C°) on , The optical properties .The optical properties show an increasing in transmission characteristics up to 95% at the visible regions (400-700nm) for film thickness 500nm at oxidation temperature 450C° The stud shows that the direct energy band gap have been increased with increasing the film thickness from (3.63-3.41eV)for indirect with increased thickness from (2.65-2.25eV). The calculations have also included some optical constants such as transmittance, absorption coefficient and refractive index.

المقدمة:

يعتبر أكسيد الأنديوم مادة شبه موصلة، فهو أكسيد موصل شفاف (TCO) ذو فجوة طاقة مباشرة 3.6eV وفجوة طاقة غير مباشرة 2.5 eV ، ويكون على شكل بودر اصفر اللون وبالامكان تحضيره على شكل غشاء من خلال تبخير مادة الانديوم على القواعد الزجاجية والسليكونية في غرفة مفرغة من الهواء ثم اكسدة الغشاء باحدى طرق الاكسدة ومن ضمنها طريقة الاكسدة الحرارية السريعة RTO في الظروف الجوية الاعتيادية [1] ، وبشكل عام فان غشاء أكسيد الانديوم هو stoiechiometric اما في حالة وجود ذرات انديوم اضافية او فجوات اوكسجين فتجعله مانح (n- donors type) . يستخدم غشاء In_2O_3 كطبقة نافذة Window Layer مضادة للانعكاس على سطوح الخلايا الشمسية ، فهو غشاء منتظم وشفاف "حوالي 80% في المنطقة المرئية (0.4-0.9 μm) ، ذو انعكاسية عالية في منطقة IR ولهذا يستخدم كنوافذ عاكسة للحرارة [2-3] . تعتمد الخصائص البصرية لغشاء In_2O_3 على التراكيب البلورية للاغشية مثل الحجم الحبيبي ، شكل الحبيبات ، العيوب البلورية للغشاء وعلى

تأثير سمك غشاء أكسيد الأنديوم على الخصائص البصرية
لبنى رشيد مبيد ، ود. سارية محمد ذياب ، و محمد موحدة داود

خاصية التصاق الغشاء بالقاعدة ، حيث يؤثر السمك العالي ودرجة الأكسدة الحرارية العالية على تحسين الخصائص البصرية .

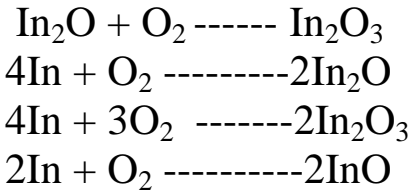
يمتاز غشاء In_2O_3 المحضر بتقنية الأكسدة الحرارية السريعة **RTO** بانه غشاء ناعم وله خصائص لاصقة جيدة [4] فهو غشاء متعدد البلورات (**polycrystalline**) ذو تركيب **cubic bixbyite** باتجاهية مفضلة (222) ويمتلك هذا الغشاء ثابت الشبكة $10.117A^\circ$ حسب المعيار الأمريكي " **ASTM** " [1] ، تعتمد ظروف الانماء (طريقة تحضير غشاء In_2O_3 ، درجة حرارة اكسدة الغشاء ، سمك الغشاء) على الخصائص التركيبية وبالتالي على الخصائص الكهربائية والبصرية للغشاء ، حيث تتحسن التراكيب البلورية ويزداد الحجم الحبيبي (**grain boundary**) بزيادة السمك لغشاء اوكسيد الانديوم .

الجانب العملي والقياسات :

يتضمن هذا الجانب تحضير أغشية In_2O_3 اوكسيد الأنديوم الرقيقة بترسيب مادة (**indium**) بالتبخير الحراري في الفراغ في درجة حرارة الغرفة، إذ استعملت منظومة الترسيب (**Edward**) المجهزة من شركة (**Edward**) للتبخير الحراري تحت ضغط (10^{-5} torr) لتبخير غشاء الانديوم على الزجاج وللاسمالك (-200-106 **Rapid Thermal** 350-500nm). ثم اجريت عمليات الأكسدة الحرارية السريعة (**Rapid Thermal Oxidation**) للاغشية على الزجاج . تتألف منظومة الأكسدة الحرارية السريعة وكما موضح بالشكل (1) من جزئين رئيسيين الأول يمثل مصدر التسخين الذي هو عبارة عن مصباح هالوجين تنكستن مفرد نوع (**GERMAMY64675**) ذي قدره **1000W** مثبت على مسند موضوع على قاعدة سيراميكية، ويوضع خلف المصباح عاكس من الألمنيوم على شكل قطع مكافئ لزيادة كفاءة التسخين أما الجزء الآخر من المنظومة هو عبارة عن أنبوب من الكوارتز بقطر (**4cm**) مفتوح من الجهتين للسماح بدخول الهواء تحت الضغط الجوي . استخدام مزدوج حراري **Thermocouple** نوع **K-type** لغرض قياس درجة حرارة العينة. حيث تم وضع العينات في داخل أنبوب

تأثير سمك غشاء أكسيد الأنديوم على الخصائص البصرية
لبنى رشيد مبيد ، ود. سارية محمد ذياب ، و محمد موحدة داود

الكوارتز فوق المصباح مباشرة بحيث يكون موقع المصباح ثابت وعلى مسافة 0.9cm من الأنبوبة وجرت العملية بدرجة حرارة مختلفة بحدود $350C^{\circ}$ ، $400C^{\circ}$ ، $450C^{\circ}$ وعند أزمان أكسدة مختلفة لغرض الحصول على أفضل سمك يمكن حدوث التفاعلات الكيميائية أثناء أكسدة الأنديوم بوجود الأوكسجين الجاف النقي " **Dried Oxygen** " وكالاتي [5] .



تم قياس سمك اغشية In_2O_3 باستخدام الطريقة الوزنية ومن خلال العلاقة التالية :
.....(1)

$$t = \frac{\Delta m}{P.A}$$

حيث أن : t : سمك الغشاء (nm) . Δm : فرق وزن القاعدة
(وزن القاعدة بعد الترسيب - وزنها قبل الترسيب)
P: كثافة الغشاء المرسيب (g/cm^3) . A: مساحة الغشاء .

وقد استخدمت ايضا الطريقة البصرية لقياس سمك الاغشية باستخدام الليزر هليوم نيون وحسب العلاقة التالية :

$$t = \frac{\Delta L}{L} \cdot \frac{\lambda}{2} \text{.....(2)}$$

حيث أن : L: المسافة بين الأهداب ، L: مقدار الإزاحة في الأهداب ، λ : الطول الموجي لشعاع الليزر المستعمل .

لقد تعرفنا على الخواص البصرية للأغشية الرقيقة من خلال دراسة طيف النفاذية والامتصاصية باستعمال مطياف من نوع (**Spector Photo Meter UV210 A**) و الحزمتين مجهز من شركة (**shimadzu**) اليابانية وضمن الطول الموجي (**300-900nm**) .

النتائج والمناقشة:

تم قياس الامتصاصية والنفاذية (T%) لأغشية (In_2O_3) ولأسماك مختلفة عند درجة حرارة أكسدة للقاعدة 350C^0 باستعمال العلاقة الآتية [6,9] .

$$A = \log (I_o / I_1) \quad \dots\dots(3)$$

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \dots\dots(4)$$

حيث أن :- A : الامتصاصية , T : النفاذية

يوضح الشكلين (3، 2) العلاقات بين النفاذية والامتصاصية مع الطول الموجي لأغشية (In_2O_3) ولأسماك مختلفة (106-200-350-500 nm)، ضمن درجات حرارة أكسدة مختلفة تتراوح ($350-400-450\text{C}^0$) ، حيث كانت نفاذية الغشاء عالية عند الأطوال الموجية في المنطقة المرئية (Visible) وتحت الحمراء القريبة (NIR) وكما موضح بالشكل البياني (2) .

يلاحظ من الشكل ان أفضل نفاذية للغشاء كانت عند السمك 500nm ودرجة حرارة أكسدة 350C^0 إذ تكون أعلى قيمة للنفاذية ضمن المدى (450-700 nm) ويعزى ذلك الى ان اغشية اوكسيد الانديوم ذات الاسماك العالية والمؤكسدة في درجة حرارة 350C^0 تتحسن خصائصها التركيبية من خلال هجرت العيوب التركيبية والتي تشمل الفجوات ، الذرات المشوبة ، فجوات الاوكسجين ، نحو الحدود الحبيبية مؤديا الى زيادة الحجم الحبيبي للغشاء واعادة تبلور الاغشية ومن ثم تحسن خصائصها البصرية وكما اشار اليها الباحثين في [13,12] . وهذه الخصائص تؤهل غشاء (In_2O_3) ان يكون مادة مضادة للانعكاس عند ترسيبه بظروف التحضير المذكورة اعلاه . نلاحظ ايضا من الشكل (2) انخفاض النفاذية عند الاقتراب من الأطوال الموجية الغير مرئية IR (800nm) ، وذلك لان غشاء (In_2O_3) عاكس جيد للأطوال الموجية الغير المرئية وكما اشار اليه الباحثين في [14] .

أما طيف الامتصاصية (A) لأغشية (In_2O_3) ولأسمالك مختلفة عند درجة حرارة أكسدة 350C° والموضح في الشكل (3) ، يوضح سلوك معاكساً لسلوك منحنى النفاذية وبما أن النفاذية تكون كبيرة لذا فإن الامتصاصية قليلة .

تم حساب معامل الامتصاص لأغشية (In_2O_3) ولأسمالك مختلفة (106-200-350- 500nm) على الزجاج عند درجة حرارة أكسدة 350C° من المعادلة:

$$\alpha = 2.303 (A / t) \quad \dots\dots(5)$$

كدالة لتغير طاقة الفوتون ($h\nu$). وتبين الأشكال البيانية (a-4)،(b-4)،(c-4)،(d-4) اغشية (In_2O_3) على الزجاج ولأسمالك مختلفة.

نلاحظ من الاشكال أن معامل الامتصاص يكون قليلاً عند الطاقات الواطئة ولجميع الأسمالك وتكون فيها احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيمته عند حافة الامتصاص وباتجاه الطاقات العالية ويدل على احتمالية كبيرة للانتقالات الالكترونية وإن قيم معامل الامتصاص هي بحدود ($10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$) وهذا يشير الى تأثير السمك 500nm لغشاء (In_2O_3) في زيادة معامل الامتصاص الذي يؤدي الى الانتظام البلوري وكثرة مراكز القنص داخل الفجوة البصرية وكذلك تحسن الخصائص التركيبية للاغشية المتزامنة مع تحسن الخصائص الكهربائية والبصرية وهذا ماكد الباحثون [15-14] .

تم احتساب معامل الانكسار (n) لغشاء (In_2O_3) المرسب على الزجاج ولأسمالك مختلفة (106-200-350- 500nm) عند درجة حرارة أكسدة 350C° من العلاقة:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R_o}}{1 - \sqrt{R_o}} \quad \dots\dots(6)$$

نلاحظ من الأشكال (a-5)، (b-5)، (c-5)، (d-) (5) إن معامل الانكسار يزداد مع زيادة طاقة الفوتون أي يقل بزيادة الطول الموجي وعند مقارنة

قيم معامل الانكسار لأسمك مختلفة نلاحظ بأنه يقل مع زيادة السمك ويكون مقداره بين (1.8-2.5) وهو قريب للقيمة النظرية والتي تساوي (1.9-2.05) كما اشار الية الباحثين [14] .

يتبين مما سبق تحسن الخصائص البصرية لغشاء (In_2O_3) عند زيادة السمك الى 500nm عند درجة حرارة اكسدة $350C^{\circ}$ وذلك لتحسن الخصائص التركيبية للغشاء وتقليل العيوب البلورية وزيادة الحجم الحبيبي ، وهذه الخاصية تؤدي بالتالي الى تحسن الخصائص الكهربائية للاغشية وبشكل مزدوج مع تحسن الخصائص البصرية والتي تؤهل غشاء (In_2O_3) ليكون طلاء مضادا للانعكاس مما يؤثر على زيادة نفاذية الضوء وبالتالي الى زيادة الخصائص الكهربائية للخلايا الشمسية السليكونية .

تم حساب فجوة الطاقة للانتقال المباشر لاغشية (In_2O_3) ولأربعة أسمك مختلفة (106-200-350-500nm) عند درجة حرارة أكسدة $350C^{\circ}$ من المعادلة :

$$\alpha = A^* (hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots(7)$$

$$A^* = \frac{q^2 [2 \frac{m^* h m^* c}{m^* h + m^* c}]}{n c h^2 m^* e} \quad \dots\dots(8)$$

حيث ان: n معامل الانكسار ، m^*_h ، m^*_e الكتلة

الفعالة لالالكترون والفجوة ، c سرعة الضوء ، h ثابت بلانك

وذلك برسم علاقة خطية بين $(\alpha hv)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط (hv) ، كما مبين بالأشكال (a-6) ، (b-6) ، (c-6) ، (d-6) اذ تظهر قيمة فجوة الطاقة المباشرة في المدى (3.41eV - 3.63) كما موضحة في الجدول (1) اذ تزداد قيمة فجوة الطاقة زيادة طفيفة بزيادة السمك.

كذلك تم حساب فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر من المعادلة (7) وذلك برسم علاقة بين $(\alpha hv)^{1/2}$ و (hv) كما مبين بالأشكال (a-7) ، (b-7) ، (c-7) ، (d-7) اذ تظهر قيمتها في المدى (2.5-2.63) ، ان سبب الاختلافات الطفيفة في فجوة الطاقة يعود إلى العيوب التركيبية للمادة المحضرة اثناء عمليات التبخير الحراري

تأثير سمك غشاء أكسيد الأنديوم على الخصائص البصرية
 لبنى رشيد مبيد ، ود. سارية محمد ذيابج ، و محمد محودة داود

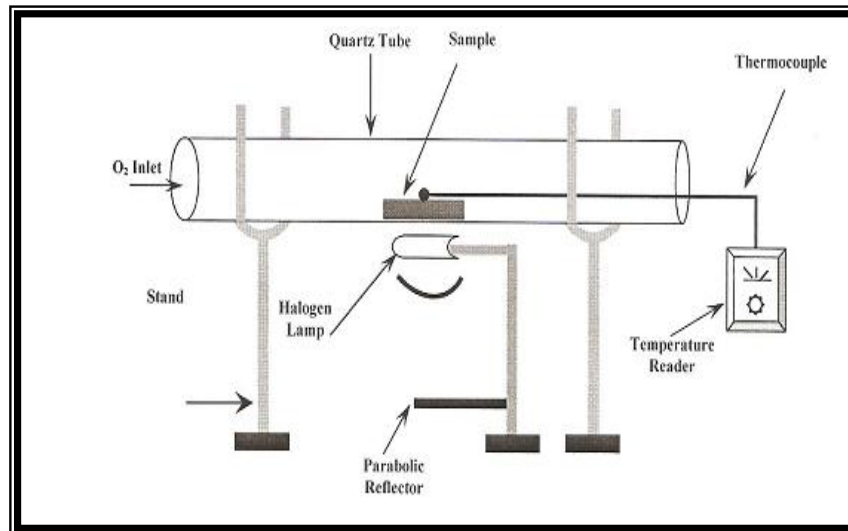
،ولذلك فان السمك قليل لا يعطي وصفاً حقيقياً للمادة اذ تعتمد فجوة الطاقة على عوامل عديدة مثل درجة حرارة الأكسدة والضغط الفراغي ومقدار السمك و كما موضحة في الجدول (2) وهذا يتفق مع عمل الباحثين [16-17] .

الجدول (1) قيم فجوة الطاقة المباشرة لغشاء In_2O_3 ولأسمك مختلفة .

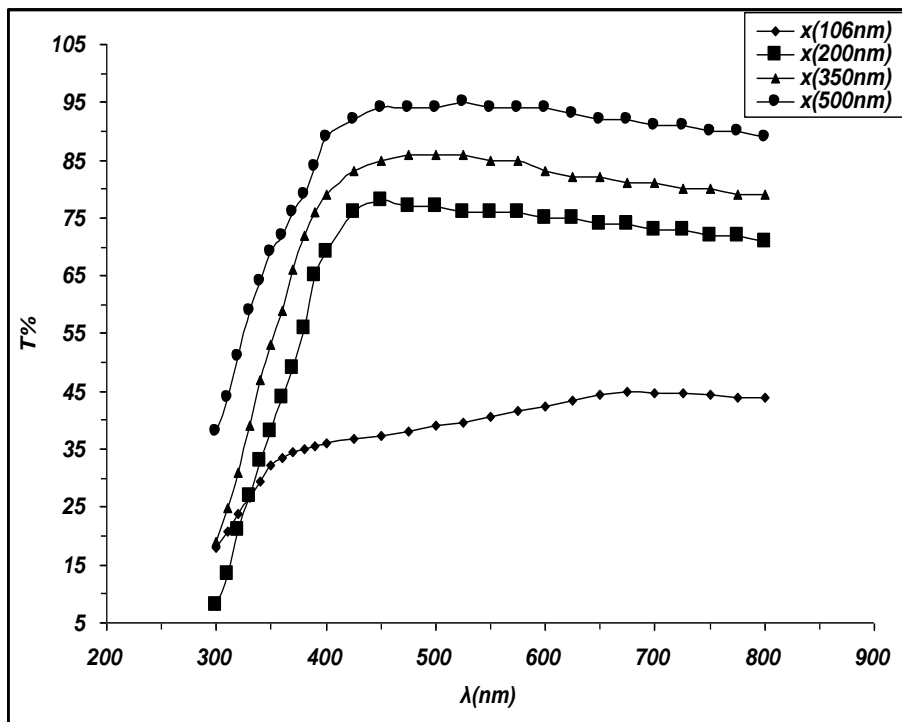
سمك الغشاء	نوع الانتقال	فجوة الطاقة E_g (eV)
106(nm)	مباشر	3.41
200(nm)	مباشر	3.6
350(nm)	مباشر	3.62
500(nm)	مباشر	3.63

الجدول (2) قيم فجوة الطاقة غير المباشرة لغشاء In_2O_3 ولأسمك مختلفة .

سمك الغشاء	نوع الانتقال	فجوة الطاقة E_g (eV)
106(nm)	غير مباشر	2.25
200(nm)	غير مباشر	2.62
350(nm)	غير مباشر	2.64
500(nm)	غير مباشر	2.65

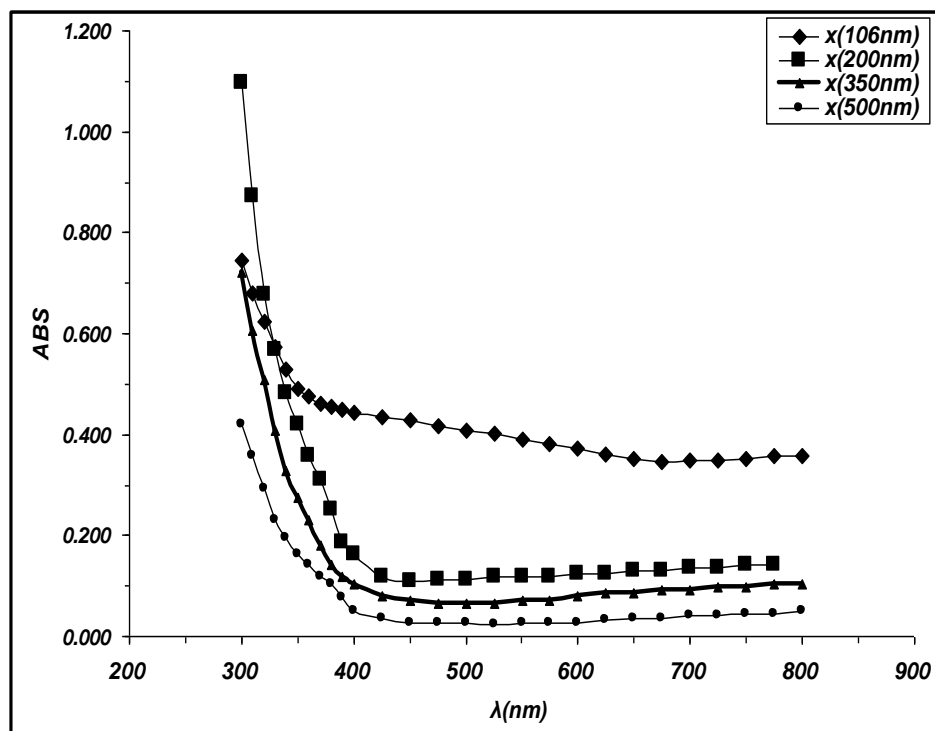


شكل (1) منظومة الأكسدة الحرارية السريعة



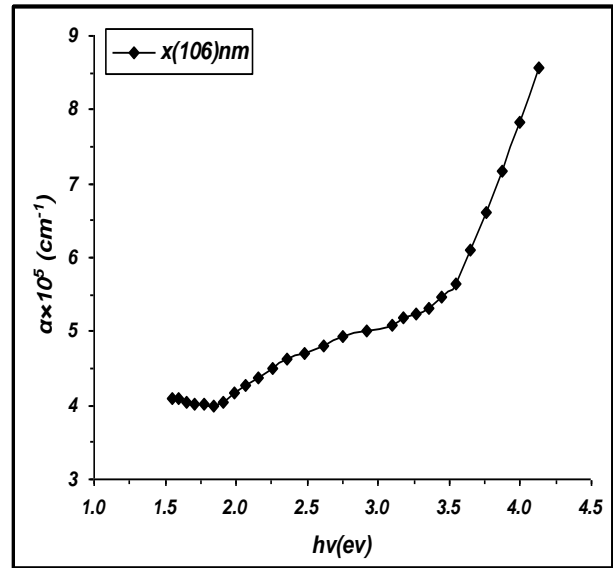
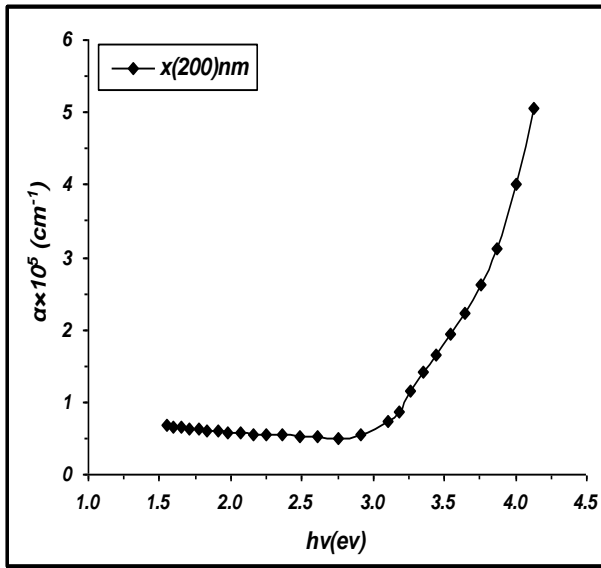
الشكل (2) يوضح طيف النفاذية لاغشية (In_2O_3) و لاسماك مختلفة

على الزجاج عند درجة حرارة أكسدة (350 C°) .



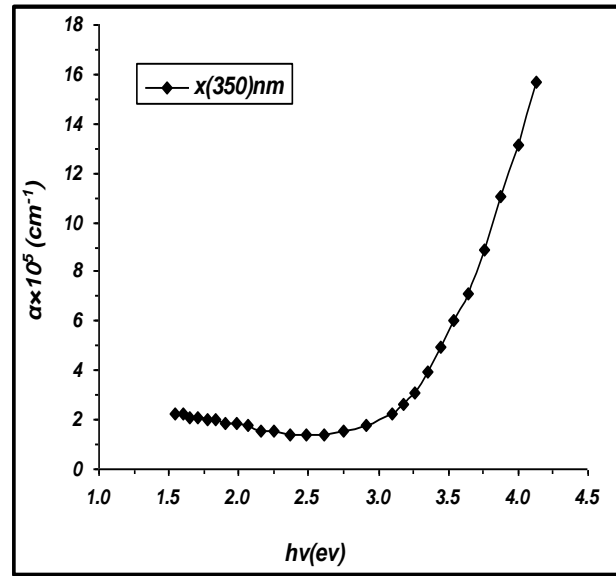
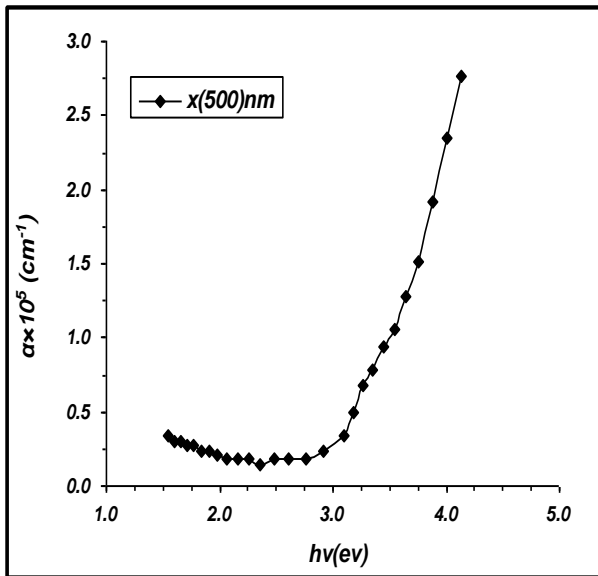
الشكل (3) يوضح طيف الامتصاصية لاغشية (In_2O_3) و لأسماك مختلفة

على الزجاج عند درجة حرارة أكسدة (350 C°) .



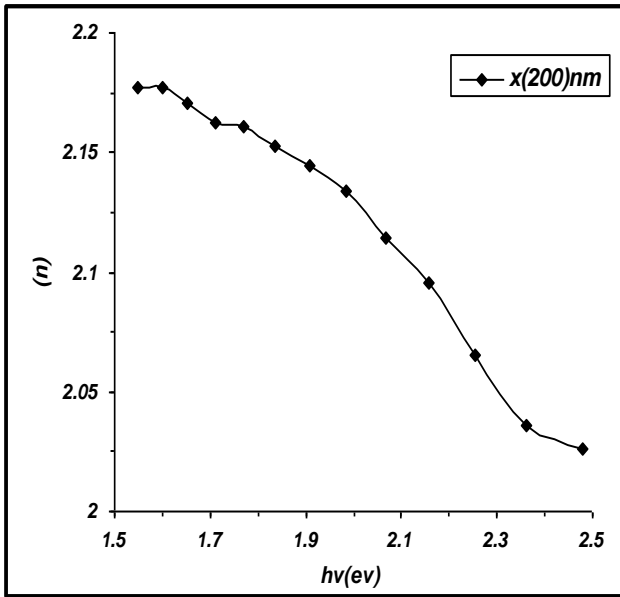
الشكل (a-4) يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 لسمك (200nm)

الشكل (b-4) يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 لسمك (106nm)

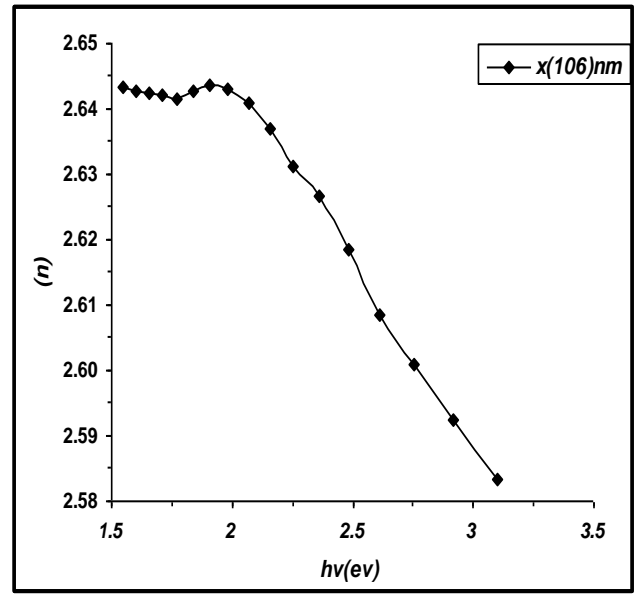


الشكل (c-4) يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 لسمك (500nm)

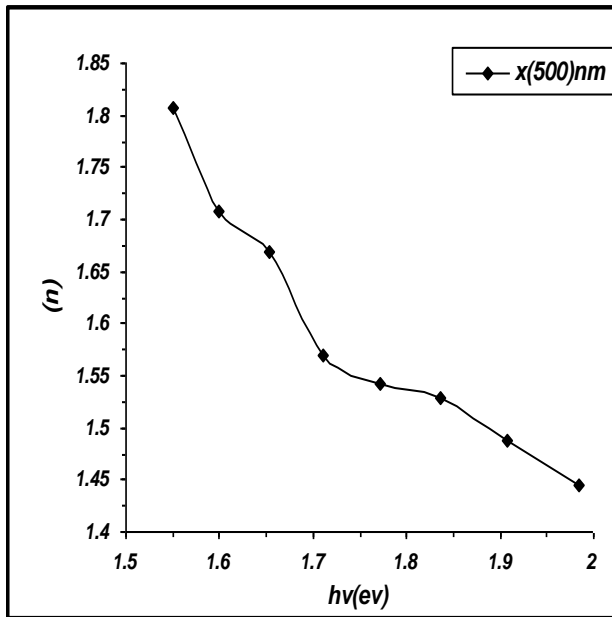
الشكل (d-4) يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 لسمك (350nm)



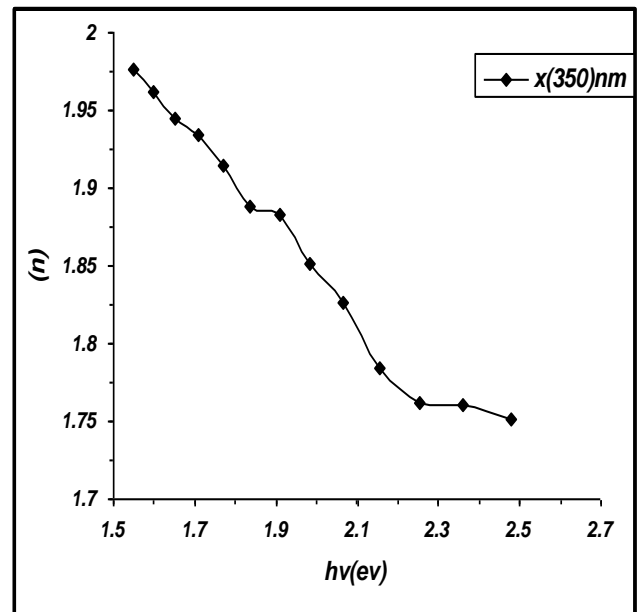
الشكل (b-5) يمثل تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 (200nm)



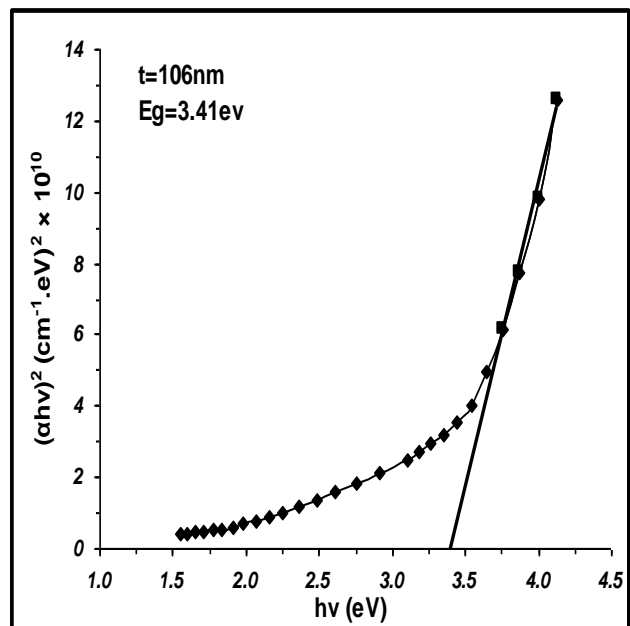
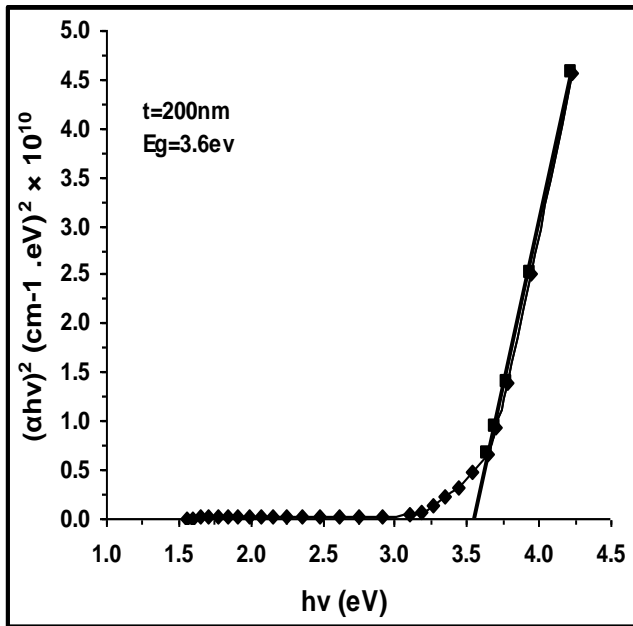
الشكل (a-5) يمثل تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 (106nm)



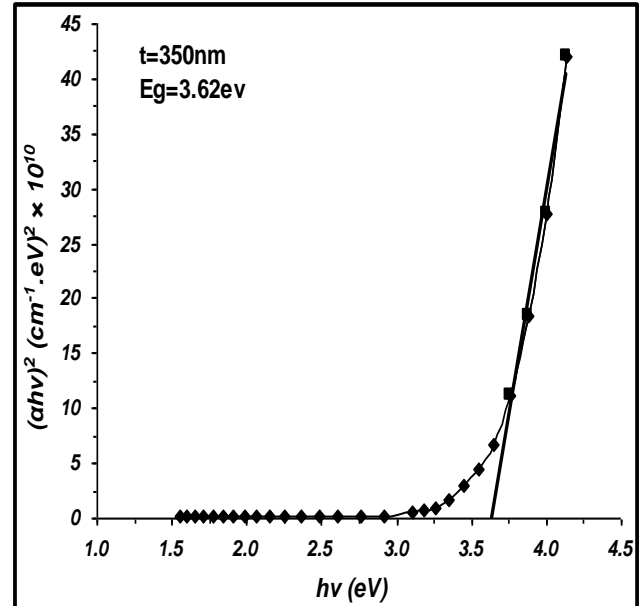
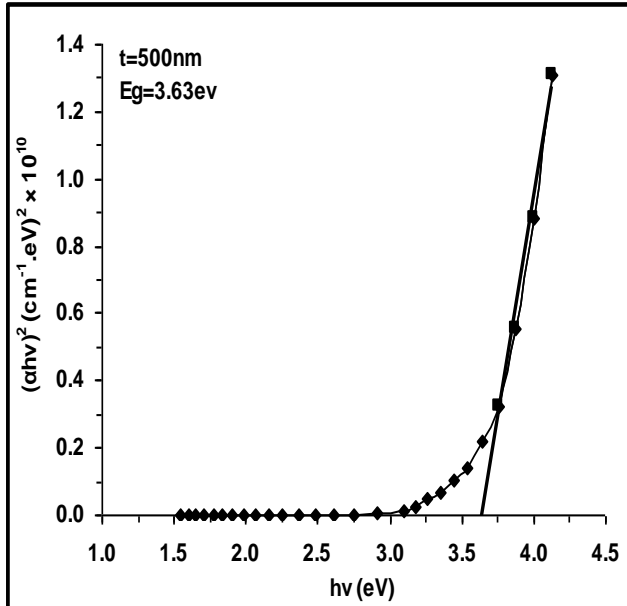
الشكل (d-5) يمثل تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 (500nm)



الشكل (c-5) يمثل تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لغشاء In_2O_3 لسمك (350nm)

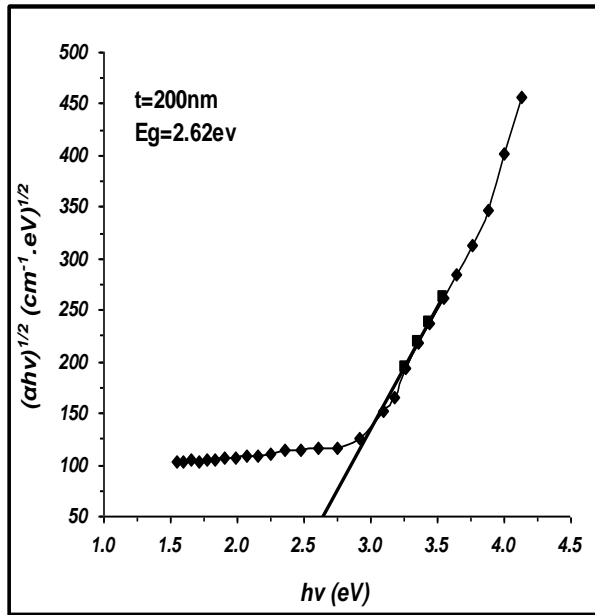


الشكل (b-6) يمثل علاقة فجوة الطاقة المباشرة لغشاء In_2O_3 لسمك (200nm)

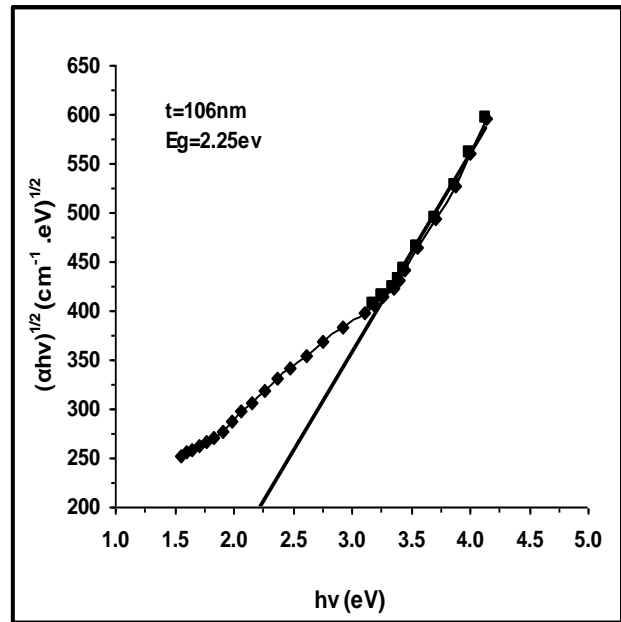


الشكل (d-6) يمثل علاقة فجوة الطاقة المباشرة لغشاء In_2O_3 (500nm)

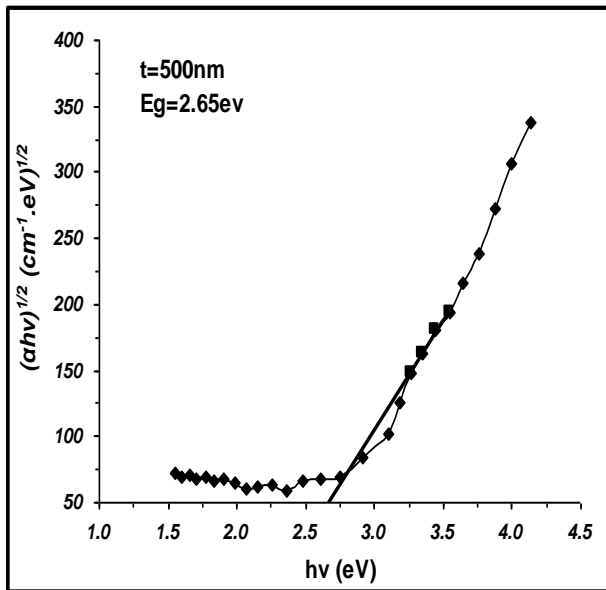
الشكل (a-6) يمثل علاقة فجوة الطاقة المباشرة لغشاء In_2O_3 لسمك (106nm)



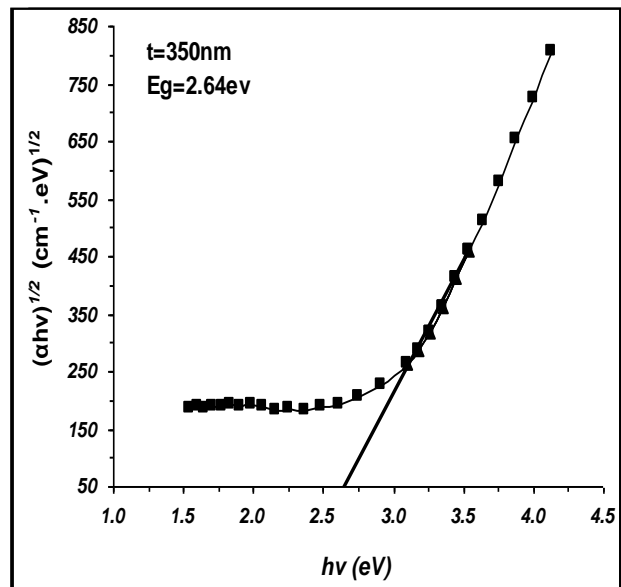
الشكل (b-7) يمثل علاقة فجوة الطاقة غير المباشرة لغشاء In_2O_3 لسمك (200nm) .



الشكل (a-7) يمثل علاقة فجوة الطاقة غير المباشرة لغشاء In_2O_3 لسمك (106nm) .



الشكل (d-7) يمثل علاقة فجوة الطاقة غير المباشرة لغشاء In_2O_3 لسمك (500nm) .



الشكل (c-7) يمثل علاقة فجوة الطاقة غير المباشرة لغشاء In_2O_3 لسمك (350nm) .

References

- [1] F . ADURODIJA , H. IZUMI , T.ISHIHARA , H. YOSHIOKA , H. MATSUI AND M. MOTOYAMA , APPL . PhyS . Lett ., 74 (20) (1999) 3059 .
- [2] "AZO Journal of materials on line " Azom Tm .com pty . Ltd copy right © 2000 – 2008 .
- [3] HARTNAGEL H.L., DAWAR A.L., JAIN A.K., JAGADISH C., Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publ., Bristol, UK, 1995.
- [4] FRANK G. KAUER E., KOSTLIN H., Thin Solid Films, 77 (1991), 107
- [5] S.NASEEM ,I .RAUF ,K . HUSAIN and N . MALIK , Thin Solid Films , 156 (1988) 161 .
- [6] J.I .pankove , "optical processes in semiconductores " , Englewood cliffs , N.J.P prentice – Hall , (1971) .
- [7] S.O. Kasap " principles of Electronic , Materials and Devices " , 2nd edition , McGraw Hill , (2002)
- بشري كاظم حسون الميالي " دراسة تأثير التلدين والتشويب بالهالوجينات على الخواص البصرية والكهربائية لاغشية [8] اوكسيدي CO_3O_4 , Fe_2O_3 ومزيجهما " رسالة دكتوراة فلسفة في الفيزياء , كلية التربية / ابن الهيثم – جامعة بغداد , (2007) .
- [9] William D.callister , Jr " Materials science and Engineering An Introduction " , 6Th edition , John Wiley & Sons , Inc . (2003) .
- [10] W. R. Runyan " Semiconductor Measurements and Instrumentation " Pub. McGraw- Hill Book Company (1975).
- محمد عودة داود " تحسين كفاءة الخلية الشمسية السليكونية باستخدام بعض الاكاسيد TCOs لطبقة مضادة للانعكاس " [11]

تأثير سلك نحشاء أو كسيد الأنديوم على الخصائص البصرية
لبنى رشيد مبيد ، ود. سارية محمد ذيابج ، و محمد عودة داود
رسالة ماجستير ، الجامعة المستنصرية ، (2006) .

[12] Khalid Z . Yahiya , Ammar H. Jraiz & Uday M. Nayef , " Perparation and the study optical and electrical properties of thin for optoelectronic applications , school of applied sciences , univ of tech , (2008) .

[13] Penza, M., S. Cozi, M.A. Tagliente, L. Mirengi, C. Martucci and A. Quirini, Characterization of transparent and conductive electrodes of indium tin oxide thin films by sequential reactive evaporation. Thin Solid Films, 349: 71-77 (1999).

[14] (19) Kanai, Y., 'Electrical properties of In₂O₃ single crystals doped with metallic donor impurity', Japanese Journal of Applied Physics 23, 127-127, (1984).

[15] K K MAKHIJA, ARABINDA RAY, R M PATEL Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 1, February, pp. 9-17 © Indian Academy of Sciences (2005)

[16] V. Damodara Das, Shahil Kirupavanthy, Laxmikant Damodare, J. Appl. Phys 79(11), (1 June 1996)..

[17] Sadik A. Hammil , "Texturing and Top Grid Effects to Enhance the Local Solar Cells Efficiency", M. Sc. Thesis, University of Technology, (2000).