دراسة الخصائص البصرية لاغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز(ZnO:Mn) باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي عند الضغط الجوي الاعتيادي(APCVD)

د. صلاح قدوري هزاع القيسي **هبة راشد شاكر**

الجامعة المستنصرية– كلية التربية–قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير ودراسة الخصائص البصرية لاغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز (ZnO:Mn)وبنسب وزنية (% 1,3,5,7) باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي عند الضغط الجوي الاعتيادي (APCVD) على قواعد زجاجية مسخنة الى (400℃). درست الخصائص البصرية للاغشية المحضرة بواسطة مطياف المجهر الضوئي(UV-VIS spectroscopy). اظهرت النتائج زيادة النفاذية ونقصان كل من الامتصاصية والانعكاسية مع زيادة الطول الموجي ونسبة التشويب , بينما زيادة في فجوة الطاقة البصرية مع زيادة نسبة التشويب.كذلك تم حساب الثوابت البصرية الاخرى المتمثلة بمعامل الخمود ,ثابت العزل الجزء الحقيقي والخيالي وتحليل النتائج.

الكلمات المفتاحية: ZnO , ZnO:Mn, الاغشية الرقيقة , APCVD , الخصائص البصرية

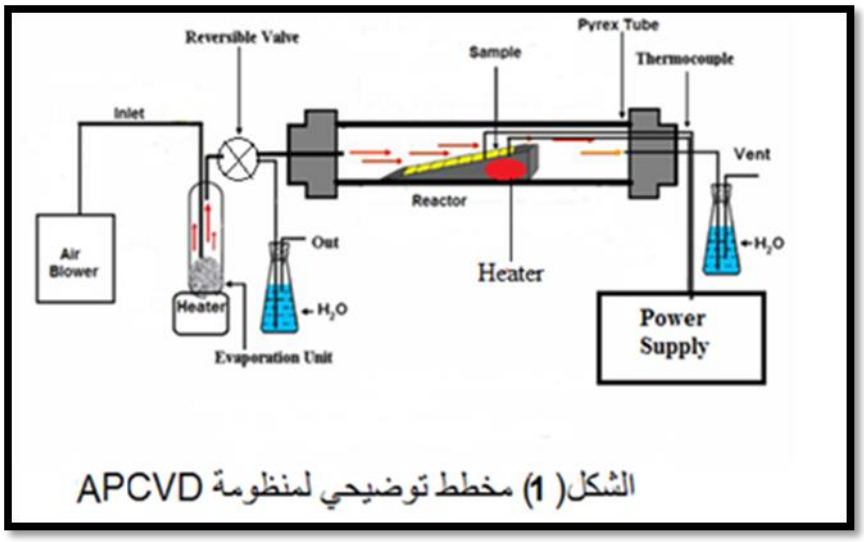
المقدمة

يعد اوكسيد الخارصينZnO من احد المركبات الموصلة الشفافة المهمة لامتلاكها فجوة طاقة مباشرة واسعة (Eg ~3.3 eV) ونفاذية عالية للضوء في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء من طيف الموجة الكهرومغناطيسية من النوع n-type فضلا عن انها مادة غير سامة ومتوفرة في الطبيعة .هذه الصفات وغيرها

جعلت هذه المادة ذات اهمية كبيرة في معظم التطبيقات الالكترونية والدوائر المتكاملة . اجريت العديد من المحاولات لتحسين وتطوير هذه الخصائص للاستفادة منها في مجالات عدة وخصوصا للاغشية الرقيقة منها .حضرت اغشية بعدة طرق منها المعقدة والمكلفة ولكن بمواصفات عالية ومنها بسيطة وغير مكلفة ولكن بمواصفات اقل ,وتعتمد خصائص الاغشية المحضرة على طريقة التحضير [4-1]وظروف التحضير [5] من حيث المادة المستعملة ,درجة الحرارة [1] ونوع التشويب وتركيزه وغيرها .تم تشويب ZnOبـ (Cu, In,MnFe, Al,Sb) وغيرها وبطرق تحضير مختلفة للحصول على الخصائص المطلوبة [1,6-8] . تم في هذا البحث تحضير اغشية ZnO غير المشوبة والمشوبة بـMn وبتراكيز مختلفة بتقنية APCVD المصنعة محليا ودراسة تاثيرالتشويب على الخصائص البصرية للاغشية المحضرة

الجزء العملي

استعملت طريقة المواد الصلبة لتحضير اوكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز اعتمادا على مادة التبخير الاساسية باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي عند الضغط الجوي الاعتيادي (APCVD)الموضحة في الشكل (1). تم استخدام مادة خلات الخارصين المائية وهي مادة كيميائية على شكل مسحوق ابيض اللون وزنها الجزيئي (136.28 g/mol) وبنقاوة 99.9% ودرجة انصهرها (240 ℃) وذلك بوضعها في منظومة ألتبخير اما بالنسبة للاغشية المشوبة تم مزج مسحوق خلات الخارصين مع نسب وزنية (1, 3,5, 7 %) من خلات المنغنيز ومن ثم البدء بتسخينها وصولا الى درجة الانصهار . وقد تم اختيار ظروف التحضير من حيث درجة حرارة ألقاعدة , معدل تدفق الهواء و زمن الترسيب للحصول على اغشية متجانسة , ولضمان نمو وأكسدة الغشاء المترسب تم ترك الاغشية على المسخن على نفس الدرجة لمدة نصف ساعة ثم اخراج النماذج من حجرة الترسيب بعد ان تبرد تماما وذلك لعدم حصول التبريد المفاجئ . تم قياس سمك الاغشية بالطريقة الوزنية وطيفي الامتصاصية والنفاذية بواسطة مطياف (UV-VIS Spectrophotometer) ولمدى الاطوال الموجية(nm 900 – 350), وقد سجلت جميع القراءات في درجة حرارة الغرفة.



الشكل(1) مخطط توضيحي لمنظومة APCVD

النتائج والمناقشة

الشكل (2) يوضح علاقة الانعكاسية (R) كدالة للطول الموجي (λ) لجميع الاغشية غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالمنغنيز(ZnO:Mn) وبنسب مختلفة , حيث نلاحظ ان الانعكاسية تقل مع زيادة الطول الموجي لجميع الاغشية ..كما نلاحظ ان الغشاء غير المشوب يمتلك اعلى انعكاسية واقل انعكاسية عند نسبة التشويب 1% ثم تزداد مع زيادة نسبة التشويب اكثر من 1% وربما يعود السبب في ذلك الى طبيعة السطح. اما الشكل (3) يوضح علاقة الامتصاصية (A) بالطول الموجي ولجميع الاغشية حيث نلاحظ ان الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي وتقل بشكل مفاجئ عند الطول الموجي (370 −380nm) ويعود السبب في ذلك الى حدوث انتقالات الكترونية في هذه المنطقة ,كما نلاحظ ان امتصاصية الغشاء غير المشوب اعلى من الاغشية المشوبة وربما يعود السبب الى زيادة فجوة الطاقة بسبب التشويب. والشكل (4) يوضح علاقة النفاذية بالطول الموجي فنلاحظ ان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي لجميع الاغشية وتكون الزيادة سريعة ومفاجئة عند الطول الموجي (370-380 nm) حيث منطقة الامتصاص الاساسية , كما نلاحظ ان نفاذية الغشاء غير المشوب اقل من نفاذية الاغشية المشوبة ويعزى ذلك الى زيادة الانعكاسية والامتصاصية وهذه النتيجة تتفق مع البحوث السابقة [8].

تم حساب معامل الامتصاص (α) باستخدام المعادلة التالية[9]:

$$\alpha = \ln (1/T)/t \quad \text{----------} \quad 1$$

حيث ان t هو سمك الغشاء المرسب . والشكل (5) يبين علاقة معامل الامتصاص مع الطول الموجي ,حيث نلاحظ نقصان معامل الامتصاص مع زيادة الطول الموجي ونقصان حاد ضمن الطول الموجي (370-380 nm) تقريبا الذي يمثل حافة الامتصاص الاساسية وان قيم معامل الامتصاص اكبر من(10^4 cm^{-1}) وهذا يشير الى احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة [10] وان قيم معامل الامتصاص للغشاء غير المشوب اكبر من الاغشية المشوبة ربما يعود السبب الى فجوة الطاقة البصرية.

حسبت فجوة الطاقة البصرية Eg باستخدام العلاقة التالية [9]:

$$\alpha h\upsilon = B(h\upsilon - Eg)^r \quad \text{----------} \quad 2$$

حيث ان r عامل يعتمد على نوع الانتقال , $h\upsilon$ طاقة الفوتون الساقط و B ثابت. وبرسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\upsilon)^2$ و طاقة الفوتون كما في الشكل (6) وبرسم مماس للجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$ تم الحصول على قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح ورتبت هذه القيم في الجدول (1) فنلاحظ ان هذه القيم تزداد مع زيادة نسبة التشويب وهذا يعني ان التشويب ادى الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية وان هذه الزيادة يمكن ان يفسر على انه في حالة الغشاء غير المشوب فان الانتقالات تحدث بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل ولكن بعد التشويب يزداد تركيز حاملات الشحنة وعليه فان قعر حزمة التوصيل يصبح مملؤ جزئيا والانتقالات الى المستويات المنخفضة منه غير مسموحة وبالتالي فالانتقالات الممكن حدوثها فقط للفوتونات ذات الطاقات العالية[13-11].

تم حساب معامل الخمود (k) باستخدام المعادلة التالية [9]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{----------} \quad 3$$

حيث ان معامل الخمود يمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد , ويعرف بأنه مقدار الطاقة المفقودة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط . والشكل(7) تغير معامل الخمود مع الطول الموجي ,حيث نلاحظ قيم k تقل مع زيادة الطول الموجي وان هذه القيم تقل عند التشويب ونلاحظ ان سلوك معامل الخمود نفس سلوك الانعكاسية .

كما تم حساب كل من معامل الانكسار n وثابت العزل بجزئيه الحقيقي ε_r والخيالي ε_i باستخدام المعادلات التالية [9]:

$$n=\left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2-\left(k^2+1\right)\right]^{\frac{1}{2}}+\frac{1+R}{1-R} \quad \text{----------} \quad 4$$

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad \text{----------} \quad 5$$

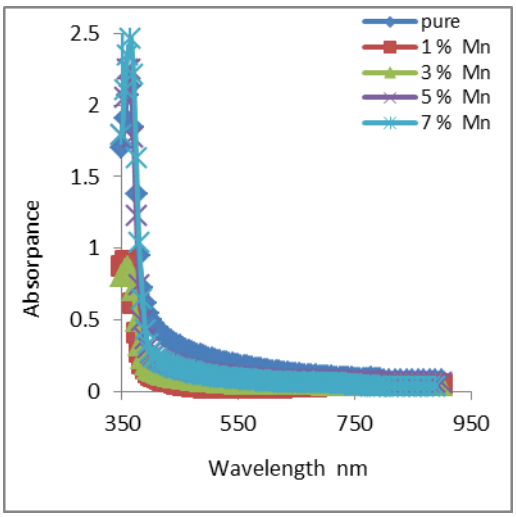
$$\varepsilon_i = 2nk \quad \text{----------} \quad 6$$

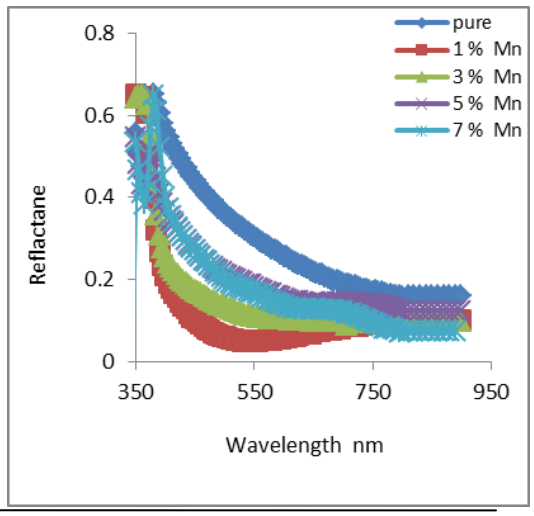
نلاحظ من الاشكال (8) و(10) تغير هذه القيم مع الطول الموجي λ وهذا السلوك يتفق مع الدراسات السابقة ضمن نفس التقنيات وتقنيات تحضير اخرى [14-16].كما نلاحظ ان هذه القيم تقل بعد التشويب ويعود السبب الى معامل الامتصاص.

الاستنتاجات

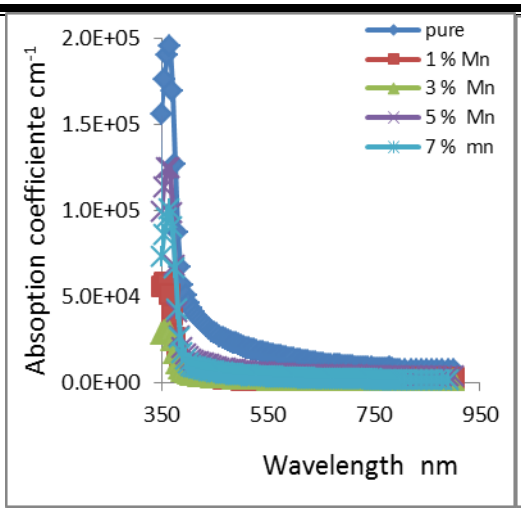
1- تم تحضير اغشية ZnOوZnO:Mnوبنسب مختلفة باستعمال تقنية APCVDطريقة المواد الصلبة.

2- اثبتت الدراسة ان التشويب تسبب نقصان في النفاذية والثوابت البصرية وزيادة في فجوة الطاقة.

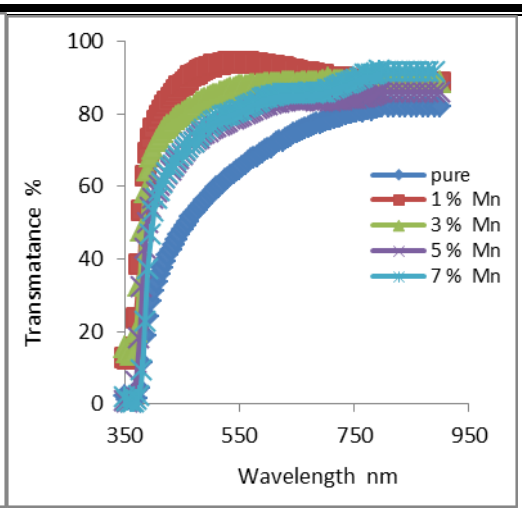




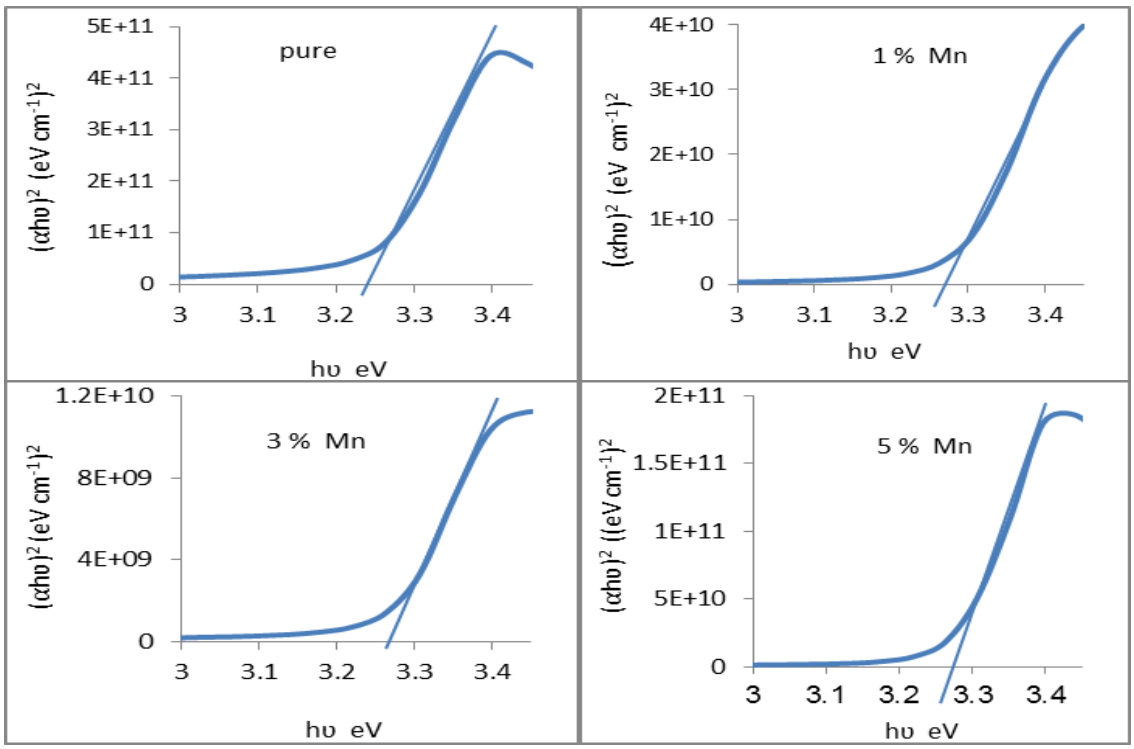
الشكل (2) يوضح علاقة الانعكاسية مع الطول الموجي الشكل (3) يوضح علاقة الامتصاصية بالطول الموجي

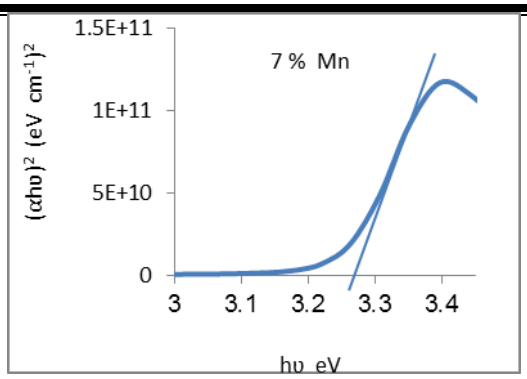


الشكل (5) يوضح علاقة معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي

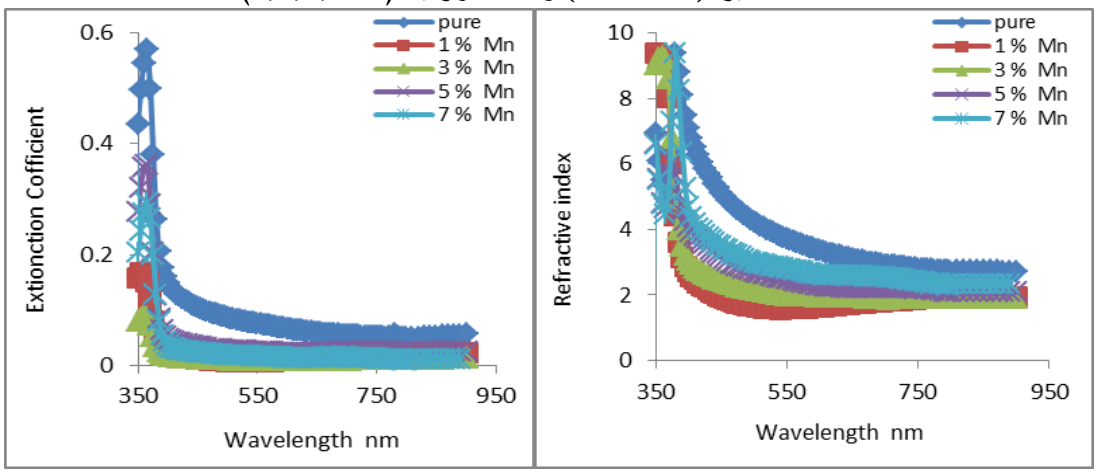


الشكل (4) يوضح علاقة النفاذية بالطول الموجي



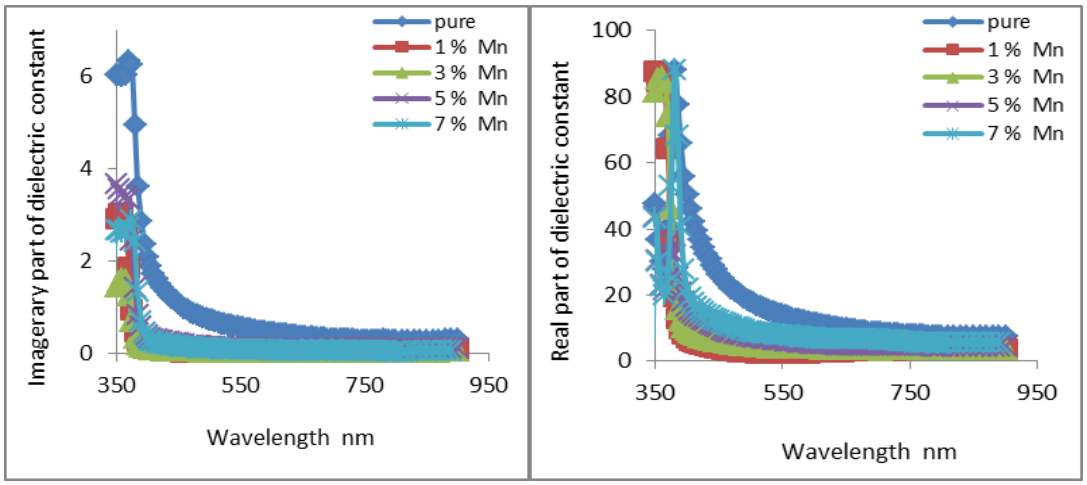


الشكل (6) علاقة $(\alpha h\upsilon)^2$ مع طاقة الفوتون الساقط لاغشيةلاغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز (ZnO:Mn) وبنسب وزنية (1,3,5,7 %)



الشكل (7) علاقة معامل الخمود مع الطول الموجي

الشكل (8) علاقة معامل الانكسار مع الطول الموجي



الشكل (9) علاقة الجزء الحقيقي من ثابت العزل مع الطول الموجي

الشكل (10) علاقة الجزء الخيالي من ثابت العزل الطول الموجي

الجدول (1) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية مع نسب التشويب

النموذج	pure	1%	3%	5%	7%
Eg eV	3.25	3.275	3.28	3.285	3.27

References

[1] J. M.Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, W. D. Yu, X. D. Gao, Effect of Different Substrate Temperature on Sb-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition on Sapphire Substrates . *Chin. Phys. Lett*..**27**, 1. (2010)623-627.

[2] Y. Liu and M. Liu, "Ordered ZnOnanorods synthesized by combustion chemical vapor deposition," Journal of NanoscienceandNanotechnology, 7(12),(2007) 4529–4533.

[3] S. Dixit, A. Srivastava, A. Srivastava, and R. K. Shukla, "Sol-gel derived zinc oxide films and their sensitivity to humidity," Japanese Journal of Applied Physics, 47(7)(2008)5613– 5618.

[4] L. P. Schuler, M. M. Alkaisi, P. Miller, and R. J. Reeves, "UV sensing using surface acoustic wave device on DC sputtered ZnOmonolayer,"Microelectronic Engineering, 83(4–9)(2006) 1403–1406.

[5] P. Nunes, E. Fortunato, A. Lopes, and R.Martins, "Influence of the deposition conditions on the gas sensitivity of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis," International Journal of Inorganic Materials, 3(8)(2001) 1129–1131.,

[6] P. P. Sahay and R. K. Nath, "Al-doped ZnO thin films as methanol sensors," Sensors and Actuators B, 134(2) (2008) 654–659.

[7] D. F. Paraguay, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, and L.W. Estrada, "Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour," Thin Solid Films, 373(1-2)(2000) 137–140.

[8] M. Nirmala, A. Anukaliani," Structural and optical properties of an undoped and Mn doped ZnOnanocrysatlline thin film", PHOTONICS LETTERS OF POLAND, VOL. 2 (4) (2010)189-191

[9] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar and F. Yakuphanoglu, "Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnOnanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process", Applied Surface Science, 255 (2008) 2353-2359

[10] J. Tauc,"Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, London, (1974).

[11] A.S. Menon, N. Kalarikkal and S.Thomas,"Studies On structural and optical properties of ZnO and Mn-doped ZnOnanopowders", Indian Journal of Nanoscience, 1 (2) (2013)16-24.

[12] K.rekha,M.Nirmala,G.Manjula and A.Anukaliani," Structural, optical,photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles", Physica B. Physics of Condensed Matter,405(15)(2010)3180-3185.

[13] G.Sharma,P. Chawla,S.Lochab and N.Singh ,"Burstein Moss effect in nanocrystallineCaS:Ce",Bull Mater. Sci.34(4)(2011)673-676.

[14] Z. T. K. AL-Magmaee, Design and Fabrication Nanostructures growth of (ZnO:Fe)Compound by APCVD Technique and Study Some PhysicalProperties and Deposition Parameters," Ph .D Thesis, University of Baghdad,(2011).

[15] K. Aurangzb "Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Znic Oxide Nanostructures" Ph.D Dissertation, The College of Arts and Science, Ohio University, (2006).

[16] K. Kongjai, S. Choopun, N. Hongsith and A. Gardchareon, "Zinc Oxide Whiskers by Thermal Oxidation Method",J. Chiang Mai J. Sci, 38(1) (2011) 39-46.

Abstract

In this research ,undopedZnO and doped with magnesium ZnO:Mn with different weight percentages of (1, 3, 5,7)% have been prepared on pre-heated glass substrates up to (400℃) using atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) technique. The optical properties of the samples by using UV-VIS spectroscopy have been investigated. The result showed that transmittance increase and both reflectance and absorbance decrease with an increase in wavelength and doping concentration, while the optical optical energy gap increases with increasing doping concentration. Also other important optical constants such as extinction coefficient, refractive index ,real part of dielectric and imaginary part have been calculated and analyzed.

Keywords: ZnO;ZnO:Mn; thin films; APCVD; Optical properties.