

تأثير ظروف الترسيب على التوصيلية الكهربائية لأغشية ZnO المرسبة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)

ياسر حسين محمد

قسم الفيزياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

٢٠٠٩ / ٠٦ / ٠٣

الاستلام

٢٠٠٩ / ٠٢ / ٢٧

ABSTRACT

ZnO thin films on glass substrate were prepared by chemical vapor deposition (CVD) using zinc acetate as a starting material. Electrical properties of the films deposited at various substrate temperatures and sample position inside the chamber were investigated. Maximum conductivity is obtained for the film deposited at 550°C and at a position 16 cm far from the inlet side of the gases.

الخلاصة:

في هذا البحث تم تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك مرسبة على أرضيات زجاجية بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) مستخدمين خلات الزنك كمادة أولية للترسيب، تمت دراسة التوصيلية الكهربائية عند درجات حرارة ترسيب ومواقع أرضيات داخل الحجرة مختلفة، أعلى توصيلية كهربائية تم الحصول عليها عند درجة حرارة ترسيب 550°C وموقع يبعد 16 cm من فوهة حجرة دخول الغازات.

المقدمة:

إن أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة ("TCO" Transparent Conducting Oxides) الرقيقة تعتبر إحدى أهم أشباه الموصلات، وذلك لتطبيقاتها الواسعة في النبائ ط الفوتوفولطائية،

متحسسات الغاز، لوحات العرض المسطحة، الثنائي العضوي الباعث للضوء، ونبائط الالكترونيات البصرية [1-2].

حيث تمتاز هذه الاكاسيد بأنها تجمع خصلتين من أهم خصال الأجهزة الالكترونية وهي ارتفاع توصيليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية (شفافيتها للضوء المرئي) مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بهذه المواد، حيث تمتلك جميع هذه الاكاسيد توصيلية كهربائية من النوع السالب (n) وتركيزاً عالياً لحوامل الشحنة (الالكترونات) [3]. إن الأغشية الرقيقة لأكاسيد المعادن غير النقية مثل اوكسيد القصدير، اوكسيد الانديوم، اوكسيد الكاديوم و اوكسيد الزنك عندما ترسب تحت ظروف ملائمة تكون شفافة بصرياً بالإضافة إلى كونها موصلة كهربائياً [4-5].

تم استخدام عدة تقنيات ترسيب لإنماء أغشية اوكسيد الزنك ZnO المطعمة وغير المطعمة منها طريقة التحلل الحراري بالرش Spray Pyrolysis [6-7] و الترسيب البخاري الكيميائي [8-9] ("CVD" Chemical Vapour Deposition)، تقنية التريز [10-11] Sputtering، استخدام الليزر النبضي Pulsed Laser والتبخير الفراغي [12].

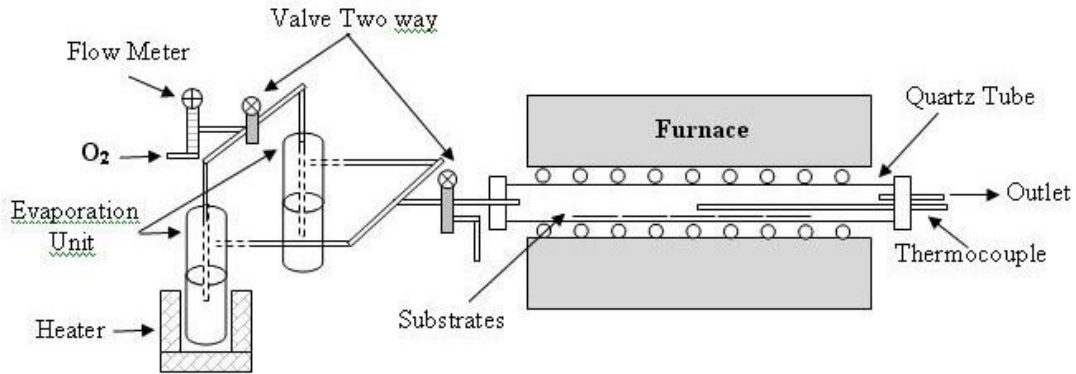
اوكسيد الزنك هو شبه موصل مانح (n-type)، يمتلك تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) [13]، ويمتاز بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة عريضة (3.2 eV) [14]، وامتلاكه استقرارية كيميائية وحرارية ممتازة [15]، لذلك يمتلك اوكسيد الزنك تطبيقات عديدة واسعة في الخلايا الشمسية [16]، الليزرات [17]، الكواشف الضوئية [18]، المقاومات المتغيرة [19]، متحسسات الغاز [20]، التحفيز الضوئي [21] والنبائط الباعثة للضوء الأزرق وفوق البنفسجي [22]. تعتمد خواص الغشاء المرسب على العوامل المؤثرة على الترسيب وهي درجة حرارة الأرضية، سرعة تدفق الغاز، زمن الترسيب، الشكل الهندسي لحجرة الترسيب والمادة الأساسية المستخدمة والتي غالباً ما تكون إما مركبات عضوية أو هاليدات. أما الشكل الهندسي للحجرة وموقع النموذج داخلها فله تأثير كبير على خواص الغشاء حيث يعتمد عليه تركيز الأبخرة والغازات وانسيابيتها وهو مهم أيضاً عند ترسيب نماذج ذات مساحات كبيرة [23-24]. في هذا البحث حاولنا الحصول على امثل موقع للعينات داخل حجرة الترسيب وامثل درجة حرارة ترسيب لمنظومة CVD، التي تم تصميمها وصناعتها محلياً، وذلك للحصول على أعلى توصيلية كهربائية.

التقنية العملية:

تم تحضير أغشية اوكسيد الزنك ZnO من خلال استخدام مادة الزنك اسيتات $Zn[CH_3COO]_2 \cdot 2H_2O$ 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 كغاز حامل لنقل البخار إلى حجرة الترسيب وكمفاعل في عملية الأكسدة داخلها . أغشية ZnO تم ترسيبها على أرضيات من الزجاج ذات إبعاد mm (25.4×25.4). 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. تم ترسيب الأغشية عند درجات حرارية مختلفة [450-500-550] °C وبمواقع مختلفة داخل حجرة الترسيب البخاري الكيميائي CVD التي تم تصميمها وتصنيعها محليا (تتكون من أنبوب كوارتز مفتوح الطرفين قطره الداخلي 5.5cm وطوله 60cm وضع في نهايته الأولى سداد مطاطي تتخلله أنبوبة زجاجية رفيعة لدخول الغازات من حجرة التبخير وفي نهايته الثانية سداد آخر تتخلله أنبوتين أحدهما لخروج الغازات والأخرى تمتد إلى مسافة داخل حجرة الترسيب بالقرب من النماذج التي يستقر فيها المزيج الحراري نوع (K-type: Chromel +, Alumel -) المربوط بجهاز

(Digital multimeter My-64) وتكون نهايتها داخل حجرة الترسيب مغلقة وذلك للحفاظ على رأس المزيج من التلف، وتكون المنظومة داخل فرن حراري معزول . حيث تم في هذا البحث إضافة وحدة تبخير أخرى للمنظومة لغرض عملية التطعيم في البحوث المستقبلية كما موضح بالشكل (1).



الشكل (1): منظومة الترسيب البخاري الكيميائي CVD

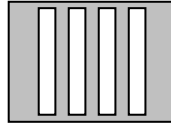
تم قياس سمك الأغشية المحضرة التي تمتاز بأنها متجانسة بصورة مقبولة، باستخدام الطريقة الوزنية، وذلك باستعمال ميزان رقمي ذي حساسية (10^{-4} gm) ، حيث تم وزن الأرضية قبل وبعد عملية الترسيب، وعن طريق إيجاد فرق الكتلة وبمعرفة كثافة مادة الغشاء ومسا حته يمكن إيجاد السمك (t) وفق العلاقة الآتية [25]:

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

(t) سمك الغشاء
(ρ) كثافة مادة الغشاء
(m) كتلة مادة الغشاء
(A) مساحة الغشاء

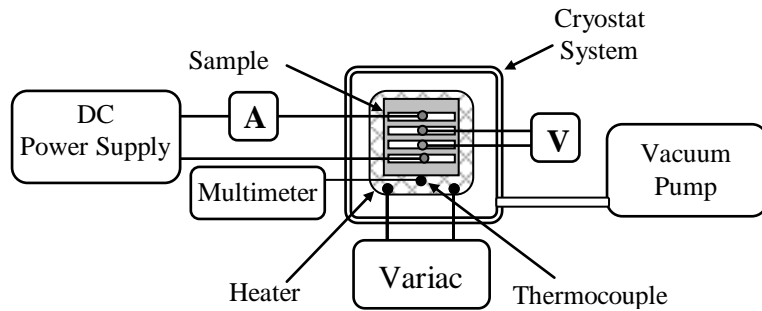
ووجدنا بان الأغشية المحضرة كانت ذات سمك $(1 \mu\text{m})$ تقريباً.

اشتملت القياسات الكهربائية على دراسة تأثير درجة الحرارة على التوصيلية الكهربائية لأغشية ZnO المحضرة على أرضيات من الزجاج عند درجات حرارية مختلفة في مدى درجات حرارة $(300-405^\circ\text{K})$ وذلك باستخدام منظومة الكرايوستات للحصول على ضغط واطئ وتجنب عملية الأكسدة عند درجات الحرارة العالية. لغرض قياس التوصيلية الكهربائية للنماذج تم ترسيب أقطاب من الألمنيوم عالي النقاوة (99.99%) بسمك (1000 \AA) (تقريباً بمساحات معلومة عبر قناع معدني من الألمنيوم كما موضح بالشكل (2) بطريقة التبخير الحراري في الفراغ باستخدام جهاز (BALZERS-BA510).



الشكل (2): القناع المستخدم لترسيب الأقطاب

تم تثبيت الأسلاك على الأقطاب با لأندنيوم ، والشكل (3) يبين الدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس التوصيلية الكهربائية.



الشكل (3): الدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس التوصيلية الكهربائية

تم حساب التوصيلية الكهربائية للنماذج من العلاقة الآتية [26]:

$$\sigma = \frac{L.I}{A.V} \quad \dots\dots\dots(2)$$

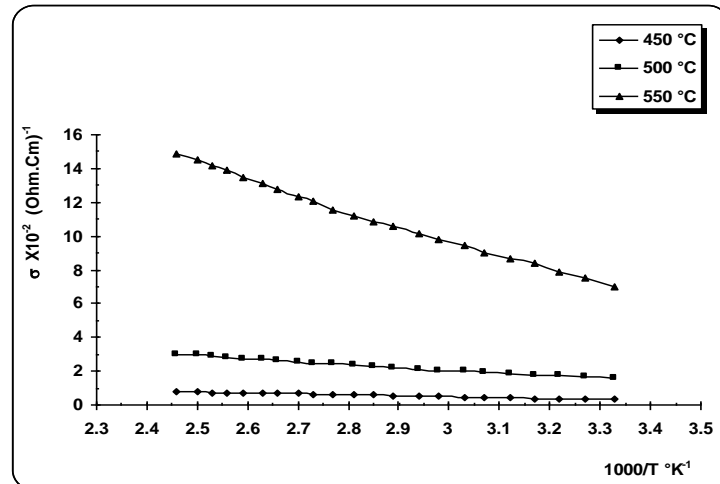
حيث أن (σ) التوصيلية الكهربائية، (L) المسافة بين قطبين متجاورين، (A) مساحة النموذج، (V) الفولتية المسلطة و (I) التيار المقاس. وكذلك حسبت طاقة التنشيط (E_a) للنماذج من العلاقة الآتية [27]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad \dots\dots\dots(3)$$

حيث أن (E_a) هي طاقة التنشيط، (σ_0) ثابت يعتمد على درجة الحرارة، (K_B) ثابت بولتزمان و (T) درجة الحرارة بالكلفن.

النتائج والمناقشة:

في هذا البحث قمنا بقياس التوصيلية الكهربائية لأغشية ZnO باستخدام تقنية المجسات الأربعة كدالة لدرجة الحرارة في مدى درجات حرارة (300-405 °K) ولأغشية مرسبة على أرضيات عند درجات حرارة (450, 500, 550 °C)، الشكل (4) يوضح العلاقة بين التوصيلية الكهربائية ومقلوب درجة الحرارة، يتضح من الشكل بان العلاقة كانت خطية للأغشية المرسبة عند درجات حرارة (450, 500 °C) وان التوصيلية تزداد ببطء مع زيادة درجة الحرارة إضافة إلى أن العلاقة الخطية تشير إلى أن عملية التوصيل في هذه النماذج لها طاقة تنشيط أحادية عند مدى درجات الحرارة المقاسة. نلاحظ أيضا بان العينة المرسبة عند درجة حرارة (500 °C) لها توصيلية أعلى من تلك المرسبة عند (450 °C) وهذا يدل على تحسن في الخصائص التركيبية لـ ZnO، لأنه من المعروف بان ZnO هو من النوع المتعدد البلورات وعند رفع درجة حرارة الترسيب يمكن أن يؤدي إلى التقليل من مساحة حدود الحبيبات التي تكون مصدر أساسي للتشتت الذي يحصل لحاملات الشحنة والالكترونات في هذه الحالة لان ZnO هو من النوع المانح (n-type).



الشكل (4): العلاقة بين التوصيلية الكهربائية ومقلوب درجة الحرارة لأغشية

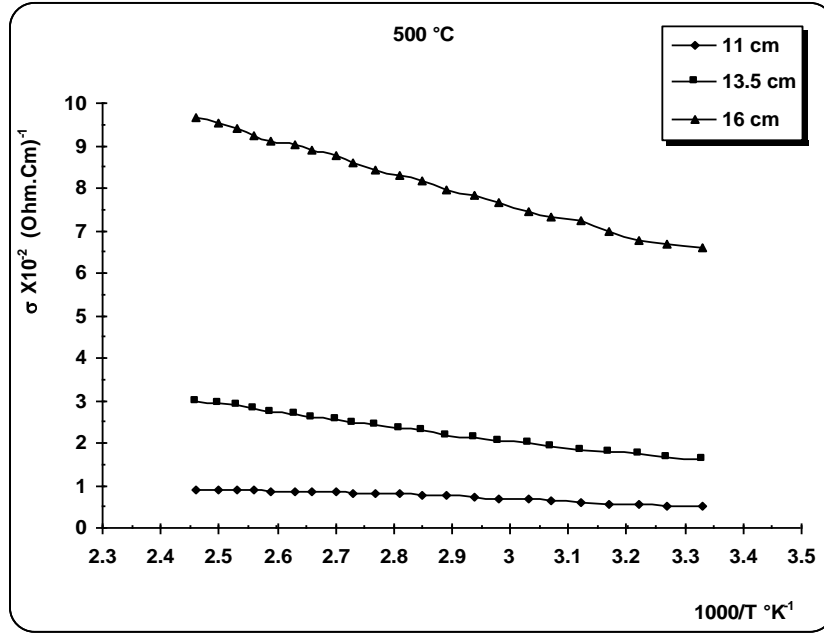
أما عند رفع درجة حرارة أرضية الترسيب إلى (550°C) نلاحظ من الشكل زيادة ملحوظة في التوصيلية الكهربائية . أن احد احتمالات هذه الزيادة هو زيادة حجم حبيبات البلورة لهذا الغشاء مما يقلل المساحة السطحية للحدود الحبيبية وهذا ربما يزيد من تحركية حاملات الشحنة، لأنه بصورة عامة أن تحركية الحاملات في الأغشية الرقيقة تزداد بزيادة درجة حرارة الأرضية [28]. الشيء الآخر الذي يمكن ملاحظته من الشكل للغشاء المرسب عند درجة حرارة 550 °C هو أن العلاقة ليست خطية على طول مدى درجات الحرارة المقاسة وإنما نلاحظ بان التوصيلية تزداد بصورة أسرع بعد حوالي (87°C)، مما يعني بان آلية التوصيل هنا تغيرت وان هناك طاقتي تنشيط.

طاقة التنشيط عند درجات حرارة ترسيب مختلفة تم حسابها من الشكل (4) باستخدام المعادلة (3)، يمكن ملاحظة أن طاقة التنشيط تزداد بزيادة درجة حرارة الترسيب، وان العينة المرسبة عند درجة حرارة (550°C) لها طاقتي تنشيط، بصورة عامة يمكننا القول بان قيم طاقات التنشيط تقع ضمن طاقة المانحات السطحية (Shallow Donors) [29] لكن هذه الحالات المانحة موزعة بصورة غير منتظمة داخل فجوة الطاقة وقريبة من حزمة التوصيل . طاقات التنشيط موضحة في الجدول (1).

الجدول (1): طاقات التنشيط عند درجات حرارة ترسيب مختلفة لأغشية ZnO

T °C	E _{a1} (eV)	E _{a2} (eV)
450	0.068	
500	0.07	
550	0.075	0.083

أما تأثير موقع العينة داخل حجرة الترسيب الاسطوانية على التوصيلية الكهربائية لأغشية ZnO النقية والمرسبة عند درجة حرارة (500°C) موضح في الشكل (5). نلاحظ من الشكل بان أحسن توصيلية كهربائية تم الحصول عليها هي للعينة المرسبة عند الموقع الذي يبعد (16cm) عن فوهة حجرة دخول الغازات، وهذا ما تم ملاحظته لبقية العينات المرسبة عند درجات حرارة (450, 550 °C)، ويمكن أن يعزى ذلك إلى اختلاف سمك الغشاء المرسب عند مواقع مختلفة، إذ وجد بان الأغشية المرسبة عند المواقع الأخرى داخل الحجرة كان سمكها اقل من سمك الغشاء المرسب عند الموقع الذي يبعد (16cm) عن فوهة الحجرة، وان الأغشية الأقل سمكاً توصيليتها قليلة.



الشكل (5): العلاقة بين التوصيلية الكهربائية وموقع العينة داخل حجرة الترسيب لأغشية

الاستنتاجات:

- من خلال دراستنا للخصائص الكهربائية لأغشية ZnO المرسبة عند درجات حرارة ترسيب $^{\circ}\text{C}$ [450-500-550] ومواقع مختلفة داخل حجرة الترسيب يمكننا أن نستنتج ما يلي:
- أعلى توصيلية كهربائية لهذه الأغشية تم الحصول عليها عند درجة حرارة ترسيب 550°C .
 - أعلى توصيلية كهربائية لهذه الأغشية تم الحصول عليها عند الموقع الذي يبعد 16cm عن فوهة الحجرة.
 - من خلال قيم طاقات التنشيط التي تم الحصول عليها يمكننا القول بان طاقة المانحات هي سطحية Shallow.

المصادر:

- 1) Zhou Y. & Kelly P. J., Thin Solid Films, 469, 18-23, (2004).
- 2) Paraguay F. & Yoshida M. M., Superficies, 9, 245-247, (1999).
- 3) Rozati S. M. & Gang T., Renewable Energy. 29, 1665-1669, (2004).
- 4) Chopra K. L., Major S. & Pandya D. K., Thin Solid Films, 102, 1, (1983).
- 5) Gordon R. G., "Criteria For Choosing Transparent Conductors", Mrs Bulletin, (2000).

- 6) Kruncks M. & Mellikov E, Thin Solid Films, 270, 33, (1995).
- 7) Aranovich J. & Ortiz A., Bube Rh, J Vac Sci Technol 16, 9, (1979).
- 8) Adachi K., Sato K. & Gotoh Y., Nishimura H, Proc Of 22nd IEEE Pvsc, (1991).
- 9) Souletie P. & Bethke S., Wessels Bw, Pan H, J Cryst Growth, 86, 248, (1988).
- 10) Webb Jw, Williams Dw, Buchanan M, Appl Phys Lett, 39, 640, (1981).
- 11) Jacobsohn E, Shehtman D, Mat Res Soc Symp Proc, 242, 779, (1992).
- 12) Brody De, R Singh, Morgan Jh, Lesli Jd, Moore Cj, And A Dixon, In: Proceedings Of The 12th IEEE Photovoltaic Specialist Conference. Ieee, New York, (1980).
- 13) Robert C. Weast, "Handbook Of Chemistry & Physics", 59th Ed. Crc Press (1978-1979).
- 14) Bhargava R. N., "Properties Of Wide Band Gap II-VI Semiconductors", Emis Data Reviews Series No. 17, Inspec, London, Uk, (1997).
- 15) Kumar Q. Li, V., Zhang Y. Li, H., Marks T.J. & Chang R.P.H., J. Am. Chem. Soc. 17 (5), 1001-1006, (2005).
- 16) Karuppuchamy S., Nonomura K., Yoshida T., Sugiura T., & Minoura H., "Solid State Ionics", 151 (1-4), 19, (2002).
- 17) Znaidi L., Soler Illia G. J. A. A., Benyahia S., Sanchez C. & Kanaev A. V., "Thin Solid Films", 428 (1-2), 257, (2003).
- 18) Purica M., Budianu E. & Rusu E., "Thin Solid Films", 383 (1-2), 284, (2001).
- 19) Viswanath R. N., Ramasamy S. R., Ramamoorthy R., Jayavel P. & Ngarajan T., "Nanostructured Materials", Vol. 6, P. 993, (1995).
- 20) 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).
- 21) Yang Jl., An S. J., Park W. I., Yi G. C. & Choi W. Y., Adv. Mater, 16, 1661, (2004).
- 22) Goux A., Pauporte´ T., Chivot J. & Lincot D., "Electrochim", Acta 50, 2239, (2005).
- 23) Boal J. V., Solid State Electronics, 25, 968, (1981).
- 24) Kalbskopf R., Thin Solid Films, 77, 65, (1981).
- 25) Ludmila Eckertova, "Physics Of Thin Films", Plenum Press, New York & London, (1977).
- 26) Donald A. Neamen, "semiconductor physics and devices", R. R. Donnelley & Sons Company, (1992).
- 27) Marta Fonrodona Turon, "Progress In Hot-Wire Deposited Nanocrystalline Silicon Solar Cells", Av. Diagonal, 647, 08028 Barcelona, (2003).
- 28) Liang H. & Gordon Roy G. J. mate, Sci. 42, 6388-6399, (2007).
- 29) Grundmann M. & Von H. Wenckstern, FVS, Workshop, (2005).