

متحسس غازي وكاشف ضوئي لغشاء اوكسيد الانديوم In_2O_3

ايناس ياسين عبد

جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم/ قسم الفيزياء.

استلم في: 8/حزيران/2016، قبل في: 19/تموز/2016

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخواص التركيبية والبصرية للاغشية اوكسيد الانديوم In_2O_3 المحضرة بطريقة الرش الكيميائي على قواعد زجاجية ساخنة ($400^{\circ}C$) وبيان تأثير التلدين بدرجة ($100^{\circ}C$) لمدة ساعة واحدة في تلك الخواص، اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ، ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور وذات اتجاه سائد (222) قيل وبعد التلدين، وتم دراسة الخصائص البصرية للاغشية المحضرة بوساطة (UV-VIS) في مدى الاطوال الموجية (300-1100)nm فوجد ان النفاذية بعد التلدين تزداد الى 80% من قياس التحسسية لاغشية In_2O_3 لغاز CO وكذلك الكشفية الضوئية وجد انها افضل بعد التلدين بدرجة $100^{\circ}C$.

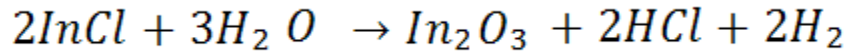
الكلمات المفتاحية: - الاغشية الرقيقة، اوكسيد الانديوم، تحسسية غاز CO ، الكشفية الضوئية.

المقدمة

ساهمت تقنية الاغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة اشباه الموصلات واعطت فكرة واضحة من العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواصها المكونة لها وهي في حالتها الحجمية، فهناك عدة تقنيات لتحضير الاغشية الرقيقة منها التحلل الحراري [1]، التبخير الحراري [2]، التريز [3] و ترسيب الليزر النبضي [4]، واستعمل في هذا البحث طريقة التحلل الحراري (الرش الكيميائي) وتمتاز هذه الطريقة بقلة التكلفة، يمكن تحضير اغشية متجانسة بمساحات كبيرة ويمكن تحضير اغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بطرائق اخرى [2]. لاكاسيد اشباه الموصلات تطبيقات كثيرة منها الخلايا الشمسية، بطاريات، دايودات، كواشف و متحسس للغازات [5]. متحسس الغازات يؤدي دورا كبيرا في الكشف عن مراقبة وجود الغازات الخطرة والسامة في الجو للتراكيز القليلة، فمتحسس الغاز لاغشية اشباه الموصلات تكون قليلة التكلفة وذات حساسية عالية [6,7]. يمتاز اوكسيد الانديوم بسعة فجوة الطاقة البصرية (3.7)eV، قلة المقاومة الكهربائية ونفاذية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء، اهله هذه الصفات للعمل كمتحسس غازي وكاشف ضوئي [8-10]. تهدف دراسة هذا البحث الى دراسة تأثير التلدين في تحسينية اغشية اوكسيد الانديوم لغاز CO وكذلك دراسة خصائصه الكشفية.

طريقة العمل

حضر غشاء In_2O_3 بطريقة الرش الكيميائي، اذ استعملت مادة كلوريد الانديوم بتركيز 0.2 M % وذوب ب 100 مل من الماء المقطر باستعمال الخلاط المغناطيسي لمدة ساعة واحدة حسب التفاعل الآتي :-



جهاز الرش يتكون من هيتز، مزدوج حراري نوع K-type، مضخة هواء ومرشة اذ ان المسافة بين القواعد الزجاجية و (20cm) Nozzle. تم رش محلول كلوريد الانديوم على قواعد زجاجية مسخنة لدرجة $400^\circ C$ ، وبمعدل رش 2ml/sec، تستغرق عملية الرش حوالي 10 ثواني يعقبها مدة توقف قدرها 2 ثانية حتى تعود القاعدة الزجاجية الى درجة حرارتها الاصلية وتستمر عملية الرش لعدة مرات حسب سمك الغشاء المطلوب وكان سمك الغشاء 350 nm) ± 5 واعتمدت الطريقة الوزنية لحساب سمك الغشاء، والذي يعطى بالمعادلة التالية [11]:-

$$t = \frac{m_2 - m_1}{\rho A} \dots \dots \dots (1)$$

اذ ان :-

t :- سمك الغشاء

m2 :- كتلة القاعدة بعد الترسيب

m1 :- كتلة القاعدة قبل الترسيب

p :- كثافة مادة الغشاء

A :- مساحة الغشاء

تم قياس الخواص البصرية للاغشية الرقيقة من خلال دراسة طيف النفاذية باستعمال مطياف نوع (UV-VIS- SPECTROPHOTO METER UV-1800) وتم استعمال حيود الاشعة السينية نوع (XR-Diffractometer- shimadzu) لمعرفة نوعية التركيب البلوري لاغشية اوكسيد الانديوم، وبعد تحضير العينة وفحصها وضعت داخل فرن حراري من نوع ANNEALING OVEN على درجة $100^\circ C$ لمدة ساعة كاملة. ولغرض تصنيع متحسس غازي وكاشف ضوئي للاشعة فوق البنفسجية من اغشية In_2O_3 ، تم ترسيب اقطاب من الامنيوم على تلك الاغشية باستعمال طريقة التبخير الحراري من خلال اقنعة مصنعة لهذا الغرض. ولغرض حساب تحسس غشاء اوكسيد الانديوم لغاز CO استعملت منظومة ذات تصنيع محلي ابعادها (20*20)cm مفرغة من الهواء يصل الضغط داخل الحجرة 10^{-4} mbar، حيث اذ ثبتت العينة داخل الحجرة وتم ضخ غاز CO بتركيز (6ppm) وقراءة التغير في مقاومة الغشاء مع الزمن كل 10 ثوان وكذلك قياس التيار مقابل الفولتية في حالة عدم وجود غاز ووجود الغاز لمعرفة تأثير الغاز في الغشاء. اما بالنسبة للخواص الكشفية لكاشف In_2O_3 تم قياسها من خلال قياس تيار- جهد في حالتي الظلام والاضاءة بدايود الاشعة فوق البنفسجية ذات قدرة (1mw) وطول موجي (385 nm).

النتائج والحسابات

من خلال فحص حيود الاشعة السينية اظهرت النتائج ان اغشية اوكسيد الانديوم ذات تركيب متعدد التبلور (polycrystalline) وهذا يتفق مع البحث [10]، اذ يلاحظ من الشكل (1) وجود قمم حيود (222)، (123) و (521) وبالالاتجاه السائد (222) وعند مقارنة هذه النتائج مع بطاقة (ASTM) (006-0416) تتفق معها الى حد ما والجدول رقم (1) يوضح قيم المسافة بين المستويات الذرية (d) لمعاملات ميلر قبل وبعد التلدين، وعند مقارنة بين قمم الحيود قبل وبعد

التلدين نلاحظ ان الاتجاه السائد في كلا الحالتين هو (200)، لكن شدة الاتجاه (200) بعد التلدين زادت ويعود السبب الى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية بمنح ذرات المادة كامنة لاعادة ترتيب نفسها في الشبيكة، اما بالنسبة للقمة الاخرى فقد زادت شدتها ايضا بعد عملية التلدين. وعليه نستنتج ان عملية التلدين تؤثر في البنية البلورية، وان تبلور الغشاء يؤثر بشكل كبير في العديد من الصفات ومن ضمنها فجوة الطاقة للمواد [11].

يمثل شكل (2) طيف النفاذية قبل وبعد عملية التلدين لاغشية In_2O_3 ضمن مدى الاطوال الموجية ((nm) 300-1100)، اذ نلاحظ ان نفاذية الغشاء قبل التلدين 70%، اما بعد عملية التلدين بدرجة $100^{\circ}C$ فقد زادت النفاذية الى 80% ضمن الاطوال الموجية ((nm) 600-1100)، وان هذه الزيادة مهمة في تطبيقات عدة منها الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية. وان هذا التحسن في قيمة النفاذية يعود الى التركيب البلوري لغشاء In_2O_3 نتيجة لانخفاض مستوى العيوب البلورية مما يؤدي الى تجانس التركيب اكثر والذي بدوره يؤدي الى انخفاض انعكاس الضوء [10].

طاقة الفجوة البصرية E_g تم حسابها من المعادلة التالية [4]:

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^m / h\nu \dots\dots\dots (2)$$

اذ α معامل الامتصاص، C ثابت يعتمد على التردد، m تعتمد على نوع الانتقال وقيمة $m=1/2$ لغشاء In_2O_3 و h ثابت بلانك و ν التردد، والشكل (3) يوضح قيمة فجوة الطاقة البصرية اذ لوحظ ان قيمة E_g قبل التلدين 2.95eV اما بعد التلدين زادت الى 3.2eV . وان قيم كل من النفاذية وفجوة الطاقة البصرية تطابق نتيجة الباحثين [2,6,10].

تحسسية الاغشية (S) تحسب من المعادلة الاتية [13]:

$$S = \left| \frac{(Rg - Ra)}{Ra} \right| \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

اذ ان :-

Rg :- المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس بوجود الغاز

Ra :- المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس في الهواء

يبين الشكل (4) تحسسية غشاء اوكسيد الانديوم لغاز CO كدالة للزمن، فيلاحظ من الشكل ان التلدين يؤثر في تحسسية الغشاء فعند التلدين بدرجة $100^{\circ}C$ نلاحظ زيادة التحسسية، ويعود ذلك الى ان ايونات الاوكسجين (O_3) لمادة (In_2O_3) الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية سوف تمتص من قبل الغاز اي سوف يقل تركيز حاملات الشحنة اي تزداد مقاومة الغشاء مما يؤدي الى تقليل التوصيلية، وهذا بدوره يؤدي الى زيادة التحسسية لغاز CO [12,14,15].

اما عند قياس تيار الظلام وتيار الاضاءة لغشاء In_2O_3 بوصفها دالة لفولتية الشغل المسلط على طرفي العينة عند درجة حرارة الغرفة، فعند شدة اضاءة على بعد 20cm فنلاحظ تغير الاضاءة بالنسبة لتيار الظلام، كما في الشكل (5a,b). بان تيار الظلام وكذلك تيار الاضاءة يزداد خطيا بزيادة الفولتية المسلطة وهذا يشير الى الطبيعة الاومية لكاشف اوكسيد الانديوم وتكون هذه الزيادة اكثر بالمقارنة بالزيادة الحاصلة للكاشف غير المملدن، اذ لوحظ ان اعلى قيمة لتيار الضوئي والمسجلة للكاشف المملدن وهي بحدود $0.2\ \mu A$. اما لحساب الاستجابة الطيفية (R) وريح التيار (G) فتستعمل المعادلتين التاليتين لحسابهما [16]:

$$R = \frac{I_p}{P_{in}} \dots\dots\dots (4)$$

اذ ان:-

I_p :- التيار الضوئي و P_{in} :- قدرة الضوء الساقط

$$G = \frac{I_p}{I} \dots\dots\dots (5)$$

اذ I يمثل تيار الظلام

وبعد استعمال المعادلة (4) لحساب الاستجابة وجد ان قيمتها لغشاء In_2O_3 قبل التلدين 0.11 A/W وتزداد الى 1.1 A/W بعد عملية التلدين، وهذه الزيادة تعزى الى زيادة مقاومة الغشاء مما يؤدي الى زيادة التوصيلية ومن ثم زيادة الكشفية [14]. اما بالنسبة لريح الكاشف المصنع تم ايجاد قيمته باستعمال المعادلة (5)، اذ كانت قيمته 1.8 بالنسبة للكاشف غير المملدن و 17.85 للكاشف المملدن بدرجة $100^{\circ}C$.

الاستنتاجات

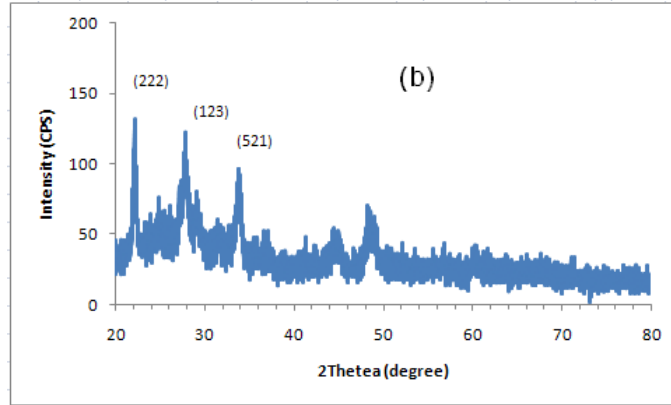
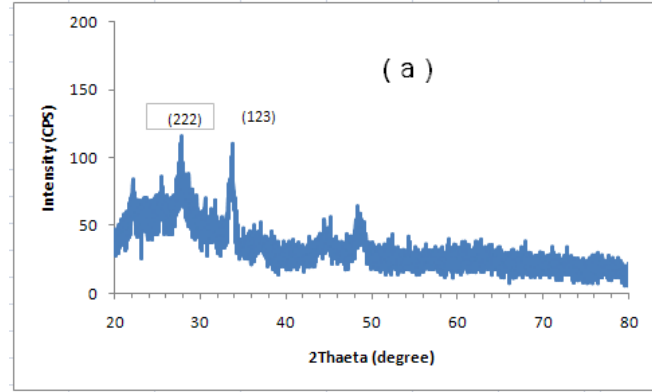
- 1- تبين من نتائج فحوصات الاشعة السينية ان اغشية اوكسيد الانديوم الرقيقة ذات تركيب متعدد التبلور قبل وبعد عملية التلدين، وان عملية التلدين ادت الى زيادة النفاذية وقيمة فجوة الطاقة البصرية.
- 2- استجابية التحسس لغاز CO ازادت بعد عملية التلدين وكذلك الكشفية الضوئية تحسنت بعد عملية التلدين.
- 3- بمقارنة نتائج التحسس والكاشف نستنتج ان غشاء In_2O_3 يعمل كمتحسس افضل من كاشف ضوئي.

المصادر

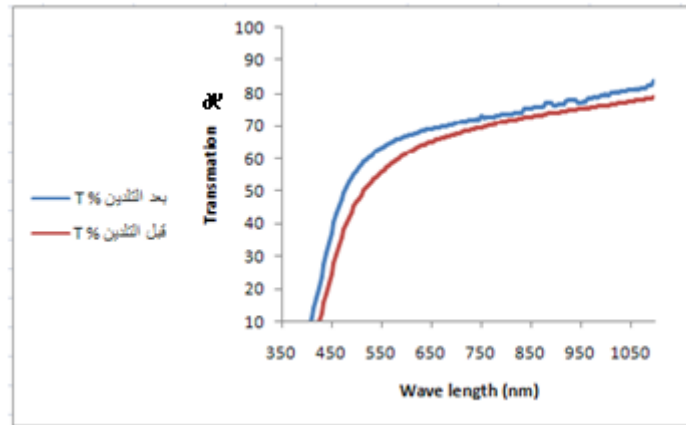
- 1- Thierao Sall; Nafidi A.; Mari, B. and others (2014) "Synthesis of In₂O₃ Thin Films By Spray Pyrolysis from Precursors with different [S]/[In] ration" J. Semiconductors , 35, 6.
- 2- Kahtan Abdullah,N. (2009) "Optical Properties of Indium Oxide Thin Films Deposited by Thermal Evaporation" J.Tikrit., (260-265).
- 3- Tadatsugu Minami; Toshikazu, K. and Shinzo, T. (1996)"Prapartion of transparent sputtering" J. Vacuum Science and Technology, 14, 3.
- 4- Hirokazu, I.; Fredericko, O.; Takahiro, K. and others(2002) " Electrical and Stuctural properties of indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition" J. Applied physics, 14, 3.
- 5- Bagherik, A. H. and Abdolazadeh ,A. Z.(2012) "Characterization and Gas- Sensing Performance of Spray Pyrolysed In₂O₃ Thin Films: Substrate Temperture Effect" J. Transaction on electrical and electronic materials, 13, 3, (111- 115).
- 6- Shammo, S.; Adnan, A. and Kadhim, H. (2015) "Study Of Physical Properties for In₂O₃ Thin Films Produced by Thermal Oxidation as Co₂, H₂ Gas Sensor" J. Physical Sciences Research International, 3, 2, (18-25).
- 7- Shi-Zhen, H. ;Wei, L. and Wenzhe, CH. (2009) "Gas Sensitivity Of Indium Oxide" J. Trans. Nonferrous Metals Society of China, 19, (80-83).
- 8- Mukhopadhyay, S.; Gowtham, S.; Pandey, R. and Costales ,A. (2010) "Theoretical Study of Small Clusters of indium oxide:InO,InO₂,In₂O₂" J. Molecular Structure: Theochem, 94, (31-35).
- 9- Forsh, E.; Martyshov, M. and Forsh, P. (2013) " Optical And Photoelectrical features in nanocrystalline indium Oxide" J. International Conference Microelectrnics and Computer Science, (72-74).
- 10-Kerkache, L.; Layadi, A.; Hadjersi, F. and others (2010)" Sputtered Indium Tin Oxide thin films deposited on glass Substrate for Photovoltaic application" J. ICREPQ ,3,1.
- 11- خضير ، عبد الحسين و عبد الحسين ، اشواق و حيدر محمد عجيل(2014) "تحسين كفاءة كاشف الاشعة فوق البنفسجية بزيادة الحساسية البصرية" مجلة علوم ذي قار، 4، 4.
- 12- يوسف ، علي احمد و حداد ، امير ابراهيم (2014) "تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية والتحسسية SnO₂ النانوية لغازي CO₂ و NH₃ " مجلة العراقية للعلوم، 55، 3ب، ص (1264-1286).
- 13-Manmeet, K.; Namrata, J.; Kamalkant, Sh. And others(2008)" Room –Temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers" J. Sensors and Actuators B: Chemical, 133, (456-461).
- 14- Luhn ,V.; Zharky ,I. and Zhukowski, P. (2013)" Application of DC Magnetron Sputtering for Creation of Gas-Sensitive Indium Oxide Thin Films and Their Properties" J. ACTA physica polonica, 123, 5.
- 15- Suche, M.; Katsarakis, N.; Christoulakis ,S. and Nikolopoulou, S.(2006) "Low temperature indium oxide gas sensors" J. Science Direct, 118

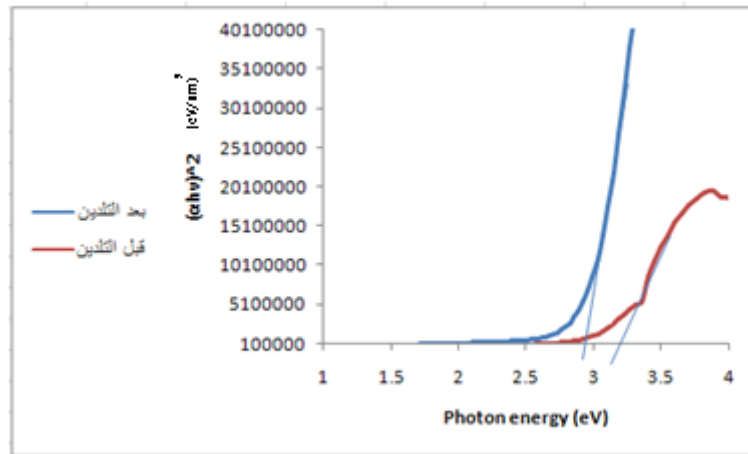
جدول (1) يبين قيم المسافة بين المستويات الذرية ومعاملات ميل

	$d A^\circ(222)$	$d A^\circ(310)$	$d A^\circ(521)$
ASTM	2.6211	3.5779	1.84760
قبل التلدين	2.6599	3.4929	1.86291
بعد التلدين	2.6578	3.5686	1.85721

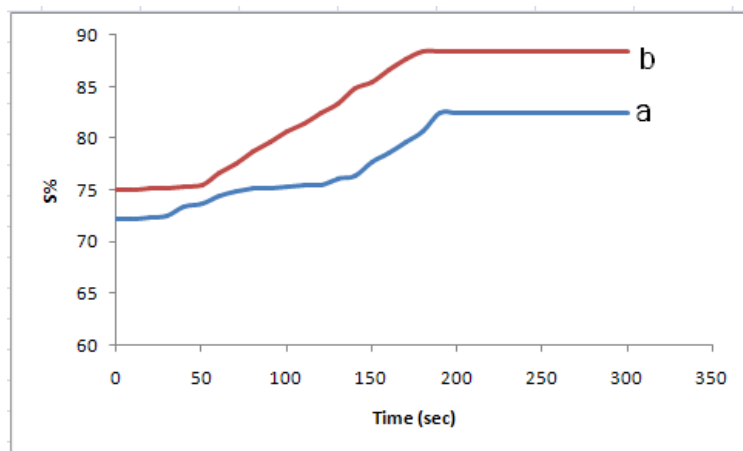


شكل (1) حيود الأشعة السينية لغشاء أكسيد الانديوم (a) قبل التلدين، (b) بعد التلدين

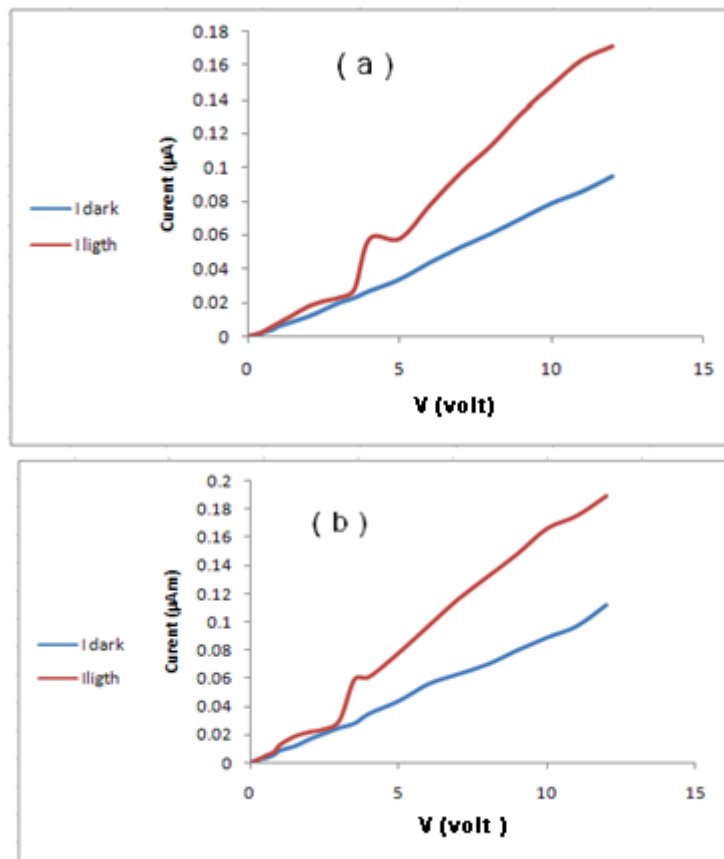
شكل (2) النفاذية لغشاء أكسيد الانديوم قبل وبعد التلدين بدرجة 100°C



شكل (3) فجوة الطاقة البصرية لغشاء اوكسيد الانديوم قبل وبعد التلدين بدرجة 100°C



شكل (4) تحسسية غشاء اوكسيد الانديوم لغاز Co (a) قبل التلدين، (b) بعد التلدين.



شكل (5) تيار الاضاءة والظلام لغشاء اوكسيد الانديوم (a) قبل التلدين ، (b) بعد التلدين.

Gas Sensitivity and Optical Detector of Indium Oxide films

Enase Yasseen Abed

Dept. of physics , College of Education for Pure Science(Ibn Al- Haitham).
University of Baghdad

Received in:8/June/2016,Accepted in:19/July/2016

Abstract

In this research, we studied the structural and optical properties of In_2O_3 films which prepared by chemical spray pyrolysis method on the glass substrate heated 400°C . The effect of annealing temperature 100°C for one hour on these properties are studied. The result of X-ray diffraction showed the prepared films were polycrystalline and orientation was (222) before and after annealing, optical properties study for prepared films by using (UV-VIS-NIR) spectrophotometer in the wave length range (300-1100)nm, We found the transmission increases after annealing to 90%. Sensitivity measurement of In_2O_3 films for gas (CO) and optical detector showed that after annealing at temperature 100°C .

Key words: thin films, oxide indium, Gas Sensitivity CO, optical detector.