

تحسين كفاءة كاشف الأشعة فوق البنفسجية بزيادة الحساسية البصرية

عبد الحسين خضير الطيف* أشواق عبد الحسين جبر حيدر محمد عجيل

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير أغشية اوكسيد القصدير (SnO₂) الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري من رش محلول مكون من مادة كلوريدات القصدير المائية (SnCl₂.2H₂O) المذاب في الماء المقطر بتركيز (0.1M) وعلى شرائح زجاجية مسخنة إلى درجة حرارة 400 °C. بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) بان جميع الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور. تمت دراسة الخصائص البصرية ضمن منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية وتضمنت قياسات النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص وفجوة الطاقة والتي كانت (3.65 eV) قبل التلدين وحوالي (3.8 eV) بعد التلدين. كذلك تم قياس خصائص الاستجابة الطيفية للكواشف المصنعة في مدى الأشعة فوق البنفسجية وكانت الاستجابة الطيفية لها بحدود (0.15A/W). جرى تحسين الاستجابة الطيفية بواسطة طلاء أغشية (SnO₂) بطبقة رقيقة بسمك (200 nm) من البوليمر نوع (PMMA) بولي مثيل ميثا اكريلات ذي الامتصاصية العالية لتلك للأشعة، حيث وصلت الاستجابة الطيفية إلى (1.62 A/W) عند الطول الموجي (365nm) وفولتية انحياز (10V).

Abstract

In this work, (SnO₂) thin films were prepared by thermal chemical spray pyrolysis technique using mixture of Tin chloride hydrate ((SnCl₂.2H₂O)) with molar concentration of (0.1M) at glass substrate temperature of 400 °C. X-ray diffraction analysis indicated that all the prepared films have polycrystalline structure. Optical properties of the films were determined by studying the ultraviolet spectrum which include transmittance, absorptance, absorption coefficient and energy gap which have a value of (3.65eV) before annealing and about (3.8 eV) after annealing. The spectral responsivity of the uncoated detector in UV range was (0.15 A/W). The photo response enhancement of the photoconductive detector is improved by coating (SnO₂) films with 200nm (PMMA) polymer. The results show that the responsivity is increased more than responsivity of the uncoated (SnO₂) and it reaches (1.62 A/W) at (385nm) and at (10V) bias voltage.

المقدمة

ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من اجله وان اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء يعتمد على عوامل عدة أهمها مجال استعمال الغشاء ونوع المواد المستعملة في التحضير وكلفة التحضير [5]. لقد تم اختيار طريقة سهلة من حيث أجهزتها و كلفتها لتحضير أغشية رقيقة من مادة (SnO₂) وهي طريقة الرش الكيميائي الحراري حيث تمتاز هذه الطريقة بأنه يمكن بواسطتها تحضير أغشية مواد ذات درجات انصهار عالية وذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة. يمكن استخدام هذه الطريقة في الظروف الجوية الاعتيادية. إن من أهم الفوائد لاستخدام هذه الطريقة هي تحضير أغشية رقيقة مكونة من مزيج من مادتين أو أكثر والتي يصعب الحصول عليها من الطرائق الأخرى. استعملت

تعتبر مادة (SnO₂) من اكاسيد التوصيل الشفافة ذات فجوة الطاقة العريضة وهي مادة ذات لون ابيض وزنها الجزيئي (150.7g/mol) وكثافتها (6.95g/cm³) ودرجة انصهارها 1630C ودرجة غليانها [1] ° C (1800-1900). استعملت أغشية (SnO₂) الرقيقة في كثير من الأجهزة الكهرو بصرية وفي الخلايا الشمسية إضافة إلى أجهزة التحسس والكشف عن الغازات وتطبيقات صناعية أخرى [2-4]. ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه وتعددت طرائقها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها

طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وعلى خصائص شبه الموصل من حيث نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم طاقاته وفجوة الطاقة المحظورة له . يتم حساب معامل الامتصاص من المعادلة الآتية [8]

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots(5)$$

يتم حساب قيم (α) لكل نسبة تشويب وذلك من خلال إيجاد الطاقة للطول الموجي الأحادي للصدويوم (589.3 nm) باستخدام معادلة بلانك :-

$$E=hc/\lambda \dots\dots (6)$$

٣- حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية المباشرة :
يمكن حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقال المباشر المسموح من المعادلة الآتية [8]

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)r \dots\dots(7)$$

: معامل اسي تعتمد قيمته على طبيعة الانتقالات r حيث حيث تكون $r = 1/2$ للانتقال المباشر المسموح $r = 3/2$ للانتقال المباشر الممنوع

٤- حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية غير مباشرة :

يتم حساب فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية غير مباشرة من المعادلة الآتية [8] :-

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \dots\dots (8)$$

حيث $r = 2$ للانتقالات الإلكترونية غير المباشرة المسموحة
 $r = 3$ للانتقالات الإلكترونية غير المباشرة الممنوعة

B ثابت يعتمد على نوع المادة

E_{ph} طاقة الفونون المساعد

± الإشارة الموجبة تعني امتصاص فونون والإشارة السالبة تعني انبعاث فونون

عند رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وبين طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) حصلنا على منحنى يحوي على خطين مستقيمين أحدهما بعد قيمة حافة الامتصاص الأساسية ويقطع محور الطاقة عند $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ والأخر يقطعها عند قيمة اقل من قيمة حافة الامتصاص الأساسية والذي يمكن من خلاله حساب طاقة الفونون المساعد . وبنفس الطريقة وجد ان فجوة الطاقة المحظورة للانتقالات الإلكترونية غير المباشرة الممنوعة عند رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/3}$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) .

(SnO₂) كمتحسسات لكثير من الغازات الملوثة مثل (H₂S) وبتراكيز واطئة جدا [6]. إضافة إلى استخدامها ككواشف للأشعة فوق البنفسجية [7] وتم الحصول على استجابة بحدود (0.03A/W) للطول الموجي (365nm). ولتعزيز قيمة الاستجابة لهذه الكواشف تم استخدام أنواع كثيرة من البوليمرات والتي تمتاز بامتصاصيتها العالية في المنطقة الطيفية فوق بنفسجية فوق المنطقة الحساسة للكاشف (SnO₂) ووجد إن قيمة الحساسية والاستجابة للكاشف تتحسن بصورة واضحة [8]. كذلك تم تحضير اغشية (SnO₂) الرقيقة بطريقة الطلاء بالبرم ودراسة خواصها التركيبية والبصرية والتحسسية [٩]. في هذا البحث تم تحضير غشاء (SnO₂) الرقيق بطريقة الرش الكيميائي الحراري ومنه تم تصنيع كاشف التوصيل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية ودراسة خصائصه الكشفية والتحسسية قبل وبعد إضافة طبقة رقيقة من البوليمر [PMMA].

الجزء النظري

الخصائص البصرية

١-النفاذية والامتصاصية

عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة لشبه الموصل فأن الفوتون سوف ينفذ وتعطي النفاذية للغشاء بالعلاقة [8] .

$$T = (1 - R_e) \exp(-\alpha t) \dots\dots(1)$$

حيث أن : T : النفاذية .

Re : الانعكاسية .

t : سمك الغشاء (nm) ، α : معامل الامتصاص .

عندما تكون الانعكاسية قليلة فيمكن كتابة المعادلة (١) كما يلي [8] :

$$T = \exp(-\alpha t) \dots\dots (٢)$$

أما الامتصاصية فإنها تساوي [8] :-

$$A = \log_{10} (1/T) \dots\dots(٣)$$

حيث A :الامتصاصية

يمكن حساب الانعكاسية من المعادلة الآتية

$$Re + T + A = 1 \dots\dots (4)$$

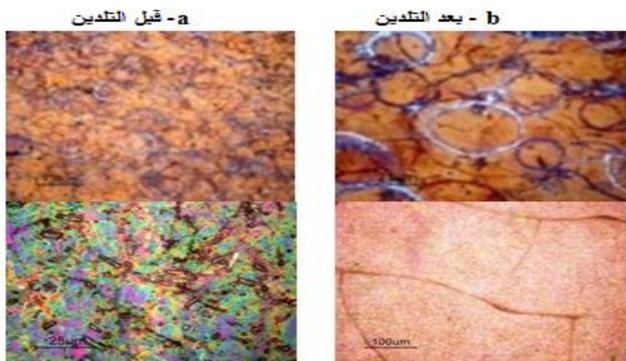
2 _ معامل الامتصاص (α)

يعرف معامل الامتصاص Absorption Coefficient : بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الأشعة الساقطة على وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط . يعتمد معامل الامتصاص على

تم قياس الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة من خلال دراسة طيف النفاذية والامتصاصية باستعمال مطياف نوع (210A Double Beam Spectrophotometer U.V visible ذو الحزمتين وضمن الطول الموجي (320-850nm) وتم استخدام جهاز حيود الاشعه السينية نوع shimadzu (XR-Diffractometer-6000) لمعرفة نوعية التركيب البلوري للأغشية الرقيقة. إما جهاز AFM فتم استخدامه لقياس طبوغرافية السطح والحجم الحبيبي للأغشية المحضرة. تم تصنيع كاشف التوصيل الضوئي للأشعة فوق بنفسجية من أغشية (SnO2) بترسيب أقطاب الألمنيوم على تلك الأغشية باستخدام طريقة التبخير الحراري من خلال اقنعة مصنعة لهذا الغرض. تم دراسة الخواص الكشفية لكاشف SnO2 من خلال قياسات تيار جهد في حالتي الظلام و الإضاءة بديود الأشعة فوق البنفسجية ذا قدرة 1mw وطول موجي 385nm وتم قياس الاستجابة الطيفية. لتحسين الاستجابة الطيفية تم ترسيب طبقة رقيقة بحدود 200nm من البوليمر نوع (PMMA) فوق المنطقة الحساسة للكاشف والتي لها قابلية امتصاص عالية للأشعة فوق البنفسجية.

النتائج والمناقشة

١- نتائج الفحص بالمجهر الضوئي
يبين الشكل (١) صور باستخدام المجهر الضوئي لأغشية (SnO2) الرقيقة قبل وبعد التلدين. نلاحظ في هذه الصور وجود تفرعات شجيرية تشير إلى مراحل نمو بدائية قد تحصل للغشاء. لوحظ من هذه الصور انه بعد التلدين اختفاء اغلب العيوب السطحية و الثقوب وظهور الحدود الحبيبية بشكل واضح، وهذا يشير إلى تحسن التركيب البلوري للغشاء إي تحسن في خصائص الغشاء.



الشكل (١) صور المجهر الضوئي لغشاء SnO2 قبل وبعد التلدين عند التكبير X1000
a- قبل التلدين
b- بعد التلدين

٤_ حساب الاستجابة الطيفية والريح: Spectral responsivity and gain calculations

يمكن حساب الاستجابة الطيفية للكواشف بأستخدام المعادلة التالية [8]:

$$R = \frac{I_p(\text{التيار})}{P_{in}(\text{القدرة الداخلة})} \dots (9)$$

حيث IP التيار الضوئي ، pin قدرة الضوء الساقط.

كذلك فأن الريح للتيار الضوئي يمكن إن يحسب بما يلي:

$$G = \frac{I_p}{I} \dots (10)$$

حيث I تيار الظلام (dark current).

الجزء العملي

يتم أولاً تحضير القواعد الزجاجية و تنظف بالماء المقطر وكحول الايثانول في جهاز فوق الأمواج الصوتية ويتم تجفيفها في فرن كهربائي بدرجة 100°C ولمدة 15min ثم توضع على السخان الكهربائي لمدة لا تقل عن 30min تقريباً وبدرجة حرارة 400°C . يتم رش محلول كلوريدات القصدير المائية بواسطة منظومة الرش الكيميائي الحراري وبمعدل رش 2.0 ml/min . يستغرق زمن الرش حوالي 10 ثانية تعقبها فترة توقف قدرها 2 دقيقة حتى تعود القاعدة الزجاجية الى درجة حرارتها الأصلية . يستأنف الرش لعدة مرات حسب سمك الغشاء المطلوب تحضيره. يراعى إن تدور العينات بين فترة وأخرى لضمان الحصول على غشاء منتظم وان تترك لمدة ساعة بعد إكمال عملية الرش لضمان تأكسد الغشاء بشكل جيد ولتجنب تكسر الغشاء عند محاولة رفعه بصورة مفاجئة نتيجة لاختلاف درجات الحرارة. اعتمدت الطريقة الوزنية في حساب السمك إذ يتم وزن القواعد قبل ترسيب الغشاء عليها ويعاد الوزن بعد الترسيب ، استعمل لهذا الغرض ميزان حساس نوع (mettler H.K-160) ذو حساسية (10-4 gm) . ومن معرفة مساحة وكثافة المادة المرسبة ويمكن حساب سمك الغشاء الرقيق من المعادلة التالية:

$$t = \frac{\Delta m}{\rho A_r} \dots (11)$$

حيث إن:

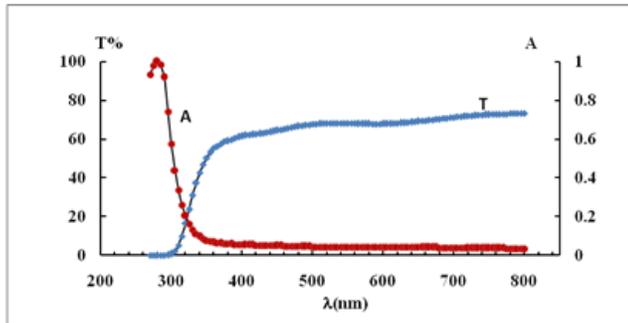
t = سمك الغشاء

Δm = (كتلة القاعدة بعد الترسيب - كتلة القاعدة قبل الترسيب)

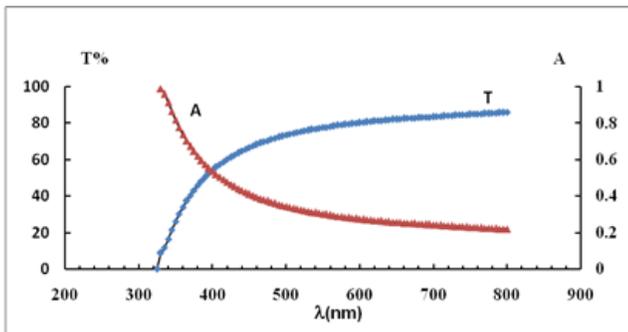
ρ = كثافة الغشاء المرسب

Ar = مساحة الغشاء

(قبل التلدين)



(بعد التلدين)



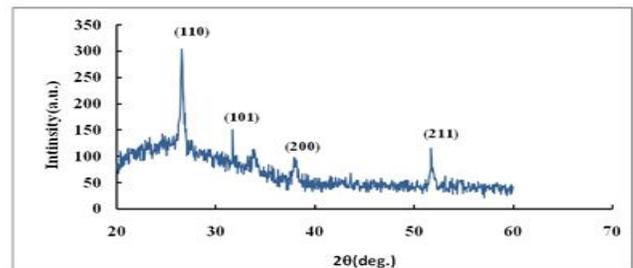
الشكل (٣) طيف النفاذية والامتصاصية بوصفه دالة للطول الموجي عند سمك 300nm

٤- حساب معامل الامتصاص (α) :

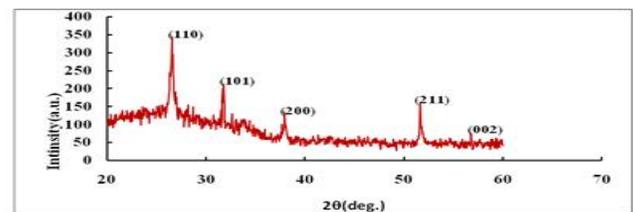
تم حساب معامل الامتصاص كدالة مع الطول الموجي كما مبين بالشكل (٤) ويلاحظ بان قيم معامل الامتصاص (α) لأغشية (SnO₂) هي بحدود ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) حيث إن جزء من المنحني يكون فيه تغير معامل الامتصاص بطيئا في منطقة الطاقات الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة والجزء الأخر من المنحني يمثل الامتصاص العالي ويدل على احتمالية كبيرة للانتقالات الالكترونية وهذه المنطقة تمثل حافة الامتصاص الآسية. لوحظ بان التلدين أدى إلى تقليل قيمة الامتصاصية (تقليل معامل الامتصاص α) والسبب في ذلك يعزى إلى زيادة درجة بلورية الغشاء الرقيق نتيجة لزيادة حجم الحبيبات بعد التلدين.

٢- نتائج فحص الأشعة السينية:

تم التعرف على تركيب الأغشية المحضرة من خلال دراسة الشكل (٢) الذي يبين العلاقة بين شدة الأشعة السينية الساقطة بوحدات مطلقة وزوايا براك (٢٠). لوحظ بأن الاغشية ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي وبتجاهية سائدة (110,101,200,211) قبل وبعد التلدين. ويلاحظ من هذا الشكل الارتفاع الواضح للقمم بعد التلدين ويعزى ذلك إلى تحسن التبلور وتناقص العيوب البلورية.



(قبل التلدين)



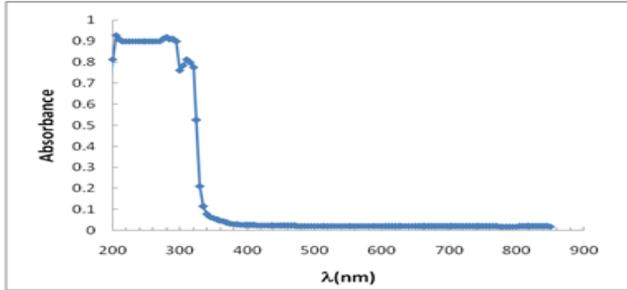
(بعد التلدين)

الشكل (٢) حيود الأشعة السينية لغشاء SnO₂ قبل وبعد التلدين عند سمك 300 nm.

طيف النفاذية والامتصاصية : أجريت قياسات طيف الامتصاصية والنفاذية ضمن الأطوال الموجية للطيف المرئي وفوق البنفسجي (300-800nm) لأغشية (SnO₂) المحضرة بسمك (300nm) كما هو مبين بالشكل (3) حيث يلاحظ إن الامتصاصية تكون ذات قيمة عظمى في مدى الأشعة فوق البنفسجية وتقل مع زيادة الطول الموجي إما النفاذية تزداد بازدياد الطول الموجي. اما التلدين فقد أدى إلى تقليل قيمة الامتصاصية وزيادة النفاذية والسبب في ذلك يعزى إلى زيادة درجة بلورية الغشاء الرقيق نتيجة لزيادة حجم الحبيبات بعد التلدين.

٦- القياسات الكشفية :

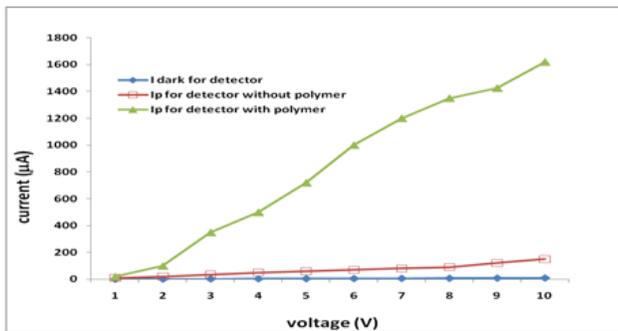
مواصفات البوليمر المستخدم: هو من النوع بولي مثيل ميثا اكريلات حيث يمتاز بامتلاكه امتصاصية عالية بحدود (0.9~) ضمن مدى الأشعة البنفسجية (200-330nm) كما في الشكل (6)



الشكل (٦) طيف الامتصاصية للبوليمر (PMMA) المستخدم مع الكاشف.

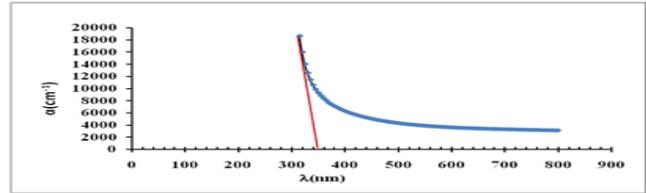
٦-١: خصائص التيار فولتية :

تم حساب خصائص التيار -فولتية للكاشف المصنع عند تعرض الكاشف الى مصدر اشعة فوق بنفسجية بطول موجي 380nm و طاقة حوالي 1 mW. يلاحظ من الشكل (7) بان تيار الظلام dark current وكذلك تيار الإضاءة (photo current) يزداد خطيا بزيادة الفولتية المسلطة وهذا يشير إلى الطبيعة الاومية للكاشف. ومن المهم الإشارة إلى إن هناك زيادة واضحة بالتيار الضوئي للكاشف (SnO₂) المطلي بطبقة من البوليمر تكون أكثر بالمقارنة بالزيادة الحاصلة بالكاشف غير المطلي بطبقة البوليمر حيث لوحظ ان اعلى قيمة للتيار الضوئي والمسجلة للكاشف المطلي للبوليمر هي بحدود (1620μA).

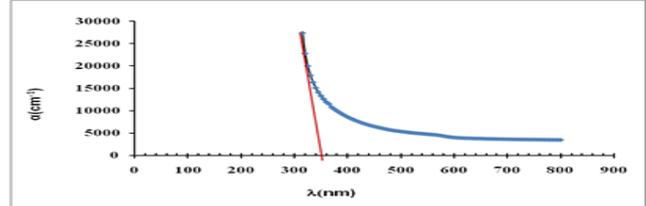


الشكل (٧) العلاقة بين التيار والفولتية لكاشف SnO₂

(قبل التلدين)



(بعد التلدين)

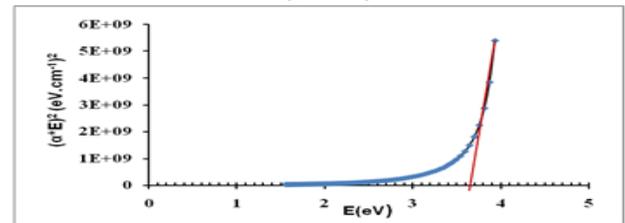


الشكل(4)معامل الامتصاص بوصفه دالة للطول الموجي لغشاء SnO₂ عند سمك 300 nm قبل التلدين وبعده .

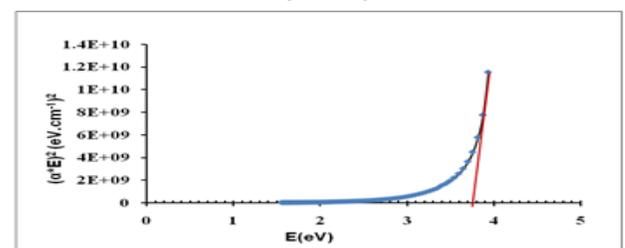
٥- حساب فجوة الطاقة :

يمكن حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح برسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط $(h\nu)$ كما هو مبين بالشكل (5) ومد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$. وبمعنى اخر $(E_g = h\nu)$ اي ان نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للانتقال المباشر المسموح والتي كانت (3.65 eV) قبل التلدين وحوالي (3.8 eV) بعد التلدين وذلك يعزى الى ان التلدين ادى إلى زيادة تبلور الغشاء وتقليل العيوب البلورية وبالتالي تقليل المستويات الموضعية بين حزمتي النكافؤ والتوصيل مما يؤدي إلى زيادة فجوة الطاقة الممنوعة.

(قبل التلدين)



(بعد التلدين)



الشكل (5) فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لغشاء SnO₂ عند سمك 300nm قبل التلدين وبعده.

References

المصادر

- [1] T.W.Kim, D.V.Lee, D.C.Choo and Y.S.Yoon, "Structural, electrical and optical properties of SnO₂ nanocrystalline thin films grown on InSb substrate" J.Appl.Phys.Vol90, 1(2001)
- [2] M.Batzill and U.Diebold, "The surface and materials science of tin oxide" Progress in surface science 79, p 147 (2005)
- [3] H.S.Randhawa, M.D.Mathews and R.F.Bunshah " SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation" Thin Solid Film, 83, 267 (1981)
- [4] M.M.Bagheri and M.shokoo, " Investigation on the physical properties of SnO₂- ZnO Transparent conducting binary system deposited by spray pyrolysis technique "THIN FILMS ,441,P238 (2003)
- [5] K.L.Chopra and I.Kaur," Thin film device applications" PLENUM PRESS, NEWYORK (1983)
- [6] C.Wang, L.Yin and L.Zhang,"metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factor " Sensors, V.10.N.20 (2010).
- [7] L .Lous,S.S Mao and L.Lin , " Fabrication and characterization of ZNO Nanowires based UV photodiodes "SENSORS AND ACTUATORS , A-127 P-201(2006)
- [8] C.Shi,M.Park ,Y.Deng,and .Z.L.Warg,"Giant enhancement in UV response of ZnO Nanobelts by polymer surface-functionalization" .J.AM.CHEM.SOC,129,P-12096(2007)
- [9] S.Majumder,"Synthesis and characterization of SnO₂films obtained by a wet chemical process"Material Science, V.27, N.1 (2009).

٢-٦ : الاستجابة الطيفية :

تم حساب الاستجابة الطيفية للكاشف المصنع باستخدام المعادلة (9) ،حيث وجد بان قيمة الاستجابية (responsivity) للكاشف المصنع وبدون استخدام البوليمر كانت حوالي (0.15 A/W) و تزداد الى (1.62 A/W) عند طلاء الكاشف بطبقة رقيقة من البوليمر بسمك ٢٠٠ nm. هذه النتيجة تبين التأثير الكبير للبوليمر لتحسين استجابة الكاشف.ويمكن تعليل ذلك إلى إن البوليمر أدى إلى استحداث مستويات طاقة جديدة والتي تقع ضمن فجوة الطاقة لمادة SnO₂ كمستويات موضعية تزيد من احتمالية استثارة وانتقال الالكترونات إلى حزمة التوصيل عند تعريض الكاشف إلى الأشعة. وبالتالي زيادة الاستجابية للكاشف نتيجة لزيادة التيار الضوئي الناتج. تم حساب قيمة الريح للكاشف المصنع باستخدام المعادلة (١٠) وكانت قيمتها (١٠٠) بالنسبة للكاشف غير المطلي بالبوليمر و (١٠٨٠) للكاشف المطلي بالبوليمر .

الاستنتاجات

١- تبين من نتائج فحوصات الاشعة السينية ان أغشية SnO₂ الرقيقة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي قبل وبعد التلدين .أدى التلدين إلى زيادة النفاذية وقللة الامتصاصية وبالتالي قلة معامل الامتصاص .

٢- زيادة قيمة فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للانتقال المباشر المسموح والتي كانت (3.65 eV) قبل التلدين وحوالي (3.8 eV) بعد التلدين .ادى التلدين الى زيادة تبلور الغشاء وتقليل العيوب البلورية وبالتالي تقليل المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة الممنوعة.

٣- طلاء كاشف الأشعة فوق البنفسجية بطبقة رقيقة من البوليمر نو ع (PMMA) أدى إلى زيادة الامتصاصية البصرية للأشعة فوق البنفسجية وبالتالي تحسين قيمة الاستجابية الطيفية والريح الكلي للكاشف المصنع . إن الريح الكلي للكاشف المصنع يصل إلى قيمة عظمى بعد طلاء الكاشف بالبوليمر إما أعظم استجابة طيفية بحدود 1.62A/watt.