تأثير السمك على الأنتقالات الألكترونية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

أسعد أحمد كامل* سامي سلمان جياد ** أسامة زيد عبد*

*قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة ديالى

**قسم الفيزياء- كلية التربية- الجامعة المستنصرية

الخلاصة :-

حضرت أغشية رقيقة من أوكسيد النيكل بأسماك مختلفة على قواعد زجاجية بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري، حيث تم دراسة تأثير السمك لأوكسيد النيكل على الأنتقالات الألكترونية وفجوة الطاقة.

تم حساب الأمتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900) وبأسماك مختلفة nm (140,180,240,280,330)، أذ بينت النتائج بأن الأمتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ولجميع أغشية أوكسيد النيكل بينما تزداد الأمتصاصية بزيادة سمك الغشاء وأن فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة تقل بزيادة السمك.

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة لاوكسيد النيكل، تأثير السمك، طريقة التحلل الكيميائي الحراري، الانتقالات الالكترونية، فجوة الطاقة.

تأثير السمك على الأنتقالات الألكترونية لأغشية NiO المحضرة بطريقة

التحلل الكيميائي الحراري

أسعد أحمد كامل سامي سلمان جياد أسامة زيد عبد

Effect of Thickness on the Electronic Transitions of NiO Thin Films Prepared by Chemical Spray Prolysis

Abstract:

Thin films of NiO with different thickness have been prepared by the chemical spray pyrolysis technique. The effect of thickness on the electronic transitions for the prepared NiO thin films and energy gap have been investigated.

The absorbance were calculated in the wavelength range (300-900)nm for different thickness(140 180, 240, 280 ,330) nm, the results show that the absorbance is decrease as the wavelength increased for NiO thin films , while the absorbance increases as the thickness increases .

The optical energy gap of thin films decreased as the thickness increases.

المقدمة :

يمتلك أوكسيد النيكل(NiO) التركيب البلوري المشابه لتركيب كلوريد الصوديوم (Na Cl) ، أي من نوع مكعب متمركز الأوجه(Fcc)، ويمتلك توصيلية كهربائية من نوع موجب (p-type) [1].

تعد الخصائص البصرية والكهربائية المتميزة لأغشية أوكسيد النيكل (NiO) والتي جعلته يمتلك أهمية كبيرة في كثير من التطبيقات الفيزيائية مثلا في تطبيقات المواد الضديدة للفيريمغناطيسية وفي شاشات العرض المسطحة (LCD) والمتحسسات وفي صناعة الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة وفي صناعة الأصباغ ، وكذلك يمكن أستخدام أغشية NiO كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية الألكترونية [2].

تعددت طرق تحضير أغشية أوكسيد النيكل أذ قسمت الى قسمين :- طرق فيزيائية (كطريقة التبخير الحراري في الفراغ Vacuum Exaporation وطريقة الترذيذ Sputtering Method) ، وطرق كيميائية (كطريقة الترسيب الكهربائي Electrical Deposition طريقة ترسيب بخار العنصر كيميائيا Chemical Vapor Deposition Method والتي تتضمن التحلل الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis) [3].

يهدف البحث الى تحضير أغشية أوكسيد النيكل (NiO) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة تأثير السمك على بعض الخصائص البصرية المتمثلة بالأمتصاصية، الأنعكاسية، معامل الأمتصاص، نوع الأنتقال وفجوة الطاقة البصرية .

العمل التجريبي :-

تم تحضير أغشية أوكسيد النيكل (NiO) وبأسماك منتخبة nm (140,180,240,280,330) من اذابة أسيتات النيكل المائية في 100ml من الماء المقطر وبتركيز(001M) ، ولمعرفة وزن أسيتات النيكل المطلوب اذابتها في الماء المقطر تم استخدام العلاقة الآتية :-

$$M = (W_t / M_{wt}) \times [(1000/v)] \text{ ---------(1)}$$

ويتم تحريك المحلول بشكل مستمر بواسطة الخلاط المغناطيسي لضمان عملية التجانس الجيد للمحلول لمدة (30 min) ، بعدها يتم ترذيذ المحلول بواسطة جهاز المرذاذ على القواعد الزجاجية المسخنة بدرجة حرارة (400°c) ، وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري يتم ترسيب أغشية أوكسيد النيكل وحسب المعادلة الآتية :-

$$Ni(CH_3COO)_2\,4H_2O \xrightarrow{400\ ^oC} NiO + CH_4 + CO_2 + H_2 + 4H_2O$$

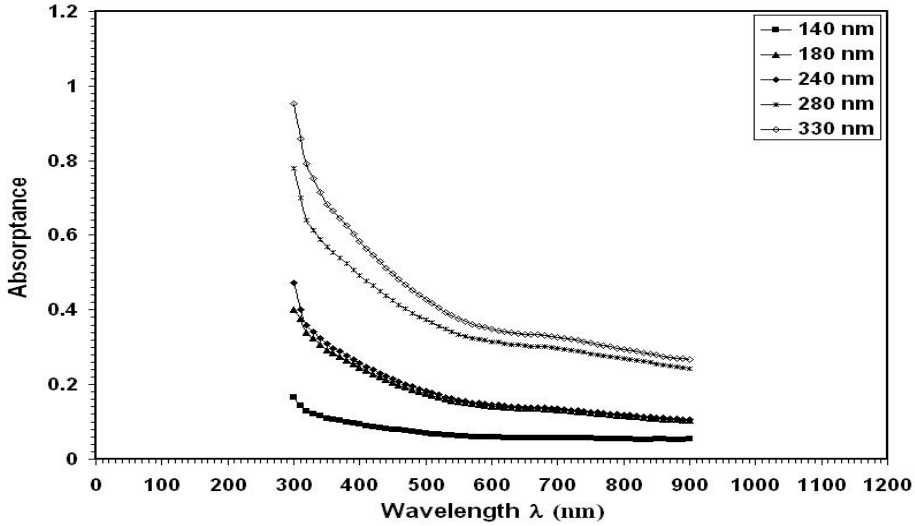
أذ كانت الأغشية المحضرة ذات تجانس جيد وشديدة الألتصاق بالقاعدة وخالية من التشققات والثقوب الأبرية ، وأن الظروف الملائمة لتحضير هذه الأغشية تتلخص بما يلي :- (درجة حرارة القاعدة c ْ400 ، معدل الترسيب 10 /min cm^3 ، ضغط الهواء pa 10^5 المسافة بين جهاز الترسيب والقاعدة (29±1cm) ، زمن الترذيذ (7s) ، والزمن بين ترذيذتين متتاليتين (2min).

تم تسجيل القياسات البصرية والتي تشمل قياس طيفي الأمتصاصية (Absorbtance) والنفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال الموجية nm (300-900) بأستخدام المطياف ذي الحزمتين (UV – (Visible UV- 1650 Recording Spectrophotometer) المجهز من قبل شركة (shimadzu) اليابانية ، أذ أجريت جميع القياسات في الظروف الأعتيادية للمختبر.

النتائج والمناقشة

● الامتصاصية (A)

أُجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الاطوال الموجية nm (300-900) ولجميع الأغشية المحضرة ولأسماك منتخبة، ويتضح من الشكل (1) ان الامتصاصية تقل بصورة تدريجية مع زيادة الطول الموجي ولجميع الأغشية، بينما تزداد الامتصاصية مع زيادة سمك الغشاء، وهذا يدل على ان معامل الامتصاص يزداد مع زيادة السمك.



الشكل (1): الامتصاصيه كداله للطول الموجي لاغشيه اوكسيد النيكل ولاسماك مختلفه.

●الأنعكاسية (R)

تم حساب قيم الانعكاسية لجميع أغشية اوكسيد النيكل مختلفة السُمك باستخدام المعادلة[4]:

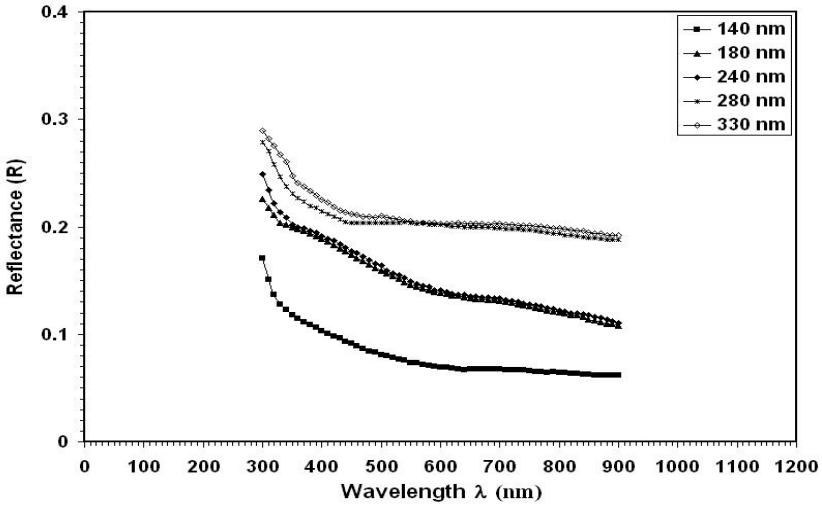
$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + k_o^2}{(n_o + 1)^2 + k_o^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

اذ ان:

n_o : معامل الانكسار.

k_o : معامل الخمود.

ورسمت علاقة بيانية للانعكاسية كدالة للطول الموجي كما في الشكل (2) ، وقد بينت النتائج ان الانعكاسية تقل بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول الموجي ولجميع أغشية اوكسيد النيكل، بينما تزداد الانعكاسية بصورة تدريجية بزيادة سُمك الغشاء ، ان سبب ذلك يعود الى ان زيادة السُمك قد اثر في التركيب البلوري لمادة الغشاء وغير في طبيعة سطوح الأغشية.



الشكل (2) : الأنعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد النيكل.

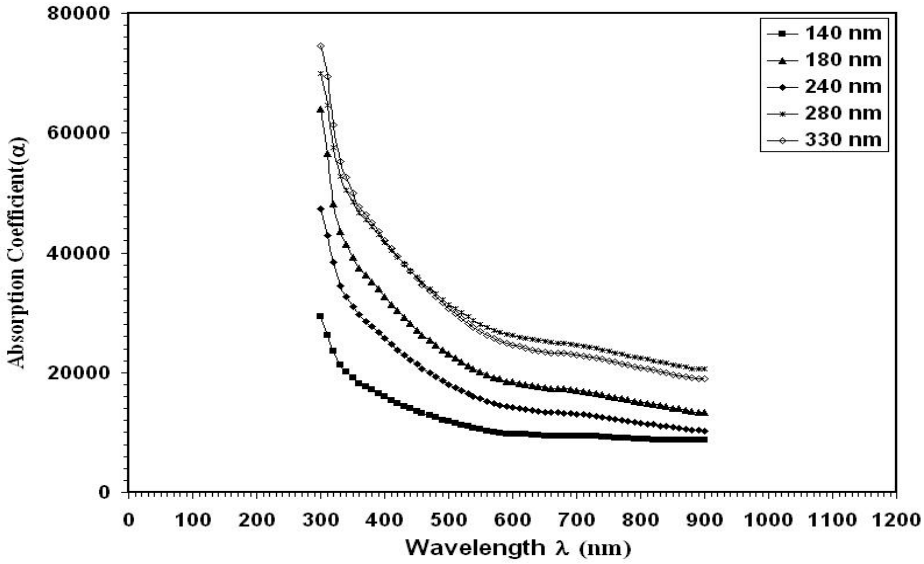
● **معامل الأمتصاص** :

تم حساب قيم معامل الامتصاص لجميع أغشية اوكسيد النيكل مختلفة السُمك باستخدام العلاقة [5]:

$$\alpha = 2.303 \ \ A/t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

اذ أن: α :معامل الامتصاص، t : سمك الغشاء

ورسمت علاقة بيانية لمعامل الامتصاص كدالة للطول الموجي كما في الشكل (3) ، وقد أظهرت النتائج ان معامل الأمتصاص يتغير تبعا" لتغير التردد ، فهو يعتمد على الطول الموجي اذ ان قيمة معامل الامتصاص تقل بزيادة الطول الموجي ولجميع أغشية اوكسيد النيكل بينما تزداد قيمة معامل الأمتصاص بزيادة سمك الغشاء ،ولوحظ ان قيم معامل الامتصاص اكبر من (10^4 cm^{-1}) عند الأطوال الموجية القليلة (طاقة الفوتون عالية) مما يرجح حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة.



الشكل(3): معامل الأمتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد النيكل

● **حساب قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح (Eg)**

حُسبت قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال الالكتروني المباشر المسموح ولجميع الاغشية المحضرة باستخدام المعادلة [6]:

$$\square h\square = P(h\square - E_g)^r \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

حيث إن: P: ثابت، E_g: فجوة الطاقة البصرية، r: معامل أسي يعتمد على نوع الانتقال، h : ثابت بلانك، $\square$: التردد

وعندما تكون قيمة الثابت (r=1/2) تصبح المعادلة (1) بالشكل الآتي :

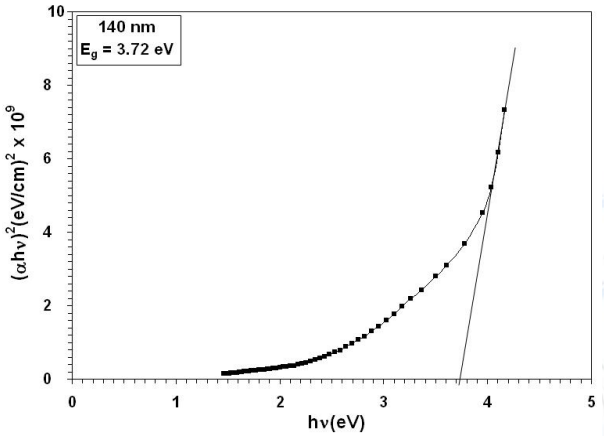
$$\alpha h\upsilon = P(h\upsilon - E_g)^{1/2} \ldots\ldots (5)$$

نحصل على: وبتربيع الطرفين

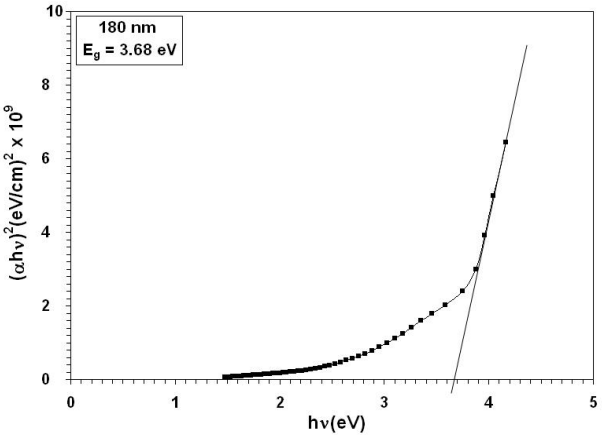
$$(\alpha h\upsilon)^2 = (\alpha E)^2 = P^2(h\upsilon - E_g) \ldots\ldots\ldots (6)$$

ومن خلال رسم الطرف الايسر من العلاقة (6) مع طاقة الفوتون نحصل على قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية اوكسيد النيكل والتي كانت بحدود(3.72 eV) للغشاء ذي السمك (140 nm) وهي تقل مع زيادة

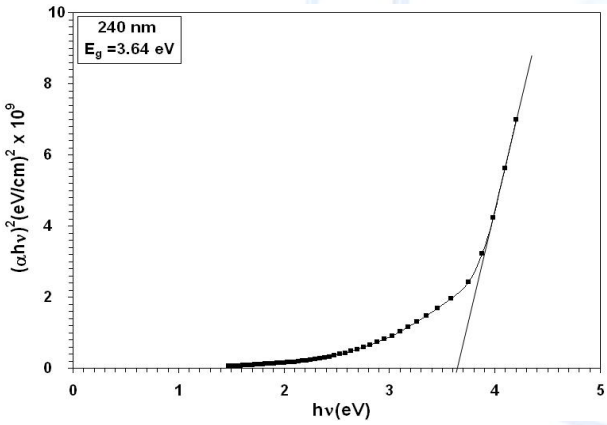
سمك الغشاء المحضر، وكما موضح بالشكل (2 a,b,c,d,e)، وان سبب نقصان قيمة فجوة الطاقة البصرية لاغشية اوكسيد النيكل يعود الى ان معدل الحجم الحبيبي يتناقص بزيادة السمك مما يدل على نقصان تبلور الأغشية وبالتالي نقصان تركيز الحاملات وبذلك تقل فجوة الطاقة البصرية [7].



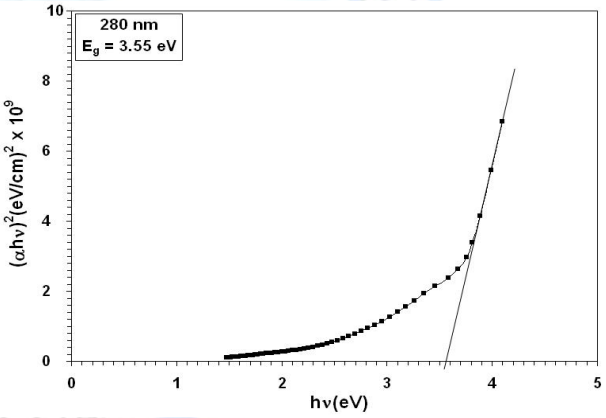
(a) NiO (t=140 nm)



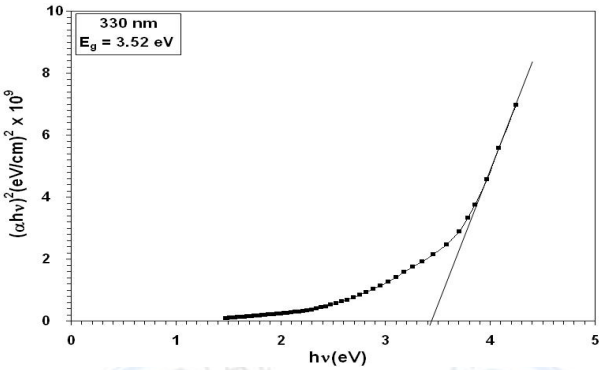
(b) NiO (t=180 nm)



(c) NiO (t=240 nm)



(d) NiO (t=280 nm)



(e) NiO (t=330 nm)

الشكل(4): قيم فجوة اطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية اوكسيد النيكل ولاسماك مختلفة.

● حساب قيم طاقة ذيول اورباخ (ΔE_u)

تم حساب طاقة ذيول اورباخ والتي تمثل عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية من المعادلة [8]:

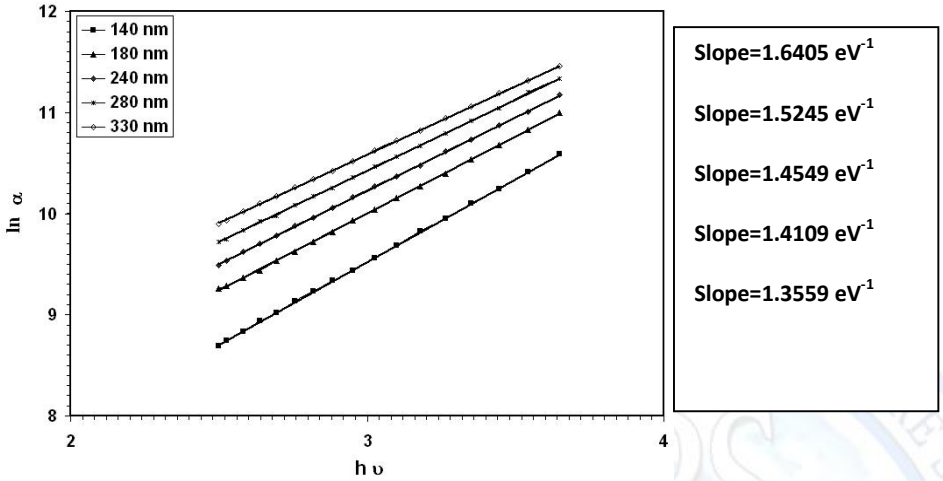
$$\alpha = D\exp(h\upsilon/\Delta E_U) \quad \text{.....(7)}$$

حيث ان :

D: ثابت.

ΔE_U : طاقة ذيول اورباخ.

ويمثل مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة المرسومة بين(lnα) و(h□) وكما في الشكل(3)، حيث وجد ان قيمة طاقة ذيول اورباخ تزداد بزيادة السمك بخلاف قيم فجوة الطاقة البصرية، ان زيادة طاقة ذيول أورباخ يدل على عرض المستويات الموضعية قد ازداد بزيادة السمك وتتفق هذه النتائج مع نتائج حيود الأشعة السينية في حساب معدل الحجم الحبيبي .



الشكل(5): لوغارتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية اوكسيد النيكل ولاسماك مختلفة.

والجدول (1) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح وقيم طاقة ذيول اورباخ لجميع الأغشية المحضرة.

جدول (1): قيم فجوة الطاقة وطاقة ذيول اورباخ لجميع الأغشية المحضرة.

سمك غشاء (NiO)	الانتقال المباشر المسموح	طاقة ذيول اورباخ
t (nm)	E_g (eV)	ΔE_U (eV)
140	3.72	0.60
180	3.68	0.65
240	3.64	0.68
280	3.55	0.70
330	3.52	0.73

الاستنتاجات :-

1- تبين ان زيادة معامل الأمتصاص هي زيادة تدريجية بطيئة عند الطاقات الواطئة لذلك يمكن أن تستخدم أغشية أوكسيد النيكل كطلاءات مضادة للأنعكاس ضمن الطاقات الواطئة.

2- الأنتقالات الألكترونية الناشئة عن عمليات الأمتصاص الأساسية هي أنتقالات من النوع المباشر المسموح ، وهذا يدل على أن الأغشية المحضرة ذات فجوة طاقة مباشرة.

3- نستنتج من خلال نتائج حساب الأنتقالات الألكترونية بأن المادة بزيادة السمك أصبحت أكثر تبلورا.

المصادر:-

1- F. saadati ,A. R. Grayli and H. savaloni, "Dependence of the optical properties of NiO thin films thickness and nano- structure", p. 22-26 (2010).

2 – A. M. Bakry and S-A Mahmoud., "Effect of substrate Temperatur on the optical dispersion of sprayed nickel oxide thin films", (2010).

3- K. L. chopra, "Thin film phenomena" , Mc0 Graw- Hill, New York , (1985).

4-J.I pankove ,"Optical processes in semiconductors" , prentice – Hall , N . J , (1971) .

5- Willian C. Dickinson, paul N. Cheremisionoff, solar Energy Techology ", Handbook part A, (1980) 498 .

6- J. Tauc, "amorphous and liquid semiconductors", plenum press, London, N .Y., (1974).

7-F. Nagles, "Electronic Transport In Amorphous semiconductors", (1979).

8- N. F. Mott and E. A. Davis., "Electronic processes in non- crystalline materials", 2nd Ed ,clarendon press , (1979).