

الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي\* صباح انور سلمان\*\* كاظم مصطفى كاظم\*\*

\* الجامعة المستنصرية-كلية التربية-قسم الفيزياء \*\* جامعة ديالى-كلية العلوم-قسم الفيزياء

### الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التشويب بالفناديوم (V) وبنسب مختلفة (1,3,5,7)% على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد ساخنة من الزجاج بدرجة حرارة (450 °C)، و بينت الدراسة ان التشويب بالفناديوم يؤدي الى تغير في الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين.

**الكلمات المفتاحية:** اغشية أكسيد الخارصين، التشويب بالفناديوم، الخصائص البصرية، تقنية التحلل الكيميائي الحراري.

## **Optical properties of V-doped ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis method**

### Abstract

In this research; The effect of vanadium doped ZnO at different ratios (1,3,5,7)% on the optical properties has been studied. These thin films were prepared by the chemical spray pyrolysis technique and deposited on the glass substrates heated at (450 °C). The study showed that; Vanadium doping, changes the optical properties for the ZnO thin films.

## الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

### 1- المقدمة

ان أكسيد الخارصين مادة شبه موصلة من مجموعة أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs) وتركيبه البلوري الأكثر استقراراً من النوع السداسي المتراس وهو مشابه للتركيب البلوري للمجموعة (الثانية – السادسة) (II-VI) لأشباه الموصلات ، والتي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء، بالإضافة الى امتلاكها توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب (n-type) [1].

جذبت أغشية أكسيد الخارصين اهتمام الباحثين في مجال تكنولوجيا الإلكترونيات البصرية نظراً لخواصها التي تجعلها مناسبة للنبائط الكهرو بصرية، ومنها نبائط الفولتية الضوئية والدايودات العضوية باعثة الضوء (OLED) وكطبقات نافذة في مفرق الخلايا الشمسية ونبائط الكروم الكهربائية ومتحسسات الغاز، كما ان خواص أكسيد الخارصين الكهرواجهادية والبصرواجهادية جعلته مناسباً أيضاً في نبائط الموجة السميعة السطحية (SAWD)، وكذلك يمتاز أكسيد الخارصين بالاستقرار الكيميائي في وجود بلازما الهيدروجين، إذ جعلته هذه الميزة مهما في صناعة الخلايا السيليكونية العشوائية والتي تحضر باستخدام البلازما [2].

يهدف البحث إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الخارصين وأكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم ودراسة بعض الخصائص البصرية المتمثلة بنوع الانتقال وفجوة الطاقة البصرية وبعض المعلمات البصرية.

### 2- العمل التجريبي

تم تحضير أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة بإذابة (2.1949 g) من مادة أسيتات الخارصين المائية في ( 100 ml) من الماء المقطر وبعد التحريك المستمر للمحلول لمدة (15 min) بواسطة الخلاط المغناطيسي وبوجود الحرارة كعامل مساعد، تم الحصول على محلول رائق ومتجانس وبتراكيز (0.1 M)، وبعد ترذيد المحلول على القواعد الزجاجية المسخنة بدرجة حرارة (450 °C) وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري تم ترسيب أغشية (ZnO)، اما تحضير أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم، فقد تم بإضافة محلول ثلاثي كلوريد الفناديوم بتركيز (0.1 M) وبالنسب الحجمية المطلوبة (1,3,5,7%) الى محلول أسيتات الخارصين، بعدها تم ترذيد المحلول على القواعد الزجاجية، وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري تم ترسيب أغشية (ZnO:V)، إذ كانت الأغشية المحضرة ذات تجانس جيد وشديدة الالتصاق بالقاعدة وخالية من التشققات والتقوب الأبرية وبسمك ( $0.45 \pm 0.02 \mu m$ )، وكانت الظروف المثلى لتحضير هذه الأغشية تتلخص بما يلي { درجة حرارة القاعدة (450 °C)، معدل الترسيب ( $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ )، ضغط الهواء ( $10^5 \text{ N/m}^2$ )، المسافة بين جهاز الترسيب والقاعدة ( $30 \pm 1 \text{ cm}$ ) ، زمن الترذيد (10 s)، والزمن بين ترذيدتين متتاليتين ( 2 min) }. اشتملت القياسات البصرية على قياس طيفي الامتصاصية (A) والنفاذية (T) لمدى الأطوال الموجية (900-300 nm) باستخدام المطياف من نوع Shimadzu (UV-1650 UV-Visible Recording Spectrophotometer) الذي الحزمتين، إذ اجريت كافة القياسات البصرية في ظروف المختبر الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة.

### 3- النتائج والمناقشة

تم حساب معامل الامتصاص لكافة الأغشية المحضرة من المعادلة [3]:

$$\alpha = 2.303 A/d \quad (1)$$

إذ ان: d تمثل سمك الغشاء ، A الامتصاصية

تم حساب الانعكاسية من طيفي الامتصاصية (A) والنفاذية (T) بموجب قانون حفظ الطاقة لكافة الأغشية المحضرة من المعادلة [4]:

## الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

## المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

$$R + T + A = 1 \quad (2)$$

## ◀ حساب الثوابت البصرية

يرتبط معامل الخمود ارتباطاً وثيقاً بمعامل الانكسار وقد تم حساب معامل الخمود لكافة الأغشية المحضرة بموجب العلاقة [5]:

$$k_o = \alpha \lambda / 4\pi \quad (3)$$

إذن  $\lambda$  : يمثل الطول الموجي للفوتون الساقط.

كذلك يرتبط معامل الانكسار مع الانعكاسية وفقاً للمعادلة [4]:

$$n_o = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_o^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (4)$$

والتي من خلالها تم حساب قيم معامل الانكسار لأغشية أكسيد الخارصين النقية (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V)

تم حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon_1$ ) لكافة الأغشية المحضرة من المعادلة [6]:

$$\epsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \quad (5)$$

تم حساب الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon_2$ ) لكافة الأغشية المحضرة من المعادلة [6]:

$$\epsilon_2 = 2n_o k_o \quad (6)$$

تم حساب التوصيلية البصرية لكافة الأغشية المحضرة من المعادلة [7]:

$$\sigma = \alpha n_o c / 4\pi \quad (7)$$

اذ  $c$  : تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

يتضح من خلال الأشكال (1)، (2)، (3)، (4)، (5) تشابه السلوك البصري العام لمنحني كل من المعلمات البصرية (معامل الامتصاص، الانعكاسية، معامل الانكسار، الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي والتوصيلية البصرية) كدالة للطول الموجي وكافة الأغشية المشوبة وغير المشوبة، إذ ان قيم هذه المعلمات تزداد وبشكل بطيء مع نقصان قيم الطول الموجي في المنطقة تحت الحمراء القريبة والمنطقة المرئية من الطيف إلى أن تصل إلى أعلى قيمة لها عند منطقة الطول الموجي المقابلة لحافة الامتصاص البصري لمادة الأغشية (المنطقة فوق البنفسجية القريبة)، وان قيم هذه المعلمات تقل مع زيادة نسب التشويب في المنطقة تحت الحمراء القريبة وكافة نسب التشويب وتزداد بنسبة قليلة في المنطقة المرئية للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5) بالمقارنة مع قيمها للأغشية غير المشوبة.

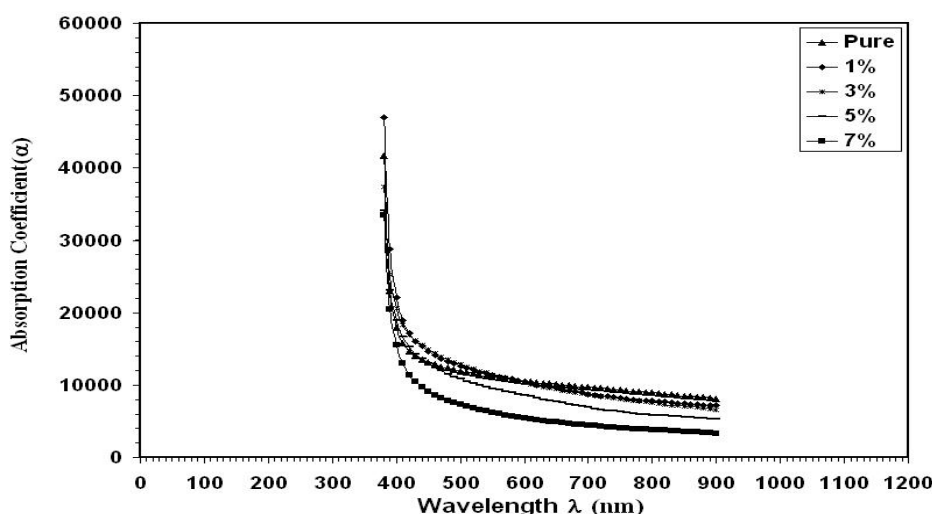
وكذلك نلاحظ من خلال الشكلين (6)، (7) أن السلوك البصري لمنحني معامل الخمود ومنحني الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي يكون مغايراً لسلوك المعلمات البصرية أعلاه لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة، إذ ان قيم معامل الخمود وقيم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي تقل تدريجياً وبنسبة قليلة مع نقصان الطول الموجي للفوتون الساقط في المنطقتين تحت الحمراء القريبة والمرئية ثم تزداد وبشكل سريع ومفاجئ عند منطقة الطول الموجي المقابلة لحافة الامتصاص البصري لمادة الأغشية.

## الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

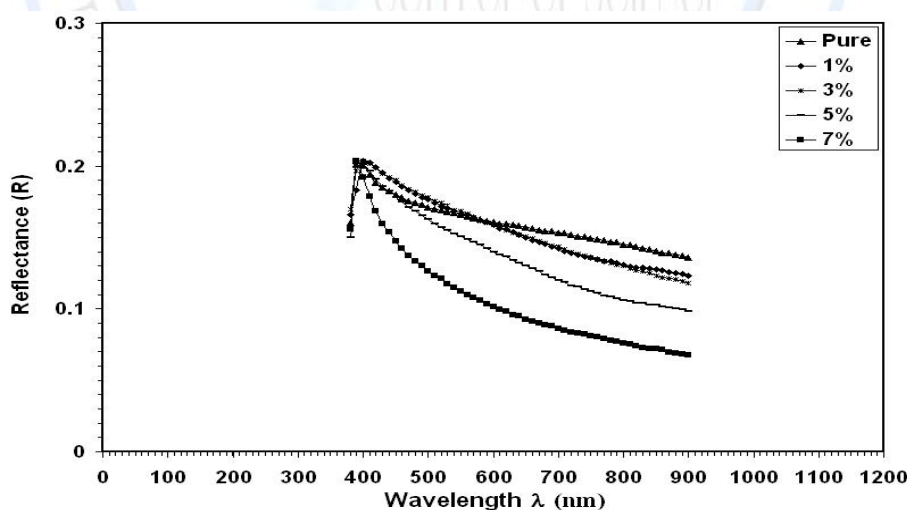
## المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

اما لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم فإن قيم معامل الخمود وقيم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي تقل مع زيادة نسبة التشويب في المنطقة تحت الحمراء القريبة ولكافة نسب التشويب مقارنة بالأغشية غير المشوبة، مع ملاحظة زيادة قليلة في قيمهما لنسب التشويب % (1,3,5) في المنطقة المرئية، كما ان قيم كل من معامل الخمود والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي تزداد تدريجيا وبنسبة قليلة مع نقصان قيم الطول الموجي في المنطقتين تحت الحمراء القريبة والمرئية للأغشية المشوبة بعكس الأغشية غير المشوبة، ثم تزداد بشكل سريع ومفاجئ إلى أن تبلغ أعظم قيمة لها عند حافة الامتصاص البصري والتي تمثل فجوة الطاقة البصرية لمادة الأغشية.



الشكل (1): معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

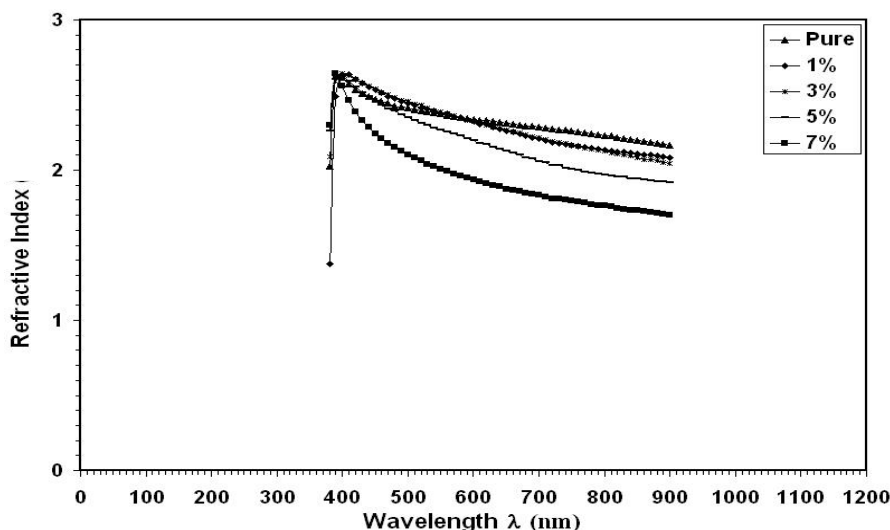


الشكل (2): الانعكاسية كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

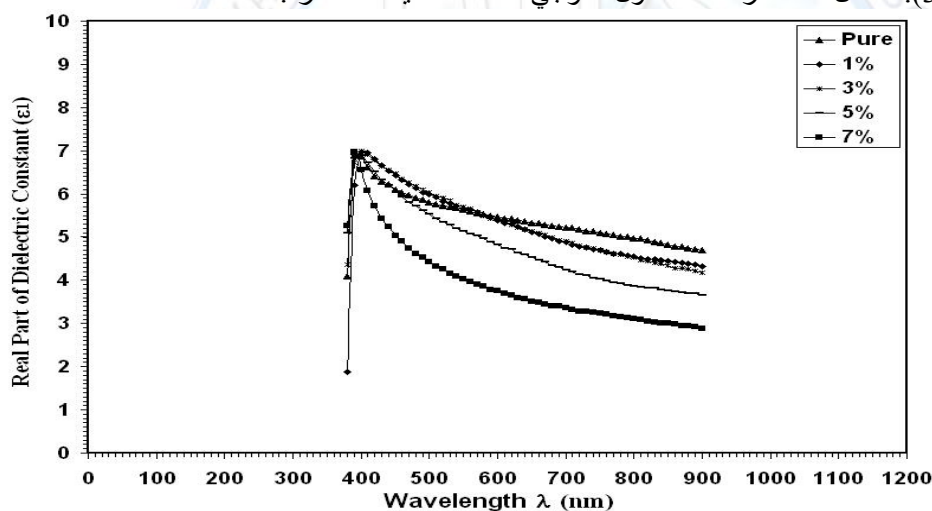
الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



الشكل (3): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

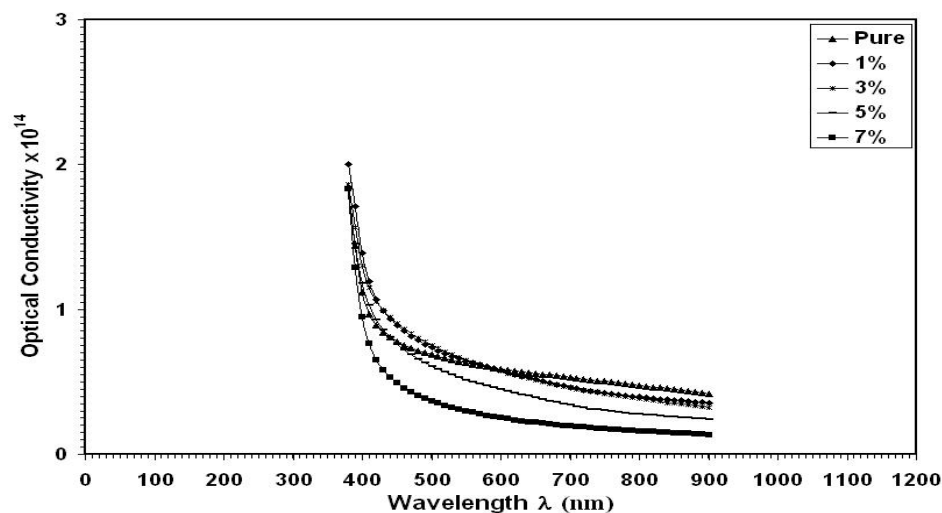


الشكل (4): الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

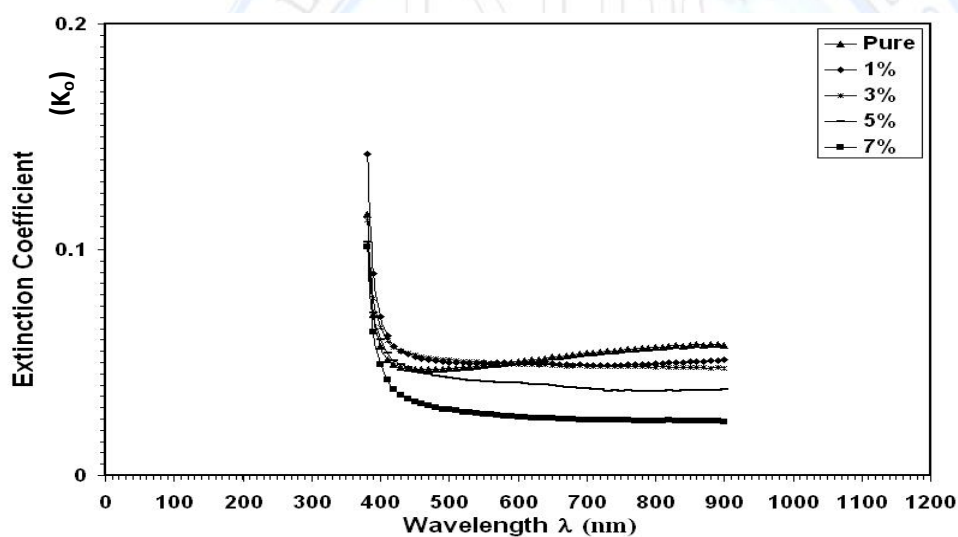
الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



الشكل (5): التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

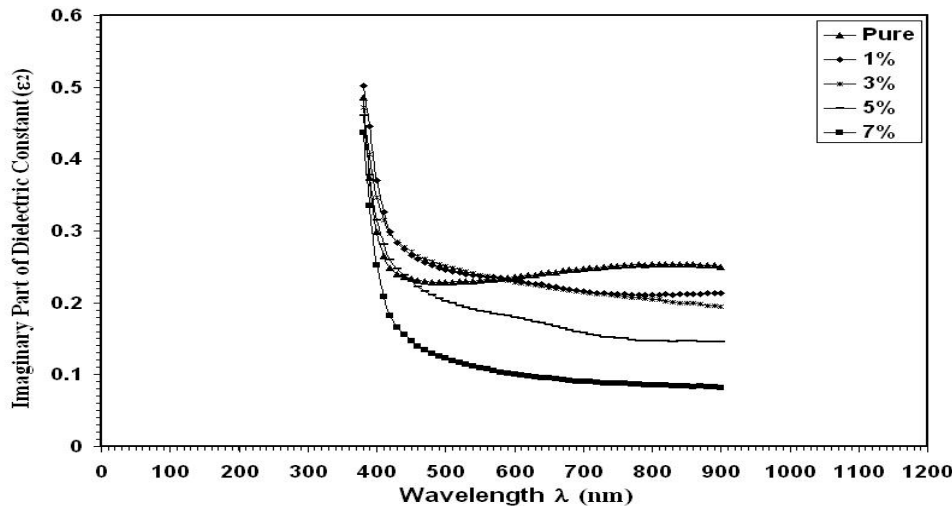


الشكل (6): معامل الخمود كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



الشكل (7): الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

### حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة

تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة ولكافة الأغشية المحضرة باستخدام المعادلة [8]:

$$(\alpha h\nu)^2 = (\alpha E)^2 = P^2 (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (8)$$

إذ إن:

$\alpha$ : معامل الامتصاص.  $P$ : ثابت.

$E_g$ : فجوة الطاقة الممنوعة.  $E$ : طاقة الفوتون الساقط.

ويرسم الطرف الأيسر من العلاقة مع طاقة الفوتون نحصل على قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والتي كانت بحدود (3.21 eV) وهي تقل مع زيادة نسبة التشويب بالفناديوم ولجميع النسب عدا نسبة التشويب (7%) فإن قيمة فجوة الطاقة تزداد مقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، وكما موضح بالشكل (8 a,b,c,d,e)، ويعزى النقصان في قيم فجوة الطاقة للأغشية المشوبة إلى أن الشوائب أدت إلى تكوين مستويات موضعية جديدة (مستويات مانحة) تقع أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول طاقة موضعية داخل فجوة الطاقة البصرية تعمل على امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة (إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة) مما يؤدي إلى نقصان في قيمة فجوة الطاقة.

أما الزيادة في قيمة فجوة الطاقة البصرية للأغشية المشوبة بالنسبة (7%)، فيعزى إلى أن مستوى فيرمي يزاح باتجاه حزمة التوصيل مما يؤدي إلى إشغال كافة المستويات المحصورة في قعر حزمة التوصيل بالإلكترونات وبذلك يتم حجب الانتقالات الإلكترونية إلى هذه المستويات مما يؤدي إلى زيادة في قيمة فجوة الطاقة البصرية، وتسمى أشباه

الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

الموصلات التي تزداد فيها فجوة الطاقة عند تشويبها بأشباه الموصلات المنحلة (Degenerated Semiconductors) [7].

### ◀ حساب عرض ذيل اورباخ

تم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية أو ما يسمى بذيل اورباخ ( Urbach tails)، من المعادلة [9]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha) \exp(-\alpha U) \quad (9)$$

إذ أن :

$D$ : ثابت التناسب.

$\Delta E_U$ : عرض الذيل للحالات الموضعية.

إذ تم حساب طاقة ذيل اورباخ ( $\Delta E_U$ ) ولكافة الأغشية المحضرة بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين  $\ln \alpha$  و  $(h\nu)$  وكما في الشكل (9). وجد أن السلوك البصري لقيمة طاقة ذيل اورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة طاقة الفجوة البصرية لكافة الأغشية المحضرة. والجدول (1) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح وقيم طاقة ذيل اورباخ للانتقال المباشر المسموح ولأغشية المحضرة.

الجدول (1): قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح وقيم طاقة ذيل اورباخ لكافة الأغشية المحضرة.

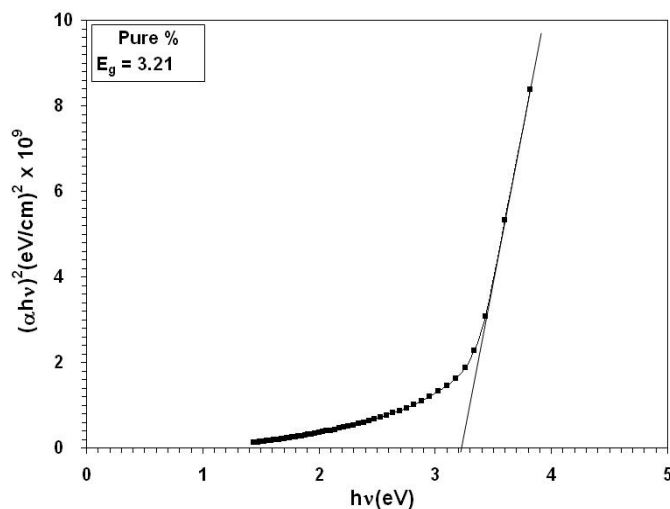
| Sample     | الانتقال المباشر المسموح | طاقة ذيل اورباخ   |
|------------|--------------------------|-------------------|
|            | $E_g$ (eV)               | $\Delta E_U$ (eV) |
| ZnO (Pure) | 3.21                     | 0.52              |
| ZnO:V (1%) | 3.19                     | 0.54              |
| ZnO:V (3%) | 3.14                     | 0.56              |
| ZnO:V (5%) | 3.10                     | 0.59              |
| ZnO:V (7%) | 3.30                     | 0.40              |

وتتفق هذه النتائج مع نتائج الباحث [10]، وكذلك يلاحظ بأن السلوك البصري لفجوة الطاقة لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم يتفق مع السلوك البصري السائد لفجوة الطاقة لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالعناصر الانتقالية مثل (Co, Ni, Fe, Mn, Cu) ولنسب التشويب الواطئة (نقصان قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسب التشويب) [11].

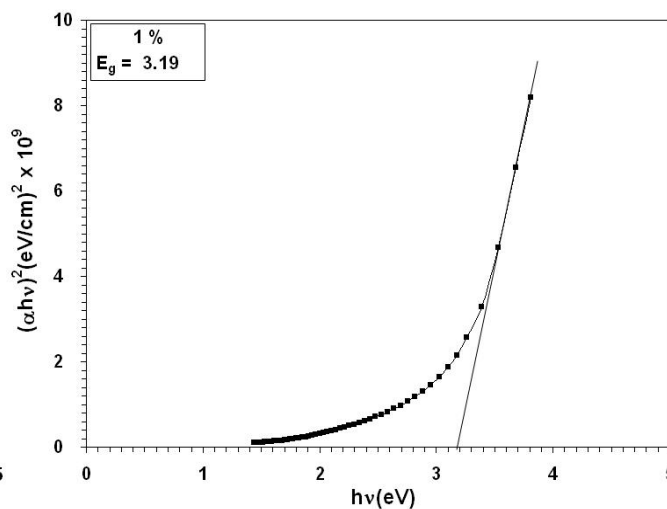
الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

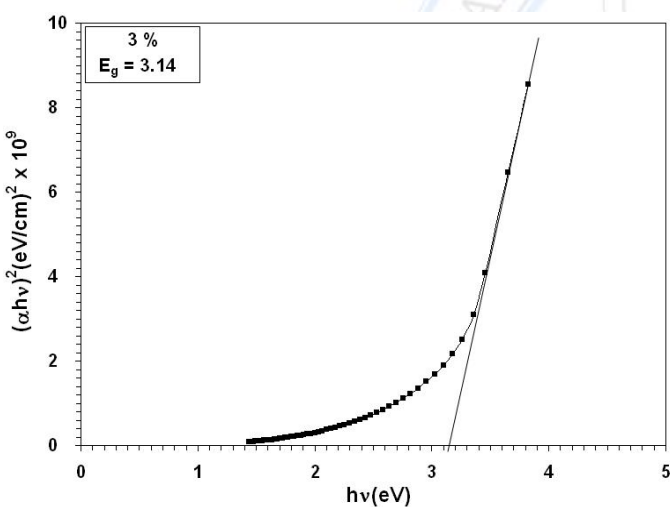
نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



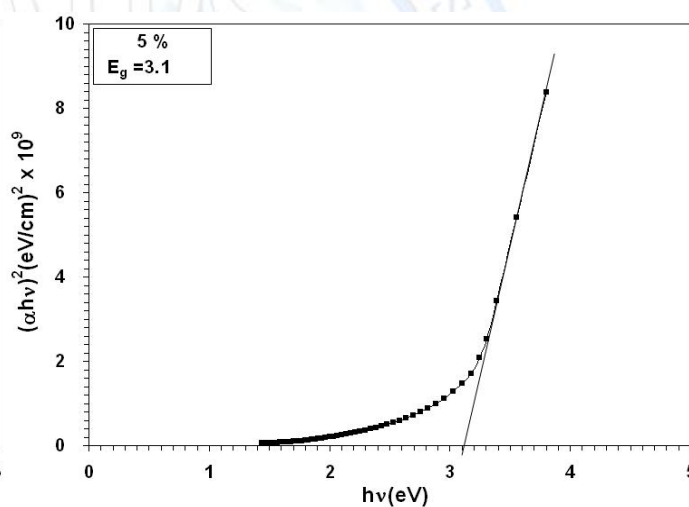
(a) ZnO (Pure)



(b) ZnO:V (1%)



(c) ZnO:V (3%)

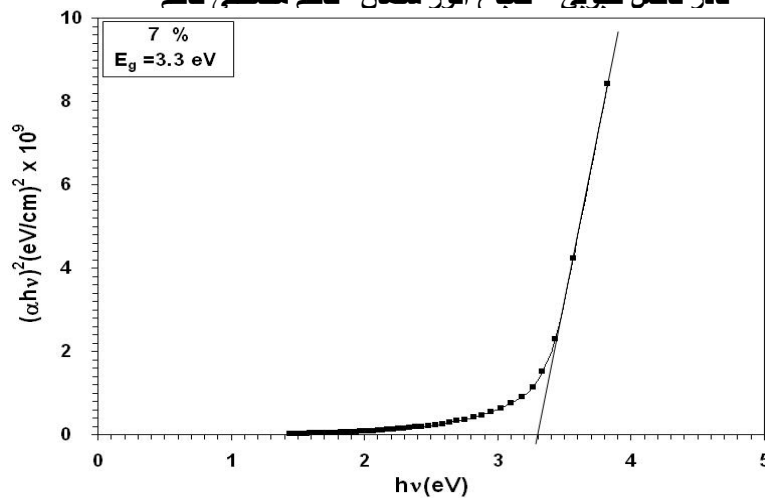


(d) ZnO:V (5%)

الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

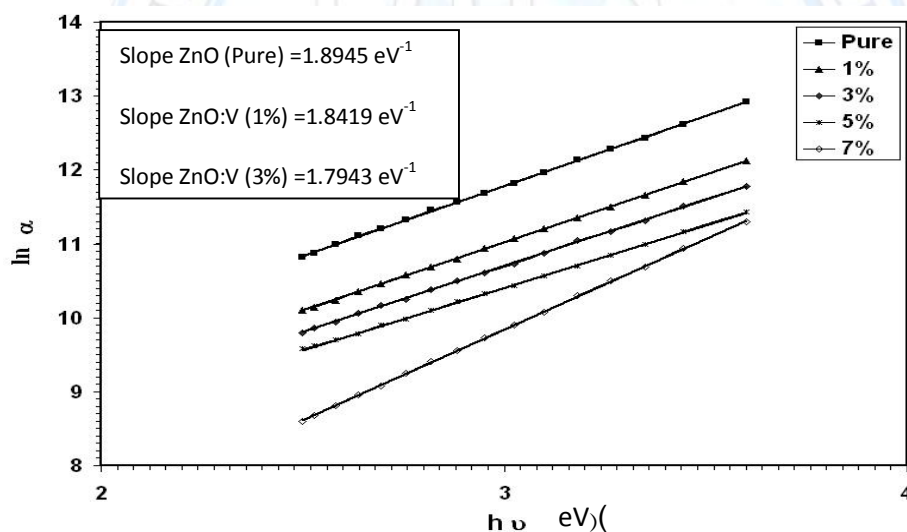
المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حيوي، صباح انور سلمان، كاظم مصطفى، كاظم



(e) ZnO:V (7%)

الشكل (8): قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد الخارصين النقية (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V)



الشكل (9): لوغاريتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون

لكافة الأغشية المحضرة.

الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

#### 4- الإستنتاجات

- 1- بما إن النفاذية في المنطقة المرئية تكون ثابتة تقريبا، لذا فإن الأغشية المحضرة تصلح لاستخدامها كنافذة بصرية في الخلايا الشمسية.
- 2- الانتقالات الناشئة عن عمليات الامتصاص الأساسية هي انتقالات الكترونية من النوع المباشر المسموح، مما يدل على أن أغشية أكسيد الخارصين ذات فجوة طاقة مباشرة.
- 3- إن التشويب بالفناديوم قد أثر على جميع المعلمات البصرية لأغشية أكسيد الخارصين.

#### المصادر

- [1] T.J.Coutts and D.L.Young and X.Li, "Characterization of Transparent Oxides", (1990).
- [2] T.K.Subarmanyam, B.Srinivasulu and S.Ulthnna, Journal Crystal Research Technology, 35 (2000) 1193.
- [3] M.K.Jaraj, Aldrin Antong and Maojr. Bull Material Science, 25 (2002) 227.
- [4] K.L.Chopra and I.Kaur, "Thin Film Device Applications" Plenum Press, New York, (1983).
- [5] J. R. Son, "Thin Films Technologies", 2<sup>nd</sup> edition, (1986).
- [6] R. H. French, H. Mullejans and J. J. Jones, J. Am. Chem. Soc., 81 (1998) 2549.
- [7] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, N. J, (1971).
- [8] C.Mwolfe, N.Holouyak, G.B.Stillman, "Physical properties of Semiconductor", prentice Hall, New York, (1989).
- [9] N.F.Mott, E. A. Davis, "Electronic Processes in non-Crystalline Materials", 2<sup>nd</sup> edition, Clarendon Press, (1979).
- [10] WANG Li-Wei, XU Zheng, MENG Li-Jian, Vasco Teixeira, SONG Shi-Geng, XU Xu-Rong, "Influence of concentration of vanadium in zinc oxide on structural and optical properties with lower concentration", CHIN. PHYS. LETT., 26 (2009) 077801.
- [11] Kyoung-Shin Choi, "Band gap tuning of zinc oxide films for solar energy conversion", Purdue University, West Lafayette, IN 47907.