دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة بـالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

علاء الدين مجيد حسون

الجامعة المستنصرية- كلية التربية- قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) الرقيقة غير المشوبة والمشوبة بالنحاس (Cu) والمرسبة على قواعد من الزجاج بدرجة حرارة ($300^{o}C$) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. كما تضمن البحث دراسة الخواص البصرية من خلال قياس طيفي الامتصاصية والنفاذية للاغشية المحضرة لمدى الاطول الموجية nm (380-1100)، وتم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة وكانت قيمها هي eV (3.19-3.25)، كذلك تم حساب الانعكاسية والثوابت البصرية المتمثلة بـ (معامل الخمود ،معامل الانكسار ،ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي ، والتوصيلة الضوئية) كدالة للطول الموجي وطاقة الفوتون ودراسة تاثير الشائبة على الثوابت البصرية.

الكلمات المفتاحية: اغشية رقيقة، اوكسيد الخارصين،انتقالات الكترونية، التشويب، التحلل الحراري،النحاس.

المقدمة

يعد أوكسيد الخارصين أحد مركبات الخارصين الكيميائية، ذو تركيب بلوري سداسي(Hexagonal) من نوع (Wurtzite) وهو أحد اشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة تقدر بـ(3.37eV) عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ربط عالية للاكسيتون (Exciton) قيمتها (60meV)، وينتمي الى المجاميع (II-VI) في الجدول الدوري ومن النوع السالب (n-type) ذو توصيلية عالية ناتجة من وجود فراغات الاوكسجين (Oxygen Vacancies)، وبذلك فهو مشابه في خواصه البصرية لمادة (GaN)،ونظراً لنفاذيته العالية في المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة فقد صنف ضمن أكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent Conducting Oxides) ذات التطبيقات الواسعة في النبائط الكهروبصرية مثل الخلايا الشمسية وشاشات العرض السائلة والمتحسسات الغازية والكيميائية ودايودات الانبغاث الضوئي، وهو يدخل في تصنيع الكثير من التراكيب النانوية مثل القضبان والاسلاك والحبيبات النانوية ذات التطبيقات الواسعة[1,2].

وهنالك طرائق عدة تستعمل في تحضير الأغشية الرقيقة لاوكسيد الخارصين منها:[3]

1- التبخيرالحراري في الفراغ (Thermal Evaporation in Vacuum)

2- طريقة الترذيذ (Sputtering method)

3- الترسيب الكيميائي الضوئي (Photochemical deposition)

4- الترسيب بالنبضة الليزرية (Laser pulse deposition)

5- الترسيب الكيميائي الحراري (Chemical spray pyrolysis deposition)

تعد طريقة الترسيب الكيميائي الحراري من الطرائق ذات كلفة تحضير واطئة وأجهزتها أقل تعقيدا، والأغشية المحضرة بهذه الطريقة تعد أغشية جيدة ولها تطبيقات مهمة في مجالات عدة مثل: الدراسات العلمية، وبعض التطبيقات التكنولوجية والصناعية، ولهذا السبب تم استعمال طريقة الترسيب الكيميائي الحراري في دراستنا الحالية .

الهدف من البحث تحضير أغشية رقيقة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري لأغشية أوكسيد الخارصين ZnO النقي والمشوبة بالنجاس Cu بالنسب الحجمية %(1 و7), ومن ثم دراسة نسب التشويب على الخصائص البصرية للحصول على غشاء بمواصفات جيدة وتحسين صفاته في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء لما تتمتع به هاتان المنطقتان من تطبيقات عملية في تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف.

العمل التجريبي

تم تحضير أغشية (ZnO) غير المشوبة من محلول خلات الزنك المائية ($(CH_3COO)_2Zn_2H_2O$) وهي مادة بشكل مسحوق أبيض اللون وزنها الجزيئي (219 g/mol) وبنقاوة (99%) ومجهزة من شركة (General Purpose Reagent BDH–Limited Poole England) اذ وزنت باستخدام ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler H.K-160) ذو حساسية 10^{-4}g، وذلك باذابة وزن (2.1g) في (100 ml) من الماء المقطر و بمولارية مقدارها (0.1)، بعدها أصبح المحلول رائقا عديم اللون ووضع على الخلاط المغناطيسي(Magnetic stirrer) لمدة (15 min) للتأكد من إذابة المادة بالماء المقطر بشكل تام ومن ثم رشح المحلول النهائي بورقة ترشيح وبالتالي الحصول على المحلول المطلوب والذي يترك لفترة زمنية مناسبة لضمان تبريد المحلول قبل الترسيب كي نمنع التحلل السريع لمكوناته. اما بالنسبة لأغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بـ(Cu) الرقيقة حيث تم تحضير محلول (Cu) من مادة كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$) وزنها الجزيئي (170.48 g/mol) وبنقاوة (99%) مجهزة من شركة (General Purpose Reagent BDH–Limited Poole England) وهي مادة صلبة ذات لون ازرق سريع الذوبان في الماء اذ تم وزن (1.705g) منها ومن ثم اذابته في (100ml) من المـــاء المقطر, اذ يضـــاف محلول من مادة كلوريد النحاس وبنسب حجمية %(1 و7) الى نسب حجمية من محلول مادة خلات الزنك بصورة تدريجية مع استخدام الخلاط المغناطيسي. وقد تم حساب التركيز المولاري باستخدام المعلاقة التاللية [4]

$$M = \frac{W_t}{M_{wt}} \times \frac{100}{V} \qquad (1)$$

حيث ان :-

M : التركيز المولاري W_t : وزن الماده المذابة

M_{wt} : الوزن الجزيئي V : حجم الماء المقطر

بعدها يوضع المحلول المحظر في جهاز الرش والمتكون من خزان اسطواني الشكل ينتهي بانبوبة شعرية ينزل منها المحلول تدريجيا وتحاط نهاية الانبوبة الشعرية التي ينزل منها المحلول بانتفاخ زجاجي يدخل منها تياراً هوائياً بضغط عالي يتسبب بنزول المحلول من نهاية الانبوب الشعرية بشكل رذاذ على القاعده الزجاجية المسخنه مسبقاً حيث يتبخر الماء المقطر تاركاً غشاء رقيق من المادة (قيد الدراسه) والمكونه للمحلول على اللوح الزجاجي ، وللحصول على أغشية رقيقة بنوعية جيدة، يجب التحكم بظروف الرش ومنها ارتفاع جهاز الرش عن القاعده الزجاجية حيث ان افضل ارتفاع لجهاز الرش في هذا البحث كان (28±1cm) .

تم قياس الامتصاصيه (Absorbance) و طيف النفاذيه (Transmittance) لاغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالنحاس على القواعد الزجاجيه المسخنه عند درجة حراره 300Cº وذلك باستخدام مطياف ثنائي الحزمه من نوع (UV-1700-1500,UV-Visible Recording Spectrophotometer) المجهز من قبل شركة (Shimadzu) اليابانية, وهو من نوع مطياف ذو الحزمتين ولمدى الاطوال الموجيه nm(380-1100).

النتائـــج والمنـــاقشة

الخواص البصرية

الشكل(1) يمثل تغير النفاذية كدالة للطول الموجي للاغشية المحضرة ولمدى الاطوال الموجية nm(380-1100) اذ اظهرت النتائج بان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي وان اعلى نسبة كانت اكثر من 80% بالنسبة لأغشية ZnO النقية، وبعد التشويب بالنحاس بالنسب %(1 و7) تبدأ النفاذيه بالتناقص إلى مقدار يتراوح بين (70-75%) على التوالي، وهذه النتيجة مشابهة للبحوث التي استعمل فيها النحاس لتشويب غشاء (ZnO) [6,5].

تم حساب معامل الامتصاص (α) للاغشية المحضرة في منطقة الامتصاص الاساسية باستخدام العلاقة: [7,8] .

$$\propto = 2.303 \frac{A}{d} \qquad (2)$$

حيث ان :-

(A) الامتصاصية للغشاء (d) سمك الغشاء والذي كان ذي قيمة (200nm).

الشكل (2) تغير معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي الساقط لجميع النماذج حيث ان قيم معامل الامتصاص تزداد بزيادة نسب التشويب اعتمادا على كوننا وجدنا ان هناك زيادة قليلة بقيم الامتصاصية عند زيادة التشويب, حيث نلاحظ ان معامل الامتصاص لجميع الحالات سواء في الأغشية غير المشوبة والمشوبة يمتلك قيمة اكبر من ($10^4 cm^{-1}$) في مدى الاطوال الموجية الواطئ مما يدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة. [5-9]

حساب فجوة الطاقة

من خلال الرسم بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون $(h\upsilon)$، وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $[(\alpha h\upsilon)^2 = 0]$ نحصل على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح. اذ تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشرة للاغشية قيد الدراسة وفق المعادلة التالية : [7,8]

$$\alpha h\upsilon = A\,(h\upsilon - E_g)^n \qquad (3)$$

حيث ان :

A : ثابت التناسب. $h\nu$: طاقة الفوتون الممتص .

E_g : فجوه الطاقة الممنوعة

يبين الشكل (3) قيمة فجوة الطاقة للأنتقال المباشر المسموح لغشاء ZnO غير المشوب والمشوبة بالنحاس، اذ يبين ان قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات المباشرة المسموحة للاغشية المحضرة لـ (ZnO) كانت (3.25eV) وتقل عند زيادة نسبة التشويب بالنحاس.

وهذا الانخفاض يمكن تفسيره الى ان الشوائب ادت الى تكّون مستويات موضعية اسفل حزمة التوصيل ساعد بدوره على نقصان قيم فجوة الطاقة , لذلك يمكن لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالنحـــاس ان تمتص جميع طاقات المنطـــقة المرئية, وهذه النتيجة مشابهة للبحث السابق [10,11]. والجدول (1) يبين قيمة فجوة الطاقة الممنوعة لاغشية ZnO غير المشوب والمشوب بالنحاس.

الجدول (1): قيم فجوة الطاقة الممنوعة E_g للانتقال المباشر المسموح للأغشية المحضرة بنسب تشويب حجمية مختلفة

الغشاء ونسبة التشويب	E_g (eV)
Pure	3.25
1%	3.22
7%	3.19

الشكل (4) تغير الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية ZnO غير المشوبة والمشوبة، اذ نلاحظ ان قيم الانعكاسية تزداد زيادة قليلة ثم تبدا بالزيادة السريعة عند مدى الطول الموجي 400nm. وبعد التشويب بالنحاس نلاحظ من الشكل، وجود نقصان واضح في قيم الانعكاسية مع زيادة نسب التشويب، وهذا بدوره يدل على زيادة الامتصاصية.
وتم حساب الانعكاسية (R) باستخدام العلاقة التالية: [7]

$$R = \frac{(n_{o-1})^2 + K_o^2}{(n_{o+1})^2 + K_o^2} \qquad (4)$$

حيث ان :

n_o: معامل الانكسار K_o: معامل الخمود

يبين الشكل (5) تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء ZnO النقي والمشوب, حيث ان قيمة معامل الخمود تكاد تكون شبه مستقرة لغشاء (ZnO) غير المشوب والمشوبة, ثم بعد ذلك تبدأ قيمة معامل الخمود بالزيادة عند الطوال الموجي 400 nm.
وقدتم حساب معامل الخمود باستخدام العلاقة التالية: [4]

$$K_o = \propto \lambda/4\pi \qquad (5)$$

حيث ان :

$\propto$: معامل الامتصاص λ: الطول الموجي

يبين الشكل (6) تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) غير المشوب والأغشية المشوبة بالنحاس،اذ نلاحظ أن معامل الانكسار يقل مع زيادة الاطوال الموجية إلى أن يصل إلى أقل قيمة له عند الطول الموجي 1100 nm وعند إضافة الشوائب نلاحظ من الشكل ان قيم معامل الانكسار اخذت بالزيادة التدريجية وخصوصا عند زيادة نسب التشويب الى 7%.

وتم حساب معامل الانكسار باستخدام العلاقة التالية: [4]

$$n_{\circ} = \left[\left(\frac{1+\mathrm{R}}{1-\mathrm{R}}\right)^{2} - \left(k_{\circ}^{2}+1\right)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (6)$$

يبين الشكل (7) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الخارصين قبل وبعد التشويب. اذ نلاحظ ان سلوك منحني ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يشبه الى حد ما سلوك منحني معامل الانكسار، حيث نلاحظ ان المنحني يبدا بالانخفاض عند قيم الاطوال الموجية العالية. وعند اضافة الشائبة نلاحظ ان قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي تزداد مع زيادة نسبة الشائبة ولجميع النسب وحسب المعادلة رقم (7) فأ تأثير معامل الخمود قليلاً جداً مقارنة بتأثير معامل الانكسار. [11,12]

اما بالنسبة لثابت العزل الكهربائي الخيالي فيوضحهُ الشكل (8) اذ نلاحظ ان المنحني يسلك سلوكا مشابها لمنحني معامل الخمود، فنلاحظ ان قيمته تزداد مع زيادة نسبة الشائبة .

تم حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ε_1) والخيالي (ε_2)باستخدام العلاقتين التاليتين: [4,7]

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - \mathrm{K}_0^2 \qquad (7)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_0k_0 \qquad (8)$$

الشكل (9) يمثل تغير التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ZnO غير المشوبة والمشوبة بCu حيث يلاحظ ان قيم التوصيلية الضوئية تزداد بزيادة طاقة الفوتون ثم تزداد بشكل كبير عند قيم الطاقات العالية, واما في حالة التشويب فان الايصالية الضوئية تزداد بشكل كبير وهذا يدل على زيادة توصيلية الغشاء بشكل ملحوظ , وهذا السلوك يتفق مع بحوث سابقة [11,12].

وتم حساب التوصيلية الضوئية (σ) باستخدام العلاقة التالية: [4]

$$\sigma = \varepsilon_2 \omega \varepsilon_0 \qquad (10)$$

حيث ان :

ω : التردد الزاوي. ε_0 : تمثل سماحية الفراغ

الاستنتاجات

ان التشويب بالنحاس ادى الى زيادة سريعة في الامتصاصية ضمن المدى nm (380-1100) من الاطوال الموجية مما يدل علىان هذا الغشاء يمكن استخدامه في الخلايا الشمسية والكواشف نظراً لزيادة معامل الامتصاص نتيجة التشويب، وان التشوب ادى الى زيادة معامل الخمود بسبب زيادة معامل الامتصاص، كذلك أدى التشويب إلى نقصان طاقة الفجوة وتحسين في الخصائص البصرية.

المصادر

1. Adachi, S,, Properties of Group – IV ,III-V & II-VI semiconductors, (John Wiley and Sons Ltd.), (2005).
2. Oztas, M. and Bedir, M., Thin Solid Films, 516 (2008) 1703
3. S.Studeuikin, N.Golego, M.Cocivera," Carrier Mobility And Density Cntributions to photoconductivity Transients in polycrystalline ZnO films" J.Apple.phys. vol.(87) No.(5) (2000), PP 2413.
4. K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc Graw-Hill, Inc. Company, New York, (1968).
5. A. M. Suhaila, S. Salmana, F. E. Naouma, " ZnO/Porous-silicon photovoltaic UV detector" Journal of Electron Devices, Vol. 13, (2012), pp. 900-909
6. Eboth, A.Hichou and M.Addam," Flow Rate and interface Roughness of Zinc Oxide Thin films Deposition by Spray Pyrolysis Technique "J.Appl. phys. Vol.(93) No.(1)(2003), P.632.
7. J. R. Son, "Thin Film Technologies", 2nd Ed. (1986).
8. F. Nagles, "Electronic Transport In Amorphous Semiconductors", (1979).
9. Linhua Xu, XiangyinLi "Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method" Journal of Crystal Growth ,Vol 312 (2010),PP 851–855
10. H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata, "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications," J. Appl. Phys., Vol. 55, (1984), P.1029.
11. K. L. Chopra, "Thin Film Devices Application", Plenum Press, New York, (1983).
12. Y.Hagiwara, T.N.akada and A.Koniok, J.sol. Energy mator. Sol.cells, V.67, No(1-4)(2001),p.267.

دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة

بـالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

علاء الدين مجيد حسون

Study of optical properties of (ZnO:Cu) thin films prepared by chemical spray pyrolysis

Aladdin M. Hasson

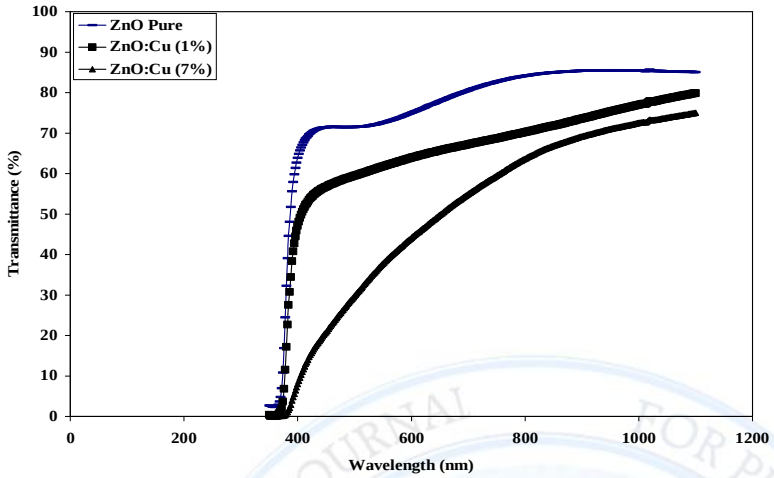
Abstract

Thin films of pure (ZnO) and Cu doped ZnO were deposited on glass substrates temperature at (300^{o}C)using the chemical spray pyrolysis technique. The study includes the study of optical properties through measuring the spectra of absorbance and transmittance in the wavelength range (380-1100) nm. The values of the forbidden energy gap for the allowed direct electronic transitions were calculated and found to be (3.19-3.25)eV, the reflectance and the optical constants such as extinction coefficient, refractive index, and dielectric constant in its two parts real and imaginary and optical conductivity as a function of photon energy and wavelength were calculated .

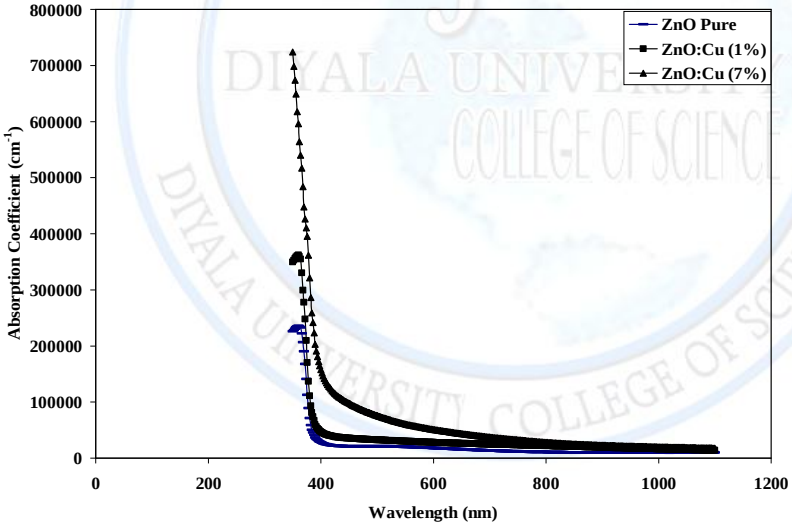
دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة

بـالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

علاء الدين مجيد حسون



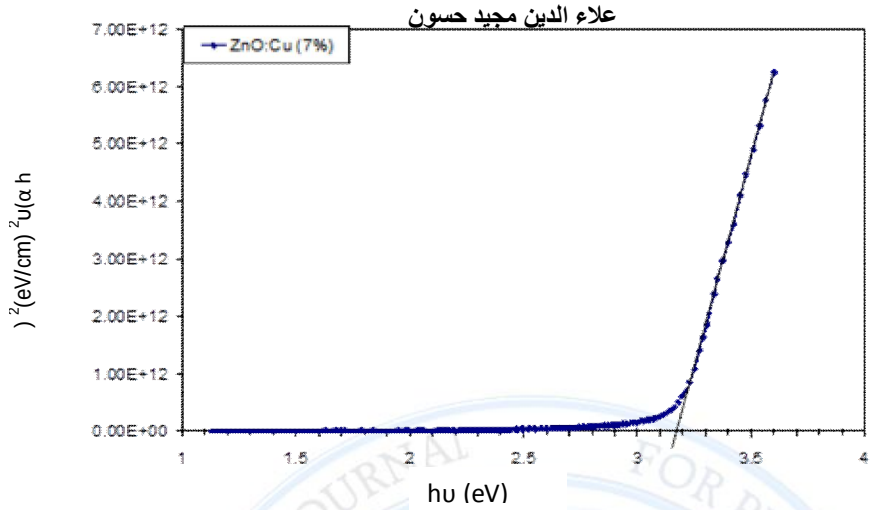
شكل(1) النفاذية كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس

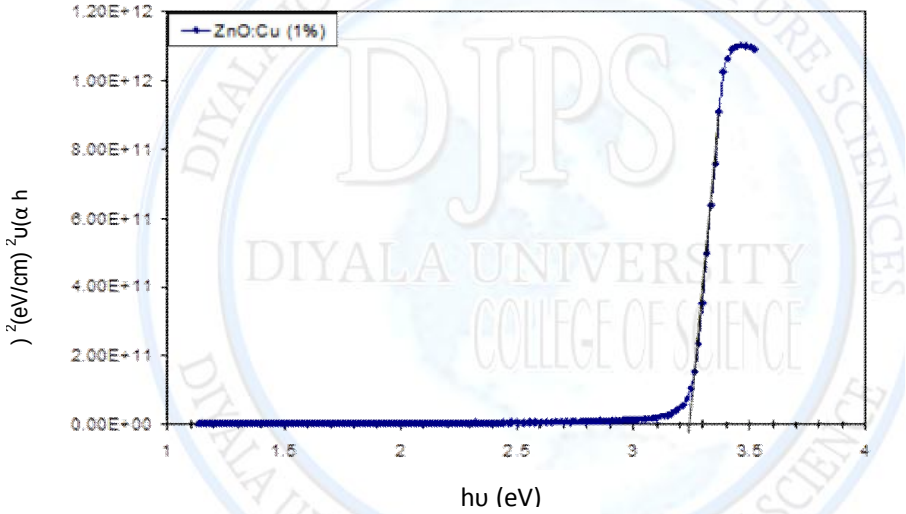


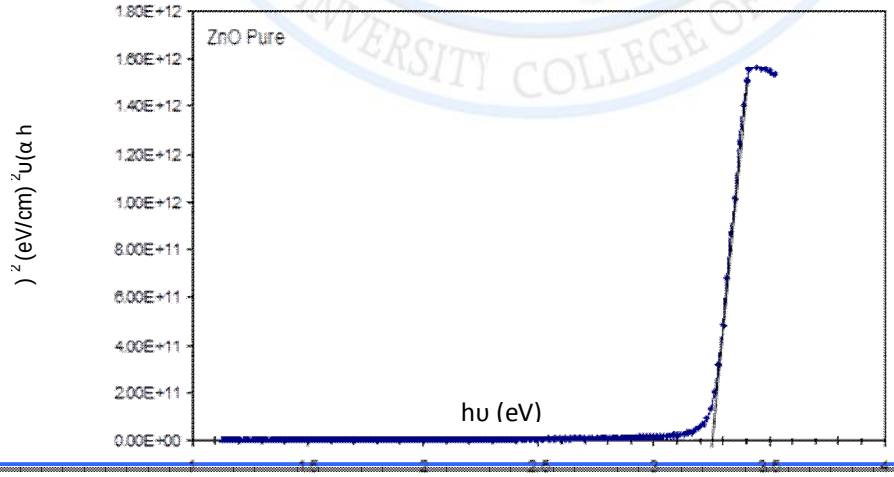
شكل(2) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس

دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة بـالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

علاء الدين مجيد حسون





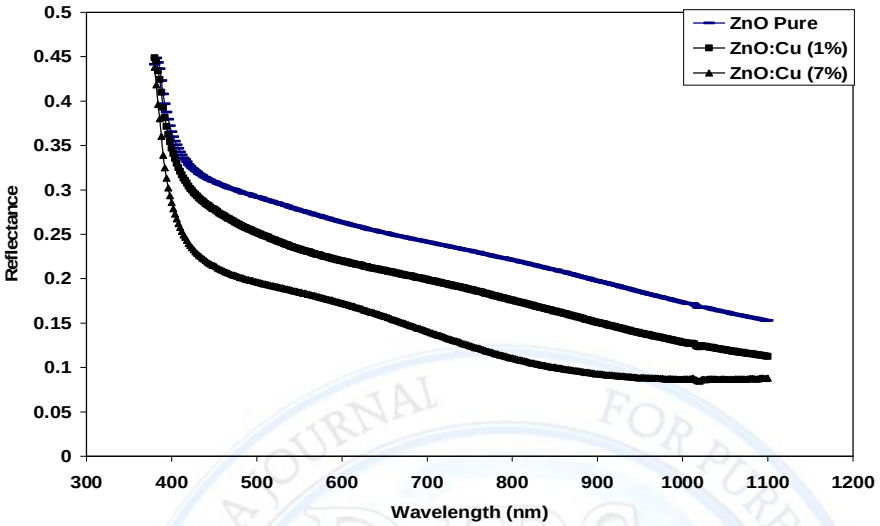


الشكل (3) تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ZnO غير المشوبة والمشوبة بـ Cu ولنسب تشويب مختلفة

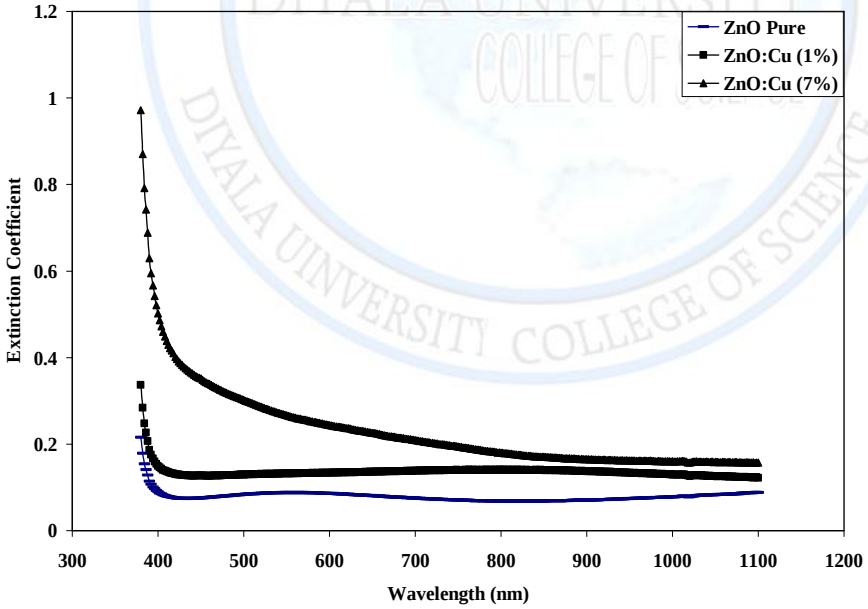
دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة

بـالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

علاء الدين مجيد حسون



شكل(4) الانعكاسية كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس

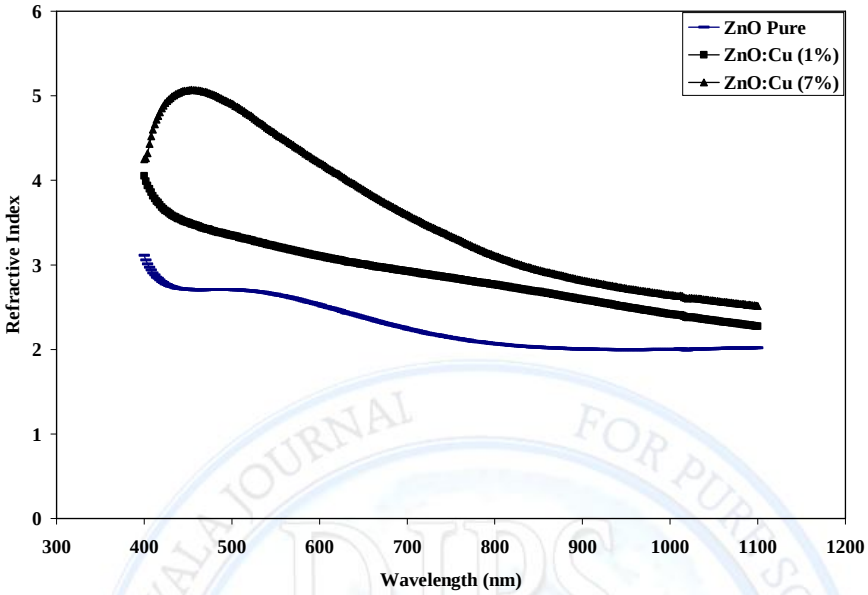


شكل(5) معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس

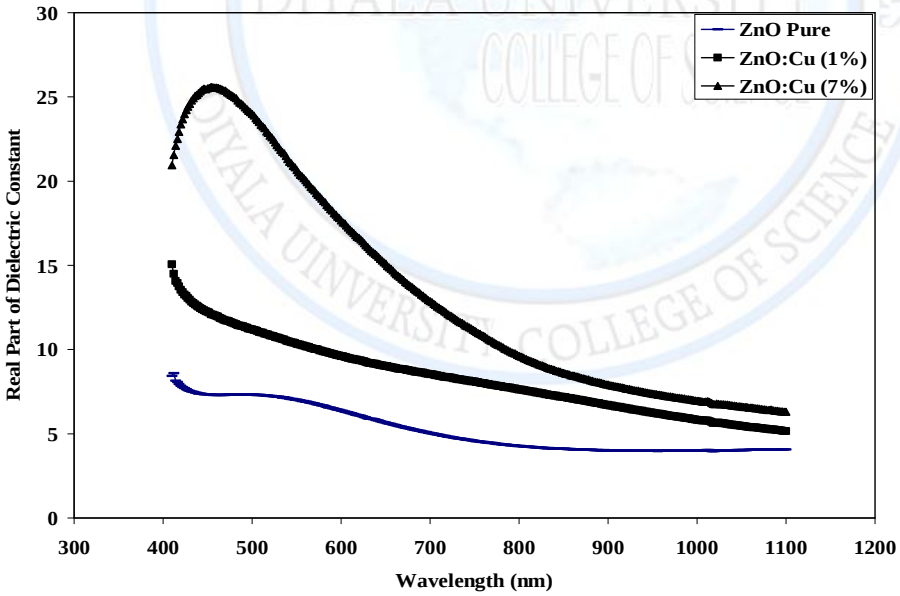
دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة

بـالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

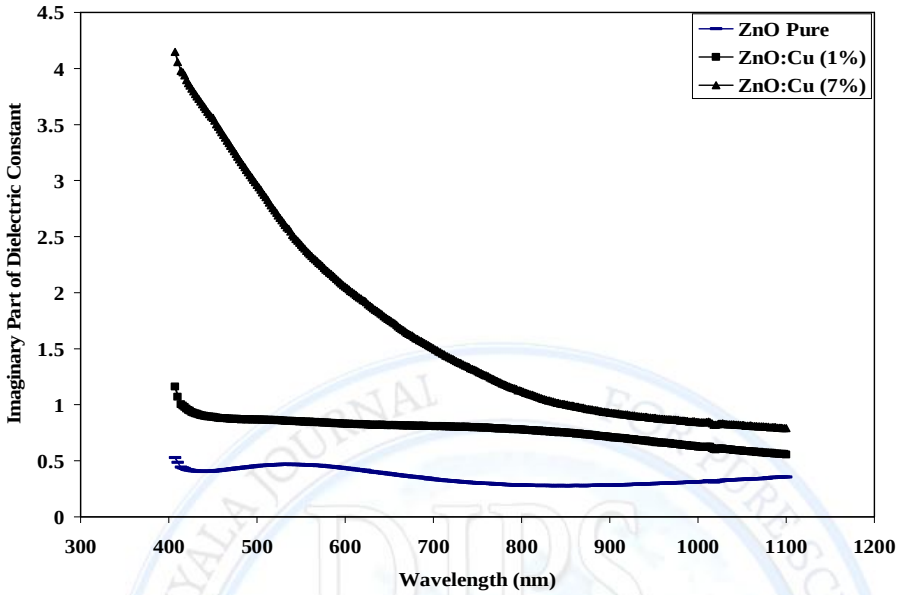
علاء الدين مجيد حسون



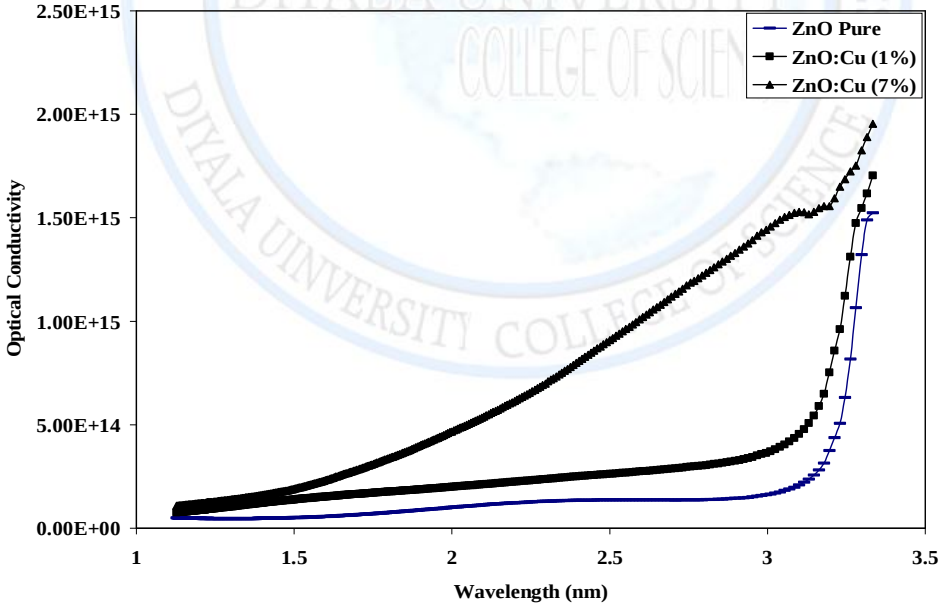
شكل(6) معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس



شكل(7) الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس



شكل(8) الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس



شكل(9) التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنحاس