doi.org/10.52866/esj.2020.04.16.01

تأثير سمك الأغشية على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Al) المحضرة بطريقة Sol-Gel

رشا سامان محمد1 ، جاسم محمد منصور2 ، عمار عايش حبيب3
جامعة ديالى / كلية العلوم / الفيزياء / 1،2،3

الخلاصة

تم تحضير اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالالمنيوم (Al) والمرسبة على قواعد زجاجية بطريقة Sol-gel (تقنية الطلاء المغزلي) ودراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية للاغشية المحضرة كافة. أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية بان جميع الاغشية المحضرة متعددة التبلور ومن النوع السداسي المتراص وأتجاه سائد (002). وواوضحت نتائج (FE-SEM) بان الاغشية المحضرة ضمن التركيب النانوي وان معدل الحجم الحبيبي يزداد مع زيادة السمك. اما بالنسبة للخصائص البصرية فقد اشتملت على تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية لمدى الاطوال الموجية (900-300) واظهرت النتائج بان النفاذية وفجوة الطاقة البصرية تقلان بزيادة السمك. وان الانتقالات الالكترونية من النوع المباشر المسموح.

الكلمات المفتاحية: اغشية ZnO، السمك، الخصائص التركيبية، Sol-Gel

Effect of film thickness on Structural، Optical Properties of (ZnO:Al) thin films prepared by Sol – Gel method

Rasha Saman Mohammed1، Jasim Mohammed Mansoor2، Ammar Ayesh Habeeb3
1،2،3 / Diyala University / Department of Science / Physics

Abstract

Zinc oxide (ZnO) thin films doped with Aluminum (Al)، deposited on glass substrates have been prepared by Sol – Gel method. The effect of thicknees on the structural، optical properties of the prepared films were studied. X-ray diffraction (XRD) results showed that all the films structures with preferred orientation (002). (FE-SEM) results exhibited that all prepared films in the range of nanostructure and the average grain size increased with increasing the thickness. The transmittance and absorbance spectra measured with the range (300-900 nm). The results showed that the transmittance and optical energy gap decreased with increasing the films thickness، with allowed direct electronic transition.

Key Word: ZnO thin films، Thickness، Structural properties، Sol-Gel

المقدمة

ان دراسة خواص اي مادة على شكل غشاء رقيق من المواضيع المهمة وقد حظيت دراسة الاغشية الرقيقة باهتمام الفيزياوين. هذه المواد تكون رقيقة لذا يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج او السيلكون او بعض الاملاح او بعض البوليمرات. اغشية (ZnO) حققت نجاحا كبيرا في السنوات الاخيرة كاوكسيد موصل شفاف (TCO) لما تمتلكه من خصائص كهربائية وبصرية جيدة مع فجوة طاقة واسعة[1]. اوكسيد الخارصين لايذوب في الماء ولكنه يذوب بسهولة في الحوامض، وعند تسخين اوكسيد الخارصين (ZnO) يصبح اصفر اللون ويعود الى اللون الابيض بالتبريد[2]. اوكسيد الخارصين مادة واعدة لتطبيقات النبائط شبه الموصلة لاسباب عديدة منها وفرته في الطبيعة، واستقراريته الحرارية والكيميائية، وقلة كلفته، وعدم سميته، ونفاذيته العالية في المنطقة المرئية، وانعكاسيته العالية للاشعة تحت الحمراء[3]. تمتلك اغشية (ZnO) طاقة مباشرة وواسعة جعلت منه مادة مناسبة للاستعمال في نبائط الاشعة فوق البنفسجية وتتبلور بتركيب سداسي متراص[4]. تؤثر العديد من العوامل في تركيب اغشية اوكسيد الخارصين وخواصها الفيزيائية منها طبيعة المادة المرسب عليها الغشاء ووجود الشائبة، لذلك فان اغشية اوكسيد الخارصين تشوب بعناصر مثل الالمنيوم (Al) ، والانديوم (In)، والكاليوم (Ga)، والكادميوم (Cd)، وغيرها من العناصر لتعزيز خواصها التركيبية والبصرية ويعد التشويب بالالمنيوم بصورة خاصة مناسبا لهذا الغرض. اذ تمتلك اغشية (ZnO) المشوبة بالالمنيوم (Al) نفاذية عالية في المنطقة المرئية، وفجوة طاقة بصرية يمكن ان يسيطر عليها بتغير كمية الالمنيوم (5)[Al].

الجانب العملي:-

استخدامت مادة اسيتات الخارصين المائية لتحضير اغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة والمطعمة بنترات الألمنيوم وبنسب حجميه 2،4،6and 8%)) ذات الصيغة الكيميائية [2.2H2O Zn(CH3COO)] وذات وزن جزيئي (219.50g/ mol)، وهي مادة صلبة (Powder) بيضاء اللون لا تذوب بالماء، تم تحضير مادة اسيتات الخارصين المائية بتركيز (0.5M) إذ تمت إذابة (1.317gm) منها في (12ml) من المذيب (-2 ميثوكسي ايثانول)، حيث تم الحصول على الوزن المطلوب المقابل للعيارية من خلال العلاقة الرياضية الآتية [6]:

$$M_{\circ}=(W_t / M_t).(1000/V) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

إذ أن:-

M°:التركيز المولاري (l/mol).

Wt:الوزن المطلوب أذابته (g).

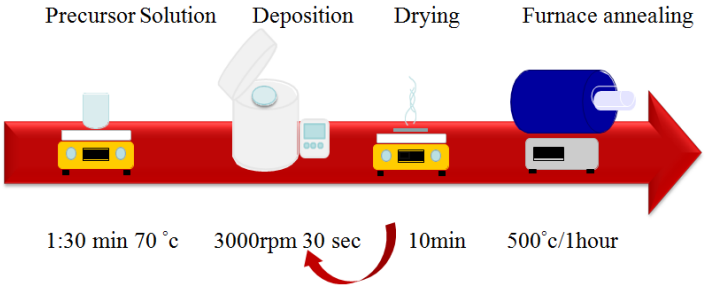
Mt:الوزن الجزيئي للمادة (mol/g).

V:حجم الماء المقطر(ml).

تم تحضير وزن أسيتات ألخارصين المائية من العلاقة (1) باستخدام الميزان الألكتروني، وبعدها تم إضافة المثبت مونو ايثانول أمين (MEA) بكمية قليلة (0.4ml) ويخلط جيدا بأستعمال الخلاط ألمغناطيسي(magnetic sterrier) تحت درجة حرارة(60-70c°) لمدة (90 min) لضمان الذوبان التام والتجانس للمحلول، ويلاحظ تغير لون المحلول من

الأصفر الفاتح إلى الأصفر الشاحب ثم إلى البني، ثم يتم تصفية المحلول من خلال ورقة ترشيح لأزالة الجزيئات المتبقية التي لم تنحل، وبعد ذلك يترك المحلول لمدة 24 ساعة ليبرد عند درجة حرارة الغرفة وليتعتق المحلول وبعد ذلك يتم اضافة محلول نترات الألمنيوم (المادة المشوبة) وبنسبة حجمية (4 ٪) إلى محلول أسيتات الخارصين ويتم خلط المحلول جيدا باستخدام الخلاط المغناطيسي لمدة (1min) لضمان التجانس التام لمحلول.

تم استخدام مادة نترات الألمنيوم المائية .Al(No3)3 9H2O] [، ذات الوزن الجزيئي 375.13 (gm/mol) وهو عبارة عن مسحوق أبيض شفاف بتركيز (M 0.5) إذ تم إذابة 2.250 gm)) في (12 ml) من المذيب (2- ميثوكسي ايثانول) وتم إضافة المثبت (مونو ايثانول أمين) (MEA) بنفس الكمية السابقة للحصول على الوزن المطلوب، تم ذوبان المحلول بشكل متجانس باستعمال الخلاط المغناطيسي ومن ثم قياس وزن المادة باستعمال الميزان الحساس. بعد تحضير كلا المحلولين بنفس الخطوات وخلطهما يتم ترسيب المحلول بأستخدام شرائح زجاجية توضع بداخل جهاز الطرد المركز بشكل قطرات ثم تجفف الشرائح الزجاجية بدرجة حرارة 250 °c)) لمدة (10 min) ثم تترك لتبرد الشريحة الزجاجية لدقيقة واحدة ثم توضع الشريحة الزجاجية مرة أخرى داخل جهاز الطرد المركزي وترسب طبقة أخرى بنفس الطريقة وتكرر هذه العملية لعدة طبقات، يتم بعدها يتم تلدين الشرائح بدرجة حرارة (500 °c) لـمدة (60 (min

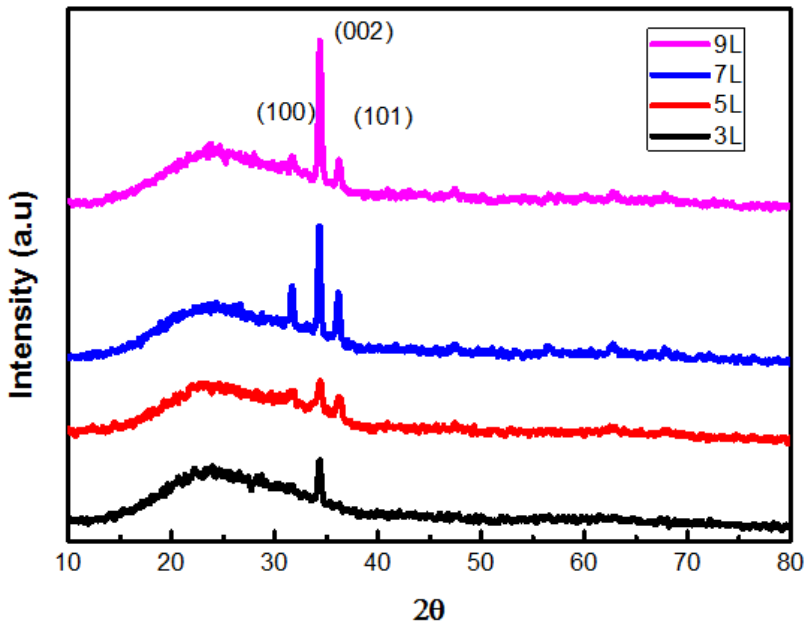


الشكل (1): يوضح الخطوات المتبعة في عملية تحضير أغشية ZnO.

النتائج والمناقشة:-

1- نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية:-

اظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية وبعد المقارنة مع البطاقة الدولية لمادة ((ZnO ICDD 36-1451))، ان كافة اغشية اوكسيد الخارصين المحضرة (ZnO) المشوبة بالالمنيوم (Al) تمتلك تركيبا متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السداسي المحكم (Hexagonal wurtzite)، وكان الاتجاه السائد للتبلور هو (002) وهذا يتفق ماتوصل اليه [7،8،9]، وكما في الشكل (2) يلاحظ ان شدة الاتجاه السائد (002) تزداد بزيادة سمك الغشاء وتدل الزيادة الحاصلة في قيم الشدة للاتجاه السائد على زيادة تبلور الغشاء في هذا الاتجاه، مما يدل على ان زيادة السمك قلل من العيوب البلورية وزاد من تحسين خصائص الغشاء.



الشكل (2): انماط حيود الاشعة السينية لاغشية (ZnO) المشوبة بالالمنيوم (Al) لاسماك مختلفة.

وقد تم حساب المعلمات التركيبية (structural parameters) الاتية:-

A- المسافة البينية بين المستويات البلورية (**dhkl**):-

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية لكافة الاغشية المحضرة باستخدام قانون براك وفق العلاقة:

$n\lambda=2d\sin\theta$.....(2)

ووجد ان قيمة (dhkl) متقاربة وتتفق مع مثيلاتها في البطاقة الدولية لمادة (ZnO) (ICDD 6-1451).

ثوابت الشبيكة **(a^o، c^o)**

تم حساب ثابتي الشبيكة لكافة اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالالمنيوم (Al) باستخدام العلاقة:

تم حساب ثابتي الشبيكة لكافة اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالالمنيوم (Al) باستخدام العلاقة:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+l^2}{a_0^2}\right)+\frac{l^2}{C_0^2}\text{.....(3)}$$

وعندما تمت مقارنة القيم مع القيم الموجودة في البطاقة القياسية وجد ان هناك زيادة قليلة للقيم التي حصلنا عليها عن القيم الموجودة في البطاقة وسبب هذه الزيادة يعود الى طريقة التحضير ودقة العمل وكذلك تاثير بعض الشوائب.

الجدول (1): قيم ثوابت الشبيكة (a^o، c^o) مع قيم المسافات البينية ومعاملات ميلر للمستويات البلورية لاغشية (ZnO) لاسماك مختلفة (طبقات مختلفة).

Sample	$a_\circ$ (A°)	$c_\circ$ (A°)	d_{hkl} (A°)	hkl
ZnO (ICDD)	3.250	5.207	2.8143	100
			2.6033	002
3L	3.254	5.367	2.8190	100
			2.6089	002
5L	3.2460	5.210	2.8118	100
			2.6058	002
7L	3.266	5.211	2.8229	100
			2.6067	002
9L	3.258	5.220	2.8231	100
			2.6111	002

C-عامل التشكيل (T_c)

تم حساب عامل التشكيل للأغشية المحضرة كافة بأستخدام العلاقة:

$$Tc_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\frac{1}{N}\sum I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

والتي تصف الأتجاه السائد لمستوي البلورة (**hkl**) لجميع الأغشية، اذ وجد إن قيمة عامل التشكيل للأغشية المحضرة بأسماك مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات هي اكبر من واحد وهذا يدل على إن النمو البلوري يكون بالأتجاه (002) ولا يوجد تغير للأتجاه السائد بزيادة عدد الطبقات لأغشية اوكسيد الخارصين كما مبين في الجدول (2).

D - حجم البلوريات (**Dave**)

تم حساب حجم البلوريات للأغشية المحضرة كافة ولأعلى قمة **(002)**، ووجد إن حجم البلوريات للأغشية المحضرة بأسماك مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات تزداد بزيادة سمك الغشاء كما مبين في الجدول (2)، والسبب في زيادة حجم البلوريات هو نقصان **(FWHM)**، لأن العلاقة بينهما عكسية، مما يعني زيادة التبلور ونقصان العيوب البلورية.

الجدول(2): قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد (002) لأغشية اوكسيد الخارصين (**ZnO**) المشوبة بالألمنيوم (**Al**) لأسماك مختلفة.

Sample	2θ(degree)	FWHM	D_{av} (nm)	$Tc_{(hkl)}$	hkl
3L	34.3535	0.39000	21.33	2.451	002
5L	34.3985	0.48000	17.33	1.575	002
7L	34.3872	0.29340	28.35	2.575	002
9L	34.3289	0.28090	29.61	2.028	002

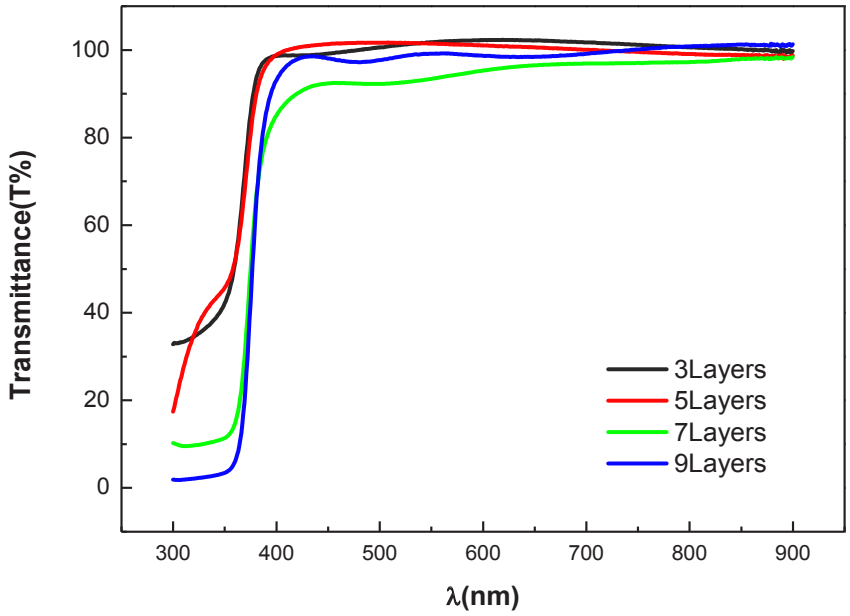
2-نتائج القياسات البصرية

تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالألمنيوم (ZnO:Al) ودراسة تأثير السمك لطبقات مختلفة(3L،5L،7L،9L)، ومن خلال طيفي النفاذية والأمتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300_900) تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للأنتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة، وطاقة أورباخ، معامل الأمتصاص.

(2-1)النفاذية

تم قياس النفاذية للقواعد الزجاجية المستعملة في الترسيب وللأغشية المحضرة كافة ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300_900) والشكل (2) يوضح طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية، إذ نلاحظ من الشكل إن النفاذية تبدأ بزيادة حادة وسريعة عند الطول الموجي (300 nm) وتبدأ بالثبوت بعد الطول الموجي (450 nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، ويتبين من الشكل إن النفاذية للأغشية المحضرة كافة تزداد بزيادة الطول الموجي إذ تبدأ قيم النفاذية بالزيادة السريعة ضمن الطول الموجي (300-500 nm)، بعدها تبدأ بالزيادة البطيئة أو الثبوت تقريبا مع زيادة الطول الموجي وأنها تقل مع زيادة سمك الأغشية، وهذا

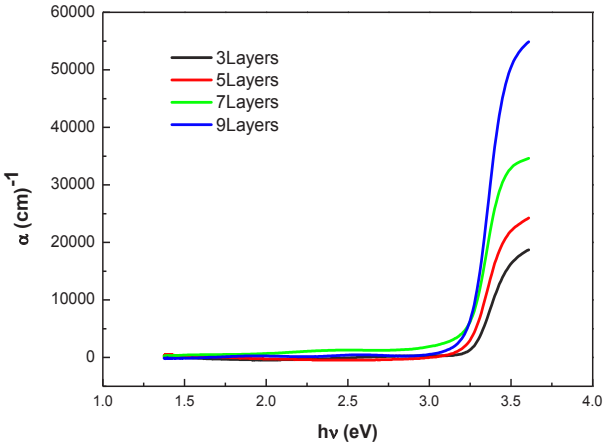
يتفق مع نتائج الدراسة [7]، وسبب قلة النفاذية مع زيادة السمك هو اعتمادها بنحو كبير على عامل السمك، إذ بزيادة السمك تقل النفاذية ويرجع السبب في ذلك إلى إن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الأمتصاص البصري، وبذلك توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء[10].



الشكل (3) يبين النفاذية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالألمنيوم بأسماك مختلفة.

(2 – 2) معامل الامتصاص

تم حساب معامل الامتصاص والشكل (3) يبين تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألمنيوم، اذ نلاحظ من الشكل تشابه سلوك منحني معامل الأمتصاص ولجميع الأغشبة المحضرة اذ يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وان معامل الامتصاص عند هذه الطاقات تكون قيمته اكبر من ($1\ 104\ cm^{-1}$) مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة، اذ نلاحظ ان معامل الأمتصاص يزداد بزيادة السمك للأغشية المحضرة .



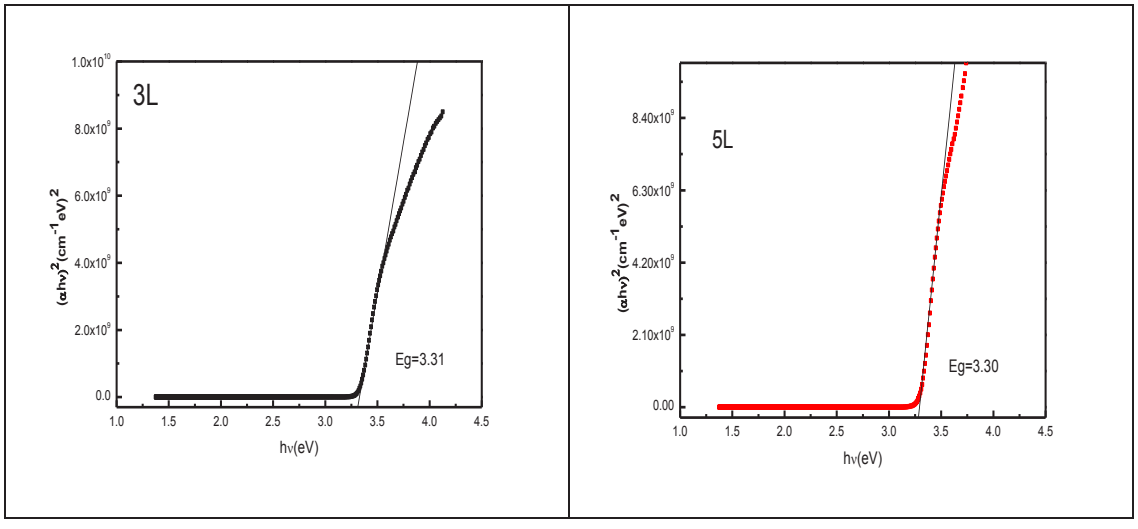
الشكل (3) يبين معامل الأمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألمنيوم لطبقات مختلفة.

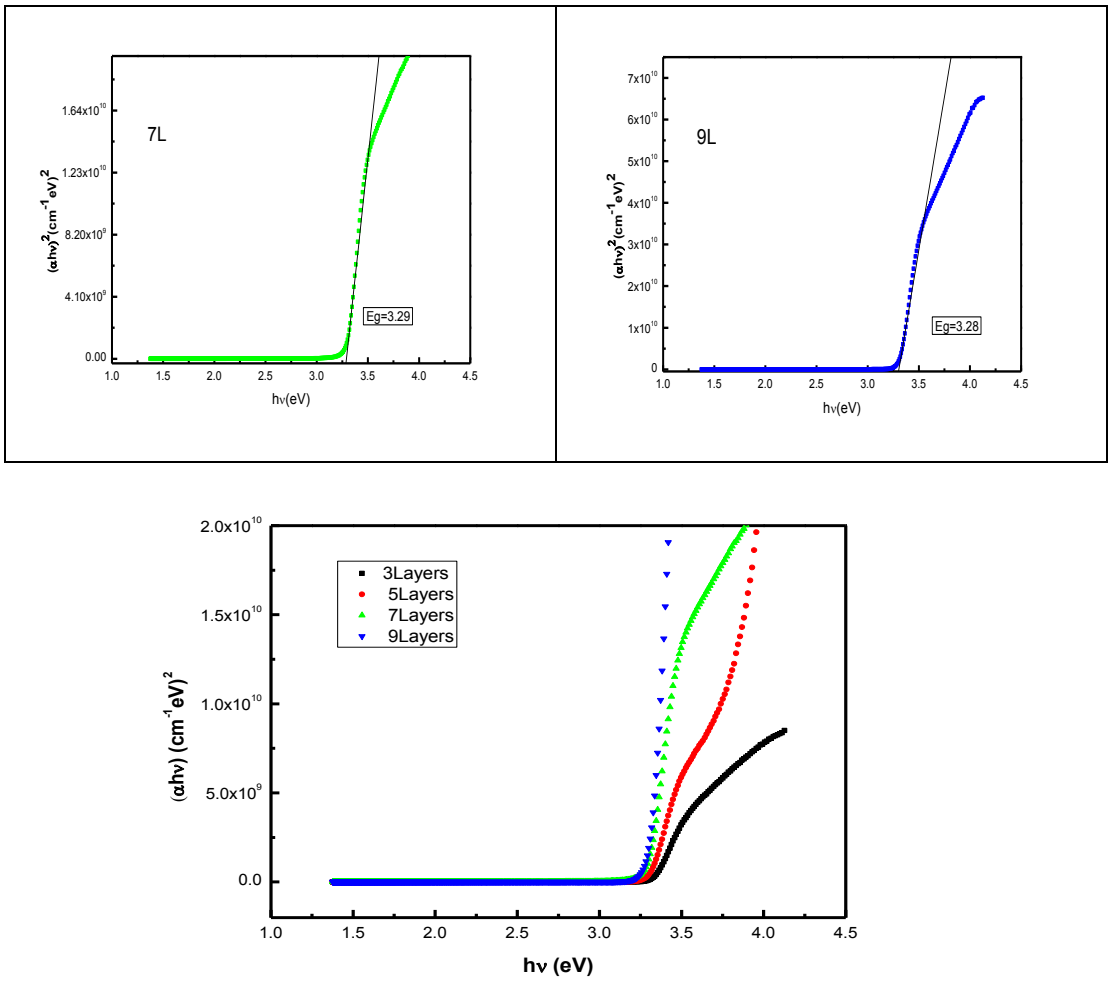
(3-2) فجوة الطاقة البصرية

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للأنتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألمنيوم بأستخدام العلاقة:

$$\alpha hv = B(hv - E)^{r} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

إذ تكون قيمة (r=1/2)، برسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط $(h\upsilon)$ وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقـطع محور طاقة الفــوتون عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2=0$ أي إن $(E_g=h\upsilon)$، ان نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية للأنتقال المباشر المسموح كما موضح بالشكل (4).





الشكل (4) فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الخارصين المشوب بالألمنيوم لأسماك مختلفة

فنلاحظ من الشكل (4) إن فجوة الطاقة تقل بزيادة سمك الغشاء المحضر، ويعزى السبب في ذلك إلى تركيز حاملات الشحنة الذي يتناقص بازدياد السمك،لان النقصان في تركيز الحاملات يتناسب طرديا مع معدل الحجم الحبيبي. ومن المعلوم انه في مدى السمك القليل تزداد العيوب مثل الفراغات الاوكسيجينية والتي تمثل مصدر مهم لحاملات الشحنة، وكلما ازداد الحجم الحبيبي فأن الفراغات الأوكسيجينية تتناقص وتؤدي إلى نقصان كثافته الحاملات وتتفق نتائجها مع جاء به [11] .

الاستنتاجات

1 – تم تحضير أغشية أوكسيد الخارصين (ZnO) الرقيقة المشوبة بالالمنيوم والمرسبة على قواعد زجاجية بطريقة (Sol–Gel). تقنية الطلاء المغزلي بنجاح.

2– أن الخصائص الفيزيائية المتمثلة بالخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة كافة تأثرت بزيادة السمك.

3– الأغشية المحضرة كافة بطريقة الصول–جل تقنية الطلاء المغزلي تمتلك خصائص تركيبية وبصرية جيدة.

4- ألأغشية المحضرة كافة بطريقة الصول-جل (الطلاء المغزلي) لها أهمية في التطبيقات الألكتروبصرية وصناعة متحسسات الغاز ونوافذ الخلايا الشمسية.

المصادر

[1] H.E.Crawn، "Zinc oxide nanostructures synthesis and properties"، thin solid films، pp.126، (1957).

[2] جاميرز وارك هوليدي، "الكيمياء اللاعضوية الحديثة" ، ترجمة د.وسام ابراهيم عبد القادر ادريس، 1980)).

[3] S.Tewari and A.Bhattacharjee ،"Structural، electrical and optical studies on spray-deposited aluminium-doped ZnO thin films"، Pramana-Journal of Physics،Vol.76،No.1،PP.153، (2011).

[4] A.Janotti، and C.G.Van، "fundamentals of Zinc oxid as a semiconductor"، Rep. Rrog. phys. 72،1-29(2009).

[5] S.Mondal، K.P.Kanta، and P.Mitra، " preparation of Al-doped ZnO (Azo) thin film by SLLAR"، Journal of physical sciences، 12،PP221-229 (2008).

[6] L. Maissel and R.G. Lang، "Handbook of Thin Film Technology"، McGrow-Hill، New York، (1970).

[7] K.N.Tonny، R.Rafique، A.Sharmin، M.S.Bashar، Z.H.Mahmood، "Electrical، optical and structural properties of transparent conducting Al doped ZnO(AZO) deposited by sol-del spin coating" AIP Advances(8) (2018).

[8] Y.Chen,L.Xu, X.Li, and F.Xu, "Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol gel method with different thickness" , J. Appl. Surface Science, Vol. 257, Pp. (40314037), 2011.

[9] N.Belhadj Tahar، R.Belhadj Tahar، A.Ben Salah، A.Savall، "Effects of Individual Layer Thickness on the Microstructure and Optoelectronic Properties of Sol-gel-Derived Zinc Oxide Thin Films"، Journal of the Amenican ceramic soiety91.3 pp(846-581) (2008).

[10] M. S. Dresselhaus ،"Optical Properties of Solids" Part II ، 1998.

[11] M.R.Islam، J.Podder،"Optical properties of ZnO fiber thin films grown by spray pyrolysis of Zinc acetate precursor"، Crystal Research and Tech nology. Journal of Experimental Crystallo graphy، 44.3، Pp 286-292،(2009).