

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء اوكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي

رافع عبدالله منيف¹ ، رائد عبد الوهاب اسماعيل² ، صبري جاسم محمد³

¹كلية العلوم ، جامعة كركوك ، كركوك ، العراق

²الجامعة التكنولوجية ، بغداد ، العراق

³كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

Email:-Rafeamonef@yahoo.com

(تاريخ الاستلام: 2012 / 5 / 21 ---- تاريخ القبول: 2012 / 9 / 2)

الملخص

تم في هذا البحث تحضير غشاء نانوي من اوكسيد الزنك ZnO بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي حيث رسبت الأغشية على شرائح زجاجية من محلول نترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ وينسبة (0.2) مول/لتر وبدرجة حرارة $70C$ وقد تم إجراء فحوصات (XRD, AFM, UV) على العينات ولوحظ بان التركيب هو من النوع السداسي متعدد التبلور والحجم الحبيبي هو ($22nm$) وان الأغشية تمتلك نفاذية عالية تصل الى 90%. كذلك تم دراسة طبوغرافية السطح وفجوة الطاقة ومعامل الامتصاص للغشاء.

المقدمة:-

تتميز أشباه الموصلات النانوية الأحادية البعد بصفات وخصائص فريدة خاصة في مجال الاجهزة النانوية ، ونظراً لتطور التكنولوجيا الحديثة فقد أصبحت تقنية النانو في طليعة المجالات الأكثر أهمية ويعود الاهتمام الواسع بتقنية النانو الى ما بين العام 1996م و1998م لما أقام مركز تقييم التقنية العالمي الأمريكي بدراسة تقييمية لأبحاث النانو وأهميتها. يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات التي يقل حجمها عن مائة نانومتر (النانومتر جزء من المليار) تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص جديدة [1]. إذ كلما اقترب حجم المادة من الأبعاد الذرية خضعت المادة لقوانين ميكانيك الكم بدلا من قوانين الفيزياء الكلاسيكية [2]. يمكن تحضير التراكيب النانوية (*Nanostructures*) بأشكال مختلفة مثل الأسلاك النانوية (*Nanowires*) [3] والأنايبب النانوية (*Nanotubes*) [4] والقضبان النانوية (*Nanorods*) [5] والصفائح النانوية (*Nanobelts*) وغيرها من الطرق [6].

وإن احد أهم اشباه الموصلات هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (*TCO*) وهي مختصر لمصطلح *Transparent Conductive Oxides* والتي هي عبارة عن اشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي إنها اشباه موصلات اوكسيدية مثالها In_2O_3, SO_2, ZnO [7]. حيث تتميز هذه المواد بارتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية، فيتمتد طيف النفاذية فيها ما بين ($400-1500nm$) وتكون حزمة التوصيل فيها مليئة بالالكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة وذلك بسبب الشواغر الاوكسجينية الناتجة عن عدم التوافق الجزيئي *Oxygen Vacancies* [9,8]. ونظرا لما تتميز به هذه المواد فقد تم استعمالها في كثير من التطبيقات منها :- الترانزستورات، الحاسبات الرقمية، المقومات، والمتسعات [10] والخلايا الشمسية، وأقطاب التوصيل الشفافة، ومحسسات الغاز، والصمامات الباعثة الضوء، والمقاومات المتغيرة [11]. يعتبر اوكسيد الخارصين احد اكاسيد التوصيل الشفافة ذات الاستخدامات الواسعه وهو مادة غير سامه قليل الذوبان بالماء وذات نفاذيه عاليه للضوء المرئي وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء وامتلاكها توصيليه كهربائيه جوده من النوع السالب (*n-type*) فضلا عن انها متوفرة في الطبيعة وذات استقرارية كيميائية عالية.. واذ نلاحظ الفرق بينه وبين بعض المركبات مثل $CdO-ZnO$ والمحصرة على هيئة اغشية رقيقة فانها تمتلك توصيلية ممتازة وكذلك تمتلك هذه المركبات خصائص بصرية ممتازة (فجوة طاقة كبيرة $3.7eV$) والتي تصلح للتطبيقات الفوتوفولتائية. علاوة على ذلك فان استخدام هذه الاغشية في التكنولوجيا أتاح المجال الى تصنيع مواد ذات مواصفات عالية تستخدم في التطبيقات مثل باعثة الضوء فوق البنفسجي.

الجانب العملي :-

1. خلاط مغناطيسي (*Magnetic stirrer*) مع منظم للحرارة.

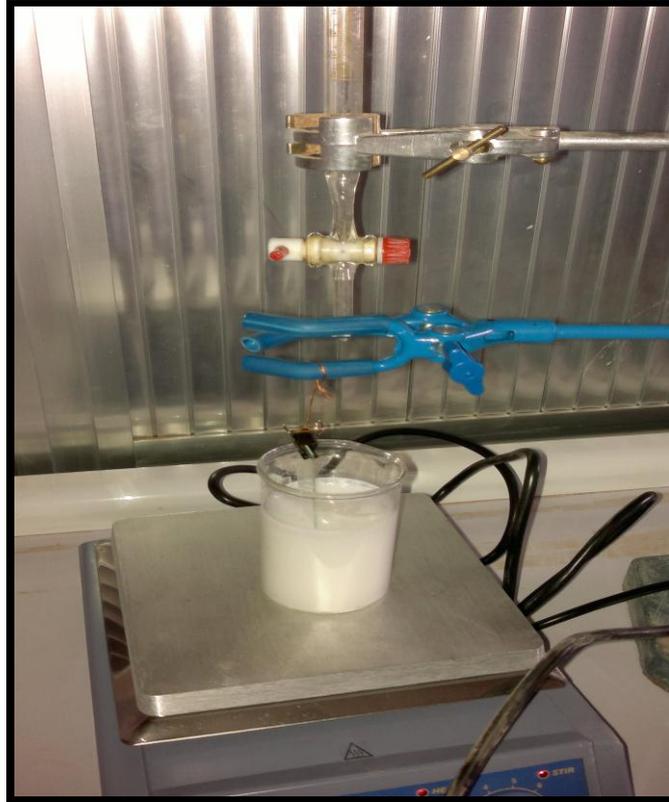
2. مقياس الحامضية و القاعدية (*pH meter*).

3. مزدوج حراري (*Thermocouple*).

4. دوراق زجاجي مختلفة الأحجام.

5. حامل مع ماسك.

تتألف طريقة ترسيب الحمام الكيميائي (*CBD*) من عدة أجهزة وأدوات بسيطة ومتوفرة محليا . ويوضح الشكل (1) منظومة الترسيب التي تم استخدامها لتحضير أغشية المادة، وتتكون هذه المنظومة من الأجهزة والأدوات الآتية :



شكل (1) طريقة ترسيب الحمام الكيميائي (CBD).

شركة (Fulki) ايضا" ثم يتغير لون المحلول الى اللون حليبي (Milky)، بعدها نستمر بإضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم إلى ان نحصل على محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون مرة ثانية. درجة القاعدية للمحلول تم قياسها باستخدام (pH meter) رقمي نوع (Inolab pH720) الماني الصنع، وكانت تتراوح (9.5-10) في جميع المحاليل المحضرة تغمر الشرائح الزجاجية والسلكونية بصورة عمودية في الحمام ويدون أثاره مغناطيسية والجدول (1) يبين ظروف تحضير الأغشية:-

1. تركيز ايونات الخارصين الموجبة (Zn^{+2}).

2. درجة حرارة الحمام (T) C^0 .

3. زمن ترسيب الحمام (t) h .

4. المعاملة الحرارية للأغشية K (T_a).

5. زمن المعاملة الحرارية (t_a) min .

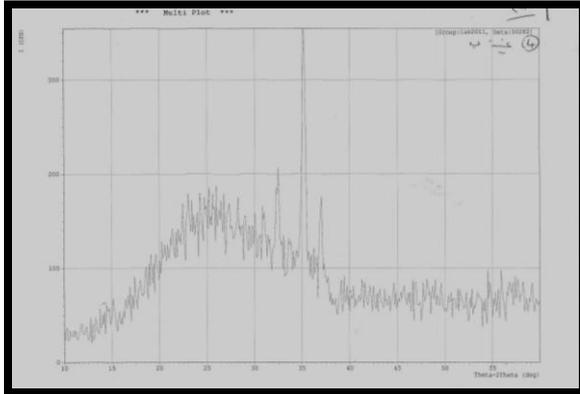
جدول رقم (1) ظروف الحمام الكيميائي المدروسة.

Bath	Bath-1
$Zn(NO_3)_2$ (M)	0.2
NH_4OH (%)	30
T (C^0)	70
t (h)	3-4
T_a (K)	343
t_a (min)	30
Ph	9.5-10

تحضير المحاليل Solution preparation

لتحضير اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) بطريقة ترسيب الحمام الكيميائي (CBD) تم استخدام نوع واحد من القواعد الزجاجية الرقيقة جداً (Objektrager) بأبعاد cm^2 (0.1*2.5*7.5) ألمانية المنشأ. بعد عملية اختيار نماذج القواعد الزجاجية يتم غسلها جيداً بالماء المقطر مع مسحوق الغسيل، ثم غسلها بحامض الهيدروكلوريك المخفف (HCl) بنسبة 40% بعد ذلك يتم وضعها في كحول الايثانول النقي (99%) مدة (10) دقيقة، ثم في الأسيتون لإزالة بقايا الشوائب الزيتية إن وجدت [12] ولمدة (15) دقيقة، بعدها تجفف هذه القواعد وذلك بوضعها في فرن حراري بدرجة حرارة ($50 C^0$) مدة (10 min) لتكون جاهزة للاستخدام. توزن القواعد بعد التنظيف باستخدام الميزان الحساس *Mittler type* ذو حساسية ($10^{-4} mg$)، واستخدمت مادة نترات الخارصين المائية ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)، بنقاوة (99.99%) المجهزة من قبل شركة (Fulki) وهي مادة صلبة ذات لون ابيض سريعة الذوبان في الماء، وزنها الجزيئي ($297.51 g/mol$)، حضر محلول نترات الزنك بتركيز ($0.2 Mol/liter$) وذلك باذابة الوزن المطلوب من المادة في (200ml) من الماء المقطر اذابة تدريجية باستخدام خلاط مغناطيسي (*Magnetic Stirrer*) فنحصل على محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون. وبعد الانتهاء من عملية الإذابة والحصول على المحلول المناسب تتم عملية الإضافة التدريجية (بالقطير) من محلول هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) تركيز (30%) المجهزة من قبل

من الشكل (2) تم التعرف على التركيب البلوري للأغشية المحضرة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، وأوضحت النتائج إن الأغشية المحضرة بمولارية 0.2M هي ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ويظهر الاتجاه التقضيي (002) بشدة أعلى من الاتجاهات الأخرى، كما يبين ذلك حيود الأشعة السينية لغشاء أكسيد الخارصين من خلال العلاقة بين زاوية حيود الأشعة السينية (2θ) والشدة (*Intensity*) إذ تبين إن أعلى شدة تقع عند الاتجاهية (002) أي باتجاه عمودي على القاعدة ويعزى هذا الميل في التبلور إلى نموذج *Drift* الذي يدعى بأنموذج البقاء للأسرع (*Survival of the fittest*) إذ أفترض (*Drift*) إن عملية تكون النوى (*Nucleations*) تأخذ أكثر من اتجاه في المراحل الأولى من نمو الغشاء ثم تبدأ هذه الاتجاهات بالتنافس في أثناء نموها فتستمر النوى الأسرع في النمو، بينما يتوقف نمو النوى الأخرى وهذا ما يفسر نمو أغشية ZnO باتجاه (002) أي باتجاه عمودي على القاعدة لأن هذا الاتجاه هو الأسرع في النمو لأنه يمثل اتجاه التحلل أو الترسيب [17]، والجدول (2) يبين النتائج العملية لقياسات حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية أكسيد الخارصين.



الشكل (2) حيود الأشعة السينية لغشاء ZnO بمولارية (0.2)

جدول (2) النتائج العملية لقياسات (XRD) لأغشية ZnO

<i>hkl</i>	2θ ASTM	2θ XRD	D_{hkl} ASTMA°	D_{hkl} XRD	FWHM (XRD) deg	S.G XRD nm
100	31.8193	32.4547	2.810000	2.75649	0.36790	22.5
002	34.3303	35.1645	2.610000	2.55003	0.36480	17.7
101	36.4949	37.0050	2.460000	2.42732	0.47070	22.8

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{av})^2}{N}} \quad (5)$$

حيث ان (Z_i) تمثل قيمة (Z) لكل نقطة و (Z_{av}) تمثل معدل قيم (Z) و (N) يمثل عدد النقاط التي تم قياسها. حيث وجد ان معدل خشونة السطح كان 0.965nm وهذا يدل على انتظامية بلورية جيدة وتجانس ممتاز، وان قيمة متوسط الجذر التربيعي تساوي 0.509nm

وسجل طيفي النفاذية والامتصاصية باستخدام مطياف من النوع (shimadzu) صنع في اليابان ولمدى الأطوال الموجية 300-900nm وقد سجلت جميع القراءات في درجة حرارة الغرفة. وتم ايجاد السمك من المعادلة الاتية [13]:

$$T = m/A\rho \quad (1)$$

حيث T : سمك المادة، m : كتلة المادة، A : مساحة الغشاء، ρ : كثافة المادة.

كذلك تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) من خلال قانون براك [14]:

$$n = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2)$$

حيث ان n مراتب الحيود، θ هي زاوية الحيود، d_{hkl} المسافة العمودية بين المستويات، $\lambda = 1.54\text{Å}$

كذلك تم حساب الحجم الحبيبي من معادلة شرر [15]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

وتم حساب فجوة الطاقة البصرية من خلال المعادلة التالية [16]:

$$\alpha hv = B_o (hv - E_g^{opt})^2 \quad (4)$$

إذ إن:

r : معامل أسّي يُحدد نوع الانتقال.

B_o : ثابت يعتمد على نوع المادة.

hv : طاقة الفوتون بوحدة eV .

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدة eV .

α : معامل الامتصاص.

واستخدم برنامج حاسوبي لغرض حساب قيم كافة الخصائص البصرية قيد الدراسة في هذا البحث.

النتائج والمناقشة:-

الخصائص التركيبية :- *Structural Properties*

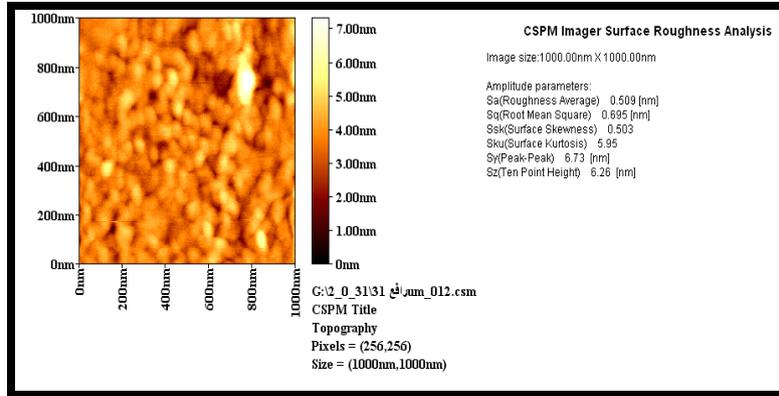
حيود الأشعة السينية *X-Ray Diffraction (XRD)*

مجهر القوة الذرية - AFM

استخدم تحليل مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope - AFM) لدراسة طوبوغرافية السطح والتركيب البلوري السطحي للغشاء المرسب. حيث يبين الشكل (3) الصورة التحليلية الطوبوغرافية لخشونة السطح وذات بعدين $2D$ ، ويمكن قياس لجذر التربيعي من المعادلة التالية [18]:

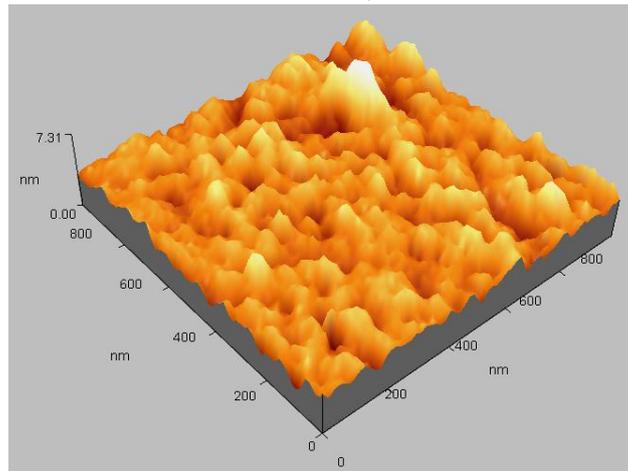
لسطح الغشاء بشكل كلي، وان معدل المسافة البينية من قمة حبيبية بلورية وقمة أخرى كانت تساوي (6.26nm) وهذا يدل على انتظامية الغشاء المرسب وإمكانية استخدامه في الخلايا الشمسية، لانه كلما كان الغشاء منتظم كان الانعكاس افضل.

وهذا يدل على نعومة السطح، فكلما زادت قيمة متوسط الجذر التربيعي زادت خشونة السطح والعكس صحيح. وان قيمة ميل المستوى السطحي للغشاء يساوي (0.503) وهذه القيمة تبين المستوى السطحي بالنسبة إلى الأساس المرسب الغشاء عليها. وان أقصى قيمة تحذب للسطح كان يساوي (6.73) وهذه القيمة توضح المظهر الطبوغرافي



الشكل (3) الصورة التحليلية الطبوغرافية لسطح الغشاء في بعدين 2D

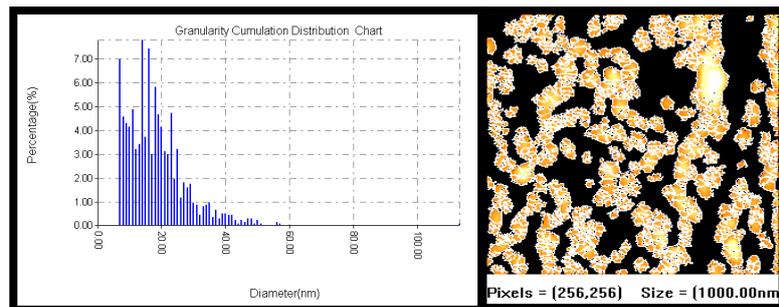
ويبين الشكل (4) صورة المجهر AFM ثلاثية الأبعاد للغشاء حيث على المحور البلوري ومتساوية تقريبا. نلاحظ الانتظام في تكوين الغشاء وان الحبيبات ذات تركيب عمودي



الشكل (4) صورة المجهر AFM ثلاثية الأبعاد للغشاء 3D

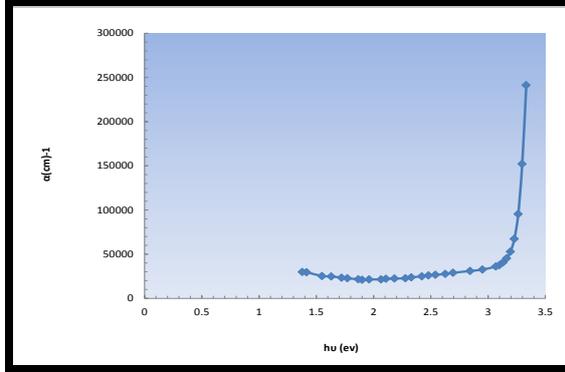
تمتلك حجم حبيبي بحدود (7nm) وان 90% يمتلك حجم حبيبي (28nm).

يبين الشكل (5) تحليل مجهر AFM الذي يوضح الرسم البياني عن توزيع المجاميع الحبيبية المنمأة على سطح الغشاء. وقد وجد ان الحجم الحبيبي الكلي كان بحدود (17.8nm) حيث ان 10% من الحبيبات



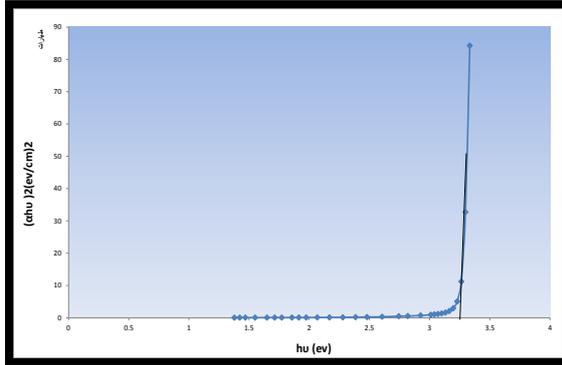
الشكل (5) تحليل مجهر AFM الذي يوضح الرسم البياني عن توزيع المجاميع الحبيبية المنمأة على سطح الغشاء والحجم الحبيبي .

الامتصاص باتجاه الطاقات العالية. لان عند الحافة (او الامتصاص الاساسي) تكون احتمالية امتصاص الفوتون عالية وبالتالي تزداد الامتصاصية وتقل النفاذية ويزداد معامل الامتصاص.



الشكل (7) معامل الامتصاص لأغشية ZnO

والشكل (8) يبين فجوة الطاقة البصرية الذي تم ايجادها برسم العلاقة بين $(\alpha h \nu)^2$ و $(h \nu)$ ذلك من تقاطع الجزء المستقيم لمنحني $(h \nu^2 = 0)$. تقاطع الخطوط المستقيمة هذه مع احداثيات طاقة الفوتون يحدد قيمة فجوة الطاقة البصرية لأغشية ZnO حيث ان فجوة الطاقة البصرية كانت (3.29 eV) للغشاء المحضر وهذه بسبب المستويات الموضعية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل.



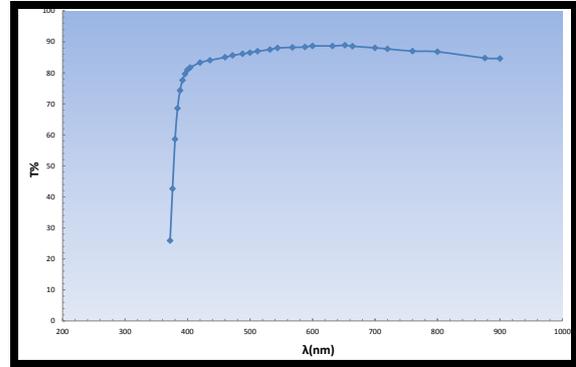
الشكل (8) فجوة الطاقة البصرية

الاستنتاجات :-

- 1 - ان النفاذية العالية للأغشية يجعل منها صالحة للاستعمال في مجال الخلايا الشمسية.
- 2- ان الحجم الحبيبي كان 22 nm مما يشير الى ان القياسات نانوية.
- 3- فجوة الطاقة البصرية لشبه الموصل عالية لذلك يمكن استخدامها في مجال الخلايا الشمسية.

الخصائص البصرية :-

ان من اهم وسائل تحديد التركيب الحزمي لاشباه الموصلات هي القياسات البصرية، والانتقالات التي يحدثها الضوء بين حزم الطاقة هي التي تحدد الفجوة البصرية، فقد تم قياس النفاذية البصرية للأغشية ومن خلال الشكل (6) نلاحظ طيف النفاذية لهذه الأغشية مع الطول الموجي لمدى الاطوال الموجية $(300-900 \text{ nm})$ فعند الطول الموجي (380 nm) نلاحظ انخفاض في منطقة الطيف فوق البنفسجي وهذا يدل على الامتصاص العالي للفوتونات الساقطة على الغشاء، كما نلاحظ ان نفاذية الغشاء تزداد بزيادة الطول الموجي حيث تصل الى 90% في منطقتي الطيف المرئي وتحت الحمراء، ويمكن تحديد فجوة الطاقة البصرية ل ZnO من حافة الامتصاص لانها تدل على الانتقالات الالكترونية من حزمة التكافؤ الحزمة التوصيل.



الشكل (6) طيف النفاذية لأغشية ZnO مع الطول الموجي

ويبين الشكل (7) معامل الامتصاص لأغشية ZnO قيد الدراسة . الذي يعرف بأنة النقصان في نسبة طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة. إن الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها: نوع وطبيعة التركيب الكيماوي والبلوري للغشاء، سمك الغشاء المحضر، نوع ونسبة الاشابة. ومن الشكل (7) نلاحظ ان معامل الامتصاص يقل مع زيادة طاقة الفوتون وهذا يعزي إلى زيادة النفاذية ضمن الطول الموجي من $(380-900 \text{ nm})$ ، هذا يدل على احتمالية كبيرة للانتقالات الإلكترونية المباشرة وإن الطاقه العاليه التي حسبت عندها هذه القيمة هي طاقة فجوة طاقة مباشرة كذلك نلاحظ من الشكل إن قيمة معامل الامتصاص تكون قليلة عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة وتزداد قيمة معامل الامتصاص عند حافة

المصادر :-

- [11] Zahug , H . Ma , ” scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films”, J. Appl. Phys. A, Vol. 62 , P. 487,1996
- [12] Mustafa Oztas , Metin Bedir , " Thickness dependence of Structural , electrical and Optical properties of sprayed ZnO:Cu films " Thin Solid Films Vol. 516 P.1703-1709 , (2008) .
- [13] J. Chung, J. Chen, and C. Tseng, “The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering”, Applied Surface Science 254, pp. 2615–2620, (2008).
- [14] W. Lin, R. Ma, W. Shao, and B. Liu, “Structural, electrical and optical properties of Gd doped and Undoped ZnO: Al (ZAO) thin films prepared by RF magnetron sputtering”, Applied Surface Science 253, pp. 5179–5183, (2007).
- [15] J. Taus in, “Amorphous and Liquid Semiconductors”, Ed. by J. Taus, Plenum Press, London, (1974).
- [16] L.Eckrtova, "physics of Thin Films", plenum press, New York (1977).
- [17] K. S.Krane, "MODREN PHYSICS" John Wiley & Sons Inc.2nded (1996).
- [18] Das, Soumen & Chaudhuri, Subhadra , "Mg2+ substitution in ZnO Al2O3 thin films and its effect on the optical absorption spectra of the nanocomposite", Applied Surface Science, Vol.253,Issue 21,P.8661-8668.(2007)
- [1] محمد صالح الصالحي ، عبدالله صالح الضويان ،مقدمة في تقنية النانو جامعة الملك سعود.2007م -/ قسم الفيزياء والفلك - كلية العلوم
- [2] Ratner, Nanotechnology: professor Mark Ratner , Dan Gentle Introduction, Harvard University, Brown University. (2002).
- [3] Xu, C, Xue, L., Yin, C. and Wang, G. ‘Formation and photoluminescence properties of AlN nanowires’, Phys. Stat. Sol. A, Vol. 198, p.329 . (2003)
- [4] Wang, J. and Li, Y. ‘Rational synthesis of metal nanotubes and nanowires from lamellar structures’, Adv. Mater., Vol. 15, p.445.. (2003)
- [5] Li, L.S. and Alivisatos, A.P. ‘Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate’, Adv. Mater., Vol. 15, p.408 . (2003)
- [6] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li and Z.L. Wang, " Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors", Int. J. Nanotechnology, Vol. 1, No. 4, 2004 .
- [8] J . Eboth , A . Hichou and M . Addam , ”Flow rate And interface roughness of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique”, J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 1, P, 632, 2003.
- [9] R. Schropp, A. Madan, J. Appl. Phys., Vol.66, No.5, P.2027,1989.
- [10] F. Bueche, D. Jwrde, "Principles of Physics", Arabic Edition,(2001).

study structural and optical properties of Nanostructure ZnO Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposited method

Rafea .A.Monef¹ , Riad .A.Asmiel² , Sabre .G.Mohammed³

¹ Physics Department , Cooleg of Science, University of karkouk , karkouk , Iraq

² University of Technology,

³ Physics Department , Cooleg of Education , University of tikruit , tikruit , Iraq

(Received: 21 / 5 / 2012 ---- Accepted: 2 / 9 / 2012)

Abstract :-

In this paper, Prepared ZnO Nanostructure thin films were synthesized via chemical bath deposition method in the reaction temperature of 70°C without any posterior treatments. Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂.6H₂O) were adopted as synthesis precursors and the production of ZnO nanostructures occurred in few hours. The ZnO nanostructures obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD,AFM,UV), hexagonal structure ZnO films with grain sizes between 22nm. The transmission film 90%, morphology and optical properties of the film were also studied.

Keywords: ZnO thin film , Nanostructure , chemical bath deposition