تأثير الغاز الناقل على الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

رافع عبدالله منيف حلاب

قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة كركوك ، كركوك ، العراق

Emil:-Rafeamonef@yahoo.com

(تاريخ الاستلام: 2013/5/21 ---- تاريخ القبول: 2013/7/30)

الملخص

في هذا البحث تم تحضير أغشية من اوكسيد الزنك *ZnO* بطريقة الرش الكيميائي الحراري حيث رسبت الأغشية على شرائح زجاجية من محلول نترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ وبنسب مولارية (*0.1*) مول/ لتر وبدرجة حرارة $350\ C^0$ ، تم استخدام (النايتروجين ، الأوكسجين ، الهواء الاعتيادي) كغاز ناقل لترسيب الأغشية ،وقد تم إجراء فحوصات (*ORM,UV*) على العينات ولوحظ بان هناك اختلاف في قيم النفاذية وفجوة الطاقة ومعامل الامتصاص للأغشية المرسبة وان بعض الأغشية المرسبة تمتلك نفاذية عالية تصل الى *90%* .

الكلمات المفتاحية : *CSP* ، *ZnO* ، الرش الكيميائي الحراري ، اصرة تساهمية . *ORM* المجهر الضوئي العاكس .

المقدمة

جذبت أغشية ZnO اهتمام الكثير من الباحثين في مجال تكنولوجيا الالكترونيات البصرية (Optoelectronics) نظراً لخواصه التي تجعله مناسباً لتطبيقات عدة . ان المركب *ZnO* هو شبه موصل يتكون من عنصرين من المجموعة *II* وهو الخارصين Zn^{30} وعنصر من المجموعة *VI* وهو الأوكسجين O^8 ، كما إن *Zn* يمتلك خمسة نظائر مشعة مستقرة وله ترتيب إلكترونيى $(1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2)$ ، بينما الأوكسجين له ترتيب إلكتروني $(1s^2\ 2s^2\ 2p^4)$ *[1,2]* . *ZnO* له تركيب بلوري سداسي *(Hexagonal)* والآصرة التي تربط بين الذرات هي أصرة تساهمية، ولكن المساهمة الأيونية في الآصرة تكون اكبر، وصفة الاستقطاب أقوى *[4,3]*. *ZnO* هو مركب ابيض اللون، يصفر عند التسخين بسبب تشوهات الشبيكة .وهو أوكسيد امفوتيري لانه لا يذوب في الماء والكحول ويذوب في الحوامض مثل حامض الخليك والحوامض المعدنية وكذلك في الامونيا وكاربونات الامونيوم والهيدروكسيدات القلوية *[5]* . كما انة مركب غير سام بعكس مركبات الكادميوم . له مقاوميه كهربائية تمتد من 10^{-4}-$10^{12}\Omega cm$ *[6]* .

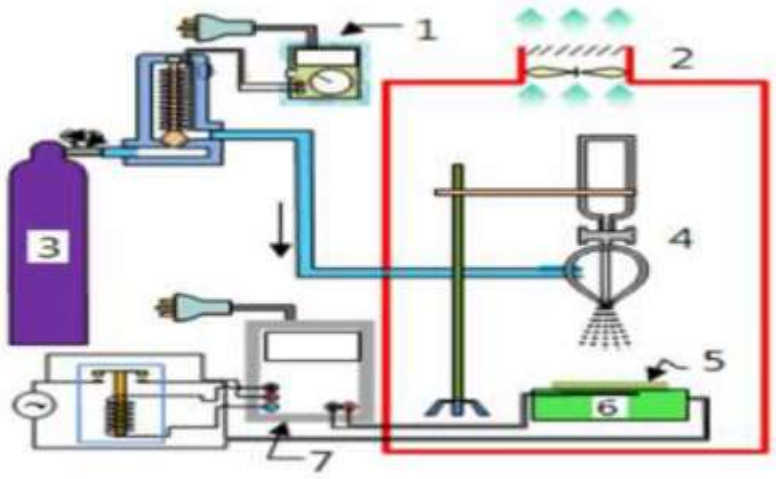
ويمتلك *ZnO* طاقة ربط اكسيتون عالية *(60meV)* وهي كبيرة جدا مقارنة مع المركبات الأخرى *GaN(24meV)* و *ZnSe(19meV)* و *ZnS(39meV)*[7] . *ZnO* من اكاسيد التوصيل الشفافة الذي يمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية للطيف وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء ، فضلا عن امتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب *(n-type)* وينسب ذلك إلى وجود عيوب نقطية طبيعية ذات طاقة واطئة ،مثل ذرات خارصين خلالية أو بينية والفراغات الأوكسجينية أو وجود الهيدروجين *[8]* . أما أوكسيد الخارصين من النوع الموجب *(p-type)* فهو ذو أهمية كبيرة في التطبيقات الالكتروبصرية ويمكن الحصول علية بواسطة التشويب بأحد العناصر المكونة للقابلات وهي *(Li,Na,N , PiAs,Sb) [9]* . يمتلك *ZnO* فجوة طاقة مباشرة *3.32eV [10]* . تعتمد المختبرات في تحضيره كيميائيا على حرق عنصر الخارصين في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراته .

طريقة العمل

تم تحضير أغشية اوكسيد الخارصين على شرائح من الزجاج وتم استخدام نوع واحد من القواعد الزجاجية الرقيقة جداً (*Objekttrager*) بأبعاد $(0.1*2.5*25)cm^2$ ألمانية المنشأ . تم استخدام مادة من محلول نترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2.6H_2o$ ، المجهز من شركة (Fluka) وبنقاوة 99.9% وكانت مسافة الرش 28 cm ، ودرجة حرارة قاعدة $350\ C^0$ بتركيز (0.1) مول/ لتر ، حيث وضعت في 100 مل من الماء المقطر . ويوضع المحلول المراد ترسيبه على سخان حراري يحتوي على خلاط مغناطيسي ويبقى لمدة ساعة حتى يتم إذابة المادة بالكامل في درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك يرش المحلول بواسطة الجهاز المبين في الشكل (1) على قواعد زجاجية ساخنة للحصول على أغشية اوكسيد الخارصين ، تم استخدام (النايتروجين ، والأوكسجين ، والهواء الأعتيادي) كغاز حامل لترسيب الأغشية . وتم إضافة قطرة من حامض النتريك للمحلول . وكانت زمن الرشة 11s ، فترة التوقف بعد كل رشة 2.5min . معدل الترسيب 6 ml/min . تم قياس سمك الغشاء بطريقة الوزن باستخدام العلاقة التالية :

$$d = \frac{\Delta w}{\rho A} \qquad \text{----------(1)}$$

d يمثل السمك ، Δw الفرق في الوزن ، ρ الكثافة ، A هي مساحة القاعدة وبعد عملية الترسيب سجل طيفي النفاذية والامتصاصية باستخدام مطياف من النوع (shimadzu) ياباني المنشأ ولمدى الأطوال الموجبة nm (300-900) وقد سجلت جميع القراءات في درجة حرارة الغرفة .



الشكل (1) جهاز الرش المستخدم في الرش

النتائج والمناقشة

نتائج المجهر الضوئي العاكس

يبين الشكل (2) صور المجهر الضوئي العاكس (ORM) لأغشية ZnOوالمرسبة على قواعد زجاجية باستخدام تقنية الرش الحراري الكيميائي عند تراكيز مولاري (0.1) المحضرة بدرجة حرارة $350\ C^0$ ونلاحظ من الصورة المجهريه في الشكل أدناه أن الغشاء المرسب على القاعدة الزجاجية بواسطة الأوكسجين يحتوي على بقع صفراء ناتجة وذلك لان الغاز هو ليس من الغازات الخاملة مما يودي إلى تأكسد الغشاء المرسب على سطح الأرضية وخاصة عند الرشة الخامسة على الأرضية . اما الشكل المرسب بواسطة النيتروجين نلاحظ الانتظامية والتجانس سمة مميزة لهذا الغشاء فلا توجد تشققات ناتجة عن التبريد سواء كان عند الترسيب أو عند رفع الأرضية عن سطح السخان وذلك كون الغاز هو من الغازات الخاملة. اما بالنسبة للغشاء المرسب بواسطة الهواء فنلاحظ هنالك بقع سوداء مع عدم انتظام وذلك لان الهواء يحتوي على خليط من الغازات وكذلك يحمل معه الأتربة وذرات الغبار .

الشكل (2) صور المجهر الضوئي للأغشية المرسبة باختلاف الغاز الناقل

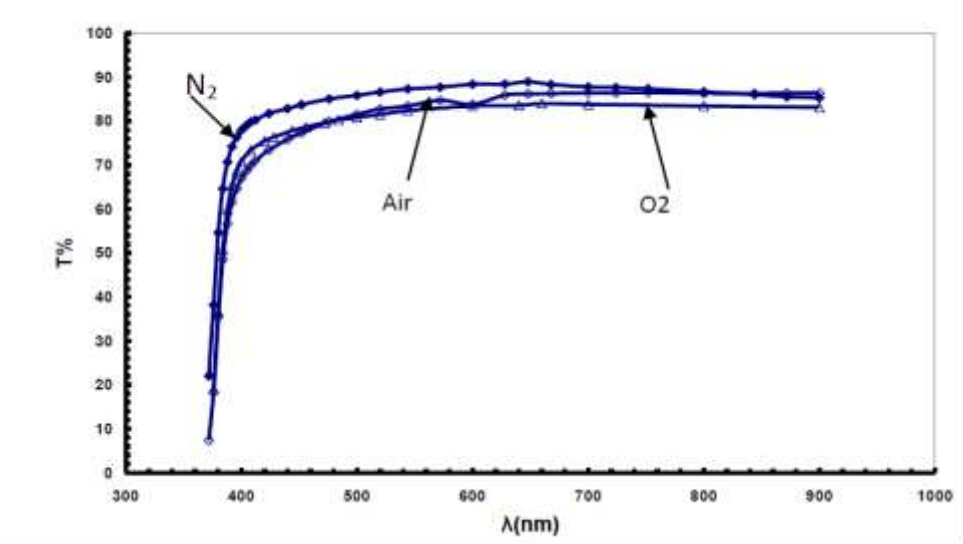
نتائج الفحوصات البصرية

الخواص البصرية تعد من الخواص المهمة الواجب معرفتها وذلك بدراسة وحساب كل من طيفي النفاذية والامتصاصية وفجوة الطاقة الممنوعة .

النفاذية البصرية

يتأثر طيف النفاذية البصرية بعوامل عدة أهمها التركيب الكيميائي للمادة والتركيب البلوري وطاقة الفوتون الساقط وسمك الغشاء وطبوغرافية السطح للغشاء فقد تمت قياسات النفاذية (Transmittance) ضمن الأطوال الموجبة (300-900nm) لجميع الأغشية المحضرة بعد ترسيبها على قواعد من الزجاج ولوحظ أن جميع الأغشية تمتلك نفاذية في مدى واسع من الطيف وأعلى نفاذية كانت عند الأطوال الموجية (600nm) فما فوق إذ تبدأ نفاذية جميع الأغشية بالثبوت . قد أوضحت نتائج (CSP) أن هناك زيادة واضحة في قيم النفاذية بوصفها دالة للطول الموجي كما في الشكل (3) إذ بينت هذه النتائج أن أغشية أوكسيد الخارصين تمتلك معدل نفاذية يقدر بحوالي اقل من 90% حسب الشكل (3) عند استخدام النايتروجين وتقل هذه القيمة لتصل الى معدل 80% عند استخدام الاوكسجين ضمن منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة مع وجود نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية والتي تزداد بشكل حاد عند

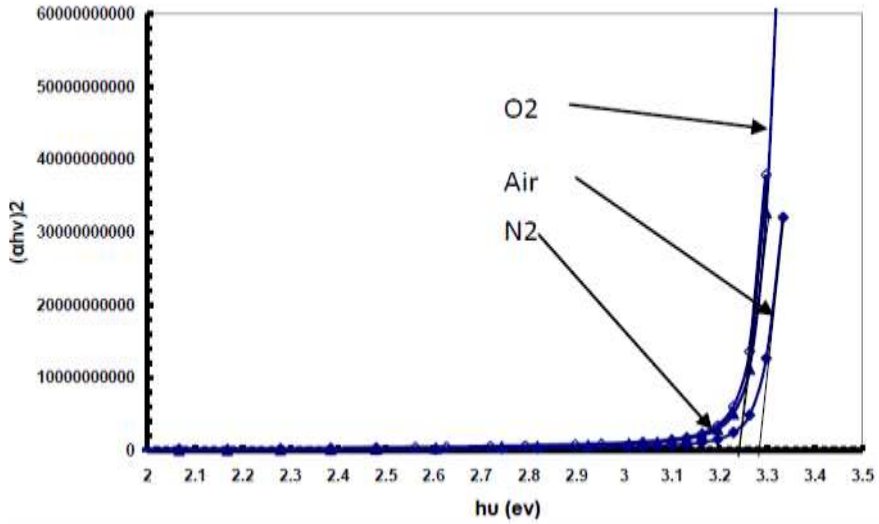
القيمة (380-400nm) وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية، مع وجود انحراف قليل في حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية وهذا بدوره يدل على أن المادة هي شبه موصلة ذات فجوة طاقة واسعة وان طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني امتصاصا عاليا ويمكن أن تعزى هذه النتيجة بصورة عامة إلى أن زيادة درجة الحرارة قد ساعدت عملية النمو الحبيبي ، أي انها زادت من حجم الحبيبات تدريجيا و بالتالي نقصان الحدود الحبيبية والتي بدورها أدت إلى قلة التشتت وزيادة تبلور المادة ، وهذه النتيجة تتفق مع ما توصلت إليه الدراسة[11] ونلاحظ أيضا أن طيف النفاذية يظهر سلوكاً بصرياً متشابهاً كما هو في مجموعة أكاسيد التوصيل الشفافة TCO مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية لأنّ المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية [12] .



الشكل(3) طيف نفاذية الأغشيه المرسبة بأختلاف الغاز الناقل

فجوة الطاقة الممنوعة

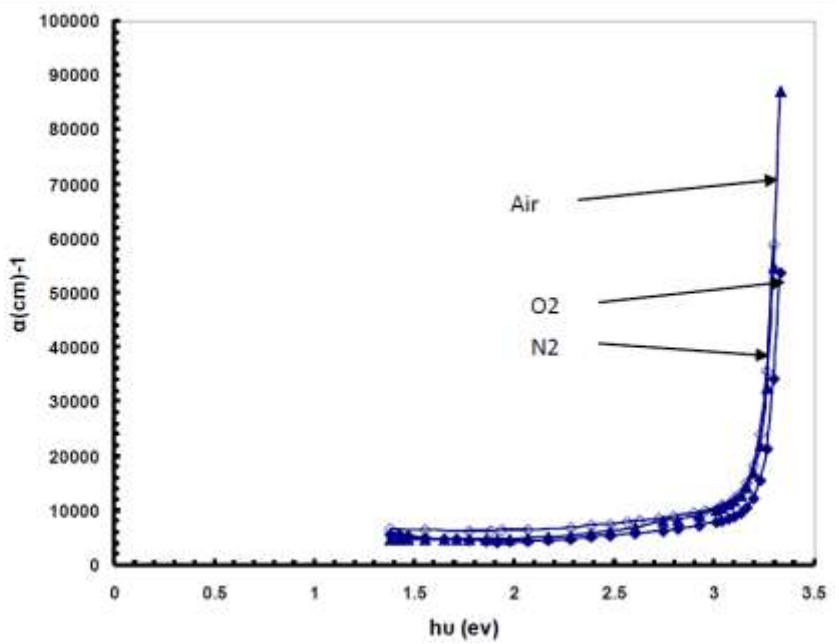
فجوة الطاقة المباشرة لأغشية ZnO المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري(CSP) حسبت برسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ و $(h\upsilon)$ من امتداد الخط المستقيم من المنحنى وتقاطعه مع محور السينات يعطي قيمة فجوة الطاقة للأغشية المحضرة . إذ تعتمد قيمة فجوة الطاقة البصرية على التركيب البلوري للأغشية الرقيقة وترتيب وتوزيع الذرات في الشبيكة البلورية .قد تبين من خلال البحث حدوث شكل واحد من الانتقالات الالكترونية الأساسية ولكن على نوعين وهما الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة والمباشرة الممنوعة والتي بموجبها أمكن حساب قيمة فجوة الطاقة الممنوعة وتم حساب قيمة فجوة الطاقة الممنوعة في حالة الانتقالات المباشرة المسموحه أي الفجوة الواقعة مباشرة بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل . نلاحظ من الشكل (4) ان فجوة الطاقة الممنوعة تتراوح من eV(3.25-3.28) ونلاحظ أيضا إن فجوة الطاقة للغشاء المرسب بواسطة غاز النتروجين هي الأقل مقارنة مع الأغشية الأخرى وهذا يجعلها في ان تكون مهمة في استعمال هذه الأغشية في تطبيقات الخلايا الشمسية .



الشكل (4) فجوة الطاقة لجميع الأغشية المرسبة بأختلاف الغاز الناقل

معامل الامتصاص

تم حساب معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة بطريقة (CSP) من الشكل (5) نلاحظ تغير معامل الامتصاص بوصفه دالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية أوكسيد الخارصين لجميع الأغشية، إذ يتضح من الشكل العام أن معامل الامتصاص يزداد تدريجيا بمقدار صغير بزيادة طاقة الفوتون ولمدى الطاقات ($h\upsilon<3eV$) ثم يعقبها زيادة سريعة في المدى (3.1-3.4eV) وهذه الزيادة تساعدنا على التنبؤ بحافة الامتصاص الأساسية والتي تعزى إلى عمليات الامتصاص الناشئة من انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وذلك يعني أن الانتقالات الناشئة عن عمليات الامتصاص الأساسية هي انتقالات مباشرة [13] . قد أظهرت النتائج ان استخدام النتروجين في عملية الترسيب في كونه غاز ناقل قد أدت إلى زيادة في النفاذية وقلة في قيم معامل الامتصاص ونلاحظ كذلك أن معامل الامتصاص ولجميع الأغشية يمتلك قيما كبيرة في مدى الطاقات العالية مما يرجح بدوره أيضا على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة .



الشكل (5) معامل الامتصاص لجميع الأغشية المرسبة بأختلاف الغاز الناقل

الاستنتاجات

1- ان غـاز النتـروجين هـو أفضـل مـن الهـواء الاعتيـادي وغـاز الأوكسجين في عملية الرش .

2- ان الأغشـية المحضـرة بواسـطة الأوكسـجين تتأكسـد بسـرعة نتيجـة التفاعل بين الغاز والقاعدة في درجات الحرارة العالية .

3- نفاذيـة الأغشـية المحضـرة بواسـطة النتـروجين تصـل الـى 90% وتقل هذه النسبة عند استخدام بقية الغازات .

4- امكانية استخدام الأغشية في تطبيقات الخلايا الشمسية .

المصادر

[1] J Geurts, "Zinc Oxide" From Fundamental Properties Towards Novel pplications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).

[2] Zi-Neng Ng , Kah -Yoong Chan,n , Yew-Keong Sin, Jian-Wei Hoon, Sha-Shiong Ng Influence of post-annealing condition on the properties of ZnO films Ceramics International 39 (2013) p.263–267.

[3] Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, Monteiro and R.C.C.P. Villarinho Surf. Coat.Technol. Vol. 180–181, p. 659. (2004) .

[4] Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V.Avrutin, S.- J. Cho, H. Morkoç , "A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices", J. Appl. Phys. 98, p. 41301(1-103), (2005) .

[5] D.R.Kammler,D.D.Edward,B.G.Ingram,T.O.Mason "Novel Compound and Solid Solution Transparent Conducting Oxides for Photovolatics" ectrochemica Society Proceeding, 99, 11, p. 68-77. (2000) .

[6] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, Ali H. Reshak, M. Adnane, T.ahraoui , M. Zerdali, "Thickness dependence of structural, electrical and optical behavior of undoped ZnO thin films", Physica B 403, p. 3326-3330 , (2008) .

[7] M.H.Choi, T.Y.Ma, J. Mater. Sci. V,41. p 431-435(2006) .

[8] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 88 22(2006) .

[9] Y. Zhu, S. Lin, Y. Zhang, Z. Ye, Y. Lu, J. Lu, B. Zhao "temperature effect on the electrical, structural and optical properties of N-doped ZnO films by plasma- free metal organic chemical vapor deposition", Applied Surface Science 255, p 6201-6204, (2009) .

[10] Y .Yang,.; Tay, B.K.; Sun, X.W.; Han, Z.J.; Shen , Z.X.; Lincoln , C.; Smith , T.Nanoelectronics Conference, INEC 008 2 nd IEEE Intemational Nanyang Technical University, Singapore 24-27 (2008) .

[11] R. Sharma, P. K. Shishodia, A. Wakahar, R. M. Mehir "Investigations of highly conducting and transparent Sc doped ZnO films grown by the sol-gel process" Materials Science-Poland, 27, p.225-237, (2009) .

[12] S. Chu1, Dongdong Li, Pai-Chun Chang, Jia G Lu "Flexible Dye-Sensitized Solar Cell Based on Vertical ZnO Nanowire Arrays" Nanoscale Res Lett , 6, 38, 2-4 , (2011) .

[13] D. Cornejo Monroy and J. F. Sanchez-Ramırez "Effects of deposition arameters on the optical and microstructural characteristics of sputtered depositedn nocrystalline ZnO thin films" Revista Mexicana de fiscas , 53,p , 23-28 ,(2007) .

The effect of carrier gas on the optical properties of ZnO Thin Film Prepared by Chemical spraying pyrolsis

Rafea .A.Monef

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

(Received: 21/5/ 2013 ---- Accepted: 30/7/2013)

Abstract

In this work , ZnO thin films was prepared by Chemical spraying pyrolysis (CSP) method. these film were prepared by deposition of (Zn(NO3) 2.6H2O) solution on glass slides , with molare concentration (0.1) M/L at temperature 350°C, the inert gas (N_2,O_2,air) was used during the operation of preparation as carrier gas .Alse in this work many tests have been .are done (ORM.UV) on the sample , and we have notched that the difference between the value of the transmission energy gap , and absorption cofficent For deposition the film and we have made comparison between them, some of these films have high transmission value reached to 90% .

Keywords : ZnO thin film ,CSP, deposition .