دراسة تأثير ألتشويب بالنيكل على ألخصائص البصرية لأغشية ZnO الرقيقة

صبري جاسم محمد ، خلف ابراهيم خليل ، قتيبة عبدالرحمن عبدالجبار

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 21 / 10 / 2012 ---- تاريخ القبول: 11 / 12 / 2012)

الملخص

في هذا البحث تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد الخارصين ZnO النقي والمشوب بالنيكل بالنسب %(1,3,5,7)، المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (400ºC)، وبسمك مقداره (200nm).

اشتملت دراسة الخصائص البصرية تسجيل طيفَي النفاذية والامتصاصية للأغشية المحضرة ولمدى الأطوال الموجية (330-900 nm) إذ تبين أن نفاذية أوكسيد الخارصين ZnOلنقي ذات مقدار عالٍ إذ تتراوح بين %(82-90) تقريبا في المنطقة المرئية، وهي ذات امتصاصية قليلة، بعد التشويب تقل كل من نفاذية الأغشية وطاقة الفجوة المحظورة وتزداد الامتصاصية. اشتملت الدراسة كذلك على حساب طاقة الفجوة للانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة فتبين إن الانتقالات كانت من النوع المباشر فقط، والتي تكون قيمتها (3.24 eV) للنقي و(3.16,3.14,3.18,3.10)eV)) للنسب %(1,3,5,7) على التوالي ولم يتم التوصل إلى إمكانية حدوث إي انتقال غير مباشر في جميع الأغشية المحضرة.

تم حساب بقية الثوابت البصرية كدوال لطاقة الفوتون والتي تشمل(معامل الامتصاص، معامل الخمود)

المقدمة

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة وقد أسهمت تقنية الاغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسةِ اشباه الموصلات وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة [1] ويطلق مصطلح الغشاء الرقيق (thinfilm) على وصف طبقة واحدة او عدة طبقات من ذرات المادة لايتعدى سمكها المايكرون الواحد (1µm) [2].

ان التطور الحاصل في مجالِ تحضير الاغشية الرقيقة ادى الى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الاغشية ولتحضير اغشية رقيقة على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب اجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج الى تكاليف باهظة. وأدى ذلك التعقيد الى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة اقل تعقيداً، علما انه قد تكون الاغشية المحضَرة بهذه الطريقة (قيد الدراسة) اقل جودة وكفاءة مقارنة بالأغشية المحضَرة باستخدامِ الطرائق الاخرى ، ومع ذلك فأنها تعد اغشية ذات مواصفات جيدة أذ يمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة [1,3] . لذلك أخترنا في هذا البحث طريقة التحلل الكيميائي الحراري .

الجزء العملي

عند تحضير المحلول المستخدم لترسيب أغشية (ZnO) استخدمت المادة الكيميائيةتر ات الخارصين المائية $[Zn(NO_3)_2.6H_2O]$ وهي مسحوق ابيض اللون، سريعة الذوبان في الماء. وقد حضر المحلول بتركيز مولاري (M) مقداره (0.1) mole/L

تم حساب وزن المادة باستخدام ميزان حساس من نوع (Metller. A. E-160) حساسيته (10^{-4} gm) وسعته (160 gm) ثم تذاب المادة في (50ml) من الماء المقطر والقليل من حامض النتريك (HNO_3).

وبعد ذوبانها كلياً نحصل على محلول نترات الخارصين المائية وهو محلول رائق عديم اللون يتم حفظه في قنينة حجمية ويترك مدة (24) ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب متخلفة فيه عند رش المحلول على القواعد الزجاجية وبفعل الحرارة تترسب مادة اوكسيد الزنك (ZnO) على سطح القاعدة .

أما أغشية اوكسيد الزنك المشابة بالنيكل (ZnO:Ni) فقد حضرت من اضافة مادة كلوريد النيكل ($NiCl_2$)، وهي مسحوق أخضر اللون سريعة الذوبان في الماء، تضاف بوزن معين إلى مادة نترات الخارصين المائية قبل إذابتها بالماء المقطر، وبالتالي نحصل على محلول نترات الخارصين ذي نسبة وزنية %(1,3,5,7) من عنصر الاشابة (النيكل).

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث دراسة الخواص البصرية لغشاء ZnO النقي والمشوب بالنيكل (Ni) وكما يلي:

1.دراسة طيف النفاذية:

يبين الشكل (1) طيف النفاذية البصرية لأغشية ZnO النقية والمشابه بنسب تشويب مختلفة. تبدي أغشية ZnO النقية والمشابه شفافية عالية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية القريبة إذ تصل النفاذية إلى حوالي (90%) في بعض العينات وان الاختلاف في قيم النفاذية يرجع على الأرجح إلى الاختلاف في سمك العينات كما أن عملية الأشابة لم تظهر إي تغيير في الشكل العام لمنحنى النفاذية، أما تأثير عملية الأشابة بالنيكل على النفاذية لطول موجي معين فيصعب تحديده لعدم توفر وسائل دقيقة للسيطرة على السمك أو طرائق دقيقة لحساب السمك ولكن من المرجح إن الاشابة بالنيكل قد تقلل قليلاً من النفاذية البصرية كما مبين في الجدول(1).

يظهر منحنى النفاذية لكافة العينات (النقية والمشابه) سلوكاً بصرياً متشابهاً حيث يبدي زيادة مفاجئة وقوية (Jump) عند الطول الموجي (370nm) ثم يميل إلى التشبع بعد الطول الموجي (450nm) مما يدل على أن هذه الأغشية تصلح كنافذة بصرية (Window Gap) للخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية من الطيف وهذا ما يبرر الاهتمام المتزايد من قبل الباحثين في استخدام أغشية ZnO كنوافذ بصرية في الخلايا الشمسية السليكونية [4, 5,6].

2. دراسة الامتصاصية

الشكل (2) يبين طيف الامتصاصية لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنيكل بالنسب %(1,3,5,7)، إذ يتبين أن الامتصاصية تزداد مع زيادة التشويب كما مبين في الجدول (1).

الجول (1) يبين الامتصاصية والنفاذية لغشاء ZnO النقي والمشوب بالنيكل وبالنسب %(1,3,5,7) لطول موجي (520 nm)

الغشاء النقي والمشوب	النفاذية	الامتصاصية
ZnO(pure)	**0.823**	**0.084**
ZnO:Ni(1%)	**0.848**	**0.071**
ZnO:Ni(3%)	**0.797**	**0.098**
ZnO:Ni(5%)	**0.736**	**0.133**
ZnO:Ni(7%)	**0.790**	**0.102**

3. معامل الامتصاص

يوضح الشكل (3) تغير معامل الامتصاص(α) كدالة لطاقة الفوتون (hf) لغشاء (ZnO) النقي والأغشية المشوبة بالنيكل بالنسب %(1,3,5,7)، إذ نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون ثم يزداد بشكل سريع في مدى الطاقة (3.2-3.3 eV) ، من هذه الزيادة يمكن التعرف على حافة الامتصاص الأساسية وحدوث الانتقالات بين حزمة التكافؤ والتوصيل، إن قيمة معامل الامتصاص عند طاقة الفجوة (3.2eV) تساوي (1.4×10^4 cm^{-1})، مما يبين حدوث الانتقالات الإلكترونية المباشرة. وبزيادة نسبة التشويب نلاحظ زيادة معامل الامتصاص بسبب مستويات الطاقة المتكونة فوق حزمة التكافؤ نتيجة التشويب.

4.حساب فجوة الطاقة البصرية

تم حساب طاقة الفجوة في الانتقال المباشر المسموح من المعادلة(3) التي يمكن إعادة كتابتها عندما تكون قيمة الثابت (r=1/2) بالشكل التالي:

$$(\alpha hf)^2 = (\alpha E)^2 = B^2 (hf - E_g^{opt.}) \quad \ldots (1)$$

وعندما تكون:

$$(\alpha hf)^2 = 0$$

فان:

$$E_g^{opt.} = hf$$

لذلك نرسم العلاقة بين $(\alpha hf)^2$ وطاقة الفوتون (hf)، ونمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة ($(\alpha hf)^2=0$) فنحصل على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح[7]، إذ بلغت (3.24eV) لأوكسيد الخارصين النقي كما يبين ذلك الشكل (a-4) ، هذه القيمة مقاربة للبحوث المنشورة في هذا المجال.

أما عند حساب طاقة الفجوة في الانتقال المباشر الممنوع ، أي إذا كان (r=3/2) فالمعادلة (3) يمكن كتابتها بالشكل:

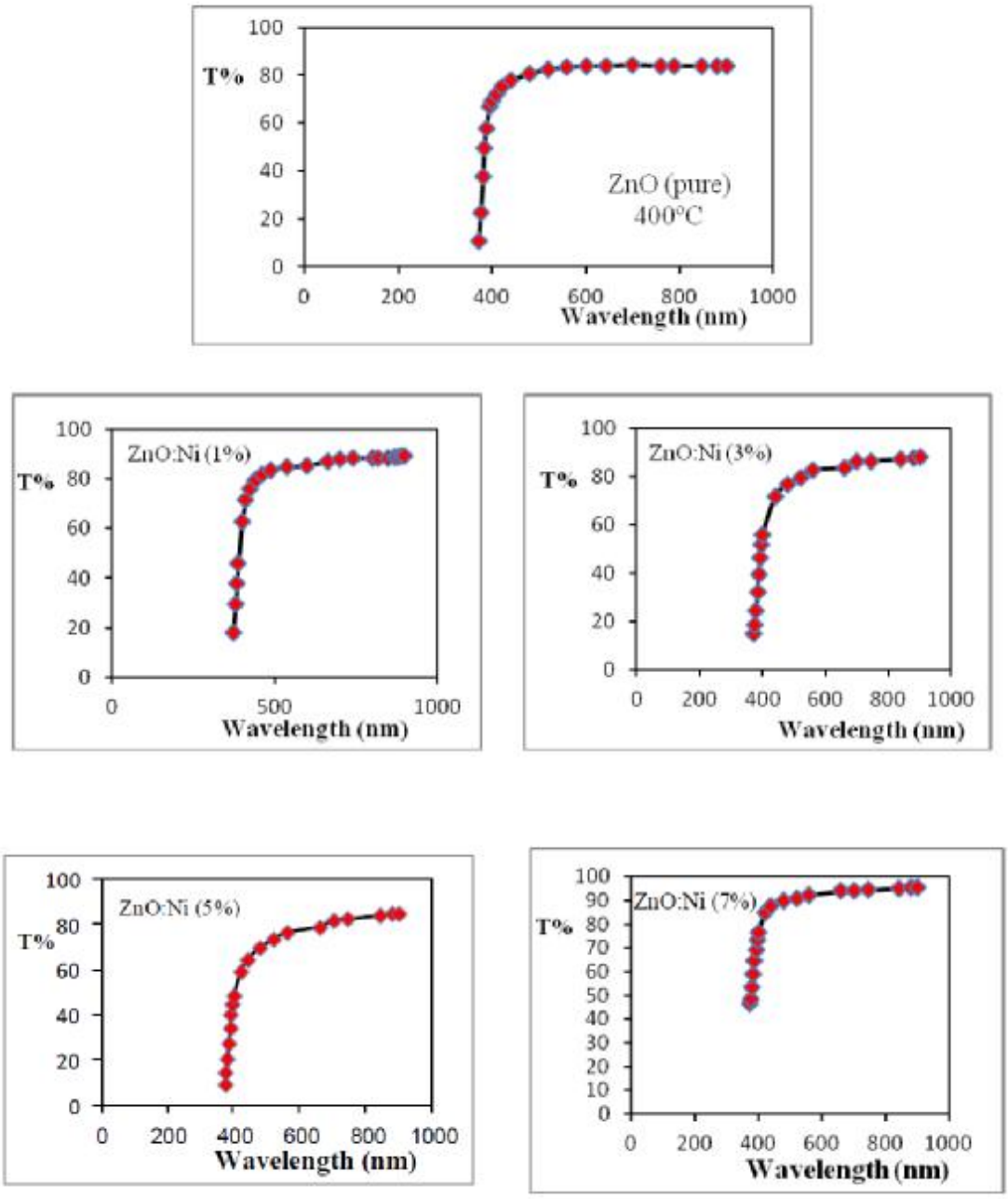
$$(\alpha hf)^{2/3} = B^{2/3} (hf - E_g^{opt.}) \quad .. (2)$$

برسم العلاقة بين $(\alpha hf)^{2/3}$ وطاقة الفوتون (hf) ومد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة [$(\alpha hf)^{2/3}$ =0] نحصل على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع[8]، إذ بلغت (3.18 eV) لأوكسيد الخارصين النقي كما يبين ذلك الشكل (b−4) ، وهي مقاربة للبحوث المنشورة في هذا المجال.

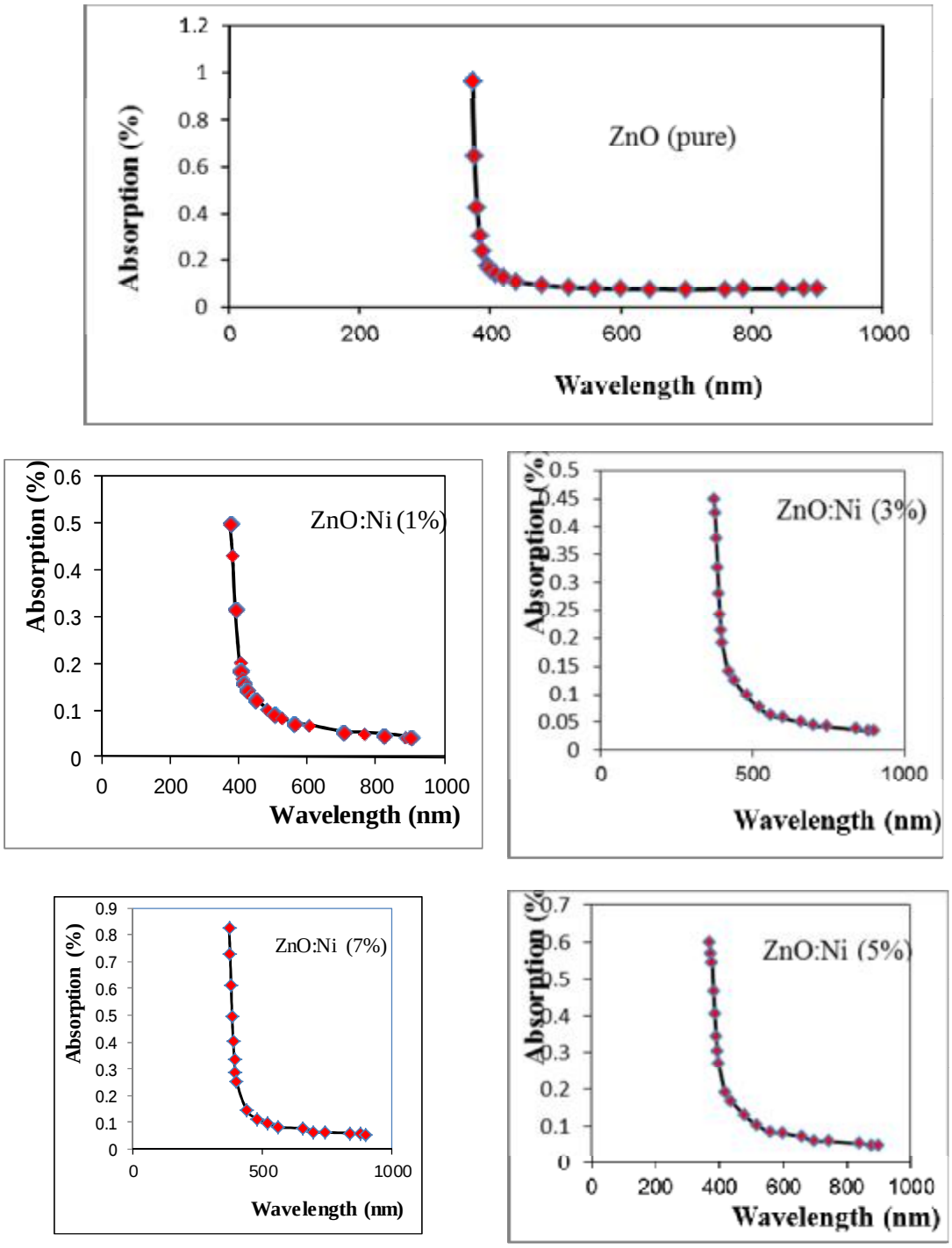
أما عند تشويب الأغشية بالنيكل بالنسب الحجمية %(1,3,5,7) نلاحظ أن طاقة الفجوة للإنتقال المباشر (المسموح والممنوع) تزداد مع زيادة التشويب كما يبين ذلك الأشكال(c,d−4) و(e,f,g,h,i,j−5) وتعزى الزيادة في فجوة الطاقة إلى إزاحة بورستين – موس (Burstein – Moss shift) التي تنص على إن: زيادة التشويب تؤدي إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة، وعليه فإن قعر حزمة التوصيل يصبح مملوءً جزئيا والانتقالات إلى المستويات المنخفضة منه غير مسموحة بسبب امتلائها بالإلكترونات وبالتالي فالانتقال الذي يمكن حدوثه فقط هو للفوتونات عالية الطاقة مما يعني زيادة فجوة الطاقة[9, 10] كما موضح في الجدول(2).

جدول (2) يبين قيم فجوة الطاقة المسموحة والممنوعة لغشاء ZnO النقي والمشوب بالنسب %(1,3,5,7)

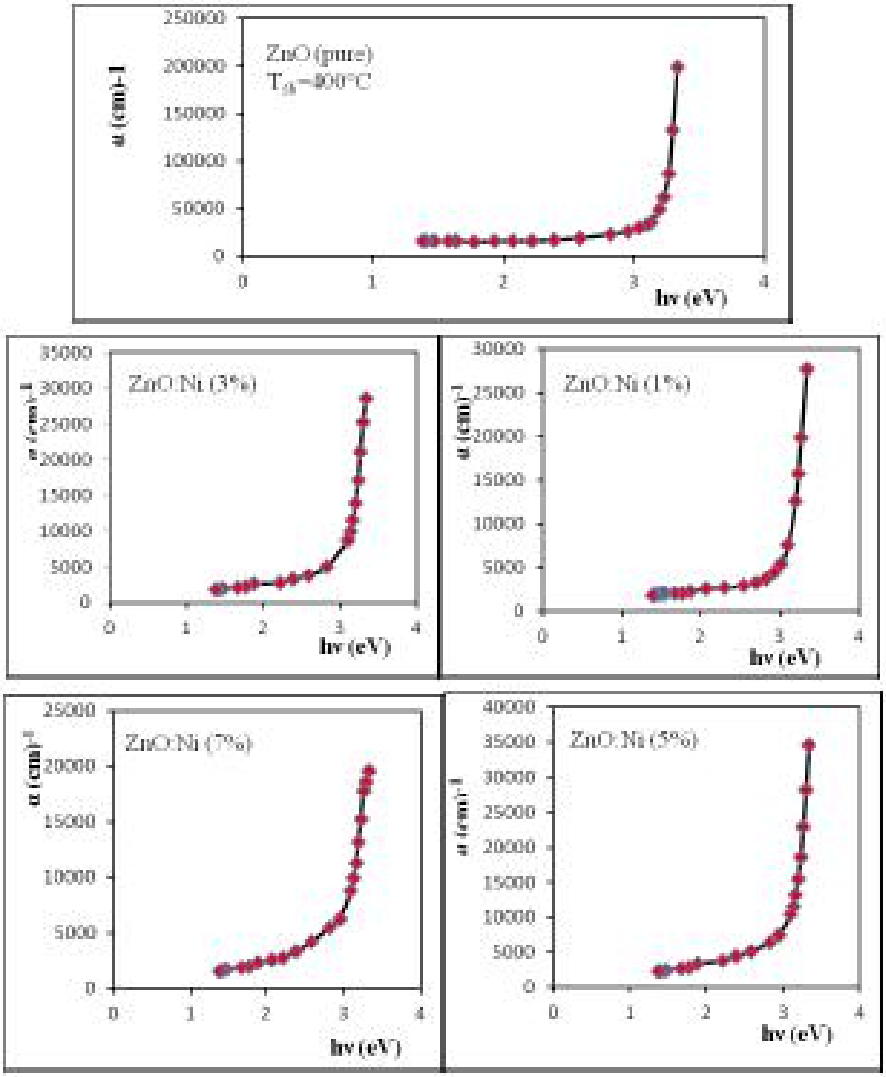
الغشاء ونسبة التشويب	مباشر مسموح $Eg^{opt.}$ (eV)	مباشر ممنوع $E'_g{}^{opt.}$ **(eV)**
ZnO(pure)	3.24	3.18
ZnO:Ni(1%)	3.16	3.08
ZnO:Ni(3%)	3.14	3.03
ZnO:Ni(5%)	3.18	2.93
ZnO:Ni(7%)	3.10	2.99



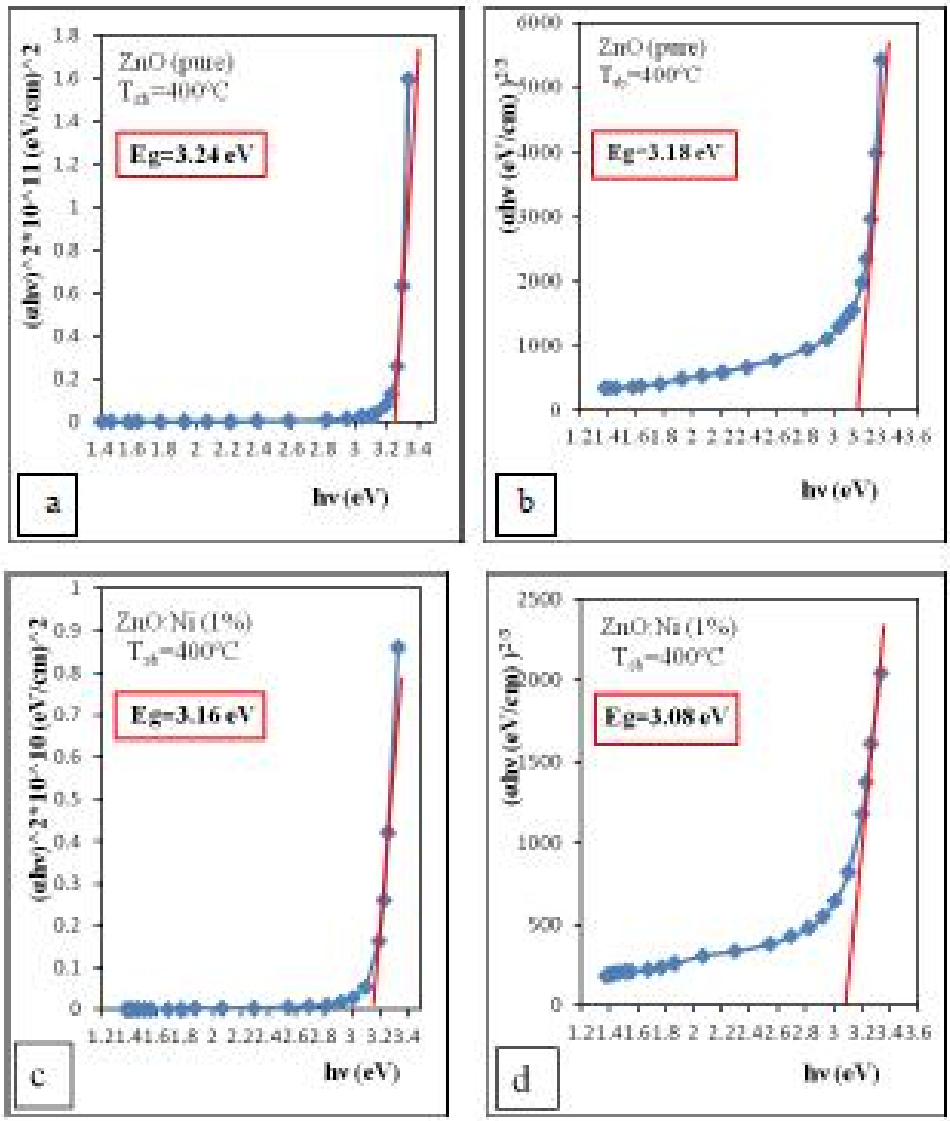
شكل (1) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية ZnO النقية والمشابه بالنيكل بنسب تشويب مختلفة.



شكل (2) الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية ZnO النقية والمشابه بالنيكل بنسب تشويب مختلفة %(1,3,5,7).



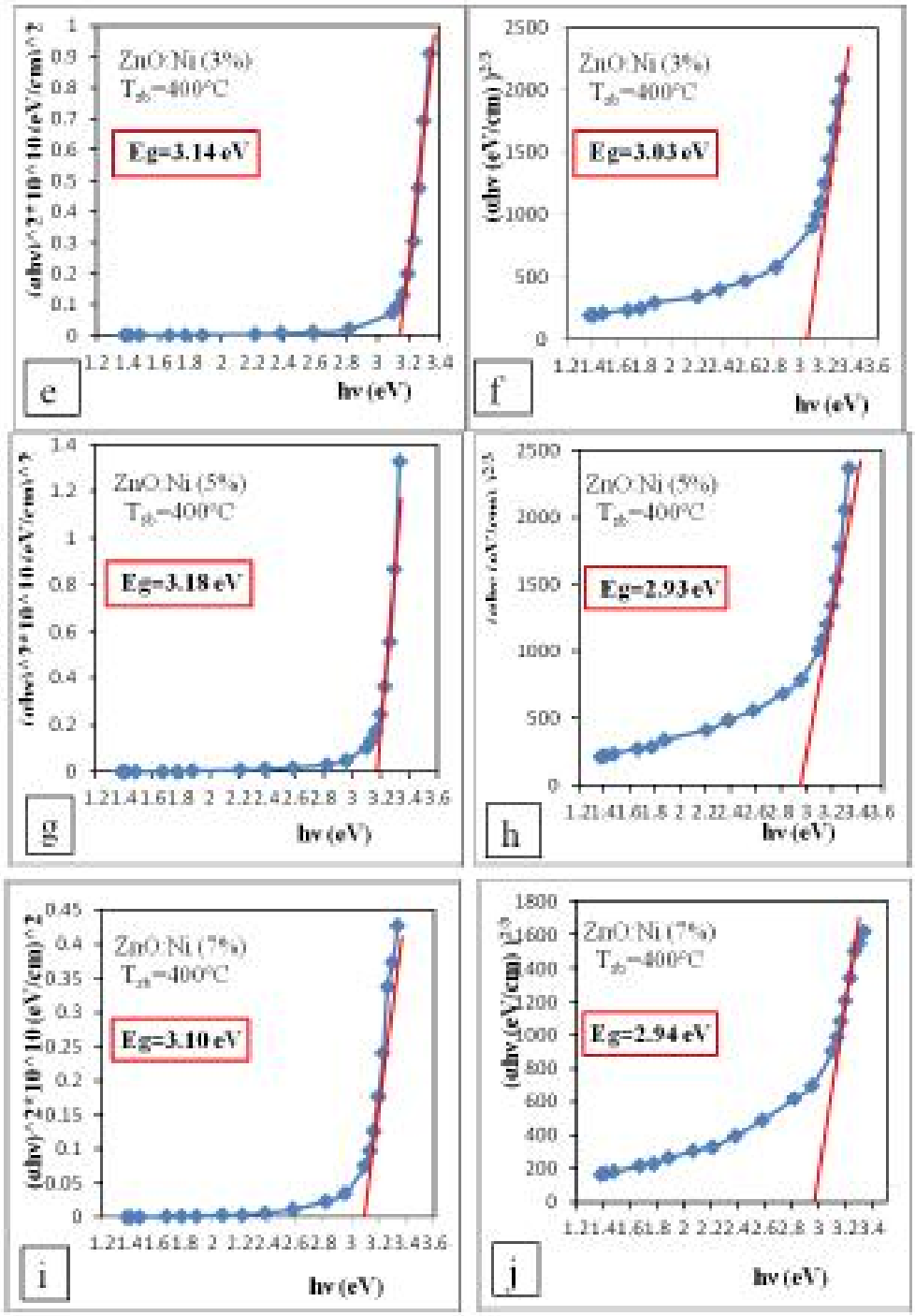
شكل (3) يوضح معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لاغشية ZnO النقية والمشابة بالنيكل بنسب مختلفة %(1,3,5,7).



شكل (4) الانتقالات الإلكترونية المباشرة لغشاء (ZnO) النقي والمشوب بالنيكل(1%)

(a) نقي المسموح (b) نقي الممنوع

(c) المشوب المسموح (d) المشوب الممنوع



شكل (5) الانتقالات الإلكترونية المباشرة لغشاء (ZnO) المشوب بالنيكل (Ni)

(e,g,i)المشوب المسموح (f,h,j) المشوب الممنوع

المصادر

[1]K.L. Chopra , " **Thin Film Phenomena** .", Mc.Graw New York , (1969). G,A. Wfi , "General Inorganic chemistry " , Translation of D.Habeb Abdul-Ahd Ogesten , Universty of mousl,(1986)

[2]حيدر غازي لازم الصبيحاوي" **دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الكادميوم المشوب بأوكسيد الزنك والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري**" رسالة ماجستير / كلية التربية/الجامعة المستنصرية ، (2003) .

[3]Tribble, "**Electrical Engineering Materials and Devices** " , University of Lawa , (2002) .

[4]D. Shen , X. Fan , J . Zhang and B . Li , " **High quality ZnO thin films growen by plasma enhanced chemical vapor deposition** ", J. Appl. Phys., Vol. 91, No. 1, P. 501, 2002 .

[5]M. Ren, Z. Mai, Y. Lu , "**The effects of the thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition**" , J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 1, P. 498, 2000.

[6]G. Gordon, J. Barton, "**Transparent conductor and barrier layers for thin film solar cells**", University of Cambridge , 2001, (Internet) http://www.sciencedirect.com.

[7]K. L. Chopra, "**Thin Film Devices Application**", Plenum Press, New York, 1983.

[8]F. Nagles, "**Electronic Transport In Amorphous Semiconductors**", (1979).

[9]S . Shanthi , C . Subramanian , P. Ramasmy cryst . "**Investigation on the Optical properties undoped fluorine doped and antimony doped Tin oxide films** " , Cryst . Res . Technol , Vol . 34 , P. 1037 - 1046 , (1999) .

[10]X. Li, D. Young H. Moutinho, Y. Yan, C. Narayanswamy, T. A. Gessert, T. Coutts, J. Electrochem. Solid State Lect. Vol. 4, No.(6), (2001) 43.

Study the Doping Effect of Nickel on the Optical Properties of (ZnO) Thin Films.

Sabri J. Mohammed , Khalaf.I.Khaleel , Qutaibah A. Abd-Aljabbar

Physics Dept. , College Of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

(Received: 21 / 10 / 2012 ---- Accepted: 11 / 12 / 2012)

Abstract

In the present work, optical properties where investigated of pure zinc oxide thin films and doped by Nickel (1,3,5,7)% which prepared by chemical spray pyrolysis were deposited on 400ºC glass substrates.

The zno (pure) film were found to exhibit high transmittance (82-90)%, in the visible regions, the doping films exhibit low transmittance, high absorbance and low Band gap.

Optical properties including calculation of energy gap for all kinds of optical electronic transitions, absorption coefficient and extinction coefficient were calculated for wavelengths (330-900nm).