تحضير غشاء اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز باستخدام تقنيه الترسيب (Sol-gel) المستخدم في تطبيقات الخلايا الشمسية

هدى خالد حميد زينب صباح عباس حسين حميد عبيد اسامه ناجي عبود

وزارة العلوم والتكنولوجيا - دائرة بحوث المواد

بغداد – العراق

الخلاصة

رسب غشائين رقيقين من اوكسيد الزنك احدهما مشوب بالمنغيز بنسبة 5% وزن باستخدام طريقة المحلول- هلام ،حضر المحلول من الزنك استيت هايدريد مع منغنيز استيت هايدريد وباستخدام مادة الداي مثيل فورمالديهايد بنقاوة0.1% كماده مذيب ورسب كلا الغشائين على شريحه من الزجاج العادي بالإبعـاد التالية (0.1*2.5*7.5) سم باستخدام طريقة الطلاء بالغمر، التلدين الحراري تم بدرجة حرارة 500°C ولمدة ساعة أظهرت تحليلات الاشعه السينية لغشاء اوكسيد الزنك غير المشوب تركيب بلوري سداسي وبالأخص للانعكاسات الموضحة في (100)،(002)،(101) استخدمت معادلة شيرر لتحديد الحجم الحبيبي للاغشيه المحضره ، هناك تغير بالتركيب البلوري والحجم الحبيبي عند التشويب بنسبة 5% من المنغنيز فضلا عن ذلك درست طبوغرافية السطح للغشائين المحضرين باستخدام مجهر القوه الذرية وأظهرت النتائج معدل خشونة السطح كان(81.1 و45.1) نانومتر .

كما درست الخواص البصرية من خلال تحديد النفاذيه للاغشيه المحضرة باستخدام مطيافية الاشعه فوق البنفسجية ولوحظ ازدياد فجوة الطاقة (3.3-3.7) إلكترون فولت عند التشويب بنسبة 5% وزن المنغنيز ،إن زيادة فجوة الطاقة جعل الاغشيه المحضرة مطابقة للمواصفات القياسية للاغشيه المستخدمة في الاجهزه البصرية والالكترونية.

الكلمات المفتاحيه: اوكسيد الزنك، الاغشيه الرقيقة،تأثير التشويب ، الخواص التركيبية و الخواص البصرية.

Preparation of Mn- doped ZnO Thin Film Using (Sol-gel) Method for Solar Cell Applications

Huda Kalid hameed Zeenb Sbah Abass Hassen Hameed Abeed Asama Nagee Abod

Ministry of Science and Technology / Directorate of Materials Research's

Baghdad-Iraq

E-mail :Huda_ht@yahoo.com

Abstract

Two thin films of zinc oxide one of them is doped by 5% wt Mn were deposited by (SoL-GeL)method. Sol prepared from Zinc Acetate Dihydrate, Manganies Acetate Dihydrate and Dimethylformamide, Fluk (0.1%)as solvent. both thin films were deposition on glass substrate with dimension of (7.5*2.5*0.1)cm using dip coating method,The analysis of (XRD) for Zinc oxide film showed polycrystalline hexagonal wurtzite structure especially in reflection planes (100),(002),(101).Scherrer‘s formula used to calculate crystallite size .There is changed in crystal structure and grain size when the thin film doped with 5% wt Mn. The morphological characterictic of thin films investegatied by atomic force microscopy .The results showed that the rate of surface roughness (41.1 and 81.4) nm also the optical properties studied by determing the transmittance by UV-Visi spectroscopy .The energy gap increased to (3.3-3.7) ev, when doped with 5% wt Mn,which made the prepared thin films agreed with the standard measurement for the thin films used in optical and electronic device.

.

Keywords: ZnO, Thin Film, Doping Effect, Structure and Optical Properties

المقدمه

في السنوات الاخيره كان هناك اهتمام كبير بالمساحيق النانويه المستخدمة في تحضير الاغشيه الرقيقة لامتلاكها خصائص فيزيائيه جيده تفوق المواد المايكرويه (Karamdel, *et al.*,2010) البحوث المتعلقة بدراسة المواد النانويه تركزت بصوره كبيره على طرق التحضير ودراسة الخصائص التركيبية والمجهريه والبصرية ودراسة تطبيقاتها في المجالات المختلفة (Abdullah, *et al.*, 2011).

ان مادة اوكسيد الزنك (ZnO) تعتبر من المواد الشبه موصله والتي ركزت عليها البحوث ألحديثه وعلى دراستها لما تتميز به من خصائص فيزيائيه جيده (Wang.*et al.* 2008). فهي ماده من نوع (n–type) ولديها فجوه طاقه عريضة تساوي (3.37) إلكترون فولت ذات تركيب بلوري سداسي (Kaneva, *et al.*, 2011).

ان مادة اوكسيد الزنك (ZnO) تدخل في العديد من التطبيقات فهي تدخل في تركيب الليزرات (Habib,*et al.*,2008) وفي الاجهزه الالكتروضوئيه قصيرة الطول ألموجي وكذلك تدخل في تركيب المتحسسات بأنواعها والخلايا ألشمسيه وغيرها. هنالك عدة طرق لتحضير مادة اوكسيد الزنك مثل التبخير الكيميائي(Rezaee, *et al.*,2009) والرش الكيميائي والترسيب بالحمام المائي وطريقة (Sol gel –) وتسمى طريقة (المحلول – هلام) التي حظيت باهتمام الباحثين فهي طريقه جيده من ناحية ألكلفه وإمكانية الحصول على التجانس الكيميائي بدقه عاليه في درجة حرارة تفاعل واطئه ، إمكانية السيطرة على الحجم الحبيبي والتركيب ألمجهري للاغشيه المحضرة

(Nicola ,2004.*et al* ,)

(Vinodkumar, *et al.*, 2009)

هدف البحث تحضير غشاء رقيق من اوكسيد الزنك واوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز بنسبة وزنيه بحدود(5%wt Mn) باستخدام طريقة (المحلول – هلام) وبحث الخواص التركيبية والمجهريه والبصرية للاغشيه المحضرة ودراسة تأثير التشويب على هذه الخواص .

المواد وطرائق العمل

رسب غشاء رقيق من اوكسيد الزنك وغشاء رقيق من اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز على شريحة زجاجيه باستخدام طريقة الطلاء بالغمر وبإتباع الخطوات التالية :

1. تحضير محلول متكون من إذابة Zinc Acetate Dihydrate $Zn(CH_3CO_2)_2 2H_2O$ في (120) مل من مادة (Dimethylformamide,Fluk) (C_3H_7NO) بنقاوة (0.1%) بمولارية (0.6M) وفي درجة حرارة الغرفة وهو المحلول رقم (1).
2. في عملية التشويب تم تهيئة محلول من إذابة Manganies Acetate Dihydrate $Mn(CH_3COO)_2 4H_2O$ بنسبة (5% wt Mn) في (120) مل من مادة Dimethylformamide, (Fluk) (C_3H_7NO) بنقاوة (0.1%) بمولارية (0.6M) وفي درجة حرارة الغرفه وهو المحلول رقم (2).
3. تم تحريك ومزج المحلولين باستخدام ألخلاط لمدة 72 ساعه للحصول على محاليل متجانسة تامة الإذابة بدرجة حرارة الغرفة.
4. نظفت الشريحة الزجاجية المستخدمة للترسيب باستخدام محلول من حامض الكبريتيك وبيروكسيد الهيدروجين بنسبة (1:1). حيث غمرت الشريحة بالمحلول لمدة ربع ساعة ومن ثم رفعت ووضعت بالايثانول وثم بالماء المقطر
5. للحصول على غشاء رقيق من اوكسيد الزنك (ZnO) غير مشوب غمرت الشريحة المنظفة في المحلول رقم (1) بمعدل (1 سم / دقيقه) لمدة خمس دقائق ورفعت لتجف بدرجة حرارة الغرفة

ثم أعيد غمرها (10) مرات بنفس الاسلوب للحصول على الغشاء.

6. بنفس الإلية غمرت الشريحة المنظفة في المحلول رقم (2) للحصول على غشاء رقيق من اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز (ZnO: M).

7. تم التلدين الحراري للاغشيه المحضرة والتي تشمل (ZnO; ZnO:M) في فرن بدرجة حرارة (500°C) ولمدة ساعة واحده. (Rezaee, *et al.*,2009)

8. حدد سمك الغشاء باستخدام طريقة الموجات فوق الصوتيه الذي يتكون من مجس يوضع على العينه في مواضع متعدده ومن ثم يؤخذ المعدل ويقاس سمك القاعده قبل عملية الترسيب ويستخرج السمك من الفرق بين السمكين وسمك الغشاء المحضر (100 nm).

9. درست الخواص التركيبية للاغشيه المحضرة باستخدام جهاز حيود الاشعه السينية (XRD) في مدى من زوايا الحيود تتراوح بين (60°–20°) فضلا عن دراسة الخواص ألمجهريه باستخدام مجهر القوه الذرية (Atomic Force Microscopic) والخواص البصرية للاغشيه الرقيقة المحضرة ودرست باستخدام مطيافية الاشعه المرئية فوق البنفسجية (UV–VISspectroscopy) بالأطوال الموجيه (300–800) نانومتر.

النتائج والمناقشة

الشكل (a–1) يوضح نمط الحيود لغشاء اوكسيد الزنك غير المشوب والذي أظهرته نتائج فحص (XRD) لمدى زوايا من (°20–°60) الغشاء المحضر والذي لوحظ لديه ترتيب بلوري سداسي من نوع (Wurtzite) واتجاه النمو المفضل يكون بالاتجاه (C–axis) أو المستوي (101) حيث لوحظ وجود هنالك زيادة لشدة الحزمه وحدتها.

حدد الحجم الحبيبي لغشاء اوكسيد الزنك باستخدام نمط حيود الاشعه السينيه ومعادلة شيرر الموضحه بالمعادله التاليه والتي اشار اليها : (Habib, *et al.*,2008)

$$D = 0.9\lambda / \beta\cos\theta$$

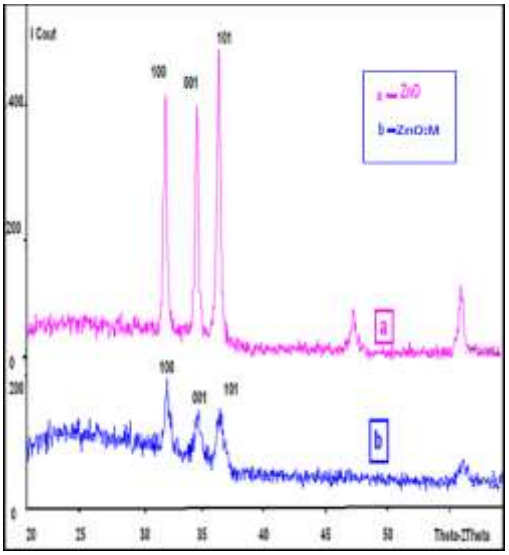
اذ ان :

(D)يمثل الحجم الحبيبي (nm)

(λ) الطول الموجي X–Ray والذي يساوي (1.54Å)

(β) تمثل FWHM في نمط XRD للغشاء المحضر.

(θ) تمثل زاويه حيود Bragg



شكل(1) نمط حيود الاشعه السينية
(a) ZnO (b) ZnO:M

والجدول (1) يبين هذه النتائج وحسابات الحجم الحبيبي لغشاء أوكسيد الزنك الملدن في درجة حرارة(500°C) .

جدول (1) حسابات الحجم الحبيبي لغشاء اوكسيد الزنك الغير مشوب.

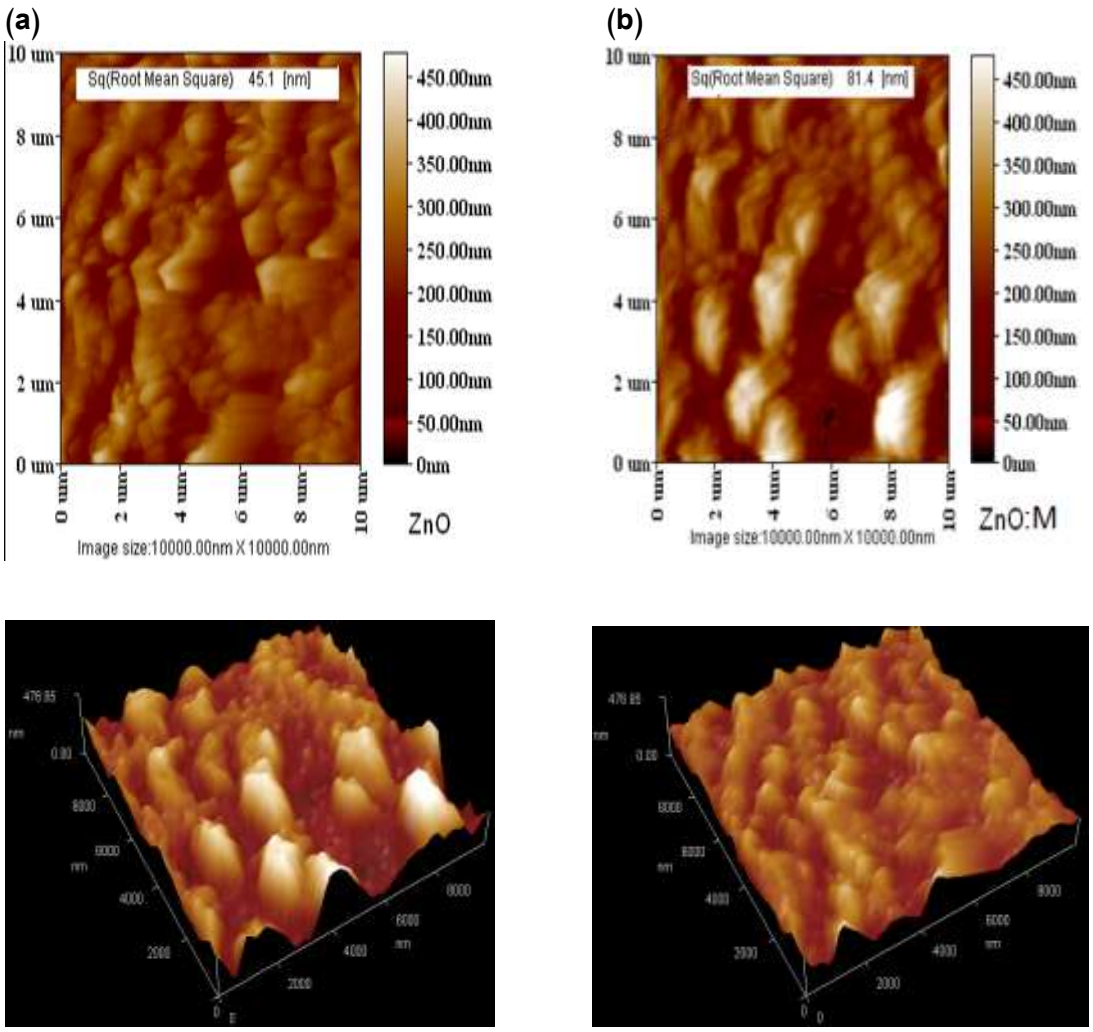
Annealing Temperature	Crystallite Size (nm)along diffraction planes		
	(100)	(002)	(101)
500 C°	380.12	279,25	327.74

جدول (2) حسابات الحجم الحبيبي لغشاء اوكسيد الزنك المشوب ب (5% wt Mn).

Annealing Temperature	Crystallite Size (nm)along diffraction planes		
	(100)	(002)	(101)
500 C°	296.03	261.08	203.35

أما الشكل (b–1) فيوضح نمط الحيود لغشاء اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز (5% wt Mn) أن عملية التشويب بالمنغنيز لها تأثير على البنية البلورية ولا يوجد تغيير جذري بالتركيب البلوري حيث أشارت النتائج قلة الشدة لقمم الحيود وعرض ألحزمه مما يدل على إن تأثير الاشابه هو إضعاف النمو البلوري باتجاه (C–axis). حسب الحجم الحبيبي لغشاء اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز باستخدام معادلة شيرر وكما موضح بالجدول (2) وهذه النتائج بينت ان عملية التشويب أدت ألى قلة في الحجم الحبيبي للغشاء المحضر.

الشكل (2) يوضح صور مجهريه بالابعاد الثنائيه والثلاثيه لفحص مجهر القوه الذريه للاغشيه المحضرة من تحليل فحص (AFM) لغشاء اوكسيد الزنك غير المشوب ودرست طبوغرافية السطح له وحدد معدل الخشونة له (RMS) والتي كانت (45.1) نانومتر (Zhange, *et al* .,2009).

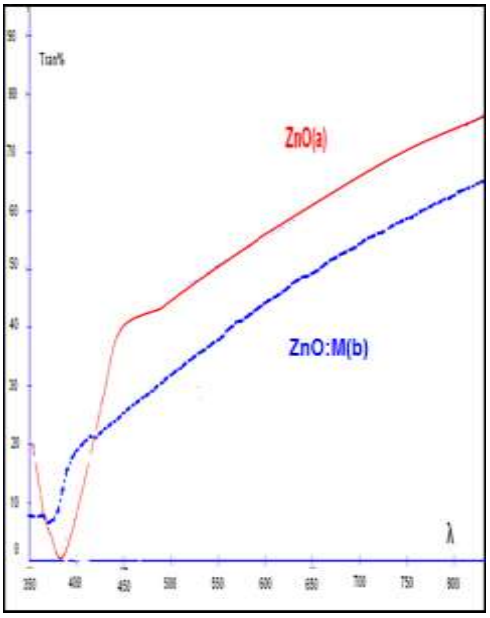


شكل(2) صور بالإبعاد الثنائية و الثلاثية لفحص (AFM)للغشاء غير مشوبZnO (a)
للغشاء المشوب بالمنغنيز ZnO: M 5% wt (b)

إما في حالة غشاء اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز فان ألاشابه زادت من خشونة السطح (RMS) واصبحت تساوي (81.4) نانومتر وكان انتشار الحبيبات بصوره عشوائية وقلة الحجم الحبيبي كما اشار اليها (Znaidia,*et al.*,2012).

النفاذيه العالية في المنطقة المرئية هي عامل مهم في استخدام الاغشيه المحضرة للعديد من التطبيقات مثل ألأجهزه البصرية والاجهزه الالكترونية لذلك درست النفاذيه من خلال إجراء فحص مطيافية الاشعه فوق البنفسجية (UV–VIS)

(Spectroscopy) والشكل (3) يبين النفاذيه كداله للطول ألموجي للاغشيه المحضرة وهذه النتيجة أظهرت إن النفاذيه تقريبا أعلى من 70% لكل الاغشيه المحضرة.



شكل (3) طيف النفاذيه للاغشيه ألمحضره.

(a)ZnO (b) ZnO: M

نظريا فان النفاذيه تعطي العلاقة بين معامل الامتصاص(α) وفجوة الطاقة للمادة شبه موصله وحسب العلاقة التالية والتي اشار لها: (Joseph, . *et al.*, 2006)

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - Eg)$$

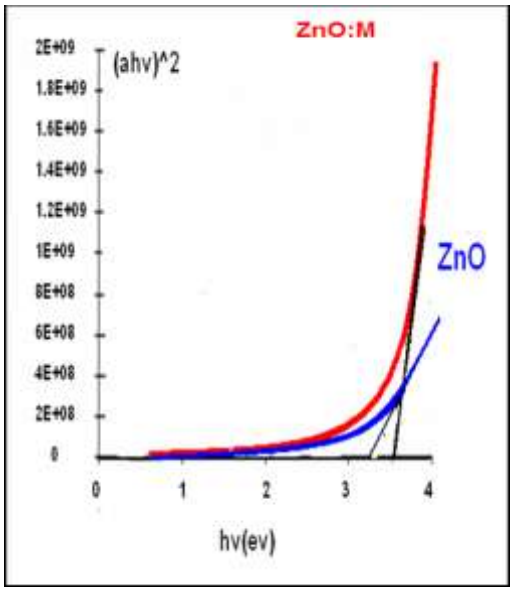
حيث أن:

(α) معامل الامتصاص. (Eg) فجوة الطاقة.

(h) ثابت بلانك الذي يساوي($6.63*10^{-34}$).

اما فجوة الطاقة للاغشيه المحضرة فحددت من خلال المماس الخطي للمنحني المستحصل من الرسم $(\alpha h\nu)^2$ VS.(hν) المبين في الشكل (4)حيث إن المماس الخطي يقطع محور (X) الذي يساوي فجوة الطاقة (Eg) .وفي البحث الحالي حسبت فجوة الطاقة لغشاء اوكسيد الزنك غير المشوب وكانت هي مقاربه لقيمة فجوة الطاقة (Eg) المحسوبة إلى اوكسيد الزنك (ZnO) في الأدبيات العلمية ألمنشوره. (*Nanda, 2010*)

أظهرت النتائج لحسابات فجوة الطاقة (Eg) للاغشيه المحضرة زيادة فجوة الطاقة عند التشويب وهذا كان بسبب انتقال مستوى(Fermi) إلى حزمة التوصيل وبذلك تم الامتصاص والانتقال للالكترونات بين حزمة التوصيل ومستوى (Fermi) بدل من حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل للمادة شبه ألموصله كما اوضحتها الدراسات السابقه. (Nanda,2010;Jeon, *et al.*,2006)



شكل(4) حسابات فجوة الطاقة لاوكسيد الزنك ZnO ولاوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز (M: 5% wt, ZnO).

الاستنتاجات

تم التوصل إلى تحضير غشائين رقيقين من اوكسيد الزنك احداهما مشوب بالمنغنيز بنسبة (5%wt) باستخدام طريقة (المحلول- هلام). الغشاء المحضر غير المشوب له تركيب بلوري سداسي بينما عملية التشويب كان لها تأثير كبير على التركيب البلوري وتقليل الحجم الحبيبي وزيادة خشونة السطح المحضر أيضا عملية التشويب ادت إلى زيادة في فجوة الطاقة لغشاء اوكسيد الزنك من(ev

3.3) الى مقدار (3.7ev) . إن زيادة فجوة الطاقة للاغشيه المحضرة مهم جدا لاستخدامها في العديد من التطبيقات كالاجهزه الضوئية والأجهزة الالكترونية.

المصادر

AbDullAH, H. S.; SElMAni, M.N.N ; Azi, A.P.S.; MEnon, S.; SHAAri and DEE, C.F. (2011), ZnO:Sn Deposition by Sol-gel Method: Effect of Annealing on the Structural, Morphology and Optical Properties Sains Malaysiana 40(3) ، 245–250 .

Habibi , M.H. and Khaledi , Sardashti, M. (2008) , Structure and Morphology of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films Prepared by Dip Spin – Coating Methods. J. Iran. Chem. Soc., Vol. 5 (4), pp. 603-609.

H.N. smitha , EA . revit to model the Cr triplet at 5 2004A .bangawre , india-(2009)

Nanda, S. (2010). Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film , Applied Physics Research. E-ISSN,1916-9647Vol. 2(1) , 74-78.

Nicola,R.S.; Farley, Chistopher.; Wang, J.; Chen, W. and Wang, M., (2008). Properties Analysis of Mn-Doped ZnO Piezoelectric Films. Journal of Alloys and Compounds, No. 449, 44-47.

Vinod, Vumar.antimtcrobial activity of pawetta indica leves. Journd of applied pharm a ceutlal Seienee vol.3 (ou) pp.078-082 (2013)

Zhange, Y.Z.; Li, H.; Pan, X.J.; Wang, T.; and Xie, E.Q. (2009). The Effects of Thermal Annealing on Properties of Mg;ZnO Films by Sputtering. Journal of Alloys and Compounds, 472, 208-210 .

Joseph,B.; P.K. Manoj and Vaidyah, V.K. (2006). Studies on the Structural, Electrical and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films Prepared by Chemical Spray Deposition. Ceram. Int. 32, 487-493.

Jeon,K.A.; Kim,H.; J.H. Shim; Lee, W.Y.; Jung, M.H. and Lee, S.Y. (2006). Magnetic and Optical Properties of ZnO, MnO Thin Preparel by Pulsed Laser Depostion . J. Cryst. Growth 287, 6 - 9.

Kaneva, N.V. and Dushkin, C.D. (2011). Preparation of Nanocrystalline Thin Films of ZnO by Sol-gel Dip Coating, Bulgarian Chemical Communications, 43 (2) , 259–263 .

Karamdel, J.; Dee, C.F.; and Majlis, B.H. (2010). Characterization and Aging Effect Study of Nitrogen-doped ZnO Nanofilm, Applied Surface Science. 256,P6164-6167.

R,Staddon.; Lixia, Zhao. and Duncan, H, Gregorh. (2004).Sol-gel Formation of Orderd Nanostructured Doped ZnO Films,University of Nottingham, Nottingham, No.G.7, 2RD,UK.

Znaidi*a*, L.; Touamb, T.; Vrela, D. N.; Soudeda, S.; Ben Yahiaa,; Brinzaa, O.; Fischerb, A. and Boudriouab, A. (2012), ZnO Thin Films Synthesized by Sol–Gel Process for Photonic Applications, Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science, 12, 766-769.

Rezaee, M.; Rokn-Abadi, M.; Behdani, H.; Arabshahi and N. Hosseini, (2009). Indium-doped Zinc Oxide Thin Films by Sol–Gel Method, Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Soc, Vol. 5(41)736-775 .