

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

* الجامعة المستنصرية - كلية التربية - قسم الفيزياء ** جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الفيزياء

الخلاصة

حضرت أغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ بالنسب الحجمية ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة ($400^\circ C$)، تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية لمدى الأطوال الموجية (350-900) nm، وتم حساب الثوابت البصرية للأغشية المحضرة التي تتضمن (معامل الامتصاص، معامل الخمود والتوصيلية البصرية) بوصفها دالة لطاقة الفوتون ووجد أنها تأثرت بتغيير النسب الحجمية. ووجدنا ان النفاذية وفجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء.

الكلمات المفتاحية: أغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ ، الخواص البصرية، التحلل الكيميائي الحراري

Studying the Optical Properties of $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ Thin Films prepared by Chemical Spray Pyrolysis technique

Nadir Fadhel Habubi* Sabah Anwer Salman** Aws Khawam Muhammed**

*Al-Mustansiriyah University - College of Education - Physics Dept.

**University of Diyala - College of Science - Physics Dept.

Received 3 December 2013 ; Accepted 5 January 2014

Abstract

$(Zn_{1-x}Fe_xO)$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8) thin films were prepared by Chemical Spray Pyrolysis technique, on glass substrates at a temperature of ($400^\circ C$), The optical properties were studied by recording the absorption and transmission spectra in the range (350-900) nm, the optical constants such as (absorption coefficient, extinction coefficient and optical conductivity) were calculated for the films as a function of photon energy, we found that the transmittance and the optical band gap for the direct allowed electronic transition decrease with the increasing of (Fe) concentration.

Keywords: $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ thin films, Optical Properties, Chemical Spray Pyrolysis.

المقدمة

أوكسيد الخارصين (ZnO) احد المركبات غير العضوية، ومن أشباه الموصلات التي تنتمي الى المجموعة الثانية والسادسة في الجدول الدوري، وتركيبه البلوري من النوع السداسي المتراص (Hexagonal Wurtzite)، إذ يمتاز بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة كبيرة نسبياً تصل الى ($3.37 eV$) وطاقة ربط اكسيتون عالية تصل الى ($60 meV$)، كذلك يصنف ضمن مجموعة أكاسيد التوصيل الشفافة ($TCO's$) (Transparent Conducting Oxides) المعروفة والتي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية من النوع السالب (n-type) في اغلب الأحيان [1]. وتستخدم أغشية أوكسيد الخارصين في كثير من التطبيقات منها النبايط الكهروبصرية (Optoelectronic Devices)، والنباط الفولتائية الضوئية

دراسة الخصائص البصرية لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

(Photovoltaic Devices) والدايودات العضوية الباعثة الضوء (OLED) (Organic Light Emitting Diodes) وتستخدم أيضاً كطبقات نافذة في الخلايا الشمسية، ومتحسسات الغاز (Gas Sensors) [2].
أوكسيد الحديد (Fe₂O₃) فهو احد مركبات الحديد ثلاثية التكافؤ والذي يمكن الحصول عليه من التسخين الشديد لكبريتات الحديدوز أو من تأكسد الحديدوز عند اضافة القلويات الى محلول الحديدوز، وتركيبه البلوري من النوع السداسي كما يعد اوكسيد الحديد (Fe₂O₃) شبه موصل من النوع (n-type) [3]. تستخدم أغشية أوكسيد الحديد كمرشحات للاشعاع في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة من الطيف المرئي، وتمتلك أغشية أوكسيد الحديد الرقيقة كفاءة عالية لتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية عند استعمالها قطعاً ضوئياً وتستخدم أيضاً في المنظومات الشمسية [4]. يهدف البحث الحالي الى معرفة تأثير المزج بالحديد على الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد الحارصين

الجانب العملي

لغرض تحضير أغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) تم استخدام مادة خلاص الحارصين المائية (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O)، وهي مادة بشكل مسحوق أبيض اللون ذات وزن جزيئي (219.49 g/mol). ومادة ثلاثي كلوريد الحديد والتي صيغتها الكيميائية (FeCl₃)، ووزنها الجزيئي (162.21 g/mol).
حضر المحلول بدرجة حرارة الغرفة بتركيز (0.1M) وذلك بإذابة (2.1949 g) من مادة خلاص الحارصين في (100 ml) ماء مقطر، وإذابة (1.6221 g) من مادة ثلاثي كلوريد الحديد في (100 ml) ماء مقطر، ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) ثم يترك المحلول لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود أي رواسب والتأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام.
بعدها يتم اضافة محلول ثلاثي كلوريد الحديد إلى محلول خلاص الحارصين والنسب الحجمية (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) المطلوبة ويتم تحريك المحلول جيداً بواسطة الخلاط المغناطيسي لضمان عملية التجانس الجيد. بعدها تم رش المحلول على القواعد الزجاجية، وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري.
تم ترسيب أغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) إذ كانت الأغشية المحضرة ذات تجانس جيد. وكانت الظروف المثلى لتحضير هذه الأغشية هي:

درجة حرارة القاعدة (400 °C)، المسافة العمودية بين جهاز الرش والقاعدة (29±1 cm)، معدل الترسيب (2.5 ml/min)، ضغط الهواء (10⁵ N/m²)، زمن الترنيد (10 sec)، مدة التوقف بعد كل رش (2 min).

تم استخدام الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المحضرة التي كانت بمقدار (560±20) nm. اشتملت القياسات البصرية قياس طيفي النفاذية (Transmittance) والامتصاصية (Absorbance) لمدى الأطوال الموجية 350-900 nm باستخدام مطياف (UV-Visible- Spectrophotometer) المجهز من شركة (SHIMADZU) اليابانية.

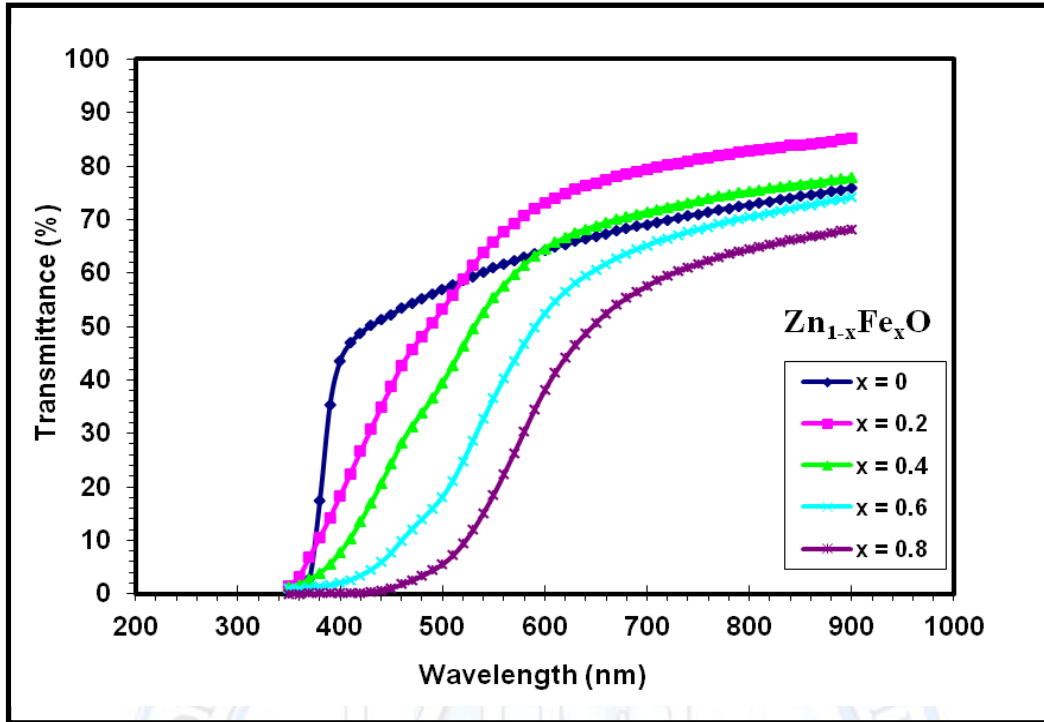
النتائج والمناقشة

يوضح الشكل (1) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) بالنسب الحجمية (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) نلاحظ من الشكل أن نفاذية الأغشية المحضرة تزداد مع زيادة الطول الموجي، وان كافة الأغشية المحضرة تمتلك نفاذية عالية في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء القريبة ضمن مدى الأطوال الموجية (600-900) nm، ونلاحظ أيضاً نقصان نفاذية الأغشية بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء ضمن مدى الأطوال الموجية القصيرة والطويلة، عدا النسبتين (x=0.2) و (x=0.4) فان نفاذيتهما تزداد بالمقارنة مع نفاذية الغشاء عند النسبة (x=0) ضمن مدى الأطوال الموجية (600-900) nm.

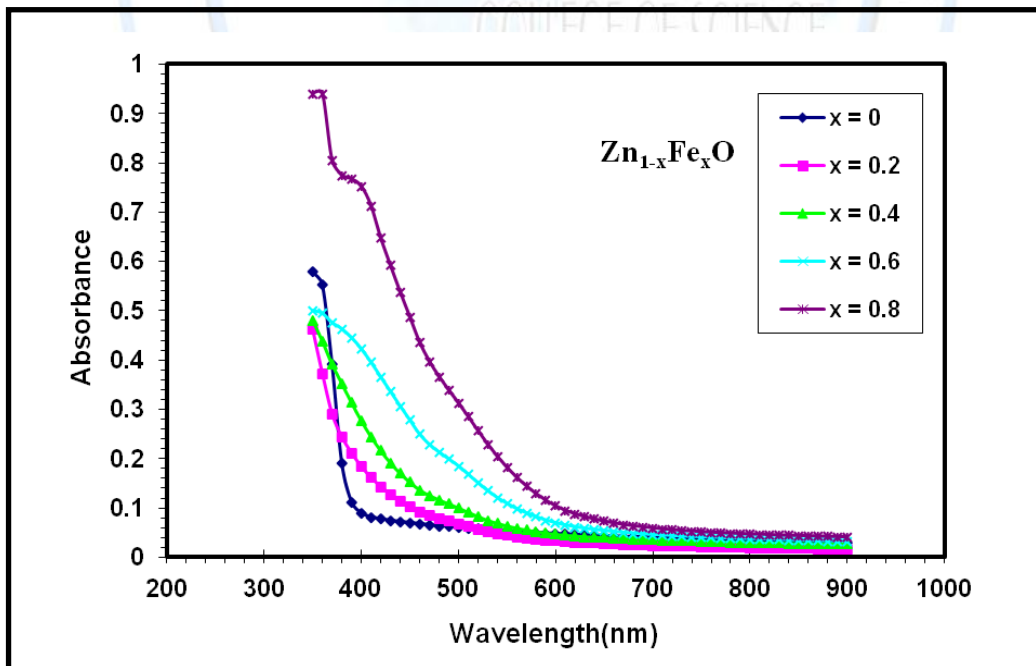
ويتضح من خلال طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي المبين بالشكل (2) لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) لكافة النسب الحجمية، ان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية ونلاحظ أيضاً ان زيادة نسبة (Fe) في الغشاء أدت الى زيادة في قيم الامتصاصية للأغشية المحضرة وخاصة عند مدى الأطوال الموجية القصيرة.

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***



الشكل (1): يوضح تغير النفاذية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ بالنسب الحجمية $(x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$.



الشكل (2): يوضح تغير الامتصاصية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ بالنسب الحجمية $(x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$.

دراسة الخصائص البصرية لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

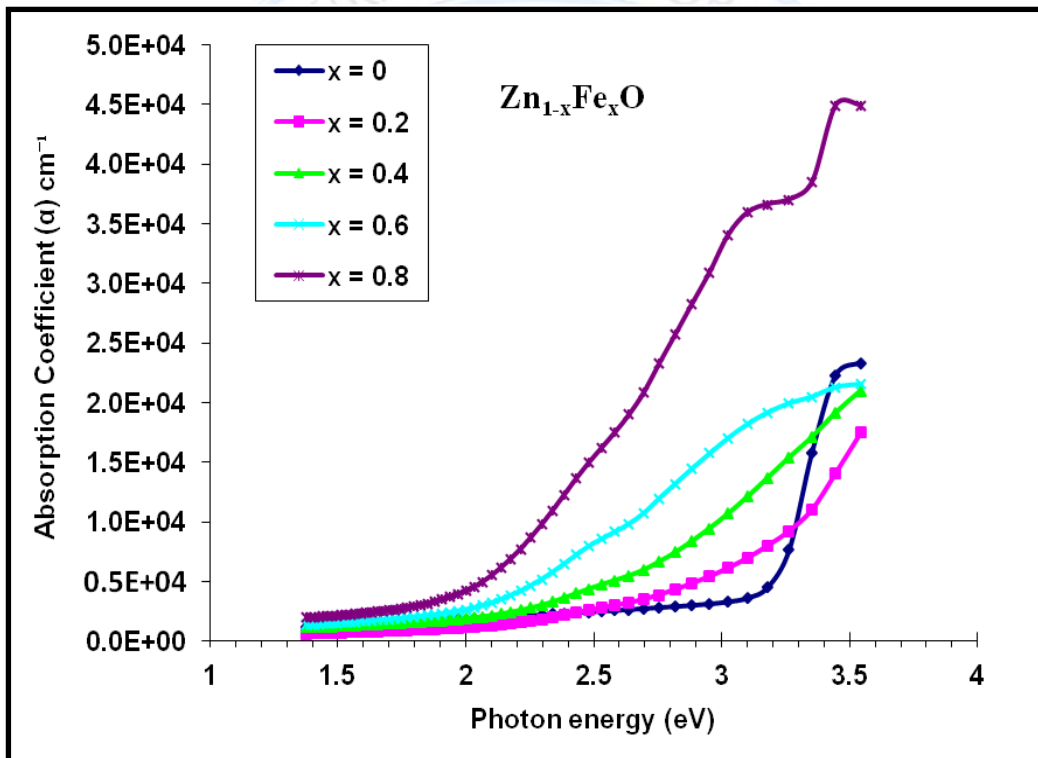
تم حساب معامل الامتصاص اعتماداً على المعادلة [5]:

$$\alpha = 2.303 A/t \quad \dots\dots\dots (1)$$

اذ ان :

α : معامل الامتصاص، A : الامتصاصية، t : سمك الغشاء

ويوضح الشكل (3) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) لكافة النسب الحجمية، وقد أظهرت النتائج أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون ولجميع الأغشية المحضرة، ونلاحظ أن قيم معامل الامتصاص لجميع النسب اكبر من (10⁴ cm⁻¹) عند الطاقات الفوتونية العالية مما يرجح حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة، ونجد ايضاً ان زيادة نسبة (Fe) في الغشاء قد ادت الى زيادة في قيم معامل الامتصاص للأغشية المحضرة.



الشكل (3): يوضح تغير معامل الامتصاص لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) بالنسب الحجمية (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8).

تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) باستخدام المعادلة [6]:

$$\alpha h \nu = \alpha_0 = P (h\nu - E_g)^r \quad \dots\dots\dots (2)$$

اذ ان :

E_g : فجوة الطاقة للانتقال المباشر، h ν : طاقة الفوتون الساقط، P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

وتكون قيمة الثابت $(r=1/2)$ ويتم حساب فجوة الطاقة من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون الساقط (hv) ، ويرسم مماس للجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha hv)^2=0$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة وكما هو موضح في الشكل (٤).
ان زيادة نسبة (Fe) في الغشاء أدت إلى حصول نقصان في قيمة فجوة الطاقة البصرية، إذ نجد ان قيمة فجوة الطاقة البصرية للنسبة $(x=0)$ هي (3.29 eV) وتقل مع زيادة نسبة (Fe) في الغشاء إلى ان تصل إلى (2.54 eV) عند النسبة $(x=0.8)$ ، وسبب نقصان قيمة فجوة الطاقة البصرية يعود إلى تكوين مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة البصرية والتي تعمل على امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة مما يؤدي إلى نقصان في قيمة فجوة الطاقة البصرية.
وتم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ، من المعادلة [7]:

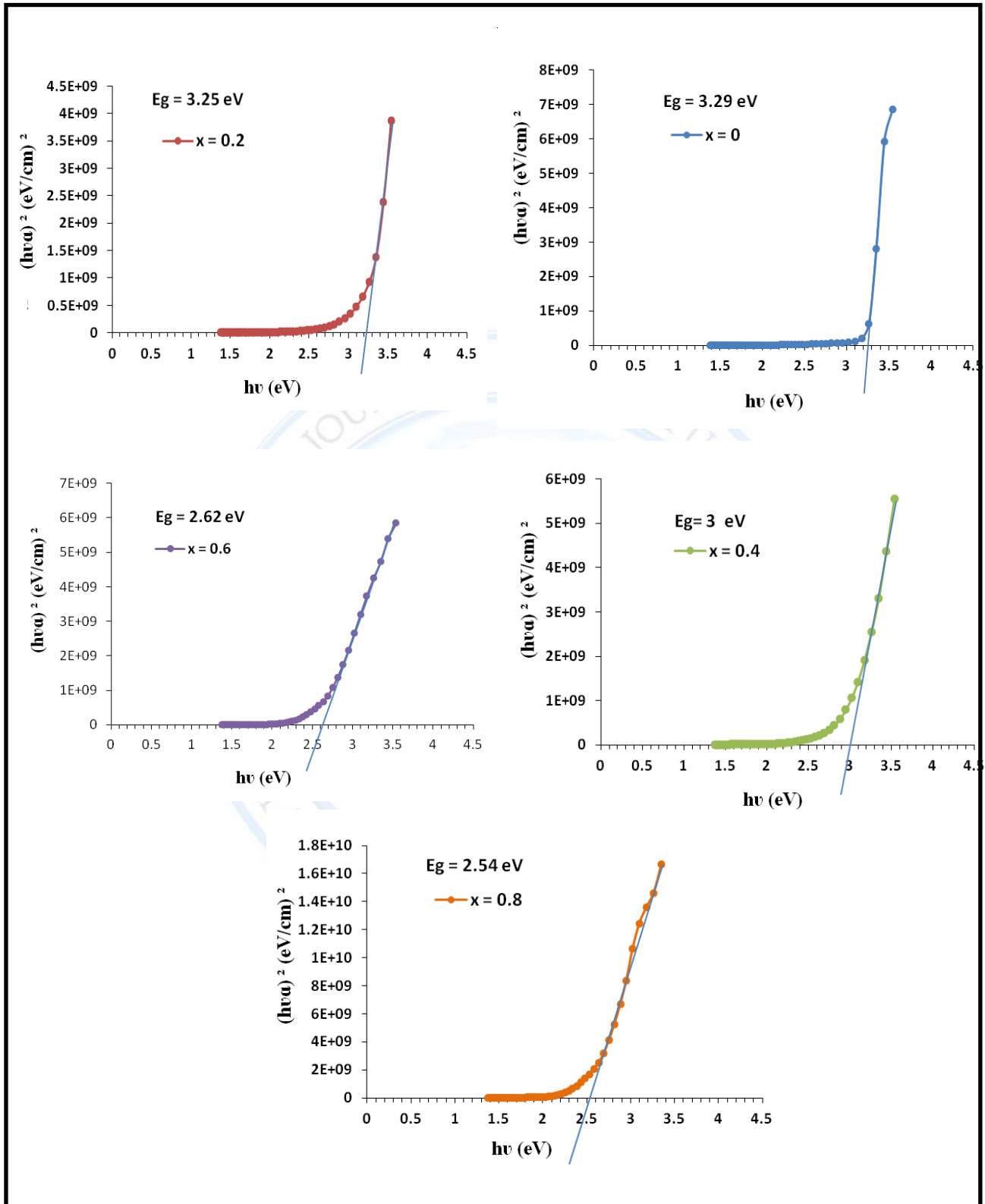
$$\alpha = D \exp(hv/\Delta E_U) \dots\dots\dots (3)$$

إذ إن :

D : ثابت التناسب، ΔE_U : عرض الذبول للحالات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذبول أورباخ).
إذ تم حساب طاقة ذبول أورباخ (ΔE_U) لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ لكافة النسب الحجمية بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين $(\ln \alpha)$ و (hv) وكما مبين في الشكل (٥)، إذ نجد ان قيمة طاقة أورباخ تزداد بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة ذبول أورباخ يكون معاكساً للسلوك البصري لقيمة طاقة الفجوة البصرية، ويبين الجدول (١) قيم فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقالات المباشرة المسموحة وقيم طاقة ذبول أورباخ لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ لكافة النسب الحجمية.

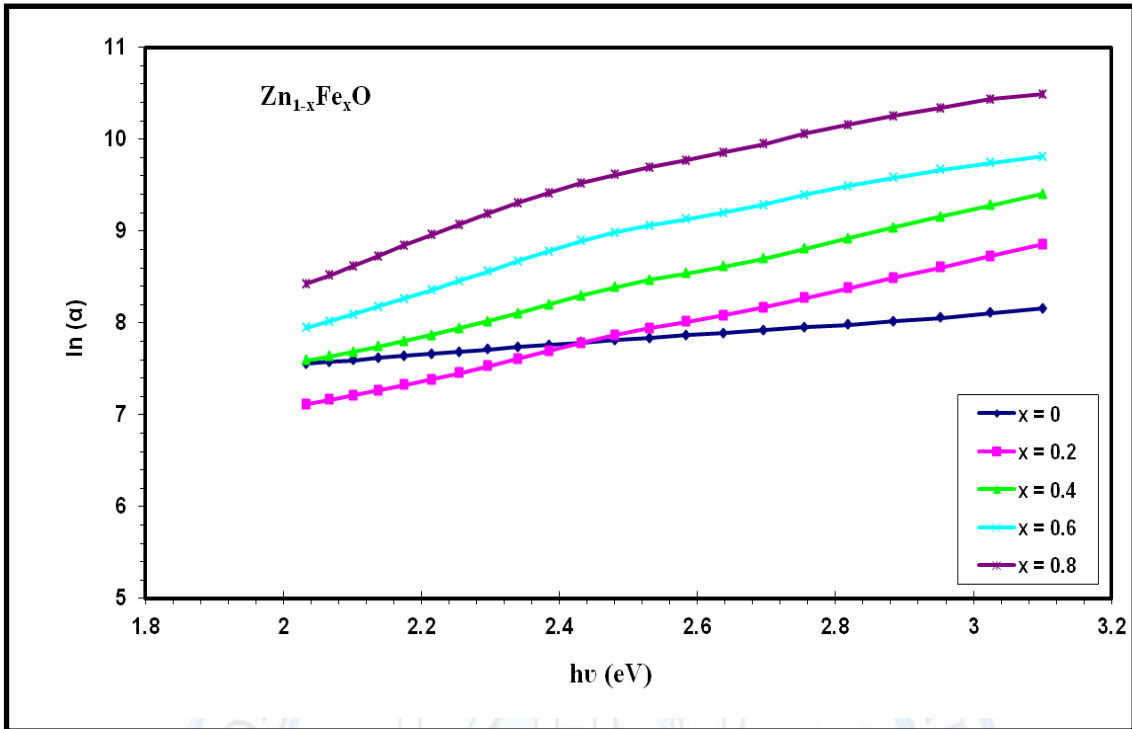
دراسة الخصائص البصرية لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) المحضرة بطريقة التخلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***



الشكل (٤): يوضح فجوة الطاقة البصرية لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) بالنسب الحجمية (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8).

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
 نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***



الشكل (5): تغير $(\ln\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ بالنسب الحجمية $(x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$.

الجدول (١)

Sample $(Zn_{1-x}Fe_xO)$	E_g (eV)	E_U (meV)
$x = 0$	3.29	٤٦٠
$x = 0.2$	3.25	522
$x = 0.4$	3	640
$x = 0.6$	2.62	723
$x = 0.8$	2.54	860

وتم حساب معامل الخمود لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ لكافة النسب الحجمية اعتماداً على العلاقة [8]:

$$k_o = (\alpha \lambda / 4 \pi) \dots\dots\dots (٤)$$

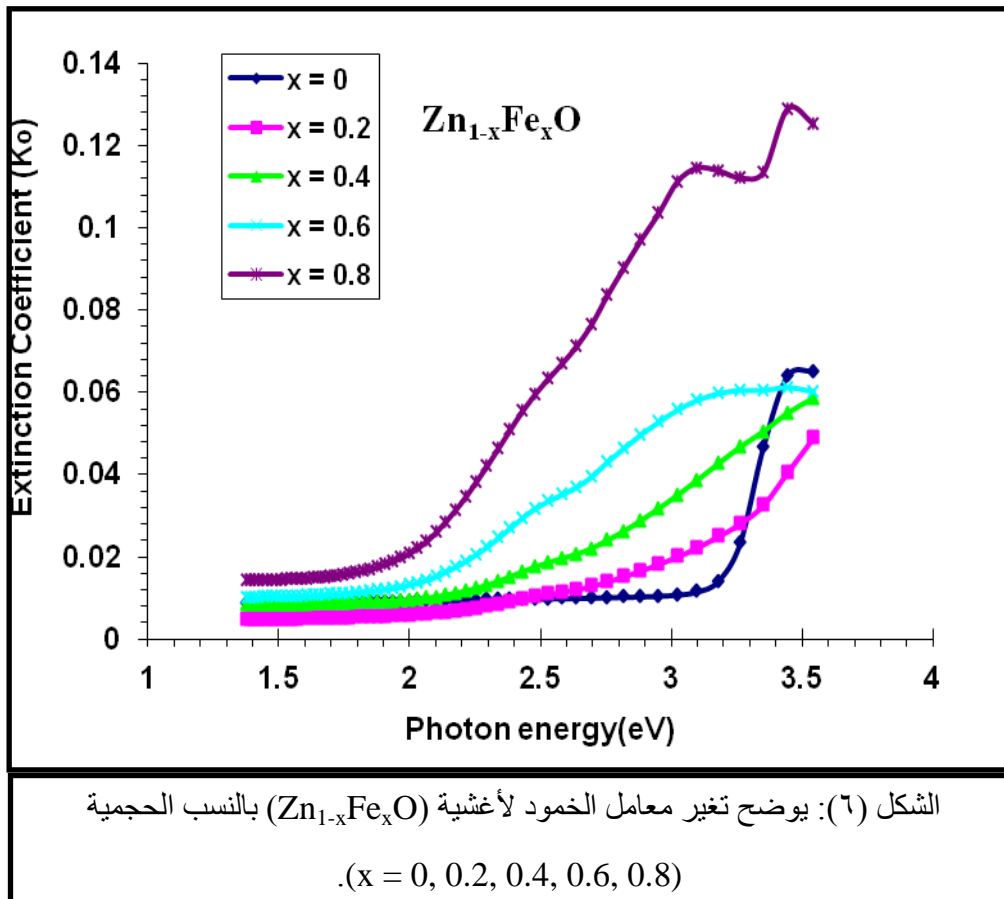
دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

اذ ان :

k_0 : معامل الخمود، λ : الطول الموجي للفوتون الساقط.

الشكل (٦) يوضح تغير معامل الخمود بوصفه دالة لطاقة الفوتون، إذ نلاحظ ان قيم معامل الخمود تكون قليلة عند الطاقات الواطئة وبعدها يتزايد تدريجياً بزيادة طاقة الفوتون بسبب زيادة قيم معامل الامتصاص بزيادة طاقة الفوتون و حسب العلاقة (٤)، بينما نلاحظ زيادة في قيمة معامل الخمود بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء والسبب نفسه.



وتم حساب التوصيلية البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ لكافة النسب الحجمية اعتماداً على العلاقة [9]:

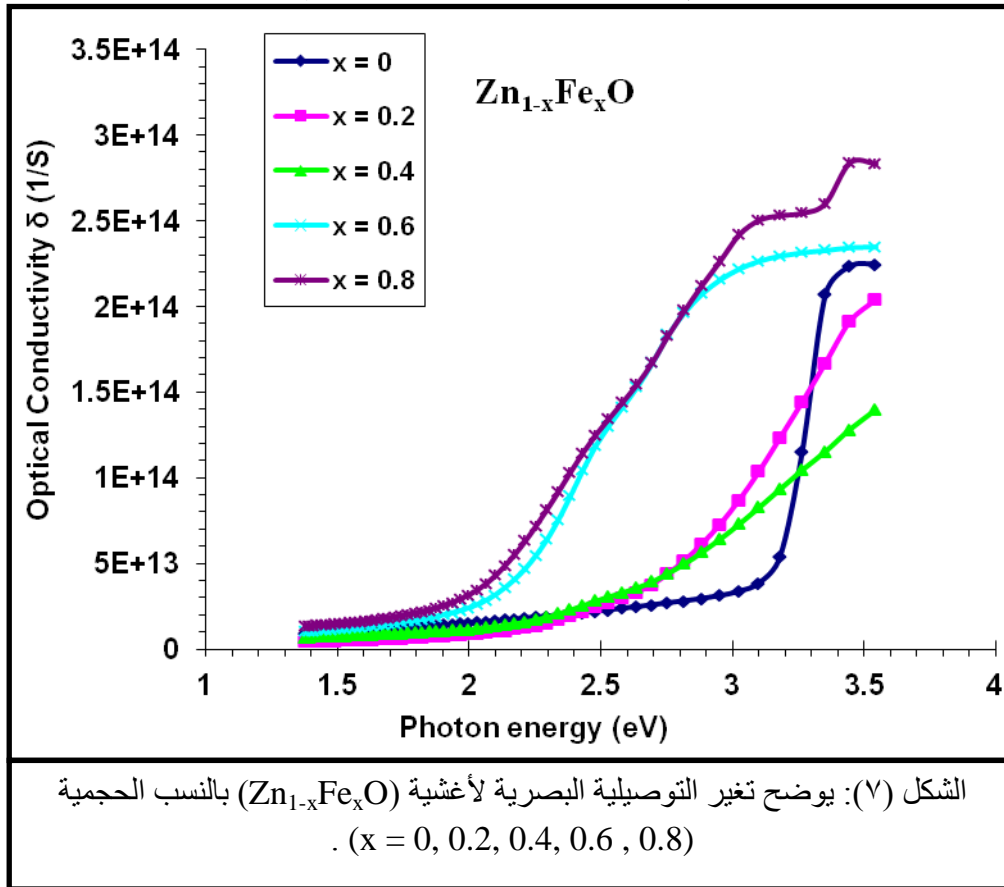
$$\sigma = \alpha n_0 c / 4\pi \quad \dots \dots \dots (5)$$

إذ إن:

σ : التوصيلية البصرية، n_0 : معامل الانكسار، c : سرعة الضوء
يتضح من الشكل (٧) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون، إذ نلاحظ ان التوصيلية البصرية تزداد مع زيادة طاقة الفوتون، ونلاحظ ايضاً ان قيمة التوصيلية البصرية تزداد بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء لان قيمتها تعتمد على معامل الامتصاص وفقاً للعلاقة (٥).

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***



الاستنتاجات

- ١- تحضير أغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ بنجاح باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- ١- نفاذية الأغشية تقل بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء.
- ٢- معامل الامتصاص يزداد بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء.
- ٣- فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء، اما قيمة طاقة اوريباخ تزداد بزيادة نسبة (Fe) في الغشاء.
- ٤- ان زيادة نسبة (Fe) في الغشاء ادت الى زيادة كل من معامل الخمود والتوصيلية البصرية.

دراسة الخصائص البصرية لأغشية $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي* صباح أنور سلمان** أوس خوام محمد***

References

- [1] P. Y. Yu, M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties", 4th edition, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, (2010).
- [2] T. K. Subarmanyam, B. Srinivasulu, S. Ulthna, "Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Journal Crystal Research Technology, Vol. 35, (2000), pp.(1193-1202).
- [3] H. G. Cha, C. W. Kim, Y. H. Kim, M. H. Jung, E. S. Ji, B. K. Das, J. C. Kim, Y. S. Kang, "Preparation and characterization of α - Fe_2O_3 Nanorod-Thin Film by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition" Thin Solid Films, Vol. 517, (2009), pp.(1853-1856).
- [4] F. G. Eotti, M. Guglielmi, P. Polato, G. D. Soraru, "Preparation and Characterization of Fe, Cr and Co Oxide Films on Flat Glass from Gels" Journal of Non Crystalline Solids, Vol. 63, (1984) pp.(251-259).
- [5] G. Busch, H. Schade, "Lectures on Solid State Physics", Bergman Press, London, (1976).
- [6] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley and Sons, (1999).
- [7] N. F. Mott, E. A. Davis, "Electronic Processes in non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press, (1979).
- [8] S. Goldsmith, "Filtered Vacuum arc Deposition of Undoped and Doped ZnO Thin Films: Electrical, Optical, and Structural Properties", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, (2006), pp.(3993-3999).
- [9] I. C. Ndukwe, "Solution Growth Characterization and Applications of Zinc Sulphide Thin Films", Solar Energy Materials and Solar cells, Vol. 40, (1996), pp.(123-131).