



A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped

(ZnO)_{1-x}(SeO₂)_x By (Sol–Gel spin coating)

(Reham.Z.hadi)¹

(Ail.S.Salih)²

University of Kirkuk /College of Science/Department of Physics

Abstract

In This research prepared Pure (ZnO) thin film was done by using (spin coating Sol–Gel) method and doped(ZnO)_{1-x}(SeO₂)_xas (x= 2.5%)molar ratio from the (SeO₂)to get the(ZnO)_{1-x}(SeO₂) and annealing temperature(400,500,600)C°.

the measurement of the Optical properties absorbance and transmittance of (ZnO). (ZnO)_{1-x}(SeO₂) were studies by using the (Uv–Visible) spectrophotometer in the wave length rang (300–1100nm), Calculated energy band gap of thin films with study the effect of temperature on prepared thin film .

Key Word:Thin film, ZnO, SeO₂, Spin coating , Sol–gel

دراسة الخصائص البصرية للأغشية (ZnO) النقية والمشابة $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$

بطريقة الطلاء الدوار

(Sol-Gel)(spin coating)

(علي اسماعيل صالح)²

(ريهام زيد هادي)¹

جامعة كركوك /كلية العلوم /قسم الفيزياء

(ali ismail salih@yahoo.com)²

(haitham.albayati1988@gmail.com)¹

الملخص

في هذا البحث حضرت أغشية (ZnO) النقية بطريقة الطلاء الدوار spin (Sol-Gel)(coating) وبعد ذلك تم أشابة هذه الأغشية بنسبة (٢,٥%) نسبة مولية من محلول (SeO_2) للحصول على أغشية مطعمة $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ ، ومن ثم تلدين هذه الأغشية في درجات حرارة تلدين مختلفة $^{\circ}\text{C}$ (400،500،600).

تم ايضا قياس الخصائص البصرية،النفاذية والامتصاصية للغشاء النقي (ZnO) والمشاب $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ بواسطة جهاز spectrophotometer (Uv-Visible) ولمدى الاطوال الموجية (300-1100)nm من ثم دراسة الخصائص البصرية لهذه الأغشية وحساب فجوة الطاقة للأغشية (ZnO) وأغشية $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ ودراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الأغشية المحضرة.

الكلمات الدالة : أغشية رقيقة ، ZnO ، SeO_2 ، الطلاء الدوارني ،المحلول الغروي.

١. المقدمة Introduction:

تُصنف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى مواد موصلة (Conductors) ومواد عازلة (Insulators) ومواد شبه موصلة (Semiconductors)، بالاعتماد على أساس تركيب الحزم للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة (Energy Gap) التي تفصل حزمة التوصيل (Conduction Band) عن حزمة التكافؤ (Valence Band).

تعد أشباه الموصلات مواد عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق (0°K)، وتصبح جيدة التوصيل الكهربائي عند رفع درجة حرارتها، [1] إحدى أهم أشباه الموصلات تلك هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent Conductive Oxides) و يطلق عليها اختصاراً (TCO)، وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات اوكسيدية مثالها (ZnO , In_2O_3) إن اوكسيد الخارصين (ZnO)، مركب شبه موصل ثنائي-سداسي (II-VI)، ذو فجوة طاقة مباشرة. ويعد اوكسيد الخارصين (ZnO) أحد الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) التي جذبت الكثير من الاهتمام بسبب خواصه النوعية، إذ يمتلك استقرارية بصرية وكيميائية عالية، و نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية (visible) والقريبة من تحت الحمراء (near infrared) [2] وقد اهتم الباحثون باوكسيد الخارصين لأسباب عدة منها وفرة مركباته في الطبيعة، غير سام، ومن العوامل التي من الممكن أن تؤثر في تركيب وخواص أغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) الفيزيائية، طبيعة مادة القاعدة المرسب عليها الغشاء، إذ تم ترسيب أغشية اوكسيد الخارصين وبطرائق متنوعة على قواعد مختلفة مثل (السيليكون، والياقوت الأزرق، وزرنيخ، والزجاج) [3].

قامت الباحثة Seham (2010) بتحضير أغشية (ZnO) النقية على قواعد زجاجية مسخنة عند درجة حرارة ($673\pm 5\text{K}$) بتقنية الرش الكيميائي الحراري والمدنة لمدة ساعة واحدة، وذلك لتصميم متحسس وتصنيعه للكشف عن الغازات، و قامت بدراسة الخواص البصرية، وتبين أن النفاذية تزداد زيادة قليلة بعد عملية التلدين وكذلك فجوة الطاقة [4].

قام الباحث (Chen) وآخرون (2011) بتحضير أغشية (ZnO) الرقيقة على قواعد زجاجية بطريقة المحلول الغروي، و تمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية، و أظهرت

النتائج أن زيادة سمك الغشاء أدى إلى نقصان العشوائية في تركيب الغشاء وزيادة التبلور بصورة تدريجية مع السمك وأن معامل الانكسار يتحسن، والنفاذية بالكاد تتغير مع تغير السمك [5].

درس الباحث (Gumusetal.) (2006) الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) الرقيقة، المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وترسيبها على قواعد زجاجية بدرجة حرارة 400°C ، وكانت الأغشية متعددة التبلور ذات تركيب متراس وبالاتجاه السائد (002) وكان الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة (40nm) والنفاذية أكثر من (90%) في المنطقة المرئية، وتظهر حافة الامتصاص الحادة بالقرب من (380 nm) وكانت قيم فجوة الطاقة البصرية المباشرة بقيمة [6] (3.27 eV).

يهدف البحث الى دراسة الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) النقية والمشبة بثنائي أكسيد السليسيوم $(ZnO)_{1-x}(SeO_2)_x$ وحساب فجوة الطاقة لها ودراسة النفاذية والامتصاصية ومعرفة مدى تأثير درجة الحرارة على الأغشية المحضرة .

٢. الجزء النظري (Theoretical part)

(١,٢) النفاذية Transmittance

عندما يسقط ضوء على شبه الموصل فإن جزءاً من الأشعة الساقطة سوف تنعكس والآخر يمتص داخل المادة والجزء المتبقي سوف ينفذ. لذلك يمكن تعريف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة (IT) إلى شدة الأشعة الساقطة (Io):

$$T = \frac{I_T}{I_o} \quad \text{-----} \quad (1)$$

(٢,٢) الامتصاصية Absorbance

يمكن تعريف الامتصاصية (A) على أنها شدة الأشعة الممتصة (IA) بالغشاء الى شدة الأشعة الساقطة عليه (Io) والمتمثلة وخلال عملية الامتصاص يتم تحويل الطاقة الضوئية الى شكل اخر من الطاقة مثل الحرارية او طاقة كيميائية اشكال الطاقة [7]

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \text{-----} \quad (2)$$

(٣,٣) فجوة الطاقة Energy Gap

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه الموصلات النقية، وإنما تتواجد فيها لفترة زمنية قصيرة جدا في أشباه الموصلات المشوبة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة [8].

٢. الجزء العملي (Experimental Part)

تم تحضير محلول اوكسيد الخارصين (ZnO) لتحضير أغشية (ZnO) استعملت مادة خلاات الزنك (Zinc Acetate Dehydrate) وصيغتها الكيميائية [Zn(CH₃COO)₂.H₂O] بنقاوة (99.5%) وهي عبارة عن مسحوق ابيض سريع الذوبان في الكحول ،وزنه الجزيئي (219.5g/mol) خُضر محلول المادة بدرجة حرارة الغرفة وبتركيز [0.75M] وذلك بأذابة مقدار (6.585g) من مادة اسيتات الزنك بمقدار (40ml) من محلول كحول الايثانول (CH₃OH) واطافة مادة تعمل كمادة مثبتة وكذلك تعمل على زيادة تجانس المحلول الغروي و زيادة تثبيته على القاعدة الزجاجية و تقليل من تبخر المحلول واستخدمت هنا (Diethanol amin (DEA)) بمقدار (2.1g)،ويضاف الى المحلول (خلاات الزنك +كحول الايثانول)،عن طريق السحاحة وعلى شكل قطرات ويترك وبعد الاذابة اسيتات الزنك يحفظ هذا الخليط في قنينة حجمية ويترك لمدة 24 ساعة لضمان التجانس و التأكد عدم وجود رواسب او عوالق فيه ولمعرفة الوزن الازم اذابته استخدمت العلاقة التالية :-

$$W_m = V_o \cdot M_{wt} \cdot M / 1000 \quad \text{---} \quad (3)$$

M : التركيز المولاري V o : حجم الماء المطلوب، Mwt : الوزن الجزيئي لمادة اذابته Wm

و :الوزن المراد اذابته

أما محلول الأشابة SeO₂ هو من مادة صلبة ،عديم اللون تتألف من سلسلة با لتناوب من ذرات السيليونيوم والاكسجين ويتم تحضير محلول ثنائي اوكسيد السيليونيوم بتركيز [0.3M] ،من خلال اذابة مقدار 1.332g يتم اذابتها بمقدار [40ml] من كحول الميثانول ويأخذ نسبة من هذا محلول الأشابة بنسبة [2.5%] ،ويضاف الى محلول خلاات الزنك ويشوب به ويتم الترسيب الخليط بعدتركه هذا المحلول ليتعتق لمدة ٢٤ ساعة والتأكد من التجانس وعدم وجود رواسب فيه ويتم الترسيب على قواعد زجاجية بعد تنظيفها جيدا بالايثانول لمدة ٢٠ دقيقة وبعد ذلك ينظف بالاستيون

لمدة ٢٠ دقيقة ويترك بعد ذلك في حمام النترريك المركز ليتم التخلص من جميع العوالق الموجودة على القواعد الزجاجية ليتم الترسيب عليها والحصول على غشاء رقيق أما عملية الترسيب فانها تمت باستخدام جهاز الطلاء الدوراني VTC-100 Vacuum Spin (Coater) والمصنع من قبل (MTI-Corporation)

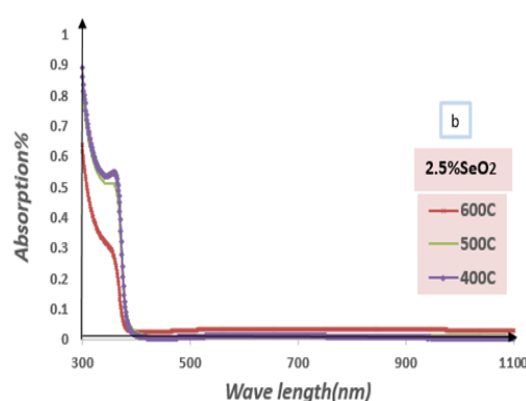
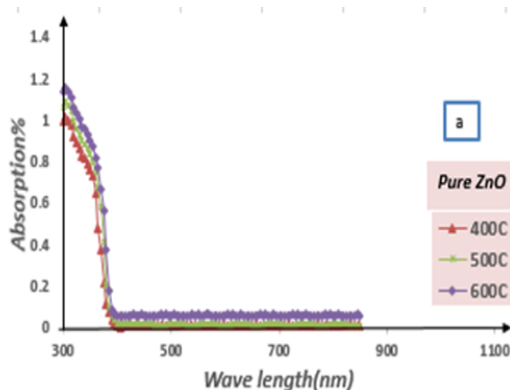
3. النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

تم في هذا البحث دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة باستخدام جهاز (UV-Visible Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية لمدى الأطوال الموجية (300-1100)nm ، اشتملت القياسات الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) ودراسة فجوة الطاقة (EnergyGap).

(1.3) النفاذية (Transmittance)

تم دراسة النفاذية للأغشية المحضرة النقية (ZnO) والمشابة $(ZnO)_{1-x}(SeO_2)_x$ الشكل (a.1) يبين النفاذية للأغشية النقية (ZnO) ، اذ ان النفاذية يقل بزيادة درجة حرارة التلدين ، اما الشكل (b.1) يبين نفاذية اغشية المشابة $(ZnO)_{1-x}(SeO_2)_x$ يتبين النفاذية لأغشية (ZnO) تزداد بعد الأشابة $(ZnO)_{1-x}(SeO_2)_x$ والسبب في ذلك يعود الى دخول ذرات السليسيوم في تركيب اوكسيد الخارصين، كذلك زيادة درجة الحرارة عملت

ع
ي
ز
ي
ا
ب



الذرات وبالتالي يؤدي الى زيادة النفاذية

الشكل (b.1) يبين طيف النفاذية للاغشية المشوية الشكل (a.1) يبين النفاذية للاغشية النقية $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$

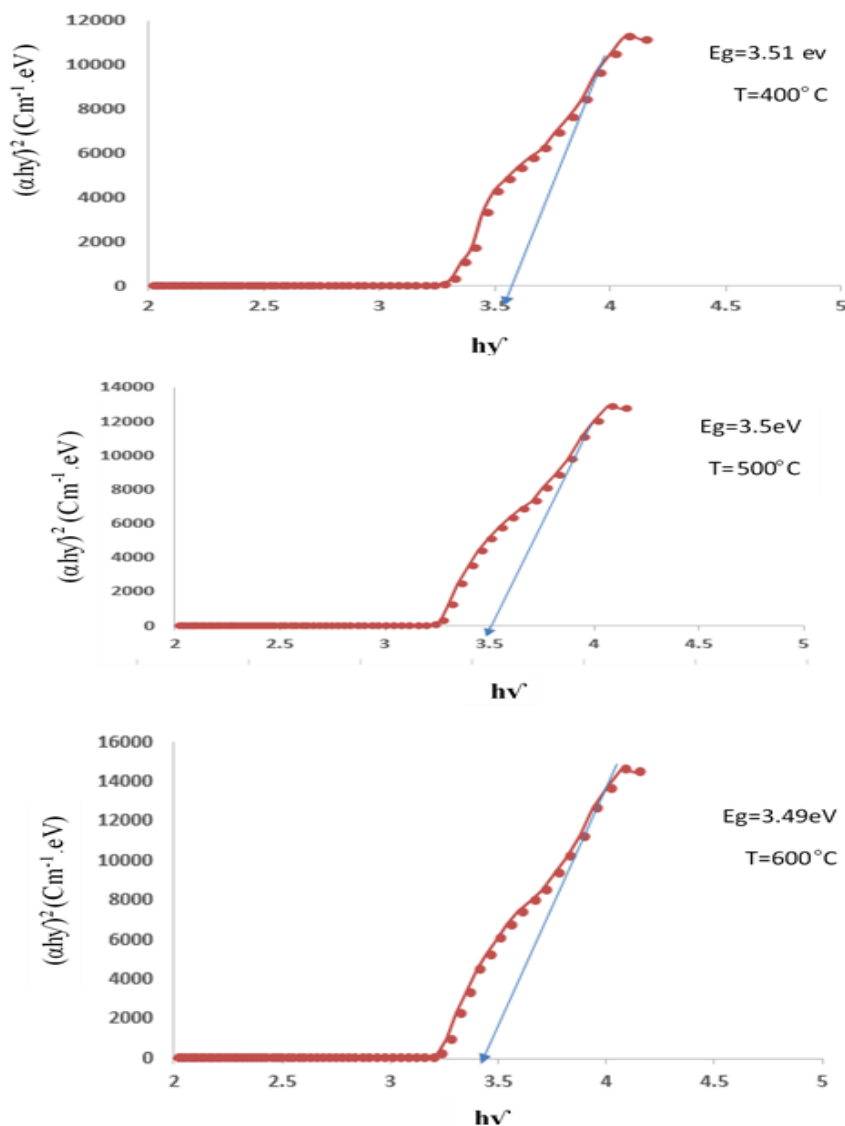
(2,3) الامتصاصية (Absorbance)

أنَّ الشكل (a.2) يبين طيف الامتصاصية لغشاء (ZnO) النقي ووجد أنَّ الامتصاصية للغشاء النقي (ZnO) يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين على عكس ما حصل بالنسبة للغشاء المشوب ب SeO_2 حيث تقل الامتصاصية، ويبين الشكل (b.2) الامتصاصية للغشاء بعد الأشابة $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ ، إذ يتبين أنَّ الامتصاصية يقل بزيادة الطول الموجي بسبب قلة طاقات الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، إذ إن ووجد ان الامتصاصية يقل بعد الأشابة ويقل بزيادة درجة الحرارة .

الشكل (b.2) يبين الامتصاصية $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ الشكل (a.2) طيف الامتصاصية للاغشية النقية في درجة الحرارة $(400,500,600)^\circ\text{C}$ (ZnO) في درجة الحرارة $(400,500,600)^\circ\text{C}$

(3,3) فجوة الطاقة Band gap

وتم في هذه الدراسة حساب فجوة الطاقة البصرية من خلال رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ وبوساطة مد خط مستقيم يكون امتداده قاطعا محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند $(h\nu)\alpha=0$. حيث يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع مع محور الطاقة لحساب فجوة الطاقة للانتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة، يبين الشكل (3) فجوة الطاقة لغشاء (ZnO) النقي إذ وجد بانها تقل بزيادة درجة الحرارة .



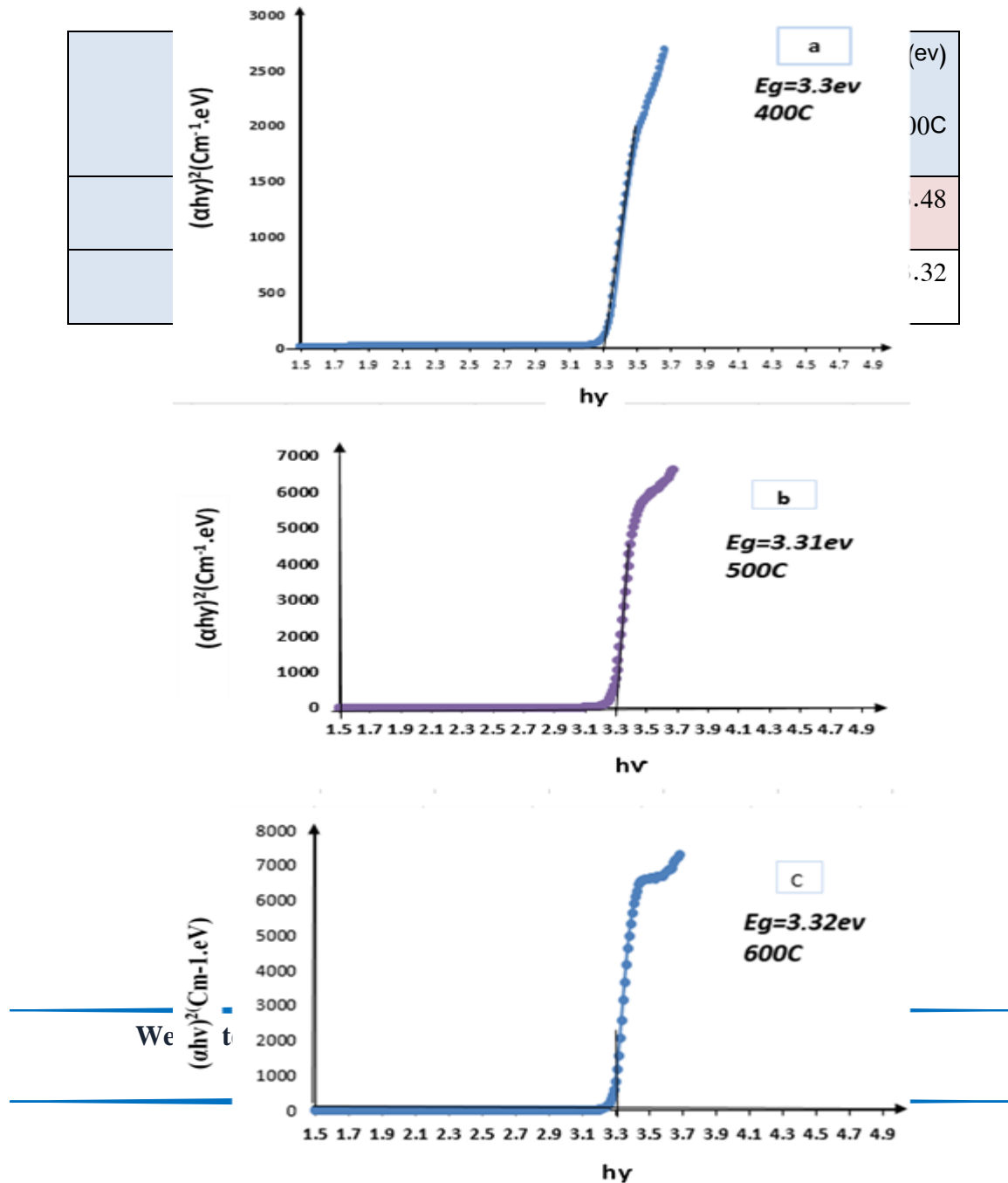
الشكل (٣) يبين فجوة الطاقة لغشاء (ZnO) النقي في درجات الحرارة المختلفة (400,500,600) °C

أن الشكل (4) يبين فجوة الطاقة للأغشية بعد الأشابة $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ ، ووجد أنها تتزايد بعد الأشابة ويعود السبب الى ازاحة Moss – Burstein الت تبيض على ان (زيادة التشويب تؤدي إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة، وعليه فإن قعر حزمة التوصيل يصبح مملوءاً جزئياً 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) ، يتفق مع المصدر [8] يكون تأثير درجة حرارة التلدين طيفية على الاغشية المشوبة حيث نرى بأن زيادة التلدين يؤدي الى زيادة صغيرة في فجوة الطاقة قد تسبب في زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية هناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة تحضير الغشاء وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليات الأشابة والتلدين وسرعة الدوران ، فضلاً عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بطبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة ومدى الانتظام البلوري [9]

جدول (1) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية لاغشية النقية ZnO والمشوبة ($ZnO_{1-x}SeO_{2x}$)

في درجات الحرارة التلدين المختلفة ($400C^{\circ}, 500C^{\circ}, 600C^{\circ}$)





الشكل (4) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية لاغشية المشوبة $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ في درجة حرارة تليدين مختلفة
($a=400\text{C}^\circ, B=500\text{C}^\circ, 600\text{C}^\circ$)

٤. الأستنتاجات Conclusions

١. النفاذية للاغشية النقية (ZnO) يقل بزيادة درجة حرارة التليدين اما الاغشية المشابة
 $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ النفاذية لها تزداد بعد الأشابة وتزداد بزيادة درجة الحرارة .

٢. الامتصاصية للأغشية النقية (ZnO) يزداد بزيادة درجة الحرارة، الامتصاصية للأغشية المشابة $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$ تقل بزيادة درجة الحرارة، وتقل الامتصاصية بعد الأشابة

٣. فجوة الطاقة للأغشية النقية (ZnO) تقل بزيادة درجة الحرارة، بينما تكون تزداد فجوة الطاقة بعد الأشابة للأغشية

وكذلك يزداد بنسبة ضئيلة بزيادة درجة الحرارة . $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SeO}_2)_x$

المصادر References

- [1]. عامر عباس إبراهيم، هناء مكي عبد الأحد، "إلكترونيات أشباه الموصلات" مطبعة الجامعة المستنصرية، ج١، (١٩٩٠).
- [2]. C.Gümüş, O.M.Ozkendir, H.Kavak and Y.Ufuktepe, "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 8, No. 1, pp. 299–303, February (2006).



[3]. M. Rusu, G.G. Rusu, M. Girtan, and S. Dabos Seignon, "Structural and optical properties of ZnO thin films deposited onto ITO/glass substrates", *Journal of Non-Crystalline Solids* 345, pp. 4461–4464, (2008).

[4]. ريماء عبد العزيز السوداني "دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالفضة"، رسالة ماجستير، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية، (٢٠٠٢).

[5]. سهام حسن سلمان "تصحيح وتصنيع متحسس من شبه موصل أكسيد الخارصين للكشف عن الغازات" رسالة ماجستير كلية التربية ابن الهيثم جامعة بغداد .

[6]. N. Bahaadur, A. K. Srivastava, Sushil Kumaar, M. Deepa, Bhavya Nag, "Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical, and mechanical properties of ZnO thin films," *Thin Solid Films*, 518 (2010) 5257.

[7]. M. H. Brodsky, "Topics in applied physics amorphous semiconductor", 2nd Edition, Springer, Verlag, (1985).

[8]. فتيية عبدالرحمن عبدالجبار الراوي "دراسة تأثير الاشابة بالنيكل على بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين" كلية التربية، جامعة تكريت (٢٠١٣).

[9]. X. Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang "Synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt-doped dioxide thinfilms" *Thin Solid Films*, Vol. 515, (2007), P. (6744–6748). vol.23, p.519, (1971).