الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Bi) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

اسراء اكرم عباس نادر فاضل حبوبي

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، الجامعة المستنصرية

الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة الخواص التركيبية وبعض الخواص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) الرقيقة المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، اذ تم ترسيبها على قواعد ساخنة من الزجاج بدرجة حرارة (400^oC) وبسمك بحدود (300 nm) ودراسة تأثير التطعيم بالبزموث وبنسب مختلفة (1,2,3, 4,) % على الخصائص التركيبية والبصرية للمركب المذكور.

بينت نتائج حيود الاشعة السينية ان كافة الاغشية المحضرة متعدد التبلور وذات طور تبلور واحد وتمتلك تركيباً من النوع السداسي المحكم والاتجاه السائد للتبلور هو (002)، ان معدل الحجم الحبيبي يتناقص من (45nm) الى (12nm) مع زيادة نسبة التطعيم، كذلك بينت صور مجهر القوة الذرية (AFM) ان هنالك اختلافا في طبيعة سطوح الأغشية المحضرة.

وتمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية ولمدى الاطوال الموجبة (380-900nm) وقد وجد ان اعظم قيمة للنفاذية هي (83%) عند الأغشية غير المشوبة، وكما وجد ان فجوة الطاقة البصرية للانتقال الالكتروني المباشر المسموح للأغشية غير المطعمة (3.3eV) وتقل قيمتها الى (3.0 eV) عند نسبة التطعيم (4%) على العكس من طاقة اورباخ التي تزداد مع زيادة نسبة التطعيم فكانت للأغشية غير المطعمة (135 meV) وعند نسبة تشويب (4%) وصلت الى (333 meV) .

الكلمات المفتاحية : اوكسيد الخارصين ، التحلل الكيميائي الحراري ، الخصائص التركيبية ، الخصائص البصرية

JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION
NO.1……2015

Structure Properties of (ZnO:Bi)Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis Technique

Asraa Akram Abaas **Nadir F. Habubi**

Al-Mustansiriyah university- Education college- Physics department

Abstract:-

In this research , the study of the structure properties and some properties optical properties of zinc oxide (ZnO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis technique. These thin films were deposited on the glass substrates heated at (400 ^{O}C) and the overage hickness was about (300 nm). The effect of Bismuth doing with different ratios (1,2,3,4,%) on the structural and optical properties of the Zno films has been studied.The (XRD) results showed that all the prepared films have polycrystalline single phase and the structure was hexagonal wurtzite with a preferred orientation along (002) plane.The average grain size decreased from (45nm) to (12 nm) by in increasing the doping percentage also, the (AFM) image show different surface morphology for the prepared films.The absorbance and transmittance spectra have been recorded in the wavelength range (380-900 nm) in order to study the optical properties. It was found that the maximum transmittance inereased to (83%) at (ZnO) pure, and the optical energy gap for allowed direct transition electronic (3.3eV) for ZnO, while the increase in doping percentadage led to decrease in the value of the energy gap and for maximum doping (4%) it reach (3.0 eV), on contrary with urbach energy which increase as the doping percentage increase where equal (135 meV) for (ZnO) and when (4%) it reaches (333 meV).

المقدمة:-

يعتبر غشاء اوكسيد الخارصين مادة شبه موصلة من مجموعة اكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent Conducting Oxides) (TCO) التي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية للطيف وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء، بالاضافة الى امتلاكها توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب (n-type).تركيبه في الغالب سداسي و يمتلك غشاء اوكسيد الخارصين فجوة طاقة كبيرة نسبياً مباشرة تتراوح بين (3.4 ev – 2.8) وامتلاكه لطاقة ربط اكسيتون (الكترون – فجوة) كبيرة بحدود (60meV)[1-4]..حيث استعمل اوكسيد الخارصين في صناعة الخلايا الشمسية ومتحسسات الغاز فضلا" عن استخدامه في تطبيقات الاجهزة الكهرواجهادية، المرايا الحرارية (Heating Mirrors)، المقاومات المتغيرة، خطوط المايكروف واجهزة تحسس الغازات[5]. تم التركيز على بعض الدراسات الخاصة باستخدام التطعيم اذ قام الباحث (Lin) وآخرون عام (2012) بحضير أغشية (ZnO) الرقيقة والمشوبه بالتيتانيوم (Ti) بطريقة الترذيذ على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة (450-500 ^{o}C) ثم درس الخصائص التركيبية والبصرية حيث لاحظ من خلال دراسة نمط حيود الاشعة السينية أن تركيب أغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) متعدد التبلور وبطور سداسي وبأتجاه سائد (002) وأن الحجم الحبيبي يزداد مع زيادة التطعيم بحدود (23.78-28.12 nm) وكذلك لاحظ أن النفاذية تزداد وتصل إلى معدل (85%) وأن التطعيم أدى إلى زيادة في فجوة الطاقة (3.25-3.35 eV) [6] ، وقد قام الباحث (N. Sadananda) واخرون عام (2013) بتحضير غشاء ZnO:Bi وذلك بترسيب الغشاء على الزجاج بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة^{O}C 450، ولدراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية واظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان الاغشية المحضرة ذات تركيب سداسي ومتعدد التبلور باتجاه (101).مع ملاحظة تناقص حجم التبلور للغشاء مع زيادة نسبة التطعيم وكذلك وجد ان معدل النفاذية (75%) تقريباً في المنطقة المرئية، وفجوة الطاقة

البصرية تناقص من (3.25-3.12eV) بزيادة نسبة التطعيم (0-5%) [7]. وقد استخدمت عدة تقنيات لتحضير اغشية ZnO مثل التبخير الحراري في الفراغ [8] وكذلك الترسيب بالليزر النبضي[9] pulsed laser deposition PLD والطلاء بالبرم باستعمال المحلول الغروي (spin-on) sol-gel deposition [10]وايضا" الترذيذ الماكنتروني Sputtring [6]، وتقنية القوس الكاثودي في الفراغ Cathode Arc in Vacunm [11]

يهدف هذا البحث الى تحضير أغشية رقيقة من مادة (ZnO) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري ودراسة تأثيرالتطعيم بالبزموث على الخصائص التركيبة لهذه الأغشية والتي تشمل (المسافة بين المستويات البلورية، ثوابت الشبكية، عامل التشكيل، المطاوعة المايكروية، معدل الحجم الحبيبي، كثافة الإنخلاعات، عدد البلورات لوحدة المساحة وخشونة السطح) وكذلك معرفة طبيعة ونوع الانتقالات الالكترونية للاغشية المحضرة من خلال حساب قيم فجوة الطاقة البصرية وطاقة ذيول اورباخ التي تمثل عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية.و معرفة مدى تاثير التطعيم بالبزموث على الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) والتي تشمل (النفاذية، الامتصاصية، الانعكاسية،معامل الانكسار).

الجانب العملي :-

تم تحضير أغشية أوكسيد الخارصين بأستخدام مادة استيات الخارصين المائية ذات اللون الأبيض والتي رمزها الكيميائي $[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O]$ ووزنها الجزيئي (219.49 g/mol)، مصنعة بواسطة شركة (Sharlo) الاسبانية، حُضر محلول أسيتات الخارصين المائية بتركيز (0.1M) وذلك بإذابتها في (100ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر للمحلول لمدة (15min)، اما اغشية (ZnO) المشوبة بالبزموث (Bi) استخدمنا مادة نترات البزموث ذات اللون الابيض التي صيغتها $(Bi(NO_3)_3,5H_2O)$ الكيميائية، ووزنها الجزيئي (485.07 g/mol)، حيث تم تحضير محلول نترات البزموث بتركيز (0.1M) بعد اذابتها في (100ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة (15min) باستخدام الخلاط المغناطيسي وإضافة عدد من قطرات حامض النتريك واستخدام الحوض المائي الساخن لمدة (5min) من اجل الحصول على محلول متجانس جيداً. بعدها يضاف محلول نترات البزموث إلى محلول اسيتات الخارصين وبالنسب الحجمية المطلوبة %(1, 2, 3,4) ويتم

تحريك المحلول جيداً بواسطة الخلاط المغناطيسي لمدة (15min) لضمان عملية التجانس الجيد.

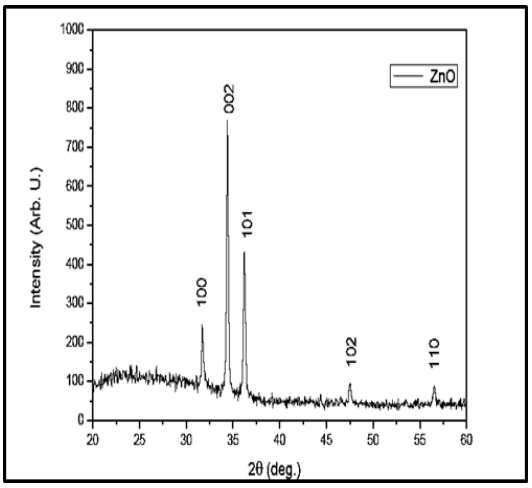
لقد اعتمدت الظروف التالية في تحضير الأغشية درجة حرارة القاعدة (400°C)، معدل رش المحلول (5ml/min)، المسافة العمودية بين فتحة خروج المحلول والقاعدة الزجاجية (29±1cm)، ضغط الهواء 10^5 N/m^2 ، فترة الترذيذ (١٠) ثوان ثم يعقبها توقف لمدة (٢) دقائق.

استخدم جهاز حيود الأشعة السينية XRD (نوع Philips pw 1840) ومجهر القوة الذرية AFM نوع (AAA 3000) والمجهز من قبل شركة (Angstrom Advanced Inc.) للأغشية المطعمة بالبزموث وغير المطعمة لجميع النسب لغرض معرفة وتشخيص تركيبها البلوري.

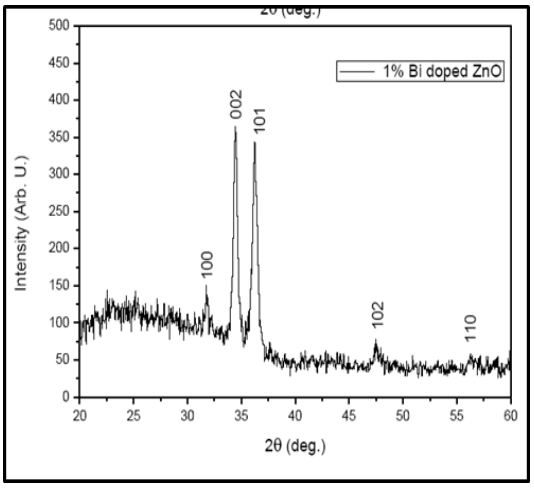
النتائج والمناقشة:-

بينت نتائج الفحص بالاشعة السينية وبعد المقارنة مع البطاقة الدولية لمادة (ZnO) (International Center for Diffraction Data) (ICDD 36-1451)، ان كافة اغشية اوكسيد الخارصين المحضرة (غير المطعمة والمطعمة بالبزموث) تمتلك تركيبا متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم، وكان الاتجاه السائد للتبلور هو (002)، ولكافة الاغشية وكما مبين في الشكل (1-a,b,c,d,e) منحنيات حيود الاشعة السينية للاغشية المحضرة كافة، ومن خلال دراسة حيود الاشعة السينية ثم معرفة القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الاشعة بزاويا مختلفة على الغشاء فتنفذ لعدة مستويات هي (100, 002, 101, 102, 110) بحيث يتاح لها بان تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ ونلاحظ ان الأتجاه السائد للنمو هو (002) وهذه النتائج متفقة الى حد ما عند مقارنتها ببطاقة (ICDD-36-1451). وان التركيب البلوري لاغشية اوكسيد الخارصين يتأثر بعملية التطعيم بالبزموث بشكل واضح مع محافظة كافة الاغشية المشوبة على تركيبها السداسي المحكم، وان كافة الاغشية تمتلك طور تبلور واحد وعدم ظهور طور تبلور اخر في نمط الحيود ولكافة نسب التطعيم، ويلاحظ بان هنالك تذبذبا ضئيلاً في مواقع القمم في نمط الحيود لاغشية اوكسيد الخارصين المشوبه حول

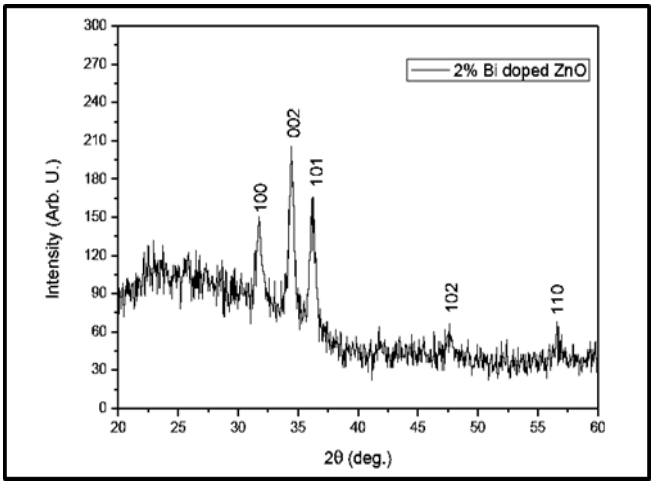
قيم (2θ) لاغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة، والجدول (1) يبين مواقع وشدة القمم وما يقابلها من قيم المسافات البينية للمتسويات البلورية لاغشية (ZnO) غير المطعمة والمطعمة بالبزموث (ZnO:Bi) ولكافة نسب التطعيم يتضح من مخططات حيود الاشعة السينية لاغشية اوكسيد الخارصين المطعمة بالبزموث (ZnO:Bi)،ان شدة القمم تقل مع زيادة في قيم العرض الكامل عند منتصف الذروة العظمى (FWHM) ولكافة نسب التشويب بالمقارنة مع شكل الحيود لاغشية الخارصين غير المطعمة (ZnO)، وهذا يعني ان درجة تبلور اغشية اوكسيد الخارصين تقل مع زيادة نسبة التطعيم بالبزموث.



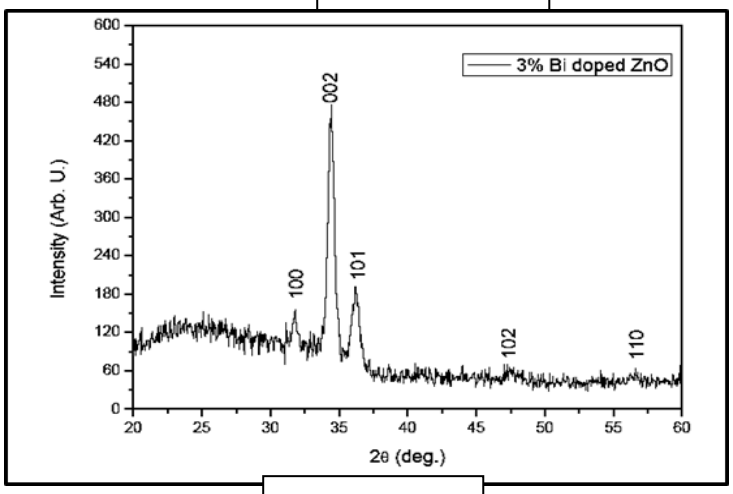
(a) ZnO (Pure)



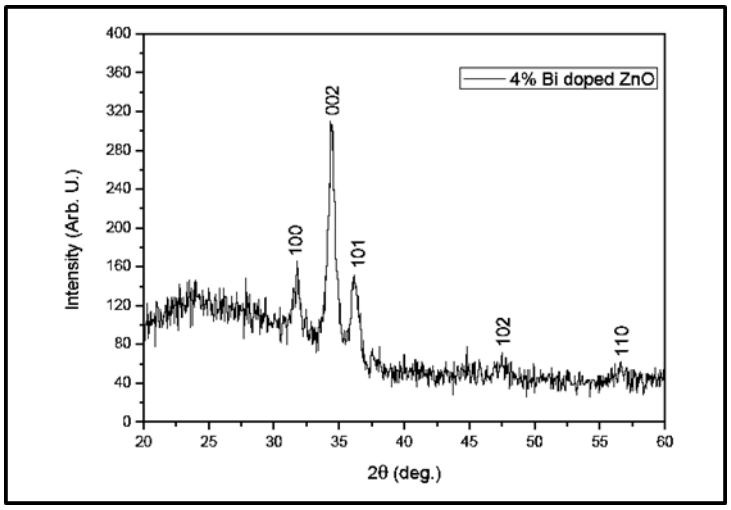
(b) ZnO:Bi (1%)



(c) ZnO:Bi (2%)



(d) ZnO:Bi (3%)



(e) ZnO:Bi (4%)

الشكل (a,b,c,d,e -1) مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية اوكسيد الخارصين غيرالمشوبة والمشوبة بالبزموث (ZnO:Bi) ولنسب التطعيم مختلفة

الجدول (1) مواقع القمم في نمط حيود الاشعة السينية والمسافة البينية للمستويات البلورية لكافة الاغشية المحضرة

Sample	2θ (degree)	d_{hkl}(Å)	hKL
ZnO (ICDD)	31.819	2.810	100
	34.466	2.600	002
	36.190	2.480	101
	47.568	1.910	102
	56.781	1.620	110
ZnO (pure)	31.7499	2.81605	100
	34.4317	2.60261	002
	36.2301	2.47744	101
	47.5131	1.91212	102
	56.511	1.62716	110
ZnO:Bi (1%)	31.7759	2.81381	100
	34.4697	2.59983	002
	36.2659	2.47507	101
	47.5006	1.91260	102
	56.2132	1.63507	110
ZnO:Bi(2%)	31.7570	2.81544	100
	34.4684	2.59992	002
	36.2345	2.47715	101
	47.6044	1.90866	102
	56.5838	1.62524	110
ZnO:Bi (3%)	31.7873	2.81283	100
	34.4400	2.60200	002
	36.2259	2.47772	101
	47.4794	1.91340	102
	56.6338	1.62392	110
ZnO:Bi (4%)	31.7739	2.81398	100
	34.4468	2.60150	002
	36.2249	2.47778	101
	47.4627	1.91405	102
	59.6005	1.62479	110

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية التي لها نفس معاملات ميلر (hkl) ولكافة الأغشية المحضرة باستخدام قانون براك ومن العلاقة (1) [12].

$n\lambda=2d\sin\theta$ ……..(1)

n: عدد صحيح ، λ:الطول الموجي للأشعة الساقطة. d_{hkl} : المسافة البينية للمستويات البلورية (hkl)، θ : زاوية براك

ووجد ان قيمة (d_{hkL}) متقاربة وتتفق مع مثيلاتها في البطاقة الدولية لمادة (ICDD (ZnO) (1451 -36، وتكون قيمها ثابتة تقريباً للأغشية المطعمة وهي اصغر من قيمتها للأغشية غير المطعمة وكما مبين في الجدول (2) .

وقد تم حساب ثابتي الشبكة لكافة اغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة (ZnO) والمشوبه بالبزموث (ZnO:Bi) ذات التركيب البلوري من النوع السداسي المحكم باستخدام العلاقة (2) [13].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+K^2}{a_o^2}\right)+\frac{L^2}{{c_o}^2} \quad \text{.....(2)}$$

hkl تمثل معاملات ميلر

ووجد ان قيم هذه الثوابت متقاربة وتتفق مع مثيلاتها في البطـــاقـــة الدوليـــــــــــــــة لمادة (ZnO) (ICDD-36-1451) وتكون قيمها ثابتة تقريباً للاغشية المطعمة وهي اصغر من قيمتها للاغشية غير المشوبة، وكما مبين في الجدول (2) .

الجدول (2) قيم ثوابت الشبكة (a_o, c_o) مع قيم المسافات البينية ومعاملات ميلر للمستويات البلورية التي حسبت بدلالتها هذه القيم لكافة الاغشية المحضرة بالمقارنة مع القيم القياسية في بطاقة (ZnO)

sample	a_o(Å)	c_o(Å)	d_{hkl}(Å)	Hkl
ZnO (ICDD)	3.2497	5.20667	2.810 2.600	100 002
ZnO (pure)	3.2517	5.215	2.81605 2.60261	100 002
ZnO:Bi (1%)	3.2490	5.19960	2.81381 2.56683	100 002
ZnO:Bi(2%)	3.2510	5.19983	2.81544 2.59992	100 002
ZnO:Bi (3%)	3.2479	5.2040	2.81283 2.60200	100 002
ZnO:Bi (4%)	3.2493	5.2030	2.81398 2.60150	100 002

تم حساب عامل التشكيل لكافة الاغشية المحضرة باستخدام المعادلة (3)[14] والتي تسمـــــــــــــــى بمعادلـــــــــــــــــــة (Joseph and Manoj) وهي تصف الاتجاه السائد لمستوى التبلور (hkl) في الاغشية متعددة التبلور

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{M}\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \qquad \text{.....(3)}$$

$T_{c(hkl)}$: عامل التشكيل

M: عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD). $I_{(hkl)}$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl). $I_{0(hkl)}$: الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذ مـــن (ICDD).

اذ وجد ان قيمة عامل التشكيل لاغشية اوكسيد الخارصين تتأثر بعملية التطعيم بالبزموث، وقد لوحظ ان كافة القيم لا تقل عن الواحد، وهذا يعني ان كافية الاغشية ذات الأتجاه سائد واحد وهو (002) ولا يوجد تغير للاتجاه السائد مع زيادة نسبة التطعيم بالبزموث للاغشية المشوبة وكما مبين في الجدول (3).

بأستخدام معادلة (٤) (Scherrer formula) [15] تم حساب معدل حجم البلوريات لكافة الاغشية المحضرة لأعلى قيمة (002) ولكافة نسب التطعيم

$$D_{av}=\frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{.....(4)}$$

حيث ان :-

β :عرض المنحني عند منتصف القمة FWHM، مقاسة بالزاوية النصف قطرية

ووجد بان قيمة معدل حجم البلوريات للاغشية المشوبة تقل مع زيادة نسبة التطعيم بالبزموث بالمقارنة مع قيمتها للاغشية غير المشوبة، نتيجة زيادة حدود الحبيبات بفعل احلال ايونات البزموث محل ايونات الخارصين في شبيكة أوكسيد الخارصين، وكما مبين في الجدول (3).

الجدول (3) قيم (عامل التشكيل، معدل حجم البلوريات، العرض الكامل لقمم الحيود عند منتصف الذروة العظمى، زوايا براك)، لكافة الاغشية المحضرة

sample	**θ (degree)**	**β =FWHM (Radian)**	**D_{av} (nm)**	**$T_{C(hkl)}$**
ZnO (pure)	17.215	0.003166	45	2.937
ZnOiBi (1%)	17.2348	0.007345	19	2.56
ZnOiBi(2%)	17.2342	0.008373	17	2.176
ZnOiBi (3%)	17.220	0.009758	14	3.57
ZnOiBi (4%)	17.2234	0.01171	12	3.157

وتم حساب المطاوعة الماكيروية *S* ولكافة الأغشية المحضرة باستخدام العلاقة (5) [16].

$$S = \frac{\left|C_{o(ICDD)} - C_{o(XRO)}\right|}{C_{o(ICDD)}} \times 100\%$$

.....(5)

S: المطاوعة المايكروية ،$\mathbf{C_{ICDD}}$: مقدار ثابت الشبيكة(c) القياسي،$\mathbf{C_{XRD}}$: مقدار ثابت الشبيكة (c) المقاس عن طريق جهاز الحيود(XRD).

اذ وجد ان قيم المطاوعة المايكروية للأغشية المشوبة اصغر من قيمتها للأغشية غير المشوبة، وكما مبين في الجدول (4).

تم حساب كثافة الانخلاعات ولكافة الاغشية المحضرة باستخدام العلاقة (6) [17].

$$\delta\ \delta = 1/D^2_{av} \text{.....(6)}$$

D^2_{av}: معدل حجم البلوريات

ووجد بان قيمة كثافة الانخلاعات للأغشية المشوبة تزداد مع زيادة نسب التطعيم بالبزموث مقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبه لان كثافة الانخلاعات تتناسب عكسيا مع مربع معدل حجم البلوريات وكما مبين في الجدول (4)

تم حساب عدد البلوريات لوحدة المساحة من المعادلة (7) [18] ولكافة الاغشية المحضرة .

$N_o = t / D^3_{av}$ .....(7)

t: سمك الغشاء

ووجد ان عدد البلوريات لوحدة المساحة للاغشية المشوبه تزداد مع زيادة نسبة التطعيم بالبزموث مقارنة مع عددها للاغشية غير المشوبه وذلك لان عدد البلورات لوحدة المساحة تتناسب عكسيا مع مكعب الحجم الجيبي وكما مبين في الجدول (4).

الجدول (4) قيم (المطاوعة المايكروية، كثافة الانخلاعات، عدد البلوريات لوحدة المساحة)

لكافة الاغشية المحضرة

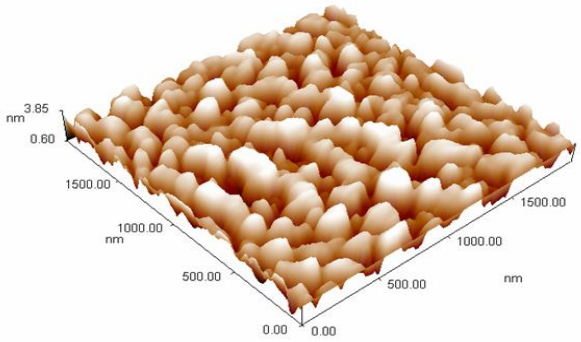
Sample	**Micro strain (s)**	**Dislocation Density (δ) $10^{11}/cm^2$**	**Number of crystals $(N_O)x10^{12}/cm^2$**
ZnO (pure)	0.16133	0.4938	0.1536
ZnO:Bi (1%)	0.1344	2.77	2.0411
ZnO:Bi(2%)	0.1299	3.46	2.849
ZnO:Bi (3%)	0.04499	5.102	5.102
ZnO:Bi (4%)	0.069	6.944	8.101

نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية AFM:-

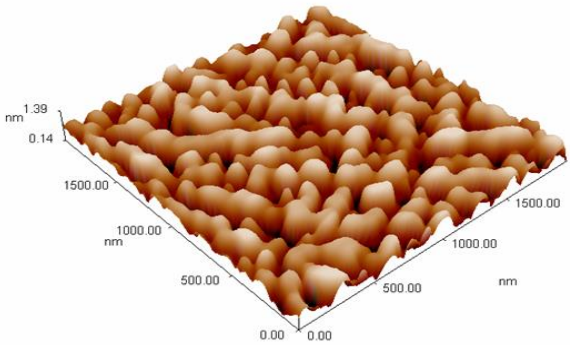
لقد تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة قبل وبعد التشويب باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) اذا يتضح من عملية المسح تراكيب سطوح الاغشية المشوبه ولكافة نسب التطعيم، ان حبيبات السطوح تكون اكثر تجانسا مع نقصان في قيم خشونها (Roughness) اعتمادا على قيم الجذر الربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) مقارنة مع تراكيب السطوح للأغشية غير المشوبة، وكما مبين في الجدول (5) والشكل (2-a, b, c, d,e). ان هذه النتائج تدل على نقصان في قيم معدل الحجم الحبيبي لتراكيب سطوح اغشية اوكسيد الخارصين المحضرة مع زيادة نسب التطعيم بالبزموث، ومن نتائج (RMS) وملاحظة الصور نستنتج ظهور بعض التراكيب الثانوية للأغشية المحضرة، وتتفق هذه النتائج مع نتائج حيود الاشعة السينية المتضمنة حساب معدل الحجم الحبيبي.

الجدول (5) قيم الحجم الحبيبي و معدل خشونة السطوح وقيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة حسب قياس (AFM) لكافة الاغشية المحضرة

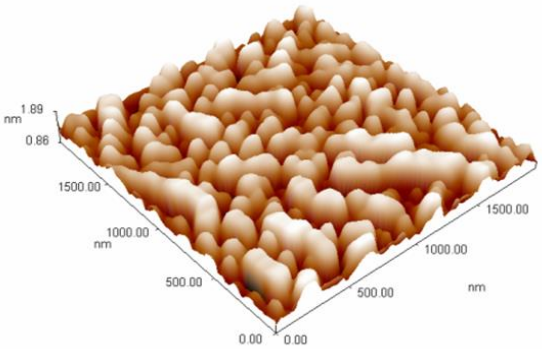
sample	Average grain size (nm)	Surface Roughness (nm)	Root Mean Square (RMS) (nm)
ZnO (pure)	96	0.645	0.774
ZnO:Bi (1%)	83	o.448	0.539
ZnO:Bi(2%)	82	0.332	0.403
ZnO:Bi (3%)	75	0.264	0.307
ZnO:Bi (4%)	74	0.225	0.261



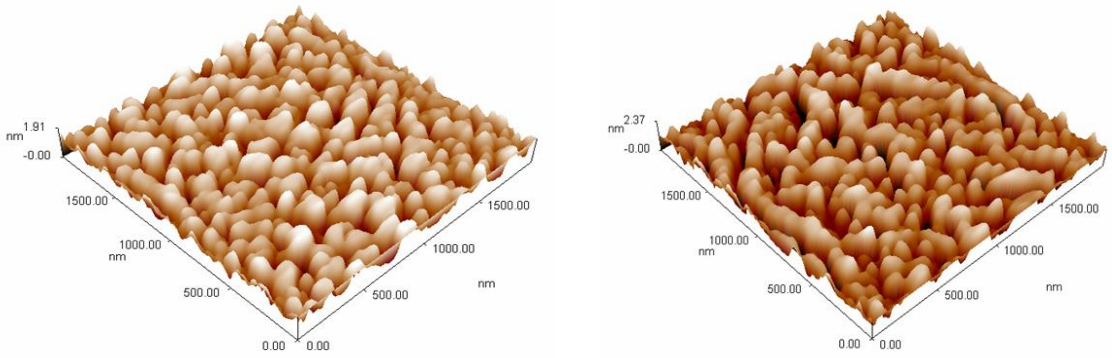
(a) ZnO (Pure)



(b) ZnO:Bi (1%)



(c)ZnO:Bi (2%)

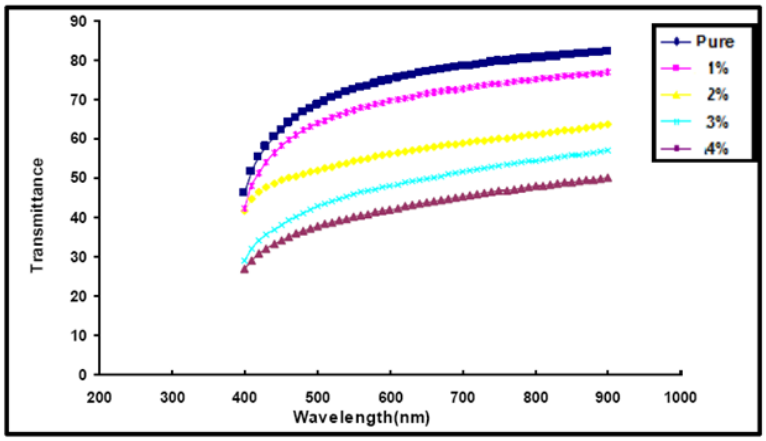


(e) ZnO:Bi (%٣) (d) ZnO:Bi (4%)

الشكل (2) صور تراكيب السطوح لاغشية اوكسيد الخارصين غير المشوبه (ZnO) والمشوبه بالبزموث (ZnO:Bi) ولنسب تشويب مختلفة %(1,2,3,4) حسب قياس (AFM)

الخصائص البصرية :-

الشكل (3) يوضح طيف النفاذية فقد ابدى سلوكا معاكسا للامتصاصية، اذ ان النفاذية لاغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة والمطعمة تكون اقل ما يمكن عند حافة الامتصاص الاساسية وان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ثم تبدي زيادة مفاجئة وقوية الى ان تثبت بعد الطول الموجي (450 nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، اما عن التطعيم فان النفاذية تقل مع زيادة نسب التطعيم مقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة.



الشكل (3) النفاذية كدالة للطول الموجي لكافة الاغشية المحضرة

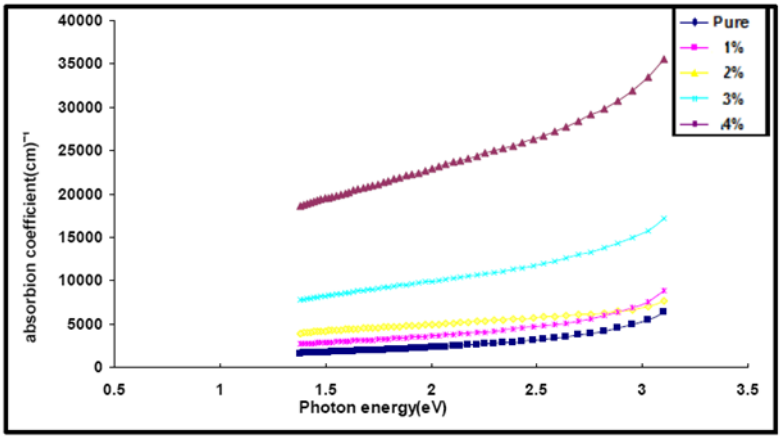
معامل الامتصاص :-

تم حساب معامل الامتصاص للأغشية المحضرة كافة من طيف الامتصاصية لهذه الأغشية باستخدام المعادلة(8)[19] :-

$$\alpha=2.303\frac{A}{t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

α: معامل الامتصاص A: الامتصاصية t: سمك الغشاء

والشكل (4) يبين تغير معامل الامتصاص α كدالة لطاقة الفوتون الاغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة والمطعمة بالبزموث، نلاحظ من الشكل تشابه سلوك منحني معامل الامتصاص ولجميع الاغشية المحضرة اذ يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقال الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الاساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وان معامل امتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة اكبر من $(10^4 cm^{-1})$ مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة، ان معامل الامتصاص يزداد مع زيادة نسبة التطعيم بالبزموث مقارنة مع الأغشية الغير المطعمة .



الشكل (4) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لكافة الاغشية المحضرة

فجوة الطاقة البصرية:-

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للأغشية غير المطعمة والمطعمة بالبزموث للأنتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة باستخدام العلاقة (7) [٢٠]:-

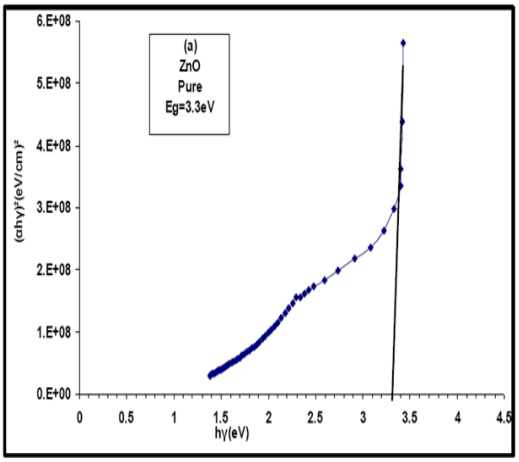
$$\propto h\nu = p(h\nu - Eg)^{1/2}$$

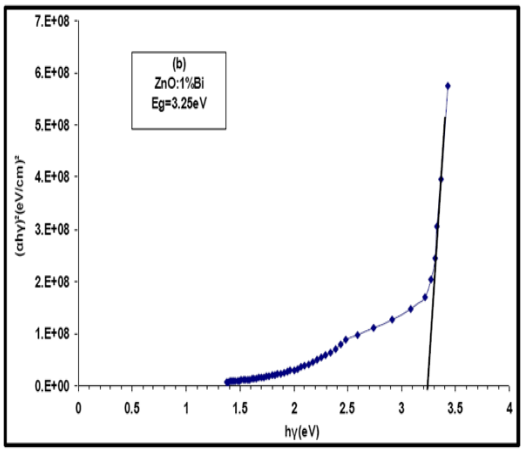
..... (7)

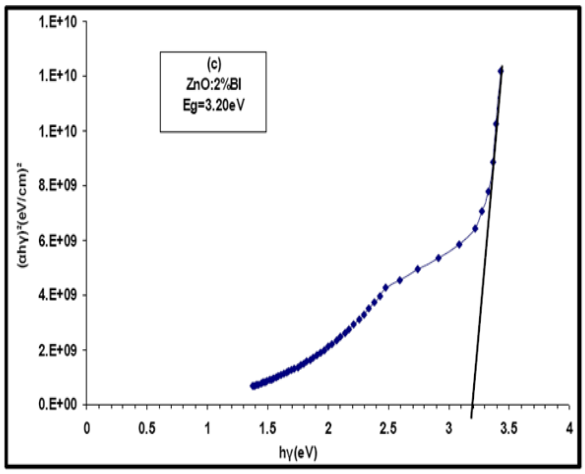
α: معامل الامتصاص البصري، A: ثابت التناسب ويعتمد على طبيعة المادة، 2 / 1: مرتبة الانتقال البصري للأنتقال المباشر المسموح، E_g : فجوة الطاقة البصرية

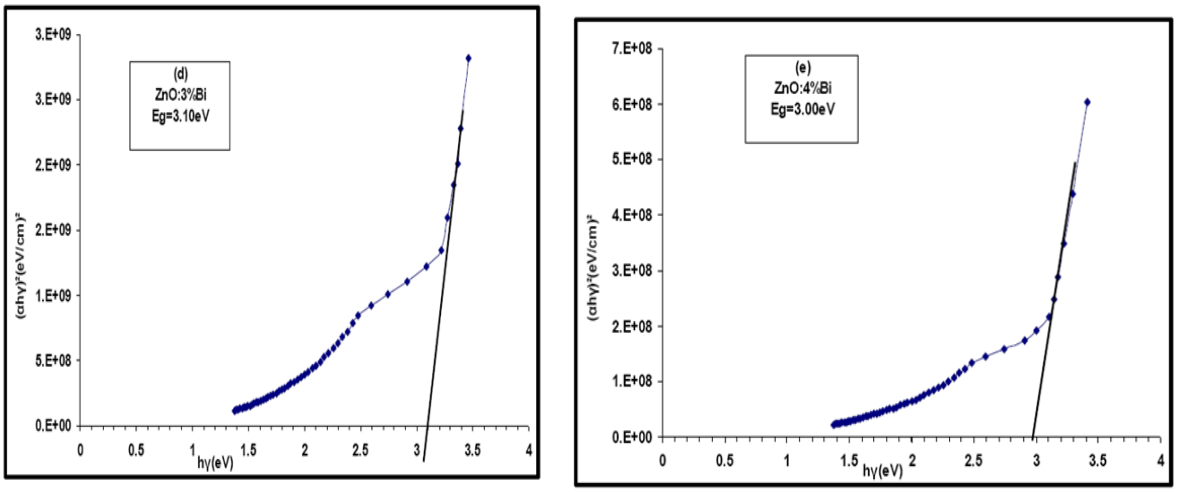
الشكل (5) يمثل العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون $(h\nu)$ ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحني الذي يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$، أي إنّ نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g^{opt}) للانتقال المباشر المسموح, وكانت قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة بحدود 3.3)

(eV وتقل مع زيادة نسبة التطعيم بالبزموث ولكافة النسب، وكما مبين بالشكل (a,b,c,d,e-5) ويعزى النقصان في قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية المطعمة الى ان الشوائب ادت الى تكوين مستويات موضعية جديدة (مستويات مانحة) تقع اسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة للاستقبال الالكترونات وتوليد ذيول طاقة موضعية داخل فجوة الطاقة البصرية تعمل على امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة (ازاحة حافة الامتصاص نحو الاطول الموجبة الطويلة) مما يؤدي الى نقصان في قيمة فجوة الطاقة البصرية.









الشكل (a,b,c,d,e–5) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لاغشية اوكسيد الخارصين الغير المشوب والمشوب بالبزموث ولنسب تشويب مختلفة % (1,2,3,4)

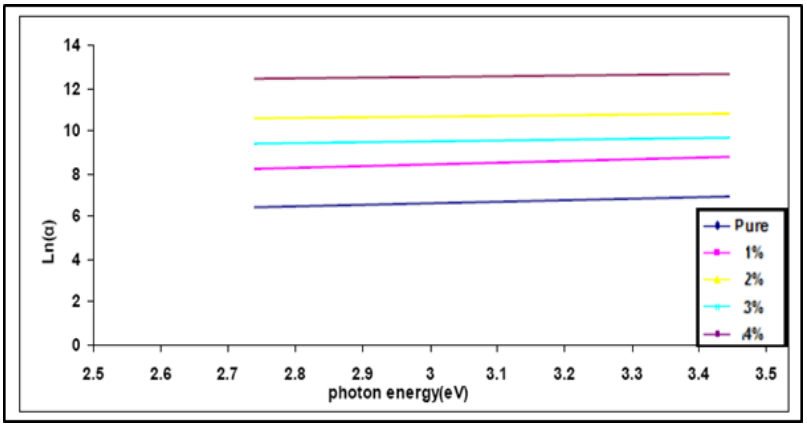
طاقة ذيول اورباخ :-

تم حساب طاقة ذيول اورباخ والتي تمثل عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية من المعادلة (8) [21].

$$\propto = Dexp\ (h\nu/\Delta E_u)$$

..... (8)

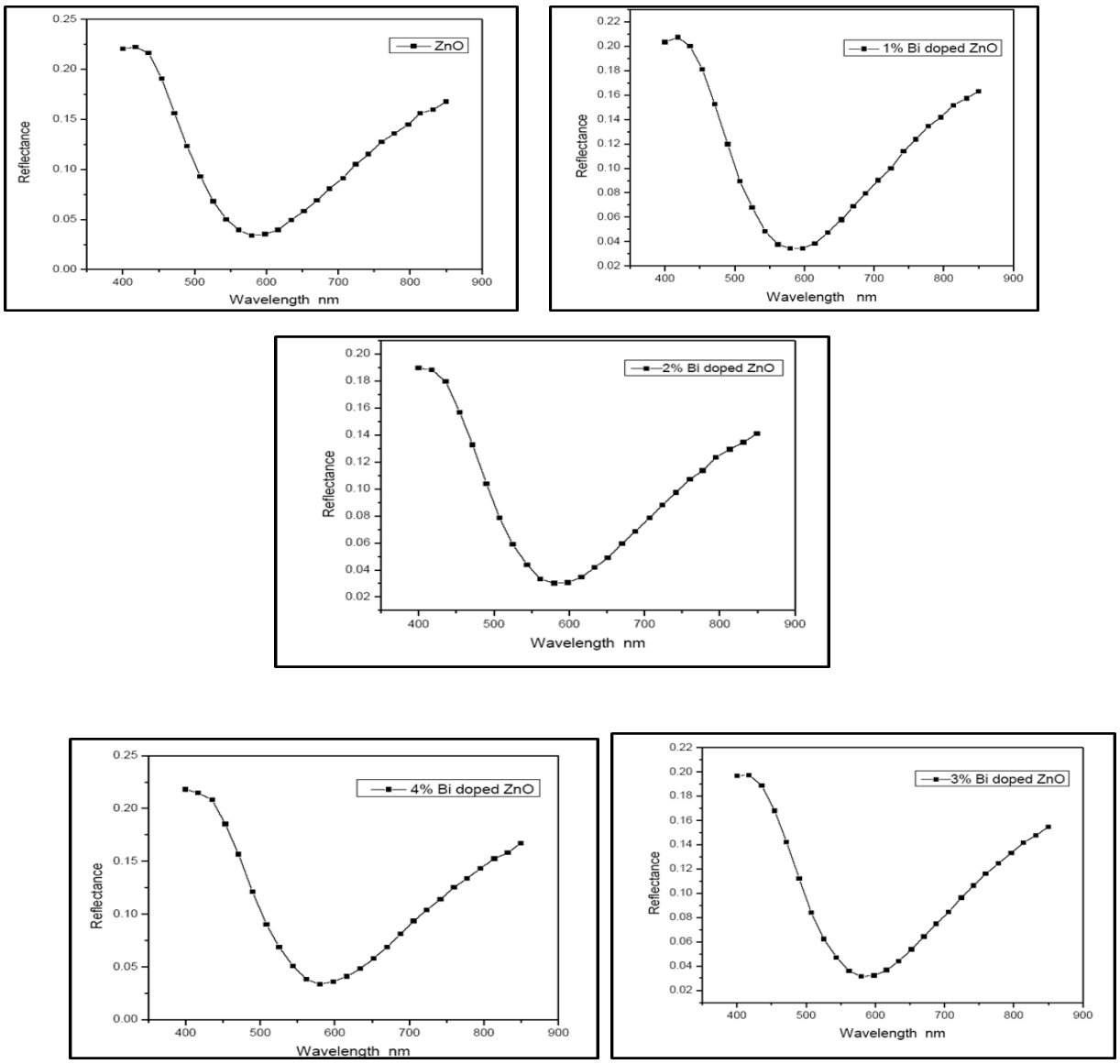
وذلك بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين $(ln \propto)$ و$(h\nu)$ وكما مبين في الشكل (6) اذ وجد ان السلوك البصري لقيمة طاقة ذيول اورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة طاقة الفجوة البصرية ولكافة الاغشية المحضرة.



الشكل (6) لوغاريتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون ولكافة الاغشية المحضرة

الانعكاسية (R) :-

تـم فحـص طيـف الأنعكاسيـــــــــة بواسطـة جهاز الأنعكاسيـــــة Spectroscopic Reflectometer System SR300,Angtrom sun technologies USAاذ يتضح من الشكل (7) ان سلوك البصري لمنحني الانعكاسية يكون متشابها لكافة الاغشية المحضرة، اذ ان قيم الانعكاسية تقل مع زيادة الطول الموجي في المنطقة المرئية ضمن المدى (400-600nm) لجميع الاغشية المحضرة ومن ثم زيادة ملحوظة بالانعكاسية في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن المى (600-900 nm) وان عملية التطعيم بالبزموث ادت الى نقصان في القيم الانعكاسية لكافة الاغشية المشوبة بالمقارنة مع قيمتها للأغشية غير المطعمة مع الاحتفاظ بالشكل العام لمنحني الانعكاسية ولكافة نسب التطعيم.



الشكل (7) الانعكاسية كدالة للطول الموجي لاغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة (ZnO) والمطعمة بالبزموث (ZnO:Bi) ولنسبة تشويب % (1,2,3,4)

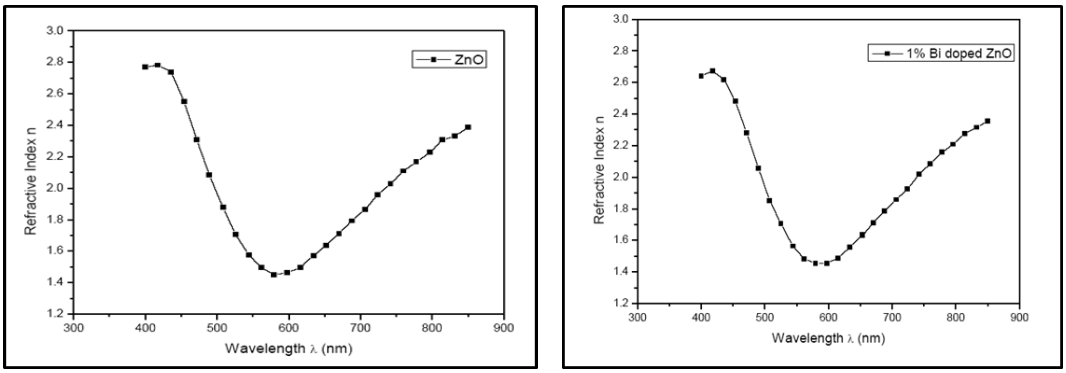
معامل الأنكسار(n_o):-

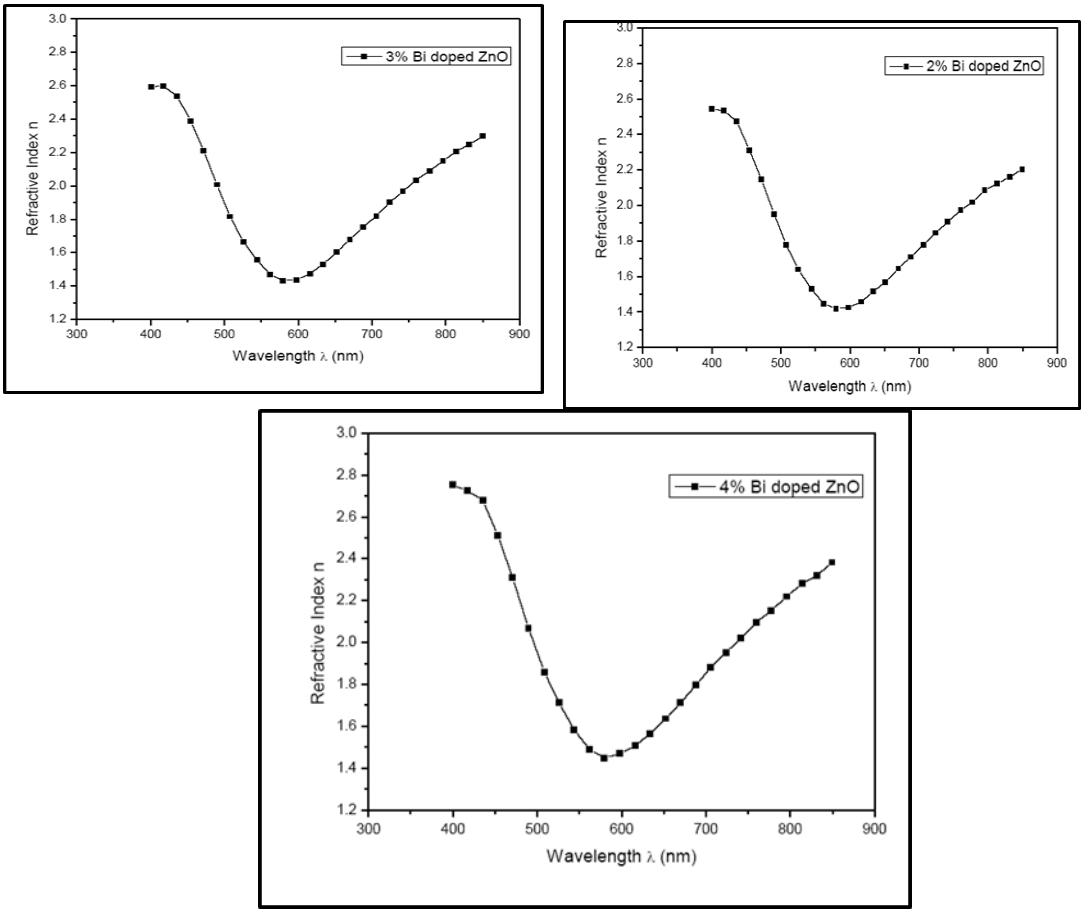
تم حساب معامل الانكسارn_o بألاعتماد على الانعكاسية التي حسبت من جهاز قياس الانعكاسية وعلى وفق المعادلة (9) [22]:-

$$n_o = \left[\left[\frac{1+R}{1+R}\right]^2 - (k_o^2+1)\right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1+R} \quad \text{.....(9)}$$

K_o:معامل الخمود

والتي من خلالها تم حساب قيم معامل الانكسار، اذ نلاحظ في الشكل (8) ان سلوك منحني معامل الانكسار يكون مشابها لسلوك منحني الانعكاسية لاغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة (ZnO) والمطعمة بالبزموث (ZnO:Bi) وذلك لارتباط الانعكاسية مع معامل الأنكسار، وان عملية التطعيم ادت الى نقصان في قيم معامل الانكسار في المنطقة المرئية (400-600nm) ثـــــم الزيادة المفاجئة والسريعة في قيم معامل الانكسار في المنطقتين المرئيـــــــــــــــــــة وتحت الحمـــــــــــــــراء ضمن المدى (600-900 nm) ولكافة نسب التطعيم بالمقارنة مع الاغشية غير المطعمة.





الشكل (8) معامل الانكسار لاغشية اوكسيد الخارصين غير المطعمة (ZnO) والمطعمة بالبزموث (ZnO:Bi) ولنسب تشويب مختلفة % (1,2,3,4) كدالة للطول الموجي

الاستنتاجات :-

أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) غير المطعمة والمطعمة بالبزموث والمرسبه على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري هي ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي المحكم.و النفاذية في المنطقة المرئية تكون ثابتة تقريبا لذلك فان الاغشية المحضرة تصلح لاستخدامها كنافذة في الخلايا الشمسية.وان حافة الامتصاص تكون غير حادة مما يدل على ان كافة الأغشية المحضرة تمتلك تركيبا متعدد التبلور.ادى التطعيم بالبزموث الى نقصان في قيمة فجوة الطاقة وهذا يعني تحسن في الخصائص البصرية.

المصـــادر :-

[1] Butler and Tanner Ltd P.J. Durrant, "**General an Inorganic chemistry**", 3rd Ed,; 684 (1964).

[2] T. Nakagawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, M.Uematsu, H. Haneda, and N. ohashi, "**Analysis of Indium Diffusion profiles Based on the Fermi – leVel Effect in Single – crystal zine oxide**", Journal Applied physics, **47** (2008) 7848.

[3] J. B. You, X. W. zhang, Y.M. Fan, Z.G. Yin, P.F. cai and N.F., chen, "**Effects of crystalline quality on the ultraviolet emission and electrical properties of the Zno films deposited by magnetron sputtering**", Applied surface science, **255** (2009) 5876.

[4] Ali Jasim Al-Jabiry, "**Studying the effect of Molarity on the physical and sensing properties of zinc oxide thin films by spray pyrolysis technique**", ph.Sc. Thesis, University of Technology, (2007).

[5] M.D. Olvera, H. Gomez, A. Maldonald, "**Doping vacuum Annealing and thickness effect on the physical properties of zinc oxid films deposited by spray pyrolysis**" Solar Energy Materials and Solar cells **91**(2007) 1449.

[6] Y. C. Lin, C.Y. Hsu, S.K. Hung, C.H. Chang, D.C. Wen, "**The structural and optoelectronic properties of Ti-doped Zno thin fimls prepared by introducing a Cr buffer layer and postannealing**". Applied surface science, **258** (2012), 989.

[7] N. sadananda kumar, C. Anan don, G..k. shivakumanr[a], kasturi V. Bangera, "**properties of ZnO: Bi thin films prepared by spryolysis technigue**", **578**, (2013) 613.

[8] F. Chowdhury, S. M. Firoz and M. Sahabul, "**Morphological and optical properties of Vacuum eVaporated ZnO thin films**", J. phys, **36**,(2012) 1.

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

[10] H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, "**Fabrication and characterrization of pure and Sn/Sb-doped ZnO thin films deposited by sol – gel method**", optics and laser technology **41**, (2009), P. 630.

[11] Chun – Sen Wu, Bor – Tsuen Lin, Ru – Yuan Yang, "**Structural and optical properties of Ti – doped Zno thin films prepared by the cathode vacuum are technique with different annealing processes**", Thin solid films, **519** (2011) 5106.

[12] D. C. Altamirano, G. Torres R. Castanedo, O. Jimeuz, J. Marquez and S. Jimenez, "**Superficies**". **13** (2001) 66.

[13] P. Mitar, Khan, "**Materials chemistry and physics**", **98** (2008) 279.

[14] A. Jain, P. Sagar, R. M. Mehra, "**Changes of structural, optical and electrical properties of sol gol derived ZnO films with their thickness**", J. Materials science – Poland, **25**,(2007) 1.

[15] S. Ilican, M. Caglay, Y. Caglar, "**Determination of the thickness and constants of transparent indium- doped ZnO thin films by the envelope method**" Materias science – Poland, **25**, (2007), P. 710.

[16] M. Dhanam, R. R. Prathu, P. Kmanoj," **Investigation On Chemical Bath Deposited Cadmium Selenide Thin Films**",Materi. Chem. and Phys. , **107**(2008),289-.

[17] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu, "**Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process**", Applied Surface Science, **255**(2008)2353.

[18] H. D. Hassan, "**Inter – Band transition of ZnO: Sb thin films**", J. of college of education, No. **1**,(2009) P. 465 .

[19] G. Busch, H. Schade, "**Lectures on solid state physics**", pergaman press, London, (1976).

[20] A. R. west, "**Basic Solid state chemistry**", John Wiley and sons, (1999).

[21] N. F. Mott, E. A. Davis, "**Electronic processes in non-Crystalline Materials"**, 2nd edition, clarendon press, (1979).

[22] J. R. Son, "**Thin films Technologies**", 2nd edition, (1986).