

## تحضير اغشية رقيقة من اوكسيد الخارصين (ZnO) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة بعض الخواص البصرية

الاء عيسى سلطان

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، ديالى ، العراق

alaa.essa90@yahoo.com..

### الملخص

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الخارصين (ZnO) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قاعدة زجاجية وبدرجة حرارة تبلغ (450C°) ومن ثم تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية للاغشية المحضرة . كما تم قياس سمك الاغشية وتحديد العوامل المؤثرة عليها مثل (درجة الحرارة ، معدل الرش، مدة الرش، المسافة العمودية للرش) وذلك للحصول على اغشية ذات مواصفات جيدة تم دراسة الخصائص البصرية للاغشية المحضرة مثل الامتصاصية والنفذية وكذلك دراسة الثوابت البصرية للاغشية المحضرة مثل (معامل الامتصاصية، معامل الخمود، معامل الانكسار).

**الكلمات المفتاحية:** أغشية رقيقة ، اوكسيد الخارصين ، معدل الرش، مدة الرش.

### المقدمة

تعد تقنية الاغشية الرقيقة من اهم التقنيات التي اسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات والتي اعطت فكرة واضحة عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية [1].

أستخدمت الاغشية الرقيقة في المجالات العلمية والتقنية . فقد استخدمت في التطور الحالي في مجال الحاسبة الالكترونية الرقمية (Digital computer) نظراً لصغر حجمها وخفة وزنها وفي صناعة الترانستورات (Transistors) وفي صناعة الكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar cell) [2] . ومع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الاغشية وسمك الغشاء وتجانسه. ويتم تحضير الاغشية الرقيقة بطرق كيميائية وفيزيائية وكما يلي [3].

أولاً: الطرق الفيزيائية (Physical Methods) وتشمل :

- 1-التبخير الحراري في الفراغ.
- 2- التريذ.

ثانياً: الطرق الكيميائية (Chemical Methods) وتشمل:

- 1- الترسيب الكهربائي .
- 2- ترسيب البخار الكيميائي
- 3- التحلل الكيميائي الحراري .
- 4- ترسيب المحاليل الغروية.
- 5- الانماء من الاملاح المذابة.

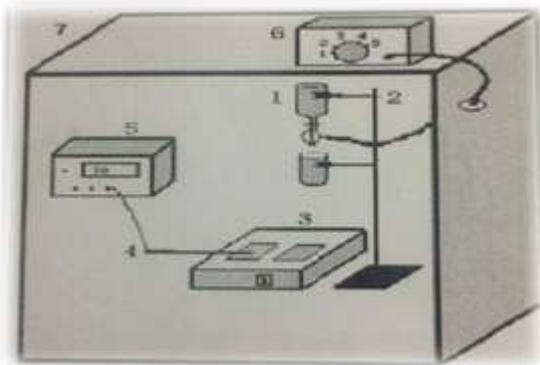
### طريقة العمل

المواد الكيميائية المستخدمة:

- 1- خلاص الخارصين  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
- 2- حامض الهيدروكلوريك HCL
- 3- الماء المقطر  $H_2O$
- 4- الاستون  $CH_3COCH_3$

### الاجهزة المستخدمة:

تم استخدام منظومة التحلل الكيميائي الحراري والتي تتكون من عدة اجهزة بسيطة نظمت بحيث يمكن من خلالها تحضير اغشية رقيقة على قواعد زجاجية وكما موضح في شكل رقم (1).



شكل رقم (1) منظومة التحلل الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل

- 1- جهاز الرش
- 2- حامل معدني
- 3- مسخن كهربائي
- 4- مزود حراري
- 5- عداد رقمي
- 6- مضخة هواء
- 7- غرفة التحضير

### تهيئة قواعد الترسيب (Creating rules of deposition) :

القاعدة هي موقع التحلل للمادة أذ تكون على شكل غشاء رقيق على تلك القاعدة . لقد استخدمت قواعد من الزجاج الاعتيادي بأبعاد (2.5×2.5cm) ويسمك (0.1cm)، اذ تم معالجة القواعد الزجاجية للتخلص من الشوائب أو المواد العالقة عليها لأن وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الاغشية المحضرة. أذ هيأت وحضرت بخطوات متتابعة ومرتبطة مع بعضها البعض [4,5] وهي:

- 1- قطع الشرائح الزجاجية الى مربعات صغيرة وبأبعاد (2.5×2.5cm) .
- 2- غسل القواعد جيداً بالماء المقطر أذ توضع في دورق يحتوي على الماء المقطر ويوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (10min).

والذي يستمد حرارته منها وبالتالي فإنه يؤثر على طبيعة المادة الناتجة بعد التفاعل لذلك تم تثبيت درجة الحرارة لتكوين غشاء في افضل حالاتها من التجانس. وأن درجة حرارة القاعدة المستخدمة في هذا البحث ولمادة اوكسيد الخارصين هي (450°C) [9].

#### 2- معدل الرش: (Spray Rate)

هو معدل رش حجم معين من المحلول في الدقيقة الواحدة ويؤثر معدل الرش على تجانس الغشاء ، إذ وجد ان افضل معدل رش نحصل منه على غشاء متجانس هو (10ml/min) .

#### 3- مدة الرش : (Spray period)

لتحضير الغشاء المطلوب في هذه الدراسة تم تحديد مدة الرش بـ (7sec) بعدها يكون توقف في الرش ولمدة (2min) ثم تعاد العملية مرة اخرى إذ لا يمكن أن يكون الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها. ويعاد الرش بعد (2min) حتى تستعيد الشريحة الزجاجية حرارتها المطلوبة ومن ثم نضمن حصول نماء بلوري للمادة المرسبة، وتعاد هذه العملية لمرات عديدة وعلى الوتيرة نفسها للحصول على الغشاء المطلوب [10].

#### 4- المسافة العمودية: (Vertical Distance)

نعني بها المسافة العمودية من نهاية الانبوبة الشعرية الموجود فيها المحلول الى سطح القاعدة الزجاجية للحصول على افضل النتائج المطلوبة للغشاء إذ يكون الارتفاع العمودي بين القاعدة الزجاجية ونهاية الانبوبة الشعرية مسافة (29cm) تقريباً وفي هذا الارتفاع يكون رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيداً عن القاعدة الزجاجية [11].

#### ترسيب الاغشية الرقيقة: (Thin films deposition)

يتم وضع القواعد الزجاجية المصنوعة من الزجاج الاعتيادي على المسخن الكهربائي (Heater) في المنتصف تقريباً أسفل جهاز الرش بعد التأكد من أن المحلول يسقط بصورة عمودية على جميع اجزاء هذه القواعد ، ويتم الحصول على اغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) برش المحلول على قواعد ساخنة من الزجاج وبدرجة حرارة (450°C) ويفعل الحرارة ويبقى الغشاء على القاعدة . ومن الضروري ايضا ان تترك القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي لمدة نصف ساعة بعد اكمال عملية الرش وذلك للسماح للاغشية المحضرة بأكمال عملية الاكسدة ولتجنب تكسر الغشاء عند محاولة رفع الغشاء بصورة مفاجئة عند سطح المسخن نتيجة لاختلاف درجات الحرارة [12].

دراسة الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) المحضرة:

#### 1- الامتصاصية (Absorbance)

لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الاطوال الموجية (400-900nm) لجميع الاغشية المحضرة وكما في الشكل رقم (2) الذي يبين تغيير طيف الامتصاص كدالة للطول الموجي حيث ان الامتصاصية للأغشية كافة تكون اعظم ما يمكن عند حافة الامتصاص الاساسية (الاطوال الموجية القصيرة) أي ان الاغشية

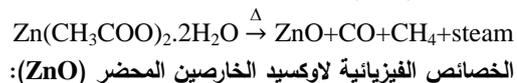
3- مسك القاعدة الزجاجية بملقط خاص وغمرها في دورق يحوي على الاسيتون النقي ونقاوته (99%) لازالة اي اثار دهنية او عوالق متبقية على سطحها ثم توضع داخل جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (10min.) مرة اخرى.

4- تجفف القواعد باستعمال قطعة نسيج خاصة بتنظيف العدسات البصرية والتي لا تترك اي شوائب على سطح القواعد الزجاجية .

5- يتم حفظ القواعد بحافظات مناسبة بعد حساب وزن كل قاعدة وتسجيله على الحافظة الخاصة بها.

#### تحضير الاغشية الرقيقة : (Preparation of thin films)

لتحضير أغشية الخارصين (ZnO) استخدمت مادة خلات الخارصين المائية ذات اللون الابيض  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  حُضِر محلول خلات الخارصين المائية بتركيز (0.1M) وذلك بأذابة (2.1949gm) منها في (100ml) من الماء المقطر مع اضافة بعض القطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) وذلك لكي نحصل على محلول رائق خالي من العوالق ومتجانس. ويتم خلط المحلول باستخدام جهاز (Magnetic stirrer) لمدة (20Min.) وبعد ذلك يتم رش المحلول وترسيبه على قواعد زجاجية ساخنة بدرجة (450°C) حيث نحصل على غشاء (ZnO) [6]. حسب المعادلة التالية:-



الخصائص الفيزيائية لاوكسيد الخارصين المحضر (ZnO):

أوكسيد الخارصين النقي (ZnO) هو أحد مركبات الخارصين الكيميائية ومادة شبه موصله وينتمي الى مجموعة الاكاسيد الموصله الشفافة (Transparent conducting oxides) والتي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية [7].

#### قياس سمك الاغشية الرقيقة المحضرة

#### Film Thickness Measurement

توجد طرق كثيرة لقياس سمك الاغشية الرقيقة ومنها الطريقة الوزنية. إذ توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس ذي حساسية (10<sup>-4</sup>gm)، إذ ان وزن القاعدة قبل رش المحلول عليها يرمز لها (W1) وبعد الرش (W2) ويكون الفرق في الوزن (ΔW) عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة [8]، ويمكن حساب سمك الغشاء (T) بتطبيق العلاقة الاتية :

$$T = (\Delta W / P \cdot S) \text{ إذ إن:}$$

(P) : كثافة مادة الغشاء (ZnO) يعرف بوحدات (gm/cm<sup>3</sup>).

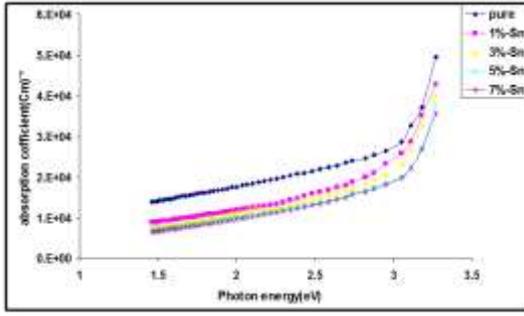
(S): مساحة الغشاء (cm<sup>2</sup>) ومن خلال استخدام الطريقة الوزنية وجد ان سمك الغشاء المحضر كان بمقدار (500±50nm)

#### النتائج والمناقشة

تحديد العوامل المؤثرة في تحضير الاغشية الرقيقة :

#### 1- درجة حرارة القاعدة: (Substrate Temperature)

إن لدرجة الحرارة تأثيرا واضحا على تجانس الاغشية المرسبة وتماسكها وفي نوعية مادة الغشاء المرسبة، إذ وجد أن انخفاض وارتفاع درجة حرارة القاعدة يؤثر كثيراً في طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل عليها



شكل (4) يوضح معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المحضرة.

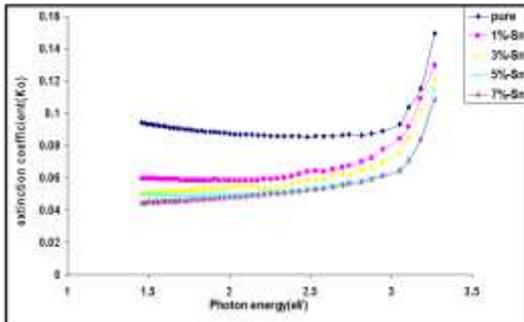
2- معامل الخمود: (Extinction coefficient)

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة  $(K_0 = \alpha \lambda / 4\pi)$  وكما موضح في شكل رقم (5) الذي يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاء أكسيد الخارصين (ZnO) وكما نلاحظ في الشكل ان سلوك منحنى الخمود للأغشية المحضرة يقل بنسب قليلة عند الطاقات الفوتونية الواطئة ثم يزداد بشكل سريع ومفاجئ في مدى الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الاساسية (الطاقات الفوتونية العالية) وهذه الزيادة قد تكون ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة [15].

حيث ان:  $K_0$  : معامل الخمود

$\lambda$ : الطول الموجي الساقط

$\alpha$ : معامل الامتصاص



الشكل (5) يوضح معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد

الخارصين (ZnO)

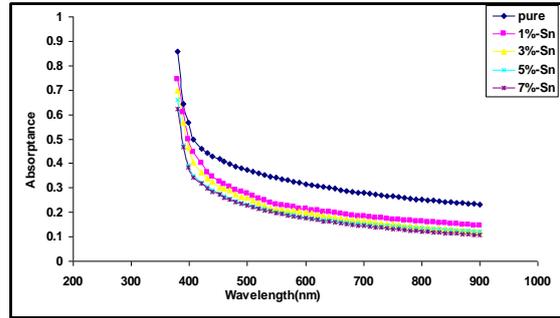
3- معامل الانكسار (Refractive Index)

تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة  $n_o = \left[ \frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (k_o^2 - 1) \right]^{1/2} + \frac{(1+R)}{(1-R)}$

وكما موضح في شكل رقم (6) والذي يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء أكسيد الخارصين (ZnO) ونلاحظ في الشكل ان سلوك منحنى معامل الانكسار للأغشية المحضرة يكون تقريبا ثابت مع زيادة طاقة الفوتون ثم ينخفض في مدى الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الاساسية (الطاقة الفوتونية العالية) [15].

حيث ان: R: تمثل الانعكاسية و  $K_0$  معامل الخمود

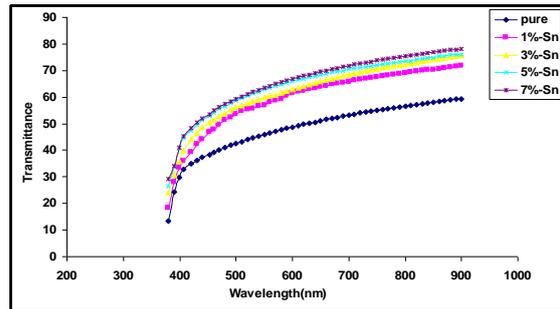
المحضرة تمتاز بالامتصاصية العالية عند الاطوال الموجية القصيرة ونلاحظ انها تقع ضمن المنطقة المرئية وذلك يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية [13].



الشكل (2) يبين الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO).

النفاذية (Transmittance)

اما طيف النفاذية وكما موضح في الشكل رقم (3) فقد ابدى سلوكا معاكسا للامتصاصية اذ ان النفاذية لأغشية أكسيد الخارصين تكون اقل ما يمكن عند حافة الامتصاصية الاساسية (الاطوال الموجية القصيرة) وان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ثم تبدي زيادة مفاجئة وقوية الى الثبات بعد الطول الموجي (500nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة [14].



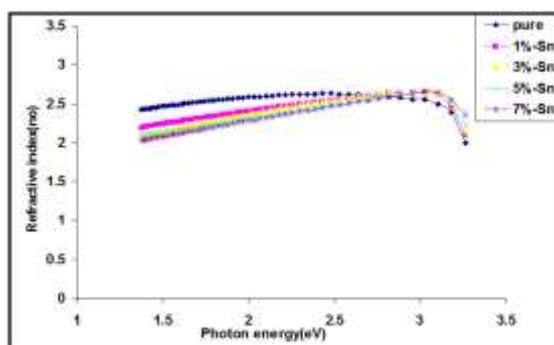
الشكل (3) يبين النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المحضرة.

الثوابت البصرية للأغشية المحضرة:

1- معامل الامتصاص (Absorption coefficient)

تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة  $(\alpha = 2.303A/t)$  كما موضح في شكل رقم (4) الذي يوضح تغير معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة حيث لأحضا من الشكل تتشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة اذ يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الاساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وان معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة اكبر من  $(10^4 cm^{-1})$  مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة [15].

حيث ان A: الامتصاصية , t: سمك الغشاء



الشكل (6) يوضح معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة.

#### المصادر

1. H.A. Macleod, ``Thin film Optical fillers``, 3<sup>rd</sup> Ed., (2001).
2. J.R. Son, ``Thin film Technologies`` 2<sup>nd</sup> Ed. (1986).
3. H.G.Rashid, ``Design and Optimization of thin films optical filters with application in the visible and infra red regions``, Ph.D.thesis., Al-Mustansiriyah University,(1996).
4. M. Krunk, ``Thin films for photovoltaics by chemical methods``Tallinn University of Technology, Estonia,(2004).
5. Grolik,Benno,Koppjochim, ``Optical properties of thin semiconductor films``, Internet Report,(2003).
6. P.Sagar, M. Kumar, and R.M. Mehra, `` Electrical and Optical properties of Sol-gel derived ZnO:Al thin films``, Material science – Poland , 23 (2005).
7. S. Chakrabarti, D. Ganguli and S. Chaudhari, Mater. Lett.58,(2004).
8. Jin-Hong Lee, Bgung-Ok park, ``Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the Sol-gel method`` thin Solid films 426,(2003).
9. Mujdat Caglar Saliha Ican, Yasermn Caglar, ``In flunce of Substrate temperature on structural and Electrical properties of ZnO films, ` Traky a Univ. J. Sci, 7 (2): (2006).
10. M.R. Islam and J. Podder, `` Optical properties of ZnOnano fiber thin films grown by spray pyrolysis of Zn acetate precursor``, Cryst. Res. Technol. 44, No.3., (2009).
11. C.Periasamy, Rajiv Prakash, P. Chakrabarti, `` Effect of post annealing on structural and Optical properties of ZnO thin films deposited by Vacuum coaling technique``,J Mater Sci.: Mater Electron , (2009).
12. Mejda Ajili, Leila Jebbari, Najouakamounurki, Michel castagnedeped ZnO sprayed thin layers, International renewable energy congress Novmber 5-7, p:305(2010).
13. R. Ferro and J.A. Rodriguez, ``study of some optical properties of (Cdo) thin films``, phys. State. sol (b) .v.220, (2012),p,299.
14. O. stenz-el ``the physics of thin film optical spectra``, An Introduction, winz erlaer str. 10,07745. Jena, Germany,(2012).
15. H.A. Macleod, ``Thin Film optical Fillers``,3<sup>rd</sup> Ed., (2010).

## Preparation and Thermal hydrolysis chemistry of Thin film from Zinc Oxide (ZnO) and studying of the factor which dependent on

Alaa E. Sultan

Department of Chemistry , College of Science , University of Diyala , Diyala , Iraq  
alaa.essa90@yahoo.com

#### Abstract

Thin films of Zinc oxide was prepared by using thermal chemical hydrolysis and precipitate on glass base at (450C°). Then Physical properties of the prepared thin films was studied as well as of studying of thickness of this films and the factors which dependent on such as ( Temperature degree, Rate of Spray , The time of Spray, The vertical distance of Spray), which need to get films with good properties.

**Key word:** Thin layer , Zinc Oxide, Spray rate, Spray time.