



## تحديد الثوابت البصرية لأغشية ZnO المُلدنة والمطعمة بالكوبالت باستخدام طريقة الغشاء

عايد نجم صالح صبري جاسم محمد مروة طارق أحمد

جامعة تكريت - كلية التربية

### الخلاصة:

تم ترسيب أغشية ZnO الرقيقة على قواعد زجاجية باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري. تم دراسة حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO المحضرة بتركيز 0.3M وأوضحت بأن الغشاء هو متبلور في الطور السداسي وبالاتجاه (100) عند الزاوية ( $2\theta = 32.52^\circ$ ). تمت دراسة الثوابت البصرية مثل معامل الانكسار ومعامل الخمود من خلال طيف النفاذية للغشاء في مدى الأطوال الموجية (300-900)nm للمناطق (فوق البنفسجية- المرئية- تحت الحمراء القريبة) باستخدام طريقة الغشاء. وتم حساب فجوة الطاقة البصرية ولاحظ بأنها تساوي 3.31eV للمسك 831nm. كما وجد بأن التلدين الحراري في الهواء يقلل من قيم فجوة الطاقة والثوابت البصرية وكذلك تقل فجوة الطاقة لأغشية ZnO المطعمة بالكوبالت.

### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2011/7/10  
تاريخ القبول: 2012/4/15  
تاريخ النشر: 2012 / 10 / 30

DOI: 10.37652/juaps.2012.62764

### الكلمات المفتاحية:

الثوابت البصرية ،  
أغشية ZnO ،  
الكوبالت ،  
تلدين ،  
تطعيم ،  
الغشاء.

### المقدمة:

المدى (3.22-3.32)eV، يمكن أن يتواجد ZnO بطورين بلوريين وهما: الملح الصخري و السداسي المتراص، والأخير يكون مألوفاً أكثر في الطبيعة، نفاذيته العالية في منطقة طيف الأشعة المرئية وتحت الحمراء القريبة. كلفته المنخفضة، وتوصيلته العالية، وسهولة تطعيمه، ومادته غير السامة وكذلك وفرته في الطبيعة. وإن استعماله بشكل واسع ناتج عن إمكانية تطبيقه في مجالات مختلفة كما في الأجهزة الألكترونية مثل، الخلايا الشمسية (طلاء مضاد للانعكاس والمواد الموصلة الشفافة)، وشاشات البلورة السائلة، والمراميل الحرارية، وأجهزة الموجة السمعية السطحية الخ[3,4,5].

وهناك تقنيات مختلفة وعديدة والتي يمكن الحصول من خلالها على أغشية ZnO ومن هذه التقنيات التريز المغناطيسي DC [6]، ترسيب نبضة ليزر PLD [7]، طريقة sol-gel [8]، وطريقة الرش الكيميائي الحراري [9].

إن تقنية الرش الكيميائي الحراري هي التقنية التي استخدمت بشكل واسع لأكثر من عقدان، بسبب سهولتها ولأنها تقنية رخيصة وإمكانية إنتاج أغشية على مساحة كبيرة. إن إنتاج الأغشية بهذه الطريقة تكون أكثر انتظاماً في الحجم والتركيب من المساحيق التي تنتج بالطرق الأخرى. في هذه الطريقة تذاب عناصر المادة المركبة في محلول يرش على قواعد ساخنة بشكل قطرات صغيرة متولدة بواسطة جهاز الرش،

مؤخراً، أسترعى أوكسيد الخارصين انتباه كثير من العلماء كمادة مستقبلية حيث درس ZnO على نحو واسع منذ عام 1935م وكان الاهتمام المتجدد لهذه المادة قد نشأ عن تطوير تقنيات الترسيب لصناعة بلورات مفردة ذات نوعية عالية وبطبقات متعددة. وهذا لا يعني بأن ZnO شبه موصل "جديد" في الحقيقة هو شبه موصل "قديم"، والبحوث حول ZnO بدأت، على سبيل المثال، بدراسة أنصاف أقطاره والتركيب البلوري، والحرارة النوعية وحتى عند درجات الحرارة المنخفضة له كثافة وخصائص بصرية [1].

المركب ZnO هو شبه الموصل الذي يتكون من عنصر من المجموعة II وهو الخارصين Zn30 وعنصر من المجموعة VI وهو الأوكسجين O8، كما إن Zn يمتلك خمسة نظائر مشعة مستقرة وله ترتيب إلكتروني (1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10 4s2)، بينما الأوكسجين له ترتيب إلكتروني (1s2 2s2 2p4) [2]. و لأوكسيد الخارصين مزايا عديدة تميزه عن غيره من المركبات ومن ضمن هذه الميزات: المركب ZnO هو شبه موصل ذو فجوة طاقة كبيرة ؛ أغلب الدراسات البصرية تثبت أن المركب بفجوة طاقة مباشرة وتكمن ضمن

\* Corresponding author at: Tikrit University - College of Education;  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212>. Mobil:777777  
E-mail address: [avedns@yahoo.com](mailto:avedns@yahoo.com)

حيث إن:  $\lambda$  الطول الموجي للأشعة السينية, ( $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$ ) و  
k: مقدار ثابت (ويساوي 0.94).

و  $\theta$  هي زاوية حيود براك لقيمة XRD لكل درجة و  $\beta$  العرض الكلي عند منتصف القمة (في زاوية نصف قطرية), ومن الجدير بالذكر أن قيم عرض منتصف القمة (FWHM) يتم تحويلها إلى زوايا نصف قطرية قبل تعويضها في معادلة شرر عند حساب الحجم الحبيبي لجمع أغشية ZnO.

### (b) الخصائص البصرية:

#### طريقة الغشاء (Envelope Method):

إن الخصائص البصرية للمواد تتغير أو تتأثر بصفات الضوء الذي يمر خلالها وذلك من خلال تعديل في موجه توليده أو شدته. والخصائص البصرية الأكثر أهمية هي معامل الانكسار ( $n$  index of refraction), معامل الخمود ( $k$  extinction coefficient) ومعامل الامتصاص ( $\alpha$  absorption coefficient) والتي تسمى عادةً بالثوابت البصرية (optical constants)<sup>[15]</sup>. ففي عام (1976) قام العالم Manificier وزملاؤه بوضع طريقة ملائمة لتفسير طيف النفاذية البصرية لاستخراج معامل الانكسار  $n$  و معامل الخمود  $k$ , وهذه الطريقة طورت فيما بعد من قبل الباحث Swanepoel. هذه الطريقة يمكن تطبيقها لأي طيف نفاذية ويظهر لها أهداب تتداخل وتبنى طريقة الغشاء على أعلى وأوطأ قيمة في طيف النفاذية كطيف مستمر مع الطول الموجي<sup>[16]</sup> ويمكن تفسير هذه الطريقة من خلال شكل (1) الذي يوضح أهداب التداخل في طيف النفاذية المقاسة من المطياف<sup>[17]</sup>.

إن طريقة Swanepoel توضح أن الخواص البصرية يمكن تحديدها من خلال قياس سمك الأغشية  $t$ , معامل الانكسار  $n$  ومعامل الامتصاص  $\alpha$ . حيث أن هذه الأغشية ترسب على قواعد بمعامل انكسار  $s$ .

قبل معرفة الثوابت البصرية لأي مادة, يجب حساب أولاً معامل انكسار القاعدة  $n_s$  (أو  $s$ ) للقواعد الزجاجية وبامتصاصية مهملة  $k \leq 0.1$  و  $\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ , لذلك فإن معامل الانكسار للقاعدة يعطى بالعلاقة<sup>[15]</sup>:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (4)$$

حيث أن:  $T_s$  هي أعلى قيمة للنفاذية المقاسة من المطياف.

إن معامل الانكسار للغشاء الرقيق يمكن حسابه من خلال طريقة الغشاء من خلال تحديد كل من  $T_M(\lambda)$  و  $T_m(\lambda)$  وهذه القيم تحدد من

والأهمية الأخرى للتقنية هي تسخين المحلول لتعجيل التفاعل للحصول على أغشية ذات نوعية جيدة. من المهم أيضاً تسخين القواعد بما فيه الكفاية للتأكد بأن المركب قادر على التبخر بالكامل. إن سمك الغشاء يعتمد على تركيز المحلول وعلى زمن الترسيب. [10]  
في دراستنا الحالية فإن أغشية ZnO الرقيقة ترسب بواسطة تقنية الرش على قواعد زجاجية والتركيب البلوري لهذه الأغشية تحلل بواسطة حيود أشعة X. والخصائص البصرية للأغشية تعين بواسطة مطياف UV. وقد استخدمت طريقة الغشاء (envelope) من خلال طيف النفاذية لتعيين معامل الانكسار  $n$ , معامل الخمود  $k$  ومعامل الامتصاص  $\alpha$  وثابت العزل الكهربائي  $\epsilon$ .

### الجانب النظري

#### (a) الخصائص التركيبية:

تستخدم تقنية حيود الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة. وكذلك التعرف على بعض المعلمات التركيبية مثل الحجم الحبيبي وثوابت الشبكة وعرض المنحني عند منتصف القمة<sup>[11]</sup>.  
يمكن حساب ثوابت الشبكة "a" و "c" للتركيب السداسي لأوكسيد الزنك من خلال استخدام العلاقتين الآتيتين<sup>[12]</sup>:

$$a = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{\lambda}{\sin \theta}} \quad (1)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (2)$$

حيث أن:

a, b and c: ثوابت الشبكة على طول الاتجاهات x-, y- and z- على التعاقب, ومن البيانات القياسية في بطاقة JCPDS حيث ( $a=3.24982 \text{ \AA}$ ) و ( $c=5.20661 \text{ \AA}$ ). كما أن ثابت الشبكة c للمركب السداسي لأوكسيد الزنك وبالتوجيه (002) يعطى بالعلاقة ( $c=2d$ ). إن النسبة c/a تحدد كون تركيب ZnO سداسياً, مشبكاً خارصينياً أو ملح صخري, والقيمة النموذجية للتركيب السداسي تساوي 1.633<sup>[13]</sup>.

إن نمط الحيود النموذجي هو بالرسم البياني للشدة المستطارة مع زاوية الاستطارة  $2\theta$  وأن موقع القمة, شدته, عرض القمة وشكل القمة تعطي معلومات مهمة عن تركيب المادة.

وأن الحجم الحبيبي للأغشية يُحسب باستخدام صيغة شرر (Scherrer's formula)<sup>[14]</sup>.

$$G = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

حيث أن  $\alpha$ : يمثل معامل الامتصاص ,  $t$ : سمك الغشاء ويعتمد معامل الانكسار كذلك على طول موجة الضوء وهذا الاعتماد يدعى بدالة التفرق. إضافة إلى التفرق فأن الموجة الكهرومغناطيسية تتولد خلال وسط بجاذبية قليلة هذا يعني بأنه يفقد طاقته بسبب آليات خسارة مختلفة منها : توليد الفونونات, التوليد الضوئي (photogeneration), امتصاص الحاملات الحرة, الاستطارة... الخ. في مثل هذه المواد, يصبح معامل الانكسار دالة معقدة لتردد موجة الضوء. معامل الانكسار المعقد يرمز له عادةً بالرمز  $\tilde{n}$ , بجزء حقيقي  $n$  وجزء خيالي  $k$  والذي يرتبط مع السماحية النسبية بالعلاقة  $\epsilon = \epsilon_r - j$  من خلال العلاقة<sup>[19]</sup>:

$$\tilde{n} = n - jk = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_r - j\epsilon_i} \quad (10)$$

حيث  $\epsilon_r$  و  $\epsilon_i$  هما الجزء الحقيقي والجزء الخيالي على التعاقب. وعند تربيع طرفي المعادلة السابقة نحصل على:

$$n^2 - k^2 = \epsilon_r \quad \text{and} \quad 2nk = \epsilon_i \quad (11)$$

إن معامل الامتصاص  $\alpha$  لغشاء ZnO محسوب من قياسات النفاذية. ونظراً لأن طريقة الغشاء لا تطبق في منطقة الامتصاص القوي. لذلك فإن حساب معامل الامتصاص للغشاء في هذه المنطقة يحسب باستخدام علاقة Beer Lambert's<sup>[20]</sup>:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (12)$$

حيث أن: A الامتصاصية البصرية. وأن حافة الامتصاص البصري تطل من خلال المعادلة الآتية:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (13)$$

حيث: B هو ثابت. وان  $(h\nu)^2$  تتغير مع طاقة الفوتون الساقط  $h\nu$  لغشاء ZnO.

#### طريقة العمل:

تُحضر أغشية ZnO على شرائح زجاجية باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري عند درجة حرارة قاعدة بحدود 380°C, المحلول المائي يحضر من مادة نترات الخارصين المائية  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  بمولارية 0.3 ذات الوزن الجزيئي (297.51)gm/mol التي تذاب في 50 ml من الماء المقطر, وقد أُستخدم (4.977)gm من هذه المادة عند تركيز 0.3M .

ويضاف قليل من حامض النتريك ( $HNO_3$ ) لمنع ترسب المحلول والحصول على محلول نترات الخارصين المائية ثم يمزج المحلول باستمرار باستخدام خلاط مغناطيسي للحصول على محلول متجانس.

خلال أهداب التداخل الموضحة في الشكل (1), وإن معامل انكسار الغشاء المرسب على القاعدة الزجاجية يحسب كالاتي:

$$n = \left[ N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

حيث أن s: معامل انكسار القاعدة. (إن معامل انكسار القاعدة الزجاجية المستخدمة في هذا البحث مقاربة إلى 1.52). و N: معرفة بالعلاقة الآتية:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (6)$$

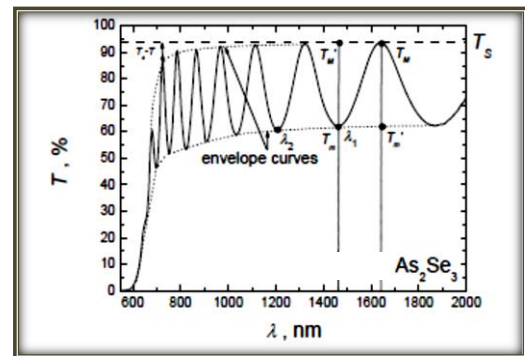
حيث تعرف  $T_M$  و  $T_m$ : يمثلان أعلى وأدنى قيمة للنفاذية المقاسة من المطياف (حسب طريقة الغشاء) عند نفس الطول الموجي. وهذه العلاقة لا تطبق في منطقة الامتصاص القوي حيث لا توجد قيم عظمى وصغرى للنفاذية.

إن سمك الغشاء يمكن أن يحسب بسهولة من معادلة التداخل الأساسية للموجات وكالاتي:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (7)$$

حيث أن t تمثل السمك الذي حصلنا عليه من النقاط I و 2 العظمى (أو الصغرى) المجاورة لبعضها.

$n_1$  و  $n_2$  يمثلان معاملات الانكسار المقابلان للأطوال الموجية  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التعاقب<sup>[15]</sup>. ويمكن إيجاد قيم أخرى للسمك من خلال اختيار نقاط أخرى مجاورة من طيف النفاذية وبأطوال موجية مختلفة, واستخراج معدل القيمة المحسوبة حيث نفرض أن الغشاء له سمك متجانس.



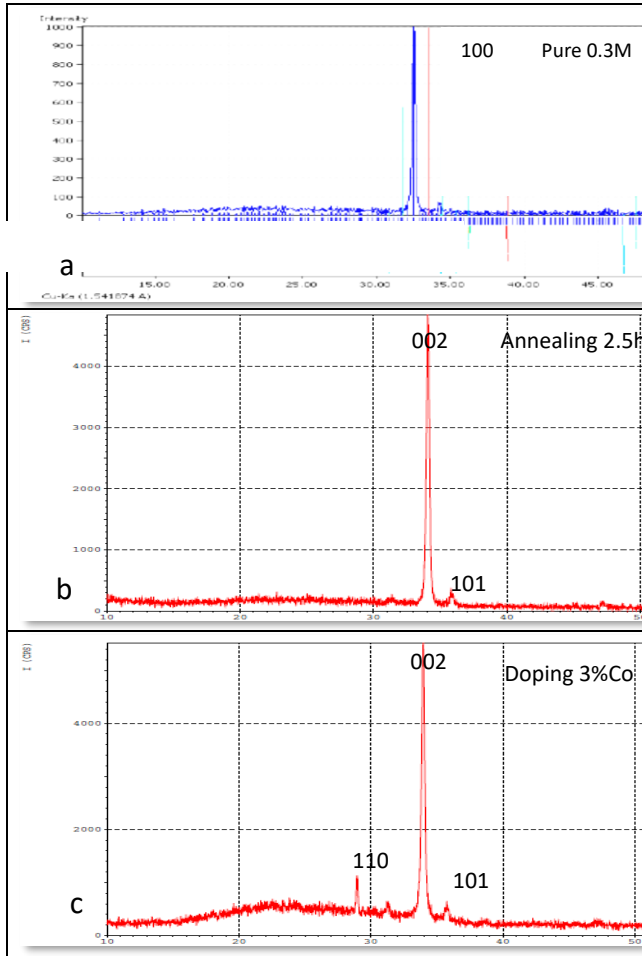
الشكل (2): يوضح أهداب التداخل المقاسة من طيف النفاذية لعينة معينة<sup>[7]</sup>.

يمكن تعيين معامل الخمود k من استخدام العلاقة الآتية<sup>[18]</sup>:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (8)$$

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{(n-1)(n-s) \left[ \frac{T_M+1}{T_m} \right]^{0.5}}{(n+1)(n+s) \left[ \frac{T_M-1}{T_m} \right]^{0.5}} \quad (9)$$

المفضلة لأوكسيد الزنك (002) ويزيد من شدتها, أما الحجم الحبيبي فقد أزداد بعد التشويب للنسبة المذكورة وكذلك بعد التلدين مع نقصان قيم ثوابت الشبيكة مقارنة بالغشاء النقي كما مبينة في الجدول (1).

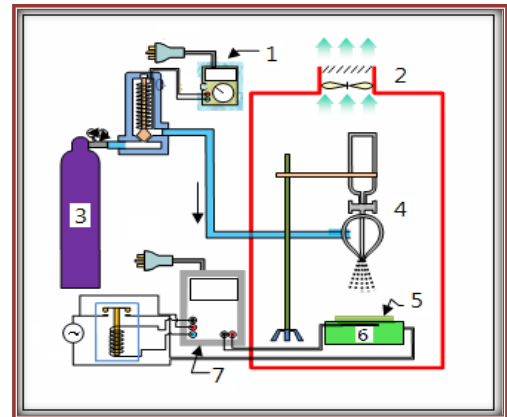


الشكل (3): يوضح طيف XRD لأغشية ZnO (a) النقية بمولارية 0.3, (b) المئدنة بزمن 2.5h و (c)المطعمة بالكوبالت بنسبة 3%.

إن ظهور القمة (002) بعد التطعيم بالكوبالت وبشدة عالية على الأغلب هذه النتيجة صحيحة لأن أيونات Co تملك أنصاف أقطار أيونية صغيرة (0.72Å) مقارنة مع أيونات Zn (0.74 Å)<sup>[21]</sup>.  
الجدول (1): النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات XRD لأغشية ZnO لأعلى شدة فقط.

مئدن	مطعم	نقي	نوع الغشاء
2.5h	3%Co	0.3M	
(002)	(002)	(100)	الاتجاهية
34.05	33.92	32.52	الزاوية °θ
2.63	2.64	2.75	d (Å)
0.259	0.2666	0.475	FWHM(Degree)
33.48	32.548	18.22	G (Å)
3.06	3.05	3.18	a (Å)
5.26	5.27	5.5	c(Å)
1.719	1.727	1.729	c/a

يستخدم الهواء في هذه العملية والذي يسخن من خلال مضخة الهواء ويكون ضغط الهواء بحدود (1.8)bars وان تدفق الهواء من خلال أنبوبة الرش يساعد على فصل جزيئات المحلول والحصول على رذاذ حيث أن قطر أنبوبة الرش حوالي (0.3)mm وبمعدل تدفق 3ml/min وان المسافة بين نهاية أنبوبة الرش والقاعدة هي 28cm, وتقاس درجة حرارة القاعدة باستخدام مزود حراري.  
إن الخصائص البصرية لأغشية ZnO يمكن معرفتها من خلال حزمة المطياف كما أن النفاذية البصرية عند السقوط العمودي مسجلة في مدى الأطوال الموجية 300–900 nm.



الشكل (2): مخطط توضيحي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل.

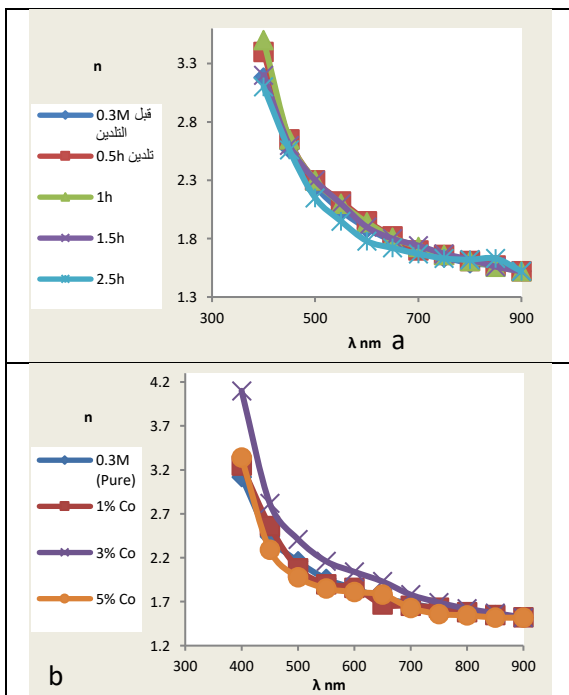
## النتائج والمناقشة:

### (a) الخصائص التركيبية للأغشية:

يوضح الشكل (3) نمط حيود أشعة X- لأغشية ZnO الرقيقة المرسبة بدرجة 380°C وبتركيز 0.3M. إن نمط الحيود نحصل عليه بزاوية 2θ من 10° إلى 50°. إن الخواص التركيبية وثوابت الشبيكة لأغشية ZnO تحلل بواسطة مطياف الحيود لأشعة X بإشعاع Cu- k<sub>α</sub> ( 1.541874 Å ) ( V=40 kV, I= 30 mA ).

نمط XRD يوضح أن جميع الأغشية أحادية التبلور في طور سداسي والتوجيه للغشاء النقي (0.3M) في هذه الحالة هو (100). إن أعلى قيمة يمكن ملاحظتها عند الزاوية (2θ=32.52°) والتي تميز المستوى (100) للتركيب السداسي لأغشية ZnO. ويمكن ملاحظة قمم أخرى في الغشاء النقي مثل القمة (002) لكن هذه القمم ذات شدة منخفضة مقارنة مع القمة (100). وأن التطعيم بالكوبالت بنسبة (3%) والتلدين بزمن ساعتان ونصف (وقد اخترنا زمن التلدين (2.5h) لكونها أطول فترة زمنية تم التلدين عندها لدراسة تأثير التلدين على هذه الأغشية) يزيح حافة القمة من (100) للعينة النقية باتجاه القمة

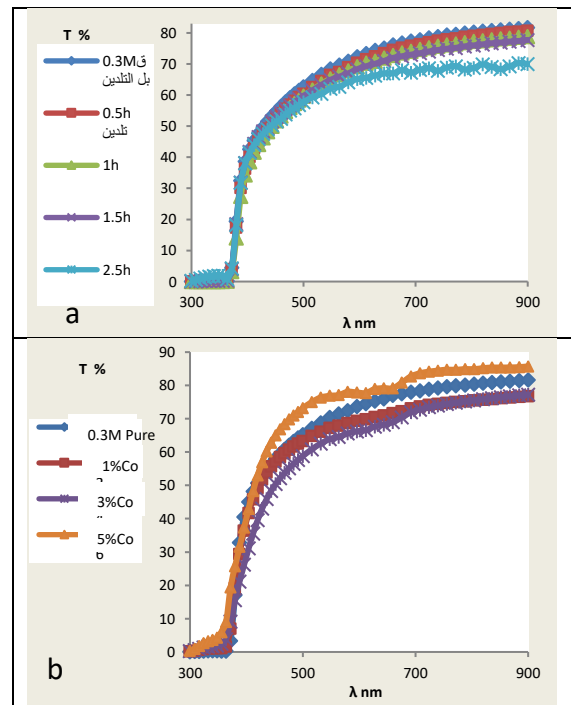
باستخدام طريقة الغشاء قبل ترسيب الأغشية عليها وقد وجد بأنها تساوي تقريباً 1.52 أي أن نفاذية القاعدة  $T_s=92.6\%$ . ومن خلال استخدام العلاقتين (5) و(7) تم حساب كل من معامل الانكسار وسمك الأغشية من طيف النفاذية لأغشية ZnO النقية والمشوبة. من ملاحظة الشكل (5) يبين أن معامل الانكسار  $n$  يقل مع زيادة الطول الموجي  $\lambda$  وهذا يتفق مع ما توصل إليه كل من at (Ilican el.)<sup>[25]</sup> و (Gumus at el.)<sup>[3]</sup>. وجد أن معامل الانكسار للغشاء النقي لا يتأثر كثيراً بالتلدين عند هذه الدرجة نظراً لتقارب درجتي التلدين والترسيب لهذا السبب فقد حصل تغير طفيف فقط عند حساب  $n$  لهذا الغشاء كدالة للطول الموجي وكما موضح في الشكل (5a). وعند حساب معامل الانكسار لأغشية ZnO المشوبة بنسب مختلفة وجد بأن القيم لجميع النسب تكون متقاربة فيما عدا نسبة التشويب 3% إذ تزداد زيادة كبيرة عند الأطوال الموجية القصيرة وذلك بسبب عدم انتظام سطح هذا الغشاء حيث أدى ذلك إلى زيادة معامل الانكسار لهذه العينة كما موضح في الشكل (5b). أما سمك الأغشية المشوبة فقد وجد بأنها تزداد مع زيادة نسب التطعيم بالكوبالت مقارنة بأغشية ZnO النقية عدا نسبة التشويب 3% فقد قلت من سمك الغشاء كما موضح في الشكل (6).



الشكل (5): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي (a) لأغشية ZnO المبلدة بزمن مختلف، (b) للأغشية المشوبة بالكوبالت.

## (b) الخصائص البصرية للأغشية:

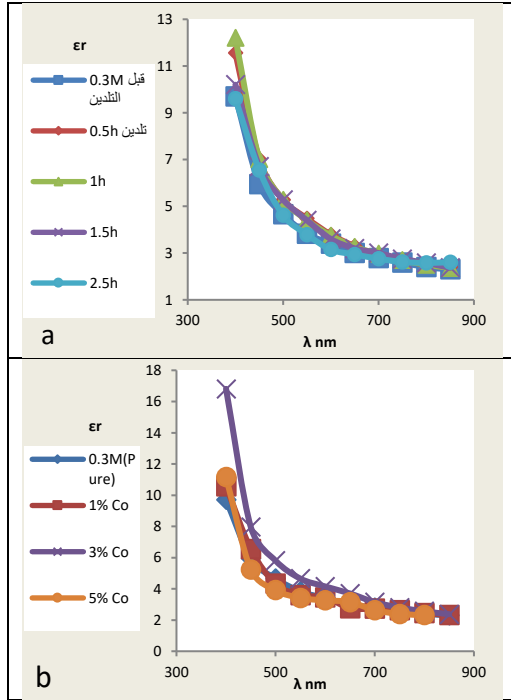
• **طيف النفاذية (T):** الشكل (4) يوضح طيف النفاذية البصرية لأغشية ZnO في مدى الأطوال الموجية من (300-900)nm. والذي يظهر أن الغشاء النقي (بتركيز 0.3M) ذو نفاذية عالية في المدى المرئي وأن أعلى قيمة للنفاذية 82% وبطول موجة قطع مقاربة إلى 380nm في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. وعند تلدين أغشية ZnO النقية عند درجة حرارة ثابتة ( $400^\circ\text{C}$ ) وبزمن مختلف (0.5h, 1h, 1.5h, 2.5h) يلاحظ نقصان قيم النفاذية بشكل تدريجي مما يدل على تجانس الغشاء كلما زاد زمن التلدين<sup>[22]</sup> إن ظهور أهداب التداخل الموضحة في الشكل (4a) عند التلدين بزمن ساعتين ونصف تشير إلى أن غشاء ZnO يملك سطحاً ناعماً وأن السطح البيني مع القاعدة الزجاجية كذلك يكون أملس<sup>[23]</sup>. وعند التشويب بالكوبالت بالنسب (1%, 3% and 5%) فيلاحظ نقصان النفاذية عدا نسبة التشويب 5% إذ يلاحظ من الشكل (4b) زيادة طيف النفاذية فيها مقارنة بالغشاء النقي وأن هذه الزيادة لها علاقة بقابلية ذوبان ذرات الكوبالت في تركيب ZnO وهذه تؤدي إلى زيادة تركز مستوى الشوائب في فجوة طاقة ZnO كلما زاد تركيز Co<sup>[24]</sup>.



الشكل (4): طيف النفاذية (a) لأغشية ZnO النقية بتركيز 0.3M والمبلدة، (b) للأغشية المشوبة بالكوبالت.

• **معامل الانكسار (n) وسمك الأغشية (t):** تم استخدام العلاقة (4) لحساب معامل انكسار القاعدة الزجاجية من طيف النفاذية

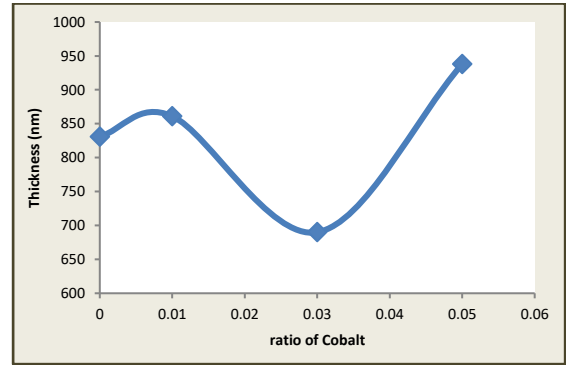
ثابت العزل الحقيقي  $\epsilon_r$  يقل قيمته مع زيادة الطول الموجي كما هو الحال في معامل الانكسار  $n$ . بينما ثابت العزل الخيالي  $\epsilon_i$  يزداد مع زيادة الأطوال الموجية كما في معامل الخمود  $k$  ويعود ذلك إلى طبيعة العلاقة بينهما.



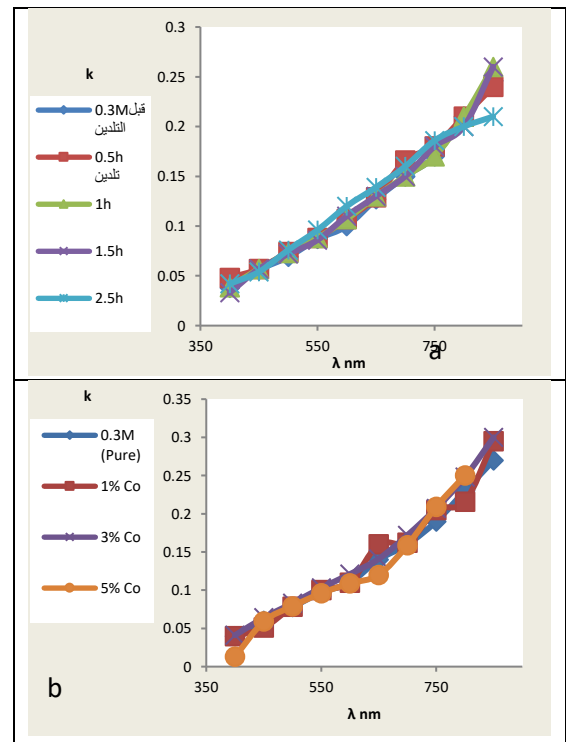
الشكل (8): الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي (a) لأغشية ZnO المبلدة بزمن مختلف, (b) للأغشية المشوبة بالكوبالت.

وقد وجد بأن زمن التلدين يزيد من قيم الجزء الحقيقي لثابت العزل للغشاء النقي عدا زمن التلدين (2.5h) فقد لوحظ بأنها تقلل من قيمة الثابت كما موضح في الشكل (8a) الذي يبين تأثير زمن التلدين على غشاء ZnO النقي. وعند التشويب بالكوبالت بنسب مختلفة يُلاحظ أن  $\epsilon_r$  أزداد عن القيمة النقية ولجميع نسب التشويب والموضح في الشكل (8b).

وقد أثبتت الدراسة الحالية بأن التلدين يقلل من قيمة الجزء الخيالي لثابت العزل للغشاء النقي ولجميع فترات التلدين عدا الزمن (0.5h) فهي تزيد من قيمة الثابت والمبينة في الشكل (9a). ولأغشية أكسيد الزنك المشوبة بالكوبالت إذ نجد أن قيمة الثابت تتزايد تقريباً مع ازدياد تشويب الأغشية.



الشكل (6): سمك أغشية ZnO المشوبة كدالة لنسب التشويب بالكوبالت. معامل الخمود (k): إن التلدين الحراري يؤثر بصورة طفيفة على معامل الخمود والمحسوب باستخدام طريقة الغشاء من العلاقة (8). إذ وجد بأن تلدين الغشاء النقي عند الزمن (0.5h and 2,5h) يزيد من قيمة معامل الخمود (ويمكن إرجاعها إلى الخسارة في طاقة الموجة الساقطة بسبب عملية الامتصاص الأساسية) مقارنة بزمن التلدين (1h, 1.5h) إذ لم يؤثر التلدين بهاتين الفترتين تقريباً على القيم المذكورة كما مبين في الشكل (7). وقد لوحظ أن قيم معامل الخمود تتناقص وتتزايد بشكل متباين بعد عملية الإشابة ولجميع النسب مقارنة بمعامل الخمود للغشاء النقي [3,25].

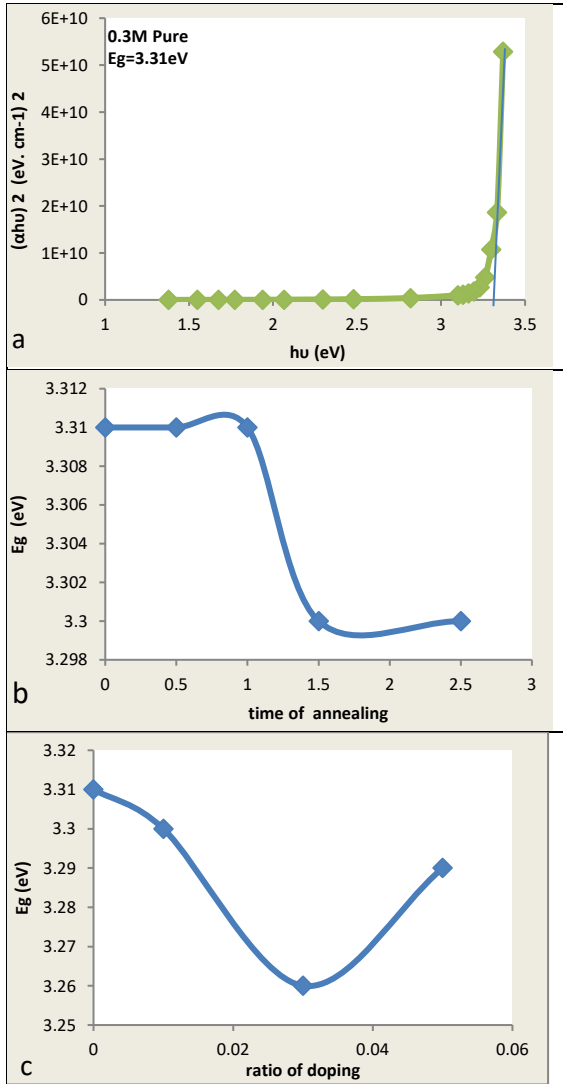


الشكل (7): معامل الخمود كدالة للطول الموجي (a) لأغشية ZnO المبلدة بزمن مختلف, (b) للأغشية المشوبة بالكوبالت.

• ثابت العزل ( $\epsilon$ ) {جزئيه الحقيقي والخيالي}:  
من العلاقة (11) يمكن حساب ثابت العزل بجزئيه (الحقيقي  $\epsilon_r$  و الخيالي  $\epsilon_i$ ). ويلاحظ عند رسم كل من ثابت العزل الحقيقي والخيالي أن



لأيونات الكوبالت ( $Co^{2+}$ ) والكثرونات الحزمة لأوكسيد الخارصين، وهذا يدل على تعويض أيونات الكوبالت ( $Co^{2+}$ ) عن أيونات.



الشكل (10): فجوة الطاقة البصرية (a) لغشاء ZnO النقي، (b) تغير  $E_g$  مع

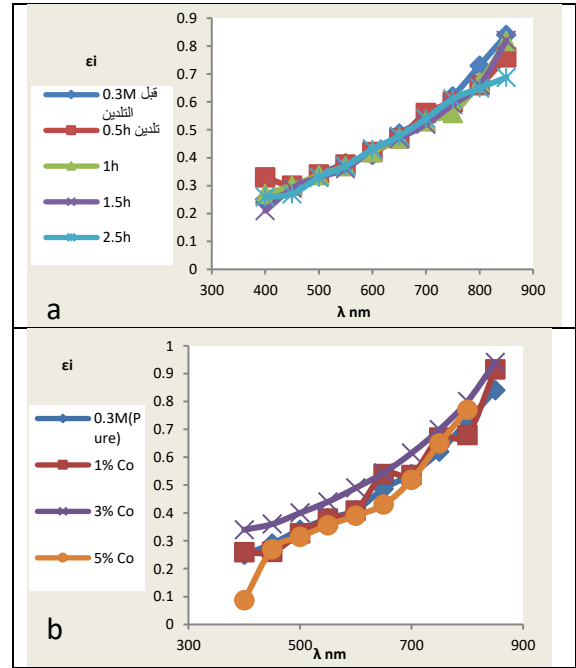
زمن التلدين و (c) تغير  $E_g$  مع نسب التشويب بالكوبالت.

الخارصين ( $Zn^{2+}$ ) في تركيب شبكة السداسي المتراس لأوكسيد

الخارصين<sup>[26]</sup>. وهذه النتائج تتفق مع نتائج البحوث المنشورة<sup>[27,28]</sup>.

#### الاستنتاجات :

1. من خلال دراسة حيود الأشعة السينية لبعض أغشية ZnO وجد بأنها متعددة التبلور في الطبيعة وبتكوين سداسي متراس، وأن التطعيم بالكوبالت بنسبة (3%) والتلدين بزمن (2.5h) يزيد حافة القمة من (100) للعيبة النقية باتجاه القمة المفضلة لأوكسيد الزنك (002) ويزيد من شدتها، أما الحجم الحبيبي فقد أزداد بعد التشويب للنسب المذكورة وبعد التلدين كذلك مع نقصان قيم ثوابت الشبكة مقارنة بالغشاء النقي.



الشكل (9): الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطول الموجي (a) لأغشية ZnO الملدنة بأزمان مختلفة، (b) لأغشية المشوبة بالكوبالت.

#### • فجوة الطاقة $E_g$ :

لغرض حساب فجوة الطاقة البصرية وفق العلاقة (13) فقد تم رسم العلاقة  $(\alpha h\nu)^2$  كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) لجميع الأغشية المحضرة إذ أن تقاطع امتداد المستقيم من المنحنى مع محور طاقة الفوتون  $[(\alpha h\nu)^2 = 0]$  يمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية، وكما موضح في الشكل (10) فإن الانتقالات هي من النوع المباشر، وجد أن فجوة الطاقة لغشاء ZnO النقي هي  $E_g=3.31eV$ ، وهي متوافقة تقريباً مع البيانات المنشورة سابقاً لغشاء ZnO<sup>[3,4,25]</sup>.

ومن الشكل (10b) يتبين عند التلدين بزمن (0.5h, 1h) لم يحصل تغير يذكر في قيمة فجوة الطاقة نظراً لتقارب درجة التلدين من درجة ترسيب الأغشية، عموماً فإن التلدين قلل من قيمة فجوة الطاقة البصرية عند التلدين بزمن (1.5h, 2.5h) مقارنة بفجوة الطاقة قبل التلدين. إن التناقص في فجوة الطاقة من 3.31eV إلى 3.3eV عند التلدين ناتج بسبب التحسن البلوري والنمو الحبيبي الذي يمكن ملاحظته عادةً في الانتقالات المباشرة لأشباه الموصلات. وبعد عملية الإشابة بالكوبالت وكما موضح في الشكل (10c) وجد بأن فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة التشويب بالكوبالت، أي إزالة حافة الامتصاص إزالة حمراء (red shift)، وهذه تُنسب إلى تبادل التفاعلات (sp-d)، أي تفاعل الكثرونات المستوي (d) الموضعية

- [8] A. Jain, P. Sagar, R. M. Mehra, "Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness", Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 1, (2007).
- [9] Shadia J. Ikhmayies, Naseem M. Abu El-Haija, Riyad N. Ahmad-Bitar, "Electrical and optical properties of spray-deposited ZnO:Al thin film", Conference Amman-Jordan, (2009).
- [10] Ahmad Al-Ahmadi "Fabrication and Polycrystalline Sintered Pellets Doped with Rear Earth Ions", M.Sc. Thesis, Ohio University (2003).
- [11] P.Mitra, and A.K. Mukhopadhyay, "ZnO thin film as methane sensor", Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, Vol. 55, No. 3 (2007).
- [12] Nanda Shakti, "Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film", Applied Physics Research, Vol. 2, No. 1 (2010).
- [13] Hadis Morkoc and Umit Ozgur, "Zinc Oxide" Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley- Vch Verlag Gmb H &Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [14] Mario Birkholz "Thin Film Analysis by X-Ray Scattering", Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006).
- [15] J. Singh, "Optical Properties of Condensed Matter and Applications", John Wiley & Sons Ltd (2006).
- [16] Dirk Poelman and Philippe Frederic Smet, "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.36, P.1850 (2003).
- [17] A. Ganjoo, R. Golovchak, "Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors", Journal of Optoelectronics and advanced Materials Vol. 10, No. 6, P. 1328 (2008).
- [18] J. Wienke, A. Booi "ZnO: In deposition by spray Pyrolysis influence of the growth conditions on the electrical and optical properties", 6th International conference of coatings on glass and plastics, Dresden, Germany (2006).
- [19] Kiyoshi Takahashi, Akihiko Yoshikawa and Adarsh Sandhu (Eds.) "Wide Band gap Semiconductors", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [20] A. D. A. Buba, Ph.D. and J. S. A. Adelabu, Ph.D., "Optical and Electrical Properties of Chemically Deposited ZnO Thin Films", The Pacific Journal of Science and Technology, Vol. 11. No. 2. (2010).

2. وجد أن زمن التلدين لغشاء ZnO النقي وتطعيمه بالكوبالت بنسب مختلفة يقلل من طيف النفاذية للعينات عدا نسبة التطعيم Co(5%) فقد وجد بأنها تزيد من قيم النفاذية البصرية من 82% قبل التطعيم إلى 86% عند التطعيم بهذه النسبة. إضافة لذلك فإن زيادة زمن التلدين يحسن كثيراً من سطح الأغشية ويؤدي بدوره إلى ظهور أهداب تداخل واضحة خاصة عند التلدين بزمن (2.5h).
3. تم حساب الثوابت البصرية لجميع أغشية ZnO بطريقة الغشاء, وأن الثوابت البصرية للأغشية المشوبة والمُلدنة تكون متباينة وتختلف تبعاً لاختلاف نسب التشويب وفترات التلدين.
4. إن التطعيم بالكوبالت يقلل من قيم فجوة الطاقة البصرية لأوكسيد الزنك النقي ويكون النقصان ضمن المدى (3.26-3.31)eV, إضافة لذلك فإن فجوة الطاقة تقل مع زيادة زمن تلدين الغشاء النقي.

#### المصادر

- [1] C. Jagadish and S. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier Limited (2006).
- [2] J.Geurts, "Zinc Oxide" From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg ( 2010).
- [3] C. Gumus, O. M. Ozkendir, H. Kavak, 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, P. 299 – 303,(2006).
- [4] Z. Kebab, M. Medles, F. Miloua, R. Miloua, F. Chiker, N. Benramdane, "Experimental Study on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique", International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, No. 6 , P.62 (2008).
- [5] Klaus Ellmer, Andreas Klein and Bernd Rech, "Transparent Conductive Zinc Oxide" , Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [6] M. K. Jayaraj, Aldrin Antony and Manoj Ramachandran, "Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering", Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 3, P. 227 (2002).
- [7] M. Ivill, S. J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A. F. Hebard, M. Chisholm, J. D. Budai and D. P. Norton, "Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films", New Journal of Physics Vol.10, P.65002 (2008).



- [22] R. Baca, G. Juarez, H. Solache, J. Andraca, J. Martinez, A. Esparza, T. Kryshab and R. Pena, "Luminescence and structural properties of ZnO thin films annealing in air", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering doped ZnO thin films by the envelope method", Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 3 (2007).
- [27] S. Kumar, R. Kumar, D.P. Singh, "Swift heavy ion induced modifications in cobalt doped ZnO thin films: Structural and optical studies", Applied Surface Science Vol. 255, P.8014, (2009).
- [28] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, and J.M.D. Coey, "Cobalt-doped ZnO – a room temperature dilute magnetic semiconductor", Applied Surface Science Vol. 247, P. 493 (2005).
- [29] L. Wei, Z. Li, and W.F. Zhang, "Influence of Co doping content on its valence state in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.15) thin films", Applied Surface Science Vol. 255, P. 4992 (2009).
- [21] Y. X. Wang, X. Ding, Y. Cheng, Y. J. Zhang, L. L. Yang, H. L. Liu, H. G. Fan, Y. Liu, and J. H. Yang, "Properties of Co-doped ZnO films prepared by electrochemical deposition", Cryst. Res. Technol. Vol. 44, No. 5, P.517 (2009).
- [23] Vol. 8, P.12041 (2010).
- [24] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun and W. J. Fan, " Blue shift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition", Journal of Applied Physics Vol.98, P.13505 (2005).
- [25] Sami Salman Chiad , Amer Basim Shaalan and Nadir Fadhil Habubi, " Effect of Doping with Cobalt on Some Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films", Babylon Univ. 4th Scientific Conference, Vol. 4 (2009).
- [26] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar " Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-

## THE DETERMINATION OF THE OPTICAL CONSTANTS OF THE ANNEALED ZNO THIN FILM AND DOPED WITH CO BY USING ENVELOPE METHOD

AYED NAJIM SALEH    SABRI JASSIM MOHAMMED    MARWA TARIQ AHMED

E.mail : [ayedns@yahoo.com](mailto:ayedns@yahoo.com)

### ABSTRACT.:

ZnO thin films have been deposited onto glass substrate by the spray pyrolysis method. Spectrum of x-ray diffraction for films of ZnO prepared by concentration (0.3M) has been studied. Also the spectrum shows that the films are crystalline in the structure in the wurtzite phase and by orientation (100) at angle ( $2\theta=32.52^\circ$ ). The optical constants of ZnO thin films (such as refractive index (n) and extinction coefficient (k) within the wave length (300-900)nm are also studied. From transmittance spectrum (in the ultraviolet- visible- near infrared) (UV-VIS-NIR) regions using envelope method. The energy band gap of the films was evaluated as 3.31eV and found that the thickness is 831nm. The band gap and optical constants decreases after thermal annealing in air, also the band gap of ZnO thin films doped with Co decreases.