تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بعنصر الرصاص (Pb)

أوكسيد الزنك أحد المركبات الكيميائية، ذو بنية بلورية سداسية من نوع (Wurtzite)، ويعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة (3.37eV) عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ربط عالية للاكسيتون قيمتها 60meV. كما يمتاز بتوصيلة عالية ناتجة من وجود فراغات الأكسجين ونفاذية عالية في المنطقة المرئية و المنطقة تحت الحمراء القريبة لهذا صنف ضمن أكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent Conducting Oxides) ذات التطبيقات الواسعة في عديد المجالات مثل الخلايا الشمسية،شاشات العرض و المتحسسات الغازية.....الخ.

في هذا العمل قمنا بترسيب أغشية رقيقة من أوكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بعنصر الرصاص (Pb) بنسب كتلية مختلفة(10%,5%,2%,1%,0.5%,0%) على قواعد زجاجية وهذا باستعمال طريقة كيميائية هي طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) وتقنية ترسيب تسمى تقنية غطس-سحب (Dip-Coeting).

يهدف هذا البحث الى دراسة مدى تأثير عملية التطعيم بعنصر الرصاص (Pb) على تغير كل من الخواص البنيوية، المورفولوجيا والبصرية لأغشية أوكسيد الزنك (ZnO).

نجدفي بداية هذه الأطروحة مجموعة معارف تساعدنا في فهم وتفسير نتائج البحث الذي نحن بصدد إنجازه.

حيث تحدثنا بإسهاب عن أوكسيد الزنك بحيث عددنا أهم خصائصه البنيوية، الضوئية، الكهربائية، المغناطيسية والكهرواجهادية التي تميز هذا الأوكسيد. بالإضافة الى ذلك قمنا باستعراض مجموعة من المعارف حول الأغشية الرقيقة بصفة عامة وأغشية أوكسيد الزنك بصفة خاصة لكونه موضوع الدراسة ومجالات تطبيق هذه الأغشية. في الأخير عرجنا على بعض طرائق تحضير الأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك مع ذكر شيء موجز حول طريقة المحلول الهلامي وتقنية الطلاء بالغطس-سحب لكونهما المستخدمتين في هذا البحث، وأخيرا تعريفا بسيط لعنصر

الرصاص (Pb) بصفته الشائبة التي نريد ان ندرس أتر التطعيم بها على خواص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك.

و في الأخير قمنا بمناقشة النتائج المحصل عليها. حيث قمنا في الأول بالتطرق الى كيفية تحضير المحاليل الكيميائية وصولا الى ترسيب أغشية رقيقة من أوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بواسطة عنصر الرصاص (Pb) بنسب وزنية مختلفة بتقنية غطس-سحب، ثم استعرضنا تحليل نتائج القياسات التجريبية المتحصل عليها والتي تمكننا من تحديد الخواص البنيوية، المورفولوجية والضوئية للأغشية المرسبة هذا من جهة ومن جهة أخرى معرفة مدى تأثير التطعيم بواسطة الرصاص على تغير الخواص السابقة.

بعد انتاجنا للأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بمعدن الرصاص (Pb) بنسب كتلية معينة أجرينا مجموعة من القياسات:

قياسات الأشعة السينية بينت لنا من خلال تحليل النتائج المحصل عليها أن كل الاغشية المحضرة تمتلك تركيبا متعدد التبلور تركيب سداسي (Hexagonal Wurtzite Type) مع اتجاه مفضل للنمو (002). كما تبين لنا أن التطعيم بمعدن الرصاص يعمل على توقيف النمو البلوري تدريجيا في الاتجاهين (001) و (101) حيث كلما زدنا في نسبة التطعيم تناقصت قيم قمم الاتجاهين الا النمو في الاتجاه السائد (002)، ويظهر ذلك جليا عند التطعيم بنسبة 10% حيث يبقى وحده بارزا واضحا وهذا ما يا يؤكد ان التطعيم بالرصاص بنسب معينة أدى الى تناقص تبلور مادة الغشاء. كذلك بينت النتائج أن التطعيم بالرصاص أثر في أبعاد الشبكة (a=b) و (c) فلاحظنا تمددا في الاتجاه (a=b) وتمددا في الاتجاه (c)، ورافق ذلك تناقص في معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) بالمقابل سجلنا تزايد في عدد الحبيبات في واحدة المساحة (No) وهذا بسبب زيادة القوى الميكانيكية المؤثرة في الحبيبية والمتمثلة في الشد والانخلاعات المتكونة نتيجة التطعيم بالرصاص.

قياسات (FTIR)عند المدى ($400\text{-}4000cm^{-1}$) أظهرت لنا قمم وترددات الروابط الكيميائية الموجودة في مادة الغشاء وهي على ثلاثة أنواع رابطة (Zn-O)، رابطة (C-O) ورابطة (O-H). أما قياسات رامان (Raman) فقد أظهرت وجود أنماط اهتزاز للفونونات الضوئية في جميع أغشية أوكسيد الزنك النقية والمطعمة والتي تأكد تشكل أغشية نانوية لبلورات أوكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراص (Hexagonal

wurtzite). وقد سجلنا أيضا تزايد في شدات الخطوط الطيفية ناتج عن زيادة التطعيم بالرصاص مع وجود انزياح في خطوط الطيف نحو الأطول الموجية الكبيرة.

عملية التصوير بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) للأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بعنصر الرصاص (Pb) بنسب معينة والمرسبة على قواعد زجاجية وبتكبيرات مختلفة أظهرت أن جميع أسطح الأغشية النقية والمطعمة تمتلك أسطح متجانسة وناعمة وممتلئة وكتيفة بالحبيبات وخالية من الجزر والفراغات. أما نتائج (EDS) لجميع الاغشية والمرافق لعملية التصوير بالسام (SEM) فقد أظهرت وجود العناصر المكونة له والمتمثلة في عنصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) مما يدل على وجود مركب أوكسيد الزنك (ZnO) وكذلك عنصر الرصاص (Pb) بصفته المادة الشائبة.

قياسات مجهر القوة الدرية(AFM) للأغشية المحضرة أظهر لنا تناقصا في معدل خشونة السطح (RMS) مع زيادة نسب التطعيم بالرصاص من (12.39-3.33nm). كما أبرز لنا قياسات مجهر القوة الدرية بشكل واضح الحبيبات النانوية.

أما على مستوى القياسات البصرية فقد تبين لنا ان معظم الاغشية تبدي امتصاصية (A) عالية في المجال المرئي مما يؤهلها للاستعمال كخلايا شمسية. نسجل كذلك زيادة النفاذية (T)مع زيادة نسب التطعيم بالرصاص. كما دلت نتائج القياسات البصرية على ان طبيعة الانتقالات الالكترونية هي انتقالات مباشرة مسموحة، وان فجوة الطاقة البصرية (E_g) تزداد بزيادة نسبة التطعيم بالرصاص. عكس تغير فجوة الطاقة البصرية فان ذيول اورباخ تقل بزيادة نسب التطعيم بالرصاص.

قياسات التلألؤ الضوئي لجميع الاغشية المحضرة أبدت نفس السلوك حيت سجلنا انبعاثين في جميع الاغشية المحضرة. الانبعاث الأول عبارة عن قمة بنفسجية حول الطول الموجي (430nm) والذي يعبر عن وجود عيوب على مستوى الشبكة البلورية كغياب بعض ذرات الزنك او الاكسجين عن اماكنها. الانبعاث الثاني عبارة عن نطاق احمر يزداد اتساعا بزيادة نسب التطعيم بالرصاص وهو يعبر عن وجود مادة الرصاص داخل الشبكة البلورية.