مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (36) العدد (5) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (36) No. (5) 2014

دراسة أطياف التألق السيني لأفلام رقيقة مصنوعة من أكسيد التوتياء المشوب بعنصر الألمنيوم

الدكتور علي درويشو*
الدكتور أحمد خضرو**

(تاريخ الإيداع 9 / 6 / 2014. قُبِل للنشر في 28 / 10 /2014)

□ ملخّص □

يعدّ هذا العمل استمراراً لدراسة أطياف تألق الأشعة السينية X – ray luminescence (XRL) لأكسيد التوتياء النقي والمشوب بعناصر مختلفة في الأفلام الرقيقة والبلورات والمساحيق المحضرة بطرائق تقنية متطورة.

فقد قمنا بدراسة أطياف التألق ضمن المجال nm(700–200) لأفلام رقيقة من أكسيد التوتياء النقية والمشوبة بشوارد من الألمنيوم بتراكيز وزنية مختلفة Wt% (5,10,15,20) ، والمحضّرة بطريقة البخّ الحراري ، وهي تقنية بسيطة وذات كلفة منخفضة نسبياً. أظهرت الدراسة قمماً طيفية تألقية عند الأطوال الموجية nm(335,410,521) بزمن تألق مميز وجديد t=20 ns، كما تم تحليل التغيّر في الشدات التألقية في الأطوال الموجية الناتجة من اختلاف التراكيز في الإشابة للأفلام الرقيقة ومقارنتها بالفيلم النقي.

للأفلام الرقيقة تطبيقات علمية واسعة في المجال الطبي وخاصة الليزر وفي العدادات الومضانية وفي الخلايا الشمسية.

الكلمات المفتاحية: أفلام من ZnO ، التألق، البخّ الحراري.

* **أستاذ مساعد – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**
** **أستاذ – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (36) العدد (5) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (36) No. (5) 2014

Studying X-ray Luminscence Spectra of thin films made of ZnO mixed with AL

Dr. Ali Darwisho*
Dr. Ahmad Khadro**

(Received 9 / 6 / 2014. Accepted 28 / 10 /2014)

□ ABSTRACT □

The work could be considered as a continuous study of (XRL) X – ray luminescence - spectra of pure, and mixed Zno different AL ions, In these films and other crystals powders prepared by new developed te chnology.

We studied the pure and ZnO thin films. mixed with an AL - ions in the fielol (200-700)nm ,at different weig hrs (5,10,15,20)wt% prepared by thermal evaporation. This way is cheep and a simple technology.

Our study showed different spectra peaks at the wavelengths(335,410,521)nm anol (t=20ns)produced, at different peaks intensities of the prepared thin films, compared with those jure and mixeol ZnO ones, spray pyrolysis.

Thin films technology, have many wide scientific application, in the medical field, Lazer technology, Luminscence counters, and at the solar cells fields.

Key words: ZnO thin films, Luminscence, Spectua spray pyrolysis.

*Associate professor, Physics Department Faculty of Sciences, University of Tishreen, Lattakia, Syria,
**professor, Physics Department Faculty of Sciences, University of Tishreen, Lattakia, Syria

مقدمة:

يعدّ أكسيد التوتياء ZnO حلقة علمية من حلقات الحالة الصلبة ، فهو مادة نصف ناقلة وأحد الأكاسيد الواعدة لتطبيقاته الواسعة في الأجهزة الضوئية ، إذ يملك فجوة طاقية قدرها (3.37 eV) ، وينتمي إلى المجموعة II–VI ويحتفظ بطاقة (60 meV) [1].

لذلك اتجهت الدراسات والأبحاث باهتمام علمي مكثف لمعرفة ميزات هذا الأكسيد باعتباره بلّورة أو فلماً رقيقاً أو مسحوقاً، وذلك لميزاته البنيوية والضوئية والتألقية والمحضّر بطرائق مختلفة. فالأفلام الرقيقة تحضر بتقنية SoL–Gel، المحلول (الحمام الكيميائي)CVD ، التبخير الحراري وتقنيات أخرى جيدة وعالية الجودة، سنسلّط الضوء على خصائص التألق لأفلام رقيقة من أكسيد التوتياء والمحضرة بطرائق مختلفة.

فقد درست أطياف التألق PL السيني لأفلام من أكسيد التوتياء محضّرة بطريقة SoL–Gel بدرجات حرارة مختلفة (600,700,800,900)°C . بيّنت الدراسة قمتين طيفيتين : الأولى صغيرة توافق الطول الموجي (375nm)، والثانية عريضة توافق الطول الموجي (380nm) ، كما بيّنت تزايد الشدة النسبية للتألق مع تزايد درجة الحرارة الموافقة لتحضير العينات[2]. كذلك درس التألّق السيني لأفلام ZnO المحضّرة بطريقة المحلول الكيميائي CVD ، وأظهرت قمّتين طيفيتين موافقتين لقيمتي الطاقة (3.18,3.24)eV ، وذلك عند درجة الحرارة T=300K [3]. كذلك تم دراسة التألق السيني لأفلام من ZnO محضّرة بطريقة الحمض الإيتيليي عند درجات حرارة مختلفة (500,600,700,800)°C ، فأبدت جميعها قمة طيفية أولى متطابقة وأشدها تألقاً عند درجة الحرارة 800°C ، وقيمتها موافقة للطول الموجي 325nm ، وتطابقاً آخر في مجال طول الموجة (620–800)nm في درجات الحرارة الثلاثة الأولى. لوحظ أن شدة التألق كانت أكبر بمرتين تقريباً عند درجة الحرارة 800°C الموافقة لتحضير العينة [4]. دُرس التألّق الفوتوني لأكسيد التوتياء ZnO بطريقة التفريغ في درجات الحرارة (400,450,500,600)°C خلال زمن ضغط مقداره ساعة واحدة ، وأبدت الدراسة قمتين طيفيتين عند الطولين الموجيين (370,570)nm . وكانت الشدّة النسبية متناسبة طرداً مع ارتفاع درجة الحرارة عند القمة(370)nm وكذلك القمة (570)nm . ولكن اتصفت القمة التألقية عند (570)nm بأن شدتها النسبية التألقية أكبر عند درجة حرارة التحضير 500 K ، بالنسبة لتحضير العينة نفسها عند درجة الحرارة 600 K [5]. كما تمت دراسة طيف التألق الفلوري لفلم رقيق من ZnO: S محضّر بطريقة المحلول الكيميائي، وتبيّن وجود قمة طيفيّة واحدة فقط عند (417) nm ، بينما طيف التألق لفلم ZnO النقي يمتلك قمة طيفية عريضة عند (470) nm. يتبين لدينا باختلاف الطولين الموجيين السابقين دور شاردة الكبريت S في انزياح القمّة التألقية نحو الطول الموجيّ الأقل [6]. وتمت دراسة أطياف التألق الفوتوني لأفلام رقيقة من ZnO: Ag بتغير درجة الحرارة (350,450,550)°C فأظهرت جميعها قمة طيفية عريضة واحدة تتراوح قيمتها عند المجال الموجي (420– 414)nm ، حيث أشدها تألقاً عند 450°C تليها القمة عند 550°C ، وتنخفض شدة التألق إلى النصف عند درجة الحرارة 350°C [7]. كما لوحظ ظهور ثلاث قمم طيفية عند دراسة التألق الفوتوني لفيلم ZnO/TiO_2 وافقت الأطوال الموجية (378,423,544)nm ، إذ تطابقت القمة الطيفية الأولى مع فيلم ZnO ، ولكنّها كانت أشدّ تألقاً بالنسبة إلى القمتين الطيفيتين التاليتين ، حيث لم تظهر القمتان الطيفيتان (544)nm, (423)nm في فيلم ZnO ، وإنّما ظهرت قمّة طيفيّة عند (475) nm [8]. ولذلك نلاحظ الاهتمام العلمي والبحثي في دراسة التألق الطيفي لأكسيد التوتياء المشوب بعناصر مختلفة بعد أن تمت دراسته من الناحية البنيوية والضوئية [2,3,4] وذلك لتطبيقاته العلمية والصناعية الهامة.

لذلك سنقوم في بحثنا هذا بدراسة مميزات أطياف التألّق السيني (XRL) لأفلام رقيقة من أكسيد التوتياء النقي المشوب بعنصر الألمنيوم ZnO:AL بتراكيز مختلفة Wt% (5,10,15,20) والمحضرة بطريقة البخّ الحراري محلياً في مخبر الأفلام الرقيقة – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة البعث).

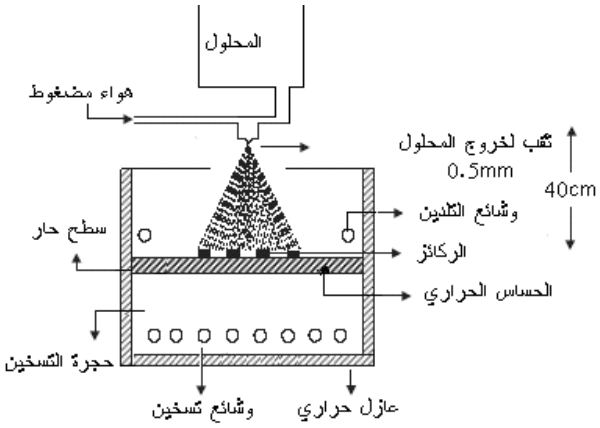
أهمية البحث وأهدافه:

يرمي البحث إلى قياس بارامترات التألق السيني (XRL) (طول الموجة وشدتها وزمن التألق) لأفلام رقيقة من أكسيد التوتياء وبتراكيز مختلفة من الألمنيوم ، تحت تأثير الأشعة السينية للحصول على خصائص التألق لهذه الأفلام والعمل على تحسينها ؛ فظاهرة التألق تستخدم في العديد من الأجهزة المتطورة التي تعتمد في عملها على العدّ السريع ، وفي تطوير الأجهزة الليزرية في المجال الطبي، وفي التطبيقات الإلكتروضوئية، كالخلايا الشمسية.

طرائق البحث ومواده:

تم تنظيف الركائز الزجاجية باستخدام تقنية الأمواج فوق الصوتية (Tramsonic T 700/H) بعد غسلها بحمض كلور الماء الممدد لإزالة الشوائب ، ثم بالكحول ثم بالماء المقطر بشكل جيد. حضرت أفلام نقيّة من ZnO مشوبة بالألمنيوم ZnO:AL على ركائز من الزجاج العادي ضمن مجال تراكيز وزنية للألمنيوم (5,10,15,20) Wt% بالنسبة للكتلة الوزنية لـ ZnO ، باستخدام تقنية البخّ الحراري (Spray pyrolysis) ، والجهاز موضّح في الشكل (1) الذي يحتوي الوحدات التالية:

1–المحلول 2–فتحة الهواء 3–ثقب خروج المحلول 4–وشائع تلدين 5–الركائز 6–سطح حار 7–الحساس الحراري 8–حجرة التسخين 9–وشائع تسخين 10–عازل حراري



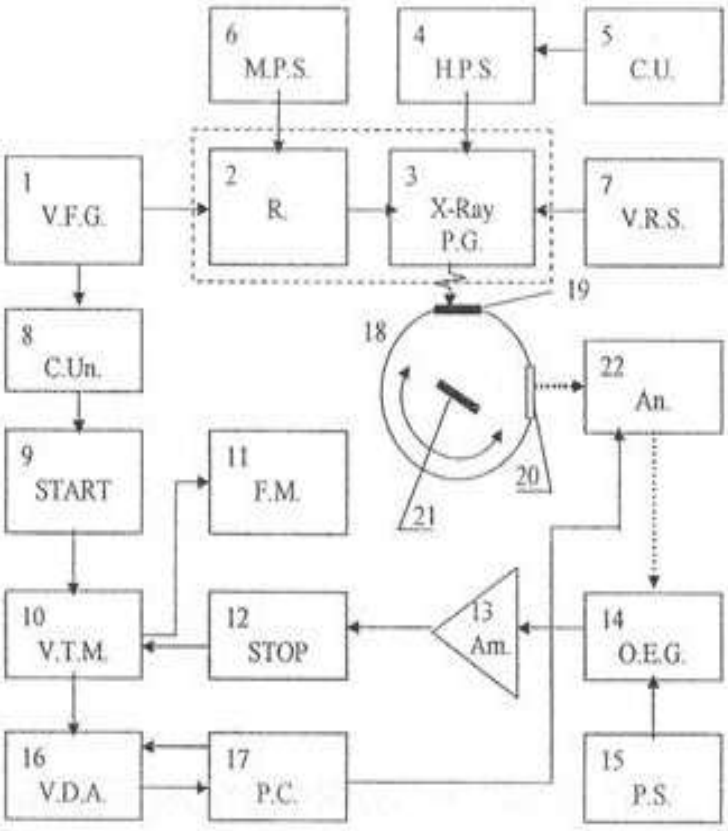
الشكل(**1**) مخطط تمثيلي لجهاز البخّ وهو مصنع محلياً(حمص)

لتحضير أفلام رقيقة نقية من ZnO تمّ حلّ كمية من كلوريد التوتياء ذي الصيغة $ZnCl_2 . 2H_2o$ في الماء بوجود الكحول الايزو بروبيلي CH_3CH_2OH ، وضعت كمية مناسبة من حمض كلور الماء HCL لجعل المحلول شفافاً. وللحصول على طبقات مشوبة بالألمنيوم . استخدمنا ألومين الأمونيوم ذا الصيغة $(NH_4)_3$ AL تمت إضافة

هذا المحلول إلى المحلول السابق، بنسب وزنية محددة تعتمد على نسبة الإشابة المطلوبة وذلك في مخبر الأفلام الرقيقة بقسم الفيزياء بكلية العلوم بجامعة البعث.

تمت عملية البخّ على ارتفاع 40 cm من سطح القواعد التي بلغت حرارتها 450°C باستخدام ضغط الهواء العادي. بلغت تراكيز الإشابة في المحلول بالألمنيوم ضمن مجال تراكيز Wt%(20−5) في محلول البخّ.

يعتمد تشكل أكسيد التوتياء على مبدأ تفكك الروابط لمركبات كيميائية بحلّ المادة بالماء وفق عدد من المعادلات الكيميائية ومذيب عضوي (organic solvent) ، وعلى درجة حرارة الركيزة لتشكيل الروابط المطلوبة ، علماً أنه يمكننا بخّ المحلول باستخدام ضغط غاز معين كالأكسجين مثلاً لتحسين عملية الأكسدة ، أو باستخدام ضغط الهواء العادي، حصلنا على طبقات رقيقة نقيّة ومشوبة من أكسيد التوتياء ZnO. تمّ التأكد من البنية البلورية للطبقات التي تم الحصول عليها في هذا البحث باستخدام انعراج الأشعة السينية X−ray باستخدام برنامج (Film thickness) الذي يعتمد على الطريقة الضوئية (طيفا النفوذية الانعكاسية) والموجود ضمن برمجيات جهاز الطيف الفوتوني (jasco V−570) −. كما وصفت الأجهزة المستخدمة في قياس أطياف التألق وشرح عملها من قبل البرفيسور رودني [9]، وهي مبينة بالشكل (2) الذي يحتوي الوحدات الآتية:



الشكل (2): مخطط يبين الأجهزة المستخدمة في قياس التألق السيني (X−ray luminescence)

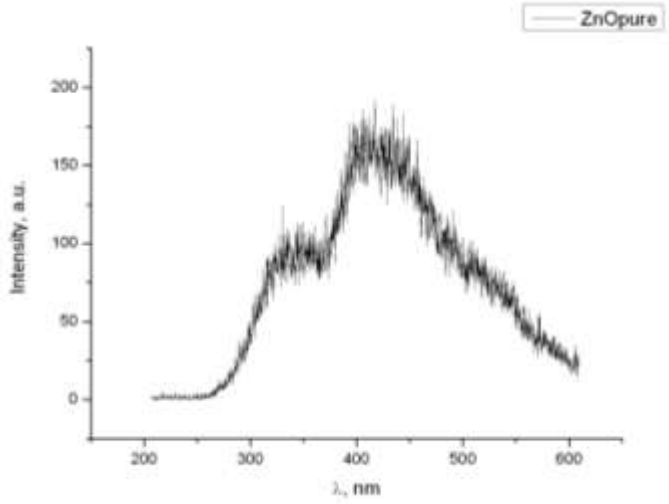
1− مولّد ترددات متغير 2− معدّلة 3− منبع أشعة سينية نبضية 4− منبع تغذية الجهد العالي 5−وحدة التحكم والتوجيه 6−منبع تغذية معدّل 7−منبع جهد متغير 8− محول فصل 9− جهاز تحكم زمني يتصل بالقناة START 10−معدل زمني متغير 11− مقياس تردد 12− جهاز تحكم زمني يتصل بالقناة STOP 13− مضخّم 14− مولّد إلكتروني ضوئي

15- منبع تغذية للمولد الإلكتروني الضوئي 16- محلل رقمي متغير 17- كومبيوتر IBM PC 18- حجيرة Cryostat 19- نافذة الحجيرة من البيريليوم 20- نافذة كوارتزية 21- العيّنة 22- محلّل الطيف.

تم قياس طيف الإشعاع في مخبر الفيزياء التجريبية* بجامعة بطرس بورغ التكنولوجية الحكومية في إطار بروتوكول موقع بين جامعة تشرين وجامعة بطرس بورغ ، بواسطة جهاز الأشعة السينية ذي التهيّج المستمر تحت جهد V= 45 kV وتيار I=14 mA. تم استخدام مضاعفين إلكترونيين ضوئيين PMT من أجل الأطوال الموجبة المختلفة، في منطقة الأمواج القصيرة nm (200-680) استخدم المضاعف PMT -106 ، وفي منطقة الأمواج الطويلة nm(400-1100) استخدم المضاعفPMT-83 ، وفي بعض الحالات تم تفضيل PMT-106 أكثر من PMT - 83 لأنه أكثر حساسية. استخدم المحلل الطيفي MDR-2 بنسبة 1200 فتحة/مم من أجل المضاعف PMT - 83 وبنسبة 600 فتحة/مم من أجل المضاعف PMT - 106. وتم قياس طاقة منحنيات التألق بواسطة جهاز أشعة X ذي تهيّج نبضيّ بزمن نبضيّ مقداره 1ns وبجهد V=3 kV [10].

النتائج والمناقشة:

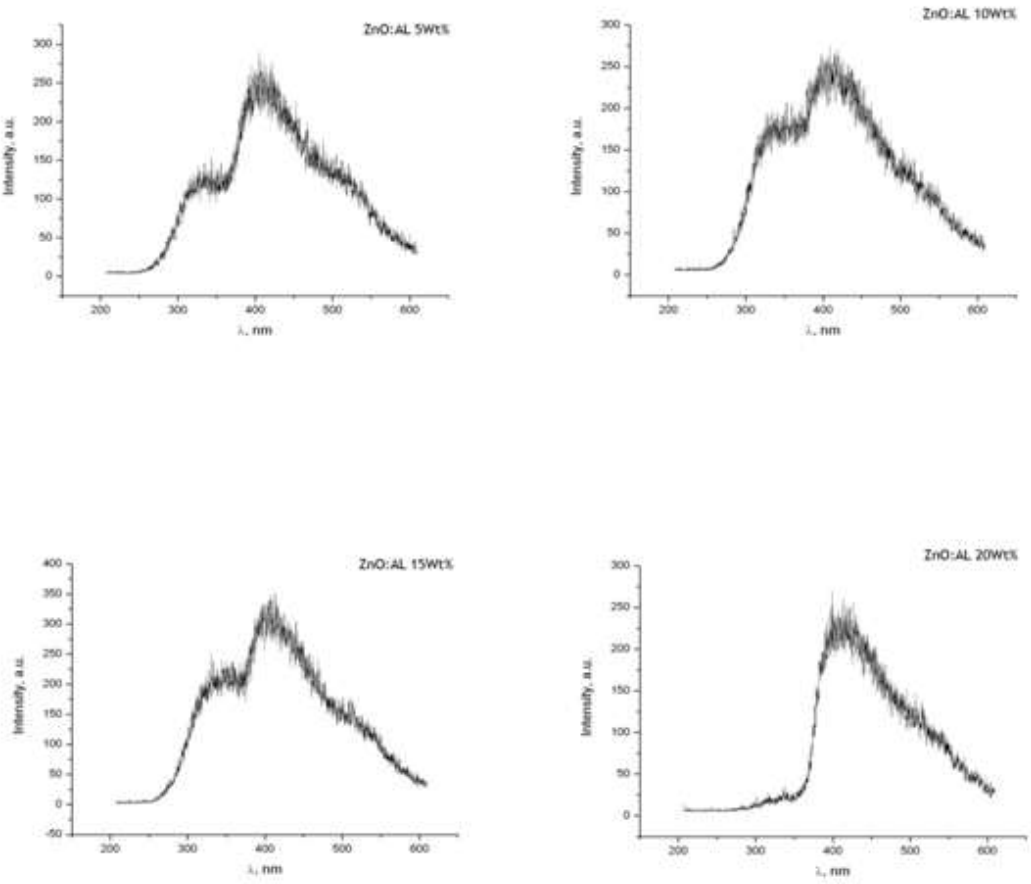
يبين الشكل (3) طيف التألق السيني لفيلم رقيق من أكسيد التوتياء النقي يحوي حزمة عريضة ذات قمة طيفية عند λ410nm= وقمة طيفية أخرى أقلها شدة عند λ335 nm= وقمة صغيرة جداً عند λ548 nm=



الشكل (3): طيف التألق السيني لفيلم أكسيد التوتياء النقي

*** Petersburg state polytechnic university, polytechnicheckaya 29, 195251, San Petersburg, Russia.**

بينما يتميز طيف التألق لفيلم رقيق من أكسيد التوتياء المشوب بالألمنيوم (5Wt%) ZnO:AL بقمة عريضة عند λ=410nm وقمة طيفية أقلها شدة تألقية عند λ= 335 nm وقمة طيفية تكاد تكون صغيرة جداً عند λ =521nm الشكل(4).



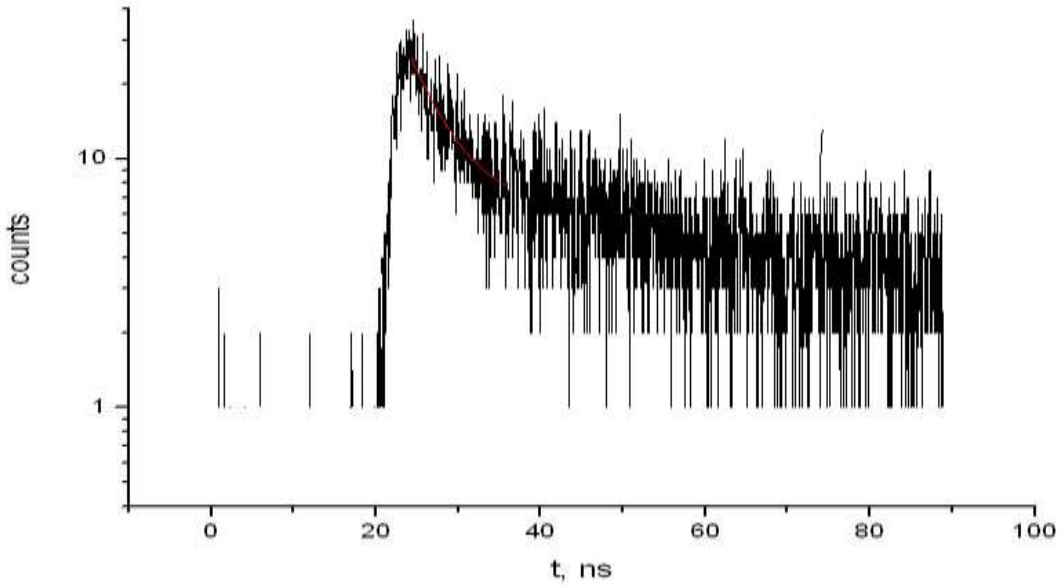
الشكل (4) أطياف التألق السيني لأفلام أكسيد التوتياء المشوب بالألمنيوم

أما طيف التألق لأكسيد التوتياء المشوب (10 wt%) ZnO:AL فتميّز بقمّة طيفيّة عريضة عند الطول الموجي λ=410nm بالإضافة إلى قمة طيفية أخرى عند λ=335nm .أما القمة الطيفيّة عند λ=521nm= فتختفي. أما في طيف التألق لفيلم (15 wt%) ZnO:AL فنلاحظ قمة طيفية حادّة عند الطول الموجي λ=410 nm ، وقمّة طيفية عريضة أخرى عند الطول الموجي λ= 335 nm ، وقمّة طيفية صغيرة عند الطول الموجي λ=521nm= . بينما نلاحظ أن طيف التألق من أجل (20wt%) ZnO:AL يتميز بقمة طيفية وحيدة عند الطول الموجي λ=410nm. كما أن القمة الطيفية عند الطول الموجي λ= 335 nm من أجل التراكيز التالية للألمنيوم wt% (5,10,15) تكون أقل شدة تألقية من القمة الطيفية عند λ= 410 nm، ونلاحظ أنها تختفي من أجل تركيز الإشابة (20 wt%) للألمنيوم. وتفسر الحزمة العريضة للقمتين الطيفيتين 335 nm و 410 nm بتشكل مراكز التألق من النوع (V_k – centr) وبنتيجة الاتحاد التلقائي بين الإلكترونات والثقوب في المجال المحظور تتشكل الاكستونات ، فتكون طبيعة هاتين القمتين الطيفيتين السابقتين ذات طبيعة اكستونية.

نلاحظ أن شدة التألق تزداد تصاعدياً عند القمة الطيفية التألقية λ335nm= بزيادة تركيز الشائبة أما شدة التألق من أجل الفيلم المشوب بتركيز (5Wt%) أكثر قليلاً من شدة التالق لفيلم ZnO وتصبح شدة التألق أكبر مرتين من أجل الفيلم المشوب بتركيز (10Wt%) بالنسبة لفيلم ZnO النقي، بينما من أجل التركيز (15Wt%) فتكون الشدة التألقية أكبر بحوالى ثلاث مرات ونصف منه بالنسبة لفيلم ZnO، بينما القمة الطيفية 335nm تختفي عند التركيز (20Wt%) لشاردة الألمنيوم.

شدة التألق الموافقة للطول الموجي 410nm هي ذاتها من أجل التركيزين 10Wt% , 5 Wt% وتصبح أكثر تألقاً بمرتين من أجل تركيز الإشابة (15 Wt %). أما من أجل تركيز الإشابة 20 Wt% فنلاحظ أن الشدة التألقية أقلّ من سابقتها ، كما نلاحظ أن أكبر شدّة تألقية لفيلم أكسيد التوتياء بتركيز إشابة من الألمنيوم (15Wt%) ، ويعود إلى شوارد الألمنيوم التي تحلّ محلّ شوارد الأكسجين عند مواقع الذرات الأصلية في الشبكة البلورية مما يزيد في الشدات النسبية للتألق ، وأمّا القيمة الطيفية الصغيرة عند λ548= فتنسب إلى شوائب الأكسجين في أثناء عملية التحضير.

نوضّح في الشكل (5) منحني طاقة التألق السيني لفيلم أكسيد التوتياء المشوب بالألمنيوم بنسبة (15 Wt%) ونحصل على زمن تألق جديد قدره (t=20 ns) مقارنة بأزمنة التألق لأكاسيد أخرى. تم حساب هذا الزمن بواسطة برنامج حاسوبي (Spectrum Analyzer) اعتماداً على مقدار العد الفوتوني السريع.



الشكل(5): طاقة التألق السيني لأوكسيد التوتياء المشاب بالألمنيوم بنسبة 15 wt%

الاستنتاجات والتوصيات:

إن القمم الطيفية الموافقة للطولين الموجيين nm (335,410) هي أطياف ذات طبيعة إكسيتونية تعود إلى مراكز التألق (V_k–Centr) نتيجة الانتقالات الإلكترونية في المجالات المحظورة، أما الزيادة في الشدة النسبية التألقية للقمم الطيفية للأفلام فتنسب إلى شوارد الألمنيوم وشوارد الاكسجين.

تظهر النتائج التي توصلنا إليها لأفلام رقيقة من أكسيد التوتياء المشوب بعنصر الألمنيوم ذي التركيز (15 Wt%) بأن زمن التألق السيني هو 20 ns ، وهو زمن يسعى الباحثون للحصول عليه من أجل تطوير عمل الأجهزة الطبية كأجهزة الليزر التي تعتمد في عملها على إصدار إشعاعي بزمن صغير جداً لاستخدامه في العمليات الجراحية وغيرها.

كما تعتبر النتائج إضافة علمية لتطوير الخلايا الشمسية وفي مجالات صناعية أخرى ، لذلك نوصي بمتابعة البحث من أجل أكاسيد أخرى.

المراجع:

1- TSUKAZAKI, A., OGTOMO,A.,ONUMA,T., OGTANI,M., MAKINO,T. SUMIYA, M.et at. *"Repeated temperature modulation expitaxy for p- type doping and light-emitting diode based on ZnO"*. Nat. Mater.1, 2005,24-46.

2- HSIEH,P.T,. CHEN, Y,C,. KAO, K,S,. LEE,M,S,.CHENG,C,C,.*"The ultraviolet emission mechanism of ZnO thin film fabricated by soL – gel technology"*. Journal of the European Ceramic Society., 27,2007,3815-3818.

3- LIPING,D., HONG, D., GENG, Ch., JINJU,Ch,. *"Ultraviolet emission properties of ZnO film with zinc deficiency by SS CVD"*. Applied Surface Science. 254, 2008,1599-1603.

4- CAI,J,H.,NI,G.,HE,G.,WU,Z.Y,. *"Red luminescence in ZnO film prepared by a glycol – based Pechini method"*. Physics Letters. ,A372, 2008,4104-4108.

5- LE- XI SHAO, JUN ZHANG. *"Asimple preparation Technipue of ZnO thin film with high Crystallinity and UV Luminescence intensity"*. Journal of Physics and chemistry of Solids. 69,2008, 531-534.

6- CRUZ-VAZQUEG , C., ROCHA -ALONZO,F., BURREL – IBARRA,S.E., AND INOUE,M., BERNAL,R,. *"Fabrication and characterization of sulfur doped zinc oxide thin films"*.Superficies vacio., 13,2001,89-91.

7- SONGQIMG, Z.,YUELING, Z., KUM,Z.,ZEN,L., PENG,H., SHUFANG,W., WENFENG,X., ZHENGHAO,ch., HUIBIN,L., BOLIN,CH.,GUOZHEN, Y. *"Violet luminexence emitted from Ag- nanocluster doped ZnO thin films grown on fused quortz substrates by pulsed laser deposition"*. Physeca B,2006,154-146

8- LINXING, SHI., HUA, SHEN., LIYONG, JIANG., XIANGYIN. LI, CO- *"emission of UV, violet and green Photoluminscence of ZnO/TiO_2 thin film"*. Materials Letters. 61,2007, 4735-4737.

9- RODNY, P.A, *"A Source of X-ray pulses"*. Instr. And Exp. Tech Russian.V.,43,N.5,2000.

10- POTAPOV, A.S., RODNY, P.A., AND MIKHARIN,S.B,. *"Experimental Set- up for Measurement of Luminescence Characteristics at X- Ray Excitation"*. Ykraina, Radiat. Meas. 38, 2004,839,.