مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (33) العدد (2) 2011
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (33) No. (2) 2011

دراسة الخصائص البنيوية للأفلام الرقيقة المحضرة من أوكسيد السيلكيون بتقانة (Sol-Gel)

الدكتورة ختام يوسف قنجراوي *

(تاريخ الإيداع 13 / 3 / 2011. قُبِل للنشر في 13 / 7 /2011)

□ ملخّص □

قمنا في هذا العمل بتحضير أفلام رقيقة من أكسيد السيليكون المشاب بالفضة بتقانة المحلول الجيلاتيني-Sol Gel بطريقة التغطية بالتدفق (Flow Coating) . حيث تم استخدام مادة تترا إيثيل أورتوسيليكات TEOS كمادة بادئة تم حلّها في محلين منفصلين هما الإيتانول C_2H_5OH والبروبانول C_3H_7OH للحصول على المحلول الجيلاتيني اللازم للتغشية (التغطية) وفق تقانة Sol-Gel بطريقة التغطية بالتدفق على ركائز زجاجية عادية بعد تنظيفها بعناية، وتمت معالجة العينات حرارياً في الدرجة $400C^o$ لمدة ساعة ثم نقلت إلى مجفف درجة حرارته $200C^o$ وتركت فيه لتنخفض درجتها ببطء لمدة ساعة، ووضعت بعدها في جو المختبر لإجراء الدراسات عليها. وبذلك تم الحصول على أفلام رقيقة من أوكسيد السيليكون النقي.

تمت الدراسة البنيوية باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD وتبين أن الفيلم الرقيق من أوكسيد السيليكون النقي قد تشكل عند الدرجة $400C^o$. ثم تمت إشابة المحلول الجيلاتيني (لكل من المحلين على حده) بنترات الفضة بنسبة 20% للحصول على أفلام رقيقة من أوكسيد السيليكون المشاب بالفضة باتباع الخطوات ذاتها. ووجد أن استخدام البروبانول كمحل يعطي نتائج عملية واضحة بالمقارنة مع المواصفات العالمية.

الكلمات المفتاحية : تقانة المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel)، أوكسيد السيليكون المشاب بالفضة (SiO_2 : Ag)، أفلام رقيقة، طريقة التغطية بالتدفق

* مدرسة، قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة تشرين، اللاذقية ، سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (33) العدد (2) 2011
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (33) No. (2) 2011

Studying the Structural Properties of SiO_2 Thin Films Made By Sol-Gel Process

Dr. Khitam Kanjarawi *

(Received 13 / 3 / 2011. Accepted 13 / 7 /2011)

□ ABSTRACT □

(SiO_2) and (Ag: SiO_2) Thin Films have been prepared by Sol-Gel Process with Flow Coating technique ,using TEOS as starting materials and different solvents C2H5OH , C3H7OH.

Silicon oxide (SiO2) Pure thin films have been deposited on cleaned glass substrates by a Sol– Gel with Flow – Coating process.

Thin films of SiO2 were successfully prepared by heat treatment at 400 C^o and annealed at 200C^o for one hour . Then these thin films have been studied by using X- Ray Difraction.

XRD spectra show that the films formed at 400C^o. and (Ag: SiO2) films using C3H7OH solvent showed better stability and crystalline structure compared with C2H5OH solvent.

Keywords : Silicon oxide doped by Ag (Sio2 : Ag), Flow Coating process , Thin films, Sol-Gel technique .

* **Assistant Professor, Department of Basic Science, Faculty of Mechanical Engineering , Tishreen University, lattakia, Syria.**

مقدمة: [1,2]

توجد طرائق عدة لإنتاج الأفلام الرقيقة منها الفيزيائية (التبخر تحت ضغط منخفض، الاقتلاع بالليزر...) ومنها الكيميائية (الترسيب بالبخار الكيميائي CVD والترسيب الكهربائي الكيميائي والتغشية بتقانة الـ Sol-Gel)، حيث تسمى تقانة الـ Sol-Gel بالطريقة الرطبة وتتضمن بدورها عدة طرائق هي: التغشية بالغمس dip coating والتغشية باللف spin coating والتغشية بالبخ spray coating والتغشية بالتدفق flow coating.

وتجدر الإشارة إلى أن تحضير الأفلام الرقيقة بالاعتماد على التقنيات المعروفة غالباً ما يكون مكلفاً، أما الأفلام المحضرة بالطريقة الرطبة فهي منخفضة التكاليف وبسيطة وتعطي نتائج تضاهي تلك التي تتم وفق أجهزة معقدة وعالية الكلفة. وبسبب عدم وجود أفلام رقيقة جاهزة الصنع وفق هذه الطريقة وطريقة قياسية لتقانة التصنيع كان من الضروري تحضيرها وتطويرها من قبل المستخدم. وكذلك فإن اعتمادها على كيمياء المواد المتوفرة تجارياً كالبوليميرات العضوية، يدفع بالباحث لاختيار هذه التقانة، وبناءً عليه تم استخدام طريقة التغشية بالتدفق في هذا البحث.

أهمية البحث وأهدافه:

وتأتي أهمية استخدام أوكسيد السيليكون في الأبحاث العلمية والاستخدام التكنولوجي نظراً لخصائص SiO_2 الضوئية والكهربائية التي تدخل في تصنيع الخلايا الشمسية لتحويل الطاقة الشمسية إلى كهربائية، والأجهزة البصرية، والفلاتر الضوئية، والحساسات الضوئية، والنوافذ الذكية [3,4].

كما أن الإشابة بالفضة لها أهمية بحثية بالغة، حيث إن معدن الفضة يمتلك خصائص كهربائية تتعلق بالناقلية، وخصائص ضوئية هامة ومتنوعة تتعلق بالانعكاسية والنفوذية في مجالات محددة من الطيف.

تعتبر أفلام أوكسيد السيليكون المشابة بالفضة المحضرة بتقانة Sol-Gel من الأفلام الواعدة بتحقيق نتائج علمية عالية الدقة وممكنة التحكم، لتدخل عالم التكنولوجيا الصناعية بما يخدم علم الإلكترونيات البصرية والاستخدامات الهندسية، والخلايا الشمسية وغيرها ..... وتكمن أهمية البحث أنه يأتي في وسط سلسلة أبحاث، جزء منها كان أبحاثاً سابقة تأمل في التقليل ما أمكن من الضياعات في الأشعة الضوئية الواردة أو الناتجة عن الانعكاس، كما يحصل في مجال تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية، أو للحصول على أفضل مردود للخلية الشمسية مثلاً بترسيب مواد مانعة للانعكاس كغطاء على سطح الخلية ..... إلخ، وجزء منها قام به الباحث كدراسة بنيوية وفق XRD لتحديد المحل الأفضل والمقارنة بين الأفلام النقية والمشابة بالفضة بنسبة 20%. حيث تم إجراء البحث في قسمي الفيزياء في كل من جامعتي حلب والبعث، في الفترة الواقعة بين كانون الثاني2010 و كانون الأول 2010.

طرائق البحث ومواده:

1- إجراء تنظيف الشرائح [5,6]:

عند ترسيب الأفلام الرقيقة على الركائز الزجاجية من النوع Sodalime يجب الاهتمام بتنظيف هذه الركائز والعمل في محيط نظيف لتجنب تلوث المحلول، ولقد اعتمدنا في تنظيفها على الخطوات التالية:

1) وضع الشرائح الزجاجية في جهاز الأمواج فوق الصوتية في محلول 3% من منظف عادي وذلك لتفعيل المراكز الفعالة على الشريحة لمدة تتراوح بين 5 إلى 10 دقائق.

2) وضع الشرائح الزجاجية في محلول HCl واحد نظامي لمدة 15 دقيقة .

3) نقل الشرائح إلى حوض فيه ماء نقي في جهاز الأمواج فوق الصوتية للشطف وإزالة آثار الحمض العالقة به وذلك لمدة 20 دقيقة.

4) تنشيف الشرائح الزجاجية بواسطة ورق تنشيف خاص بغية عدم ترك أي آثار غبار على الشريحة.

2- الطريقة المتبعة في تحضير الأفلام الرقيقة بتقانة الـ Sol-Gel [3,4]:

يمكن ترسيب المحلول الجيلاتيني على الركائز الزجاجية بعدة طرائق واعتماداً على الإمكانيات المتوفرة تم اختيار طريقة التدفق. حيث تم صب سائل التغشية على الركيزة وفق زاوية معينة. وهنا تعتمد سماكة الفيلم على زاوية ميل الركيزة، واللزوجة والتوتر السطحي للمحلول ومعدل تبخر هذا المحلول. حيث تتناقص السماكة بازدياد زاوية الميل وتزداد السماكة بزيادة لزوجة المحلول، ووجد أنه كلما كان تبخر المحلول سريعاً كانت سماكة الغشاء أقل .

تنتج سوائل التغطية بمعدل تدفق حجمي محدد في واحدة الطول (Q) من الشق وتنقسم عندها ما بين الفيلم الساقط والفيلم المحمول. فمن أجل ركيزة تتحرك بسرعة (V) تعطى سماكة الفيلم المرسب بالعلاقة:

$$d_{\infty} = \frac{1.3375\,(\mu.V/\rho.g)^{2/3}(\rho.g/\sigma)^{1/6}}{\left[2\,(1+\sin\alpha) - 1.1444\,\cos^{4/3}\alpha(\rho.g/\sigma)^{1/3}(3Q\mu/\rho.g\cos\alpha)^{2/9}\right]^{1/2}}$$

حيث :

(d_{∞}) سماكة الغشاء والسائلة النهائية على الركيزة.

(α) زاوية تدفق المحلول الساقط.

(μ) لزوجة المحلول، (ρ) كثافة المحلول، (σ) التوتر السطحي للمحلول.

(V) سرعة دورات الركيزة، (Q) معدل التدفق الحجمي للمحلول.

(g) تسارع الجاذبية الأرضية.

ويمكن أن ترتبط سماكة الفيلم الجاف المتشكل (d) مع سماكة الغشاء السائل بالعلاقة:

$$d\varepsilon_f = d_{\infty}\varepsilon_0$$

حيث (ε_0) الكتلة الحجمية للمحلول الأساسي، (ε_f) مسامية الغشاء النهائية.

تستخدم هذه الطريقة من أجل تغطية الركائز الزجاجية من جانب واحد ولمساحات كبيرة باستخدام كمية ضئيلة من محلول التغشية.

على الرغم من المظهر المعقد للمعادلة السابقة، إلا أنها تبين أن معدل التدفق الحجمي Q لا يؤثر بشكل كبير في سماكة الفيلم النهائية، والمؤثر الفعال في ذلك هو سرعة دوران الركيزة وكذلك خواص المحلول المتعلقة به، كاللزوجة والتوتر السطحي والكثافة ..... إلخ.

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن استخدام هذه العلاقة لحساب سماكة الفيلم (نظرياً) –إن لزم الأمر– ، لإجراء بعض المقارنات لسماكات مختلفة.

3- العمل التجريبي:

1- التحضير الكيميائي لفيلم أوكسيد السيليكون النقي بتقانة Sol-Gel:[9,10]

يؤخذ 5ml من مادة تترا إيتيل أورتوسيليكات TEOS كمادة بادئة ويحل في 38ml من البروبانول، ويحرك بوساطة محرك مغناطيسي لمدة ساعة، ثم يضاف 15ml من الماء المقطر مع إضافة 0.2ml من حمض كلور الماء المركز (ببطء مع التحريك المستمر) والذي يؤدي دور محفز للتفاعل ويضبط حموضة المحلول، ويترك في جو المختبر لمدة لا تقل عن يوم كامل، ثم يفلتر المحلول بواسطة ورق ترشيح. ليصبح جاهزاً للاستخدام في عملية التغشية بطريقة التدفق، ثم توضع الشرائح المغشاة في الفرن في الدرجة $400C^o$ لمدة ساعة، ثم تنقل إلى مجفف درجة حرارته $200C^o$ لمدة ساعة ثم توضع في جو المختبر لنجري عليها الدراسات البنيوية اللاحقة.

يمكن تصور التفاعل الجاري بالشكل التالي :

$$\begin{cases} Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO-Si(OR)_3 + ROH \\ Si(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4ROH \end{cases}$$
$$(OR)_3Si-OH + HO-Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si-O-Si(OR)_3 + H_2O$$
$$(OR)_3Si-OR + HO-Si(OR)_3 \rightarrow \underbrace{(OR)_3Si-O-Si(OR)_3} + RO$$

المركب المشار إليه في نهاية التفاعل الأخير يشكل المركب المرحلي الذي إذا أحرق في الدرجة $400C^o$ يعطي SiO_2 مترسباً .

يعاد التحضير السابق نفسه من أجل محل آخر هو الإيتانول، وبهذا الشكل يتم الحصول على فيلم SiO_2 رقيق نقي باستخدام محلين مختلفين هما الإيتانول والبروبانول.

2- التحضير الكيميائي لفيلم أوكسيد السيليكون المشاب بالفضة بتقانة Sol-Gel:

بعد حصولنا على المحلول الجيلاتيني النقي باستخدام الإيثانول والبروبانول كمحلين قمنا بإشابة هذا المحلول بمحلول نترات الفضة الذي يتم تحضيره بأخذ مكافئ غرامي (أي ما يعادل 170gr) من ملح نترات الفضة وحله في 1000ml من الماء المقطر وذلك للحصول على محلول نترات الفضة بتركيز نظامي يساوي 1mol/l، أو ما يعادله بالنسبة إلى حجم 50ml من الماء المقطر فتحل فيها 8.5gr من ملح نترات الفضة مع التحريك المستمر لمدة ساعة.

ومن أجل الإشابة بنسبة 20% نقيس حجم المحلول الكلي للمادة الأساسية وكانت تساوي 16 ml ونضيف 3.2ml من محلول نترات الفضة (ماءات الفضة) باستخدام قطارة خاصة تعير على الحجم الذي يجب أن تسحبه القطارة بداخلها. يتم هذا الإجراء من أجل المحلين الإيثانول والبروبانول.

ثم قمنا بإعداد العينات بطريقة التدفق وفق زاوية ميلان 45^o حيث نعمد إلى ترسيب طبقتين من المحلول، ثم توضع الشرائح المغشاة في الفرن على الدرجة $400C^o$ لمدة ساعة، ثم تنقل إلى مجفف درجة حرارة $200C^o$ لمدة ساعة أخرى. ثم توضع في جو المختبر لنجري عليها الدراسات البنيوية اللاحقة.

النتائج والمناقشة:

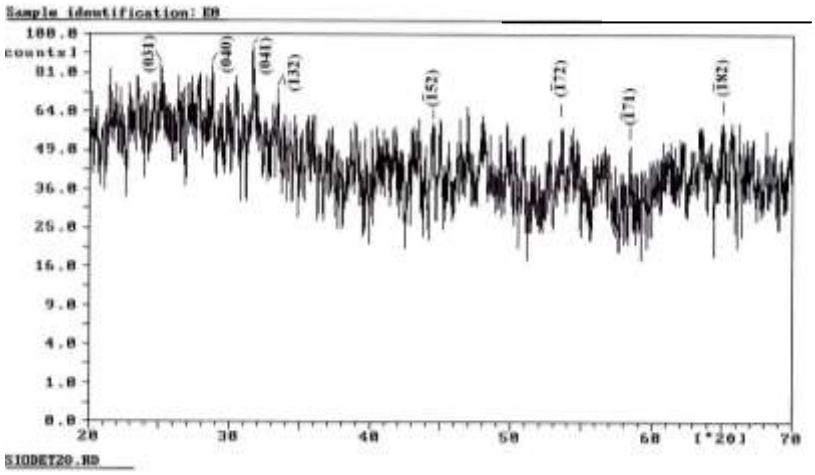
الدراسة البنيوية:

1- الدراسة البنيوية لفيلم رقيق من أكسيد السيليكون النقي SiO2:

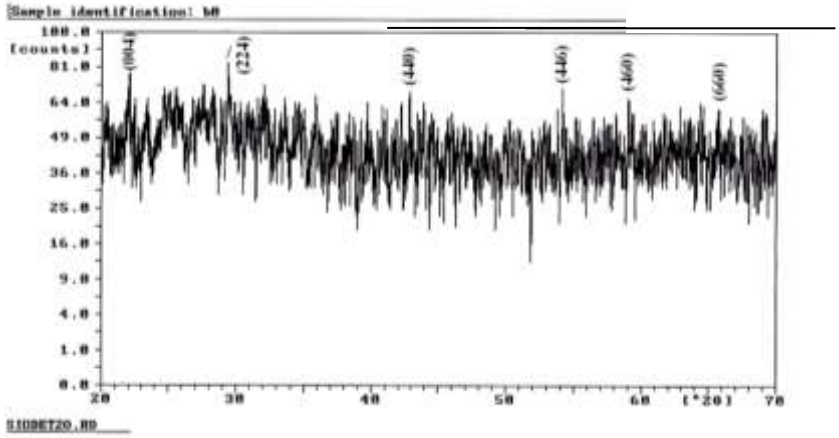
تمت الدراسة البنيوية باستخدام مطيافة انعراج الأشعة السينية XRD لأفلام أكسيد السيليكون النقي SiO_2 التي استخدم في تحضير محلولها الإيثانول والبروبانول كمحلين عضويين. حيث دلت نتائج XRD [7,8] أن الفيلم الرقيق

من SiO_2 النقي لم يتشكل عند أي درجة أقل من $400C^o$. وأن الفيلم الرقيق من SiO_2 قد تشكل عند الدرجة $400C^o$.

يوضح الشكلان (2,1) طيفي XRD لفيلمين من أكسيد السيليكون النقي المعالج حرارياً عند الدرجة $400C^o$ لمدة ساعة كاملة الأول استخدم فيه الإيثانول واستخدم في الثاني البروبانول كمحل على الترتيب. وعند مقارنة كل طيف مع البطاقات المرجعية [7] وجد من الشكل (1) أن فيلم أكسيد السيليكون النقي قد تشكل وفق البنية الأحادية الميل Monoclinic عند استخدام الإيثانول كمحل، بينما كشف الشكل (2) عن تشكل فيلم من أكسيد السيليكون النقي ذي بنية معينية قائمة Orthorhombic عند استخدام البروبانول.



الشكل (1) طيف XRD لفيلم من أكسيد السيليكون النقي المعالج حرارياً عند الدرجة 400Co لمدة ساعة والذي استخدم في تحضير محلوله الإيثانول كمحل.

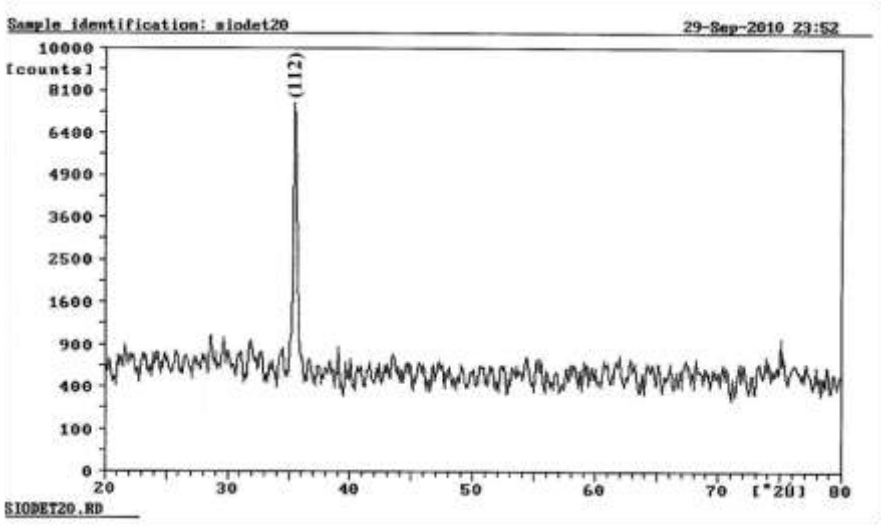


الشكل (2) طيف XRD لفيلم من أكسيد السيليكون النقي المعالج حرارياً عند الدرجة $400C^o$ لمدة ساعة والذي استخدم في تحضير محلوله البروبانول كمحل.

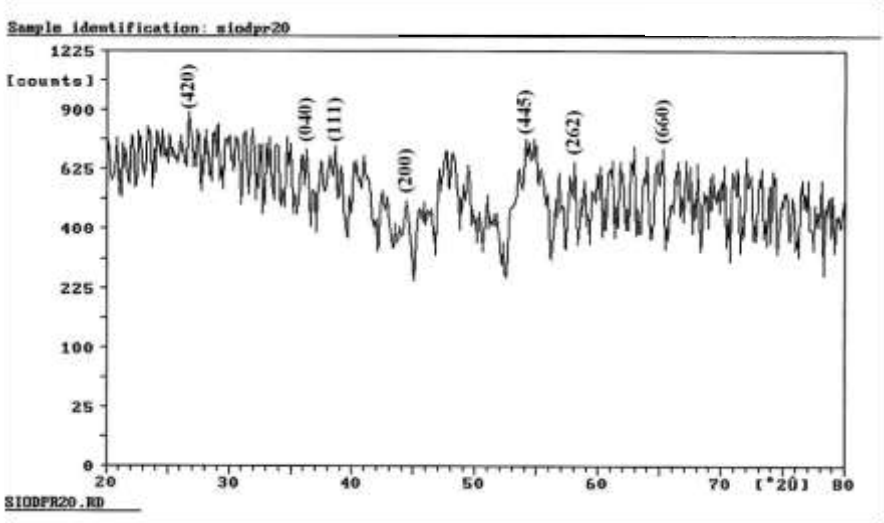
2- الدراسة البنيوية لفيلم رقيق من أكسيد السيليكون SiO2 المشاب بالفضة بنسبة 20%:

تمت الدراسة البنيوية أيضاً باستخدام مطيافة انعراج الأشعة السينية XRD لأفلام أكسيد السيليكون المشابة بالسيليكون بنسبة 20% التي استخدم في تحضير محلولها الإيثانول والبروبانول كمحلين عضويين، حيث يوضح الشكلان (4,3) طيفي XRD لفيلمين من أكسيد السيليكون المشاب بالفضة والمعالج حرارياً عند الدرجة $400C^o$ لمدة ساعة، الأول استخدم فيه الإيثانول واستخدم في الثاني البروبانول كمحل على الترتيب. وبالعودة إلى البطاقات المرجعية [7] تبين

من الشكل (3) أن فيلم أكسيد السيليكون المشاب بالنسبة 20% قد تشكل وفق البنية السداسية Hexagonal عند استخدام الإيثانول كمحل. تشير القمة في هذا الشكل إلى **تشكل** أوكسيد السيليكون كفيلم رقيق. أما الشكل (4) فقد أظهر تشكل فيلم من أكسيد السيليكون المشاب بالنسبة 20% ذي بنية معينية قائمة Orthorhombic مرة أخرى عند استخدام البروبانول كمحل عضوي حيث تشير القمم الموافق للمستويات البلورية (111) و (200) إلى وجود الفضة في البنية البلورية.



الشكل (3) طيف XRD لفيلم من أكسيد السيليكون المشاب بالفضة بنسبة 20% المعالج حرارياً عند الدرجة $400C^{o}$ لمدة ساعة والذي استخدم في تحضير محلوله الإيثانول كمحل.



الشكل (4) طيف XRD لفيلم من أكسيد السيليكون المشاب بالفضة بنسبة 20% المعالج حرارياً عند الدرجة 400Co لمدة ساعة والذي استخدم في تحضير محلوله البروبانول كمحل.

إذاً قمنا بدراسة أربعة أنواع من الأفلام الرقيقة من مادة أوكسيد السيليكون وفق الشروط التجريبية المذكورة فيما سبق، ولاحظنا أن البنية البلورية مختلفة لأوكسيد السيليكون وفقاً لما يلي :

1- الفيلم الرقيق من أوكسيد السيليكون **النقي** قد تشكل وفق البنية الأحادية الميل Monoclinic باستخدام الإيثانول كمحل، كما في الشكل (1).

2- كما أن هذا الفيلم قد تشكل وفق البنية المعينية القائمة Orthorombic عند استخدام البروبانول كمحل كما في الشكل (2).

3- أما بالنسبة للفيلم الرقيق من اوكسيد السيليكون **المشاب بالفضة بنسبة 20%** فقد تشكل وفق البنية السداسية Hexagonal عند استخدام الإيثانول كمحل كما في الشكل (3).

4- وهذا الفيلم قد تشكل وفق البنية المعينية القائمة Orthorombic مرة أخرى عند استخدام البروبانول كمحل كما في الشكل (4).

وهذا يدل على أن المحل (وهو غير مشارك في التفاعل) قد يغير في بنية الفيلم الرقيق وذلك بالاعتماد على البطاقات المرجعية [7] . مما يؤدي إلى تغيير في خواص البنية البلورية للفيلم و الخواص الكهربائية والضوئية.

إن المقارنة بين الأفلام السابقة التي تمت دراستها بنيوياً تبين أن استخدام البروبانول كمحل هو أفضل من الإيثانول، حيث إن الأفلام التي استخدم البروبانول في تحضير محلولها سواء أكانت نقية أم مشابة لها البنية ذاتها (البنية المعينية القائمة Orthorombic)، أما الأفلام التي استخدم الإيثانول في تحضير محلولها فقد اختلفت بنيتها عند الإشابة.

الاستنتاجات والتوصيات:

قمنا في هذا العمل بتحضير أفلام رقيقة من أكسيد السيليكون المشاب بالفضة بتقانة المحلول الجيلاتيني-Sol Gel بطريقة التدفق Flow Coating، باستخدام مادة تترا إيثيل أورتوسيليكات TEOS كمادة بادئة في محلين منفصلين الإيتانول C_2H_5OH والبروبانول C_3H_7OH وتمت معالجة العينات حرارياً في الدرجة $400C^o$.أكدت مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD وتبين أن الفيلم الرقيق من أوكسيد السيليكون النقي والمشاب قد تشكل عند الدرجة $400C^o$.

وبمقارنة الأفلام المحضرة التي تمت دراستها بنيوياً تبين أن استخدام البروبانول كمحل هو أفضل من الإيثانول، لأنها حافظت على بنيتها البلورية مع اختلاف المحل على عكس الحالة عند استخدام محل الايثانول.

ويمكن القول إن من اهم التوصيات، أن هذه الدراسة تعتبر لبنة أساسية لدراسات لاحقة لأفلام رقيقة مختلفة ضمن طريقة التدفق، وفق تقانة Sol-Gel .

وإنه يمكن التوجه لهذه الطريقة في الأبحاث العلمية نظراً للتكلفة المنخفضة والأداء العالي الذي تتمتع به هذه الأفلام المحضرة بهذه التقانة.

كما يمكن دراسة إشابة أفلام رقيقة مختلفة بعناصر أو مركبات أخرى مثل الهالوجينات أو شوارد الأمونيوم.... إلخ. ومن ثم اختبار أدائها وتطبيقاتها حسب خواصها البنيوية والضوئية والكهربائية.

المراجع:

1. JAMES D.RANCOURT ,.1995-*Optical Thin Films User Handbook*.SPIE Bellingham,1st ed ,USA,290 pages.

2. C.JEFFERY BRINKER,GEORGE W.SCHERER,.1995-*SOL-GEL SCIENCE, The Physics and Chemistry of SOL-GEL* .Harcourt Brace Jovanovich, Publishers 1st ed ,USA,908 pages.

3. Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 313-336 ,*.Anti-refection (AR) coatings made by SOL-GEL processes: A review*. Dinguo Chen,YTC America Inc., 3401 Calle Tecate, Camarillo, CA 93012, USA

4. SOUTAR A., FOKKINK B., XIANTING Z., NEE T S.,WU L.,2002- *SOL-GEL Anti-reflective Coatings*. SIMTech Technical Report, (PT/01/002/ST) ,12 pages.

5. Bassam ABBAS, Ph.D. Thesis, University of Reading,1999, *Linear and Nonlinear Optical Phenomena in Thin SOL-GEL Organic-Inorganic Films*,262 pages.

6. W.M.ABDULLAH, Ph.D. Thesis, University of Aleppo,2006, *Study Of The Electrical And Optical Properties Of Thin Films Deposited By SOL-GEL Methods(Technique)* ,180 pages.

7. *ICDD*-2007- Public Report,2007,42 pages &CD.

8. John Faber, Tim Fawcett,Raymond Goehner.,2005-*The Powder Diffraction file (PDF): A Relational Database For Electron Diffraction.*DOI:10.1017/S1431927605503933,778-779,USA

9. Y.liu,h.chen,.2002-*preparation and characteristics of porous silica films by a modified base catalyzed sol-gel process containing PVA:II film preparation. Jornal Of Sol-Gel Science And Technology* 25,103-111-2002

10. Xiaojun Zhang, Dongen Zhang, Xiaomin Ni, Huagui Zheng,.2007-*Synthesis and optical properties of Cu2O/SiO2 composite films via gamma-irradiation route Materials* Letters 61 (2007) 248–250.