

دراسة تأثير السمك على الانتقالات الالكترونية لأغشية أكسيد التيتانيوم
TiO₂ المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري

صبرية عليوي ضبع
الجامعة المستنصرية-كلية التربية

الملخص

حضرت أغشية أكسيد التيتانيوم TiO₂ الرقيقة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد من زجاج البوروسليكات عند درجة حرارة (420°C). أظهرت نتائج نمط حيود الأشعة السينية ان الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور. اشتملت الدراسة على تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية لاسماك مختلفة من الأغشية عند مدى الاطوال الموجية nm (300-900) وحساب معامل الامتصاص وفجوة الطاقة لجميع الانتقالات. وقد أظهرت النتائج تاثير تغير سمك الغشاء على الانتقالات الالكترونية ومعامل الامتصاص. وكذلك امكانية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة وغير مباشرة.

Abstract

Thin films of TiO₂ have been prepared using chemical spray technique on borosilicate glass bases at temperature about (420°C). By using XRD technique, it was found the structure of the as deposited thin films was polycrystalline. The absorption and transmission have been recorded in the spectral range (300-900)nm, and calculated of thin films energy gap for all kinds of optical electronic transitions. Absorption these parameter were affected by thickness of TiO₂ thin films from the results we obtained that there is a probability for the forbidden gap in direct transition to be happened the absorption coefficient found to be high of TiO₂.

المقدمة:

تعد دراسة المواد المرسبة على هيئة اغشية رقيقة احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية والالكترونية والميكانيكية لتحديد استخدامها في التطبيقات العلمية [1-3] ، وللأغشية الرقيقة تطبيقات عملية كثيرة منها التطبيقات الالكترونية حيث تستخدم في اجهزة الذاكرة المغناطيسية والخلايا الشمسية واجهزة الاستنساخ والمرشحات القطعية والمقاومات والمضخات.

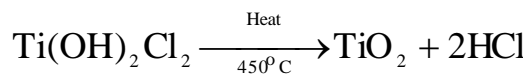
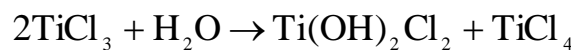
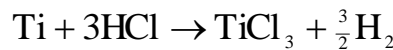
استعملت في تحضير اغشية TiO_2 الرقيقة طريقة الترسيب الكيميائي الحراري، حيث انها تستخدم بكثرة في العديد من المختبرات لتحضير اكاسيد وكبريتيدات العديد من المواد.

اغشية TiO_2 مادة ذات لون ابيض معتمة ومستقرة كيميائياً، وهي من عناصر المجموعة (الثانية- السادسة) من الجدول الدوري، ويكون التركيب البلوري لها من النوع الرباعي، وتستخدم في كثير من صناعات الالصبغ والاوراق وتدخل في مركبات معجون الاسنان وكثير من المركبات الصحية لكونها غير سامة [4، 5]، وتكون درجة انصهارها عالية ($1670^{\circ}C$) [6] ووزنها الجزيئي (79.9 g/mol) ، وتمتاز بمعامل امتصاص عالٍ وتوصيلية عالية لذا من الممكن ان تستخدم في المنظومات الشمسية لزيادة كفاءتها في الخلايا الشمسية [7]، وتمتاز بكونها ذات نفاذيه عالية للضوء المرئي.

يهدف البحث الحالي الى معرفة تأثير سمك الاغشية المحضرة على الانتقالات الالكترونية المهمة ومعامل الامتصاص.

العمل التجريبي

حضرت اغشية اوكسيد التيتانيوم TiO_2 من اذابة الاوكسيد الطبيعي في حامض الكبريتيك وذلك لكونه لا يذوب في الماء، والتحليل المائي الى ثنائي اوكسيد التيتانيوم المائي ثم يسخن الى درجة $420^{\circ}C$ ، حيث تم تحضير المحلول بتركيز (0.1 mol). ان التفاعل الكيميائي الذي يؤدي الى تكوين TiO_2 هو:



تم قياس سمك الاغشية بطريقة التداخل الضوئي والتي يعتمد مبدأ عملها على التداخل الضوئي المنعكس عن القاعدة المرسب الغشاء عليها وفق العلاقة:

$$t = \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \dots(1)$$

حيث:

λ : الطول الموجي للضوء المستخدم.

x : المسافة بين هديين.

Δx : مقدار الازاحة في الاهداب.

t : سمك الغشاء (cm).

وقد استخدم في هذه الدراسة ضوء الصوديوم ذو طول موجي (5893 Å). تم تشخيص طبيعة تبلور الاغشية المحضرة بواسطة الاشعة السينية وتبين ان اغشية TiO_2 متعددة التبلور، كما في الشكل (1). النتائج والمناقشة:

سجل طيفي الامتصاصية (A) والنفاذية (T) لاغشية TiO_2 الرقيقة ولاسماك مختلفة عند الاطوال الموجية (330-900)nm وذلك باستخدام جهاز (UV/VIS spectrophotometer) ذو الحزمتين المجهز من شركة (Philips). والشكلين (2) و(3) يوضحان اطياف الامتصاصية والنفاذية للاغشية المحضرة. وقد لوحظ ان الامتصاصية تزداد والنفاذية تقل بزيادة سمك الغشاء. ومن المعادلة (2) تم حساب معامل الامتصاص:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \dots(2)$$

اذ ان

α : تمثل معامل الامتصاص (cm^{-1}).

A : تمثل الامتصاصية.

t : يمثل سمك الغشاء.

الشكل (4) يمثل تغير معامل الامتصاص (α) لاغشية TiO_2 مع طاقة الفوتون كدالة للسمك، وواضح من الشكل تناقص معامل الامتصاص عند زيادة السمك وهذا يتفق مع معادلة (2). ويلاحظ من الشكل ان قيم معامل الامتصاص قليل عند منطقة الطاقات الواطئة ($hv < 2.5$ eV). اما عند الطاقات العالية ($hv > 2.5$ eV) نلاحظ زيادة قيم معامل

الامتصاص زيادة سريعة بازدياد طاقة الفوتون وهذا يتفق ما ورد في [8] و [9]، وان الزيادة السريعة تساعدنا في تعيين حافة الامتصاص الاساسية والتي تحدث نتيجة انتقالات الكترونية من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل. ومن النتائج اتضح ان اغشية TiO_2 المحضرة ذات معامل امتصاص عالي ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) وهذا يرجح احتمالية حصول انتقالات الكترونية مباشرة بصورة كبيرة ولكن هذا لا يمنع من حصول انتقالات غير مباشرة تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح باستخدام العلاقة:

$$(\alpha hv)^2 = \alpha_0^2 (hv - E_g) \quad \dots(3)$$

اذ ان

α_0^2 : ثابت يعتمد على طبيعية المادة المحضرة.

E_g : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشرة.

hv : طاقة الفوتون (eV).

وبرسم العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون (hv) وبمد الجزء الخطي (المستقيم) من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha hv)^2 = 0$ لنحصل على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح لاغشية TiO_2 ولاسماك مختلفة، كما في الشكل (5) اذ يوضح قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح.

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح، بالاعتماد على العلاقة:

$$(\alpha hv)^{2/3} = \alpha_0^{2/3} (hv - E_g) \quad \dots(4)$$

وبرسم العلاقة بين $(\alpha hv)^{2/3}$ وطاقة الفوتون (hv) وبمد الجزء الخطي (المستقيم) من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha hv)^{2/3} = 0$ نحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع وكما موضح من الشكل (6) والذي يمثل قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع لاغشية TiO_2 ولاسماك مختلفة، ونلاحظ من الشكلين (5) و (6) هناك اختلاف في قيم فجوة الطاقة البصرية المحسوبة للاغشية مع اختلاف سمك الاغشية.

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح باستخدام العلاقة

الاتية:

$$(\alpha hv)^{1/2} = \alpha_0^{1/2} (hv - E_g) \quad \dots(5)$$

وكذلك حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع باستخدام:

$$(\alpha hv)^{1/3} = \alpha_0^{1/3} (hv - E_g) \dots (6)$$

ومن المعادلة (٥) تم رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^{1/2}$ وطاقة الفوتون (hv) لغشاء TiO_2 ، وكما واضح في الشكل (٧) الذي يبين قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لاغشية TiO_2 ولاسماك مختلفة. ومن المعادلة (٦) تم رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^{1/3}$ وطاقة الفوتون (hv) لغشاء TiO_2 لحساب فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر الممنوع لاغشية TiO_2 ولاسماك مختلفة وكما واضح في الشكل (٨)، والجدول (١) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية لجميع الاغشية المحضرة.
الاستنتاجات:

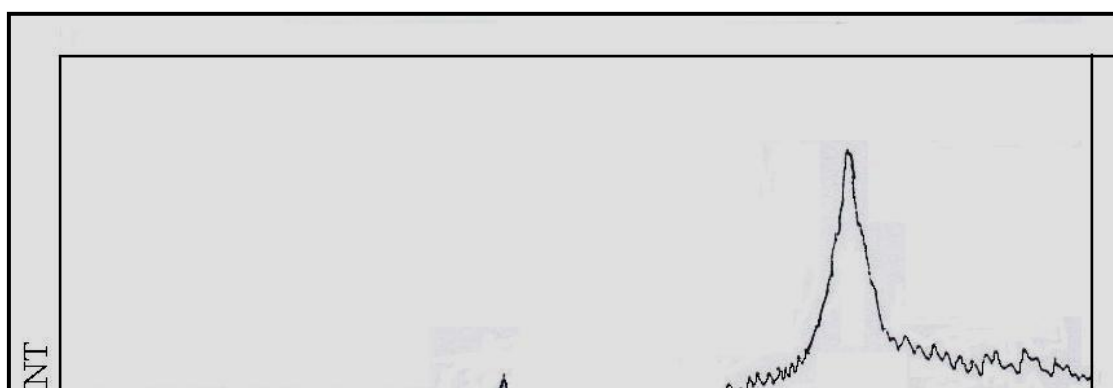
- ١- اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان اغشية TiO_2 هي ذات تركيب متعدد التبلور.
- ٢- ان اغشية TiO_2 ذات الاسماك المتخلفة ذات معامل امتصاص عالٍ.
- ٣- ان اغشية TiO_2 المختلفة السمك ذات انتقالات الكترونية مباشرة وغير مباشرة المسموحة والممنوعة.
- ٤- ان زيادة السمك لاغشية TiO_2 تؤدي الى زيادة في الامتصاصية ونقصان في النفاذية.

الجدول (١): قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية لأغشية TiO_2 ذات الاسماك المختلفة

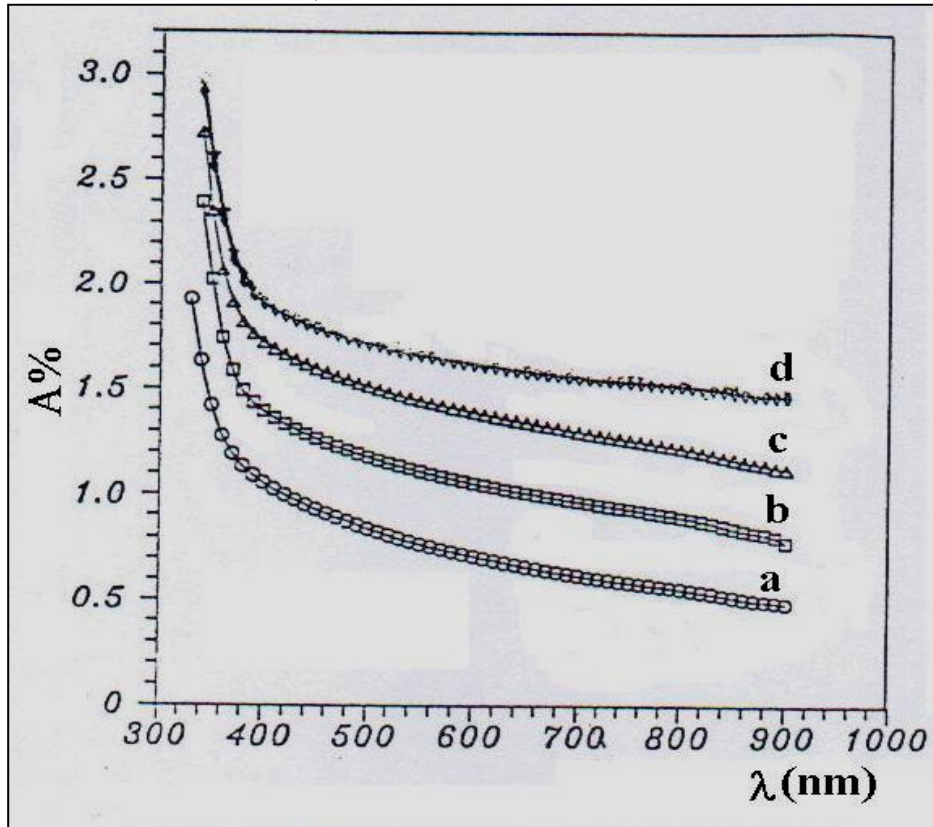
سمك الغشاء المحضر (Å)	الانتقال المباشر المسموح	الانتقال المباشر الممنوع	الانتقال غير المباشر المسموح	الانتقال غير المباشر الممنوع
	E_g (eV)			
٢٥٠٠	٣,٣٠	٢,٥٦	٢,٣٠	٢,٣١
٤٠٠٠	٣,٢٤	٢,٧٠	٢,٣٣	٢,٢٠
٦٠٠٠	٣,٢٠	٢,٦٥	٢,١٧	١,٦٠
٨٥٠٠	٣,٢١	٢,٣٥	٢,٢٥	١,٦٣

References:

- [1] K. L. Chopra, "*Thin films phenomena*", Mc.Grow-Hill, Now York, (1969).
- [2] R. A. Smith, "*Semiconductors*", (Cambridge University Press), 2nd ed., (1978).
- [3] R. H. Misho, W. A. Murad, G. H. Fattahalla, I. M. Abdul-Aziz and H. M. Al-Doore, "*Preparation and optical properties of thin nickel oxide solid films*", Phys. Stat. Soll. (a), 109(1988), k101.
- [4] M. Cocivera, "*Titanium dioxide*", Kronos Inc., (1999).
- [5] M. H. Suhail, "*Reactive magnetron sputtering plasmas analysis and studies on oxide films*", Indian Institute of Science, (1992).
- [6] R. C. Weast and M. J. Astle, "*Hand book of chemistry and physics*", CRC.
- [7] Z. M. Jar Zebski, "*Oxide semiconductors*", (Perfamon Press), (1993).
- [8] H. C. Card, IEEE. Trans., vol. ED.23, No. 6, (1976).
- [9] W. F. Al-Jobory, I. G. Al-Hayaty, "*Electrical and magnetic properties of materials*", Mousal University, (1985).



الشكل (1): مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO_2)



الشكل (2): مخطط الامتصاصية كدالة للطول الموجي لاغشية (TiO_2) ذات السمك:

