

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من

أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخ

الحراري

فصل الحمود د. عبلة الزعبي أ.د. ناصر سعد الدين

ملخص :

تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم وتركيب مختلط لهما انطلاقاً من المحاليل الكيميائية لكلوريد الزنك $ZnCl_2$ وكلوريد الزركونيوم $ZrCl_4$ كماد بدء على ركائز من الزجاج العادي والكوارتز من أجل نسبة خلط للأكاسيد الأولية $1Zr:1Zn$ ومولية (1M) ودرجة حرارة ترسيب ثابتة عند $550^\circ C$ بطريقة البخ الحراري. تم تلدين الأفلام المحضرة عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(700 - 1100)^\circ C$ بخطوة $100^\circ C$. لوحظ عند تحضير الأكسيد المختلط عند الدرجة $550^\circ C$ أن غالبية قمم الانعراج تعود لأكسيد الزنك وعدد قليل من قمم الانعراج لأكسيد الزركونيوم، وعند درجات حرارة $700^\circ C$ و $800^\circ C$ أظهرت الأفلام المحضرة انخفاض بعدد قمم الانعراج لأكسيد الزنك وازدياد قمم انعراج أكسيد الزركونيوم، حيث أظهر أكسيد الزركونيوم تبلور وفق بنية بلورية مكعبية. وفي المجال $(900 - 1100)^\circ C$ أظهر أكسيد الزركونيوم تحول طوري للبنية أحادية الميل. تم حساب ثابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للأكاسيد الأولية ZnO و ZrO_2 والمركبة الملدنة عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ باستخدام علاقة ويلمسون - هول.

تمت دراسة أطيايف النفوذية للأفلام المحضرة والملدنة عند درجة حرارة $1000^\circ C$ ضمن مجال الأطوال الموجية $(300 - 1100)nm$. حسبت قيمة طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة المركبة وكانت مساوية لـ $E_g = 4.39eV$.

كلمات مفتاحية : تراكيب - أفلام رقيقة - البخار الحراري - المجال المحظور.

Study of Structural and Optical Properties of ZnO/ZrO₂ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method

Faisal Al-Hamoud, Dr. Abla Al-Zoubi, Dr. Nasser Saad Al-Din,

Abstract:

Thin films of zinc oxide (ZnO), zirconium oxide (ZrO₂), and their Composite were prepared using chemical solutions of zinc chloride (ZnCl₂) and zirconium chloride (ZrCl₄) as starting materials. These films were deposited on glass and quartz substrates using the spray pyrolysis method. The deposition was carried out for an initial oxide mixing ratio of 1:1, a molarity of 1M, and a constant deposition temperature of 550°C. The prepared films were then annealed at various temperatures within the range of (700 – 1100)°C, with a step of 100°C.

When the mixed oxide was prepared at 550°C, most of the diffraction peaks observed belonged to zinc oxide, with only a few peaks corresponding to zirconium oxide. At annealing temperatures of 700-800 °C, the prepared films showed a decrease in the number of zinc oxide diffraction peaks and an increase in zirconium oxide diffraction peaks. Zirconium oxide exhibited crystallization with a cubic crystal structure. In the range of (900 – 1100)°C, zirconium oxide showed a phase transformation to a monoclinic structure.

The lattice constants and unit cell volume were calculated for the primary oxides, ZnO, ZrO₂ and ZnO/ZrO₂ composite. The grain size of the ZnO/ZrO₂ composite annealed at 1000°C was calculated using the Williamson-Hall relation.

The transmittance spectra of the as-prepared and annealed films at 1000°C were studied in the wavelength range of 190-22500 nm. The calculated

forbidden band gap energy for the prepared composite films was found to be 4.39eV .

Keywords: composites - thin films - spray pyrolysis - band gap energy.

1 - مقدمة

لاقت أكاسيد المعادن اهتماماً خاصاً من العلماء نظراً لسهولة تصنيعها واستخداماتها الواسعة، كما تعتبر الخصائص الفيزيائية والمغناطيسية والضوئية والكيميائية المختلفة لأكاسيد المعادن ذات أهمية كبيرة لأنها حساسة للغاية للتغيير في التركيب والبنية. تدخل هذه الأكاسيد في صناعة أنصاف النواقل والبطاريات والحساسات الغازية والسيراميك وتستخدم كمواد فائقة الناقلية وتستخدم أيضاً كمحفزات كيميائية في التفاعلات العضوية وتساعد خصائصها الضوئية في استخدامها كحساسات ضوئية [1,2].

حظيت المركبات المكونة من أكاسيد معدنيين باهتمام كبير في الأبحاث المختلفة لأنها تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية محسنة مقارنة بالأكاسيد النقية. عادةً ما تعزز المركبات النشاط التحفيزي الضوئي، وتنتج أطواراً بلورية جديدة ذات خصائص مختلفة تماماً عن الأكاسيد الأصلية، وتزيد أيضاً من استقرار الطور البلوري للنشط ضوئياً [3].

يُعد أكسيد الزنك أحد أكثر أكاسيد المعادن شيوعاً بسبب خصائصه الضوئية والكهربائية الهامة بالإضافة إلى سهولة تصنيعه وتكلفة إنتاجه المنخفضة. يتميز ZnO بامتصاصية عالية في المجال المرئي من الطيف، وعرض المجال المحظور له (3.37eV)، عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط أكسيتونية تبلغ (60 meV)، وهذا يجعله يدخل في تطبيقات متنوعة مثل الخلايا الشمسية والحساسات الغازية والكواشف الضوئية [2,3,4,5].

إن أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المعروف باسم الزركونيا، هو نصف ناقل من النوع n ، تتراوح قيمة المجال المحظور له بين (5eV و 5.5eV)، ويتميز باستقرار كيميائي وحراري جيد. نظراً

لخصائصه الهامة، يُستخدم ZrO_2 على نطاق واسع في الحساسات الغازية والسيراميك، وأيضاً كحفاز في التفاعلات الكيميائية [3,5,6].

تم في السنوات الأخيرة الماضية تحضير أفلام رقيقة من الأكاسيد المختلطة بطرائق مختلفة منها تقنية السول - جل ($sol-gel$) والترسيب بالدوران ($spin coating$) والبخار الحراري [4,7]. تعد طريقة البخار الحراري ($spray pyrolysis$) من أهم هذه الطرائق والتقنيات في الترسيب والتي تعتمد على التفاعل مع سطح الركيزة، وتطبق بشكل واسع في تحضير أكاسيد مختلطة على شكل أفلام رقيقة، وذلك يعود لكونها من أكثر الطرائق سهولة في التطبيق ولأن تجهيزاتها أقل كلفة بالمقارنة مع تجهيزات الطرائق الأخرى، حيث يمكن من خلال طريقة البخار الحراري التحكم بنسبة الخلط والحصول على أفلام رقيقة بنقاوة جيدة، كما يمكن إضافة شوائب مختلفة النوع والتركيز وتغيير شروط الترسيب كنوع الركيزة المستخدمة ودرجة حرارتها وتركيب المحلول ومعدل تدفقه والمسافة بين فوهة البخار والركيزة للحصول على أفلام رقيقة ذات خصائص ضوئية وكهربائية بمواصفات معينة، بالإضافة إلى كل ذلك فإن طريقة البخار الحراري تعد من الطرائق الاقتصادية الأقل تكلفةً. كما أنها تتم وفق شروط الضغط الجوي ولا تحتاج إلى ضغوط منخفضة [8,9].

2. أهداف البحث

يهدف البحث إلى:

- 1- تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم وأفلام رقيقة مركبة من الزنك والزركونيوم بنسبة $1ZnO:1ZrO_2$ انطلاقاً من أملاح الأكاسيد الأولية.
- 2 - تلدين الأفلام المركبة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة للتأكد من إمكانية حدوث محلول صلب بين أكسيد الزنك والزركونيوم
- 2- دراسة الخصائص البنيوية للأفلام الرقيقة المحضرة الأولية والمركبة.
- 3- دراسة الخصائص الضوئية للأفلام الرقيقة المحضرة.

3 - مواد وطرق البحث

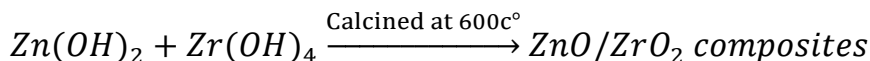
3- 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة

- 1 - جهاز ترسيب الأفلام الرقيقة يعتمد طريقة البخ (*Spray pyrolysis*) في الترسيب.
- 2 - جهاز انعراج الأشعة السينية (*PW1840*) ذو مصعد من الكوبالت إنتاج شركة (*PHILIPS*) متصل مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.
- 3 - جهاز تنظيف الشرائح بالأمواف فوق الصوتية نوع *Transsoni T 700/H*.
- 4 - جهاز المقياس الطيفي الضوئي (السيكتروفوتومتر) نوع *Jasco V-570 Double Beam* موصول مع حاسب.
- 5 - مرمدة لتلدين العينات نوع *CARBOLITE CWF 1200*.
- 6 - شرائح كوارتز وشرائح من الزجاج العادي ومواد كيميائية نقية هي كلوريد الزنك $ZnCl_2$ نقاوته 98% وكلوريد الزركونيوم $ZrCl_4$ نقاوته 99% وإيثانول نقاوته 99.9%.

3- 2 - تحضير العينات

استخدمت ركائز من الكوارتز وأخرى من الزجاج العادي تم تنظيفها باستخدام تقنية الأمواف فوق الصوتية بواسطة الجهاز (*Transsonic T 700/H*)، ثم غسلت بحمض كلور الماء الممدد. بعد ذلك تم غسلها بالكحول والماء المقطر بشكل جيد حتى الحصول على قطرة مستمرة على سطح الركيزة.

تم تحضير أفلام أكسيد الزنك باستخدام محلول كلوريد الزنك بمولية $1 M$ كمحلول البدء وأكسيد الزركونيوم باستخدام كلوريد الزركونيوم بمولية $1 M$.
تم تحضير محلول الأكسيد المختلط وذلك انطلاقاً من محاليل الأكاسيد الأولية وفق النسبة التي تحقق معادلة التفاعل وهي $1Zn: 1Zr$ [10].



تم حل 1.36 gr من الملح $ZnCl_2$ في خليط من الماء المقطر والإيثانول بنسبة 3: 7 وحجم 10 ml. تم إضافة قطرات من حمض كلور الماء لزيادة شفافية المحلول. بعد ذلك تم

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخ الحراري

حل 2.33 gr من الملح $ZrCl_4$ في خليط من الماء المقطر والإيثانول بنسبة 7:3 وبحجم 10 ml. تم إضافة قطرات من حمض كلور الماء لزيادة شفافية المحلول. تم خلط المحلولين السابقين للحصول على محلول زركونات الزنك وذلك باستخدام خلاط مغناطيسي عند الدرجة $60C^\circ$ لمدة ساعة. بعد ذلك تم ترسيب الأفلام الرقيقة باستخدام تقنية البخ الحراري بواسطة جهاز البخ، حيث تم استخدام 20 ml من محلول زركونات الزنك. وضعت الركائز على بعد 30 cm من فوهة البخ وفي الضغط الجوي وكانت درجة حرارة الركائز $550C^\circ$. قدرت السماكة الوسطية للأفلام المحضرة بحوالي (500nm) حيث تم حسابها بالطريقة الوزنية من العلاقة (1) [11]:

$$t = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (1)$$

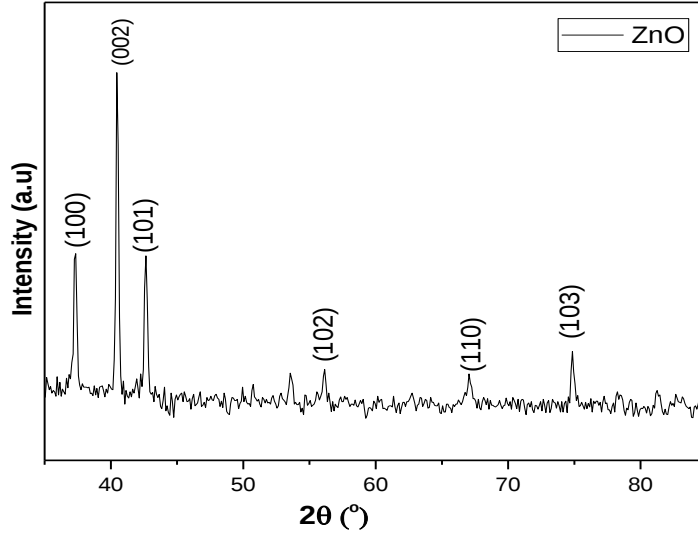
حيث أن: t : سماكة الفلم المحضر و Δm : الفرق في الكتلة قبل الترسيب وبعده و ρ : كثافة المادة و A : مساحة سطح العينة.

4 - النتائج والمناقشة

4-1 - الخصائص البنيوية للعينات المحضرة

4-1-1 - الخصائص البنيوية لأفلام الأكاسيد الأولية

تمت دراسة البنية البلورية للأفلام المحضرة من الأكاسيد الأولية لكل من أكسيد الزنك وأكسيد الزركونيوم باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD. يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزنك المحضر.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزنك المحضر.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأفلام أكسيد الزنك المحضرة في الشكل (1) بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 36-1451). تتوافق جميع القمم الموجودة في طيف انعراج الأشعة السينية مع القمم العائدة لأكسيد الزنك ZnO ، ولم يلاحظ وجود أي قمم تعود لأطوار أخرى [12]. تتبلور أفلام أكسيد الزنك المحضرة وفق بنية بلورية سداسية وتنتمي لمجموعة التناظر الفراغية $P6_3mc$. [13] بالاستفادة من قياسات انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد الزنك المحضرة تم تعيين القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a بعد حساب قيم d من قانون براغ [14].

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

يعطى البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية البلورية السداسية بالعلاقة الآتية [15]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [14]:

$$V = \frac{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c}{2} = 0.866a^2 \cdot c \quad (4)$$

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخ
الحراري

تم في البداية حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a لأكسيد الزنك من المستويات البلورية الموافقة للقارئ $(hk0)$ وكانت مساوية $a = 3.232^\circ A$ ومن ثم تم تعويضها في العلاقة (3) وحساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة c . يبين الجدول (1) قيم كل من قارئ ميلر و 2θ و d_{hkl} و a و c و V لأفلام أكسيد الزنك المحضرة.

الجدول (1)

$c(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	(hkl)
-	3.228	2.796	37.314	(100)
5.170	-	2.585	40.486	(002)
5.168	-	2.459	42.656	(101)
5.193	-	1.902	56.084	(102)
-	3.236	1.618	67.106	(110)
5.191	-	1.471	74.869	(103)
$a = 3.232(A^\circ)$, $c = 5.180(A^\circ)$ $V = 46.858(A^\circ)^3$				

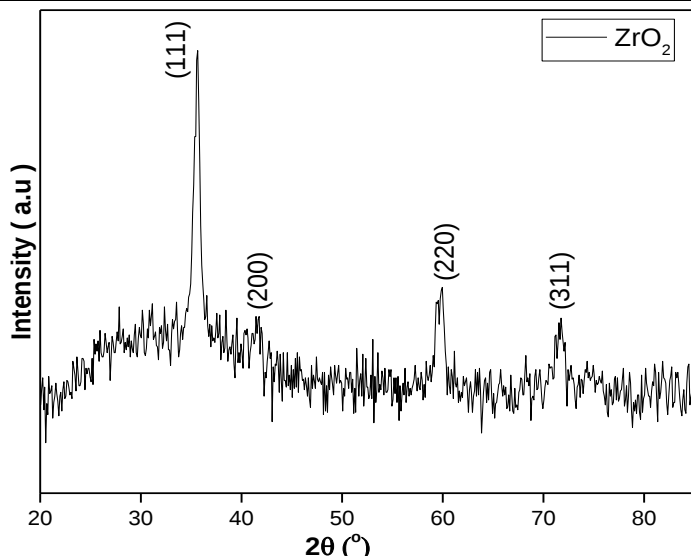
يبين الجدول (2) مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية لأكسيد الزنك المحسوبة في هذا العمل مع قيم البطاقة المرجعية ذات الرقم (36-1451) وبعض الاعمال العلمية.

الجدول (2)

$V(A^\circ)^3$	$c(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	العمل العلمي
46.858	5.180	3.232	هذا العمل
47.62	5.206	3.24	البطاقة المرجعية
46.58	5.195	3.218	[14]

نلاحظ أن قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة تتوافق بشكل جيد مع القيم المرجعية.

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة بالمقارنة مع بنك المعلومات JCPDS (البطاقة 0997-27) وكانت على النحو الآتي: (111) (200) (220) (311). تتوافق جميع القمم الموجودة في طيف انعراج الأشعة السينية مع القمم العائدة لأكسيد الزركونيوم ZrO_2 ولم يلاحظ وجود أي قمم تعود لأطوار أخرى [16,17].

تتبلور أفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة وفق بنية بلورية مكعبية وتنتمي للمجموعة الفراغية $Fm3m$. بالاستفادة من قياسات انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة تم تعيين القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a بعد حساب قيم d من قانون براغ المعادلة (2). يعطى البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة الآتية [18]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (5)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة:

$$V = a^3 \quad (6)$$

يبين الجدول (3) قيم كلٍ من 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة.

الجدول (3)

$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	(hkl)
5.059	2.921	35.661	(111)
5.032	2.516	41.647	(200)
5.063	1.790	59.955	(220)
5.064	1.526	71.719	(311)
$a = 5.054(A^\circ) \quad V = 129.093(A^\circ)^3$			

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية لأكسيد الزركونيوم المحسوبة في هذا العمل مع قيم البطاقة المرجعية ذات الرقم (0997-27) وبعض الاعمال العلمية.

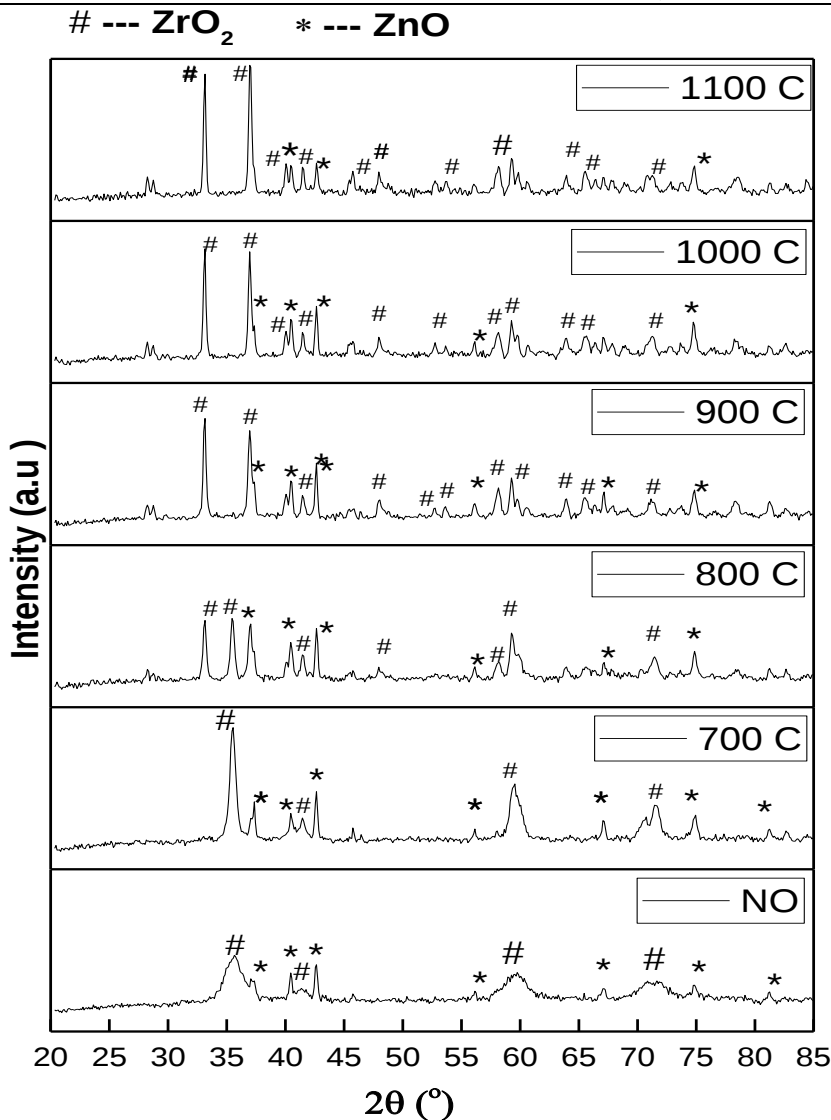
الجدول (4)

V	a	العمل العلمي
129.093	5.054	هذا العمل
131.87	5.09	البطاقة المرجعية
133.93	5.116	[19]

4-1-2 - أطياف انعراج الأشعة السينية وتحليل ريتفيلد لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم المركبة

المحضرة بنسبة 1:1 والملدنة عند درجات حرارة مختلفة

تم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة البنية البلورية لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم المركبة المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة. يبين الشكل (3) أطياف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة وذلك من أجل درجات حرارة تلدين مختلفة.



الشكل (3) أطياف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة $1ZrO_2$: $1ZnO$ عند درجات حرارة تليدين مختلفة.

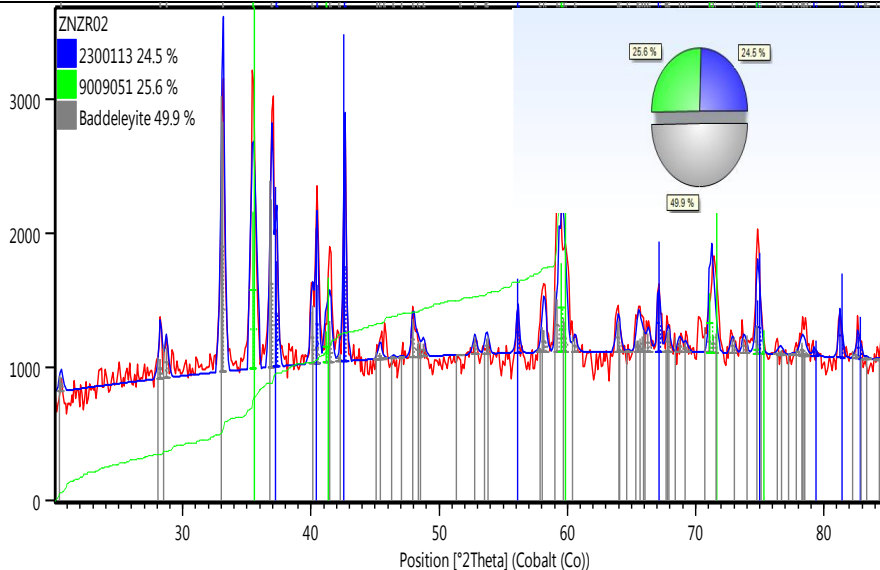
تمت مقارنة قمم الانعراج في الشكل (3) للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة مع البطاقات المرجعية العائدة للأكاسيد الأولية ZnO و ZrO_2 والمركب $ZnZrO_3$ ذات الأرقام (36-1451) و (27-0997) و (32-1482) على الترتيب.

نلاحظ من الشكل (3) أن قمم انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة قبل التلدين تعود إلى أكسيد الزنك ZnO المتبلور وفق بنية سداسية وأكسيد الزركونيوم ZrO_2 المتبلور وفق بنية مكعبية، تم تلدين العينات المحضرة بدايةً عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة أربع ساعات. لوحظ حدوث زيادة في شدة قمم الانعراج العائدة لأكسدي الزنك والزركونيوم. لدراسة التغيرات الطورية التي يمكن أن تحدث في جملة أكسدي الزنك والزركونيوم تم زيادة درجة حرارة التلدين أكثر إلى $800^{\circ}C$.

نلاحظ عند هذه الدرجة أن شدة القمم العائدة لأكسيد الزنك تزداد وتتناقص شدة القمم العائدة لأكسيد الزركونيوم ذات الطور المكعبي. تبين أيضاً عند هذه الدرجة ظهور قمم جديدة تعود لأكسيد الزركونيوم بطور أحادي الميل. يمكن القول أنه: لم تكن درجة حرارة التلدين $800^{\circ}C$ كافية لتشكيل محلول صلب بين الزنك والزركونيوم. تم رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة $900^{\circ}C$ ، حيث لوحظ اختفاء جميع قمم أكسيد الزركونيوم بطوره المكعبي وزيادة شدة القمم العائدة إلى الطور أحادي الميل. لم يلاحظ تغير يذكر على قمم أكسيد الزنك.

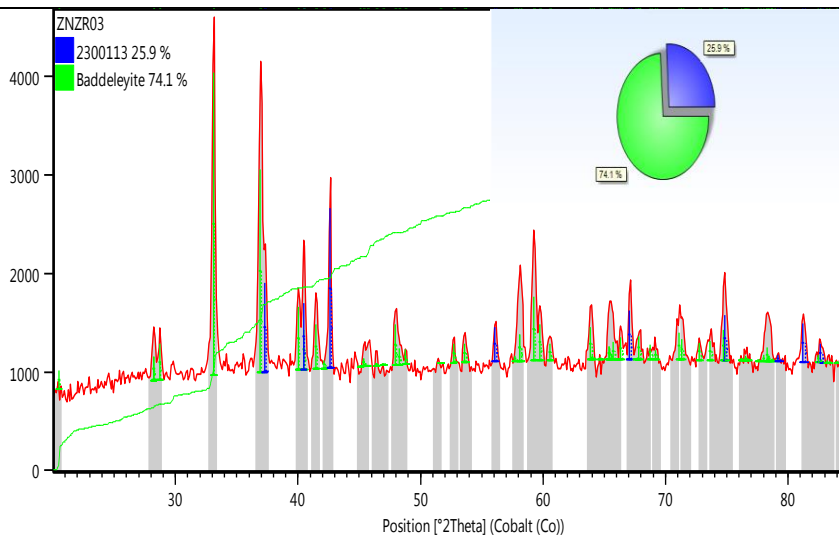
تم زيادة حرارة التلدين إلى $1000^{\circ}C$ و $1100^{\circ}C$ نلاحظ أن جميع قمم أكسيد الزركونيوم تعود إلى البنية البلورية أحادية الميل، بينما يحافظ أكسيد الزنك على مواقع قممه دون انزياح مع زيادة بسيطة لشدات بعض قمم الانعراج، حيث نلاحظ أنه لم يتشكل محلول صلب بين الزنك والزركونيوم [20]. لتأكيد النتائج التي تم الحصول عليها تم تحليل طيف انعراج الأشعة السينية للفلم المحضر باستخدام تحليل ريتفيلد الكمي باستخدام برنامج (High Score plus) المستخدم في تحليل ودراسة البنى البلورية وذلك برسم الأطياف التي تم الحصول عليها في هذا البحث مع الأطياف المرجعية في بنك المعلومات لحساب النسب الطورية لكل أكسيد في الأفلام المركبة المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

عند دراسة العينة المحضرة عند درجة حرارة $800^{\circ}C$ كانت القمم تعود لأكسدي الزنك والزركونيوم بطوره المكعبي وأحادي الميل وهذا ما يبينه الشكل (4).

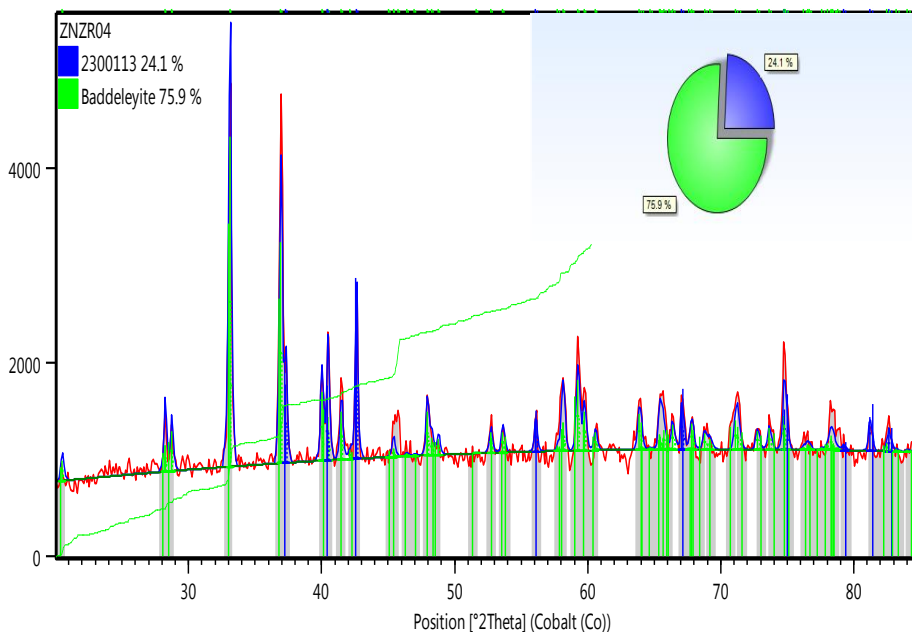


الشكل (4) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفيلم المحضر عند درجة حرارة 800°C . نلاحظ من الشكل (4) أن النسبة الطورية الأكبر هي لأكسيد الزركونيوم أحادي الميل. عند درجات حرارة أعلى من 800°C نلاحظ حدوث تحول طوري لأكسيد الزركونيوم من البنية المكعبية إلى البنية البلورية أحادية الميل، كما نلاحظ أيضاً تناقص نسبة أكسيد الزنك مقارنة بنسبة أكسيد الزركونيوم وهذا ما يبينه الشكل (5) و(6) و(7). يمكن أن يعزى هذا التناقص إلى تطاير الزنك عند درجات الحرارة العالية.

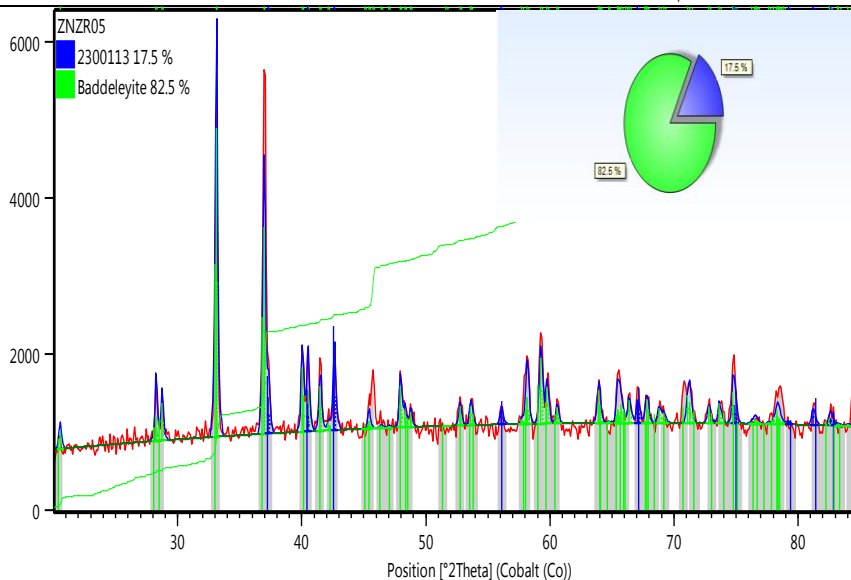
دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري



الشكل (5) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفلم المحضر عند درجة حرارة 900°C.



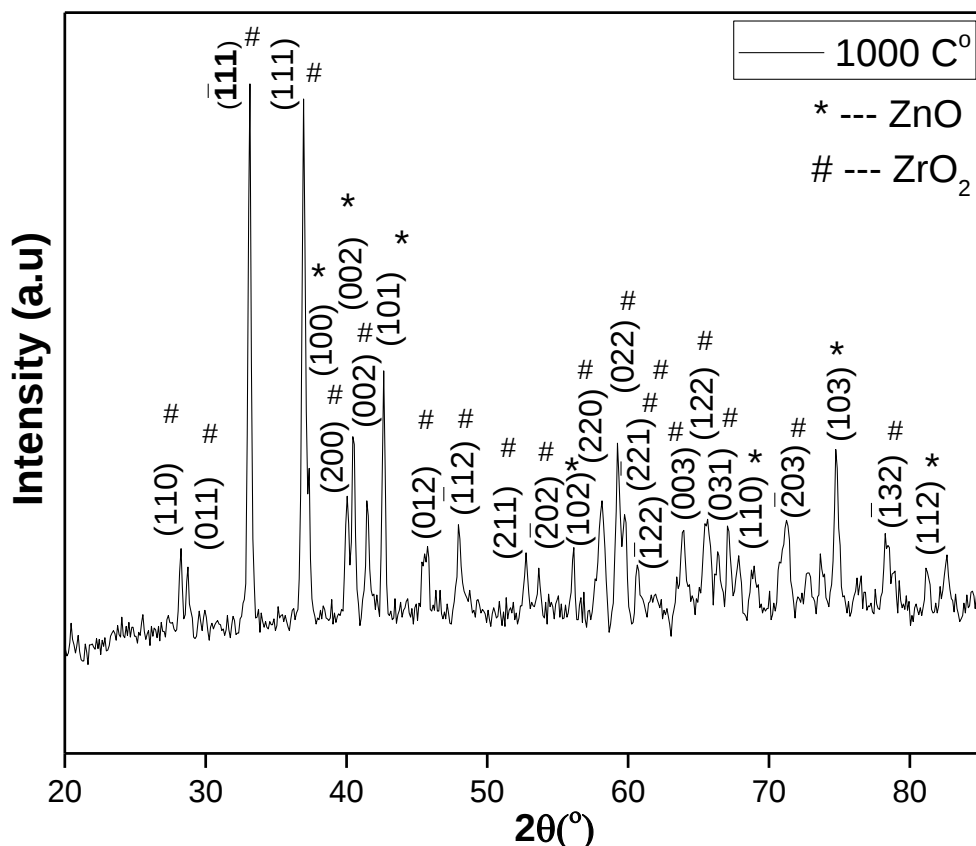
الشكل (6) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفلم المحضر عند درجة حرارة 1000°C.



الشكل (7) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفيلم المحضر عند درجة حرارة 1100°C .

4-1-3- دراسة الخصائص البنيوية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند النسبة 1:1 والملدنة عند الدرجة 1000°C .

بما أنه اكتمل التحول الطوري لأكسيد الزركونيوم من المكعبي إلى أحادي الميل عند درجة الحرارة 1000°C ولم يتشكل محلول صلب بين أكسيد الزنك والزركونيوم في مجال درجات الحرارة المدروسة الأعلى من درجة حرارة الترسيب والأقل من درجة حرارة تحمل الركيزة وأيضاً أقل من درجة حرارة تطاير الزنك، لذا تمت دراسة الخصائص البنيوية لهذا التركيب عند النسبة 1:1 والملدن عند الدرجة 1000°C . يبين الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند النسبة 1:1 والملدنة عند الدرجة 1000°C .



الشكل (8) طيف انعراج الاشعة السينية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند النسبة 1:1 والمعدنة عند الدرجة 1000°C .

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم المحضرة في الشكل (8) بالمقارنة مع بنك المعلومات JCPDS (البطاقة 37-1484) و (البطاقة 36-1451).
تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للأفلام المحضرة عند الدرجة 1000°C ، حيث يتبلور أكسيد الزركونيوم وفق بنية أحادية الميل، وأكسيد الزنك يتبلور وفق بنية سداسية بعد حساب قيم d من قانون براغ العلاقة (2). تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c لأكسيد

الزركونيوم بالاستفادة من علاقة البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية أحادية الميل بالعلاقة الآتية [21,22]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (7)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية لأكسيد الزركونيوم المتبلور وفق بنية أحادية الميل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (8)$$

تم في البداية حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a لأكسيد الزركونيوم من المستويات

البلورية الموافقة للقرائن ($h00$) وكانت مساوية $a = 5.328^\circ A$ ومن ثم تم تعويضها في العلاقة

(7) وحساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة b من القرائن ($hk0$) وكانت مساوية $b = 5.165^\circ A$

وبتعويض قيم a و b في العلاقة 7 تم حساب c .

يبين الجدول (3) قيم كل من hkl و 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام أكسيد الزركونيوم.

الجدول (3)

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	الطور	(hkl)
-	5.111	-	3.665	28.248	ZrO_2	(110)
5.093	-	-	3.602	28.751	ZrO_2	(011)
-	-	5.328	2.629	39.771	ZrO_2	(200)
-	5.224	-	2.612	40.051	ZrO_2	(020)
5.121	-	-	2.527	41.453	ZrO_2	(002)
5.207	-	-	2.301	45.748	ZrO_2	(012)
-	5.156	-	1.840	58.140	ZrO_2	(220)
5.136	-	-	1.809	59.270	ZrO_2	(022)
5.134	-	-	1.689	63.940	ZrO_2	(003)
5.153	-	-	1.417	78.261	ZrO_2	(023)
$a = 5.328 (A^\circ) \quad b = 5.165 (A^\circ) \quad c = 5.140 (A^\circ)$ $V = 139.653 (A^\circ)^3$						

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية لأفلام أكسيد الزنك الذي يتبلور وفق بنية سداسية باستخدام العلاقة (3).

يبين الجدول (4) قيم كل من hkl و 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام أكسيد الزنك.

الجدول (4)

$c(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^{\circ})$	الطور	(hkl)
-	3.259	2.822	36.952	ZnO	(100)
5.171	-	2.585	40.483	ZnO	(002)
-	3.228	2.459	42.651	ZnO	(101)
-	3.237	1.9	56.147	ZnO	(102)
-	3.237	1.620	67.078	ZnO	(110)
-	3.275	1.472	74.785	ZnO	(103)
-	3.241	1.354	82.654	ZnO	(201)
$a = 3.246 (A^\circ)$ $c = 5.171 (A^\circ)$ $V = 47.202 (A^\circ)^3$					

4-1-4- حساب حجم الحبيبات البلورية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 والمملنة عند درجة حرارة 1000°C

تم حساب حجم الحبيبات البلورية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند درجة حرارة 1000°C باستخدام علاقة ويلمسون- هول Williamson-Hall التي تعطى بالعادلة [23]:

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + \varepsilon \cdot \sin\theta \quad (9)$$

حيث أن: D حجم الحبيبات البلورية و $\lambda = 1.78897A^\circ$ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و β العرض الكلي عند منتصف الشدة العظمى ويقدر بالراديان و θ زاوية براغ و ε الانفعال. يمكن ان تستخدم العلاقة (9) أيضاً لتحديد الانفعال وذلك برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$.

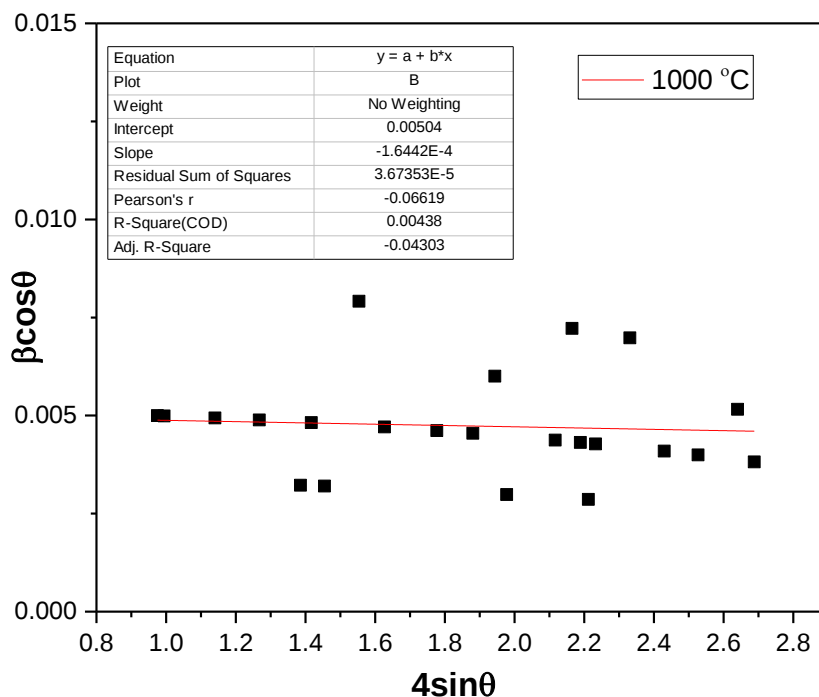
يبين الجدول (5) قيم كل من 2θ والشدة $Int.$ (%) والتعريض β للأفلام المحضرة من الزنك والزركونيوم عند درجة حرارة $1000^\circ C$.

الجدول (5)

الطور	$Int.$ [%]	β (°)	2θ (°)
ZrO_2	14.12	0.2952	28.2125
ZrO_2	9.39	0.2952	28.7858
ZrO_2	100	0.2952	33.1216
ZnO	94.4	0.2952	36.9501
ZnO	32.04	0.1968	40.5379
ZrO_2	21.41	0.2952	41.487
ZnO	44.11	0.1968	42.6414
ZrO_2	11.52	0.492	45.7114
ZrO_2	16.21	0.2952	47.9958
ZrO_2	11.03	0.2952	52.7454
ZnO	10.99	0.2952	56.0817
ZrO_2	20.35	0.3936	58.1406
ZrO_2	30.24	0.1968	59.2499
ZrO_2	16.83	0.2952	63.9036
ZrO_2	17.07	0.492	65.548
ZrO_2	12.56	0.2952	66.3651
ZnO	16.05	0.1968	67.1479
ZrO_2	11.47	0.2952	67.8588
ZrO_2	17.67	0.492	71.2915
ZnO	29.62	0.2952	74.8044
ZrO_2	12.3	0.2952	78.3495
ZnO	10.92	0.3936	82.6079

يبين الشكل (9) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للأفلام المركبة من أكسيدي الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 الملدنة عند درجة الحرارة $1000^\circ C$.

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري



الشكل (9) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للأفلام المركبة من أكسيد الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 والمعدنة عند درجة الحرارة 1000°C .

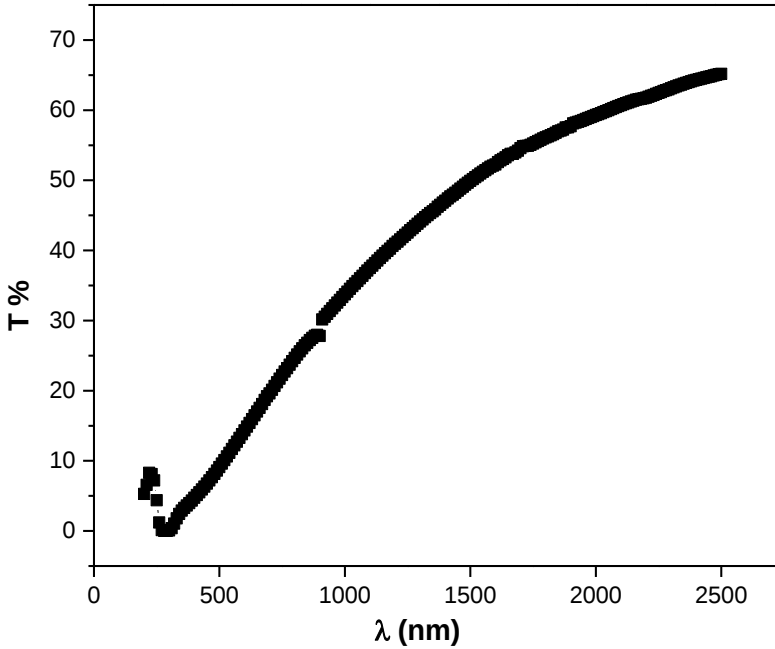
تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات في الشكل (9) لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$ ، وكانت قيمة حجم الحبيبات $D = 35.5 \text{ nm}$.

2-4 - الخصائص الضوئية Optical Properties

تسمح دراسة الخصائص الضوئية بإعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأفلام، من أهم هذه الخصائص النفوذية والامتصاصية وطاقة المجال المحظور.

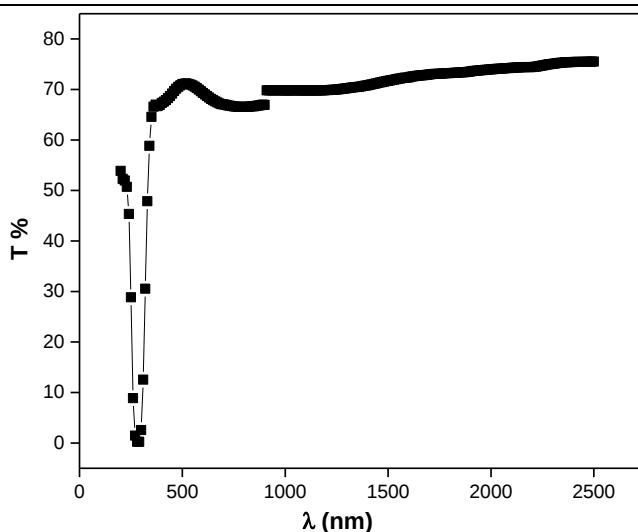
4- 2- 1 - النفوذية والامتصاصية لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم والأفلام المركبة

تم قياس أطيف النفوذية لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم والأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم في مجال الطول الموجي $(300 - 2500)nm$ باستخدام جهاز السبيكتروفوتومتر. يبين الشكل (10) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزنك المحضر.



الشكل (10) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزنك المحضر.

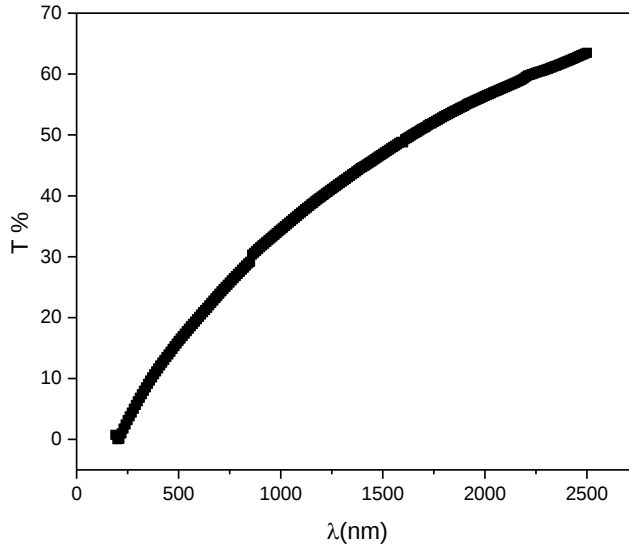
نلاحظ من الشكل (10) أن فلم أكسيد الزنك شفاف في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب لأن النفوذية عالية في هذا المجال من الطيف المرئي وكون حافة امتصاصه في المجال فوق البنفسجي. يبين الشكل (11) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (11) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

نلاحظ من الشكل (11) أن شفافية أفلام أكسيد الزركونيوم عالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب، لأن النفوذية عالية في هذا المجال من الطيف المرئي وكون حافة امتصاصه في المجال فوق البنفسجي.

يبين الشكل (12) طيف النفوذية للأفلام المحضرة بنسبة $1\text{ZnO}:1\text{ZrO}_2$ والملدنة عند درجة الحرارة 1000°C .

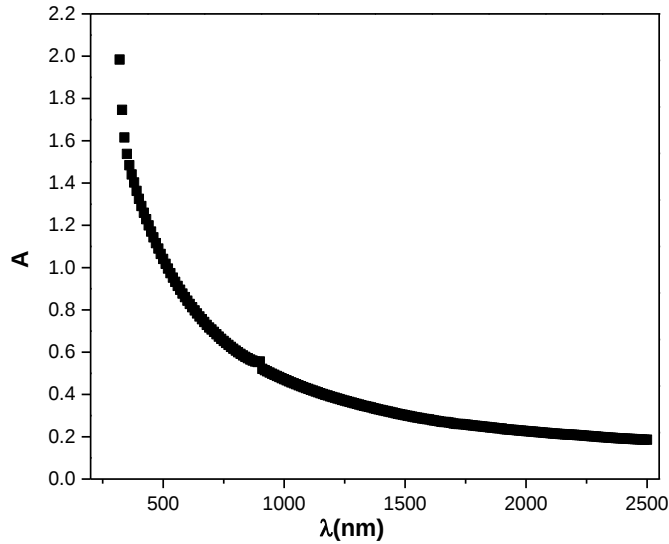


الشكل (12) أطياف النفوذية للأفلام المحضرة والملدنة عند درجة الحرارة 1000°C .

تم حساب طيف الامتصاصية لفلم أكسيد الزنك المحضر باستخدام العلاقة [24].

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

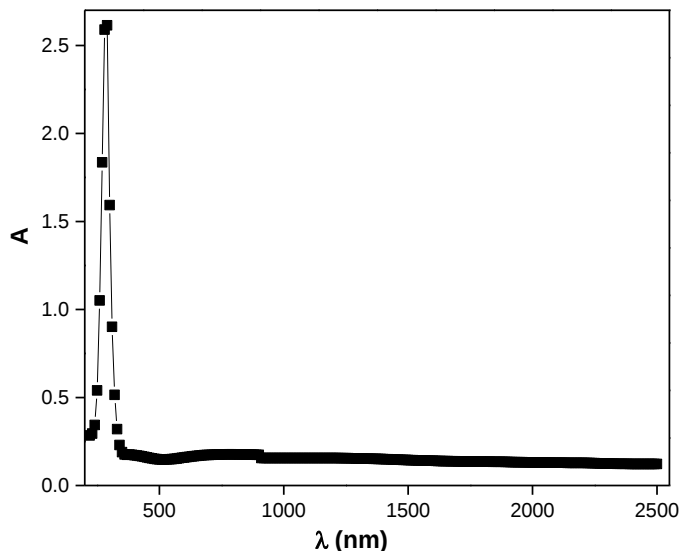
يبين الشكل (13) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لفلم أكسيد الزنك المحضر.



الشكل (13) طيف الامتصاصية لفلم أكسيد الزنك المحضر.

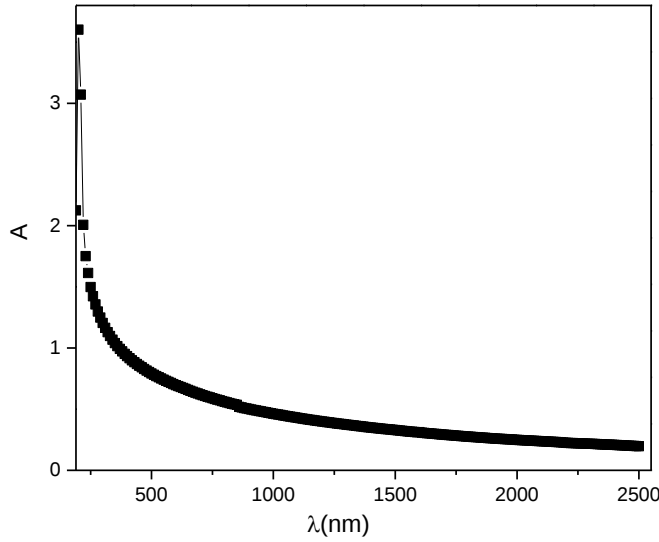
نلاحظ من الشكل (13) أن امتصاصية الأفلام عالية في المجال فوق البنفسجي من الطيف الكهرطيسي بسبب وجود حافة الامتصاص.

يبين الشكل (14) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (14) طيف الامتصاصية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

يبين الشكل (15) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للفلم المركب من أكسيد الزنك والزركونيوم.



الشكل (15) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للفيلم المركب من أكسيدي الزنك والزركونيوم والمملدن عند درجة حرارة 1000°C .

نلاحظ زيادة الامتصاصية في المجال فوق البنفسجي للأفلام المركبة بشكل كبير وخاصة عند قيمة حافة الامتصاص.

4-2-2 - حساب طاقة المجال المحظور

يعتبر المجال المحظور واحداً من أهم البارامترات الفيزيائية المميزة لنصف الناقل والذي يمكن استنتاجه من طيف الامتصاص للمادة عند حافة الامتصاص. يتم تحديد قيمة معامل الامتصاص α للأفلام المحضرة بعد قياس النفوذية وحساب الامتصاصية وذلك بالاعتماد على العلاقة [25].

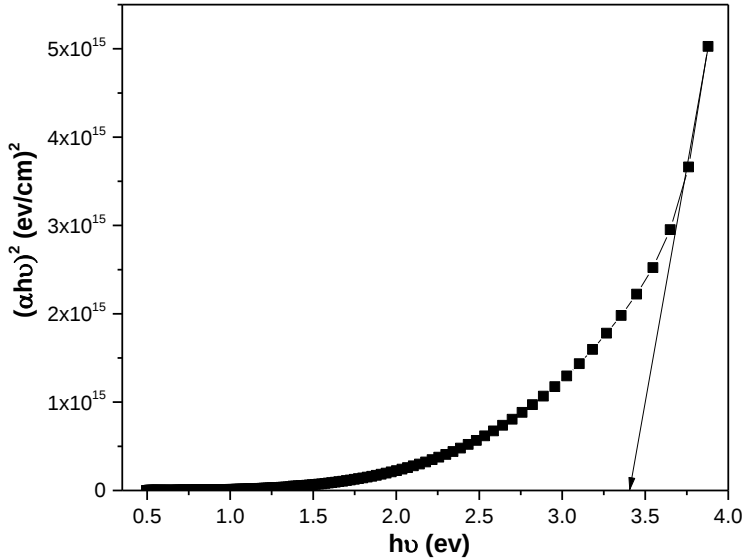
$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (10)$$

حيث A : الامتصاصية و d : سماكة العينة. بعد حساب معامل الامتصاص تم تحديد طاقة المجال المحظور لفلم أكسيد الزنك باستخدام العلاقة الآتية [18]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (11)$$

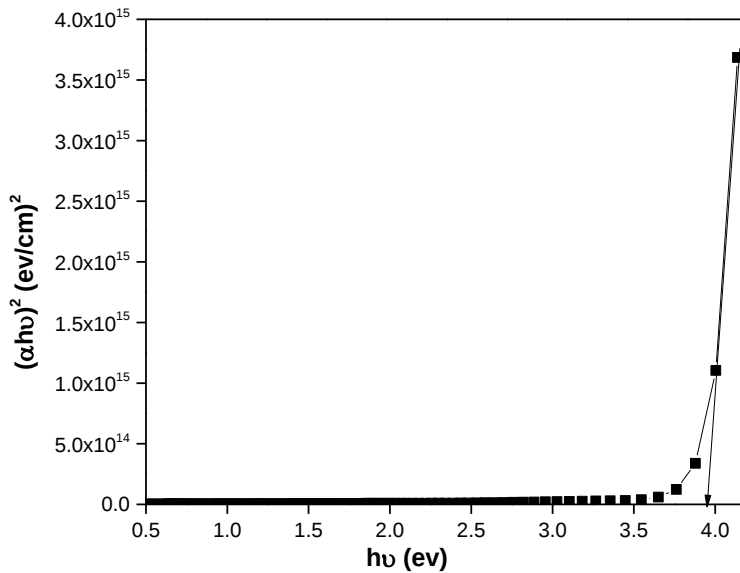
حيث A و n ثابت و α معامل الامتصاص و $h\nu$ طاقة الفوتون الوارد E_g طاقة المجال المحظور. بالنسبة للانتقالات المباشرة فإن قيمة n تكون $\frac{1}{2}$. بينما بالنسبة للانتقالات غير المباشرة فإن قيمة n تكون 2.

تم تحديد طاقة المجال المحظور E_g لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم والأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم بتمديد الجزء الخطي للمنحنى البياني لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ والذي يعطي قيمة المجال المحظور المباشر. يبين الشكل (16) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزنك المحضر.



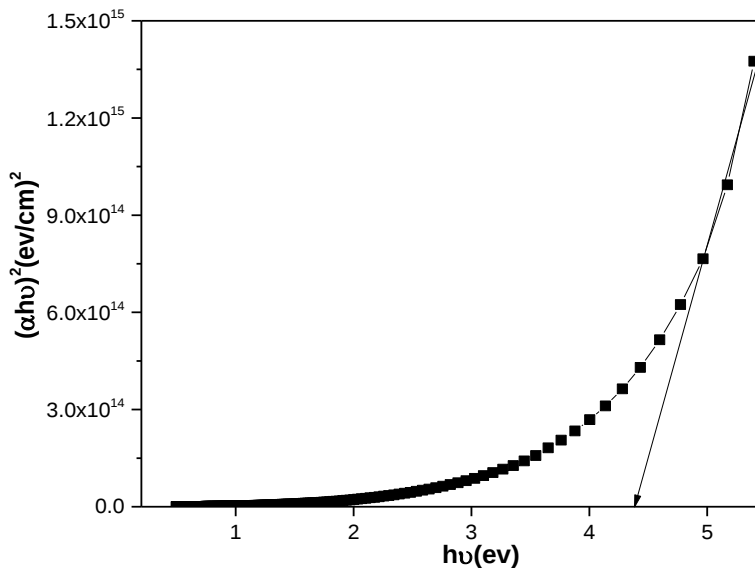
الشكل (16) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزنك المحضر.

يبين الشكل (17) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (17) تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

يبين الشكل (18) تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$ للفلم المركب من أكسيدي الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 والمملدن عند درجة حرارة 1000°C.



الشكل (18) تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$ للفلم المركب من أكسيدي الزنك والزركونيوم.

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري

تم استقراء قيمة طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة من الزنك والزركونيوم والمركبة من الأشكال (16) و (17) و (18) باستخدام برنامج الأورجن. يبين الجدول (6) قيمة طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة من الزنك والزركونيوم والمركبة.

الجدول (6)

الفلم	ZnO	ZrO ₂ (<i>Cubic</i>)	ZnO/ZrO ₂
E_g (eV)	3.3	3.95	4.39

تتوافق قيمة طاقة المجال المحظور لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم المركبة مع بعض الأعمال العلمية [26,27].

الاستنتاجات

1. تم بنجاح تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم وأفلام مختلطة بطريقة البخ الحراري.
2. تبلورت أفلام أكسيد الزنك ببنية سداسية وأفلام أكسيد الزركونيوم ببنية مكعبية.
3. تم الحصول على تراكيب مختلطة للزنك والزركونيوم ولم يتشكل محلول صلب بينهما.
- 4- حدث تحول طوري لأكسيد الزركونيوم من مكعب إلى أحادي الميل عند تليدين التراكيب المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.
- 5- أبدت الأفلام المحضرة لأكسدي الزنك والزركونيوم والأفلام المختلطة شفافية عالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب.

التوصيات

1. تحضير أفلام رقيقة مختلطة للزنك والزركونيوم بنسب مختلفة.
2. تحضير التراكيب المختلطة للزنك والزركونيوم بطرائق ترسيب أخرى ومقارنتها مع النتائج التي تم الحصول عليها.
- 3- إمكانية استخدام الأفلام المختلطة المحضرة في تطبيقات الخلايا الشمسية والحساسات الغازية.

المراجع

- [1]. Arora, A. K., Jaswal, V. S., Singh, K., & Singh, R. (2016). Applications of metal/mixed metal oxides as photocatalyst:(A review). *Oriental Journal of Chemistry*, 32(4), 2035.
- [2].Arote, S. A., Pathan, A. S., Hase, Y. V., Bardapurkar, P. P., Gapale, D. L., & Palve, B. M. (2019). Investigations on synthesis, characterization and humidity sensing properties of ZnO and ZnO-ZrO₂ composite nanoparticles prepared by ultrasonic assisted wet chemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 55, 313-321.
- [3].Uribe López, M. C., Alvarez Lemus, M. A., Hidalgo, M. C., López González, R., Quintana Owen, P., Oros-Ruiz, S., ... & Acosta, J. J. J. O. N. (2019). Synthesis and characterization of ZnO- ZrO₂ nanocomposites for photocatalytic degradation and mineralization of phenol. *Journal of Nanomaterials*, 2019(1), 1015876.
- [4].Velumani, M., Meher, S. R., Balakrishnan, L., Sivacoumar, R., & Alex, Z. C. (2016, May). ZrO₂-ZnO composite thin films for humidity

- sensing. In *AIP conference proceedings* (Vol. 1731, No. 1). AIP Publishing.
- [5]. Lu, Q. I. U., Zheng-Ya, G. O. N. G., & Han-Liang, L. I. (2018, October). Stably Photocatalytic Decomposition of Rhodamine-B by Samarium Doped ZrO₂-ZnO Composite under Simulant Solar Light Irradiation. In *2018 International Conference on Energy Development and Environmental Protection (EDEP 2018)* (pp. 7-12). Atlantis Press.
- [6]. Aghabeygi, S., Zare-Dehnavi, M., Farhadyar, A., & Farhadyar, N. (2015). Preparation and Characterization of ZrO₂/ZnO Nanocomposite under Ultrasonic Irradiation via Sol-gel Route. *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, 4(1), 35-38.
- [7]. Habibi, M. H., & Askari, E. (2015). Preparation of a novel zinc zirconate nanocomposite coated on glass for removal of a textile dye (Reactive Brilliant Red X8B) from water. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(10), 1457-1462.
- [8]. Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14, 103-111.
- [9]. Granados, N. B., Yi, E., Laine, R., & Baena, O. J. R. (2015). CoAl₂O₄ blue nanopigments prepared by liquid-feed flame spray pyrolysis method. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 20, 580-587.
- [10]. Vaizoğullar, A. I. (2019). ZnO/ZrO₂ composites: synthesis characterization and photocatalytic performance in the degradation of oxytetracycline antibiotic. *Materials Technology*, 34(8), 433-443.
- [11]. Borah, S. M. (2013). Direct current magnetron glow discharge plasma characteristics study for controlled deposition of titanium nitride thin film. *Journal of Materials*, 2013(1), 852859.
- [12]. El Hallani, G., Fazouan, N., Liba, A., & Laanab, L. (2014, October). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spin coating method. In *2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 82-84). IEEE.

[13] التدمري. فرح، الزعبي. عبلة، (2022). تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ ودراسة خصائصه البنيوية" مجلة جامعة حمص. 44(14).

- [14]. Depaz, M. (2007). Processing and characterization of zinc oxide thin films.
- [15]. Zak, A. K. (2012). *Fabrication and characterization of zinc oxide and lead zirconate titanate nanostructures*. University of Malaya (Malaysia). structural characterization. *Superficies y vacío*, 29(3), 78-82.
- [16]. Vemuri, V. R. S. R. K. (2009). Fabrication and characterization of zirconium oxide thin films.
- [17]. Hafez, M. A. E., Akila, S. A., Khedr, M. A., & Khalil, A. S. (2020). Improving wear resistance of plasma-sprayed calcia and magnesia-stabilized zirconia mixed coating: roles of phase stability and microstructure. *Scientific Reports*, 10(1), 21830.
- [18]. H Ataiwi, A., & A Abdul-Hamead, A. (2009). Study some of the structure properties of ZrO₂ ceramic coats prepared by spray pyrolysis method. *Engineering and Technology Journal*, 27(16), 2918-2930.
- [19]. Prakashbabu, D., Krishna, R. H., Nagabhushana, B. M., Nagabhushana, H., Shivakumara, C., Chakradar, R. P. S., ... & Chandramohan, R. (2014). Low temperature synthesis of pure cubic ZrO₂ nanopowder: Structural and luminescence studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 216-222.
- [20]. Peshev, P., Stambolova, I., Vassilev, S., Stefanov, P., Blaskov, V., Starbova, K., & Starbov, N. (2003). Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 97(1), 106-110.
- [21]. Ariza, R., Dael, M., Sotillo, B., Urbieto, A., Solis, J., & Fernández, P. (2021). Vapor-solid growth ZnO: ZrO₂ micro and nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160219.
- [22] احمد. ايناس، الزعبي. عبلة، سعد الدين. ناصر، (2022). اصطناع مركبي فرايت الزنك والنحاس النانويين ودراسة خصائصهما البنيوية. مجلة جامعة حمص. 44(18).
- [23]. Zak, A. K. (2012). *Fabrication and characterization of zinc oxide and lead zirconate titanate nanostructures*. University of Malaya (Malaysia).
- [24]. Gambe, J. (2017). *Non-hydrolytic synthesis and structure of ZrO₂ nanoparticles* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [25]. Zhao, S., Ma, F., Xu, K. W., & Liang, H. F. (2008). Optical properties and structural characterization of bias sputtered ZrO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1-2), 453-457.

-
- [26]. Musembi, M. K., Dejene, F. B., Ahemen, I., & Tshabalala, K. G. (2020). The effect of various fuels on the yield, structural and optical properties zinc zirconate nanocomposite. *Applied Physics A*, 126, 1-12.
- [27]. Zhu, X., Zhou, J., Zhu, J., Liu, Z., Li, Y., & Al- Kassab, T. (2014). Structural characterization and optical properties of perovskite ZnZrO₃ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(6), 1987-1992.