

دراسة تأثير السمك ودرجة حرارة التلدين في الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO)

سمير عطا مكي

عمر دحام جردني

قسم الفيزياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)/ جامعة بغداد

استلم البحث في : 25 حزيران 2012 ، قبل البحث في : 15 تشرين الاول 2012

الخلاصة

في هذا البحث درست الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ، إذ رسب معدن (Zn) على قواعد زجاجية بأسمك مختلفة (150,250,350)nm عند R.T. للقاعدة المرسب عليها وبمعدل ترسيب (5 nm sec^{-1}). ومن ثم تمت أكسدة غشاء (Zn) بدرجة حرارة 500°C باستعمال الهواء العادي مدة ساعة للحصول على غشاء (ZnO). أخيراً جرى تلدين النماذج عند درجة حرارة $400,500^\circ\text{C}$ مدة ساعة واحدة.

بينت فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) أن تركيب أغشية (ZnO) المحضرة كان متعدد التبلور من النوع السداسي مع هيمنة الاتجاه (002) لجميع النماذج وقد لوحظ أن شدة هذا الاتجاه تزداد بزيادة السمك ودرجة حرارة التلدين. تركزت دراسة الخواص البصرية لأغشية (ZnO) على تسجيل طيفي الامتصاص (A) والنفاذية (T) للأغشية المحضرة وقد بينت النتائج ان النفاذية تقل بزيادة السمك وتزداد بزيادة درجة حرارة التلدين، إذ ان اعلى نفاذية تم الحصول عليها هي (92%) للسمك (150)nm الملدن عند درجة حرارة 500°C ولمدى الاطوال الموجية (800-1100)nm، وبهذا تكون مناسبة لتستعمل نافذة بصرية للخلايا الشمسية. كذلك حسبت فجوة الطاقة البصرية ووجد انها تزداد بزيادة السمك ودرجة حرارة التلدين .

الكلمات المفتاحية: أغشية ZnO النقية ، التفريغ الحراري ، حيود الاشعة السينية

المقدمة

أوكسيد الزنك (ZnO) ضمن مركبات المجموعة المركبة (الثنائية_السداسية) (II_IV) Compounds Semiconductors أذ تتكون هذه المجموعة من تركيب مناسب من مزج عناصر العمود الثاني والسادس للجدول يصنف الدوري [1] ويعد أوكسيد الزنك (ZnO) النقي مركب صلب ابيض لا يذوب في الماء ولكن يذوب بسهولة في الحوامض، ينتج بواسطة تسامي عنصر الخارصين واحتراق البخار بوجود تيار هوائي مستمر، ويصبح أصفر اللون عند تسخينه [2] وتمتلك الأغشية الرقيقة المحضرة من مركب (ZnO) فجوة طاقة عالية تقريباً 3.2eV أتاحت استعماله في مجالات عدة مثل: الخلايا الشمسية، محولات الطاقة الكهروإجهادية، المرايا الحرارية، أجهزة تحسس الغازات، المقاومات المتغيرة [3] ولكونه يدخل في عديد من التطبيقات فقد جذب اهتمام الكثير من الباحثين وخاصة في تكنولوجيا الإلكترونيات البصريه. يمكن ترسيب أغشية (ZnO) بأكثر من طريقة ومنها: التبخير الفراغي (Vacuum Evaporation)، والترسيب بالبخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition)، والمحلل الغروي (Sol Gel)، والترذيذ (Sputtering)، والتحلل الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis) [4]

ولما تمتلكه أغشية (ZnO) من أهمية لذلك قام الكثير من الباحثين بدراسة خواصها التركيبية والبصرية ومن هذه الدراسات قامت الباحثة (Seham) [5] بتحضير أغشية (ZnO) النقية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية رقيقة ومسخنة الى درجة حرارة (673 ± 5) عند معدل رش (6ml/min) والملدنه بثلاث درجات حرارة لمدة ساعة واحدة، لتصميم وتصنيع متحسس للكشف عن الغازات، ودرست الخواص البصرية إذ بينت بأن النفاذية تزداد زيادة قليلة بعد عملية التلدين وكذلك فجوة الطاقة.

قام الباحث (Georgi) [6] وجماعته بتحضير أغشية (ZnO) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية عند R.T. للقاعدة المرسب عليها بتقنية التريذ بالتردد الراديوي. وجرى تلدين النماذج عند درجة $(873, 673, 573, 473)\text{K}$ ، وأظهرت النتائج أن التلدين تسبب في تحسين التبلور مع هيمنة الاتجاه (002) لجميع النماذج، كذلك تبين بأن فجوة الطاقة تقل كلما زادت درجة حرارة التلدين.

قام الباحث (linhua) [7] وجماعته بتحضير أغشية (ZnO) الرقيقة على قواعد زجاجية بتقنية المحلول الغروي وقد درست الخواص التركيبية بواسطة حيود الأشعة السينية وقد بينت النتائج بأن زيادة سمك الغشاء يؤدي الى نقصان وعدم انتظام تركيب الغشاء، وجودة التبلور تتحسن تدريجياً، ودرست الخواص البصرية بواسطة $uv_visible$ وبينت النتائج ان معامل الانكسار يتحسن مع زيادة السمك وان النفاذية بالكاد تتأثر مع تغير السمك.

الجانب العلمي

لقد استعملنا في هذا البحث قواعد زجاجية ألمانية المنشأ، أبعادها $(7.6 \times 2.6 \times 0.1)\text{cm}^3$ إذ قطعت الى اربع قطع متساوية بمساحة $(1.9 \times 2.6)\text{Cm}^2$ ، وقد مرت بمراحل تنظيف عديدة للتخلص من الشوائب عن طريق غسلها بالماء العادي ومسحوق التنظيف غسلاً جيداً، ومن ثم بالماء المقطر والكحول الايثيلي عالي النقاوة 99% وذلك باستعمال جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic)، وبعد ذلك تم ترسيب أغشية (Zn) النقية عليها بسمك مختلف $(150, 250, 350)\text{nm}$ ، وبمعدل ترسيب (5 nm sec^{-1}) باستعمال منظومة التفريغ من نوع (Edwards) 320 E عند ضغط $(5 \times 10^{-5})\text{mbar}$ حيث استعمل حويض من المولبدنيوم Mo المصنع محلياً ذات عمق $(1.5)\text{cm}$ لكي يمنع تطاير المادة، وبعد ذلك تمت عملية الاكسدة للحصول على غشاء (ZnO) الرقيق وذلك باستعمال فرن كهربائي من نوع (Ammealing Oven 187) ذات المدى الحراري $(100 - 500)\text{°C}$ عند درجة حرارة $(500)\text{°C}$ وأخيراً تم تلدين الأغشية في نفس الفرن المذكور أنفاً لمدة ساعة عند درجة حرارة $(400 - 500)\text{°C}$ ولقد استعملت الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المرسبة. تم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية من نوع: (XRD600 (SHIMADZU, Japan)، والباعث للأشعة السينية من نوع $\text{Cu}_K\alpha$ وطول موجي 1.5405Å لمعرفة الخواص التركيبية. ثم قيست الخواص البصرية التي تتضمن الامتصاصية (A) والنفاذية (T) للأسماك المختلفة قبل وبعد التلدين باستعمال مطياف نوع (UV_Visible 1800 Spectra Photometer) انجليزي الصنع، ضمن مدى الطول الموجي $(375 - 1100)\text{nm}$ ، ومن طيف الامتصاصية والنفاذية تم حساب فجوة الطاقة.

النتائج والمناقشة

من نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية (ZnO) المحضرة قبل التلدين نلاحظ بأنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) وبالاتجاه السائد (002) لجميع الأسماك، وإن شدة الاتجاه السائد (002) تزداد بزيادة السمك وهذا يتفق مع ماتوصل إليه Linhua [7]، [8] A.Jain، كما مبين في الشكل (1) a,b,c. أما بالنسبة لتأثير درجة حرارة التلدين فقد لوحظ بأن شدة الاتجاه السائد (002) تزداد تدريجياً بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا يتفق مع الباحث [8] M.CAGLAR كما مبين في الشكل (2) a,b,c. كذلك تم حساب المقاس الحبيبي لجميع اغشية (ZnO) النقيه للسمك المختلف قبل وبعد التلدين بواسطة معادلة شيرر قبل التصحيح: [9]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(1)$$

وقد وجد بأن قيمة المقاس الحبيبي تزداد بزيادة السمك مما يعني أن زيادة سمك الغشاء أدت الى زيادة التبلور وتناقص العيوب البلورية وهذا يتفق مع الباحث [8] A.Jain، وكذلك تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا أيضاً يتفق مع ما توصل إليه [5] Seham، [6] M.CAGLAR، [10] Einass. والسبب في زيادة قيمة المقاس الحبيبي هو نقصان قيمة (FWHM) لأن العلاقة بينهما عكسية، والزيادة الحاصلة في قيمة المقاس الحبيبي بسبب التلدين تعني بأن التلدين أدى إلى إلغاء بعض المستويات والعيوب الموجوده بعد حصول عملية نمو وإعادة ترتيب الحبيبات البلورية حيث تأخذ الحبيبات طاقه كافيه للنمو والترتيب داخل الشبيكة [5]. بإستثناء ذلك السمك (150nm) عند تلدينه بدرجة حرارة 500°C إذ نلاحظ بأن المقاس الحبيبي قد قلت قيمته عن ما كانت عليه قبل التلدين، ولربما السبب في ذلك إن التلدين عند درجة حرارة 500°C كانت عاليه بالنسبه للسمك (150nm) مما أدى الى زيادة العيوب البلورية والجدول (1) يبين قيم المقاس الحبيبي للسمك المختلف قبل وبعد التلدين .

أما بالنسبه للخواص البصريه فقد تم دراسة طيف النفاذية إذ يبين الشكل (3) طيف النفاذية قبل التلدين إذ نلاحظ فيه زيادة في النفاذية مع زيادة الطول الموجي لجميع الأسماك، وتبين إنها تقل مع زيادة سمك الأغشيه وهذا يتفق مع ما توصل إليه [8] A.Jain، [11] Kameran. حيث أن أعلى نفاذيه تم الحصول عليها قبل التلدين هي للسمك (150nm) بحدود (70%) عند الطول الموجي (950-1100nm). وسبب قلة النفاذيه مع زيادة السمك هو إعتماها بشكل كبير على عامل السمك إذ يلعب دوراً كبيراً وفعالاً إذ بزيادة سمك الأغشيه تقل نفاذيه الغشاء ويرجع السبب في ذلك الى (أن السمك الكبير يؤدي الى حصول ظاهرة الإمتصاص البصري وبذلك توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء). [12]. أما بالنسبه لتأثير درجة حرارة التلدين فنلاحظ من الشكل (4) و (5) بأن قيمة النفاذيه تزداد بعد التلدين، بسبب نقصان سمك الغشاء، لأن التلدين عند درجات الحرارة العاليه قد يتسبب في فقدان بعض ذرات الاوكسجين أو أجزاء من مادة الغشاء وهذا ما يتفق مع الباحث [5] Seham. حيث تم الحصول على أعلى نفاذيه للسمك (150nm) الملدن بدرجة حرارة 500°C وكانت بحدود (92%) عند الطول الموجي (900-1100nm).

كذلك تم حساب فجوة الطاقة البصريه للانتقال المباشر المسموح (E_g^{opt}) من المعادلة الآتية: [13]

$$ahv = B(hv - E_g)^r \dots\dots\dots(2)$$

r: معامل اسي يعتمد على نوع الانتقال ويأخذ قيمة 1/2 للانتقال المباشر المسموح .
تبين بأن فجوة الطاقة تزداد بزيادة سمك الغشاء وهذا يتفق مع الباحث [8] A.Jain، وتزداد بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا لا يتفق مع ما توصل إليه الباحث shenghong [14] وإن إنخفاض قيم فجوة الطاقة يمكن أن تنسب لوجود العيوب البلورية والشوائب. [15] لذلك نلاحظ أن بزيادة سمك الغشاء ودرجة حرارة التلدين تم الحصول على زيادة في قيم فجوة الطاقة مما يعني أن العيوب البلورية والشوائب قد قلت وكذلك إزداد تبلور المادة، والجدول (2) يبين قيم فجوة الطاقة للسمك المختلف قبل وبعد التلدين .

الاستنتاجات

1. ان اغشية ZnO المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور والاتجاه (002) هو السائد وقد ازدادت شدته بزيادة السمك وبعد التلدين.
2. زيادة في المقاس الحبيبي بزيادة السمك وبعد التلدين.
3. النفاذية تقل بزيادة السمك وتزداد بعد التلدين.
4. فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح تزداد بزيادة السمك وبعد التلدين.

المصادر

1. Sze, S.M. (1990), Semiconductors Devices Physics and Technology.
2. Chopra, K.L. (1969), Thin films phenomena, MCGraw-Hill New York
3. رشيد هاشم جبار (2008)، تحضير ودراسة الخصائص التركيبية لاغشية (ZnO) و ZnO:Ag المحضر بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري ودراسة خصائصها البصرية قبل التلدين وبعده" رسالة ماجستير، كلية العلوم - الجامعة المستنصرية.
4. CAGLAR, M.;CAGLAR, Y.and ILICAN, S.(2006), The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", J.optoelectronics and Advanced Materials, 8, (4): 1410-1413.
5. سهام حسن سلمان، (2010)، تصميم وتصنيع متحسس من شبه موصل ZnO للكشف عن الغازات ، رسالة ماجستير، كلية التربية - ابن الهيثم ، جامعة بغداد.

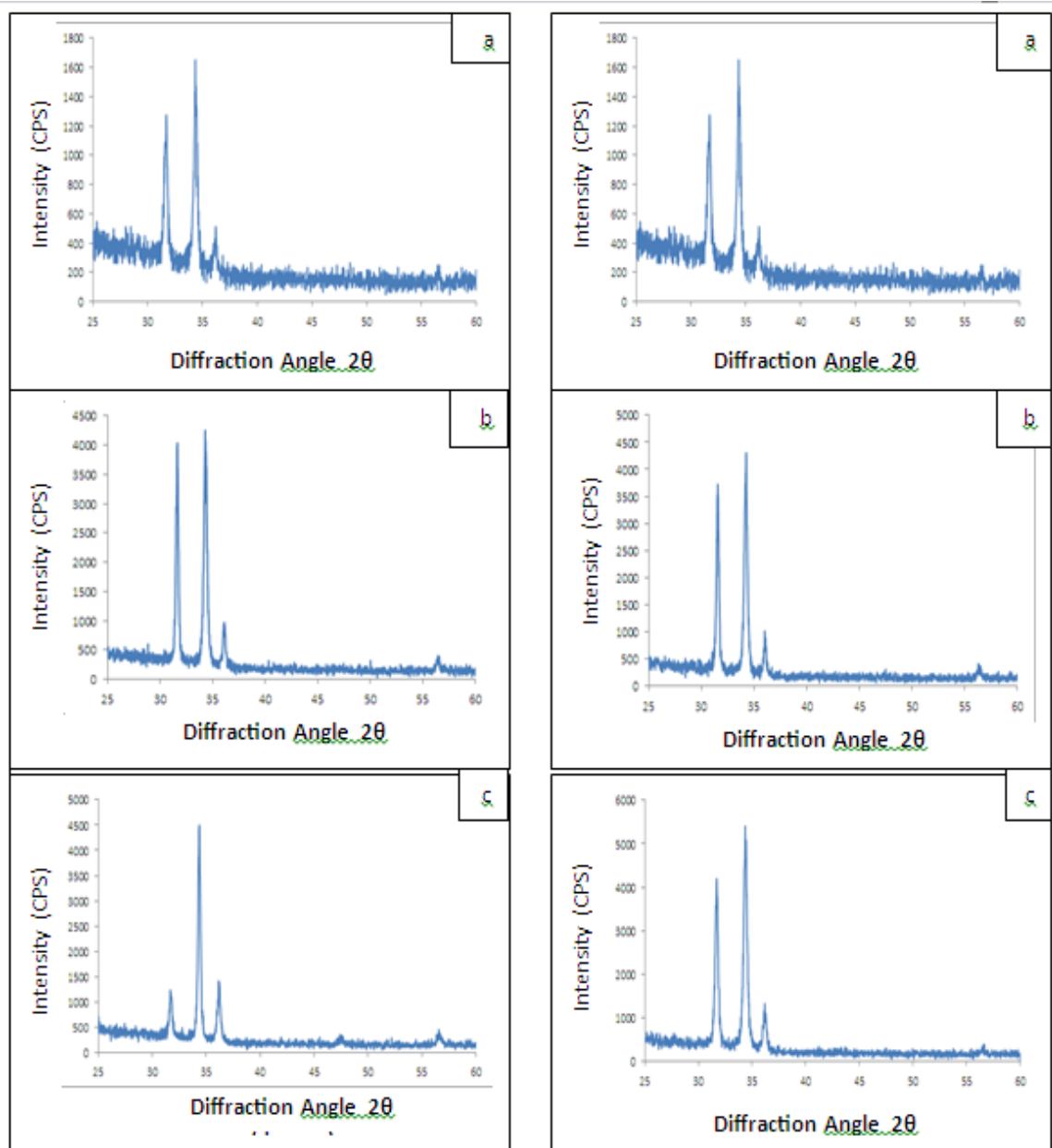
6. Georgi P. Daniel; Justin victor V. B.; prabitha B. Nair; Joy K.; peter koshy ; and P. V. Thomas (2010), Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering , physica B 405:1782-1786.
7. Linhua Xu; Xiangyin Li ; yulinchen, and Feixu, (2011), structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spl - gel method with different thickness ", Applid surface science 257: 4031-4037.
8. Jain, A.; Sagar, P. and Mehra, R.M. (2007), Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness , Materials Science - Polad, 25, 1.
9. Barret, C.S. and Massalski, T.P., (1980), Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford.
10. ايناس ياسين عبد، (2010)، دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة وزمن التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO) ، رسالة ماجستير، كلية التربية - ابن الهيثم، جامعة بغداد.
11. كامران ياسين قادر، (2008)، دراسة الخصائص التركيبية وتأثير السمك على الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير، كلية التربية/المستنصرية.
12. Chertora, L.E.(1983), Physics of thin film, Ludmia Eckertora.
13. Mwolfe, C.; Holouyak, N. and Stillman, G.B. (1989), Physical Properties of Semiconductor , Prentice Hall, New York.
14. Yang, S.; Liu Y.; Zhang Y. and Mo D., (2010), "Investigation of annealing – treatment on structural and optical properties of sol – gel derived zinc oxide thin films", J. Indian Academy of sciences, 33, 3, 209-214.
15. Demiryont, H. and Nietering, K.E., (1989), Sol Energy Mater, 9, 79 .

جدول رقم (1): يبين المقاس الحبيبي لجميع الأسماك قبل وبعد التلدين

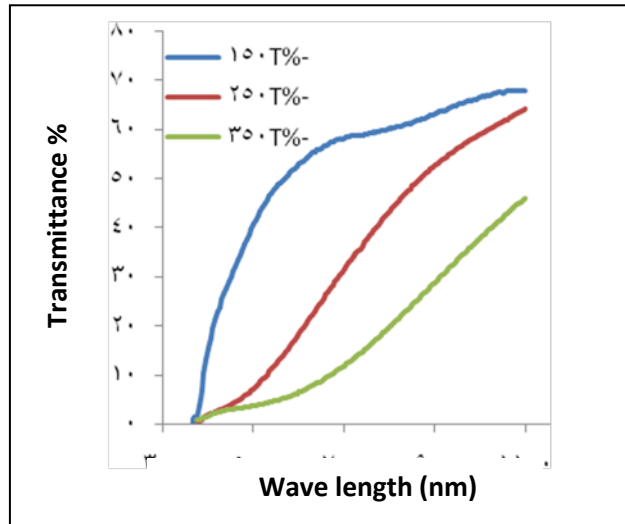
Thickness	D (nm) before annealing	D (nm)	
		At annealing 400 °C	At annealing 500 °C
150	22.7672	24.8839	22.2568
250	23.128	24.955	30.1898
350	33.241	34.168	36.9193

جدول رقم (2): يبين فجوة الطاقة لجميع الأسماك قبل وبعد التلدين

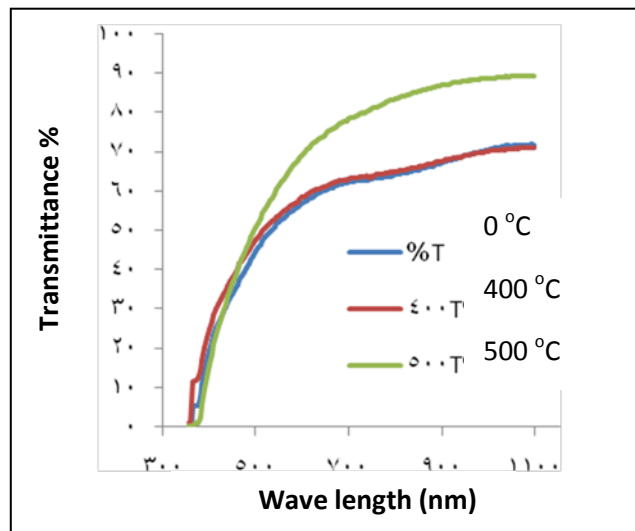
Thickness	Eg (eV) before annealing	Eg (eV)	
		At annealing 400 °C	At annealing 500 °C
150	3	3.12	3.29
250	3.04	3.10	3.14
350	3.11	3.14	3.19



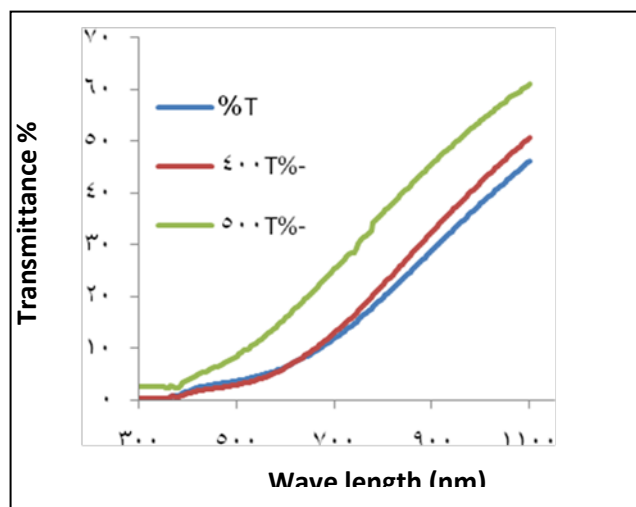
شكل (3): اطيف النفاذية للسلك المختلف قبل التلدين



شكل رقم (3): أطيايف النفاذية للسمك المختلف في التلدين



شكل رقم(4): أطيايف النفاذية للسمك (150)nm قبل وبعد التلدين



شكل رقم (5): أطيايف النفاذية للسمك (350) nm قبل وبعد التلدين

The Study Of Thickness And Annealing Temperature Effect On Structural and Optical Properties For ZnO Thin Films

Samir A. Maki

Omar D. Jarthi

Dept. of Physics/ College Of Education For Pure Science (Ibn Al-Haitham)/
University Of Baghdad

Received in :25 June 2012 , Accepted in : 15 October 2012

Abstract

In the present work, We study the structural and optical properties of (ZnO), which are prepared by thermal evaporation technique, where deposit (Zn) on glass substrates at different thicknesses (150,250,350)nm, deposited on glass substrate at R.T. with rate (5 nm sec^{-1}). And then we make oxidation for (Zn) films at temperature (500°C) and using the air for one hour, and last annealing samples at temperature ($400,500^{\circ}\text{C}$) for one hour.

The investigation of (XRD) indicates that the (ZnO) films are polycrystalline type of hexagonal with a preferred orientation along (002) to all samples and analysis reveals that the intensity of this orientation increases with the increase of the thickness and annealing temperature.

Optical properties measurement Transmittance (T) and Absorptance (A) of (ZnO) film show that the transmittance decreases with the increase of thickness and it increases after annealing, where high transmittance(92%) to thickness (150)nm is annealed at temperature (500°C) with wave length (800-1100)nm, which is suitable to solar cell. Optical energy bands gap is measured and investigated that it increases with the increase of thickness and annealing temperature.

Key Words :ZnO thin films, Vacuum evaporation, XRD.