

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لاغشية أكسيد الخارصين الرقيقة

عبد المجيد عيادة إبراهيم¹، رائد عبد الوهاب إسماعيل²، عناد صالح إبراهيم¹، عصام محمد إبراهيم³

¹قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق

²قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، بغداد، العراق

³قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة بغداد، بغداد، العراق

الملخص

تضمن البحث تحضير اغشية ZnO الرقيقة من محلول اسيتات الخارصين ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) على قواعد زجاجية بابعاد ($2.5 \times 2.5 \times 0.1$ cm) بطريقة الرش الكيميائي الحراري، وبتركيز (0.2 M)، ودراسة خواصها التركيبية من خلال حيود الاشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM)، وتفريق الطاقات باستخدام الاشعة السينية (EDX)، والتي أظهرت ان الاغشية متعددة التبلور (Polycrystalline)، وذات تركيب سداسي متراس (wurtzite) والاتجاه البلوري السائد (002)، وبين فحص (AFM) ان معدل خشونة الغشاء (1.51 nm)، وبمعدل قطر (108.96 nm)، و (RMS = 1.75 nm)، ودراسة الخواص البصرية للغشاء باستخدام مطياف (UV visible) للأطوال الموجية من (200 nm – 1200 nm) فكانت فجوة الطاقة ($E_g = 3.28$ eV) والنفاذية (T=97%).

المقدمة

في الطبيعة، وكونه غير سام، والمدى الواسع لمقاومته الكهربائية والتي تمتد من ($10^{-4} \Omega/cm - 10^{12} \Omega/cm$) تبعاً لظروف التحضير [7].

الجانب العملي والحسابات

تم تحضير محلول اسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) وهي مادة صلبة ذات لون ابيض وزنها الجزيئي (219.497 gm/mol) للحصول على تركيز (0.2M) من خلال اذابة كمية منها في (100 ml) ماء مقطر، ولحساب الكمية المطلوبة نستخدم المعادلة:

$$M = \left(\frac{W_t}{M_{wt}} \right) \left(\frac{1000}{V} \right) - - (1)$$

حيث ان (M): التركيز المولاري ويساوي (0.2 M)

(W_t) وزن مادة اسيتات الزنك

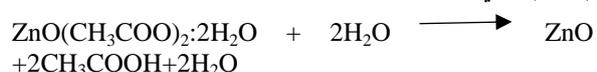
(M_{wt}) الوزن الجزيئي لاسيتات الزنك ويساوي (219.497gm/mol)

(V) حجم الماء المقطر ويساوي (100ml)

$$W_t(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O) = \left(\frac{100}{1000} \right) * 0.2 * 219.497 = 4.3898 \text{ gm}$$

تم قياسها باستعمال ميزان رقمي نوع (Mettler AE-160) ذو الحساسية (10^{-4} gm).

وقبل البدء بعملية الرش من المهم جداً اختيار موقع القواعد بشكل دقيق للحصول على غشاء متجانس ضمن مساحة الرش، حيث يرش المحلول المحضر على القواعد من ارتفاع عمودي (29 cm) بين جهاز الرش والقواعد بعد وصول درجة الحرارة الى ($350^\circ C$) ويزمن رش مقداره (5 sec) وزمن (55 – 50) بين رشة وأخرى للحفاظ على الاستقرار الحراري للقواعد ثم يستأنف الرش لعدة مرات للحصول على السمك المطلوب، والمعادلة الكيميائية الاتية توضح تكون غشاء (ZnO) النقي من محلول اسيتات الخارصين:



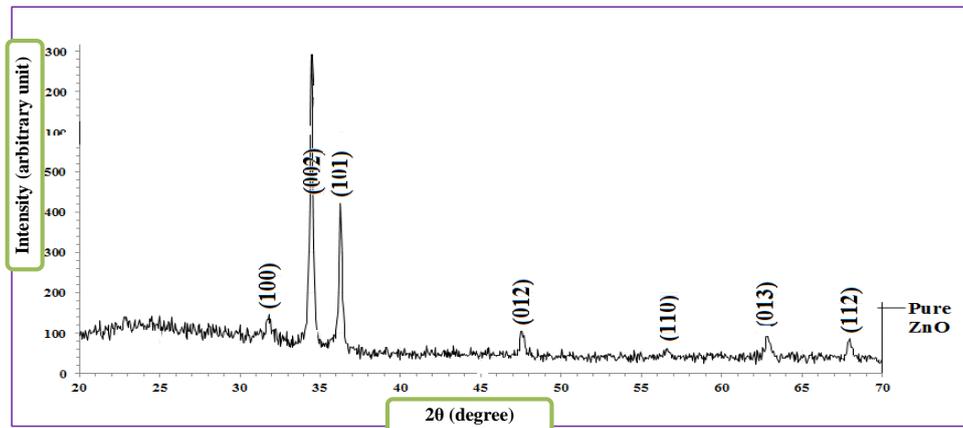
يطلق لفظ الغشاء الرقيق (Thin film) على وصف طبقة واحدة او عدة طبقات لا يتعدى سمكها المايكرومتر واحد ($1 \mu m$) [1]. لقد تمكن العالم فردي (Faraday) عام (1857م) من تحضير اغشية رقيقة باستعمال طريقة التبخير الحراري (Thermal evaporation)، وحضر العالم (Adams) اغشية رقيقة من السيلينيوم على البلاتين عام (1876م)، وفي عام (1887م) تم التوصل الى إمكانية تبخير المعادن باستخدام تقنية التبخير في الفراغ التي اتبعها العالم (Kent) عام (1888م) في تحضير اغشية رقيقة للمعادن، واستمر تحضير ودراسة الاغشية من خلال قياسات كل من جامين (Jamin) وفيزو (Fizeau) وكوينك (Quink) والجانب النظري من قبل درود (Drude) [2] [3]. وتعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل اغشية رقيقة احد الوسائل المناسبة لمعرفة الخصائص الكيميائية والفيزيائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي [4] [5]. وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في التطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية، وفي مجالات الأقمار الصناعية، وكواشف الاشعة الكهرومغناطيسية، وفي ليزرات اشباه الموصلات، كما تستخدم كمتسعات وثنائيات ومقاومات في الدوائر الكهربائية، هذا فضلاً عن استخدامها في دوائر الفتح والغلق والذاكرة، وكمرشحات عالية الكفاءة الى غير ذلك من الاستخدامات الواسعة، وفي التطبيقات البصرية. تعد اكاسيد التوصيل الشفافة ($Transparent \text{ conductive Oxides } TCO_s$) من اهم اشباه الموصلات: وهي عبارة عن اشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الاوكسجين مثل (ZnO , SnO)، وتتميز بارتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية مما جعلها تأخذ مكاناً بارزاً في البحوث النظرية والتطبيقات في فيزياء الحالة الصلبة، فقد استخدمت في طلاء النوافذ، والمراي الحرارية، وأجهزة الموجات السمعية السطحية وغيرها [6]. وقد اهتم الباحثون بأوكسيد الخارصين لاسباب عديدة منها: (وفرة مركباته

ويُفعل حرارة القاعدة التي تبلغ (350C⁰) تتبخر الغازات ويترسب غشاء (ZnO) على القاعدة، وبعد الانتهاء من عملية الرش يطفأ السخان وتترك الارضيات الزجاجية على سطح السخان الى ان تبرد تماماً لغرض تبخر الماء واتمام عملية الاتماء البلوري. تم فحص حيود الاشعة السينية للغشاء والذي يعطي معلومات عن التركيب البلوري والاتجاهات البلورية ومعدل الحجم الحبيبي للمادة، ويتم ذلك من خلال فحص المادة ومقارنتها مع البطاقات القياسية للحيود (JCPDS) للتركيب السداسي المتراس (Wurtzite ZnO Crystal) (Card No 96.901.1663)، والتي تصدر من international center for Diffraction Data) Philips PW) حيث استخدم جهاز نوع (X-Ray Diffraction system) (AFM) نوع (SPM model AA3000) لإعطاء صورة ثنائية وثلاثية الابعاد للغشاء، واستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لتوضيح صورة سطح الغشاء، وكذلك تم اخذ قياس الـ (EDX)

النتائج والمناقشة

1) الخصائص التركيبية

أولاً: حيود الاشعة السينية: تم التعرف على التركيب البلوري للأغشية المحضرة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، وأوضحت النتائج إن الأغشية المحضرة هي ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ضمن الاتجاهات (100) (002) (101) مع نمو متميز بالاتجاه (002) كما يبين ذلك حيود الأشعة السينية لغشاء أكسيد الخارصين النقي، وذات تركيب بلوري سداسي متراس (wurtzite) وهذا يتفق مع البحوث [8] [9] [10] [11]، كما موضح في الشكل (1).



شكل (1) مخطط حيود السينية لأكسيد الخارصين النقي

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) كما موضح في جدول (1) وهي تتفق مع [8].

ويتطابق قانون ديبي-شيريير [15]:

$$D_{av} = \left(\frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \right) - - (3)$$

حيث ان (λ):

(B): قيمة FWHM (عرض منتصف الشدة)

تم حساب الحجم الحبيبي للذرات وكما موضح في الجدول (1) .

ومن خلال الرسم يتضح ان زاوية الحيود عند الاتجاه السائد (002) ($2\theta = 34.4657$) وهذا يتفق مع البحوث [12] [13] وبتطبيق

قانون براك (Bragg's law) [14]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta - - (2)$$

حيث ان (λ): تمثل الطول الموجي للأشعة السينية ويساوي (1.5406 Å⁰).

(n) عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (n=1,2,3).

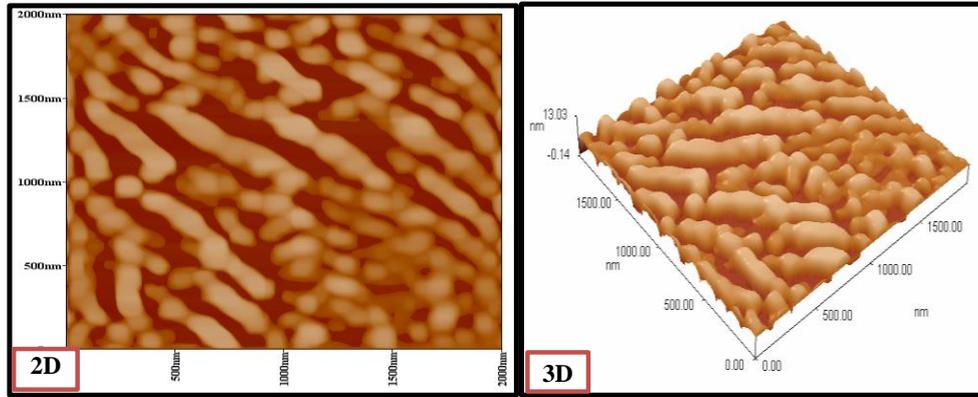
(d) المسافة البينية بين المستويات البلورية (hkl).

جدول (1) قيم المسافات بين المستويات البلورية، ومقارنتها بالـ (card No96-901-1663) وقيم معدل الحجم الحبيبي

	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	d _{hkl} Exp. (Å)	G.S (nm)	d _{hkl} Std. (Å)	hkl	card No.
	31.8075	0.2972	2.8111	27.8	2.8137	(100)	96-901-1663
	34.4657	0.2552	2.6001	32.6	2.6035	(002)	96-901-1663
Pure ZnO	36.2520	0.2127	2.4760	39.3	2.4754	(101)	96-901-1663
	47.5439	0.2977	1.9110	29.2	1.9110	(012)	96-901-1663
	56.6241	0.2979	1.6242	30.3	1.6245	(110)	96-901-1663
	62.8549	0.3402	1.4773	27.4	1.4772	(013)	96-901-1663
	67.9585	0.2764	1.3783	34.7	1.3782	(112)	96-901-1663

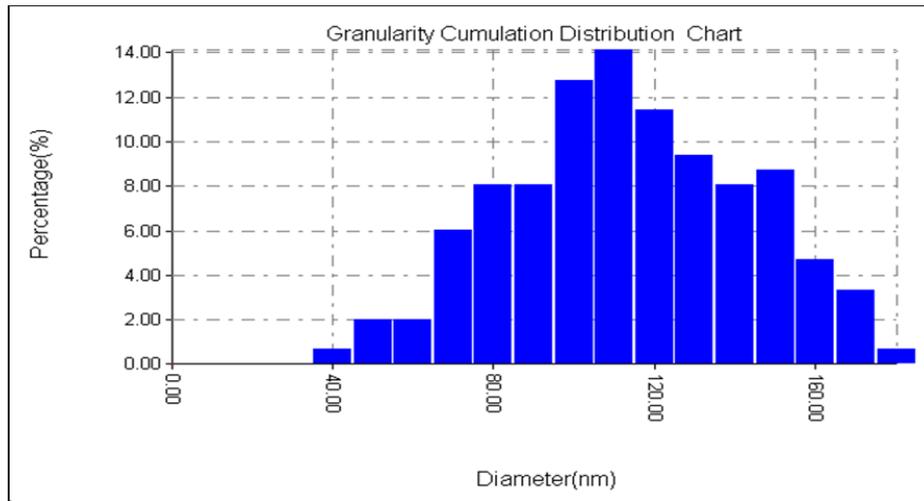
البحث [16]، وهذه القيمة تسر معدل خشونة السطح إذ كلما زادت قيمة متوسط الجذر التربيعي دل ذلك على زيادة معدل الخشونة السطحية للغشاء وبالعكس، والشكل (2) يوضح صور الغشاء التي تم الحصول عليها باستخدام مجهر القوة الذرية.

ثانياً: مجهر القوة الذرية (AFM): تم دراسة خصائص اغشية ZnO باستخدام AFM ببعدين (2D) وبثلاثة ابعاد (3D)، وتبين ان معدل خشونة السطح (1.51 nm) ومعدل الجذر التربيعي (1.75 nm) والتي تمثل (مربع مجموع الارتفاعات والانخفاضات السطحية مقسومة على حاصل جمع عددهما الكلي تحت الجذر التربيعي) وهذا يتفق مع



شكل (2) صور الغشاء التي تم الحصول عليها باستخدام مجهر القوة الذرية

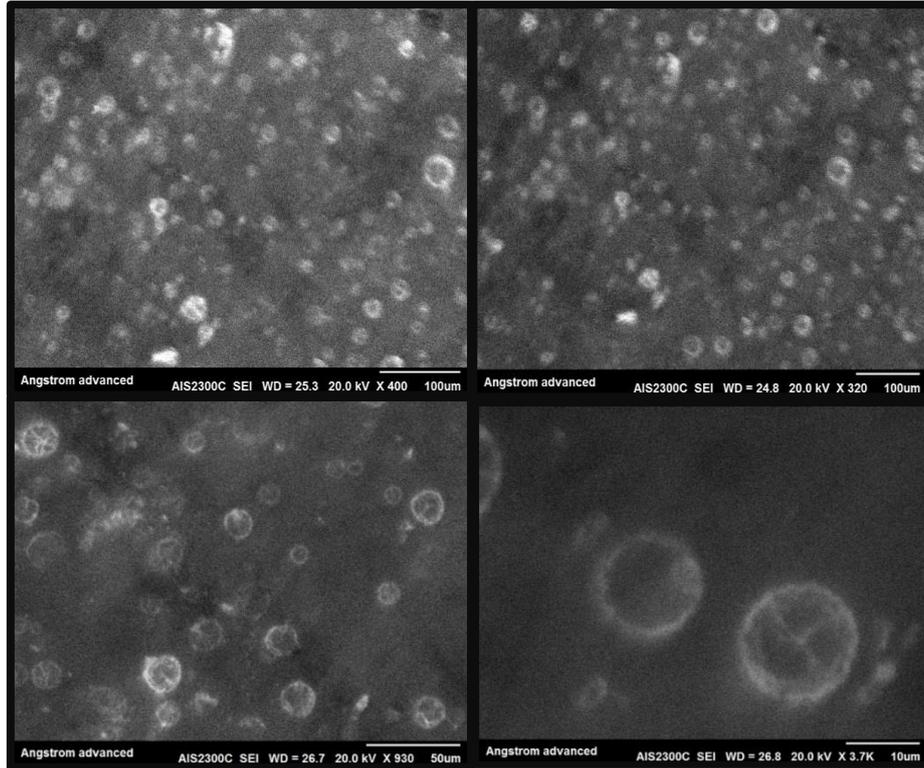
اما معدل القطر للحبيبات فكان (108.96 nm) والشكل (3) باستخدام مجهر القوة الذرية. يوضح توزيع التراكم الحبيبي لغشاء (ZnO) والتي تم الحصول عليها



شكل (3) توزيع التراكم الحبيبي لغشاء (ZnO) والتي تم الحصول عليها باستخدام مجهر القوة الذرية

طبوغرافية سطح اغشية (ZnO) وتجانسه، وقد لوحظ انه ذو تركيب مايكروي، وان الحبيبات منتظمة ودائرية الشكل تقريباً كما موضح في الشكل (4) والذي يمثل صور لأربع قدرات تكبير.

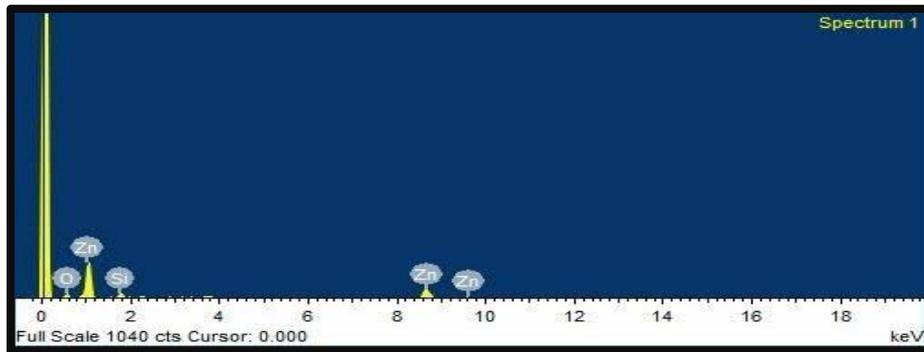
ثالثاً: المجهر الالكتروني الماسح (SEM): تعد هذه من التقنيات الواعدة في مجال دراسة طبوغرافية السطح، حيث انها تعطينا معلومات مهمة عن ميكانيكية نمو الاغشية، وشكل وحجم السطح او الحبيبات على سطح الغشاء الناتج، حيث تم استخدام هذا المجهر لملاحظة



شكل (4) شكل الحبيبات المتكونة على سطح الغشاء

كما موضحة في الشكل البياني (5) والجدول (2) يبين القيم التي تم الحصول عليها.

رابعاً: تفريق الطاقات بالأشعة السينية (EDX): استخدم هذا الفحص لمعرفة النسب المئوية لمكونات غشاء (ZnO) النقي، وكانت النتائج



شكل (5) فحص (EDX) لغشاء (ZnO) النقي.

$$t = \left(\frac{m}{S\rho} \right) \text{ -- (4)}$$

حيث (m): كتلة مادة الغشاء والتي تكون الفرق بين وزن القاعدة الزجاجية قبل وبعد الترسيب باستخدام ميزان رقمي ذو حساسية (10^{-4} gm) . حيث ان (S) مساحة الغشاء، (ρ) كثافة مادة الغشاء، (t) سمك الغشاء، وقد وجد ان سمك الغشاء (120 nm) تقريباً، ومن قياس الامتصاصية (A) لاغشية (ZnO) كدالة للطول الموجي (200 nm -) باستخدام جهاز الـ (UV-Visible) يمكن حساب النفاذية (T) للاغشية باستخدام العلاقة [19]:

$$T = \exp -2.303A \text{ -- (5)}$$

ويمكن حساب الانعكاسية (R) من العلاقة [20]:

$$R+A+T=1 \text{ -- (6)}$$

جدول (2) النسب المئوية لمكونات غشاء (ZnO) النقي

Element	Weight%	Atomic%
O K	35.53	65.79
Si K	8.30	8.76
Zn K	56.16	25.45
Total	100.00	

ان ظهور السيليكون (Si) ضمن النسب المئوية لمكونات الغشاء لم يكن متوقفاً الا انه يمكن اعزاء ذلك الى قاعدة الزجاج وارتفاع درجة الحرارة وهذا ما يتفق مع البحث [17].

(2) الخصائص البصرية: لكي نتمكن من قياس الخواص البصرية للاغشية تم قياس سمك الغشاء باستخدام الطريقة الوزنية وحسب العلاقة [18]:

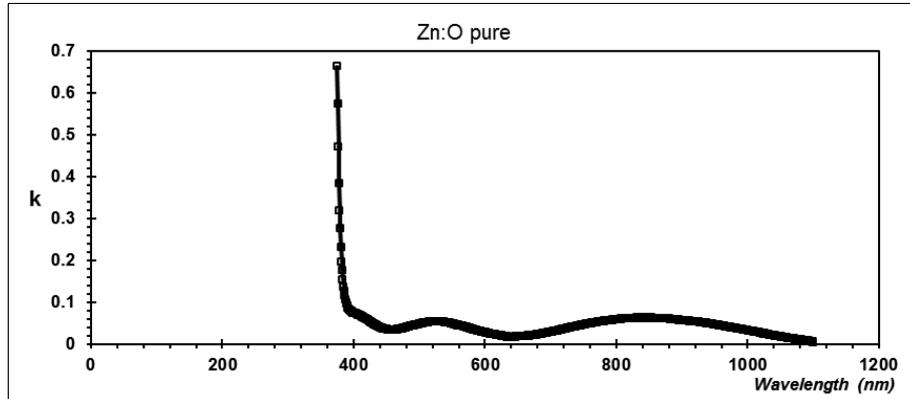
ومن خلال رسم العلاقة بين معامل الخمود والطول الموجي في الشكل (6) تبين ان معامل الخمود يقل بصورة سريعة عند الترددات الأقل من (400nm) وتكون قيمته شبه ثابتة فيما عدا ذلك.

كذلك تم حساب معامل الامتصاص (α) من العلاقة [19]:

$$\alpha = \left(2.303 \frac{A}{t}\right) \quad \text{--- (7)}$$

ويحسب معامل الخمود (k) من العلاقة [21]:

$$k = \left(\frac{\alpha\lambda}{4\pi}\right) \quad \text{--- (8)}$$

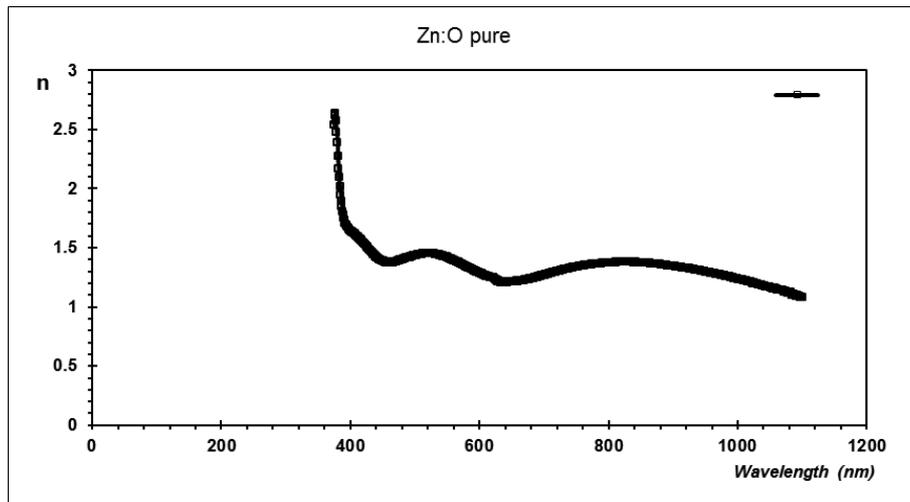


شكل (6): التغير بين معامل الخمود والطول الموجي

والشكل (7) يوضح تغير معامل الانكسار مع تغير الطول الموجي حيث نلاحظ ان معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي ثم يكون ثابت عند الاطوال الموجية الأكثر من (400 nm).

اما معامل الانكسار (n) فيمكن حسابه من العلاقة [21]:

$$n = \left[\frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (k-1)\right]^{1/2} + \frac{(1+R)}{(1-R)} \quad \text{--- (9)}$$



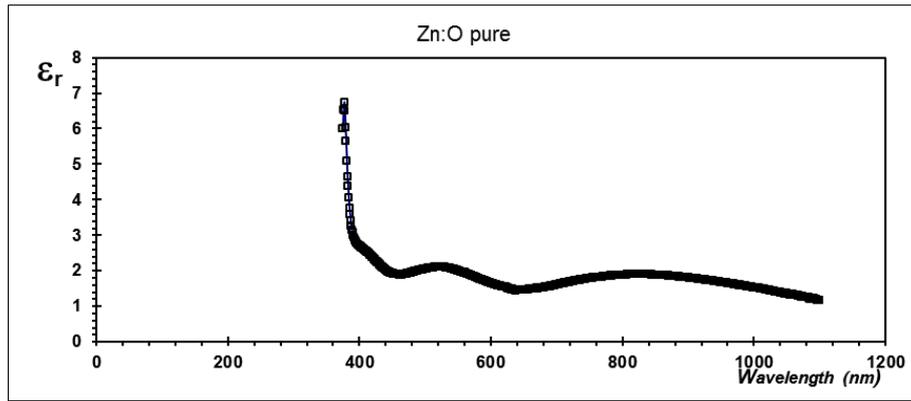
شكل (7) تغير معامل الانكسار مع الطول الموجي

عند الترددات الأقل من (400 nm)، وتبدو شبه ثابتة بالترددات الأكبر من ذلك.

وثابت العزل الكهربائي الحقيقي (E_r) فيمكن حسابه من العلاقة [22]:

$$E_r = n^2 - k^2 \quad \text{--- (10)}$$

ومن رسم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة للطول الموجي في الشكل (8) وجد ان قيمة ثابت العزل تقل بصورة سريعة بزيادة التردد



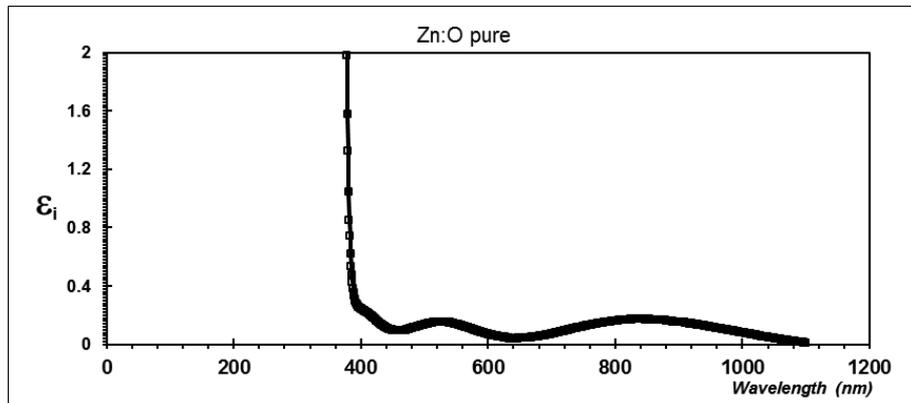
شكل (8) التغير بين ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والطول الموجي

عند الاطوال الموجية الكبيرة ويقل بصورة سريعة عند الاطوال الموجية التي تقل عن (400 nm).

كذلك يمكن حساب ثابت العزل الخيالي (E_i) من العلاقة [22]:

$$E_i = 2nk - (11)$$

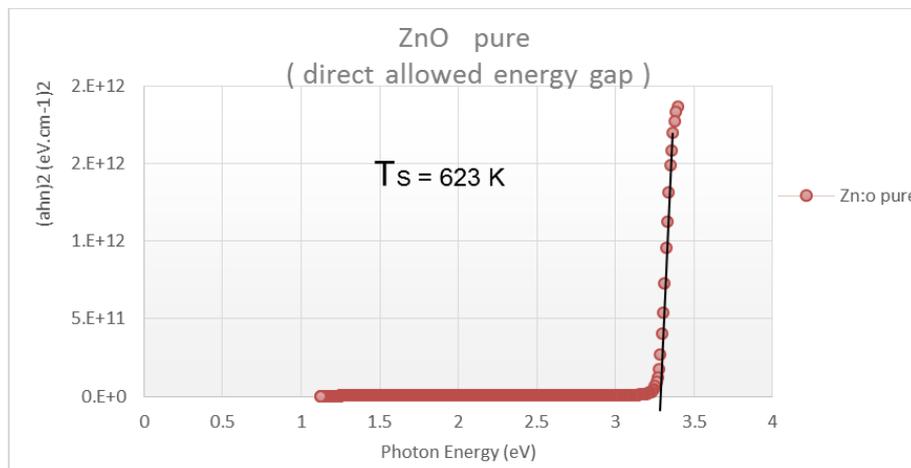
ومن الشكل (9) الذي يبين العلاقة بين ثابت العزل الخيالي والطول الموجي يتضح ان قيمة ثابت العزل الكهربائي الخيالي يكون شبه ثابت



شكل (9) التغير بين ثابت العزل الكهربائي الخيالي والطول الموجي

الشكل (10) كل (10).

ومن خلال رسم العلاقة $(ahv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون واخذ المماس للخط المستقيم للمنحنى نحصل على قيمة فجوة الطاقة كما موضح في



شكل (10) حساب فجوة الطاقة

ومن خلال الشكل (10) تبين ان مقدار فجوة الطاقة هي (3.28 eV) التي تم الحصول عليها عند الطول الموجي (600 nm): وهذا يتفق مع البحوث [8] [11]، والجدول (3) يوضح قيم الثوابت

جدول (3) قيم الثوابت البصرية التي حسبت عند الطول الموجي (600 nm)

	E_g	λ	T%	R	α	n	k	ϵ_r	ϵ_i
ZnO pure	3.28	600	97	0.02	5679.70	1.29	0.03	1.65	0.07

التربيعي (RMS).

(3) ان الاغشية المحضرة تمتلك فجوة طاقة كبيرة بحدود (2.28 eV)، وان الثوابت البصرية تقل بزيادة الطول الموجي عند الاطوال الموجية القصيرة (اقل من 400 nm)، وتكون شبه ثابتة عند الاطوال الموجية الأخرى.

الاستنتاجات

(1) ان اغشية (ZnO) النقية تكون ذات تركيب سداسي متراس (Wurtzite) متعدد التبلور والاتجاه البلوري السائد هو (002).
(2) تبين ان الاغشية المحضرة ذات تجانس كبير ونعومة سطحية عالية، وذلك من خلال القيمة القليلة لمعدل الخشونة، ومتوسط الجذر

المصادر

- 1) K.D. Lever, "Thin Fillms", London (1972).
- 2) L. Eckrtova,"physics of Thin Fillms", plenum press, New York (1977).
- 3) K.L. Chopra, "Thin Fillm Devices Application", pleum press, New York (1983) .
- 4) R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).
- 5) G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- 6) B.A. Abbas, "The Effect of Annealing on The Structural and Optical Properties of (ZnO) Thin Films ", M.Sc. Thesis , University of Baghdad , (2009).
- 7) M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, and M. Zerdali, " Thickness Dependence of Structural, Electrical and Optical Behavior of Undoped ZnO Thin Films", Physica B, Vol. 403, pp. 3326-3330, (2008).
- 8) Ali. A-K.Hussain, kadhim A. Aadim, Hiba M. Salman, "structure and optical propeties of ZnO doped Mg Thin films deposited by pulse laser", Iraqi Journal of physics, vol. 12,No.25,PP.56-61, (2014)
- 9) Elanchezhiyan, J., Shin, B.C., Lee, W.J., Park, S.H. and Kim, S.C., Cryst. Res. Technol., 44(12) 1319, (2009)
- 10) Xiaming, Z., Huizhen, W., Shuangjiang, W., Yingying, Z., Chunfeng, C., Jianxiao, S., Zijian, Y., Xiaoyang, D. and Shurong, D., Journal of Semiconductors, 30(3) 1, (2009)
- 11) Hasan Afifi, Mohamad Abdel-Naby, Said El-Hefnawie, Aref Eliewa, Ninet Ahmad, " Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis", Iraqi journal of applied physics, (2010).
- 12) Bhavana Godbole, Nitu Badera, Shyambihari Shrivastava, Deepti Jain, Vganesan Ganesan," Growth Mechanism of ZnO Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique", Materials Sciences and Applications, , 2, 643-648, (2011).

- 13) Nadia Chahmat, Ammar Haddad, Azzedine Ain-Souya, Rachid Ganfoudi, Nadir Attaf, Mouhamed Salah Aida, Mokhtar Ghers, " Effect of Sn Doping on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", Journal of Modern Physics, , 3, 1781-1785, (2012).
- 14)M.Ohring "The Materials Science of thim films" Book, Academicpress, (1992).
- 15)N. Shakti "structural and optical propertien of Sol-gel prepared ZnO thin film" J. Applid physis Research, Vol.2, No.1, pp. (19-28) ,(2010).
- 16) Ladislav Nádherňý, Zdeněk Sofer, David Sedmidubský, Ondřej Jankovský, Martin Mikulics," ZnO thin films prepared by spray-pyrolysis technique from organo-metallic precursor", Peter Grünberg Institute (PGI-9), Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany, 6(2012).
- 17)S. ILICAN, Y. CAGLAR, M. CAGLAR, B. DEMIRCI," Polycrystalline indium-doped ZnO thin films: preparation and characterization", JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 10, No. 10, October, p. 2592 – 2598, (2008).
- 18)J. M. Pawlikowski, "Thin solid film",Vol.127, pp.9-27, (1985).
- 19)M.CAGLAR, Y.CAGLAR and S.ILCAN " The determination of the thickness and optical constants of the ZnO Ceystalline thin film by using envelope method" J.Optoelectronics and Advanced Materals ,Vol .8, No.4, pp.(1410- 1413), (2006).
- 20)Physics Of Semiconductors ", B. Saporal and C. Herman Springer Valoy , New Yourk, Inc, (1995).
- 21)S. S. Al. Rawis. J. Shaker, Y. M. Hassan, Solid State Physi, Almoustansrea University , (1990).
- 22)D. C. Atamirano, G. Torres, R. Castandeo, O. Jimeuz, and J. ImenezSuper Ficies, Vol. 13, P. 66, (2001).

Study the structural and Optical properties of ZnO thin film

Abdul Majeed E.Ibrahim¹, Raid A. Isma'el², Enad S.Ibrahim¹, Essam M.Ibrahim³

¹ physics Department , College of Education for pure science , Tikrit University , Tikrit , Iraq

² Applied Science Department , University of Technology , Baghdad , Iraq

³ Physics Department , College of Science , University of Baghdad , Baghdad , Iraq

Abstract

This research included preparation of ZnO thin films from Zinc acetate solution ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) on glass substrate with dimension (2.5cmx2.5cmx0.1cm) using chemical spray pyrolysis method composed with (0.2M). The structural properties were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Atomic force microscope (AFM), Scanning electron microscope (SEM) and Energy dispersive of X-Ray (EDX). The film grown have a polycrystalline wurtzite structure it can be seen that the highest texture coefficient was in (002) plane. So (AFM) measurement show that the roughness average (1.51nm), root mean square (RMS = 1.75nm) and diameter average (108.96nm). The optical properties were characterized by (UV- Visible) and showed that higher transmittance about (97%) and optical Energy gap ($E_g=3.28$ eV).