

تأثير درجة حرارة التلدين في الخواص التركيبية و البصرية لأغشية ZnO و ZnO:Al الرقيقة المحضرة بتقنية التبخير الحراري

سمير عطا مكي

عليه عبد المحسن شهاب

علي محمد رحيمة

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

استلم البحث في : 15 تشرين الاول 2012 ، قبل البحث في : 21 كانون الثاني 2013

الخلاصة

درسنا تغير الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين (ZnO) الرقيقة النقية والمشوبة بالألمنيوم المحضرة بتقنية التبخير الحراري على قواعد زجاجية بسلك $(800 \pm 50)nm$ بتغير درجة حرارة التلدين $(200, 250, 300)^\circ C$ ولمدة ساعة واحدة. أظهرت فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) ان أغشية ZnO النقية والمشوبة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي المتراس وبالاتجاه السائد (002). ومن نتائج هذه الفحوصات وجدنا ان المقاس الحبيبي قبل التلدين للأغشية المشوبة لجميع نسب التشويب هو اصغر مما هو عليه للغشاء النقي ، وعند تلدين الاغشية وجدنا ان المقاس الحبيبي يزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين للأغشية النقية ، اما الاغشية المشوبة بالنسب 1 % و 2 % فنجد ان المقاس الحبيبي بعد التلدين هو اكبر من قبل التلدين ، اما الأغشية ذو نسبة التشويب 3 % فإن المقاس الحبيبي يقل بزيادة درجة حرارة التلدين . وأظهرت القياسات البصرية لأغشية ZnO ان النفاذية قبل التلدين اكبر للأغشية المشوبة ، و اعلى قيمة لها (97.025 %) للغشاء المشوب بنسبة 1 % ، وتقل النفاذية بزيادة درجة حرارة التلدين . اما فجوة الطاقة قبل التلدين فتزداد بزيادة نسبة الشوائب، اما بعد التلدين فقيمتها تعتمد على نسبة التشويب.

الكلمات المفتاحية : اغشية رقيقة ، اوكسيد الخارصين ، التبخير الحراري

المقدمة

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة واحدة جداً لتطبيقات النبايط شبه الموصلية لاسباب عديدة منها وفرة في الطبيعة ، وقلة كلفته ، واستقراره الحراري والكيماوية ، وعدم سميته ، ولفاديته العالية في المنطقة المرئية ، وانعكاسيته العالية للأشعة تحت الحمراء [1] . وهو يمتلك فجوة طاقة مباشرة وواسعة جعلت منه مادة مناسبة للاستعمال في نبايط الأشعة فوق البنفسجية وهو يتبلور بتركيب سداسي متراس (Wurtzite) ، ويتوافر ZnO بلورات احادية كبيرة [2] . من العوامل التي من الممكن أن تؤثر في تركيب أغشية ZnO وخواصها الفيزيائية ، طبيعة مادة القاعدة المرسب عليها الغشاء ووجود الشائبة ، لذلك اغشية ZnO تطعم بعناصر مثل الانديوم (In) ، والالمنيوم (Al) ، والكاليوم (Ga) ، والنحاس (Cu) ، والكاديوم (Cd) الخ لتعزيز خواصها التركيبية والبصرية ويعد التطعيم بالالمنيوم بصورة خاصة مناسباً لهذا الغرض . ولأغشية ZnO المطعمة بالالمنيوم نفاذية عالية في المنطقة المرئية ، وفجوة طاقة بصرية يمكن ان يسيطر عليها بتغير كمية الالمنيوم (Aluminum) [3] . استخدمت العديد من الطرائق في تحضير أغشية ZnO مثل ترسيب الليزر النبضي (PLD) (Pulsed Laser Deposition) [4] ، والرش بالتحلل الكيماوي الحراري (Spray Pyrolysis) [5] ، والتبخير الحراري (Thermal Evaporation) [7,6] .

في بحثنا هذا حضرنا اغشية ZnO النقية والمشوبة بتقنية التبخير الحراري وتمت دراسة خصائصها التركيبية والبصرية .

الجزء العملي

اختير معدن Zn بنقاوة (99.95 %) لترسيبه على قاعدة زجاجية وذلك لأنه يمتاز بانخفاض درجة حرارة انصهاره (407°C) ، فيتبخر بسهولة لإنتاج غشاء ZnO . وقد حصلنا على أغشية Zn بطريقة التبخير الحراري بسمك $(800 \pm 50) \text{ nm}$. فقد وضعت كمية مناسبة من معدن Zn ، وحسب وزنها باستعمال ميزان الكتروني حساس من نوع (Precisa) ذي مدى حساسية لغاية (10^{-4} gm) ، في حويض من الموليبيديوم (Mo) المستعمل للتبخير الحراري . وثبتت القواعد فوق الحويض بصورة عمودية ، وبعد تفريغ المنظومة إلى $5.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ تبدأ عملية تسخين الحويض تدريجياً ، وبمعدل ترسيب $(1 \pm 0.1) \text{ nm sec}^{-1}$ ، وبعد انتهاء عملية التبخير تترك العينات في المنظومة لتبرد بدرجة حرارة الغرفة . والحصول على غشاء ZnO انجز بأكسدة غشاء Zn في فرن كهربائي نوع (Vectoreen) عند درجة 500°C مدة ساعة كاملة ، وتمت الأكسدة بوجود الهواء ، وبعد (24) ساعة تخرج العينات من الفرن . أما لغرض الحصول على أغشية ZnO:Al فقد اعتمدت طريقة الانتشار الحراري ، إذ توضع اغشية ZnO فوق الحويض الذي توجد فيه مادة الالمنيوم التي تحقق احدى النسب الوزنية المطلوبة للتشويب (1,2,3 %) . فعند بلوغ الضغط قيمته المطلوبة يتم الترسيب على الأرضية المسخنة عند $T_s = 200^\circ\text{C}$ وبمعدل ترسيب $(1 \pm 0.1) \text{ nm sec}^{-1}$ أيضاً . وقد تم لدنت الاغشية في الفرن المستخدم نفسه لعملية الاكسدة والمذكور اعلاه عند درجات حرارة $(200, 250, 300)^\circ\text{C}$ ومدة ساعة واحدة . ولغرض قياس سمك الاغشية فقد استخدمت الطريقة الوزنية وطريقة الموجات فوق الصوتية

شخص تركيب الاغشية بتقنية حيود الاشعة السينية ، ويمكن حساب المسافة البينية بين المستويات من زاوية الحيود عند قمة معينة باعتماد قانون براك (Bragg's Law) [8] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (1)$$

إذ ان :

n : عدد صحيح يمثل مرتبة التداخل ($n = 1, 2, 3 \dots$) . λ : الطول الموجي للأشعة السينية (1.54 \AA) .

d : المسافة بين السطوح الذرية . θ_B : زاوية براك .

يمكن إيجاد الحجم الحبيبي باستخدام علاقة شرر (Scherrer's Formula) [9] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2)$$

إذ ان: β : عرض المنحنى عند منتصف القمة (FWHM) بالوحدات نصف قطرية .

اشتملت القياسات البصرية قياس طيف النفاذية (T) للأغشية المحضرة وذلك باستعمال مطياف نوع UV - Visible 1800 Spectrophotometer . إن علاقة النفاذية (T) مع الامتصاصية (A) كما يأتي :

$$A = \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

يمكن حساب معامل الامتصاص كما يأتي :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (4)$$

اذ ان : t : سمك الغشاء

حسبت فجوة الطاقة البصرية على وفق العلاقة الاتية:

$$ahv = B(hv - E_g^{opt.})^{1/2} \quad (5)$$

إذ إن:

$E_g^{opt.}$: طاقة الفجوة للانتقال المباشر المسموح. B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.
 h : ثابت بلانك ويساوي (6.625×10^{-34} J.sec). ν : تردد الفوتون الساقط [10].

النتائج والمناقشة

1 – الخواص التركيبية: يبين الشكل (1) نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية (ZnO) الرقيقة، إذ يظهر من طيف الأشعة السينية أن جميع أغشية ZnO النقية والمشوبة غير الملدنة والملدنة عند درجات حرارة $(200, 250, 300)^\circ\text{C}$ على التوالي كانت متعددة التبلور (Polycrystalline). كذلك يتضح وجود ثلاث قمم تخص أغشية ZnO سداسي التركيب المتراس (Wurtzite Structure) هي (100)، (002) و(101) وكان الاتجاه السائد هو المستوى (002) مع وجود انحراف في مواقع القمم (2θ) يعتمد على نسبة التشويب ودرجة حرارة التلدين، وكما موضح بالجدول (1) إذ أجريت مطابقتها مع بطاقة الـ (ASTM) (American Standard of Testing Materials) المرقمة 5-0664 ووجد أنها متقاربة إلى حد ما، وهذا يتفق مع البحوث [12,11,6]. ونجد من نتائج حيود الأشعة السينية أن شدة القمة (002) تقل بزيادة التشويب عن قيمتها للأغشية النقية قبل التلدين، ويعود سبب ذلك لأن الألمنيوم (Al) يحل محل الخارصين (Zn) وهو ما يتفق مع نتائج البحوث [13,12]. ونجد كذلك أن زيادة درجة حرارة التلدين تعمل على زيادة الانتظامية للأغشية النقية ومن ثم زيادة شدة القمة (002) (باستثناء عند درجة حرارة 200°C فإنها تقل) ونجد أيضاً أن شدة هذه القمة تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين للأغشية المشوبة بالنسب % 1 و 2 % ويعود سبب ذلك إلى زيادة الانتظامية أيضاً أما تأثير درجة حرارة التلدين في الأغشية المشوبة بنسبة % 3 فإن شدة القمة (002) تزداد عند درجة حرارة 200°C وتقل في درجات حرارة التلدين الأعلى؛ لأن هنالك قيمة عظمى (Optimum) لنسبة التطعيم بالألمنيوم تجاوزها يسبب تدهور خواص أغشية ZnO المشوبة، وهو ما يتفق مع نتائج البحوث [11,6]. وتلخص قيم الشدة لهذه القمة في الجدول (1) لجميع العينات. ومن هذا الجدول نجد أن المسافة بين المستويات (d) للقمة (002) والمحسوبة من قانون براك المتمثل بالعلاقة (1) تتراوح بين أقل قيمة 2.599 \AA للغشاء النقي الملدن عند 300°C إلى أعلى قيمة للغشاء 2.6279 \AA المشوب بالنسبة % 2 والملدن عند 250°C ويعود الاختلاف في هذه القيم عن قيمة بطاقة الـ (ASTM) في الأغشية النقية إلى: أولاً نقص الأوكسجين (Oxygen deficiency) (الابتعاد عن التكافؤ الكيميائي) وثانياً تأثير الاجهاد بسبب عدم توافق معاملي التمدد الحراري للغشاء ($7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) والقاعدة الزجاجية ($4.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) [14]. أما القيم الأكبر للأغشية المشوبة مقارنة بقيمة الـ (ASTM) فيعود إلى السببين السابقين فضلاً عن أن أيون الألمنيوم قد يحتل المواقع الخلالية للخارصين بدلاً من مواقع الخارصين، وهو يتفق مع البحوث [14,13]. ونجد من الجدول (1) كذلك أن المقاس الحبيبي (Grain size) (D)، المحسوب من العلاقة (2)، قبل التلدين للأغشية المشوبة لجميع نسب التشويب هو اصغر مما هو عليه للغشاء النقي، ويعود سبب ذلك إلى أن أيون Al^{3+} له نصف قطر (0.53 \AA) اصغر من نصف قطر أيون Zn^{2+} (0.75 \AA) ومن ثم يعمل استبدال أيون الألمنيوم لأيون الخارصين على تصغير ابعاد الحبيبة البلورية، وهذا يتفق مع [1]. وعند تلدين الأغشية نجد أن المقاس الحبيبي يزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين للأغشية النقية، وهو إشارة إلى زيادة الانتظامية لهذه الأغشية. أما الأغشية المشوبة بالنسب % 1 و 2 فنجد أن المقاس الحبيبي هو أكبر من الذي لهذه الأغشية قبل التلدين وهذا يعني كذلك زيادة الانتظامية لهذه الأغشية، أما الأغشية ذو نسبة التشويب % 3 فإن المقاس الحبيبي يقل بزيادة درجة حرارة التلدين ويعود السبب وكما أشرنا إلى أن هنالك حداً أمثل لنسبة التشويب تجاوزه لا يعمل على تعزيز خواص هذه الأغشية، إنما يقلل من شأنها وهو ما يتفق مع البحوث [14,11,6].

2 – الخواص البصرية: يبين الشكل (2) طيف النفاذية دالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد الخارصين النقية والمشوبة بالألمنيوم (AZO) بنسب التشويب % (1, 2, 3) قبل التلدين وبعده في درجات حرارة 200°C و 250°C و 300°C على التوالي. نجد أن طيف النفاذية للأغشية النقية والمشوبة بالألمنيوم قبل التلدين أن نفاذية الأغشية المشوبة هي أكبر من نفاذية الغشاء النقي وتصل إلى (97.025 %) للغشاء المشوب بنسبة % 1 عند طول موجي 1100 nm وإنها تزداد تدريجياً للغشاء النقي وتميل أكثر إلى زيادة مفاجئة عند الطول الموجي $400 \text{ nm} \geq$ مع زيادة نسبة التشويب، ثم أظهرت زيادة تدريجية شبه مستقرة عند الأطوال الموجية ($500 \text{ nm} >$) والسبب في ذلك يعود إلى دخول ذرات الألمنيوم في تركيب اوكسيد الخارصين وهو ما يتفق مع نتائج [1]. وعند تلدين الأغشية تقل النفاذية بزيادة درجة حرارة التلدين واصلت إلى أقل قيمة % 37.058 للغشاء المشوب بنسبة % 2 ودرجة حرارة تلدين 300°C عند طول موجي 1100 nm . ويوضح الجدول (2) قيم اعظم نفاذية % T_{max} . يبين الشكل (3a) التغير في فجوة الطاقة البصرية للأغشية قيد الدراسة قبل التلدين، ومن ملاحظة الشكل يتبين أن التغير يكون خطياً في مدى معين من طاقات الفوتون، إذ $\alpha \geq 10^4$ وهذا يشير إلى حصول النوع المباشر من الانتقالات. حسبت فجوة الطاقة البصرية على وفق العلاقة (5) وفيما موضح في الجدول (2)، وجد أنها تتراد مع زيادة التشويب بالألمنيوم، ويعود السبب إلى ازاحة – Burstein – Moss بحيث أن فجوة الطاقة الظاهرية تكون أكبر من الأصلية بسبب اشغال قعر حزمة التوصيل بالالكترونات [6]. و

توضح الاشكال (3b) الى (3d) تأثير التلدين في فجوة الطاقة البصرية ، إذ نجد ان فجوة الطاقة تزداد للأغشية النقية والمشوبة بنسبة 1 % لان التلدين يعمل على ازالة بعض المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة وتقل كثيراً للأغشية المشوبة بنسبة 2 % و 3 % ولا سيما عند درجة حرارة التلدين 300°C ، ويعود السبب لاندماج نسبة المنيوم اكثر من حد امثل [11] .

الإستنتاجات

بالإمكان تصنيع اغشية ZnO و ZnO:Al بتقنية التبخير الحراري لمعدن الخارصين ويمكن تحسين الخواص التركيبية وبعض الخواص البصرية مع درجة حرارة التلدين للأغشية النقية والمشوبة بنسب تشويب لا تتجاوز حد امثل .

المصادر

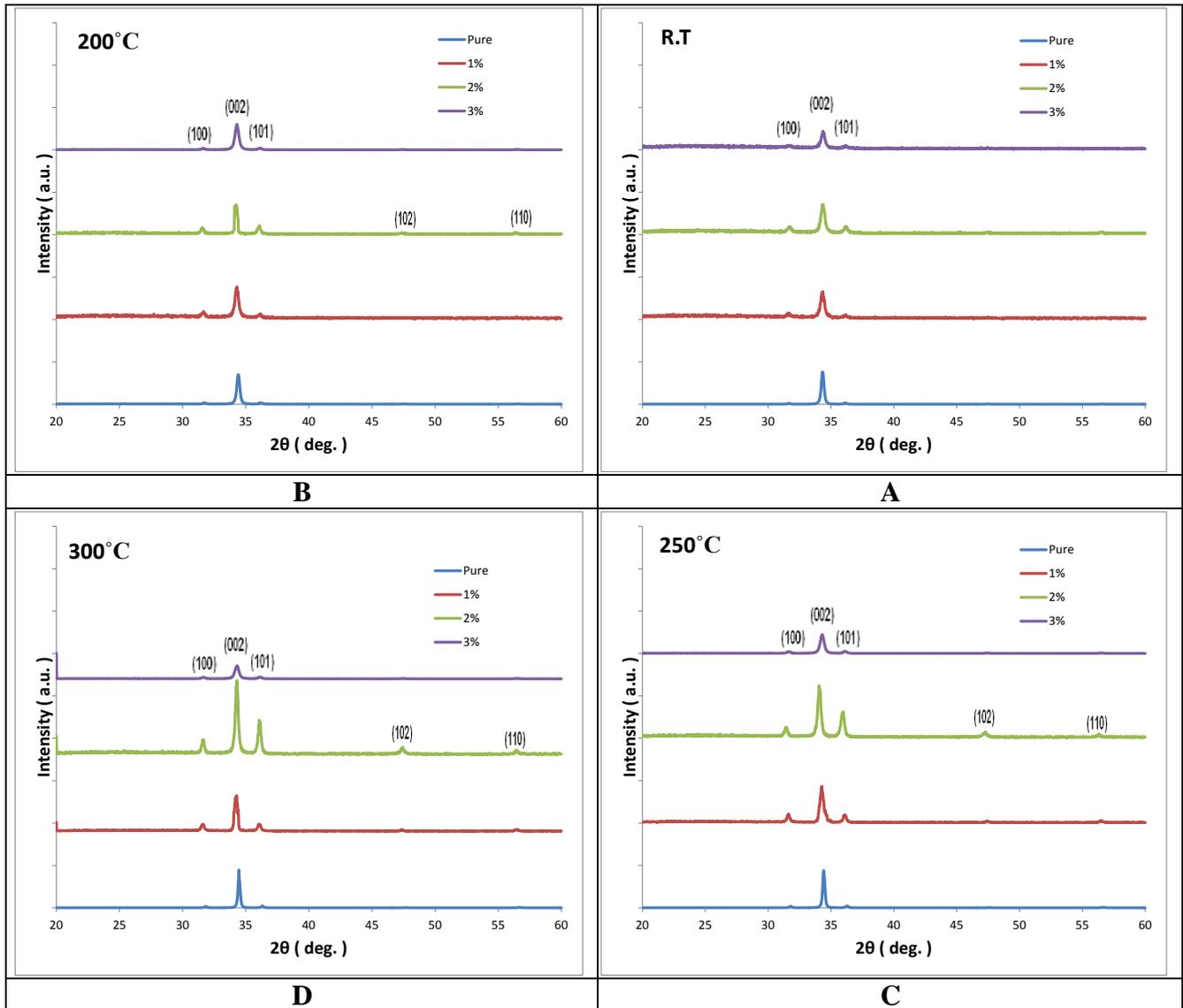
- 1 - Tewari, S. and Bhattacharjee ,A. (2011) Structural, electrical and optical studies on spray-deposited aluminium-doped ZnO thin films, Pramana – J. Phys., 76 (1) :153–163.
- 2 - Janotti, A. and Van, C. G (2009) Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys. 72: 1-29.
- 3 - Mondal, S.; Kanta, K. P. and Mitra , P. ,(2008),Preparation of Al-doped ZnO (AZO) Thin Film by SILAR , Journal of Physical Sciences, 12 : 221-229.
- 4 - Chan, E.; Pech, V.; Duarte, A.; Orrantia, E.; Castro, R.; Perez, I. and Iribarren, A. (2011) Electrical, structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, International Journal of Physical Sciences, 6 (18) : 4382-4387.
- 5 - Studenikin, S. A.; Golego, N. and Cocivera, M. (1998) Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution , J.APPLIED PHYSICS 83 (4): 2104-2111.
- 6 - Jin, M.; Feng, J.; De, Z.; Hong, M. and Shu, L. (1999), Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method, Thin Solid Films, 357 : 98-101.
- 7 - Gupta, R. K.; Shridhar, N. and Katiyar, M.(2002), Structure of ZnO films prepared by oxidation of metallic Zinc, Materials Science in Semiconductor Processing, 5 : 11–15.
- 8 - Chung, J.; Chen, J. and Tseng, C. The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering, Applied Surface Science 254 : 2615–2620, (2008).
- 9 - Lin, W.; Ma, R.; Shao, W. and Liu, B. , (2007),Structural, electrical and optical properties of Gd doped and Undoped ZnO:Al (ZAO) thin films prepared by RF magnetron sputtering, Applied Surface Science 253, 5179–5183.
- 10 - Sze, S. M. and Ng, K. K. , (2007) Physics of Semiconductor Devices , Book, John Wiley & Sons. Inc. New York.
- 11 - Jimenez, A. E.; Soto, J. A. and Suarez, R. (1998) Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol gel technique, J.Crystal Growth 192 : 430-438.
- 12 - Zhou, H.; Yi, D.; Yu, Z.; Xiao, L. and Li, J., (2007) “Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties” Thin Solid Films 515 : 6909–6914.
- 13 – Periasamy, C. and Chakrabarti, P., (2011) Tailoring the Structural and Optoelectronic Properties of Al-Doped Nanocrystalline ZnO Thin Films ” J.ELECTRONIC MATERIALS, 40 (3) : 259-266.
- 14 - Kima, H.; Pique, A.; Horwitz, J. S.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Gilmore, C. M. and Chrisey, D.B., (2000) “ Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices ” Thin Solid Films 377-378 : 798-802.

جدول رقم (1) : مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الاشعة السينية للقمة (002) مع بطاقة (ASTM)
 وقيم عرض المنحنى عند منتصف القمة وقيم المقاس الحبيبي وقيم الشدة

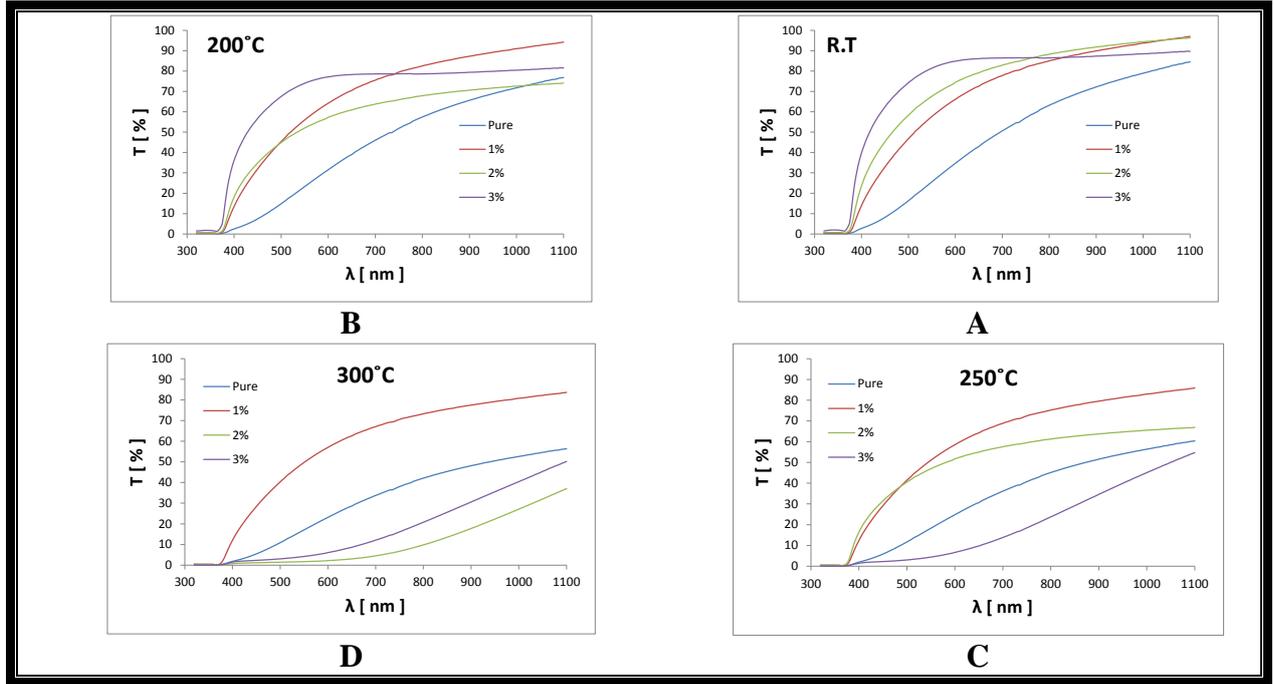
ratio	T _a C	2θ(deg.)	d (002) (Å)	FWHM (002) (deg)	D (nm)	Intensity
ASTM	R.T	34.440	2.602			
Pure		34.349	2.6087	0.2450	33.9257	3800.00
1%		34.336	2.6097	0.3688	22.5367	3285.00
2%		34.324	2.6106	0.3100	26.8105	3550.00
3%		34.378	2.6065	0.3392	24.5061	2200.00
Pure	200	34.420	2.6035	0.2686	30.9509	3500.00
1%		34.297	2.6125	0.3383	24.5659	3850.00
2%		34.230	2.6175	0.3270	25.4103	3411.51
3%		34.309	2.6117	0.3555	23.3781	3020.00
Pure	250	34.4406	2.6020	0.1808	45.9838	4398.33
1%		34.276	2.6141	0.2911	28.5475	4344.10
2%		34.090	2.6279	0.2926	28.3870	6200.00
3%		34.309	2.6116	0.3669	22.6518	2225.00
Pure	300	34.4506	2.5990	0.1742	47.7285	4465.76
1%		34.244	2.6164	0.3010	27.6062	4233.02
2%		34.300	2.6123	0.2574	32.2872	8820.00
3%		34.307	2.6117	0.3841	21.6373	1562.50

الجدول رقم (2) : قيم اعظم نفاذية عند (1100 nm) وقيم فجوة الطاقة الممنوعة

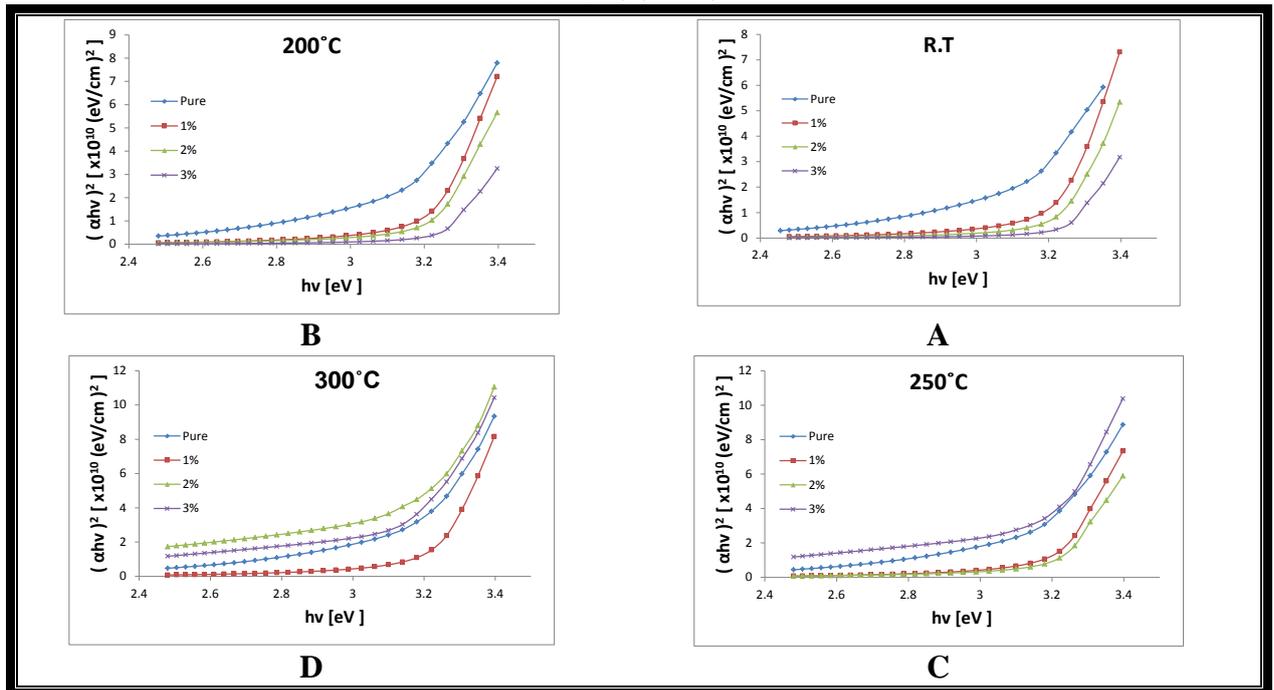
ratio	Pure		1%		2%		3%	
	T _{max} %	E _g ^{opt.}						
R.T	84.528	3.071	97.025	3.207	96.327	3.216	89.631	3.233
200 ⁰ C	76.844	3.1	94.199	3.203	74.098	3.206	81.483	3.229
250 ⁰ C	60.377	3.108	85.863	3.197	66.894	3.201	54.734	3.142
300 ⁰ C	56.352	3.132	83.642	3.212	37.058	3.107	50.22	3.115



شكل رقم (1) : منحنيات حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO النقية والمطعمة بالـ Al بالنسب % (1,2,3) في ظروف (a) قبل تليدين (b) تليدين عند درجة حرارة 200°C (c) تليدين عند درجة حرارة 250°C (d) تليدين عند درجة حرارة 300°C



شكل رقم (2) :تغير النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية ZnO النقية و المطعمة بAl بالنسب (1,2,3) % في ظروف (a) قبل تليدين (b) تليدين عند درجة حرارة 200°C (c) تليدين عند درجة حرارة 250°C (d) تليدين عند درجة حرارة 300°C



شكل رقم : (3) فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية ZnO النقية و المطعمة بAl بالنسب (1,2,3) % في ظروف (a) قبل تليدين (b) تليدين عند درجة حرارة 200°C (c) تليدين عند درجة حرارة 250°C (d) تليدين عند درجة حرارة 300°C

Effect of Annealing Temperatures on the Structural and Optical Properties of ZnO and ZnO:Al Thin Films Prepared By Thermal Evaporation Technique

Samir A. Makee

Alia A.M. Shehab

Ali M. Rehima

Department of Physics , College of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham)/ , University of Baghdad

Received in :15 October 2013 , Accepted in : 21 June 2013

Abstract

We studied the changing of structural and optical properties of pure and Aluminum-doped ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique on glass substrates at thickness (800 ± 50) nm with changing of annealing temperatures (200,250,300)°C for one hour. The investigation of (XRD) indicates that the pure and doped ZnO thin films were polycrystalline of a hexagonal wurtzite structure with preferred orientation along (002) plane. The grain size was decreased with doping before annealing, but after annealing the grain size is increasing with the increase of annealing temperature for pure film whereas for the doped films with ratios 1 %, 2 % we found that the grain size is larger than that before annealing. The grain size for doped film with ratio 3 % was decreased with the increase of annealing temperature. The optical measurements showed that the transmittance before annealing is larger for doped films than for pure film and the maximum value is 97.025 % for doped film with ratio 1 %. The transmittance decreased with the increase of annealing temperature. The optical energy gap before annealing increases with the increase of the doping ratio whereas after annealing its value depends on doping ratio .

Keywords : thin films , ZnO , thermal evaporation