

## Effect Annealing Temperatures On The Structural Properties of ZnO Thin Films Prepared By Chemical Bath Deposition

A. A. Shehab, S. H. Salman

Department of Physics, College of Education Ibn Al-Haitham,  
University of Baghdad

Received in: 9 May 2011 , Accepted in: 20 September 2011

### Abstract

In this research, we study the changing structural properties of ZnO with changing annealing temp., in the range (473-773)K prepared by chemical bath deposition method at temp. (353)K, where deposited on glasses substrates at thickness (500±25)nm, the investigation of (XRD) indicates that the (ZnO) films are polycrystalline type of Hexagonal.

The results of the measuring of each sample from grain size, microstrain, dislocation density, integral breadth, shape factor and texture coefficient, show that annealing process leads to increase the grain size (26.74-57.96)nm, and decrease microstrain (0.130-0.01478), dislocation density (1.398-0.297)\*10<sup>15</sup> and increase texture coefficient.

**Keywords:** thin film, Zno, CBD Thin film, Zinc oxide, CBD

## تأثير درجة حرارة التلدين في الخواص التركيبية لأغشية ZnO المحضرة بطريقة الترسيب بالحوض الكيميائي

علية عبد المحسن شهاب ، سهام حسن سلمان  
قسم الفيزياء ، كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد

استلم البحث في :9 ايار 2011 ، قبل البحث في : 20 ايلول 2011

### الخلاصة

اجريت دراسة تغير الخواص التركيبية لأغشية ZnO بتغير درجة حرارة التلدين (473,773)K والمحضرة بطريقة الترسيب بالحوض الكيميائي عند درجة حرارة (353)K والمرسبة على قاعد زجاجية، ويسمك (500±25)nm، إذ أوضحت قياسات حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذو تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي . حسب كل من الحجم الحبيبي وتشوه البلورة، وكثافة الانخلاعات، والعرض التكاملي، وعامل الشكل، ومعامل الخشونة . كما بينت النتائج أن زيادة درجة حرارة التلدين ادت الى تحسن الخواص التركيبية، إذ زاد الحجم الحبيبي من (26.74- 57.96) nm ومن قل تشوه البلورة من (0.130-0.014) وقلت كثافة الانخلاعات من  $10^{15} * (1.398-0.297)$  وكذلك تم التوصل الى أن التلدين قد حسن من قيمة معامل الخشونة اي زادت اتجاهية الغشاء بزياد درجة حرارة التلدين .

الكلمات المفتاحية: غشاء رقيق، ZnO ، CBD ، غشاء رقيق، اوكسيد الزنك، الترسيب بالحوض الكيميائي

### المقدمة

دأب كثير من الباحثين على تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، لما لها من مكان بارز في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة[1]، كما أن تقنية الأغشية الرقيقة ساهمت مساهمة كبيرة في تطوير ودراسة أشباه الموصلات (semiconductors)، وأعطت فكرة واضحة عن خصائصها الكيميائية والفيزيائية. تستعمل الأغشية الرقيقة في الكثير من المجالات فقد ساهمت في التطور الحالي في مجال الحاسبات الالكترونية الرقمية نظراً لصغر حجمها وخفة وزنها[2].

الغشاء المحضر من مركب اوكسيد الخارصين يمتاز بامتلاكه في الأغلب تركيب سداسي متراص (wurtzite structure) ومعلمات الشبكة له هي  $(a=3.25 \text{ \AA}, c=5.206 \text{ \AA})$  [3] وعموماً يستخدم حيود الأشعة السينية والمجهر البصري لدراسة خصائصه التركيبية.

استعمل الباحثون خلال السنوات الأخيرة طريقة الترسيب في الحوض الكيميائي لتحضير الأغشية الرقيقة كونها طريقة بسيطة ولا تحتاج الى أجهزة معقدة وذو كلفة رخيصة نسبياً، كما انها مناسبة لتهيئة أغشية ذي مساحة كبيرة واشكال متنوعة[4]. هذه التقنية تستعمل بصورة واسعة لترسيب أشباه الموصلات من المجموعة (الثنائية-السداسية) مثل CdS [5]،

CdSe [6]، CdO [7]، ZnS [8]، ZnSe [9]، ZnO [10].

ولقد قام الكثير من الباحثين بتحضير أغشية ZnO بطريقة الحوض الكيميائي ومنهم:

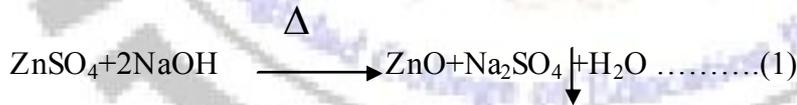
[10]Saeed and Obrien، قاما بتحضير أغشية ZnO بطريقة الحوض الكيميائي (CBD) باستعمال ايثيلين داي أمين (EDA) (ethyenediamine) وقيمة PH (10.5-11) بواسطة إضافة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).  
Ortege and Morales [11]، و بترسيب أغشية ZnO بطريقة (CBD) باستخدام NH<sub>4</sub>OH و(30%) من H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> وقيمة PH (10.5-11.2) ووجد ان H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ضروري للحصول على أغشية ZnO المتبلورة وان جميع الأغشية المحضرة بغياب H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تكون عشوائية وتبقى عشوائية حتى بعد التلدين .

Peiro et al [12] قام بترسيب أغشية ZnO ذي التركيب النانوي باستعمال خلات الزنك او نترات الزنك مصدراً للزنك واليورينا و (hexamethyleneteaine) عوامل معقدة والأغشية المحضرة كانت متبلورة ولا تحتاج الى اية معاملة حرارية (تلدين).

Hani et al [13] قام بترسيب ZnO بطريقة (CBD) باستعمل ستة مركبات وسطية معقدة هي الأمونيا وN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> و ZnSO<sub>4</sub> مصدراً للزنك و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> وقد حصلوا على ZnO<sub>2</sub> وبعد التلدين تم الحصول على ZnO ذي التركيب السداسي .  
أما في بحثنا هذا فقد قمنا بتحضير أغشية ZnO بطريقة الحوض الكيميائي ايضا باستعمال ZnSO<sub>4</sub>، و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، و NaOH ومركب وسطي واحد فقط تراي ايثانول امين C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (TEA) ودراسة خصائصها التركيبية.

## الجزء العملي

حضرت أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) بطريقة الترسيب في الحوض الكيميائي من كبريتات الزنك ذي الوزن الجزيئي (161.447 gm/mol) وذلك بإذابة (4.0361 gm) في (250ml) من الماء المقطر بتركيز (0,1M) ،يحضر الحوض والقواعد الزجاجية على جانبي الحوض مع إضافة محلول كبريتات الزنك ويسخن المحلول الى درجة حرارة قريبة من درجة الغليان (353K) وبعدها يضاف محلول قلوي من (NaOH) الى أن يصل PH المحلول الى 11.5 مع التحريك المستمر باستعمال (magnetic stirrer) مدة (20m) وبعدها تترك القواعد الزجاجية داخل الحوض مدة (2hour) ثم تسحب وتشطف بالماء المقطر وتجفف في فرن درجة حرارته (150°C) مدة (40 sec) ،ولقد استخدم فرن التجفيف من شركة (JRAD) أعلى مدى له (200°C) مزود بموقت. ويمكن تمثيل التفاعل الذي يحدث داخل الحوض كما في معادلة (1)  
إذ يترسب ZnO على القواعد والمواد البقية تترسب أسفل الحوض[14].



شخص تركيب الأغشية بتقنية حيود الأشعة السينية، إما حساب المعاملات فقد كانت حسب المعادلات أدناه:  
1- تشوه البلورة (المطاوعة المايكروية) ( $\delta$ ) [15]:

$$\delta = [C_{ASTM} - C_{XRD} / C_{ASTM}] * 100\% \dots\dots\dots(2)$$

إذ إن :

$C_{ASTM}$  : مقدار ثابت الشبكة القياسي.

$C_{XRD}$  : مقدار ثابت الشبكة المقاس عن طريق جهاز الحيود (XRD).

2- كثافة الإنخلاعات ( $\eta$ ) (Dislocation density) [3]:

$$\eta = \frac{1}{l} (G.s)^2 \dots\dots\dots(3)$$

إذ إن :

G.s: الحجم الحبيبي ويحسب من معادلة شرر (Scherre) [16]

$$G.s=K \lambda/\beta \cos\theta \dots \dots \dots (4)$$

اذ أن :

K: ثابت وان مقداره للتركيب السداسي 0.94 .

$\lambda$ : الطول الموجي ( $1.54A^{\circ}$ ).

$\beta$ : عرض منتصف الشدة .

$\theta$ : زاوية براك.

3- العرض التكاملية (الأتساع الكلي) ( $\Delta$ ) Integral breadth [17]:

$$\Delta = \frac{Area}{I_{max}} \dots \dots \dots (5)$$

Area: المساحة تحت منحنى حيود الأشعة السينية.

$I_{max}$ : قيم الشد العظمى للأشعة السينية.

4- عامل الشكل ( $\Phi$ ) Shape factor [15]:

$$\Phi = \beta/\Delta \dots \dots \dots (6)$$

5- عامل الخشونة ( $T_e$ ) Texture coefficient [18]:

$$T_e(hkl) = (I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}) / N^{-1} \sum (I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}) \dots \dots \dots (7)$$

اذ إن :

$I_{(hkl)}$ : الشدة المقاسة.

$I_{o(hkl)}$ : الشدة القياسية الموجودة في بطاقة الفحص القياسية.

N: عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

## النتائج والمناقشة

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة الملدنة وغير الملدنة أنها ذو تركيب متعدد التبلور (polycrystalline) و من النوع السداسي (Hexagonal Wurtzite) .

ويلاحظ من الشكل (1) ظهور ثلاث قمم تناظر المستويات (100) و (002) و (101)، وهذا يتفق مع الباحث [3]، [13]، [18]، [20].

أما الشكل (2) فيمثل صور لجميع النماذج قيد الدراسة ولوحظ أن ظروف التحضير والتلدين له الأثر الكبير في

ملامح التركيب السطحي للأغشية، إذ أدى التلدين إلى زيادة في الحجم الحبيبي، أي زيادة التبلور وانتظام التركيب.

يمثل الجدول (1) مقارنة النتائج المستخلصة من حيود الأشعة السينية مع نتائج بطاقة ASTM لـ ZnO ووجد أن قيم الثوابت تكون قريبة من القيم النظرية، وان الاختلاف الناتج يشير الى وجود عيوب نقطية مثل عيوب بينية (Zn Zn<sub>l</sub> antisites)، وعيوب فراغية للأوكسجين (Oxygen Vacancies)، وامتداد العيوب يقود الى زيادة الأختلاعات [20].

إما الجدول (2) فيبين النتائج المستخلصة من حيود الأشعة السينية، إذ حسب الحجم الحبيبي (G.s) باستعمال معادلة

شرر (4) ، وقد وجد أنه يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا يعزى الى أن التلدين أدى الى إلغاء بعض المستويات والعيوب

الموجودة بعد حصول عملية نمو وإعادة ترتيب الحبيبات البلورية إذ تأخذ الحبيبات طاقة كافية للنمو والترتيب داخل الشبكة [21].

أما المطاوعة المايكروية فقد تم حسابها باستعمال المعادلة (2) فقد وجد أنها تقل بزيادة درجة حرارة التلدين، هذا يعني التقليل من التشوهات الموجودة في البلورة (المطاوعة المايكروية تعني وجود عيوب تركيبية أي أن  $d$  المسافة البينية لا تكون متساوية في كل نقطة من نقاط البلورة) وكذلك وجدت كثافة الانخلاعات من المعادلة (3) وقد لوحظ أن قيمتها تقل مما يعني تقليل من العيوب الخطية الموجودة ومن ثم تحسين التركيب البلوري أي زيادة الحجم الحبيبي، والأتساع الكلي (العرض التكالمي) فقد حسب من المعادلة (5) .

أما عامل الشكل وعامل الخشونة فقد تم حسابهما من المعادلتين (6) و (7) على التوالي ونلاحظ أن التلدين قد حسن معامل الخشونة، أي زيادة اتجاهية الغشاء أي وفرة في تبلور الاتجاه  $(hkl)$  بزيادة درجة حرارة التلدين لأن عامل الخشونة هو صفة لاتجاهية المادة، وهذا يتفق مع الباحث [18].

## الاستنتاجات

تبين من البحث أنه بالإمكانية تصنيع أغشية رقيقة لمركب ZnO بطريقة الترسيب في الحوض الكيميائي ذي التراكيب المتعددة التبلور وان لزيادة درجة حرارة التلدين له الأثر الواضح في تحسين التركيب البلوري للأغشية والتقليل من العيوب الموجودة في الأغشية.

## المصادر

- Otero, A.L. (1978), Hol wall epitayg thin solid films, 49, 31.
- Son, J. R. (1986), , thin films Technologies", 2<sup>nd</sup> Ed.
- Hussain, S. (2008), Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO, M.Sc. thesis, Linkpoing University.
- Vazquez, C.C.; Alonzo, F.R.; Burruel-Ibarra, S.E. and Inoue, M. (2001), Supericies Vacio, 13, 89.
- Khallaf, H.; Oladeji I. and Chow L., (2008), Thin solid films, 516, 5967.
- Simurda ., Nemeç, P., Neec, I., Necova, Y. and Maly, P., (2006), thin solid films, 511, 71.
- Gujar, T.; Shine V.; Kim, W.; Jung, K.; Lokhande, C. and Joo, O. (2008), Appl. surf. Sci, 254, 3813.
- Pudov, A., Sites, J. and Nakada, T., (2002), Japan, J. Appl. Phys., 41 L672.
- Chaparro, A., Maffiotte, C., Gutierrez, M., Herrero, J., Klaer, J., Siemer, K. and Braunig D., (2001), Thin Solid Films, 387, 104.
- Saeed, T. and BRIEN, p. (1995), Thin Solid Films, 271, p. 35.
- Ortega M. and Morales A., (1997), 26<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conf. (Anahaem, CA, USA), 555.
- Peiro, A.; Domingo, C.; Peral, J.; Doenech, X.; Vigil, E.; Hernandez, M.; Mollar, M.; Mari, B. and Ayllon J. (2005), Thin Solid Films, 489, 79.
- Hani, K.; Guangyu, C.; Oleg, L.; Helge, H.; Sanghoon, P.; Alfons, S. and Lee. C., (2009), Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 8.
- Bnady, J. and Holum. J.R., (1993), Chemisty, John Wiley and Son. S. Inc. M. Y.
- Ohring, M. (1992), the Materials science of thin film, Book, Academicpress,
- Emmett, F.K. (1967), Hand book of X-ray.
- Satta, P. and Jackuliak, Q. (1998), Mater. Struct., 5( 1):10-14.

18. Abed, E.Y. (2010), Effect Temperature and annealing on the structural and optical properties of some thin oxide semiconductors (ZnO), M.S thesis, Baghdad University.
19. Rakeh, V. and Vaidyay, V.K. (2009), Effect of substrate temperature and post deposited Annealing on the electrical and photoluminescence characteristic of ZnO films deposited by spray pyrolysis, J. Dpt. Electronics and Biomedical Materials, 1(3): 281-290.
20. Al-Jabiry, A. J. (2007), Studying the effect of molarity on the physical and sensing properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique, Ph. D. thesis, University of Technology.

جدول (1): مقارنة النتائج المستخلصة من حيود الأشعة السينية مع بطاقة (ASTM)

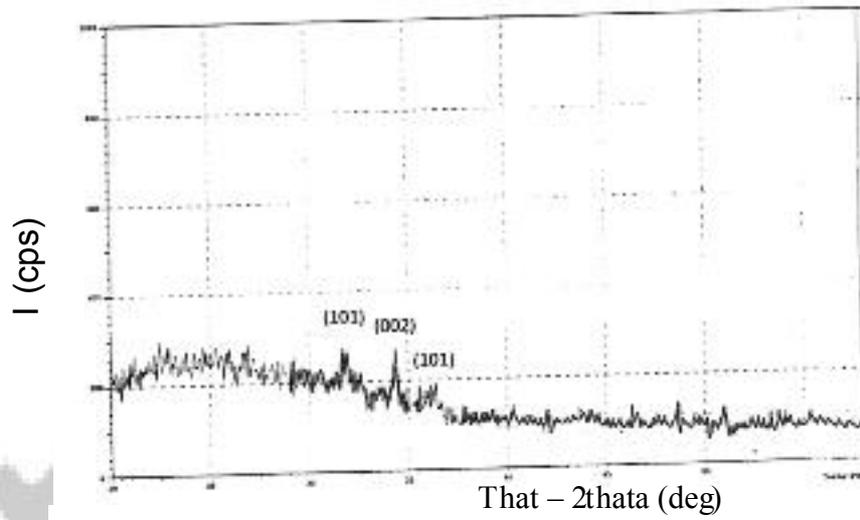
Sa.	T K	$2\theta_{(ASTM)}$	$2\theta_{(XRD)}$	$d_{(ASTM)}$	$d_{(XRD)}$
ZnO	R.T	34.421	34.376	2.6033	2.606
	473	34.421	34.4369	2.6033	2.604
	773	31.769	31.745	2.814	2.816

جدول (2) النتائج المستخلصة من حيود الأشعة السينية

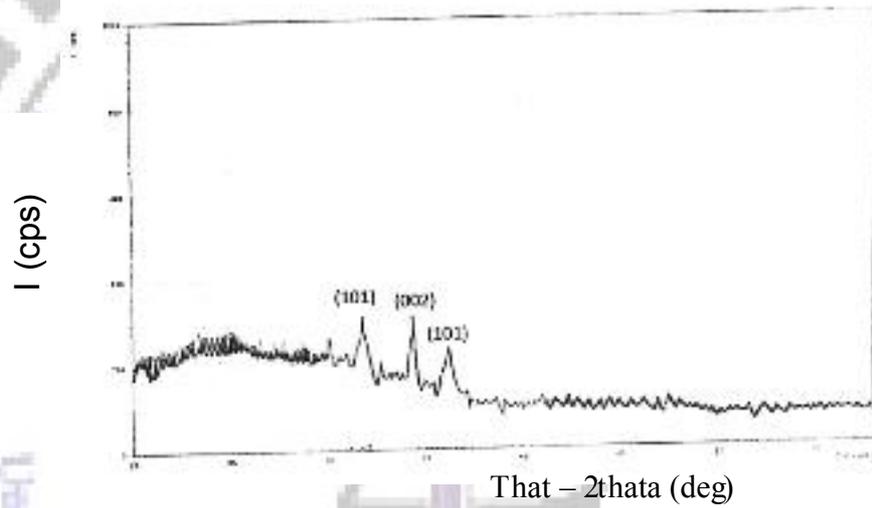
ZnO	t (nm)	T (k)	G.S (n.m)	$\delta$	$\eta (*10^{15} \text{ m}^{-2})$	$\Delta$	$\Phi$	$T_e$
	500±25	R.T	26.74	0.1304	1.3985	0.560875	0.5795	1.47995
	500±25	473	32.99	0.0574	0.9188	0.45766	0.2634	1.536286
	500±25	773	57.961	0.01478	0.2976	0.7586	0.1489	1.852



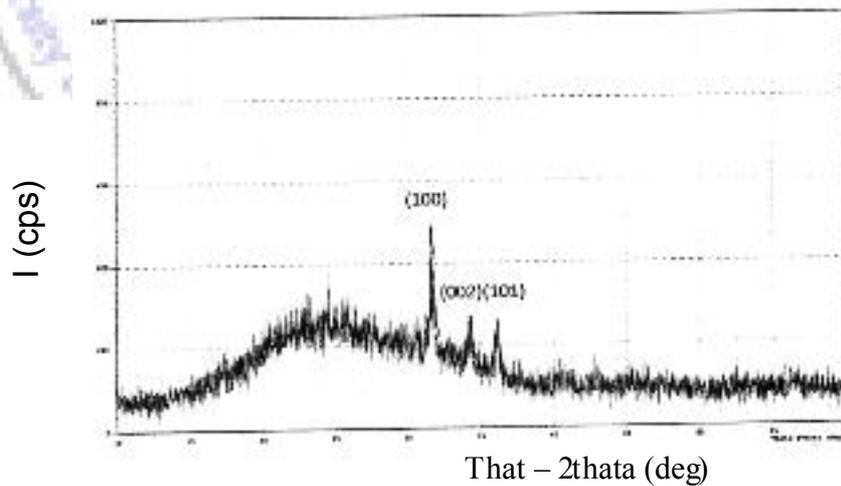
(a)



(b)



(c)



شكل (1): منحنى حيود الأشعة السينية لأوكسيد الخارصين

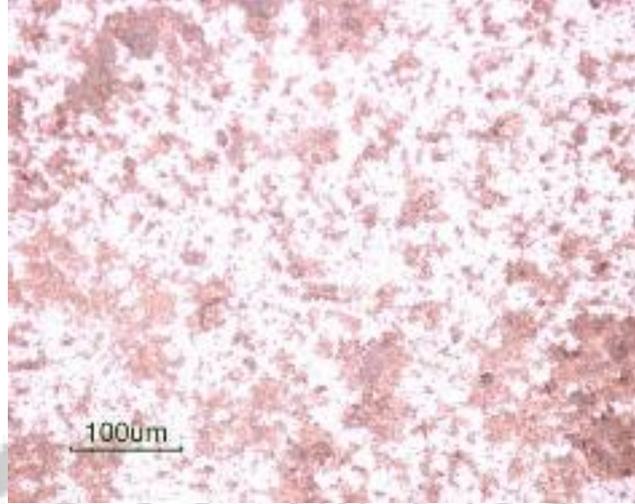
a - (قبل التلدين)

b - (بعد التلدين) عند (473 k)

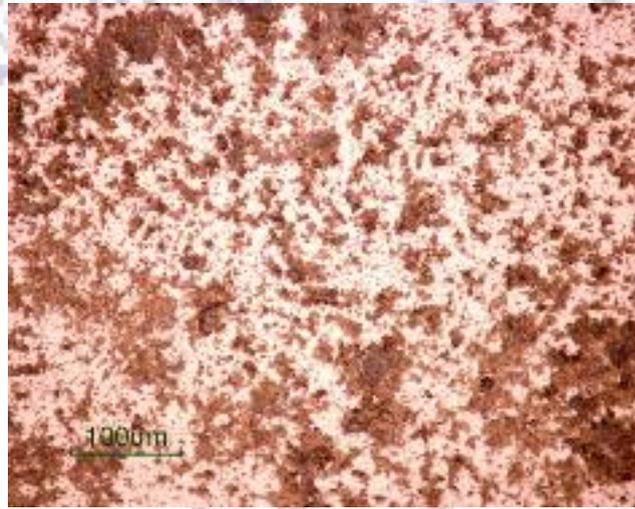
c - (بعد التلدين) عند (773 k)



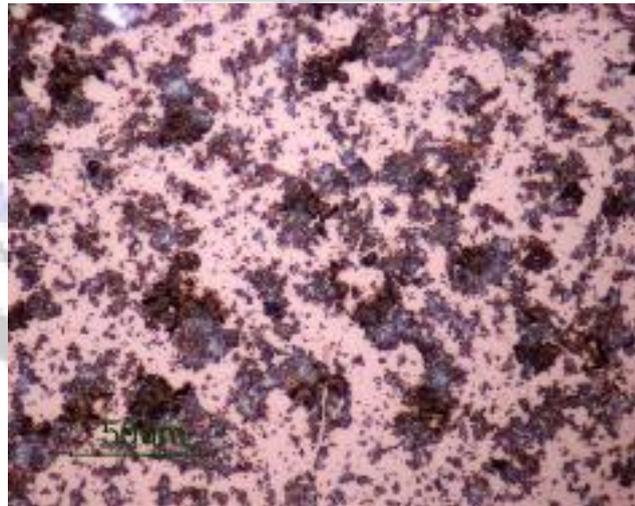
(a)



(b)



(c)



شكل (2): صور فوتوغرافية لأغشية (ZnO)

a - غير ملدن    b - ملدن عند (473 K)    c - ملدن عند (773 k)