

دراسة الخواص التركيبية و البصرية لنماذج اوكسيد الزنك المؤكسد بطريقة الأكسدة الحرارية الحرة السريعة

عبد المجيد عيادة¹ ، راند عبد الوهاب اسماعيل² ، ولاء محفوظ محمد¹

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

²قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية ، بغداد ، العراق

الملخص

تم في هذه الدراسة أكسدة أغشية الزنك المرسبة على أرضيات من الزجاج بدرجة حرارة (510° C) وبأزمان أكسدة (10,20,30)sec. حيث تم ترسيب الزنك بطريقة الانتشار الحراري ثم استعمال مسخن حراري بدلا من الأفران التقليدية. بينت النتائج إمكانية الحصول على اوكسيد الزنك بدون استعمال غاز الأوكسجين وبدون استعمال أفران مغلقة وبسرعة عالية نسبياً وهذه الطريقة تكون فعالة في عمليات الإنتاج بصفة صناعية ولكميات كبيرة. بين التحليل الطيفي ونتائج تحليل العناصر EDX تحول الزنك الى اوكسيد الزنك وبنسبة 99% وفترة زمنية لا تتجاوز 30sec وبينت نتائج تحليل الأشعة السينية الحصول على نظام بلوري وبالمستويات البلورية (002) و(101). أما نتائج دراسة مجهر القوى الذرية AFM فبين أن معدل البعد النانوي هو 61.37nm. كما اكدت دراسة الخواص البصرية على هذا التحول حيث بينت ان مقدار فجوة الطاقة للانتقالات المسموحة المباشرة 3.22eV اما مقدار فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة الممنوعة 3.81eV .

المقدمة

أغشية الزنك مباشرة إي إن المادة ترتفع درجة حرارتها بشكل سريع وغير تدريجي و عملية التبريد تمت أيضا بسرعة. تم تحضير نماذج مؤكسدة لمدة (10, 20, 30) sec.

أجريت على هذه النماذج دراسة للخواص البصرية لإيجاد فجوة الطاقة البصرية وفجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة والممنوعة. كما تم إجراء فحص باستعمال المجهر الإلكتروني EDX لتحليل العناصر لإيجاد نسبة تحول الزنك الى اوكسيد الزنك. أما نتائج تحليل الأشعة السينية X-Ray فتم بواسطتها التعرف على التركيب البلوري للنماذج. تم استعمال معادلة براك لحيود الأشعة السينية في احتساب المسافة بين الذرات d والتي تعطى بالعلاقة [5]

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

أما ثوابت الشبكة الأساسية a_0 و c_0 تم احتسابها من العلاقة التالية [6]

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (3)$$

ومعدل الحجم الحبيبي D_{av} تم احتسابه باستعمال علاقة (ديباي- شير) [6].

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (4)$$

حيث إن B تساوي قيمة FWHM و θ هي زاوية الحيود اما λ فتمثل الطول الموجي للأشعة السينية .

القياسات التركيبية و البصرية

تم دراسة طيفي الامتصاصية والنفاذية باستعمال جهاز من نوع SHIMADZU من نوع الحزمتين تم برمجته ليكون مدى الاطياف الموجي (300-900)nm وبدقة 0.1nm أما القياسات التركيبية فتمت باستعمال جهاز X-Ray بجهد 40KV ويمر تيار 30mA لهدف من النحاس ويولد طول موجي (1.5406\AA) أما الدراسات السطحية فتمت باستعمال جهاز AFM من نوع SPM .

يعد اوكسيد الزنك واحد من أهم المواد الشبه موصله استعمالا في تصنيع الكواشف والخلايا الشمسية [1]. كما ويدخل في تكنولوجيا متحسسات الغازات وشاشات العرض السائلة . يمتلك اوكسيد الزنك تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) و فجوة طاقة 3.3eV وهو ينتمي الى المجاميع (II-VI) من الجدول الدوري من النوع السالب [2] يهدف البحث الحالي الى الحصول على أغشية اوكسيد الزنك بطريقة تتصف بالسرعة وبتكلفة قليلة وإمكانية استعمالها بطريقة صناعية وان تتصف الأغشية الناتجة بتحول الزنك فيها الى اوكسيد الزنك بشكل كامل وبترتيب بلوري منتظم.

الجانب العملي

تم تحضير أغشية الزنك باستعمال التبخير الحراري بالفراغ حيث تم استعمال منظومة تفريغ عالي [3]. تعمل على تفريغ الحجرة من الهواء وعند وصول الضغط الى 1.9×10^{-4} mbar تم تبخير مسحوق الزنك والذي تصل نقاوته الى 99% . باستعمال بودقة من مادة التكتستن. تمت عملية الترسيب على قواعد من الزجاج ذات الأبعاد 2X2.5cm بعد غسلها بواسطة الماء المقطر الأيوني ثم محلول الميثانول وبعدها محلول الايثانول ثم شطفها بالماء المقطر وتجفيفها. تم احتساب سمك الغشاء باستعمال الطريقة الوزنية وفيها يتم وزن قاعدة الزجاج قبل وبعد الترسيب وباستعمال المعادلة التالية (1) أمكننا إيجاد سمك الغشاء t [4].

$$t = \frac{m_2 - m_1}{A \cdot \rho_{ZnO}} \quad (1)$$

حيث إن ($m_2 - m_1$) هو الفرق في الوزن قبل وبعد الترسيب أما ρ فتمثل كثافة المادة .

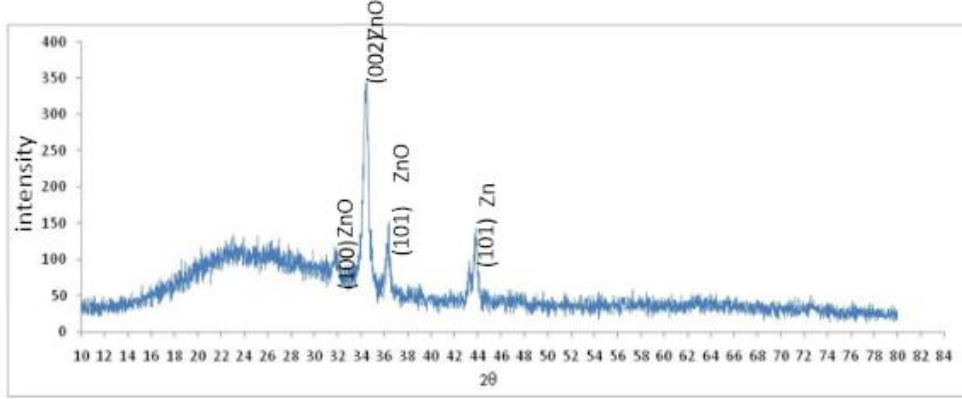
في هذه البحث تم استعمال مسخن مسطح تم ضبط درجة حرارته عند 510°C بدون وضعة في حيز مغلق وبدون استعمال قنينة أوكسجين عند ارتفاع درجة حرارة المسخن الى الدرجة المطلوبة تم وضع نماذج

النتائج والمناقشة

أولاً دراسة الخصائص التركيبية لنماذج ZnO

1- دراسة الخصائص التركيبية باستعمال حيود الأشعة السينية

تمت دراسة الخصائص التركيبية و باستعمال جهاز X-Ray يبين الشكل (1) غشاء Zn المؤكسد لمدة 10sec والموضحة بالجدول (1) . يمكن



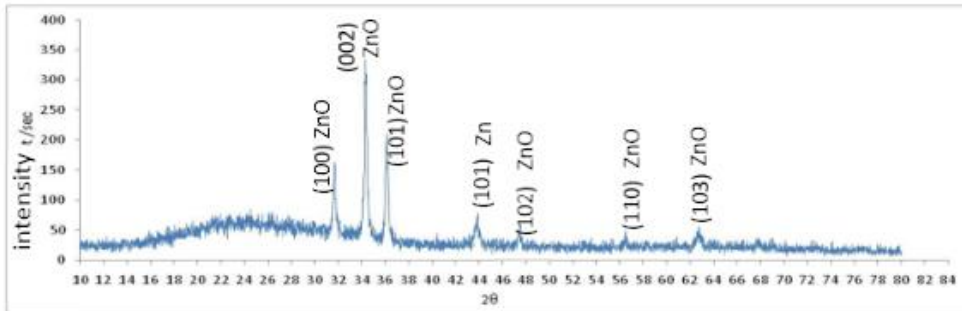
شكل (1) يبين حيود الأشعة السينية لغشاء Zn مؤكسد لمدة 10sec

عنصر الزنك الى اوكسيد الزنك. كما تبين ازدياد في شدة الزوايا الخاصة بمركب ZnO بالإضافة الى تكون بناء بلوري بزوايا جديدة تابعة للمركب ZnO مما يدل على تحول عنصر Zn الى مركب ZnO بنسبة عالية. الحجم الحبيبي لمركب ZnO عند زاوية 31.7 بمعاملات ميلر (100) مساوي 65.7nm أما عند الزاوية 36.1 بمعاملات ميلر (101) كان الحجم الحبيبي 54.6nm وعند أعلى شدة بالزاوية 34.35 بمعاملات ميلر (002) كان الحجم الحبيبي 62.4nm

جدول (1) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء Zn مؤكسد لمدة 10 sec

Grain size (nm)	d(A°)	hkl	2θ	
33.79	2.80877	100	31.8344	ZnO
28.56	2.60199	002	34.4401	
38.39	2.47239	101	36.3067	
37.70	2.06390	101	43.8294	Zn

يبين الشكل (2) والجدول (2) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء Zn عند الأكسدة لمدة 20sec بينت النتائج بان الشدة في مقدار الأشعة السينية المنعكسة عند الزاوية 43.8 قد انخفضت مما يدل على تغير

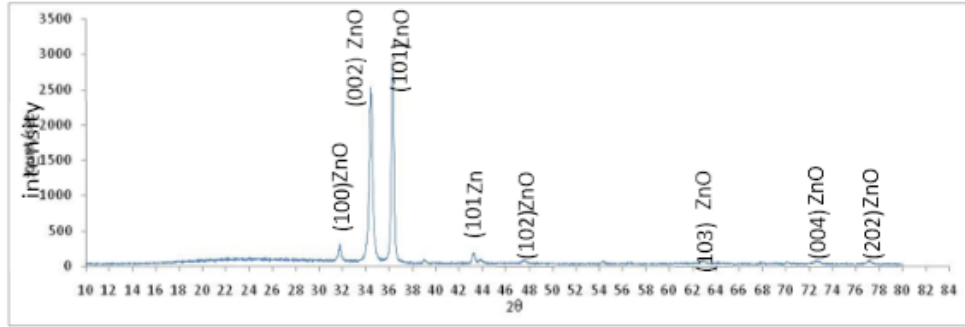


شكل (2) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء Zn عند الأكسدة لمدة 20 sec

أما الشكل (3) والجدول (3) فيبين نتائج حيود الأشعة لغشاء Zn مؤكسد لمدة 30sec . يمكن ملاحظة بان الصفة البلورية لمركب ZnO هي السائدة للغشاء . وان العشوائية في حيود الأشعة السينية تكون قليلة جداً . إن أعلى شدة عند الزاوية 36.3 بمعاملات ميلر (101) عند الحجم الحبيبي 59.6nm يليها الشدة عند الزاوية 34.4 بمعاملات ميلر (002) بالحجم الحبيبي 45.70nm . أما عنصر Zn عند الزاوية 43.2 فقد انخفضت شدته بشكل كبير دلالة على أكسدته الى ZNO .

جدول (2) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء Zn مؤكسد لمدة 20 sec

Grain size (nm)	d(A°)	hkl	2θ	
65,72	2.81986	100	31.7059	ZnO
62,47	2.60790	002	34.3596	
54,64	2.48169	101	36.1658	
69,88	1.91523	102	47.4311	
82,11	1.62705	110	56.5147	
57,68	1.48052	103	62.7034	
45,24	2.06422	101	43.8222	Zn



شكل (3) يبين نتائج حيود الأشعة لغشاء Zn مؤكسد لمدة 30sec

ارتفعت إلى 38.03 كما في الشكل a(6) بعد 20sec عند الأكسدة لمدة 20sec كما في الشكل a(5) بعدها

تدل هذه النتائج على أن معدن الزنك المرسب على أرضيات من الزجاج يمتلك سطح خشن أما أثناء عملية تحوله إلى أوكسيد الزنك فإن سطحه يكون أملس تقريباً ويعود لكونه سطحه بنصف خشونة الزنك تقريباً عندما يتحول إلى أوكسيد الزنك. تعد هذه الخاصية مهمة خاصة عند بناء كاشف من أوكسيد الزنك فكلما كان السطح اخشن كلما كان عامل الامتصاصية اكبر وازدادت كفاءة الكاشف

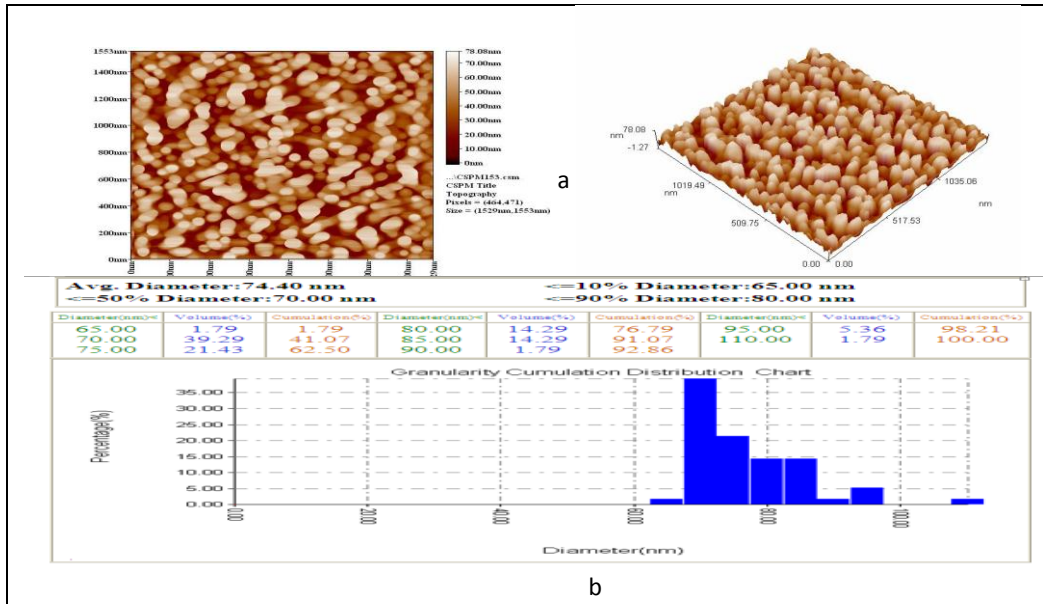
بينت النتائج من خلال استعمال المجهر التحقيقي ان معدل البعد النانوي عند الأكسدة لمدة 10sec كانت 74.40nm كما في الشكل b(4) وارتفعت قليلاً إلى 78.05nm كما في الشكل b(5) أما عند تحول العينة إلى أوكسيد الزنك انخفض معدل البعد النانوي إلى 61.37nm كما في الشكل b(6) مما يدل على تحسن في تركيب الغشاء

جدول (3) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء Zn مؤكسد لمدة 30sec

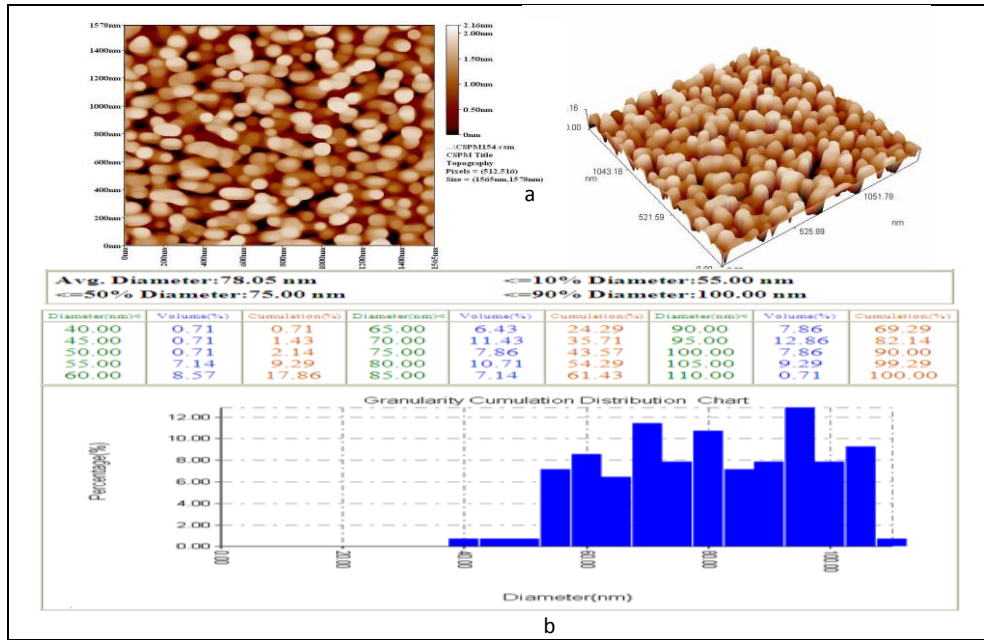
Grain size (nm)	d(A°)	hkl	2θ	
58,45	2.81422	100	31.7712	ZnO
45.70	2.60220	002	34.4373	
59.67	2.47254	101	36.3044	
78.00	2.09066	101	43.2398	Zn

2. دراسة الخصائص التركيبية النانوية لأغشية Zn المؤكسدة باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM)

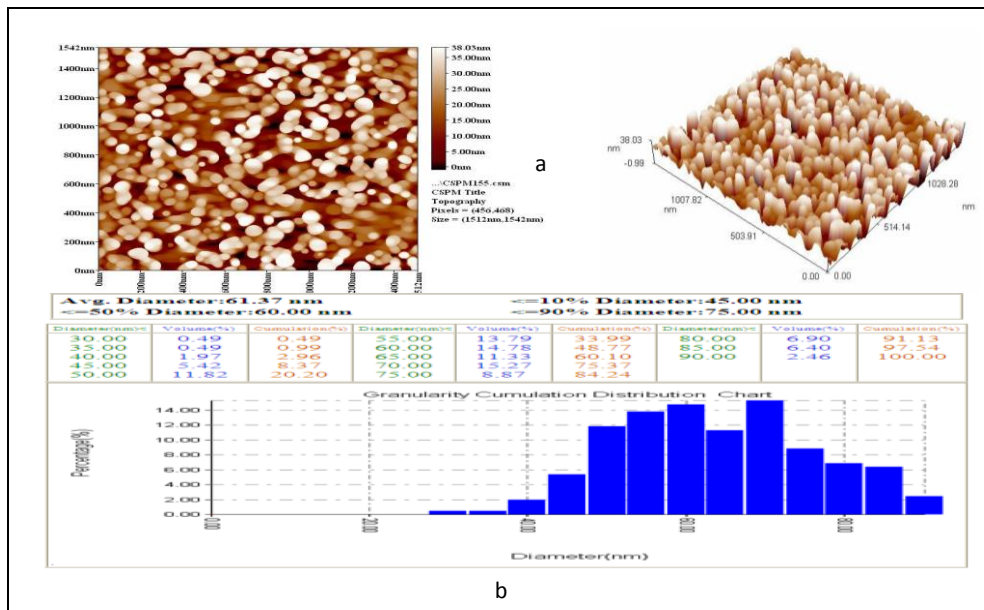
تم تصوير أغشية الزنك والمؤكسدة لمدة (30,20,10)sec بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) بعد تقطيع النماذج إلى أبعاد (1x2)cm. بينت الصور وجود تعرجات ومناطق ذات ارتفاع وانخفاض في جميع النتائج. عند الأكسدة لمدة 10sec بلغت هذه التعرجات بارتفاع 78.08nm كما في الشكل a(4) وانخفضت إلى



شكل (4) a- صورة فوتوغرافية لسطح غشاء الزنك المؤكسد 10sec باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) -b- الرسم البياني لغشاء الزنك المؤكسد لمدة 10sec باستعمال المجهر التحقيقي



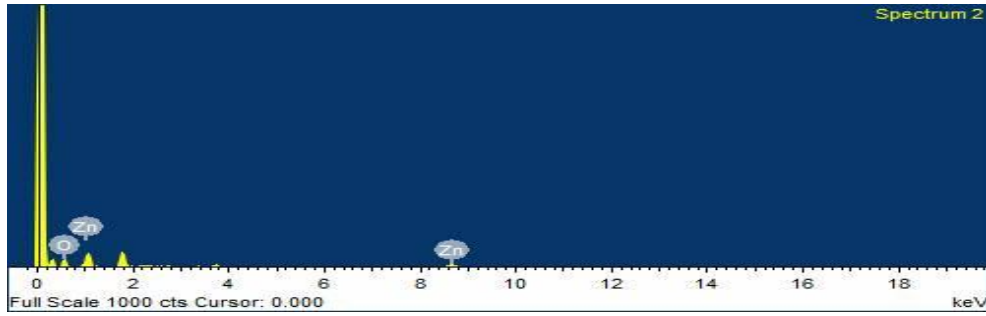
شكل (5) a- صورة فوتوغرافية لسطح غشاء الزنك المؤكسد لمدة 20sec باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) -b- الرسم البياني لغشاء الزنك المؤكسد لمدة 20sec باستعمال المجهر التحقيقي



شكل (6) a- صورة فوتوغرافية لسطح غشاء الزنك المؤكسد لمدة 30sec باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) -b- الرسم البياني لغشاء الزنك المؤكسد لمدة 30sec باستعمال المجهر التحقيقي

3. دراسة الخصائص التركيبية السطحية وتحليل العناصر لأغشية Zn المؤكسدة باستخدام تحليل العناصر EDX . تمت دراسة الخواص السطحية لغشاء الزنك عند اكسدته (10,20,30)sec . الشكل (7) يبين تحليل للعناصر بواسطة EDX) لغشاء Zn مؤكسد لمدة 10sec يمكن ملاحظة أن كمية الأوكسجين مساوية الى 26.22% اما كمية الزنك فهي مساوية الى 70.38% ونسبة قليلة جدا من السيلكون 3.41% . تشير النتائج الى ان نسبة أكسدة Zn وتحوله الى ZnO قليلة ولا تتجاوز 20% .

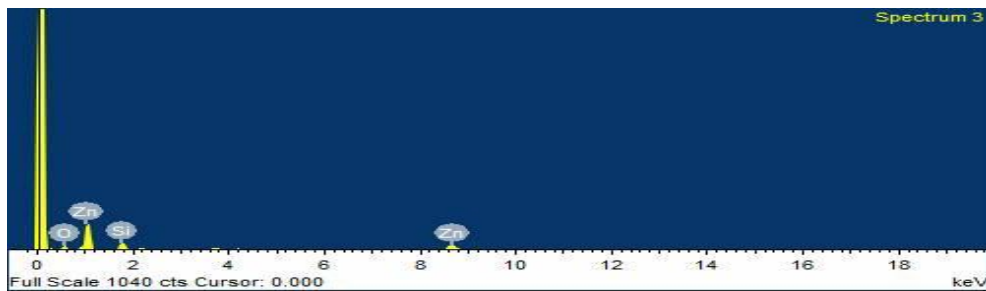
3. دراسة الخصائص التركيبية السطحية وتحليل العناصر لأغشية Zn المؤكسدة باستخدام تحليل العناصر EDX . تمت دراسة الخواص السطحية لغشاء الزنك عند اكسدته (10,20,30)sec . الشكل (7) يبين تحليل للعناصر بواسطة



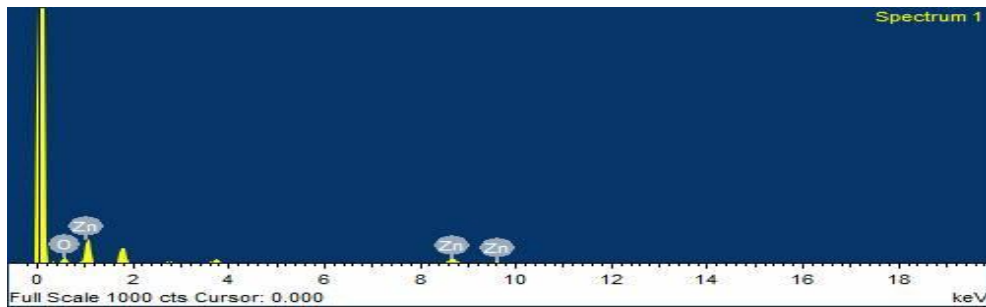
الشكل (7) يبين تحليل للعناصر (XRD) لغشاء Zn مؤكسد لمدة 10sec

الاوكسجين 49.81% وكمية الزنك 50.19 . نلاحظ ان كمية الاوكسجين مساوية الى كمية الزنك مما يدل على تحول الغشاء Zn الى غشاء

اما الشكل (8) فيبين نتيجة التحليل للعناصر لغشاء Zn مؤكسد لمدة 20sec ويظهر فيه ارتفاع في نسبة الاوكسجين بالمركب الى 63.72 % مع انخفاض في قيمة zn الى 36.26 . الشكل (9) يبين نتيجة التحليل للعناصر لغشاء Zn المؤكسد لمدة 30sec وفيه فان كمية



شكل (8) يبين تحليل للعناصر (XRD) لغشاء Zn مؤكسد لمدة 20sec



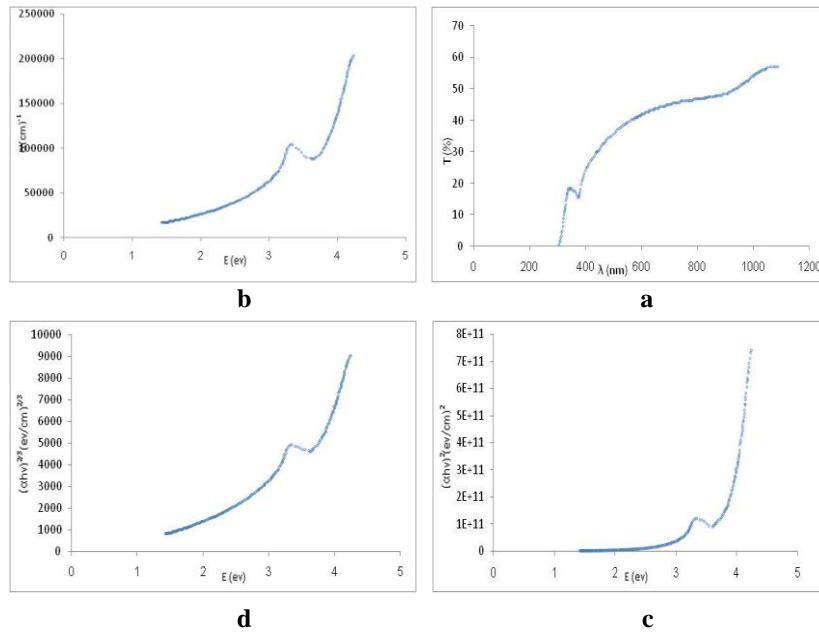
الشكل (9) يبين تحليل للعناصر (XRD) لغشاء Zn مؤكسد لمدة 30sec

فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة الغير مسموحة تم الاستعانة بالشكل (10)d والذي يمثل العلاقة ما بين $(\alpha hv)^{2/3}$ وبين طاقة الفوتون الساقط. الشكل يبين وجود عدة دالات للاتصاص وفجوة طاقة مسموحة 3.5eV وفجوة طاقة محظورة 3.8eV مما يدل على ان الأكسدة لمدة 10sec غير كافية لتحويل الزنك إلى اوكسيد الزنك بشكل كامل .

الشكل (11) يبين الخواص البصرية لنموذج مؤكسد لمدة 20sec وعند المقارنة مع الشكل السابق يمكن ملاحظة انخفاض في قيمة القمة الشاذة في الامتصاصية إما فجوة الطاقة المباشرة المسموحة والتي تم احتسابها من الشكل (11)b أصبحت (3.9eV) وفجوة الطاقة المباشرة الممنوعة (3.6eV) النتائج السابقة هي اكبر من النتائج المعتمدة لاوكسيد الزنك وتدل على كون الأكسدة لمدة 20sec هي غير كافية لتحويل أغشية الزنك إلى اوكسيد الزنك.

دراسة الخواص البصرية لنماذج ZnO

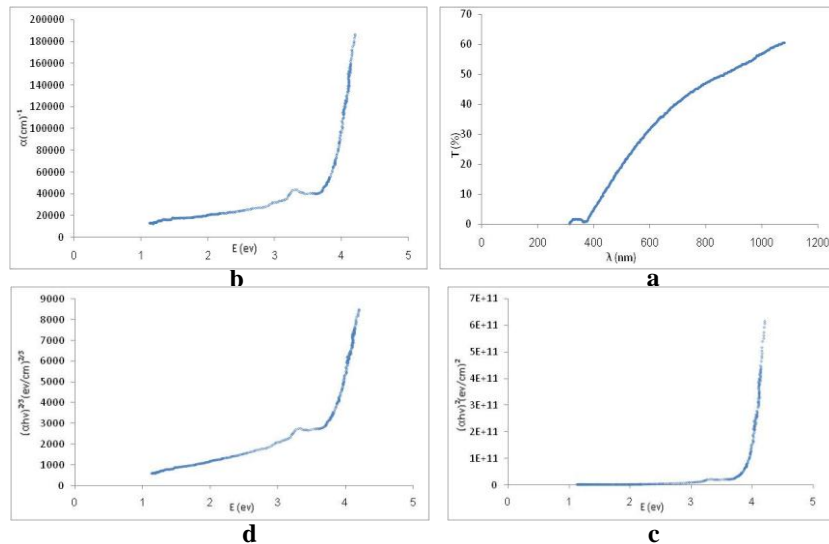
يقوم المطياف الخاص بجهاز محلل الطيف (UV spectrum) بإسقاط فوتونات عند طول موجي معين وبالتالي فان عملية امتصاص المادة لهذا الطول الموجي تعتمد على إمكانية تهيج بذراتها أو الكترولوناتها وتفاعلها مع هذه الطاقة كانتقالها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل . يبين الشكل (10)a النفوذية لمدى الطيف الواقع بين (300-1100)nm لنموذج مؤكسد لمدة 10sec وفيه يمكن ملاحظة وجود قمة تقع عند الطول الموجي (344)nm كما أن علاقة النفوذية غير متناسقة مع النفوذية لاوكسيد الزنك حيث تبدأ بالارتفاع عند الأطوال الموجية (980-1050)nm الشكل (10)b فيمثل العلاقة ما بين معامل الامتصاص و طاقة الفوتون الساقط . ولإيجاد فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة تم الاستعانة بالشكل (10)c والذي يمثل العلاقة ما بين $(\alpha hv)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط أما



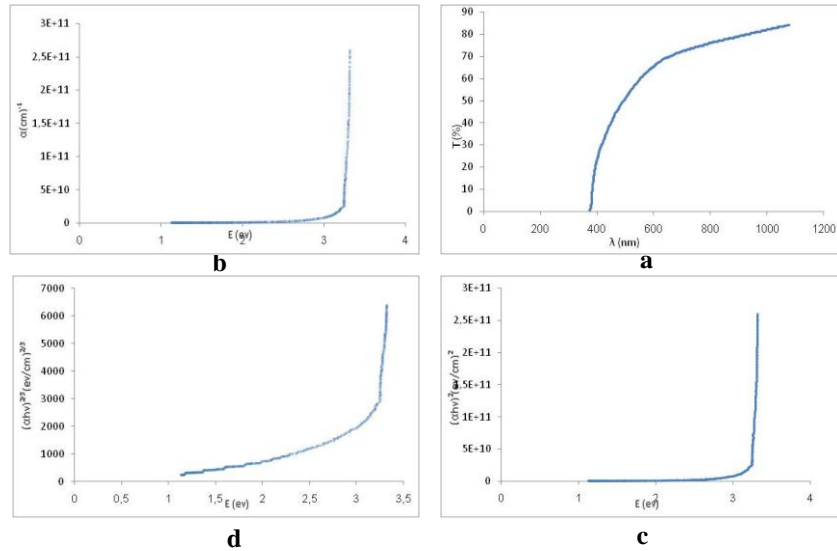
شكل (10) النتائج البصرية لنموذج مؤكسد لمدة 10 sec. -a- منحنى النفوذية كدالة للطول الموجي -b- معامل الامتصاص -c- فجوة الطاقة المباشرة المسموحة -d- فجوة الطاقة المباشرة المحظورة

وبنفس الطريقة تم احتساب مقدار فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة الممنوعة من الشكل (12)d وكانت تساوي 3.18eV. أن النتائج المعطاة من النموذج المؤكسد لمدة 30sec اتفقت بشكل كبير مع القيم المعطاة لأكسيد الزنك للباحثين [8][9] وبالتالي يمكن الاستنتاج بان اقل زمن أكسدة حرة لتحويل أغشية الزنك إلى أوكسيد الزنك هو 30 sec.

الشكل (12) يوضح الخواص البصرية لنموذج مؤكسد لمدة 30sec يبين الشكل (12)a النفوذية لهذا النموذج وهو مطابق إلى امتصاصية أغشية أوكسيد الزنك المعتمدة للباحث [7]. ومن الشكل (12)b تم احتساب فجوة الطاقة البصرية وهي تساوي 3.2eV اما فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة فكانت 3.22eV والتي تم احتسابها من الشكل (12)c برسم خط مستقيم على امتداد منحنى الامتصاص



شكل (11) النتائج البصرية لنموذج مؤكسد لمدة 20 sec. -a- منحنى النفوذية كدالة للطول الموجي -b- معامل الامتصاص -c- فجوة الطاقة المباشرة المسموحة -d- فجوة الطاقة المباشرة المحظورة



شكل (12) النتائج البصرية لنموذج مؤكسد لمدة 30 sec. a- منحنى النفوذية كدالة للطول الموجي b- معامل الامتصاص c- فجوة الطاقة المباشرة المسموحة d- فجوة الطاقة المباشرة المحظورة

2- ان اقل زمن لازم لتحويل غشاء من الزنك الى اوكسيد الزنك هو 30sec .
3- بينت نتائج X-Ray ان نماذج اوكسيد الزنك تملك نظام بلوري منظم بمعاملات ميلر (002) و (101)
4- بينت نتائج تحليل العناصر EDX ان نسبة تحول الزنك الى اوكسيد الزنك تتجاوز 99%
5- تعد هذه الطريقة في أكسدة الزنك زهيدة الثمن ولا تحتاج الى تقنيات او غاز الاوكسجين .

الاستنتاجات

تم تحليل النتائج باستعمال قياسات كارتات JCPDS^[5] والنظريات العلمية , بالإضافة الى المعلومات الواردة في الكتب والمجلات العلمية ومن الدراسات السابقة والبحوث التي أجريت على الكواشف القريبة من فحوى هذه الدراسة وتم التوصل الى الاستنتاجات الآتية :
1- إمكانية تحويل الزنك الى اوكسيد الزنك باستعمال مسخنات حرة بدون أفران وبطريقة رفع درجة حرارة الغشاء الى 510°C وخفضها بسرعة بفجوة طاقة بلغت 3.18eV.

المصادر

1- Al-Sabayleh, M.A., J. Sci. Med., 20(1) 17(2008).
2- Kislov N., Lahiri J., Verma H., Stefanakos D., Batzill M., Photocatalytic degradation of methyl orange over single crystalline ZnO: orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO, Langmuir, 25, 3310–3315 (2009)
3- S.M. Sze, “Semiconductor Devices Physics and Technology” Translated to Arabic by F.G. Hayaly, H.A. Ahmed, Baghdad, (1990).
4- Synthesis and Characterization of ZnO / SiO2 Core - Shell Microparticles and Photolytic Studies in Methylene Blue. Ali İmran Vaizoğullar, Ahmet Balci International Journal of Research in Chemistry and Environment Vol. 4 Issue 2 April (161-165) 2014
5- Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, 25/sec.18 UNIV.of ARIZONA .

6- Zhaia Jing, TAO Xia, PUA Yuan, ZENGA Xiao-Fei, CHEN Jian - FENG” Core-shell structured ZnO/SiO2 nanoparticles: Preparation characterization and photocatalytic property” Applied Surface Science, 257, 393–397 (2010)
7- H. L. Tsaia, W.C. Lia, M. J. Chena, M. Shiojirib, J.R. Yang a, The structure and ultraviolet electroluminescence of n-ZnO–SiO2–ZnO nanocomposite/ p -GaN heterojunction LED. ECS Transactions, 33 (2) 267-275 (2010)
8- A.G. Milnes & D.L. Feucht, “Heterojunctions and Metal-Semiconductor junction”, Academic Press, London, (1972).
9- J. SUSKI, D. LARGEAU and A. STEYER. Optically Activated ZnO/SiO2, /Si Cantilever Beams, Sensors and Actuators A, 24221-225(1990)

Studying the Structural and Optical Properties of ZnO how Prepared by oxidation free quick hating

Abdul Majeed E. Ibrahim¹, Raid A.Isma'1², Wlla M. Mohammed¹

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

² Applayed science Department , University of technology , Baghdad , Iraq

Abstract

In this study we oxidation thin film of Zinc on glass substrate in 510°C and oxidation time (10,20,30)sec . we intrusion the Zinc by using thermal diffusion. we exchange oven by appliance heater. the result show possibility relatively zinc oxide without using oxygen gas or closed oven and relatively so fast .this path is applied in production industrially and for large quantity. spectral analysis and elements analysis EDX explicit conversion zinc to zinc oxid purity 99% in oxidation time 30 sec . X-Ray analysis show that zinc oxid have Crystal system in crystal planes (002) and (101) .and AFM analysis show average nano dimension is 61.37nm .the study of optical properties clarifies the conversion. the result of energy gap for allow direct transmission 3.22eV and the energy gap for forbidden transmission 3.18eV .