

دراسة الخواص البصرية لأغشية ZnO-CoO الرقيقة المحضرة بتقنية الليزر النبضي (PLD)

أحمد غازي كريم* ، نديم خالد حسن
قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، العراق
*البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الأول
ag230061pep@st.tu.edu.iq

مستخلص:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك وأكسيد الكوبلت (ZnO-CoO) بتقنية الترسيب بالليزر النبضي (PLD) على شرائح الزجاج . وطاقات مختلفة (150 ، 210 ، 220 ، 240) mJ وعدد نبضات مختلفة puls (300 ، 420 ، 440 ، 480) وتم دراسة تأثير طاقة الليزر وعدد النبضات على الخواص البصرية وذلك لمعرفة الامتصاصية والنفاذية وفجوة الطاقة بزيادة طاقة الليزر وعدد النبضات. وجد ان الامتصاصية تزداد مع زيادة طاقة الليزر وعدد النبضات. اما النفاذية تقل مع زيادة طاقة الليزر وعدد النبضات. واما فجوة الطاقة تقل مع زيادة طاقة الليزر وعدد النبضات.

الكلمات المفتاحية : ZnO-CoO ، PLD ، أغشية رقيقة ، خصائص بصرية .

Study of the optical properties of ZnO-CoO thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD) technique

Ahmed Ghazi Kareem ، Nadim Khaled Hassan
Department of Physics , Collage of Education for Pure Science ،
University of Tikrit ، Tikrit ، Iraq.
E-mail: ag230061pep@st.tu.edu.iq

Abstract :

Thin films of zinc oxide and cobalt oxide (ZnO-CoO) were prepared by pulsed laser deposition (PLD) technique on glass slides. Different energies (150, 210, 220, 240)mJ and different pulse numbers (300, 420, 440, 480)puls were used. The effect of laser energy and number of pulses on the optical properties was studied to determine the absorbance, transmittance and energy gap with increasing laser energy and number of pulses. It was found that the absorbance increases with increasing laser energy and number of pulses. The transmittance decreases with increasing laser energy and number of pulses. The energy gap decreases with increasing laser energy and number of pulses.

Key words: ZnO-CoO, PLD, thin films, Optical properties.

1- المقدمة

أن أحد فروع فيزياء الحالة الصلبة هو فرع فيزياء الأغشية الرقيقة وهي عبارة عن طبقة أو عدة طبقات رقيقة ذات سمك دقيق للغاية [1]. ونظراً لسمكها الدقيق يتم ترسيبها على قاعدة داعمة، ويتم تحديد نوع القاعدة حسب مادة الغشاء والغرض منه [2]. أن الأهمية البالغة للأغشية الرقيقة في مجال الصناعات الالكترونية والرقمية وزيادة الطلب الصناعي وتطبيقاته واستخداماته المتقدمة أدى إلى تقدم تطبيقات الأغشية الرقيقة. تم استخدام الأغشية الرقيقة في مجال علم الإلكترونيات، حيث تم توظيفها في أجهزة الذاكرة المغناطيسية، وكذلك في الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits). كما تم استخدامها في دوائر الفتح والغلق، وفي تصنيع المقومات (Rectifiers)، والترانزستورات (Transistors)، والمضخمات (Amplifiers)، والثنائيات (Diodes)، بالإضافة إلى الخلايا الشمسية والكواشف (Detectors) والمحارير الاشعاعية [3]. وكذلك تم استخدام الأغشية الرقيقة في عمليات التداخل في أجهزة الاستنساخ والتصوير الفوتوغرافي. كما تم توظيفها في طلاء العدسات والمرابا والمرشحات لبعض الأطوال الموجية ذات الخصائص المميزة، مما ساعد في تقدم صناعة الخلايا الشمسية والكواشف بشكل عام [3، 4]. تعتبر الأغشية الرقيقة ذات أهمية كبيرة في تعويض بعض مكونات الدائرة الكهربائية، وذلك بفضل حجمها الصغير ووزنها الخفيف. لذا تم استخدامها في تصنيع الحاسبات والمجاهر الإلكترونية، بالإضافة إلى دورها في تطوير أبحاث الفضاء. كما تم الاستفادة منها في طلاء بعض المواد لحمايتها من التآكل الكيميائي الناتج عن الظروف

البيئية، وكذلك التآكل الناتج عن تشغيل بعض أجزاء الآلات. كما تُستخدم أيضاً لتحسين المظهر الجمالي للمواد، مثل طلاء المعادن الرخيصة بمواد ثمينة لزيادة قيمتها المادية والجمالية [5]. على الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة لإنتاج الأغشية الرقيقة من مختلف الفئات ودرجات النقاء من حيث الجودة والسرعة والتكلفة، إلا أنه يمكن تصنيف هذه الطرق تحت طريقتين تقنيتين تعرفان بالطرق الفيزيائية والكيميائية، مثل إشعاع الأيونات بالتيار المستمر [6]، وتقنية السول-جيل [7]، والترسيب بالرش الحراري [8]، والرش الميكروني (RF) [9]، والترسيب الحراري للبخر (C.V.D) [10]. ومن أهم وأبسط الطرق المستخدمة لإنتاج الأغشية الرقيقة طريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD)، وتتميز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بثبات عالٍ في خصائصها الفيزيائية بمرور الوقت [11]. في هذا البحث، تم استخدام أكسيد الزنك، وهو مركب غير عضوي له الرمز الكيميائي (ZnO). وهو مسحوق أبيض غير قابل للذوبان في الماء. إنه شبه موصل مانح من النوع n ذو بنية بلورية سداسية [12]، ويتميز بفجوة طاقة مباشرة واسعة (3.2) إلكترون فولت [13]، واستقرار كيميائي وحراري ممتاز [14]. يهدف البحث الحالي إلى دراسة تأثير عدد النبضات وطاقة الليزر على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوبة بأكسيد الكوبالت.

2 - الجانب النظري

يمكن تعريف الامتصاصية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع الذي يمتصه الغشاء (I_A) إلى شدة الإشعاع الساقط على نفس الغشاء (I_0)، يرمز لها

حيث: B_0 : ثابت يتناسب عكسياً مع عشوائية المادة، $h\nu$: طاقة الفوتون بوحدات (eV)، E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV)، r : معامل اسي يأخذ القيم $[2,3,1/2,3/2]$ اعتماداً على نوعية المادة ونوع الانتقال الالكتروني.

3 - طريقة العمل

1-3 تحضير العينات

يأخذ (1gm) من أكسيد الزنك (ZnO) و (1gm) من أكسيد الكوبلت (CoO) نمزجها مع بعضهما البعض يصبح وزنها بعد المزج (2gm) باستخدام ميزان حساس من نوع (Mettler. A.K-) (160) ذي حساسية (10^{-4}) بعدها نضيف محلول داي اثل ايتير (5mL) الى المزيج في أسطوانة زجاجية. ثم يوضع المسحوق في جهاز الالتراسونك لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة (30°C) يعمل الالتراسونك على رج المسحوق حتى يتجانس عن طريق الموجات فوق الصوتية. في اليوم الثاني يخرج المسحوق من جهاز الالتراسونك نلاحظ تبخر محلول داي اثل ايتير نضع المسحوق في علبة زجاجية لمدة ساعة كاملة بعدها نجفف المسحوق بدرجة حرارة (60°C) بواسطة مجفف ثم نخرج المادة الممزوجة (المسحوق) المكون من أكسيد الزنك وأكسيد الكوبلت $(\text{ZnO} + \text{CoO})$.

بعد ذلك تم وضع المسحوق في قالب خاص مصنوع من مادة الفولاذ السبائكي يكون القطر الداخلي للقالب (1.2 cm)، ليتم كبسه بمكبس هيدروليكي بقوة تعادل (4.5) طن ولمدة (10) دقيقة لنحصل على قرص بسُمك (0.5 cm) ونصف قطر (1cm)، حيث يتم كبس المسحوق من الأعلى بمكبس علوي وآخر من الأسفل في نفس الوقت

الرمز (A) ويعبر عنها بالعلاقة التالية: [15،16]

$$A = I_A / I_0 \quad (1)$$

حيث.. A: الامتصاصية، I_A : شدة الاشعاع الممتص، I_0 : شدة الاشعاع الساقط. كما تُعرّف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الذي يمر عبر الغشاء (I) إلى شدة الإشعاع الساقط عليه (I_0)، ويرمز لها بالرمز (T) ويمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية [17،18]:

$$T = I / I_0 \quad (2)$$

حيث.. T: النفاذية، I: شدة الاشعاع النافذ، I_0 : شدة الاشعاع الساقط. تُعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة المطلوبة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل. هي المسافة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، وُسّمت بالفجوة المحظورة أو الممنوعة لأنها منطقة شبه خالية من المستويات الطاقة. في أشباه الموصلات النقية، لا تستقر الإلكترونات في هذه الفجوة، بينما في أشباه الموصلات المشوبة، يمكن أن تتواجد فيها لفترة زمنية قصيرة جداً. وتُعتبر هذه الفجوة عاملاً مهماً في تحديد نوع المادة الصلبة، تعتبر فجوة الطاقة البصرية واحدة من أهم الثوابت البصرية المستخدمة في فيزياء أشباه الموصلات، حيث تُعتمد في تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف والثنائيات الضوئية وغيرها. يتم اختيار مواد شبه موصلة تمتاز بفجوة طاقة ممنوعة تتناسب مع طاقة الفوتونات في نطاق الطيف المرئي والفوق بنفسجي وتحت الحمراء، وذلك لتحديد مقدار الفوتونات التي يتم نفاذها أو امتصاصها أو انعكاسها على الغشاء [19]:

$$\alpha h\nu = B_0 (h\nu - E_g^{opt})^r \quad (3)$$

تم استخدام قواعد زجاجية ذات أبعاد هندسية (mm) $1.2 \times 25 \times 75$ من صنع ألماني (ISOLAB) لترسيب الأغشية الرقيقة عليها باستخدام تقنية الترسيب بالليزر النبضي (PLD). يبين الشكل (1) عملية ترسيب الاغشية وكيفية تثبيت الشريحة الزجاجية أمام الهدف.

فنحصل على عينة مكبوسة ومتناسكة الخصائص الفيزيائية، إذ تعد عملية الكبس بوساطة القوالب من عمليات التشكيل ذات الجدوى الاقتصادية، وإن المكبس الهيدروليكي المستعمل في كبس قرص أكسيد الزنك وأوكسيد الكوبلت أمريكي المنشأ مُصنع من قبل شركة (Across international).



الشكل (1): يبين صورة لحجرة الترسيب و جهاز الليزر المستخدم في ترسيب الأغشية.

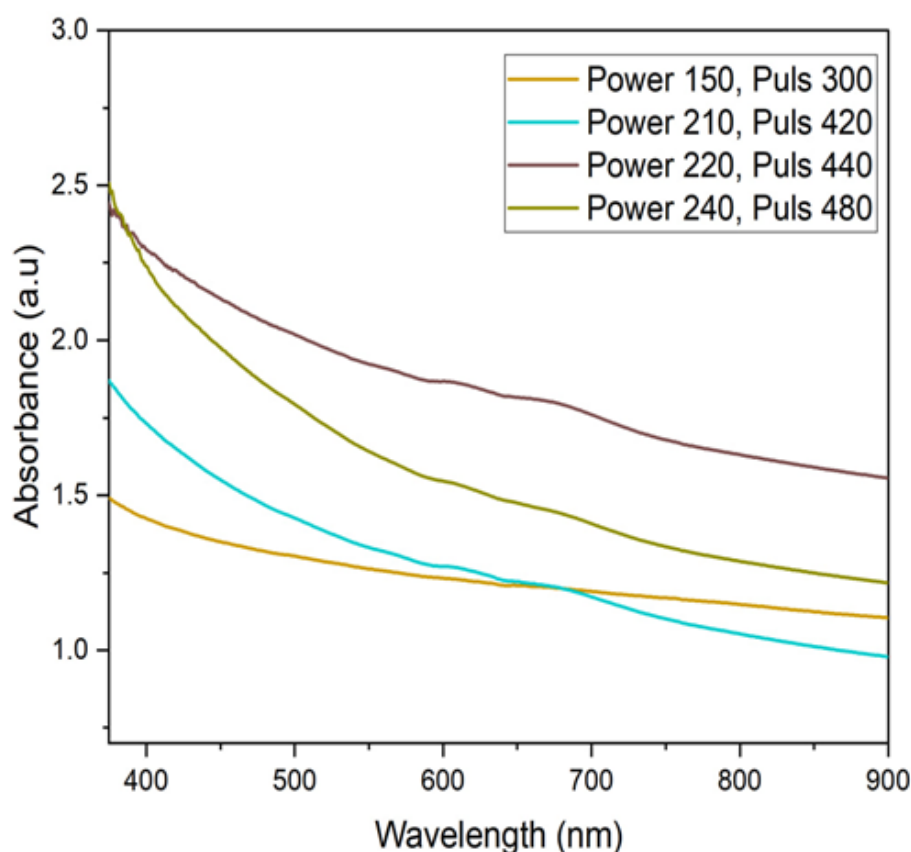
تكون ذات امتصاصية عالية عند الاطوال الموجية القصيرة التي تكون اقل من 400nm ، مما يشير ان المادة تكون ممتصة بشكل قوي في هذه المنطقة. كما نلاحظ انخفاض الامتصاصية مع زيادة الطول الموجي، ويعتبر سلوك شائع لأن الكثير من المواد تكون ذات امتصاص اكثر في منطقة (U.V.) وأقل امتصاص في المنطقة المرئية وتحت الحمراء. كما نلاحظ من الرسم ان الامتصاصية تزداد مع زيادة

4 - النتائج والمناقشة

1-4 الامتصاصية

تعتمد الامتصاصية بشكل عام على طاقة الفوتونات التي تسقط على المادة شبه الموصلة، بالإضافة إلى نوع المادة وتركيبها البلوري، وكذلك خشونة السطح ومواقع الشوائب داخل المادة. يوضح الشكل (3) طيف الامتصاصية كدالة لطول الموجة. من الرسم تبين ان جميع العينات

طاقة الليزر وعدد النبضات وهذا يؤدي الى زيادة انتظام الترتيب الداخلي للذرات وتقليل العيوب التركيبية أدت الى تقليل المستويات الموضعية ويؤدي هذا الى تقليل طاقة السطح والغشاء .

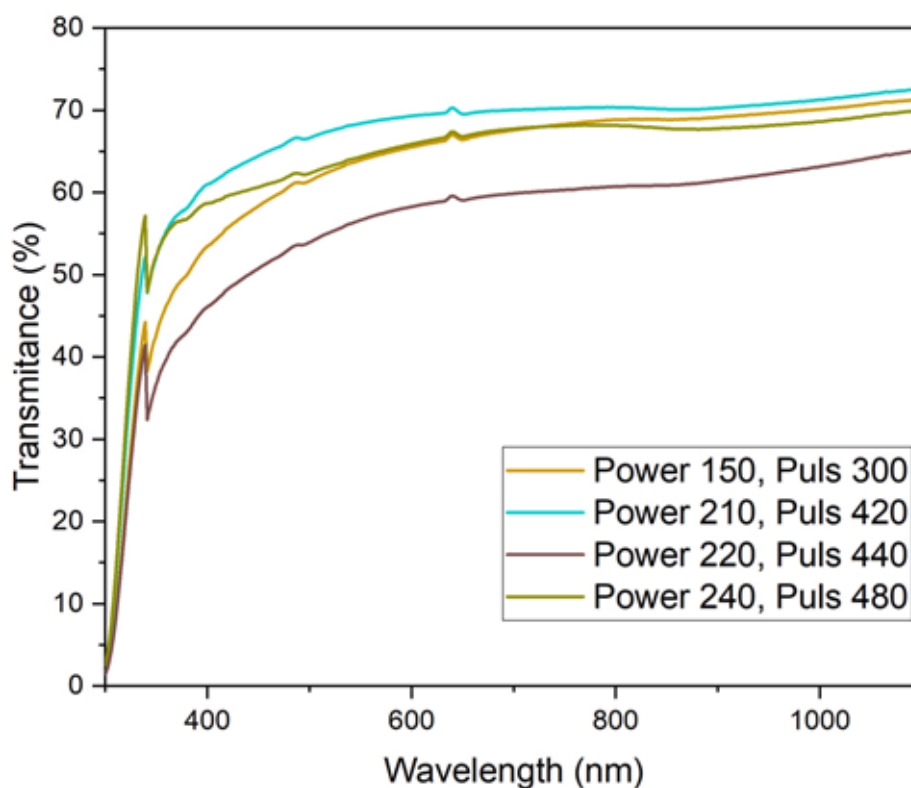


الشكل (2): يوضح تغيير امتصاصية المركب أكسيد الزنك وأوكسيد الكوبلت.

2-4 النفاذية

ان النفاذية تكون منخفضة في بداية الطيف للاطوال الموجية القصيرة التي تكون اقل من (400 nm) ثم ترتفع وتستقر عند اطوال موجية اكبر . ويعتبر هذا سلوك طبيعي لان المواد عادة تكون ممتصة في منطقة الاشعة فوق البنفسجية (UV) ، وحيث تصبح اكثر شفافية في الاطوال الموجية الأكبر . كما نلاحظ من الرسم ان النفاذية تقل مع زيادة طاقة الليزر وعدد النبضات وذلك لزيادة سمك الغشاء.

تمت دراسة طيف النفاذية الضوئية لأغشية المركب أكسيد الزنك وأكسيد الكوبلت (ZnO-CoO) الرقيقة المرسبة على الركائز الزجاجية. ضمن مدى الأطوال الموجية التي تتراوح بين (300-1100 nm)، ويوضح الشكل (4) مخطط طيف النفاذية بالنسبة للطول الموجي ولعدة نسب مختلفة من الطاقات والنبضات ، من الرسم تبين ان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ، كما نلاحظ

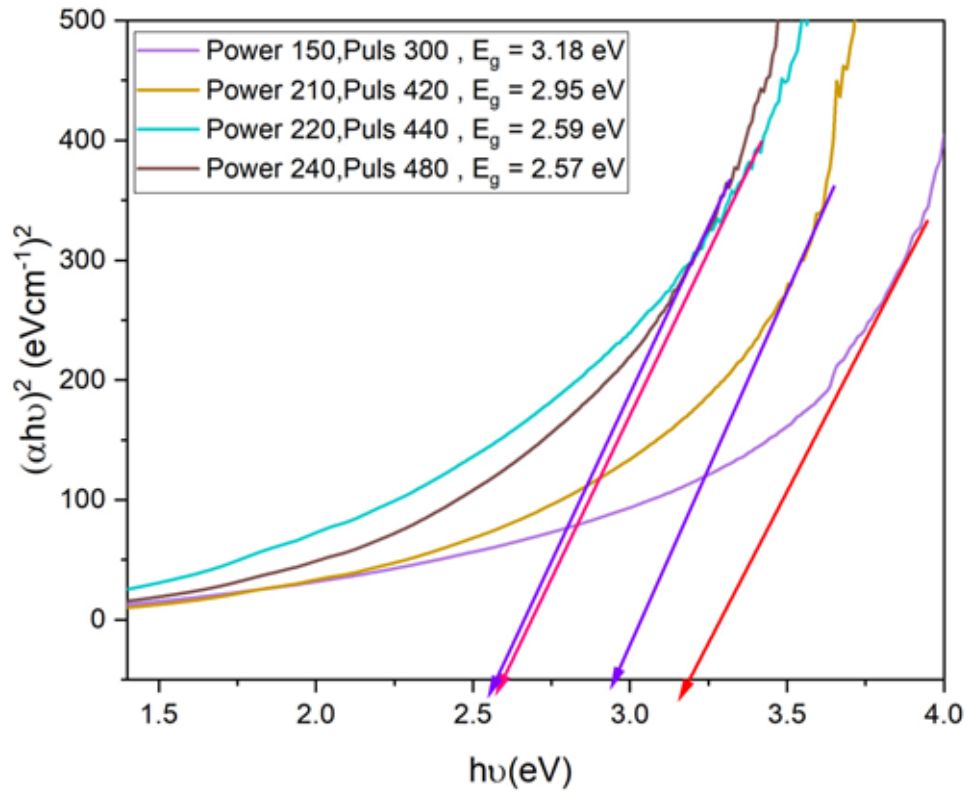


الشكل (3): يوضح تغيير نفاذية المركب أوكسيد الزنك وأوكسيد الكوبلت.

3-4 فجوة الطاقة البصرية

الطاقة البصرية ويعود السبب في ذلك الى زيادة التبلور وزيادة حجم الحبيبات للمادة وكذلك زيادة في العيوب البلورية وتبعاً لذلك تزداد المستويات الموضعية قرب حزمي التكافؤ والتوصيل مما ادى الى انخفاض مقدار فجوة الطاقة .

ان فجوة الطاقة المحصورة تعتمد غالباً على توزيع وترتيب الذرات في الشبكة البلورية للأغشية الرقيقة والبنية البلورية لها، والشكل (5) يوضح قيمة فجوة الطاقة لعينات من أوكسيد الزنك وأوكسيد الكوبلت المُحضّر على قواعد من الزجاج ويوضح فجوة الطاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ ev للمحور العمودي و $(h\nu)$ ev على المحور الافقي حيث يشير السهم الخطي الى فجوة الطاقة المباشرة للأغشية الرقيقة حيث نلاحظ عند زيادة الطاقة وزيادة عدد النبضات يؤدي الى انخفاض في فجوة



الشكل (5): يوضح تغيير قيم فجوة الطاقة للمركب أكسيد الزنك وأوكسيد الكوبلت.

المصادر

- [1] O. S. Heavens, "Thin Film physics", John Wiley and Sons Inc., New York, (1973).
- [2] S. A. Salaman, "Preparation and study of some semiconducting properties of CuI (SexT1-x) Thin Films", M.Sc. Thesis, Science College, Al-Mustaniriya University, (1998).
- [3] L. Eckortova, "Physics of Thin Films", (plenum press), (1977).
- [4] H. G. Rashid, "Design and optimization of Thin Films optical filters with applications in the visible and infrared regions", Ph.D. Thesis, Education College Al-Mustaniriya University, (1996).

5 - الاستنتاجات

أظهرت لنا القياسات البصرية تأثير زيادة طاقة الليزر وزيادة عدد النبضات على عينات المركب (ZnO-CoO) النانوية المرسبة على قواعد من الزجاج بتقنية PLD ان الامتصاصية تزداد مع زيادة طاقة الليزر وزيادة عدد النبضات وان النفاذية تقل مع زيادة طاقة الليزر وعدد النبضات وذلك لزيادة الامتصاصية وان فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة طاقة الليزر وعدد النبضات.

thala, A., Rajesh, S., & Vidhya, B. (2021). Highly crystalline V_2O_5 and V_6O_{13} thin films by PLD and a study on morphology transition of V_2O_5 by post annealing. Vacuum, 187, 110097. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110097>

[13] Robert C. Weast, "Handbook Of Chemistry & Physics", 59th Ed. Crc Press (1978-1979).

[14] Bhargava R. N., "Properties Of Wide Band Gap II-VI Semiconductors", Emis Data Reviews Series No. 17, Inspec, London, Uk, (1997).

[15] Khelladi, N. B., & Sari, N. E. C. (2014). Optical properties of ZnO thin films prepared by Sol-gel method. In 2014 North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV) (pp. 1-3). IEEE.

[16] Benelmadjat, H.; Boudine, B. and Halimi. (2009). Fabrication and Characterization of pure and Sn/Sb doped ZnO thin Films deposited by Sol-gel method. Optics & Laser Technology, 167(243).

[17] A. M. H. Al-Alyan, S. J. Mohammed, and W. M. M. Amin. (2022) "Investigation of the structural, optical, and electrical characteristics of $SnO_{2x}(Bi_2O_3)_y$ films and their sensing applications," Ph.D. dissertation, Coll. of Education for Pure Sciences, Tikrit Univ., p. 93.

[18] Babeva, T. (2020). "Optical Thin Films and Structures: Design and Advanced Applications". Coatings, 10(11), 1140.

[19] Nour Mohammed Ali Al-Karkhi. (2012). "Study of Structural and Optical Properties of (ZnO:Sn) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis," M.Sc. thesis, University of Diyala, Iraq.

[5] R. W. Berry, P. M. Hall and T. Harris, "Thin Film Technology", Litton Education publishing, New York, (1969).

[6] Henry, H. K., Johnston, B., Liao, D., Sahadeo, E., & Lee, S. B. (2020). Dual effect of structure and hydration on magnesium-ion insertion into electrodeposited V_2O_5 thin films. Journal of The Electrochemical Society, 167(11), 110523. DOI 10.1149/1945-7111/aba36e

[7] Moro, M. V., Aðalsteinsson, S. M., Tran, T. T., Moldarev, D., Samanta, A., Wolff, M., & Primetzhofer, D. (2021). Photochromic Response of Encapsulated Oxygen-Containing

[8] Yttrium Hydride Thin Films. physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters, 6(51), 8060002 <https://doi.org/10.1002/pssr.202000608>

[9] Kose, E., & Aydogu, S. (2022). The structural, optical properties, surface and electrical properties of vanadium pentoxide (V_2O_5) films produced at different substrate temperatures. Optik, 268, 169775. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169775>

[10] Sultan, M. T., Ignatova, K., Thorsteinsson, E. B., & Arnalds, U. B. (2022). Structural morphology and electrical transitions of V_2O_3 thin films grown on SiO_2/Si by high power impulse magnetron sputtering. Thin Solid Films, 742, 139048. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139048>

[11] Sreedhara, M. B., Ghatak, J., Bharath, B., & Rao, C. N. R. (2017). Atomic layer deposition of ultrathin crystalline epitaxial films of V_2O_5 . ACS applied materials & interfaces, 9(3), 31783185. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14882>

[12] Vijay, V. S., Varghese, R., Sakun-