

دراسة تأثير عدد النبضات ودرجة حرارة التلدين على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النانوية (ZnO) المحضرة باستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

حسن إبراهيم أحمد¹ ، قاسم حمادي السامرائي²
^{1,2} قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق.
*البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الاول.
البريد الإلكتروني: hi230074pep@st.tu.edu.iq

مستخلص:

يتناول هذا البحث دراسة تأثير عدد النبضات ودرجة حرارة التلدين على الخصائص البصرية لأغشية ZnO النانوية المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي (PLD). أظهرت النتائج أن زيادة عدد النبضات من 100 إلى 300 نبضة أدى إلى تناقص الامتصاصية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، وخاصةً عند الأطوال الموجية الأقل من 400 نانومتر. كما لوحظ أن النفاذية الضوئية تزداد تدريجياً مع زيادة عدد النبضات ودرجة حرارة التلدين، مما يشير إلى تحسن في كثافة ونوعية الغشاء. إضافةً إلى ذلك، ازدادت فجوة الطاقة البصرية بزيادة درجة حرارة التلدين وعدد النبضات، نتيجة لتحسن التبلور وزيادة حجم الحبيبات وظهور مستويات طاوقية موضعية قرب حزمي التكافؤ والتوصيل. تعكس هذه النتائج أن التحكم في عدد النبضات ودرجة الحرارة يمكن أن يُستخدم بفعالية لضبط الخصائص البصرية لأغشية ZnO لتطبيقات إلكترونية وبصرية دقيقة.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البصرية، الأغشية الرقيقة، ZnO، P.L.D.

Study of the effect of pulse number and annealing temperature on the optical properties of zinc oxide (ZnO) nanofilms prepared using pulsed laser deposition (PLD)

Hassan Ibrahim Ahmed^{1*} , Qasim Hammadi Al-Samarra'i²

^{1,2} Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University, Tikrit, Iraq.

Email: hi230074pep@st.tu.edu.iq

Abstract :

This research investigates the effect of pulse number and annealing temperature on the optical properties of ZnO nanofilms prepared by pulsed laser deposition (PLD). The results showed that increasing the pulse number from 100 to 300 pulses resulted in a decrease in the absorbance in the UV region, especially at wavelengths below 400 nm. It was also observed that the optical transmittance gradually increased with increasing pulse number and annealing temperature, indicating an improvement in the film density and quality. Furthermore, the optical energy gap increased with increasing annealing temperature and pulse number, resulting from improved crystallinity, increased grain size, and the emergence of localized energy levels near the valence and conduction bands. These results demonstrate that controlling the pulse number and temperature can be effectively used to tune the optical properties of ZnO films for microelectronic and optical applications.

Key Words: Optical properties, thin films, ZnO, P.L.D.

1- المقدمة

بدأ العمل في مجال تحضير الاغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر [1]، حيث كان الحصول على أول طبقة رقيقة عام 1838 بواسطة التحليل الكهربائي [2]، وتحظى الأغشية الرقيقة في الوقت الحاضر بعناية كبيرة، وذلك لاستخدامها ضمن مجالات متعددة ان تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الالكترونية الرقيقة والكواشف (Detectors) ومرشحات التداخل ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد دخلت في مجالات بناء الحاسبات الالكترونية الرقمية والمجالات البصرية وفي صناعة المقاومات والمتسعات والمفاتيح الكهربائية والتوصيلات الرقيقة والخلايا الشمسية وفي تطوير أجهزة أبحاث الفضاء [3]. على الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في انتاج الطبقات الرقيقة بمختلف فئاتها وبدرجات نقاوتها من الجودة، السرعة والتكلفة فأن هذه الطرق يمكن ادراجها تحت اثنين من الأساليب التقنية ويعرفان بالطرق الفيزيائية والكيميائية، مثل اشعاع ايون التيار المستمر [4] وتقنية سول جل [5] والترسيب الحراري بالرش [6] التريذ الماكنروني (RF) [7] وترسيب البخار الحراري (CVD) [8] ومن اهم وابسط الطرق المتبعة لإنتاج الاغشية الرقيقة هي طريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD) وتمتلك الاغشية المحضرة بهذه الطريقة استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن [9].

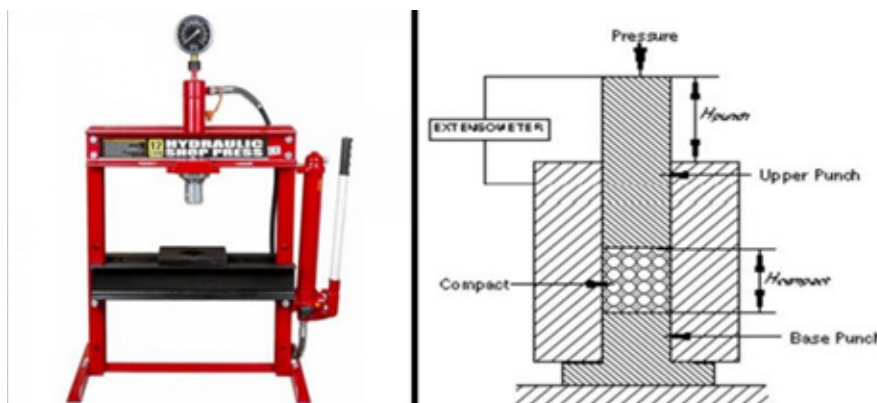
يعتبر اوكسيد الزنك مركب لا عضوي ذو الاسم الكيميائي (ZnO) وهو مسحوق أبيض غير ذائب في الماء، وهو شبة موصل كثير الاستعمال في

مجالات مختلفة مثل النبائط الالكترونية والاجهزة الضوئية والتحفيز السمعي، ويستخدم ايضا كمادة مساعدة إلى العديد من المنتجات بما فيها الترانزستورات والدايودات. كذلك المستحضرات والمراهم الطبية، والبطاريات الكهربائية. وهي مادة جيدة ذات مواصفات كثيرة ومناسبة للتقانات العالية مثل الثنائيات الباعثة، واجهزة الكشف السمعية، واجهزة التحسس. وزاد الاهتمام بأوكسيد الزنك النانوي لما له من خصائص تمكنه من دخول العديد من المجالات والتطبيقات حيث يتميز بالقوة العالية، وخفة الوزن صغر الحجم وكذلك التفاعل الكيميائي الجيد [10]، وفي التطبيقات الحيوية [11]. في هذا العمل تم دراسة الخصائص والبصرية للبنية النانوية لأوكسيد الزنك النانوي متعدد التبلور عند عدد نبضات متغير (100|200|300)puls ودرجة حرارة متغيرة.

2- الجزء العملي

2-1 تحضير مساحيق المواد والأقراص

استخدم مسحوق أو كسيد الزنك النانوي (ZnO NPs) النقي بنسبة (99.0) والمجهز من شركة (Sig-ma-Aldrich)، اذ تم وزن المسحوق باستخدام ميزان الكتروني صنع (Metller. A.K-160) حساسيته مقدارها $mg(10^{-5})$ بعد وزن المسحوق يتم طحن المسحوق باستخدام هاون خزفي لمدة (20)min وبعدها كبس المسحوق بقوة ضغط (8)ton في قالب خاص (steel stainless) بقطر (10)mm ويسمك (1)cm ولمدة (5)min باستخدام مكبس هيدروليكي أمريكي من شركة (across international) كما موضح في الشكل (1) لإنتاج الأقراص.



الشكل (1): يوضح المكبس الهيدروليكي المستخدم في كبس العينات.

2-2 تهيئة الارضيات للترسيب

استخدم للترسيب قواعد من زجاج الكوارتز (سلايدات) لها أبعاد هندسية (2.5, 1.5) cm وبسمك (1) mm صينية الصنع نوعها (AFCO) ليتم عمل اغشية رقيقة على سطحها وتم تنظيفها لتكون جاهزة قبل البدء بعملية الترسيب باتباع الخطوات الآتية:

- باستخدام الماء المقطر يتم غسل الارضيات لإزالة الأوساخ والشوائب العالقة على سطوحها .
- بعد الغسل بالماء المقطر يتم غمر الارضيات في حوض زجاجي يحوي كحول الإيثانول ذي النقاوة (96) ولمدة (15) min.
- وبواسطة قماش ناعم تجفف القواعد الزجاجية وتحفظ في حافظات خاصة.

2-3 منظومة الترسيب

استعمل ليزر النديميوم ياك (Nd:YAG La-) (ser System) في عملية الترسيب للأغشية الرقيقة على ارضيات الكوارتز حيث تتكون المنظومة من نظام تحكم حاسوبي ومجهز قدرة وأيضاً نظام تبريد داخلي ومسار أشعة الليزر يثبت يدوياً على الهدف،

حزمة الليزر تكون بطول موجي (1064) nm وبطاقة مقدارها (1000) mJ وبتردد مقداره (6) HZ وزمن نبضي (10) nsec حيث يتم تسلط هذه الحزمة من الليزر والتي تبعد (15) cm من مادة الهدف الموجود داخل حجرة (ناقوس) اسطوانية الشكل مصنوعة من مادة الكوارتز وتكون مفرغة من الهواء ضغط منخفض (10^{-3}) mbar وفي درجة حرارة الغرفة ويتم تثبيت الشريحة الزجاجية فوق مادة الهدف بمسافة (2) cm والتي يتم الترسيب عليها باستعمال حزمة اشعة الليزر حيث تصنع حزمة اشعة الليزر الساقطة زاوية مقدارها (45°) على سطح مادة الهدف حيث تم استخدام عدد نبضات متغير (100, 200, 300) puls للحصول على الاغشية المطلوبة ثم تم بعد ذلك تلدينها بدرجة حرارة ($RT, 600, 800, 1000$) °C. عملية الترسيب للأغشية الرقيقة ونموها بتقنية الليزر النبضي يتم عن طريق التفاعل ما بين حزمة أشعة الليزر النبضي مع مادة الهدف والشكل (2) يوضح الترتيب والتثبيت في داخل حجرة الترسيب لمادة الهدف والارضيات في قواعد محكمة بشكل جيد.



الشكل (2): يوضح مخطط لحجرة التسيب وجهاز الليزر المستخدم في ترسيب الاغشية.

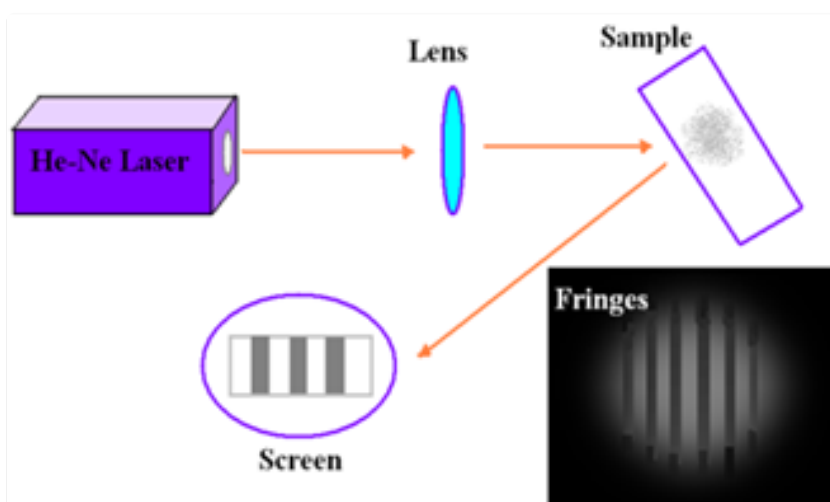
4.2. قياس سمك الأغشية

الأهداب كما مبين في الشكل (3) حيث يتم قياس عرض الأهداب المضيئة (x) وعرض الأهداب المظلمة (x) وتستخدم العلاقة الآتية لإيجاد السمك للغشاء الرقيق [12]:

$$t = \frac{\Delta x}{x} \times \frac{\lambda}{2} \quad (1)$$

وقد كانت الأغشية المحضرة ذات سمك بحدود (nm50±300).

تم استخدام طريقة التداخل البصري (opti-cal interferometer method) إحدى طرق القياس المستعملة في قياس سمك الأغشية عن طريق جهاز ليزر (He-Ne laser) الطول الموجي له (632nm) يتم توجيه شعاع الليزر بزاوية (45°) ليسقط على سطح الغشاء ويمر هذا الشعاع بعد انعكاسه في عدسة لامة ليسقط بعدها على شاشة لتظهر لنا



الشكل (3): طريقة قياس سمك الاغشية الرقيقة.

الترتيب الداخلي للذرات وتقليل العيوب التركيبية أدت الى تقليل المستويات الموضعية ويؤدي هذا الى تقليل طاقة السطح والغشاء [13].

2-5 القياسات البصرية

تم فحص الخصائص البصرية للأغشية بواسطة مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) موديل (1900) المصنع في شركة (SHI-MADZU) في (Japan) الموجود في جامعة تكريت كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الفيزياء، ومن خلاله تم حساب طيف الامتصاصية ومقدار فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة فتم إيجادها وحساب قيمتها للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة الآتية [14, 15]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g^{opt})^r \quad (1)$$

حيث ان:

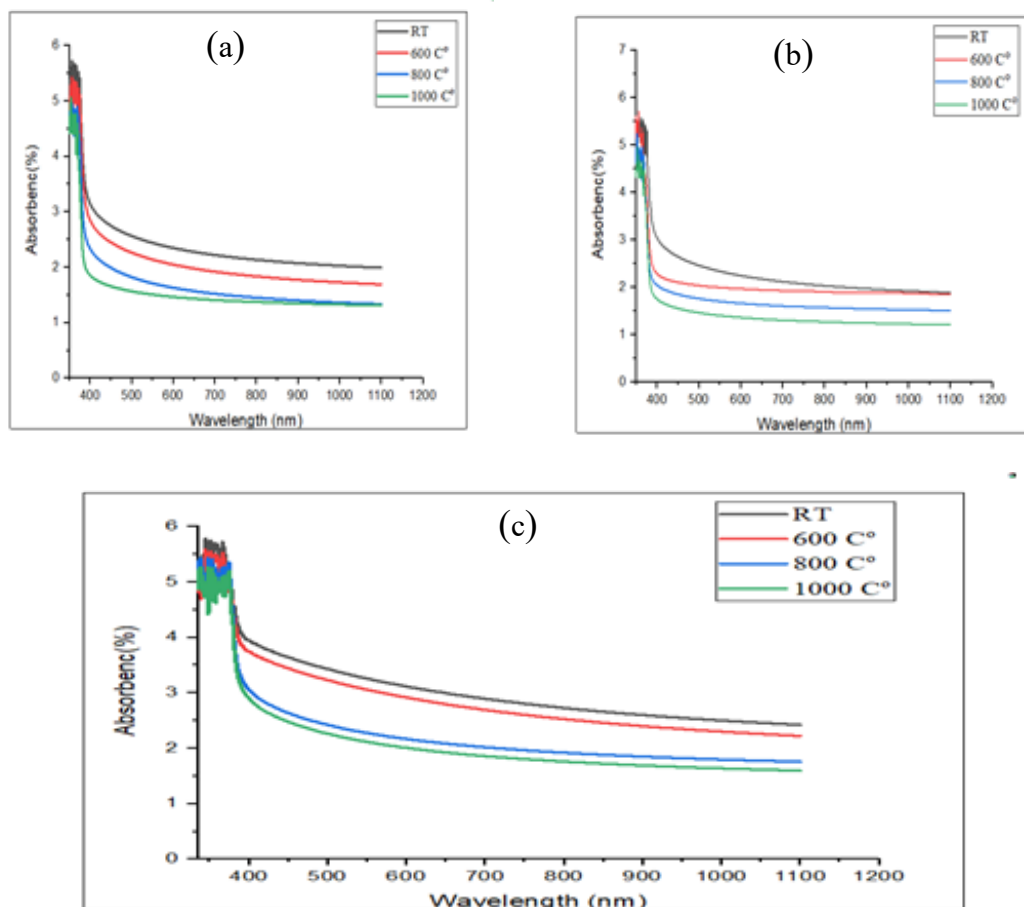
E_g - فجوة الطاقة. α - معامل الامتصاص.

A - ثابت التناسب.

3- النتائج والمناقشة

3-1 الامتصاصية

يوضح الشكل (4) أطيف الامتصاص كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة لاغشية اوكسيد الزنك. يمكن ملاحظة أن قيم الامتصاصية منخفضة وكذلك يتبين من الشكل ان جميع العينات تكون ذات امتصاصية m عند الأطوال 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 تقل مع زيادة كل من عدد النبضات ودرجة حرارة التلدين وهذا يعود الى زيادة انتظام

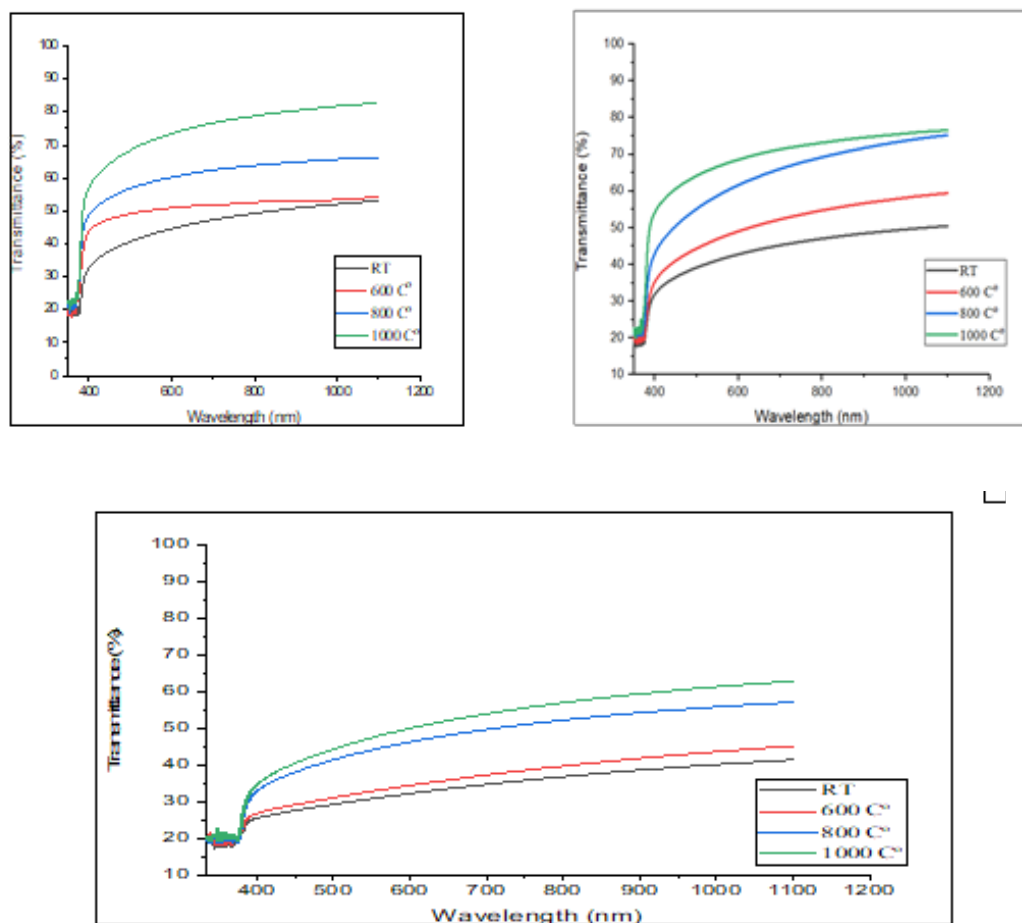


الشكل (4): يوضح تغيير امتصاصية الاغشية المحضرة كدالة للطول الموجي عند عدد نبضات متغير ودرجة حرارة مختلفة (a)- 100 نبضة (b)- 200 نبضة (c)- 300 نبضة.

(UV)، وحيث تصبح اكثر شفافية في الاطوال الموجية الأكبر. كما نلاحظ من الرسم ان النفاذية تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين وتقل مع زيادة عدد النبضات [15].

2-3 النفاذية

يوضح الشكل (5) مخطط طيف النفاذية بالنسبة للطول الموجي عدد نبضات ودرجة حرارة التلدين، من الشكل يتبين ان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي، كما نلاحظ 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

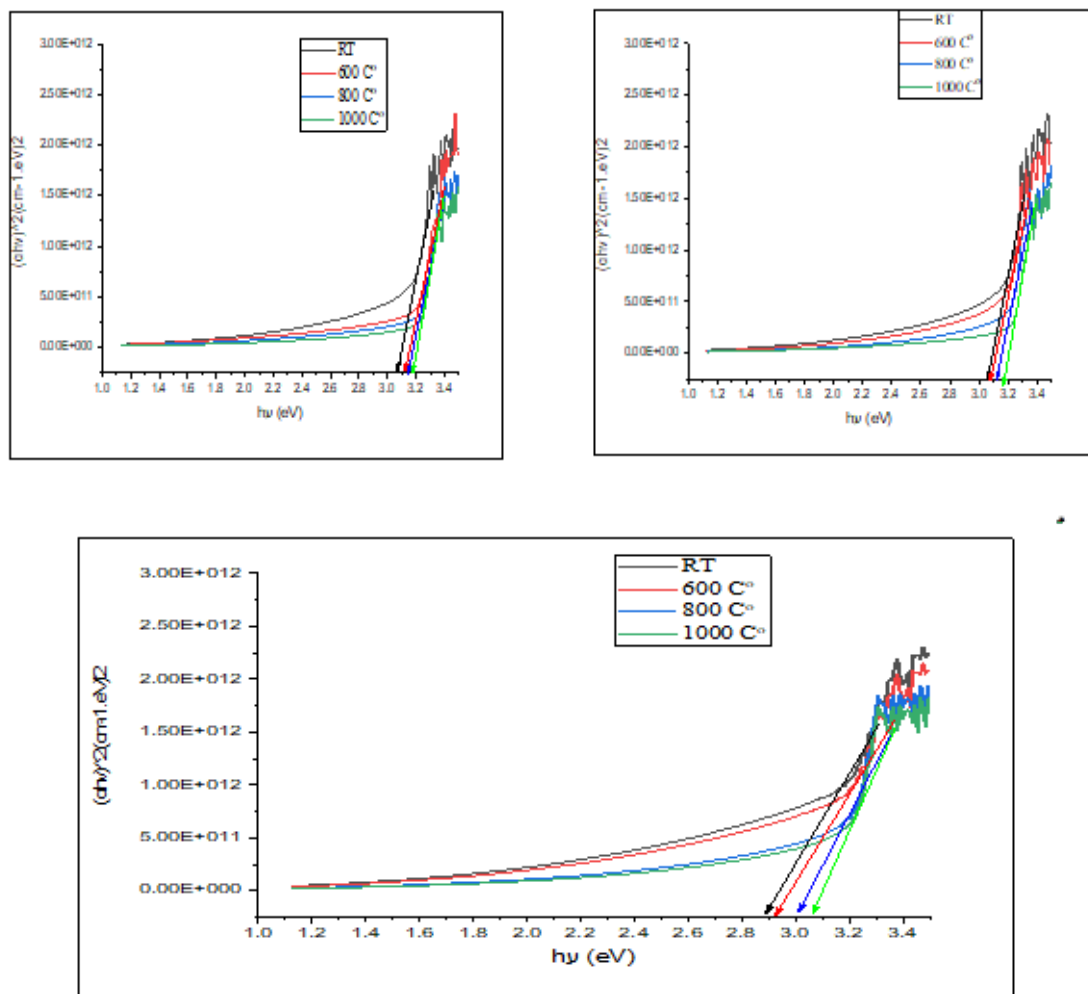


الشكل (5): يوضح تغير نفاذية الأغشية المحضرة كدالة للطول الموجي عند عدد نبضات متغير ودرجة حرارة مختلفة (a)- 100 نبضة (b)- 200 نبضة (c)- 300 نبضة.

($h\nu$)، حيث يشير السهم الخطي الى فجوة الطاقة المباشرة للأغشية الرقيقة حيث نلاحظ عند زيادة درجة حرارة التلدين وزيادة عدد النبضات يؤدي الى زيادة في فجوة 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 أدى الى انخفاض مقدار فجوة الطاقة [13].

3-3 فجوة الطاقة البصرية

ان فجوة الطاقة البصرية تعتمد غالباً على توزيع وترتيب الذرات في الشبكة البلورية للأغشية الرقيقة والبنية البلورية لها، والشكل (6) يوضح قيمة فجوة الطاقة لعينات من أكسيد الزنك المحضر على قواعد من الزجاج ويوضح فجوة الطاقة التي تم إيجادها باستخدام معادلة (τ_{auc})، المستخدمة لتقدير قيمة فجوة الطاقة البصرية مع نوع الانتقال من خلال رسم العلاقة بين $(ah\nu)^2$ وطاقة الفوتون



الشكل (5): يوضح تغير فجوة الطاقة الاغشية المحضرة كدالة لطاقة الفوتون الساقط عند عدد نبضات متغير ودرجة حرارة مختلفة (a)- 100 نبضة (b)- 200 نبضة (c)- 300 نبضة.

4- الاستنتاجات

نتيجة لتحسن انتظام الذرات داخل البنية البلورية وتقليل العيوب التركيبية. كما أن زيادة النفاذية مع هذه الزيادة يعكس تكوين أغشية أكثر كثافة وتجانساً. علاوة على ذلك، فإن الزيادة الملحوظة في فجوة الطاقة البصرية مع زيادة عدد النبضات يعكس زيادة في درجة التبلور وحجم الحبيبات، إضافةً إلى ظهور مستويات طاقة موضعية داخل فجوة الطاقة. وبالتالي، فإن هذه الدراسة تؤكد

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها، يمكن الاستنتاج بأن الخصائص البصرية لأغشية ZnO النانوية المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي تتأثر بشكل واضح بعدد النبضات ودرجة حرارة التلدين. إذ لوحظ أن زيادة عدد النبضات ورفع درجة حرارة التلدين يؤديان إلى تحسين الامتصاصية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية،

- chromic Response of Encapsulated Oxygen-Containing Yttrium Hydride Thin Films. *physica status solidi (RRL)*–Rapid Research Letters, 15(6), 2000608. <https://doi.org/10.1002/pssr.202000608>
6. Kose, E., & Aydogu, S. (2022). The structural, optical properties, surface and electrical properties of vanadium pentoxide (V₂O₅) films produced at different substrate temperatures. *Optik*, 268, 169775. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169775>
 7. Sultan, M. T., Ignatova, K., Thorsteins-son, E. B., & Arnalds, U. B. (2022). Structural morphology and electrical transitions of V₂O₃ thin films grown on SiO₂/Si by high power impulse mag- netron sputtering. *Thin Solid Films*, 742, 139048. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139048>
 8. Sreedhara, M. B., Ghatak, J., Bharath, B., & Rao, C. N. R. (2017). Atomic layer deposition of ultrathin crystalline epitax- ial films of V₂O₅. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 3178- 3185. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14882>
 9. Vijay, V. S., Varghese, R., Sakuntha- la, A., Rajesh, S., & Vidhya, B. (2021). Highly crystalline V₂O₅ and V₆O₁₃ thin films by PLD and a study on morphol- ogy transition of V₂O₅ by post anneal- ing. *Vacuum*, 187, 110097. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110097>
 10. Hamida E. S., Hanaa A. A., & Mayes -1 A.K. (2019). Adsorption Study Of the In- على إمكانية التحكم في الخصائص البصرية لأغشية ZnO من خلال ضبط عدد نبضات الليزر وحرارة التلدين، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات بصرية وتقنية متقدمة، مثل الكواشف البصرية والأجهزة الفوتونية.

المصادر

1. Moustaghfir, A. (2004). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la pho- toprotection du polycarbonate (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Cl- ermont-Ferrand II). HAL Theses, Id: tel- 00012168. Submitted on 21 Apr 2006. <https://theses.hal.science/tel-00012168>
2. Savale, P. A. (2016). Physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: A comparative study. *Arch. Appl. Sci. Res*, 8(5), 1-8.
3. Carlson, D. E. (1980). *Amorphous Thin- Film Devices in Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices* ed. Elsevier, 1st Edition - August 28, eBook ISBN: 9780323156042
4. Henry, H. K., Johnston, B., Liao, D., Sahadeo, E., & Lee, S. B. (2020). Dual effect of structure and hydration on mag- nesium-ion insertion into electrodeposit- ed V₂O₅ thin films. *Journal of The Elec- trochemical Society*, 167(11), 110523. DOI 10.1149/1945-7111/aba36e
5. Moro, M. V., Aðalsteinsson, S. M., Tran, T. T., Moldarev, D., Samanta, A., Wolff, M., & Primetzhofer, D. (2021). Photo-

teraction Between Zinc Oxide Nanoparticles with Albumin And Creatinine. College of Education for pure Science, University of Kerbala.

11. Noor, H. A., Mohamed, H., & Nehad, A. A. (2017). Preparation and Surface Modification of Zinc Oxide Nanoparticles. Journal of Babylon University, 25, 497503.
12. Fathima, A. S., Punithavathy, I. K., Rajeshwari, A., Sindhya, A., & Muthuvel, A. (2022). Structural, Optical and Electrical Properties of V₂O₅ Thin films at different Molarities by Spray pyrolysis method. Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences, 1050-1050. DOI:10.46481/jnsps.2022.1050
13. 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.
14. Polus, T. J., Zaker, T. A., Zakar, A. T., & Mohammed, Y. H. (2021). Effect of Polarization on Nonlinear Optical Properties of ZnO Thin Film. Samarra Journal of Pure and Applied Science, 3(4), 148-159. <https://doi.org/10.54153/sjpas.2021.v3i4.315>
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.