

تأثير معلمات الليزر على خواص التركيبية لاغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي

تبارك عبدالعباس، غالب عبدالوهاب علي الدهش، وجيهه عبدالدائم
قسم فيزياء الليزر/ مجموعة المواد، كلية العلوم للبنات، جامعة بابل، العراق

تاريخ الاستلام: 2015/Jul/16

تاريخ قبول النشر: 2015/Nov/23

Abstract

In this research, we study the effect of changing of Laser parameters on properties of lead sulphide thin film (PbS) nanoparticles prepared by Pulsed laser deposition (PLD) on the base of glass. We used pulsed laser deposition for the preparation of (PbS) nanothin film limits 70-85 (nm) using a pulsed laser (Nd-YAG) with a wavelength of 1064 (nm). examination of the atomic force microscope (AFM) and examination of scanning electron microscope (SEM) for thin films prepared in this way. The results showed the possibility of preparation of thin films with grain size around 75 (nm). The scanning electron microscope images showed and the formation of a spherical shape nanoparticles using the method of Pulsed laser Deposition (PLD).

Keywords

Laser parameters, Pulsed laser deposition, examination of scanning electron microscope.

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير تغيير معالم الليزر على خواص أغشية كبريتيد الرصاص (PbS) النانوية المحضرة بطريقة الترسيب بالقشط الليزري (PLD) على قواعد من الزجاج. استخدمت طريقة القشط بالليزر النبضي لتحضير أغشية (PbS) النانوية بحدود 70-85 (نانومتر) باستخدام ليزر (النديميوم-ياك) النبضي ذي الطول الموجي 1064 (نانومتر). تم إجراء فحص مجهر القوى الذرية (AFM) وفحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية المحضرة بهذه الطريقة، وبينت النتائج إمكانية تحضير أغشية رقيقة وبمعدل حجم حبيبية 75 نانومتر. ان صور المجهر الإلكتروني الماسح أظهرت تكون تشكيل جسيمات نانوية ذات شكل كروي باستخدام طريقة القشط بالليزر (PLD).

الكلمات المفتاحية

معلمات الليزر، القشط بالليزر النبضي، فحص المجهر الإلكتروني الماسح.

1. المقدمة

إن طريقة الترسيب بالاستئصال بالليزر النبضي تعد من أفضل وارخص التقنيات لترسب اشباه الموصلات والمعادن وأكاسيدها في ظروف تكنولوجية مختلفة. على الرغم من أن الترسيب بواسطة تقنية الاستئصال بالليزر استخدمت لأول مرة في صناعة الاغشية الرقيقة حتى في 1960 [1]. ان الترسيب بالليزر النبضي (PLD) عادة ما يفضل استخدام نبضات ليزر عالية الطاقة مع كثافة الطاقة أكثر من 108 (واط/سم² لتر) سيب طبقة رقيقة من هدف واحد. حيث يتم إعداد هذا النوع من مواد أشباه الموصلات في الغالب على شكل اغشية رقيقة ومع ذلك فان اغشية (PbS) تظهر درجة تبلور أقل بالمقارنة مع مركبات اشباه موصله أخرى لاحتوائها على نسب عيوب كبيرة اثناء عمليات التبلور والنمو المستخدمة لترسب طبقاتها حيث انها تعتمد أساسا على خصائصها التركيبية [2]. ومع ذلك فان لها تطبيقات واسعة ومهمة جدا في مجالات تصنيع النبائط الفوتوضوئية ككواشف والخلايا الشمسية ذات المدى النانوي بسبب خواصها الضوئية الفريدة [3,5].

ان البحوث السابقة بينت ان كبريتات المعادن تمتلك فجوة طاقة متوافقة مع كثير من تطبيقات الخلايا الشمسية حيث توجد عدة تقنيات لتحضير اغشية كبريتات المعادن الثنائية، منها طريقة الترسيب الكيميائي (CBD) والتبخير الحراري والترسيب بالرش وطريقة التريذ البلازمي - 6 [8] حيث ان (PbS) يعتبر من اهم اشباه الموصلات في الخلايا الشمسية كاساس من نوع (P-type) لامتلاكه نصف قطر اكسيتون بور كبير وايضا امتلاكه معامل امتصاص كبير بحدود 10^5 cm^{-1} في المنطقة المرئية [9-11]. ولذلك

فان الباحثين اهتموا كثيرا بدراسة خواصه بمختلف طرق التحضير ففي هذا البحث تم تحضير اغشية كبريتيد الرصاص (PbS) بطريقة الترسيب بليزر النديميوم - ياك النبضي على قواعد من الزجاج تحت تأثير تغيير معاملات الليزر النبضي المستخدم.

2. الجزء العملي

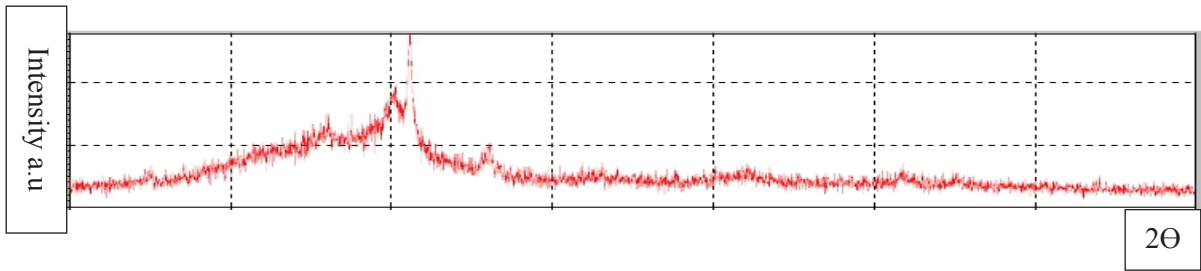
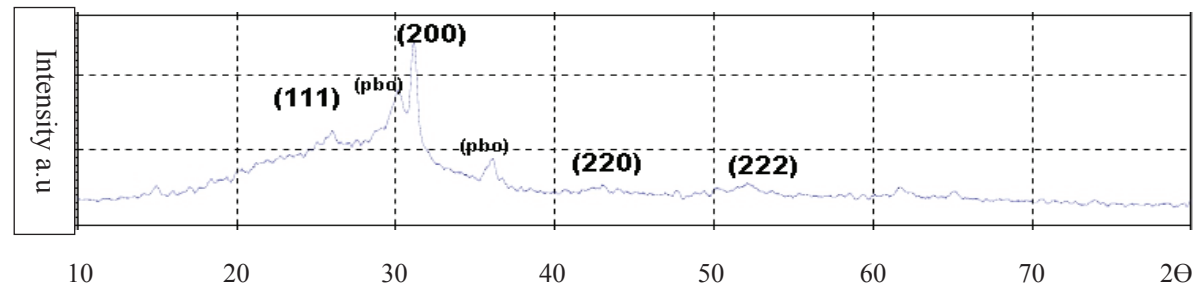
استخدمت منظومة الترسيب بالليزر النبضي (Pulse Laser Deposition) والمعروفة بالرمز المختصر (PLD) والموجودة في مختبر ابحاث المواد في قسم فيزياء الليزر في كلية العلوم للبنات - جامعة بابل. تتألف المنظومة من منظومتي تفريغ، الاولى منظومة تفريغ دوارة بمرحلتين (Rotary 2-stage) والثانية منظومة تفريغ انتشارية (Diffusion) اضافة الى مقياس للضغط ودرجة الحرارة وحجرة تفريغ من الفولاذ. جهاز ليزر (Nd: YAG) (10-1000 mJ) بتردد (6Hz). تم فحص الاغشية ودراسة البنية البلورية والمورفولوجية بواسطة حيود الاشعة السينية (XRD) وفحص مجهر القوى الذرية (AFM) كما تم فحص الاغشية الرقيقة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لتحديد الشكل والحجم الحبيبي.

3. النتائج والمناقشة

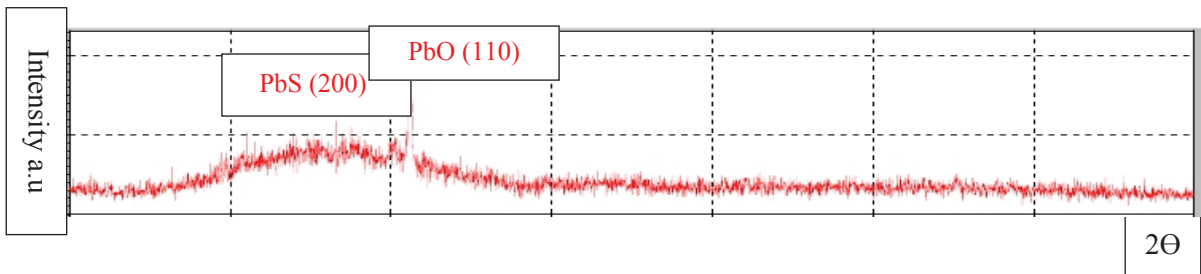
اظهر الشكل (1) نتائج حيود الاشعة السينية اربع قمم رئيسية تمثل المستويات البلورية للتركيب البلوري المكعب (111) و (200) و (220) و (222) والتي تقابل الزوايا 2θ 53.11° and 43.39° , 30.12° , 26.06° = وحسب البطاقة المرقمة (JCPDS database no. 00-005-0592) for cubic PbS حيث اظهرت درجة عالية من التبلور highly crystallinity) مع تغيير بالحجم البلوري (crystallite)

من 13 (nm) إلى 35.3 (nm) بزيادة طاقة الليزر حيث
 تم حساب الحجم البلوري باستخدام معادلة شرر $B = \lambda k / L \cos \Theta$ حيث λ يمثل طول موجة الاشعة السينية
 0.15406 (nm) و Θ تمثل زاوية براك اما L فتمثل الحجم
 البلوري وال B تمثل عرض القمة عند منتصف الشدة
 (FWHM) بوحدات الزوايا نصف القطرية. إن صور مجهر
 القوى الذرية (AFM)) كما في الاشكال (2) و(3) و(4) تبين
 ترسيب اغشية PbS الرقيقة بطاقات ليزر مختلفة (500 mJ
 350 mJ with Ar gas, 280 mJ) وتأثير غاز الاركون.
 حيث تبين وجود سطح ناعم (smooth surface) والتصاق
 عالي النوعية مع القاعدة الزجاجية اضافة الى تكون تجمعات
 شبه كروية وذات احجام حبيبية متقاربة (narrow size
 distribution) فعند زيادة طاقة الليزر من 280 الى 500 (ملي
 جول) وهذا واضح في جدول (1) نلاحظ زيادة في الحجم
 الحبيبي مع زيادة ملحوظة في خشونة السطح (surface
 roughness) للغشاء الرقيق نتيجة زيادة نسبة القشط التي
 تؤدي الى زيادة الحجم الحبيبي ضمن وحدة المساحة أي عدد

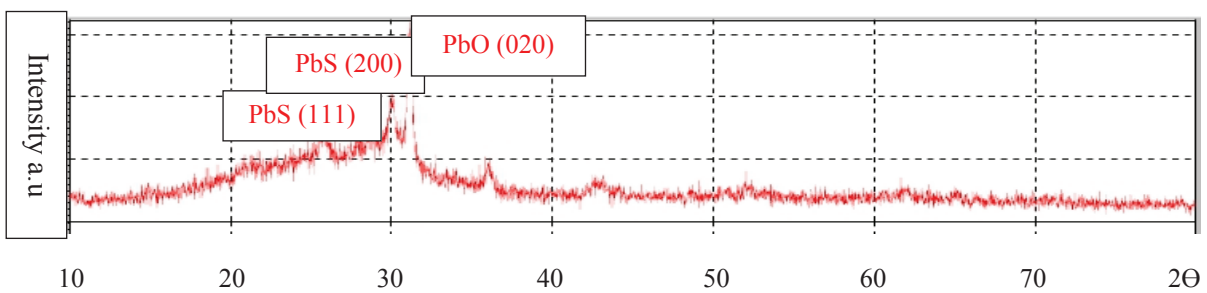
الحبيبات قليلة ضمن هذه المساحة.
 ان الذي يحدث اثناء عملية الترسيب هو نموطبات
 الغشاء الرقيق من خلال تفاعل نواتج الاستئصال داخل
 البلازما مثل (ions and neutrals) الايونات واجزاء
 المستئصلة غير المشحونة ذات سرع الانتشار المختلفة والتي
 تصل الى سطح الغشاء. فالشظايا ذات الطاقات العالية
 (السريعة) تمثل الايونات اما الشظايا غير المشحونة فتحدد
 سرعتها نتيجة لتعدد اصطدامها مع الجسيمات المشحونة.
 وعليه فان القشط او الاستئصال بطاقات ليزر عالية يؤدي
 الى زيادة احتمال نشوء حبيبات كبيرة وهذا ملاحظ في نتائج
 فحص مجهر القوة الذرية بسبب اندماج بعضها بعد عدد من
 التصادمات مما يؤدي الى زيادة خشونة سطح الغشاء. بينما
 ضخ غاز الاركون داخل حجرة الفراغ يؤدي الى احاطة
 شظايا الاستئصال واتحاد عمليات الاندماج ليؤدي الى
 تحسين معدل خشونة سطح الغشاء الرقيق وهذا يدعم
 ماجاء بالمصادر رقم [12,13].



(A)



(B)



(C)

Fig. (1): X-ray Diffraction for PbS thin film with different states A, B, C, D

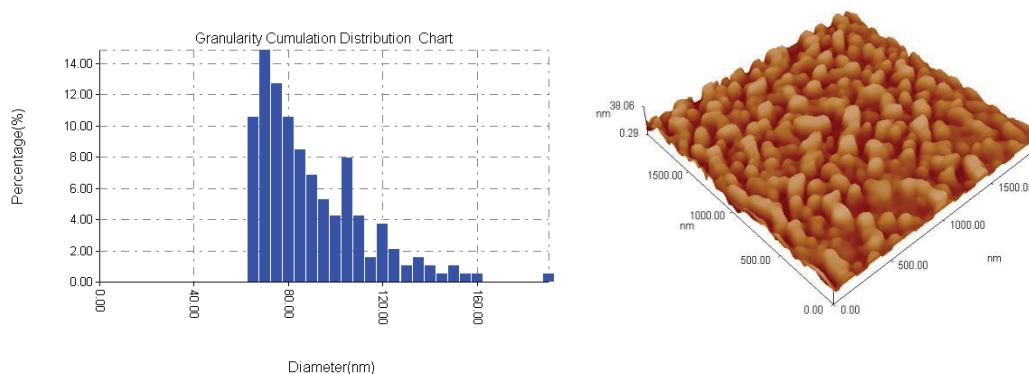


Fig. (2): AFM Images for thin film at Energy 500 Mj with (Avg. Diameter: 87.42 nm)

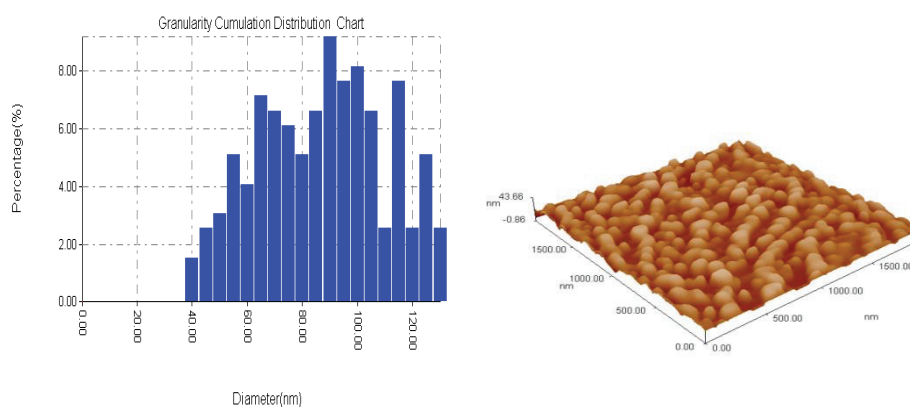


Fig. (3): AFM Images for thin film at Energy 350 Mj in Ar gas with (Avg. Diameter: 84.55 nm)

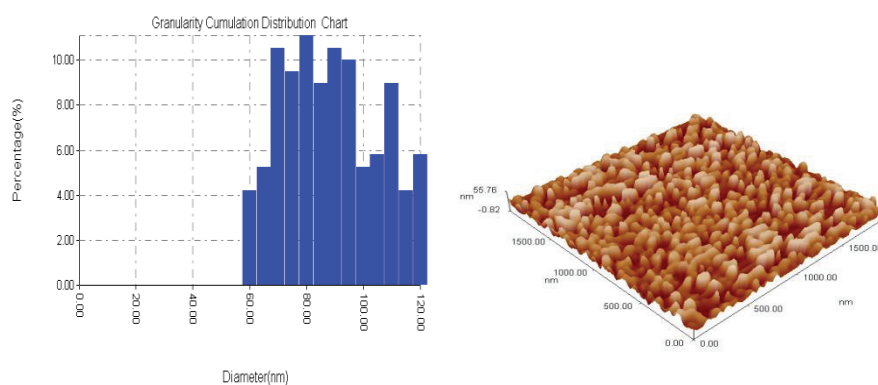


Fig. (4): AFM Images for thin film at Energy 280 mj in With (Avg. Diameter: 70.11 nm)

جدول (1): يوضح معاملات فحص الـ AFM لأغشية كبريتيد الرصاص PbS بتغير طاقة نبضة الليزر

Domian size (nm)	nm معدل خشونة السطح	الحجم الحبيبي (nm)	طاقة نبضة الليزر (mJ)
80	2.72	70.11	280
90	4.93	84.55	350
70	5.34	87.42	500

و ذات تجانسية عالية مع وجود بعض التكرورات العنقودية (Aggregations) و (coalescence) وهذه غالبا ماتتكون بسبب تفاعل حزمة الليزر مع البلازما المتكونة داخل البلوم (Plume) حيث تتنافس العمليتان مع بعضهما بالاعتماد على كل من تردد الموجة الليزرية فكلما زاد التردد اصبحت فرصة التصادم مع الشظايا اكبر مما يؤدي الى زيادة فرصة تكون الاندماجات (coalescence) وبما ان تردد حزمة الليزر المستخدمة في تحضير الاغشية لبحثنا هو (6 Hz) فنلاحظ ان نسبة تشكيلها قليلة جدا. هاتان العمليتان تحدث ايضا عند القشط الليزري في المحاليل المائية لتحضير الغرويات [14] (collides).

ومن الأمور التي يمكن استنتاجها ان هندسة البلوم (plume) والتحكم بالعوامل التي تغير شكلها يؤدي الى تحسين خواص سطح الغشاء الرقيق. الشكل رقم (5) يمثل نتائج فحص (EDX) ويبين مكونات نماذج الأغشية الرقيقة والمأخوذ من جهاز فحص المجهر الالكتروني الماسح (SEM) حيث يبين النقاوة العالية للأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة الاستئصال الليزري، أما الشكل رقم (6) فيمثل صور المجهر الالكتروني الماسح للأغشية المحضرة بطريقة (PLD) حيث توضح الصور تكون حبيبات كروية الشكل وبأحجام حبيبية تزداد مع زيادة الطاقة من (70.11 nm at 340 Mj) إلى (87.42 nm at 500 Mj)

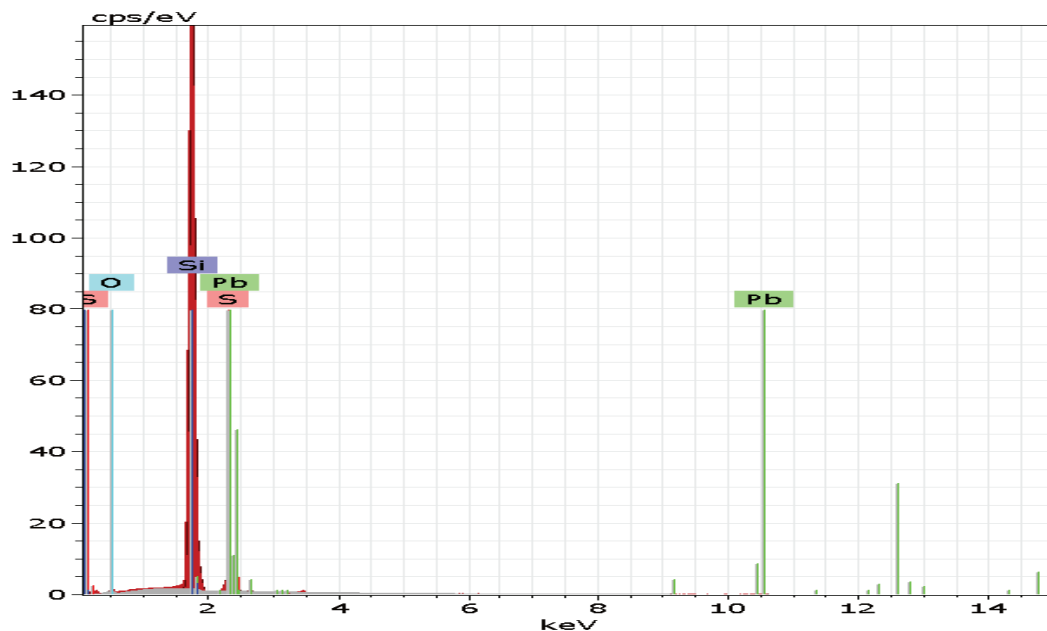


Fig. (5): EDX of the PbS Thin film.

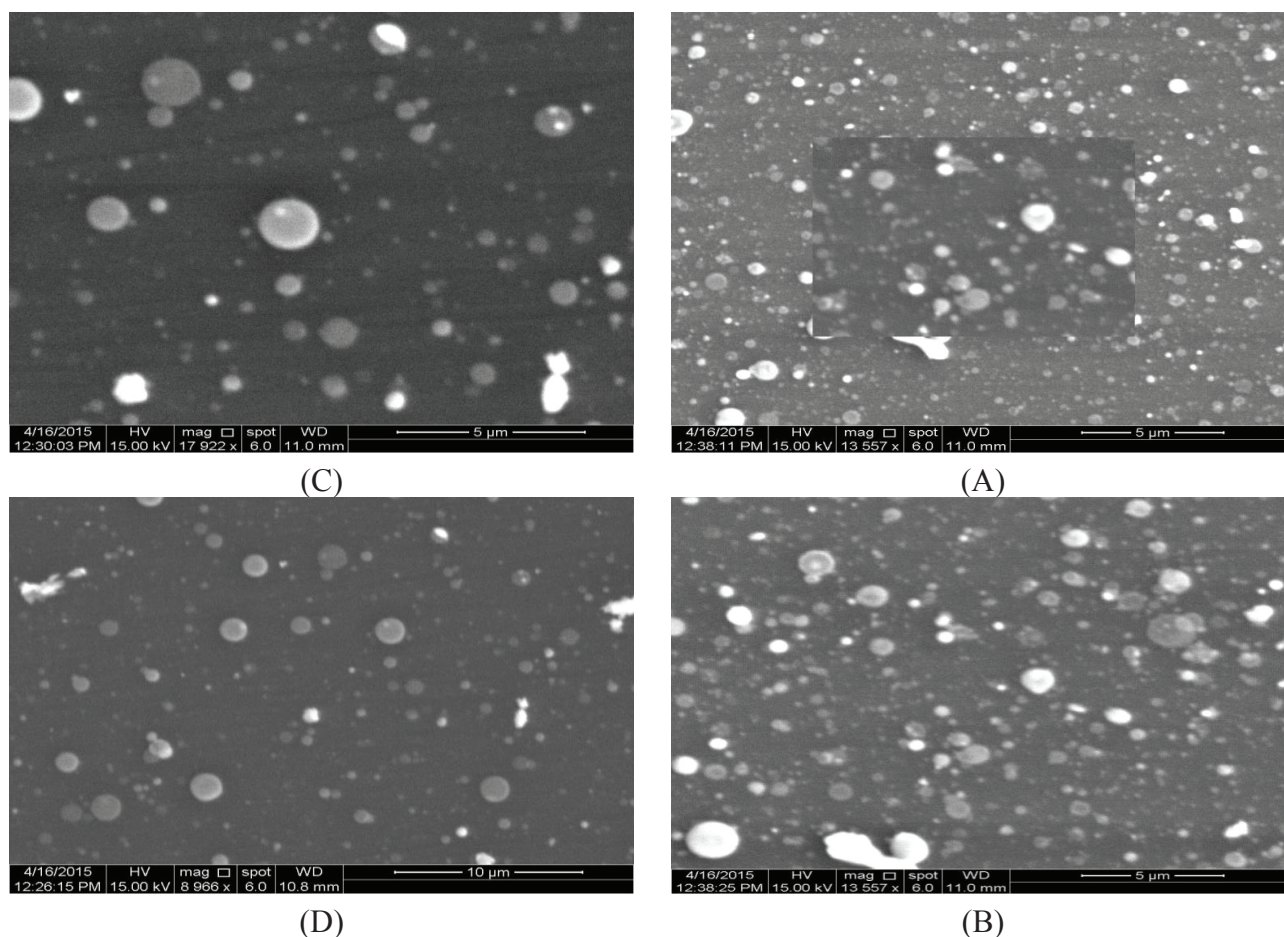


Fig. (6): SEM images of PbS thin film prepared by PLD (A, B, C, D).

تبين انه كلما زادت طاقة الليزر، زاد معدل الحجم الحبيبي.

4. من خلال صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) فان الحبيبات تمتلك شكل كروي باحجام تزداد مع زيادة طاقة نبضة الليزر.

4. الاستنتاجات

1. من خلال نتائج فحص حيود الاشعة السينية تبين ان الغشاء متعدد التبلور ويمتلك تركيب مكعب.
2. اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية انه كلما زادت طاقة الليزر الساقط ازداد الحجم الحبيبي.
3. من خلال نتائج فحص مجهر القوى الذرية (AFM)

of Applied Physics (Deposition of Cd_{1-x}Zn_xS (0 ≤ x ≤ 1) Alloys by Photochemical Deposition), 44, 7345, (2005).

- [3] L. Yu, Y. Lv, G. Chen, X. Zhang, Y. Zeng, H. Huang and Y. Feng, Inorganica Chimica Acta (A generally synthetic route to semiconducting metal sulfide

المصادر

- [1] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge and S. J. Henley, "Pulsed Laser Ablation and Deposition of Thin Films", School of Chemistry, University of Bristol (2004).
- [2] M. Gunasekaran, and M. Ichimura, Japanese Journal

- [9] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock and R. G. Gordon, Advanced Energy Materials (Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films), (2011).
- [10] J. M. Luther, J. Gao, M. T. Lloyd, O. E. Semonin, M. C. Beard and A. J. Nozik, Advanced Materials (Stability Assessment on a 3% Bilayer PbS/ZnO Quantum Dot Heterojunction Solar Cell), (2010).
- [11] T. Ju, R. L. Graham, G. Zhai, Y. W. Rodriguez, A. J. Breeze, L. Yang, G. B. Alers and S. A. Carter, Applied Physics Letters (High efficiency mesoporous titanium oxide PbS quantum dot solar cells at low temperature), (2010).
- [12] Maha Al-Kinany, Ghaleb A. Al-Dahash*, Jasim Al-Shahban, Journal of Nanostructures (Growth, Characterization of Cu Nanoparticles Thin Film by Nd: YAG Laser Pulses Deposition), (2014).
- [13] Maha Al-Kinany, Ghaleb A. Al-Dahash, Jasim Al-Shahban, Australian Journal of Basic and Applied Sciences (Experimental Study of Synthesis Ti Nanoparticles with Nanosecond Laser Pulses, (2014).
- [14] Wasan Mubdir Khilkala, Ghaleb A. Al-Dahash* and Sahib N. Abdul Wahid, International Journal of Current Engineering and Technology, (Preparation and Characterization of Cu nanoparticles by Laser Ablation in NaOH Aqueous Solution), 4, No. 4, 2577-2579, (2014).
- nanocrystals by using corresponding metal powder and cysteine as metallic and sulfuric sources, respectively), 376, 659– 663, (2011).
- [4] S. M. Lee and Y. S. Cho Journal of Alloys and Compounds, (Characteristics of Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSn (Se, S) 4 absorber thin films prepared by post selenization and sequential sulfurization of co-evaporated Cu-Zn-Sn precursors) J. Alloys Compd., 579, 279-283, (2013).
- [5] W. Ji, P. Jing, W. Xu, X. Yuan and Y. Want, Applied Physics Letters (High color purity ZnSe/ZnS core/shell quantum dot based blue light emitting diodes with an inverted device structure), 103, 053106, (2013).
- [6] A. S. Obaid, Z. Hassan, M. A. Mahdi and M. Bououdina, Solar Energy (Fabrication and characterisations of n-CdS/p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition), 89, 143-151, (2013).
- [7] H. Noguch, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo and O. Omoto, Solar Energy Materials and Solar Cells (Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials), (1994).
- [8] K. T. R. Reddy, N. K. Reddy and R. W. Miles, Solar Energy Materials and Solar Cells (Photovoltaic properties of SnS based solar cells), 90, 3041-3046, (2006).