پنجمین کنفرانس ملی خلأ ایران
پژوهشکده علوم و صنایع غذایی
مشهد مقدس ۱۰ و ۱۱ اسفند ۹۰
Archive of SID

بررسی ویژگی های ساختاری و اپتیکی فیلم نازک باریم فلوراید تهیه شده به روش تبخیر گرمایی درخلأ

خانلری،محمدرضا [۱]؛ محمدی ، محمدیاسین [۱]؛ مجتهدزاه،مجید [۲]

[۱] گروه فیزیک دانشگاه دانشگاه امام خمینی (ره)-قزوین

[۲] سازمان انرژی اتمی ایران- کرج

چکیده

در این پژوهش فیلم نازک باریم فلوراید(BaF_2) به روش PVD ازنوع تبخیر گرمایی در خلاو با ضخامت ۱۸۰nm تولید شدوسپس باافزایش نسبی خلا فیلم میکرومتری باریم فلوراید آلاییده با روی(Zn) تهیه گردید. بابکارگیری روش پراش پرتوایکس طیف XRD فیلم های باریم فلوراید بدست آمدوطبیعت بس بلوری آن ها باجهت رشد ترجیحی در(۲۰۰) مشخص گردید.اندازه دانه هاطبق محاسبه، حدود ۴۲ nm بوده و پارامترهای ساختاری این دو فیلم مقایسه شدند.منحنی جذب اپتیکی فیلم نازک BaF_2 در ناحیه UV–Visible و منحنی گسیل القائی آن با استفاده از طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد بررسی قرار گرفت.

The structural and optical properties of barium fluoride thin film synthesized by thermal evaporation method in vacuum

M.KHanlary [1]; M.Muhammady [1]; M.Mojtahedzade [2]

[1] *Physics Department, Imam KHumeiny International university, Qazvin,*

[2] *Iran Atomic Energy Organization, Karaj*

Abstract

In this research ,Barium fluoride thin film with 180nm thickness has been prepared by physical vapor deposition (PVD) in vacuum. Micrometric Zn doped BaF_2 film has been also prepared in slightly higher vacuum . XRD plot of BaF_2 films shows polycrystalline nature with (200) preferential plane. Grain sizes were estimated to be ~ 42 nm .the structural parameters of doped and undoped films has been compared.The optical transmittance spectra and the photoluminescence (PL)spectra of the BaF_2 thin films are also considered.

PACS No. 81.15.Ef Vacuum deposition

مقدمه

بلوربایریم فلورایدشفاف ودارای عبور اپتیکی بالا درمحدوده (UV-IR) طول موج های(μm ۱۱-۰/۲) می باشد.این بلور به دلیل گاف انرژی بالا(در حدود eV ۱۰/٦) عایق بوده ورسانش الکترونی ندارد اما دیده شده که در دماهای بالادلیل نابجایی آنیون های زیر شبکه ای و یا ناخالصی ها رسانش یونی در آنهادیده می شود. این ماده از طرفی جزءسریع ترین موادلومینسانسی وجرقه زن ها است که دارای دو نوع جزءگسیلی می باشد:

۱)جزء تند:باندباریک مربوط به گذار لومینسانس ظرفیت-مغزی(CVL)با طول موج های ۱۹۵nm و ۲۲۰ nm و با زمان

www.SID.ir

Archive of SID

های گسیل درمحدوده (ns ۰/۸ – ۰/٦) می باشد.شدت این جزءدرمحدوده دمایی (K ۳۰۰-۲۳۳) مستقل از دما است.

۲)جزءکند:باند پهن مربوط به گسیل اکسایتون خود گرفتار(STE)با طول موج در حدودnm ۳۱۰ وبا زمان گسیل ٦۲۰ns می باشد.شدت این جزء بادما تدریجا تغییر کرده ودر دمای K ۲٦۳ به حداکثرشدت خود می رسد.(معمولا متوقف کردن همین جزء ازطریق آلاییدن بایون های ۳ظرفیتی عناصر خاکی نادر برای مثال لانتانیم(La)به منظور افزایش بهره جرقه زنی درپروسه آشکارسازی انجام می گیرد.)[۱و۲]

مجموعه خواص فوق BaF_2 را ماده ای پر کاربرد در امر ساخت دریچه ها،لنزها،وعدسی های اپتیکی(به دلیل عبور اپتیکی بالا) استفاده در آشکارسازی وشناسایی پرتو گاما(γ)وذرات آلفا(α) ومحاسبه زمان پرواز وطول عمر در فیزیک ذرات بنیادی (به دلیل وجود جزء تندوبهره جرقه زنی بالا وزمان گسیل کوتاه)وبهترین گزینه برای بکارگیری در حسگرها،فیلترها، باتری ها وسلول های سوختی در دماهای بالا(به دلیل رسانش یونی در دماهای بالا) معرفی می کند. [۳]

هرچندکه برخلاف هالیدهای قلیایی در فلوریدهای قلیایی خاکی ایجاد مراکزرنگی در نمونه های خالص تنهاازطریق تابش پرتوهای یوننده نظیرX امکان پذیر نبوده وعلاوه برتابش،آلاییدن نمونه با هیدروژن ویا عناصر نادر خاکی ضروری می نماید[٤]، اما در مورد باریم فلوراید دیده شده که تابش پرتوی Xحتی برروی نمونه ناآلاییده آن نیزدر دماهای پایین ایجادمراکز رنگی می کند.

چنین مراکزی از طریق تکنیک های تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR) وتشدیددوگانه الکترون –هسته ای(ENDOR) قابل شناسایی می باشند ومشخص شده است که در مورد باریم فلوراید خالص در دمای K ۸۰ تحت تابش پرتوX این مراکز،مرکزF(جای خالی یون فلوئورکه شبیه یک جایگاه مثبت عمل کرده ویک الکترون را گیر می اندازد)ودیگری مرکز V_k (جای خالی یون باریم مقید به دو یون فلوئور مجاوراست که میتوان یک الکترون گیر بیندازد) می باشند هردوی این مراکز درراستای(۱۰۰) واقعند [٥ و ٦].

از آنجایی که نازک شدن لایه ها وافزایش نسبت سطح در برابر حجم برروی خواص اپتیکی وساختاری جامدات تاثیر گذار است در این پژوهش سعی شده تا به برخی ازاین تغییرات پرداخته شود.

کار تجربی

فیلم نازک باریم فلوراید توسط دستگاه لایه نشانیPVD مدل EDWARDS AUTO306 بر روی زیر لایه شیشه ای ساخته شد. برای این منظور ابتدا زیر لایه را با آب و محلول رقیق اسید سولفوریک شستشومی دهیم تا تمامی لکه ها پاک شود.سپس باآب مقطر سطح شیشه را تمیزکرده و با پارچه نخی کاملا پاک می نماییم .پودر باریم فلوراید (بانقطه ذوبK ۱٦٤۰) را برای تبخیر درون بوته ای از جنس تنگستن بانقطه ذوب بالا(K ۳٦۹٥) می ریزیم ولذا امکان انجام واکنش شیمیایی، هنگام تبخیرآن، بامحتویات بوته منتفی است.پس از آنکه فشارداخل محفظه توسط پمپ چرخشی به حدودTorr 10^{-3} رسید پمپ پخشی روشن شده وپس ازمدتی فشارداخل محفظه تا Torr 7×10^{-5} کاهش می یابد. جریان دوسر بوته را برقرار کرده وآن را به آهستگی افزایش می دهیم تاهنگام ذوب ،ذرات به خارج پرتاب نشوند. در حین عمل لایه نشانی،ضخامت (ازطریق بررسی ارتعاشات بلور کوارتز) وآهنگ لایه نشانی توسط واحد کنترل الکتریکی قابل کنترل است.

به هر روی با افزایش جریان تاA ۳/٤ نرخ لایه نشانی به مقدار $0/5\ nm.s^{-1}$ رسید لایه با ضخامت nm ۱۸۰ برروی شیشه تشکیل می شود.پس از اتمام لایه نشانی فیلم را از محفظه خارج می کنیم(که دارای ظاهری کاملا شفاف است.) و آن را برای محافظت در برابر آلودگی وصدمه دیدگی درون ظرف مخصوص قرار می دهیم. دریک کار مقایسه ای دیگر فیلم باریم فلوراید آلاییده باروی(Zn)باروش PVDتحت جریان mA ۱۰۰ وباافزیش نسبی خلا تا Torr 9×10^{-5} وضخامت میکرومتری تهیه می شود.

با استفاده از روش پراش پرتوX(XRD) توسط دستگاه Philips-x'pert pw 3040/60 دارای هدف مسی با طول موج Å ۱/٥٤۰٥٦ از فیلم های مورد نظردرمحدوه بین ۹۰-۲۰° بر حسب 2Θ طیف پراشی گرفته شد وطبیعت بس

www.SID.ir

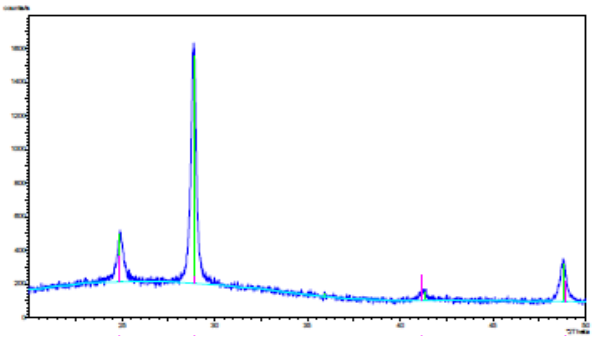
Archive of SID

بلوری در آن ها مشاهده و اندازه دانه ها محاسبه ومقایسه شد.

بادستگاه UV-Vis spectrophotometer طیف سنجی مدل UV-2601 Rayleigh مجهز به لامپ های هالوژن ودوتریوم در محدوده طول موجی ۶۵۰ nm – ۳۰۰ طیف عبوراپتیکی فیلم نازک باریم فلوراید گرفته شد. وبا استفاده از دستگاه طیف سنجی photoluminescence(PL) مدلAvantes طیف گسیل القایی فوتولومینسانسی از این فیلم در تقریبا همین محدوده طول موجی تهیه گردید.

بررسی داده ها ونتایج

طیفXRD مربوط به فیلم نازک باریم فلورایدخالص ازهدف مسی با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ Å برحسب2Θ محدوده بین ۸۰ – ۲۰ درجه در شکل ۱ آورده شده است:



شکل ۱) طیف XRD فیلم نازک BaF2 برحسب2Θ

اطلاعات مربوط به پیک ها در جدول ۱ آورده شده است:

جدول۱) اطلاعات مربوط به پیک های طیف XRD از فیلم نازک BaF_2

(h k l)	2Θ(°)	شدت نسبی (٪)	فاصله صفحات (A°)
(۱۱۱)	۲۴/۸۸۳۴۴	۲۰/۸۵	۳/۵۷۵۲۷
(۲۰۰)	۲۸/۹۰۹۱۳	۱۰۰/۰۰	۳/۰۸۵۹۱
(۲۲۰)	۴۱/۳۳۶۷۹	۳/۷۱	۲/۱۸۲۳۵
(۳۱۱)	۴۸/۸۵۰۸۷	۱۶/۴۰	۱/۸۶۲۷۹

پیک های بدست آمده منطبق برپیک های کارت استاندارد (ICCD 01-0533 BaF_2) ولی باشدت های متفاوت می باشد.این پیک ها طبیعت بس بلوری فیلم نازک را نشان می دهد.

پیک غالب ورشد ترجیحی بلوردر فیلم نازک در (۲۰۰) با مشخصات ذیل رخ می دهد:

$2\Theta = ۲۸/۹۰۹۱۳^{o}$, $d = ۳/۰۸۵۹۱$ Å ولی در نمونه مربوط به کارت استاندارد رشد ترجیحی در جهت (۱۱۱)و(۲۲۰) است)

با توجه به رابطه دبای–شرربرای اندازه دانه های کروی

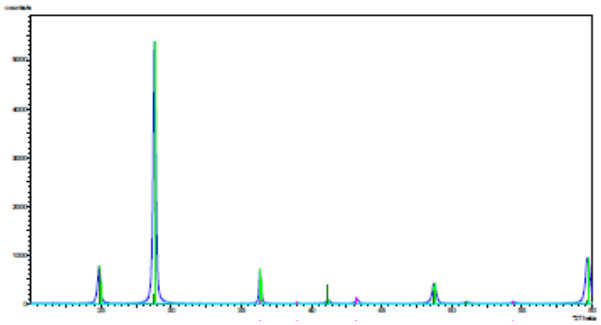
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۱)$$

پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع: $\beta = ۰/۰۰۳۴$ rad طول موج هدف مسی: $\lambda = ۰/۱۵۴۰۵۶$nm و $\Theta = ۱۴/۴۵۴۵^{o}$ و بنابراین اندازه دانه ها بدست می آید:

اندازه دانه ها در فیلم نازک BaF_2 : $D = ۴۱/۷۶$ nm

به همین ترتیب طیفXRD مربوط به فیلم BaF2 آلاییده باعنصر روی(Zn) بدست آمدو طبیعت بس بلوری بواسطه وجود پیک های مختلف در آن مشخص گردید.(شکل۲)

اطلاعات مربوط به پیک های آن درجدول ۲ آمده است



شکل۲) طیف XRD فیلم Zn: BaF2 برحسب2Θ

جدول۲) اطلاعات مربوط به پیک های طیف XRD از فیلمBaF_2:Zn

(h k l)	2Θ(°)	شدت نسبی (٪)	فاصله صفحات (A°)
(۱۱۱)	۲۴/۹۷۳۶۷	۱۳/۹	۳/۵۶۲۵۶
(۲۰۰)	۲۸/۸۲۶۱۱	۱۰۰/۰۰	۳/۰۹۴۶۰
(۰۰۲)	۳۶/۴۰۳۹۹	۱۳/۲	۲/۴۶۵۹۴
(۳۱۱)	۴۸/۷۷۱۰۳	۸	۱/۸۶۵۶۵
(۴۰۰)	۵۹/۷۳۳۴	۱۷	۱/۵۴۶۸۰

پیک های بدست آمده منطبق برپیک های کارت استاندارد (ICCD 01-0533 BaF_2) و(ICCD 04-0831 Zn) ولی باشدت های متفاوت می باشد. این پیک ها طبیعت بس بلوری

www.SID.ir

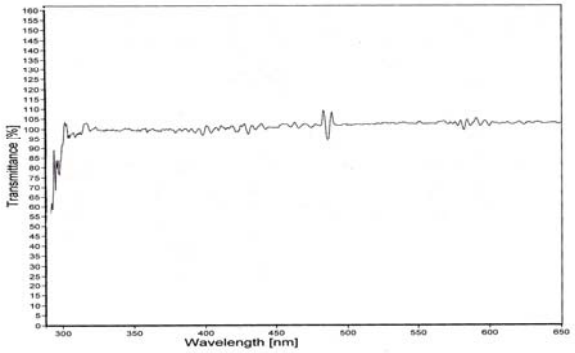
Archive of SID

فیلم را نشان می دهد. پیک غالب ورشد ترجیحی بلورهمچنان در (۲۰۰)با مشخصات ذیل رخ می دهد:

2Θ = ۲۸/۸۲۶۱۱ ° و d = ۳/۰۹٤٦۰ A° (در حالی که رشد ترجیحی بلوردر کارت استاندارد برایBaF_2در جهت (۱۱۱)و(۲۲۰) وبرای Zn درجهت (۱۱۰) می باشد.)اندازه دانه ها در این موردnm D=42.14 بدست آمدکه مقداری بزرگتراز دانه های حالت خالص است و می تواند به دلیل حالت بلوری بهتر این فیلم باشد.

طیف عبوری حاصل از طیف سنجی ناحیه UV-Vis

در محدوده طول موج های nm ٦٥۰ - ۳۰۰ از فیلم نازک باریم فلوراید در شکل ۳ آورده شده است:

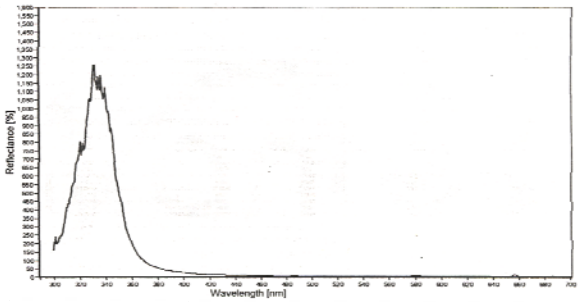


شکل۳)طیف عبوراپتیکی فیلم نازکBaF_2

همان طور که در طیف مشاهده می شود فیلم در این ناحیه دارای عبوربسیار بالایی می باشدکه ای نتیجه دورازانتظارنیست زیرامی دانیم که باریم فلوراید در محدوده طول موجی nm ۱۱۰۰۰-۲۰۰ دارای عبوراپتیکی بسیاربالامی باشد (شفافیت بالای فیلم از لحاظ ظاهری نیز مشهود است.)

طیف گسیل القایی فوتولومینسانسی(PL) در محدده طول موجی nm ۷۰۰- ۳۰۰ تحریک شده توسط نور مرئی لامپ هالوژنی در شکل٤ نشان داده شده است.

طیف فوق گویای این مطلب است که فیلم باریم فلوراید‌در طول موج nm ۳۳۰ دارای یک پیک گسیلی می باشد.این پیک می تواند به دلیل گسیل از اکسایتون خودگرفتار (STE) باشدومنظور از ازآن یک الکترون برانگیخته مقید به جای خالی یون باریمی که خودبه دویون فلوئور مجاور هم تقید دارد(Vk) می باشد.



شکل٤)طیف فوتولومینسانس(PL)فیلم نازک BaF_2

این پیک متناظر با جزءکند کم انرژی وباند پهن مربوط به گسیل اکسایتون خود گرفتاربا طول موج در حدودnm ۳۱۰ با زمان گسیل ns ٦۲۰ در نمونه بالک باشدکه در اینجا درحد nm ۲۰ به سمت طول موج بلندتر جابه جاشده است واین می تواند به دلیل انجام فرآیند لایه نشانی باریم فلوراید باشد.

- نتیجه گیری:

طیف XRD فیلم نازکBaF_2 باضخامت180nm وفیلم میکرومتری BaF_2:Zn هردوتهیه شده به روش PVD درخلاهم مرتبه، طبیعت بس بلوری آن هارا ثابت می کندکه نمونه آلاییده حاوی دانه های بزرگتروحالت بلوری نسبتا بهتر می باشد. فیلم نازک دارای عبور بسیار بالایی درناحیه UV-Vis می باشد .طیف PL این فیلم دارای پیک گسیلی اکسایتونی درnm ۳۳۰ است.

مراجع:

[۱] S. Vladimirov, V. S. Kaftanov "characteristics of BaF_2 scintillation crystals*" energy*, **90**, " Atomic No.1,2001

[۲] H.sh:,R.jia, R.I.Eglitis"First Principlrs calculation of surface H centers in BaF_2"*phys.Rev.B*, **81** (2011) 1915101.

[۳] H.Shi, R.jia,R.I.Eglitis "First Principle simulation on the aggregation of Fcenters inBa:Rcenter" *solid State icons* **187**(2011) 1-7.

[٤] E.Radzhabov "Creation of trapped electrons and holes alkaline-earth fluoride crystal doped by rare-earth ion" *Nuclear Instrument ethodes in Physics Researches A* **486**(2002)458-462

[٥] F.Agullo-Lopez, C.R.A. catlow,P.D Townsend" point *defects in material*"AcademicPress, 1988,London

[٦] A.I.Nepomnyashcikh,E.A.Radzhabov, Egranov,V.F.I a shechkin, A.S.Istomin Kurobori" Defect Formatio in BaF2 crystal doped with cadmium" *Nuclear Instrument and Methodes in Physics Research A* **537** (2005) 27-3.

www.SID.ir