دراسة تأثير المعاملة الحرارية على الخواص البصرية والتركيبية لأغشية Cu_2O المحضرة بطريقة الترذيذ بالبلازما

عطارد مطر السنجري، أمل ساجت صبر، أمل حسين داود، سهام زهراوعباس، هناء خالد خلف

قسم البلازما ، دائرة الكيمياء وفيزياء المواد، وزارة العلوم والتكنولوجيا. بغداد – العراق.

الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير أغشية Cu_2O بطريقة الترذيذ بالبلازما على أرضيات من الزجاج نوع بايركس حيث استخدمت منظومة ترذيذ ثنائية الأقطاب وبمساعدة المجال المغناطيسي وقد درست الخواص التركيبية والبصرية لأغشية Cu_2O ومن ثم دراسة تأثير المعاملة الحرارية بدرجة 150°C على الخواص البصرية والتركيبية للأغشية المحضرة بسمك 2000Å ولمدة ساعة واحدة.واتضح أن المعاملة الحرارية تؤدي إلى زيادة فجوة الطاقة البصرية.لقد تم استخدام جهاز حيود الاشعة السينية لغرض تشخيص تركيب وطبيعة مادة الغشاء الرقيق وأظهرت النتائج أنها ذات تركيب متعددة البلورات ،كما أدت المعاملة الحرارية إلى انخفاض قمم الحيود وازدياد حدتها أي تحولها إلى حالة أكثر انتظاما (تبلورا)واشتملت دراسة الخواص البصرية على تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية ولمدى أطوال موجية بين 300-900 nm.

STUDYING OF THERMAL ANNEALING EFFECT ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CU_2O THIN FILMS PREPARED BY PLASMA SPUTTERING METHOD

A.M.Sangery, A.S.Sebber, A.H.Dawood, S.Z.Abbas, H.K.Khalaf

Department of plasma, office of chemistry &materials physics,
Ministry of science and technology. Baghdad – Iraq.

Abstruct

In this study we prepare Cu_2O films by using plasma sputtering method on substrate from glass type Pyrex; we used system of dipole sputtering with magnetic field. We studied the optical and structural properties to Cu_2O and we studied thermal annealing with 150°C on optical and structural properties for prepared thin films with thickness 2000Å for one hour. It showed that the thermal annealing leads to increase of optical energy gap. We used x-rays diffraction for diagnostic structure and nature thin film material. the results appear that the thin film is poly crystalline structure, the thermal annealing leads to drop of diffraction peaks and increase it edges that's means it become more uniformity as well as it consist of optical properties study about spectrum record for absorbance and transmission for the prepared thin films in visible region and ultraviolet for range of wave length 300-900 nm.

المقدمة

إن موضوع الأغشية الرقيقة يعد من المجالات المهمة ضمن حقل فيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاته ويصف مصطلح الغشاء الرقيق طبقة واحدة اوعدة طبقات من ذرات المادة بحيث لايتعدى سمكها المايكرون الواحد[1,2]. إن مادة ثنائي اوكسيد النحاس مادة شبه موصلة ذات لون قهوائي غامق وتركيب بلوري أحادي الميل monoclinic ثابت الشبيكة لها يساوي Å 4.27 وتمتلك فجوة طاقة بحدود eV 2 [3,4] من نوع p-type أي أن حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات holes وبالنظر لامتلاكه فجوة طاقة صغيرة نسبيا وكذلك معامل امتصاص عالي في المنطقة المرئية لذلك فهو يستخدم في التطبيقات الشمسية وخاصة المجمعات الضوئية – الحرارية الشمسية حيث يمتلك كفاءة ممكن تحقيقها نظريا إلى أعلى من [5] 13%.

الترذيذ بالبلازما

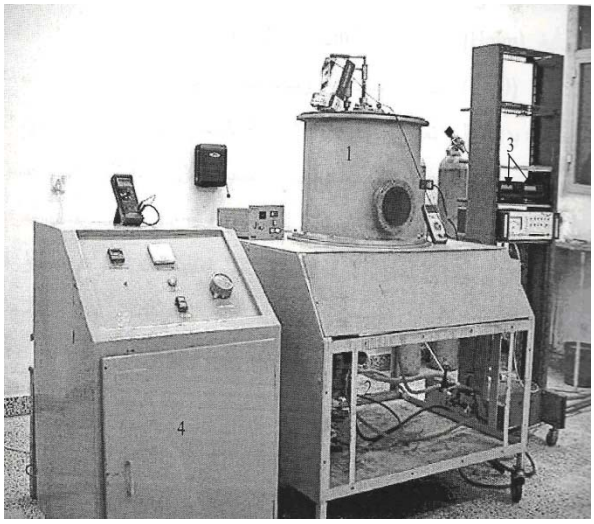
عند تعرض سطح مادة معينة إلى القصف بجسيمات تحمل طاقة كافية لفصل ذرات من سطح المادة وجعلها تغادر السطح مسببة تآكل سطح الهدف.أن هذه العملية تدعى بالترذيذ وتدعى الذرات المنفصلة بالذرات المترذذة [7,6] يعد الترذيذ احدى الطرق الفيزيائية للحصول على طلاء ذو مواصفات نوعية في أوساط فراغية ملائمة حيث انه عند حدوث تفريغ كهربائي بين قطبين تحت ضغط واطئ نسبيا تتولد حزمة من الايونات ذات الطاقة العالية تعمل على انتزاع ذرات سطوح الأهداف عند اصطدامها بها [6].

أجزاء المنظومة

تتكون منظومة الترذيذ المستخدمة في هذا البحث من نمط الأقطاب المستوية المصنعة محليا كما في الشكل 1 والمكونة من الأجزاء التالية:

١.حجرة البلازما. ٢. منظومات الفراغ.

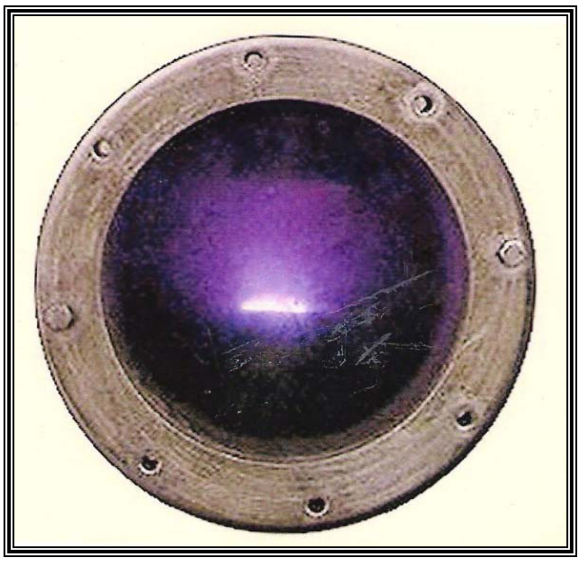
٣. المسيطرات. ٤. مجهز القدرة.



الشكل 1:يمثل منظومة الترذيذ بالبلازما.

تحضير الأغشية

قبل البدء بعملية الترذيذ من الضروري تهيئة المنظومة وذلك من خلال تنظيف حجرة البلازما من الشوائب باستخدام مسدس حراري اوباستخدام غاز الاركون لتحقيق إزالة التلوث في الحجرة وبالتالي تحسين فراغية المنظومة .وكذلك تنظيف القواعد الزجاجية وتجفيفها كما تم تهيئة المنظومة و وضع القواعد على الحامل الموجود على الانود (ارضي) وكذلك وضع المادة المراد الترذيذ عليها Cu_2O على قطب الكاثود وتحدد المسافة بين القطبين وتغلق المنظومة ويتم الوصول الى الفراغية المطلوبة في الحجرة بمرحلتين الاولى بأستخدام المضخة الميكانيكية الدوارة الى ضغط واطئ تقريبا 10^{-2}Torr والمرحلة الثانية تتمثل باستخدام مضخة التوربو للحصول على فراغ بمقدار Torr 10^{-4} وبعد ذلك يتم ادخال غاز الترذيذ وهو غاز الاركون عن طريق الصمام الابري ومن ثم تثبيت الضغط التشغيلي للمنظومة وهو Torr $3*10^{-3}$ عن طريق مقاييس الضغط يتم تسليط فولتية معينة بين القطبين إلى أن يتولد التفريغ التوهجي وتتولد البلازما تكون البلازما المتولدة متمركزة بشكل حزمة صغيرة بسبب المجال المغناطيسي كما في الشكل 2 والذي يمكن المحافظة عليه عن طريق الالكترونات التي تنتج على القطب السالب بفعل الايونات الموجبة القاصفة بهذه الطريقة ينتج تأين الغاز في المنطقة القريبة من الهدف ،كما في الشكل 3 وينشأ تفريغ كهربائي عند هذا الضغط الواطئ



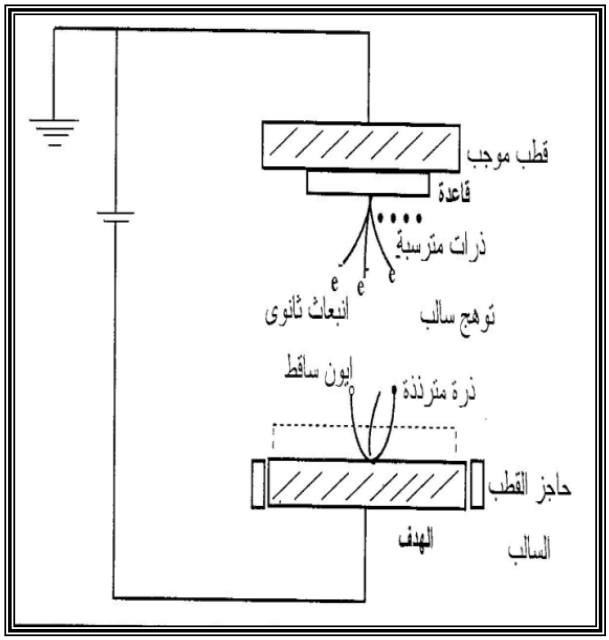
الشكل 2: يوضح حلقة بلازما الترذيذ.

والذي يسمى تفريغ التوهج السالب غير الاعتيادي وكنتيجة للتأين فأن الجسيمات المشحونة والتي تتضمن ايونات الاركون الموجبة سوف تضرب سطح الهدف مؤدية الى خلع ذرات من الهدف عن طريق تبادل الزخم بين ايونات الاركون الموجبة وذرات الهدف وهذه الذرات في النهاية تتجمع على سطح القاعدة لتكون الغشاء المراد تحضيره ثم يتم ايقاف عمل المنظومة على مراحل للتخلص من الحرارة التي سببتها عملية الترذيذ وبعد تعادل الضغط الجوي مع الضغط داخل المنظومة[7]. يتم اخراج العينات وتعليمها وحفظها في حاوية زجاجية خاصة مرتبطة بمنظومة تفريغ للمحافظة على النماذج من الظروف الجوية لحين إجراء القياسات لها.

النتائج والمناقشة

١- الفحوصات التركيبية

تم فحص نماذج اغشية المركب Cu_2O المحضرة بسمك 2000Å قبل وبعد المعاملة الحرارية بدرجة 150°C للتعرف على التركيب البلوري للغشاء بأستخدام تقنية حيود الاشعة السينية وقد أظهرت نتائج الفحوصات بأنها ذات تركيب متعدد البلورات (POLY CRYSTALLAIN).وأن المادة المترسبة هي للمركب Cu_2O حيث يوضح الشكل 4 أطياف الاشعة السينية لغشاء Cu_2O المحضرة بسمك 2000Å قبل وبعد المعاملة الحرارية وان المخطط الاول هو لغشاء Cu_2O قبل المعاملة الحراريةوقد تم حساب المسافات البينية للمستويات الذرية للتركيب البلوري (d-value) بتطبيق قانون براغ($2d\sin\theta = n\lambda$)ويمثل المخطط الثاني غشاءCu_2O بعد المعاملة الحرارية وقد بينت نتائج حيود الاشعة السينية بأن هناك ارتفاع في قمة (١١١) وزيادة حدتها وانخفاضها في باقي القمم أي زيادة تبلور مادة الغشاء مما يدل على ان المعاملة الحرارية تسببت في تقليل العيوب البلورية وزيادة انتظام الترتيب الداخلي للذرات وتقليل الطاقة السطحية للغشاء. الجدول رقم ١ يبين ملخص نتائج حيود الاشعة السينية للأغشية كافة قبل وبعد المعاملة الحرارية.



الشكل3 :يوضح مخطط لميكانيكية عملية الترذيذ[8].

جدول رقم ١: نتائج الفحوصات التركيبية لحيود الاشعة السينية لغشاء Cu_2O المحضر بسمك 2000 Å قبل وبعد المعاملة الحرارية بدرجة 150°C.

الانموذج Cu_2O	Degree2θ	d -value	hkl
قبل المعاملة الحرارية	36.5	2.460	111
	42.40	2.130	200
	61.40	1.513	220
بعد المعاملة الحرارية	36.8	2.463	111
	42.75	2.135	200
	61.60	1.519	220

٢- الفحوصات البصرية

أجريت قياسات طيف الامتصاصية والنفاذيـة ضـمن مـدى الاطوال الموجية nm 900-300 من الطيف المرئي/ فـوق البنفسجي لاغشية Cu_2O المحضـرة بسـمك Å2000 ومـن خلال هذا الطيف تم حساب قيم طاقة الفجوة البصرية وحساب الثوابت البصرية لجميع الاغشية قبل وبعد المعاملة الحرارية، حساب معامل الامتصاص (α) ،ومعامل الخمود (κ_o) ومعامل الانكسار(n) والانعكاسية (R) كدوال لطاقة الفوتون الساقط في منطقة الامتصاص الاساسية.

٢-١: حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية

لقد تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشـر الممنوع لآغشيةCu_2O قبل وبعد المعاملة الحراريـة وذلـك بأستخدام المعادلة [8] :

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

حيث ان:

α :معامل الامتصاص

B: ثابت يعتمد على خواص كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل

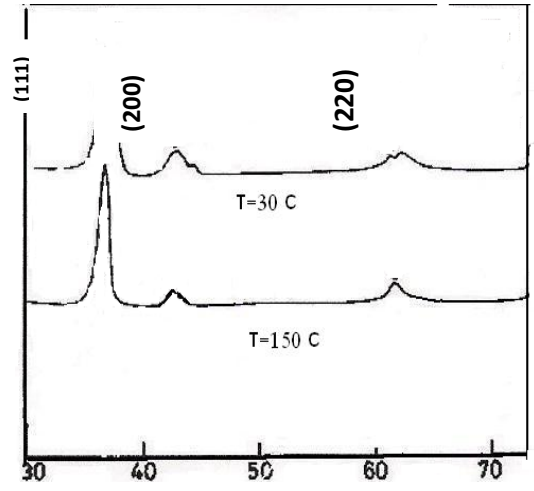
r: معامل اسي يعتمد على نوع الانتقال

hν : طاقة الفوتون الممتص

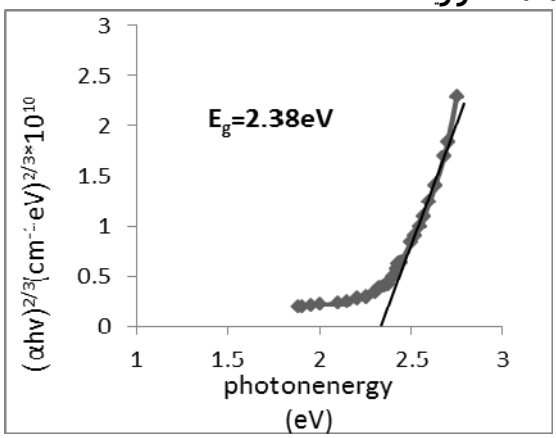
E_g^{opt}: فجوة الطاقة البصرية

فأذا كانت قيمة r تساوي 1/2فالانتقال يكون انتقـالا مباشـرا وحيث ان r=3/2 فالانتقال يكون انتقالا مباشـرا ممنوعـا. ويرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{2/3}$وطاقة الفوتون ويمـد الجـزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطـة $(\alpha h\nu)^{2/3}=0$ نحصل على قيمة فجوة الطاقـة البصـرية للانتقال المباشر الممنوع وذلك من خلال نقطة القطع.

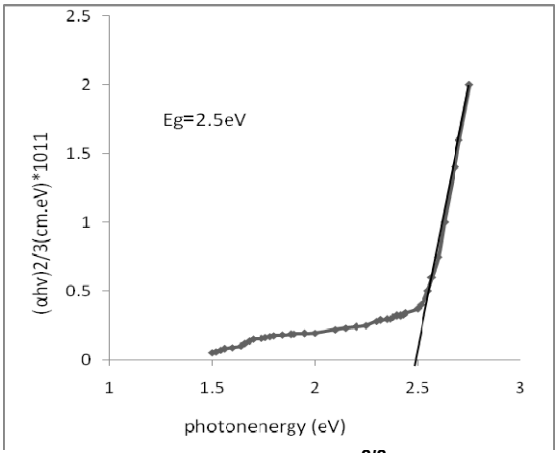
الشكل ٥ يوضح فجوة الطاقة البصـرية للانتقـال المباشـر الممنوع لغشاء Cu_2O المحضر بسمكÅ2000 قبل المعاملـة الحرارية حيث كانت قيمة E_g^{opt}=2.38eV اما الشكل رقـم ٦ يوضح فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع للغشاء بعد المعاملة الحرارية بدرجة°C150 ، وكانت قيمـة فجـوة الطاقة E_g=2.5eV ومنه يمكن ملاحظة ان قيمة فجوة الطاقـة قد ازدادت والسبب في ذلك ان المعاملة الحراريـة أدت الـى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلوريـة وبالتـالي تقليـل المستويات الموضعية قرب حزمتي التكافؤ والتوصـيل ممـا يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة البصرية .أن قيم فجوة الطاقـة البصرية للانتقال المباشر الممنوع لكافة الاغشية قبـل وبعـد المعاملة الحرارية وجدت مقاربة لمثيلاتها ضمن نتائج البحوث المنشورة وبتقنيات تحضيرية مختلفة.



الشكل 4: يمثل مخطط حيود الاشعة السينية لغشاءCu2O قبل وبعد المعاملة الحرارية.



الشكل 5: يمثل تغير $(\alpha h\nu)^{3/2}$ مع طاقة الفوتون لغشـاء Cu_2O المحضر بسمك Å2000 قبل المعاملة الحرارية.



الشكل 6: يمثل تغير$(\alpha h\nu)^{3/2}$ مع طاقة الفوتون لغشاء Cu_2O المحضر بسمك Å2000 بعد المعاملة الحرارية بدرجة °C150.

٢-٢: حساب معامل الامتصاص (α)

تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة:

$\alpha = 2.303A/t$ .....(2)

حيث :

A: امتصاصية الغشاء

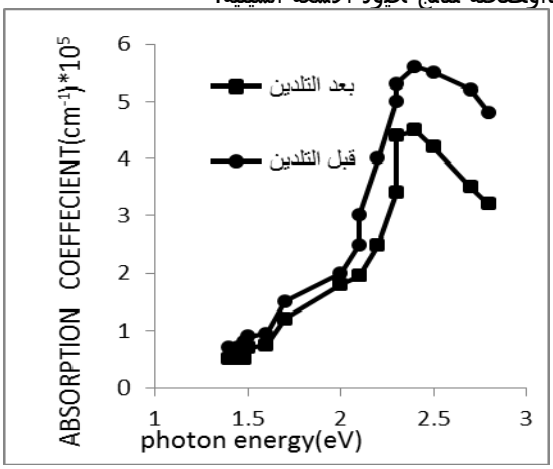
t : سمك الغشاء الرقيق

لكل طول موجي وكذلك طاقة الفوتون عند كل طول موجي وحسب العلاقة[9]:

$h\nu = 1240/\lambda$ .....(3)

حيث: λ الطول الموجي للفوتون بوحداتnm

hν تمثل طاقة الفوتون بوحدات eVالشكل رقم٧ يمثل تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون للغشاء المحضر قبل وبعد المعاملة الحرارية حيث يتضح بأن المعاملة الحرارية عند درجة 150°C أدت الى تناقص قيم معامل الامتصاص ويمكن ان يعزى السبب الى ان المعاملة الحرارية ادت الى تقليل العيوب البلورية وزيادة تبلور المادة وهذا ماوضحته نتائج حيود الاشعة السينية.



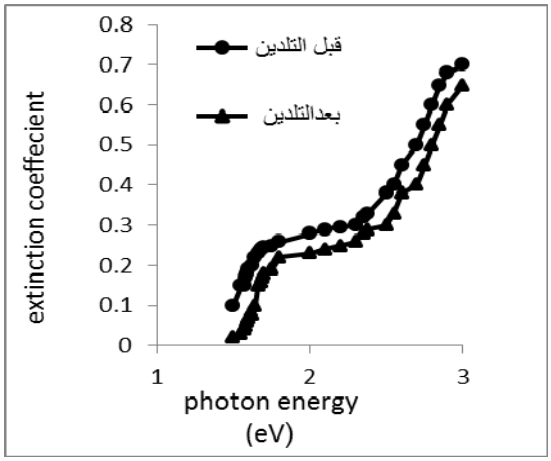
الشكل 7: يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء Cu_2O قبل وبعد المعاملة الحرارية.

٢-٣: حساب معامل الخمود (κ_o)

تم حساب قيم معامل الخمود من قيم معامل الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية لأغشية Cu_2O وبموجب العلاقة [10]:

$\kappa_o = \lambda\alpha/4\pi$ .....(4)

الشكل رقم 8 يمثل تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون الساقط للغشاء قبل وبعد المعاملة الحرارية ومن خلال الشكل يمكن ملاحظة ان طبيعة سلوك معامل الخمود يكون مشابه لمنحني معامل الامتصاص وتغيرهما مع طاقة الفوتون حيث ان هذا التشابه ناتج من اعتماد حساب قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص كما هو واضح من خلال المعادلة أعلاه. ومن خلال الشكل يمكن ملاحظة ان المعاملة الحرارية ادت الى تناقص قيم معامل الخمود وذلك بسبب تناقص قيم معامل الامتصاص نتيجة تقليل العيوب التركيبية وانتظام الذرات ضمن التركيب البلوري.



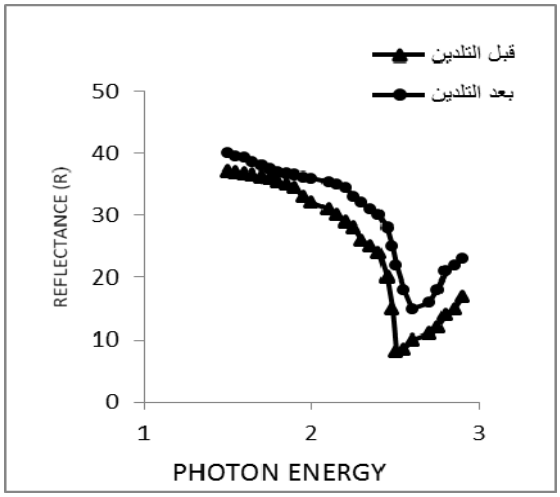
الشكل 8: يمثل تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لغشاء Cu2O قبل وبعد المعاملة الحرارية.

٢-٤: حساب الانعكاسية (R)

تم حساب انعكاسية اغشية Cu_2O قبل وبعد المعاملة الحرارية من طيفي الامتصاصية(A) والنفاذية (T)وبموجب قانون حفظ الطاقة[10] :

$R = 1-A-T$ .....(5)

الشكل رقم 9 يمثل انعكاسية الغشاء كدالة لطاقة الفوتون قبل وبعد المعاملة الحرارية ومن خلاله يلاحظ بأن قيم الانعكاسية ترتفع قليلا عما كانت عليه قبل المعاملة الحرارية وذلك بسبب تقليل العيوب البلورية وانتظام الذرات.



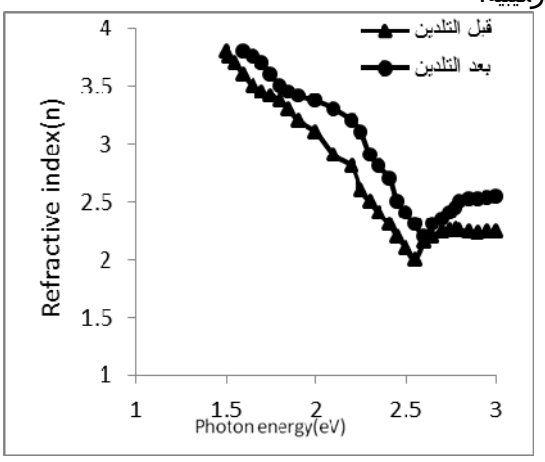
الشكل 9: يمثل تغير الانعكاسية مع طاقة الفوتون لغشاء Cu_2O قبل وبعد المعاملة الحرارية.

٢-٥: حساب معامل الانكسار (n)

تم حساب معامل الانكسار لغشاءCu_2O بأستخدام المعادلة[11] :

$$n_o=\{(1+R/1-R)^2-(K_o^2+1)\}^{1/2}+(1+R/1-R) \quad .....(6)$$

الشكل رقم ١٠ يبين تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون للغشاء قبل وبعد المعاملة الحرارية ومن خلال الشكل يمكن ملاحظة التشابه الكبير بين طبيعة منحنيات معامل الانكسار مع منحنيات الانعكاسية وتغيرهما مع طاقة الفوتون وان هذا التشابه ناتج عن اعتماد حساب قيم معامل الانكسار بالدرجة الاساس على قيم معامل الانعكاسية حسب المعادلة أعلاه .كما يوضح الشكل تأثير المعاملة الحرارية بدرجة150°C على غشاءCu_2O اذيتضح حدوث زيادة في قيم معامل الانكسار عما كانت عليه قبل المعاملة الحرارية، هذا السلوك مشابه لسلوك الانعكاسية وذلك بسبب زيادة التبلور وتقليل العيوب التركيبية.



الشكل ١٠ :يمثل تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لغشاء Cu_2O قبل وبعد المعاملة الحرارية.

الاستنتاجات

لقد أدت المعاملة الحرارية لعينات من غشاءCu_2O بدرجة حرارة ١٥٠°C الى مايلي:

١. من خلال فحص العينات قبل المعاملة الحرارية بأستخدام فحوصات الاشعة السينية تبين بأن التركيب البلوري للغشاء متعدد التبلور وبعد اجراء المعاملة الحرارية تم تقليل العيوب البلورية وزيادة انتظام الذرات.
٢. لوحظ ان تأثير المعاملة الحرارية بدرجة ١٥٠°C للغشاء ادى الى زيادة فجوةالطاقة البصرية.
٣. لوحظ ان المعاملة الحرارية للغشاء قد أدت الى تناقص قيم معامل الامتصاص بالتالي
٤. تناقص قيم معامل الخمود وذلك نتيجة زيادة انتظام الذرات وتناقص العيوب البلورية وزيادة التبلور.
٥. لوحظ ان المعاملة الحرارية ادت الى زيادة قيم معاملات الانعكاس والانكسار ايضا نتيجة زيادة التبلور وتقليل العيوب البلورية لتركيبة الغشاء.

المصادر

1. Chopra, K. L. **1990.** *Thin film phenomena*. ,2nd edition(NewYork,)p.120
2. Yoon, K. H., Choi, W. J., Kang, D. H**. 2000.** *Thin solid films*" (NewYork**,)** pp.250_252
3. Chakrovty Das, D.**2000**. Optical properities of self –assembledCu_2O na*nocrystals*" *App.Phys.Lett*. **76**:pp.1273_1277
4. Borgohain K. SINGH, Rao, Sharipathi, J. B, and Mahamuni, S. **2000.** Quantum size effect in CuO nano particles .*Phys.Rev*.B.**61**:11093_11098.
5. Rakshani, A. E. **1986**. Preparation characteristics and photovoltaic properities of Cu_2O. *Areviw Solid state electron*. **29**:7_17.
6. Hatem, A. T. **1999**. Describtion of plasma sputtering, preparation and study some of CuO thin film properties M.SC. Thesis, Department of Physics, College of Science, AL-Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq. pp.14-15
7. Hermann G. **2000** .4th International Meeting on Electrochromsim. the gas cromic properities of sol –gel filmwith sputtered catalysit"Sweden August 21-23 Uppsala p.68
8. Champan B. **1980**. *Glow Discharge Processes,Sputtering and Plasma Etching*. New York pp.70_72
9. Aita C. R., **1986**. Optical behaviour of sputter of vanadium pentoxide, *J. Appl. Phys.* **60** (2):749-753.
10. AbdAL-latif J. M. **2005**. Study of optical and electrical properities of PbSe thin films M.Sc.Thesis. Department of Physics .College of Education University of Baghdad, .Baghdad. Iraq, pp.22-28
11. Ogwu A. A. **2007**. Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputterin1, *J.of achiev. In mat. and manuf. eng.* **24**(1):265_271.