تأثير التلدين الحراري السريع على غشاء CuO المحضر بطريقة الترسيب النبضي بليزر النديميوم ياك.

د.مسلم فاضل جواد* و هبة سلام طارق*

تاريخ التقديم:2009/7/9
تاريخ القبول:2010/2/16

الخلاصة

في هذا البحث تم ترسيب غشاء رقيق من مادة CuO على قواعد من الزجاج باستخدام تقنية التبخير الحراري بواسطة ليزر Nd-YAG النبضي . أوضحت النتائج قياسات الأشعة السينية ان الأغشية المحضرة متعددة التبلور polycrystalline . ثم أجريت القياسات البصرية على الأغشية لتحديد طيف النفاذية والامتصاصية كدالة للطول الموجي الساقط ومن تحديد المعاملات البصرية وجد معامل الامتصاص ومعامل التخميد وثابت العزل الكهربائي بجزأيه الحقيقي والخيالي وقيمة معامل الانكسار وقيمة ونوع فجوة الطاقة فقد وجد ان فجوة الطاقة لمادة CuO (1.8 eV) والأغشية ذات انتقال مباشر وهذه النتائج مقاربة لنتائج التي تم الحصول عليها مسبقا . وجرى تلدين الاغشية الرقيقة حراريا" سريعا" باستعمال مصباح هالوجيني حيث وجد ان التلدين الحراري السريع يؤثر كثيرا" على الأ غشية المحضرة حيث ادى التلدين الى تحسين خصائص الاغشية .

Effect of Rapid Thermal Annealing on CuO Thin Film Prepared by PLD

Abstract

In this study, thin films of CuO were deposited on glass substrates using thermal laser evaporation technique. The structure characterization of the film was carried out with XRD. The results of XRD show that all samples have a polycrystalline .The optical measurements on the deposited films were performed to determine the transmission spectrum and the absorption coefficient as a function of incident wave length. Then from the optical parameters, extinction coefficient, dielectric constant with two part real and imaginary part, value and type of energy gap, type of the dominant absorption processes, real and complex refractive index as functions of incident photon energy, were determined. The energy gap is found to be equal to 18 eV for CuO that is direct transfer . This results is agree to the results given by other researchers. Then thin films annealed thermal rapid by using halogen lamp .The annealing influence very much to thin film by addition an enhancement to the thin films

المقدمة

منذ تصنيع أول منظومة ليزر في بداية الستينات ومجالات استخدام الليزر في تزايد بحيث لم يعد هناك مجالا لم يدخلة الليزر ولقد تمكن الباحثون من تبخير مواد يصعب تبخيرها بالطرق الأخرى مثل (Mo) [1] . لكي يحدث الليزر تأثير في المادة يجب أن يكون هناك امتصاص لشعاع الليزر. اذ ان هذا الامتصاص يكون مهما" جداً لحدوث عملية تفاعل الليزر مع المادة . عملية الامتصاص هذه تعد مصدرا" اساسيا" للطاقة داخل المادة . وهذا المصدر الاساسي يوضح بأن الشعاع

* قسم العلوم التطبيقية, الجامعة التكنولوجية/بغداد

https://doi.org/10.30684/etj.28.10.20
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

الليزري المنبعث من المصدر يحدد ماذا يحصل للمواد المشعة بالليزر واوكسيد النحاس يعتبر واحد من اهم المواد التي تدخل في التطبيقات الالكترونية ضوئية -2] [5 ويعتبر من المواد القليلة الكلفة وغير سامة [6] . يمتاز اوكسيد النحاس باللون البني الغامق مائل الى السواد عديم الرائحة، له الكثير من التطبيقات الطاقة الشمسية ولا سيما المجمعات الضوئية-الحرارية الشمسية اذ تتطلب هذه التطبيقات كفاءة عالية ومدى جيد من الاستقرارية وكذلك تتطلب امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المرئي،وغشاء اوكسيد النحاس يمتلك توصيلية موجبة وقيمة فجوة الطاقة (1.8 eV) لغشاء (CuO) [7-8] . ولغشاء اوكسيد النحاس تطبيقات كثيرة قي الكواشف والخلايا الشمسية الهجينة [4] [2] .وغشاء اوكسيد النحاس (CuO) يمتلك معامل امتصاص بصرية تجعل منه ملائم في تصنيع الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة [9] .

الجانب العملي:

جرى في هذا البحث ترسيب غشاء رقيق من اوكسيد النحاس (CuO) بسمك (200nm) على قاعدة من الزجاج ذات ابعاد (2.5cm * 7cm) وذلك باستخدام تقنية التبخير بواسطة ليزر Nd-YAG النبضي بطول موجي(1.06 µm) ذو طاقة (700 mJ) وامد نبضة(10 ns) صنع من قبل شركة Diamond.288 (pattern EPLS) , وشملت منظومة التبخير على حجرة تبخير تتضمن ناقوس زجاجي (Bell jar) مصنع من زجاج البايركس بسمك 1mm وقطر 320mm وارتفاع 45cm ومنظومة تفريغ تكونت من مضخة ميكانيكية دوارة نوع Edward حيث اوطأ تم الحصول عليه من هذه المضخة هو 10^{-3} torr كما موضح في الشكل (1) وتضمن الجانب العملي القياسات التركيبية التي تضمنت 1- الاشعة السينية وذلك للتعرف على البنى الطورية للأغشية استخدم جهاز حيود الاشعة السينية نوع (Phillips PW 1050) الذي يعمل مع الاشعة السينية بطول موجي $1.93728A^{\circ}$ من مصدر Fe-Kα

2-التركيب الدقيق والطبوغرافية السطح وذلك لغرض فحص سطوح الاغشية الرقيقة والتاكد من صلاحيتها للدراسة استخدام المجهر الضوئي العاكس نوع leit3-Metallax بقدرة تكبير 600 مرة وشملت القياسات البصرية وذلك بحساب الثوابت البصرية وقيمة فجوة الطاقة لغشاء (CuO) وذلك عن طريق دراسة طيفي النفاذية والامتصاصية للاغشية المحضرة باستخدام مطياف من نوع UV-VIS-NIR-Double beam spectrophotometer .ثم بعد ذلك جرى تلدين الاغشية الرقيقة حراريا" سريعا" باستعمال مصباح هالوجيني ذو قدرة 1000 (W) بدرجات حرارية مختلفة (300 , 400,500°C).وبزمن تلدين (3) دقائق.

النتائج والمناقشة :

القياسات التركيبية

توضح الاشكال (2-a)- (2-b) -(2-c) - (2-d) نتائج حيود الاشعة السينية لغشاء (CuO)غير الملدن والملدن حراريا" بدرجات مختلفة حيث نجد ان الاغشية المحضرة متعددة اذ امتلك المستويات البلورية (111)، ($\overline{111}$) وهذا يتطابق مع البحوث المنشورة [11] وذلك بعد مقارنتها مع الجداول القياسية لـ ASTM .وعند التلدين بدرجة حرارة 300°C نلاحظ حدوث زيادة شدة انعكاس المستويات البلورية (111) ($\overline{111}$) وظهور مستوى بلوري جديد هو (020) نتيجة تأثير التلدين الحراري السريع بهذه الدرجة وهذا يعني

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ان غشاء (Cu O) بدأ يتأثر عند هذه الدرجة الحرارية وهذا يتفق مع البحوث السابقة [9,10].

واما في حالة التلدين الحراري السريع لغشاء (Cu O) في درجة 400 ^{o}C ، 500 ^{o}C نلاحظ ظهور زيادة ملحوظة في قيمة الشدة المنعكسة للمستويات البلورية ($\overline{111}$)، (111)، (020) .

يمتلك غشاء اوكسيد النحاس (CuO) غير الملدن معدل حجم حبيبي (22 nm) اما بعد تلدين الغشاء بدرجة حرارة 500 ^{o}C فقد امتلك حجما" حبيبيا" بمقدار 29 (nm وهذه الزيادةفي الحجم الحبيبي يمكن ان تعزى الى تأثير التلدين الحراري السريع في الغشاء[50] .

و الاشكال (3-a)- (3-b) -(c-3)- (3-d) توضح صورة بالمجهر الضوئي لغشاء (CuO) غير الملدن والملدن بدرجات حرارية مختلفة (300-500 ^{o}C) حيث امتلك غشاء (CuO) تركيبا دقيقا" مميزا وبنية متراصة خالية من التشوهات . ونجد ان التلدين الحراري السريع يؤثر تأثيراً ايجابياً واضحاً في غشاء الاوكسيد المحضر, اذ نجد من خلال الشكل انه بزيادة درجة حرارة التلدين تزداد تجانسية غشاء CuO المحضر بطريقة الترسيب بالليزر ويكون توزيع الحبيبات منتظما" وسوف يقل حجم الكتل الصغيرة لذرات المادة المتطايرة المرسبة على الغشاء وسوف تكون انتظاميتها اكثر بزيادة درجة حرارة التلدين. يبدو من الشكل انه في حالة التلدين بدرجة حرارة (500 ^{o}C) هي افضل حالة ظهرت وذلك بسبب زيادة بأنتظام تجانسية الغشاء وتنظيم توزيع الحبيبات .

القياسات البصرية :

يوضح الشكل (4) طيف النفاذية للأغشية المرسبة على القواعد الزجاجية كدالة للطول الموجي الساقط ويلاحظ ان نفاذية غشاء (CuO) تزداد بشكل سريع كلما زاد الطول الموجي أي من (400-900nm) وهذا يتفق مع [10] ويوضح الشكل نفاذية غشاء (Cu O) الملدن بدرجات حرارة مختلفة (300,400,500 ^{o}C) اذ نجد أنه بزيادة درجة حرارة التلدين سوف تمتلك الأغشية نفاذية أعلى فكانت أعلى نفاذية تم الحصول عليها هي عند التلدين الحراري السريع بدرجة (500 ^{o}C) أي ان التلدين الحراري السريع عمل على زيادة النفاذية البصرية, ويبين الشكل (5) علاقة معامل الامتصاص (α) لغشاء (CuO) مع طاقة الفوتون الساقط (λ) ويلاحظ ان قيمة معامل الامتصاص تزداد بشكل ضئيل في منطقة الطاقات الواطئة (الاطوال الموجية الطويلة)فيما تصبح الزيادة سريعة في منطقة الطاقات الاعلى (الاطوال الموجية الاقصر) والتلدين الحراري السريع يؤثر تأثيرا" واضحا" في معامل الامتصاص للاغشية المحضرة اذ نجد من الشكل انه بزيادة درجة حرارة التلدين تنقص قيمة معامل الامتصاص.فبلغت قيمة معامل الامتصاص لغشاء CuO عند درجة حرارة(500 ^{o}C) لطاقة فوتون (2.8eV).($4.8*10^{4}cm^{-1}$) .جرى رسم علاقة مابين مربع قيمة معامل الامتصاص ($\alpha h\nu$) وطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) كما الشكل (6) وذلك لتحديد قيمة ونوع فجوة الطاقة حيث وجد ان قيمة فجوة الطاقة للغشاء CuO (1.8 eV) وهذه القيم مقاربة للقيم المستحصلة في بحوث ونتائج سابقة[8] تم الحصول على علاقة خطية لمادة (CuO) وهذا يؤكد ان الاغشية ذات فجوة طاقة مباشرة وان عملية الامتصاص الاساسية المباشرة المسموحة هي السائدة وان قيمة معامل الامتصاص تعطى :

$$\alpha h\nu = A[h\nu - E_g]^{1/2}$$

وكانت قيمة α حوالي ($7.5*10^{4}$ cm^{-1}) عند الطول الموجي القاطع لمادة (CuO) . وبعد اجراء عملية التلدين الحراري السريع على اغشية اكاسيد النحاس المحضرة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

نلاحظ حدوث نقصان بقيمة فجوة الطاقة فنجد أن بزيادة درجة حرارة التلدين يؤدي الى نقصان في قيمة فجوة الطاقة والشكل (7) يبين تغير معامل الخمود(K◦) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (CuO) اذ نلاحظ ان هناك زيادة تدريجية لقيم معامل الخمود عند القيم الفوتونية الاقل من حافة الامتصاص تعقبها زيادة واضحة ضمن الطاقات (1.5-2.1) eV وهذه الزيادة تدل على حدوث إنتقالات إلكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل والتي أدت إلى زيادة معامل الإمتصاص ومن ثم زيادة واضحة في معامل الخمود. ويوضح الشكل ايضاً تأثير التلدين الحراري السريع على اغشية اكاسيد النحاس (CuO) حيث نلاحظ بأزدياد درجة حرارة التلدين حدوث زيادة بقيم معامل الخمود وذلك نتيجة نقصان قيمة ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي لوجود ارتباط وثيق بينهما حيث العلاقة عكسية وفقا" للعلاقتين:

$$e_1 = n_\circ^2 - K^2 \quad .....(1)$$

$$e_2 = 2n_\circ K \quad .....(2)$$

e_1 : ثابت العزل الكهربائي الحقيقي , e_2: ثابت العزل الكهربائي الخيالي .K:معامل الخمود.

ومن الشكل (8) نلاحظ تغير معامل الإنكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (CuO) اذ نلاحظ أن طبيعة منحني معامل الإنكسار مشابهة لطبيعة منحني الانعكاسية وذلك لإرتباط الإنعكاسيه مع معامل الانكسار ويوضح الشكل ايضاً تأثير التلدين الحراري السريع في قيمة معامل الانكسار للاغشيةالمحضرةاذ نلاحظ نقصان قليل بقيمة معامل الانكسار كلما زادت درجة حرارة التلدين . ويبين الشكل (9 a ,b) تغير الجزء الحقيقي و الخيالي لثابت العزل الكهربائي على التوالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اكاسيد النحاس (CuO)اذ نلاحظ ان سلوك المنحني يشبه الى حد ما سلوك معامل الخمود.

والتلدين الحراري السريع له تاثير في ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الخيالي والحقيقي اذ بزيادة درجة حرارة التلدين يؤدي الى اعادة ترتيب الذرات مما يؤدي الى اعادة ترتيب المستويات الموضعية (Localized state) مما يؤدي الى زيادة في توصيلية المادة وعندها سوف يكون على حساب النقصان في ثابت العزل الحقيقي . وكان ايضا" تاثير اعادة الترتيب للمستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة لها دور كبير في نقصان ثابت العزل الحقيقي بنسبة اقل مما هو في نقصان ثابت العزل الخيالي (Dielectric loses)ومقدار الفقد في ثابت العزل يشير الى انتظام الحوامل الحرة بشكل مستقطب دايبولات نتيجة لاستقطابها كهربائيا"[12].

الاستنتاجات:

من النتائج التي حصلنا عليها تبين

1.الأغشية الرقيقة (CuO) المحضره بطريقة التبخير الحراري بواسطة الليزر وتحت ظروف التحضير المذكوره سابقاً ذات تركيب متعدد التبلور .

2.تمتلك هذه الأغشية وفي ظروف التحضير المستخدمة في هذا البحث إنتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة فقط .

3. من حساب فجوة الطاقة لغشاءCuO بلغت قيمتهما1.8 eV.

4. أدى التلدين الحراري السريع إلى زيادة النفاذية البصرية لأغشية اوكسيد النحاس(CuO)

5. اثر التلدين الحراري السريع على قيمة فجوة الطاقة للأغشية اكاسيد النحاس (CuO)فبزيادة درجة حرارة التلدين تناقصت قيمة فجوة الطاقة.

6. أدى التلدين الحراري السريع إلى نقصان بقيمة الثوابت البصرية اذ أدى إلى نقصان بقيمة معامل الامتصاص والانكسار

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

وثابت العزل بجزئيه الخيالي والحقيقي وزيادة بمعامل الخمود(K).

المصادر

[1] مسلم فاضل &هبة سلام "دراسة الخصائص البصرية لاغشية اكاسيد النحاس المحضرة بالليزر " مجلة العلوم جامعة النهرين ,المجلد الثاني عشر , العدد الرابع (2009)

[2] Kuskvosky,I.L.& Tian, C.L. Phy.Rev. vol.29,p.1-8, 2001.

[3] A.E.Rakhshan, Solid State Electronic , vol.29,No.1,p.7-17,1986.

[4] J.R.Areland, J.G.Zhang, Solid State Electronic , vol.29,p. 84-89, 2004.

[5] N. Serin, T.Serin, S.Horzum J.Semiconductors Science and technology , vol.20,p.398-410,2005.

[6] A.V.Noskov, E.P.Grishina , Y.Celik, Protection of Mterials , vol.42.No.2p.149-152, 2006.

[7] A.Sivasanker reddy, S.vthanna, p.Sreedharq reddy, Applied Suface Science vol.253,p.5287-5292, 2007.

[8] Ming Yin, Chun Kweiwn, Yongbing Lou, Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (CuO)articles published on web 2005

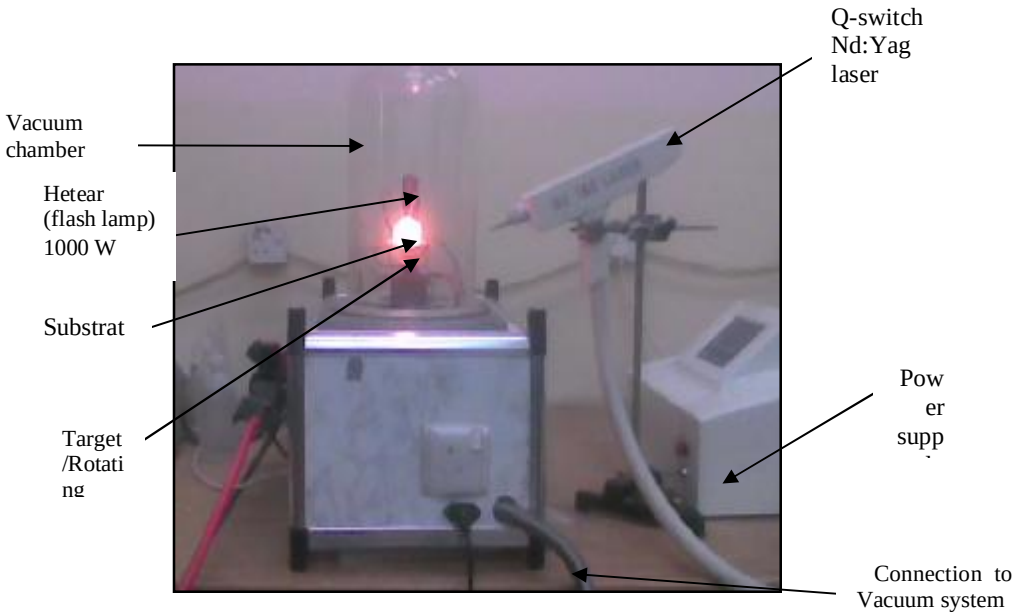
[9] Yatendra S.Chandhary, International Journal of Hydrogen energy vol.29 p.131-134, 2004.

[10] P.Stefanov, Applied Surface Science vol.253,p.1046-1050, 2006.

[11] A.Y.Oral, Mterial Chemsyty vol.83,p.140-144, 2004 .

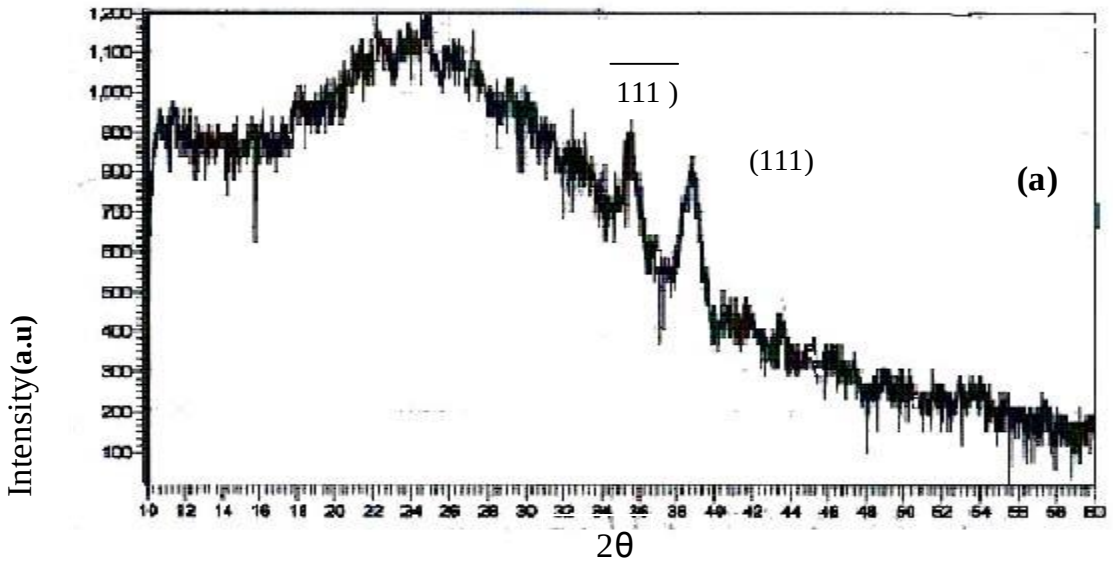
[12] M.I.Ali, S.M.Jasim, Q.A.Sbbar , Iraqi journal of applied physics letters vol.1,No.2, 2008.

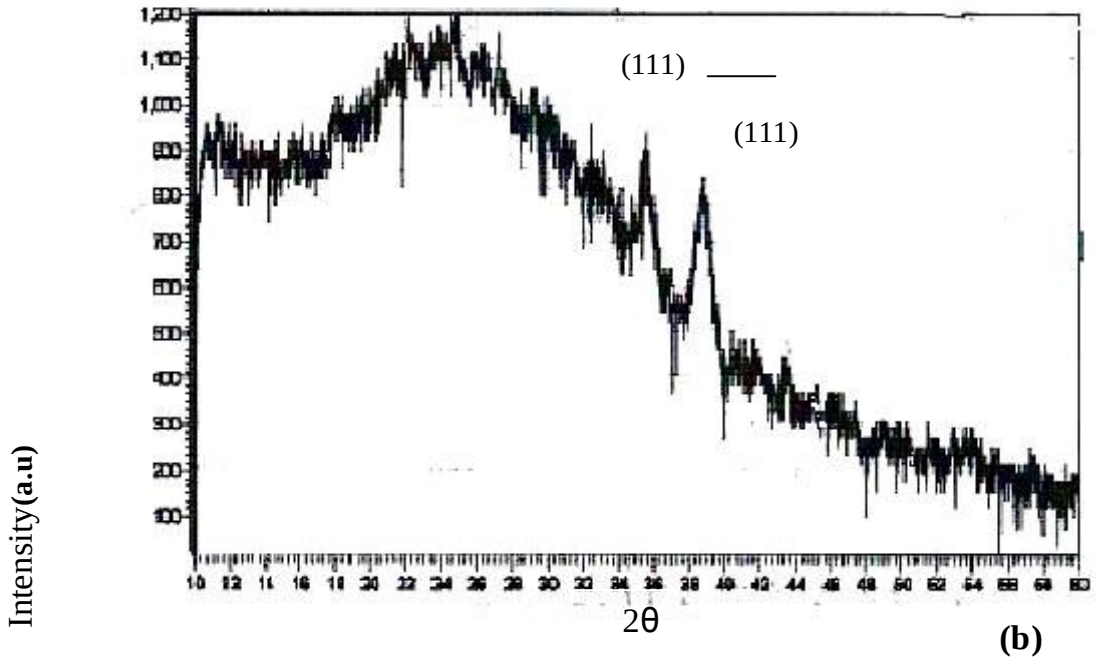
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



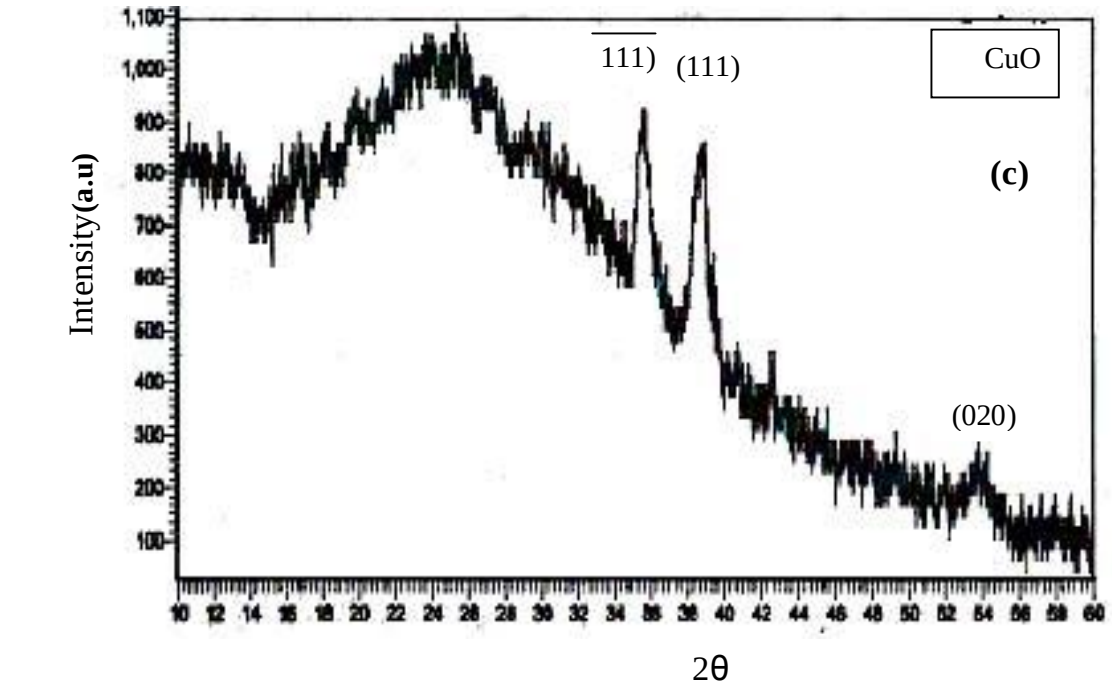
شكل(1) منظومة الليزر المستخدمة بالبحث .

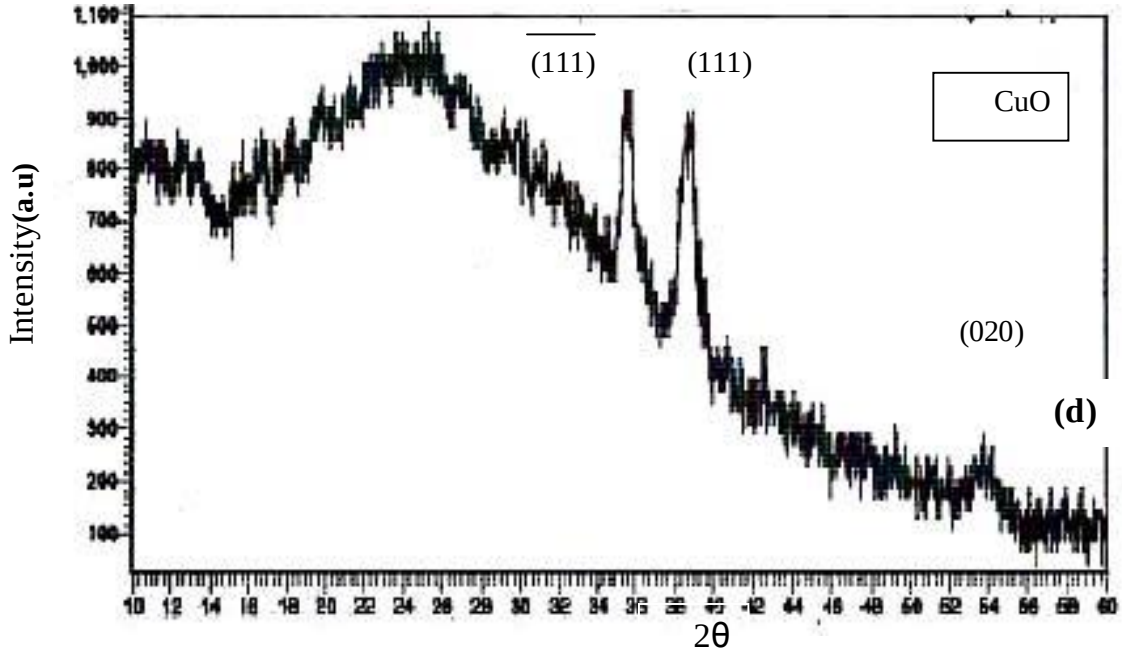
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com





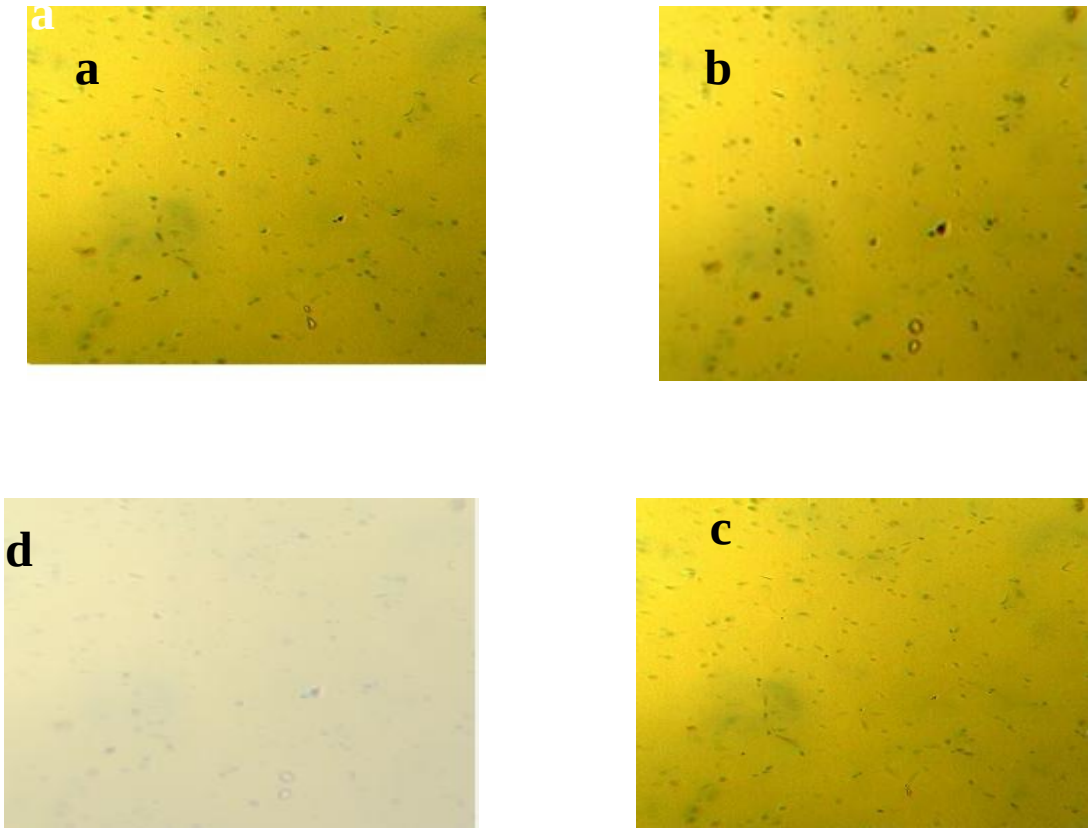
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com





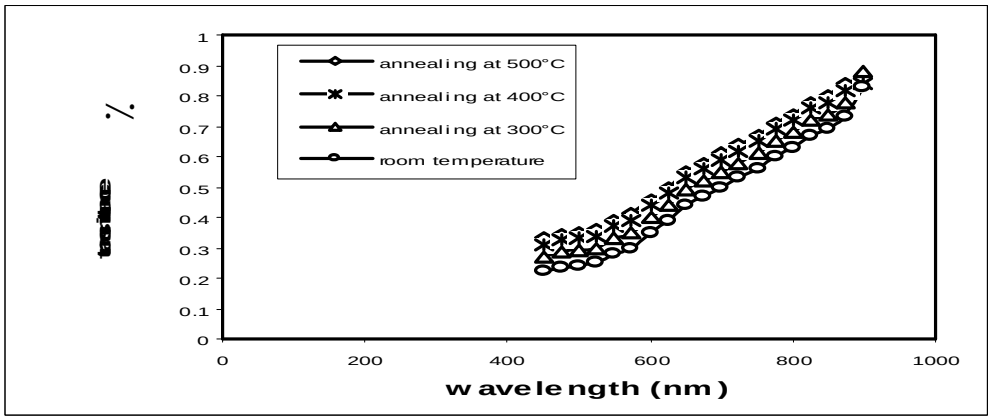
الشكل (2 a,b,c,d) نتائج حيود الاشعة السينية لغشاء (CuO)غير الملدن والملدن حراريا" بدرجات مختلفة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

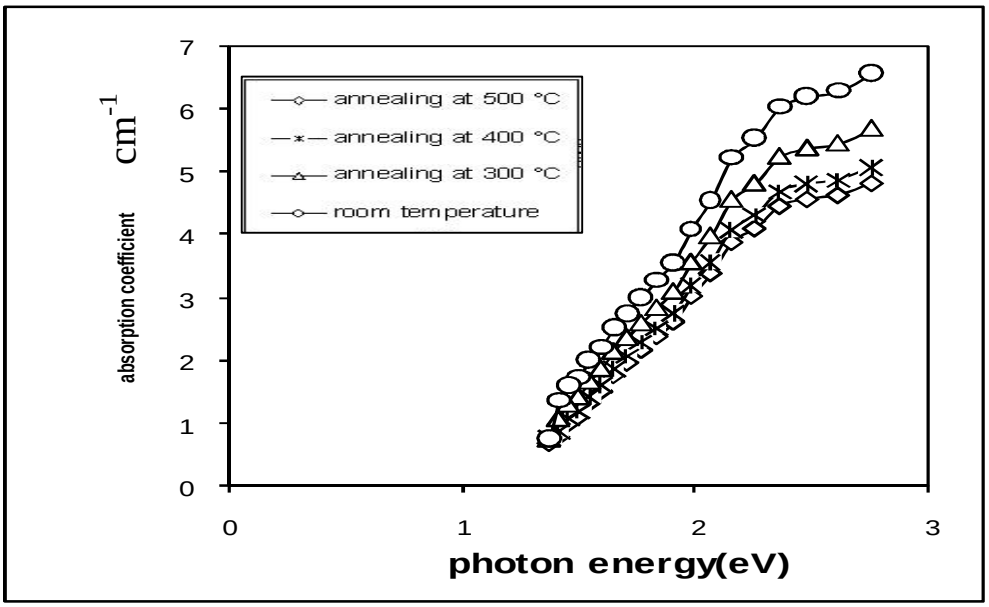


والشكل (3 a ,b,c,d) يوضح صورة بالمجهر الضوئي لغشاء (CuO) غير الملدن والملدن بدرجات حرارية مختلفة(300-400- 500 °C)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

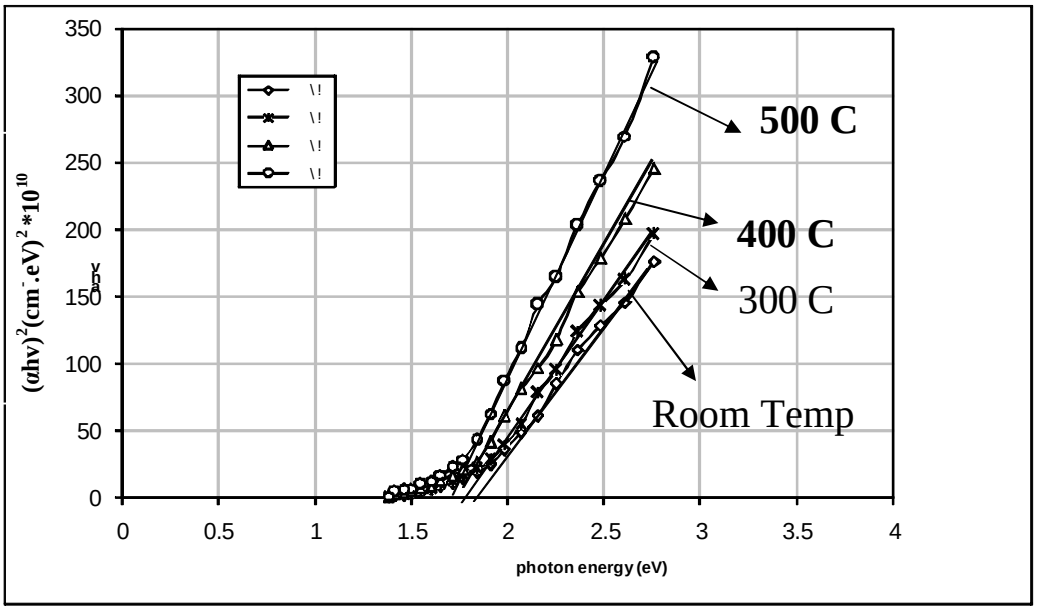


شكل (4) طيف النفاذية لغشاء اوكسيد النحاس غير الملدن والملدن بدرجات حرارية مختلفة

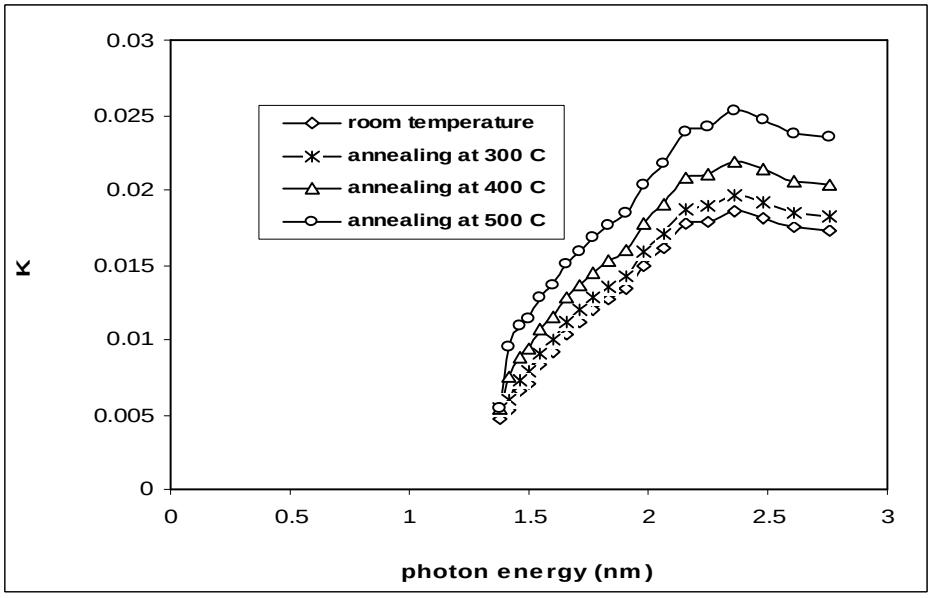


شكل (5) تغير معامل الامتصاص مقابل طاقة الفوتون الساقط لاغشية اوكسيد النحاس (CuO) غيرالملدن والملدن بدرجات حرارة مختلفة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

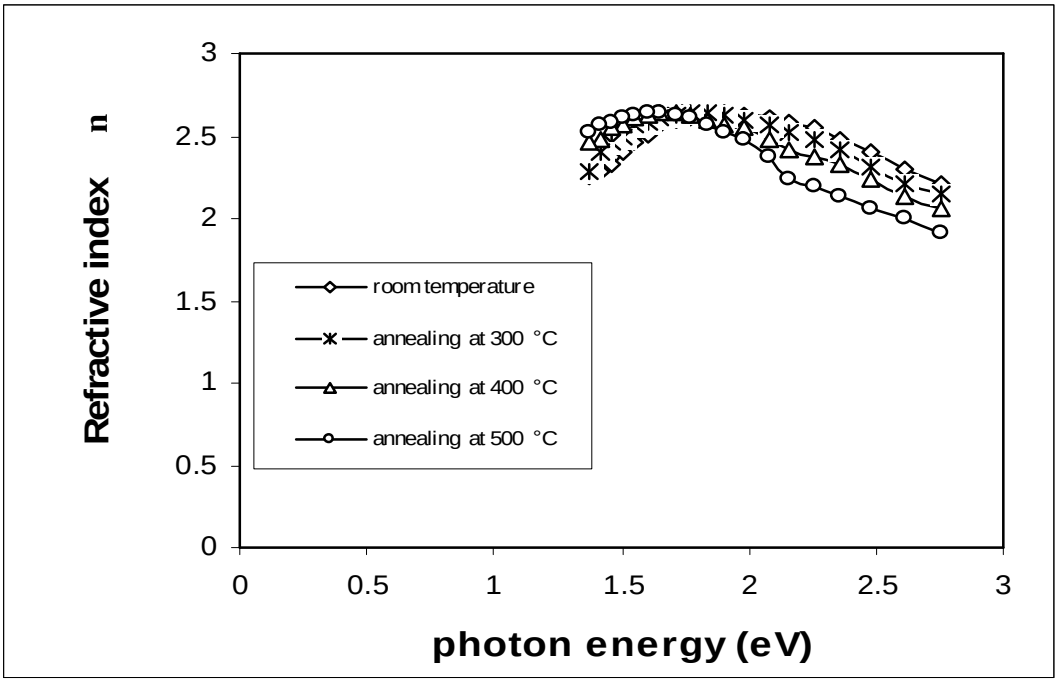


شكل(6) تغير $(\alpha hv)^2$ دالة لطاقة الفوتون الساقط لغشاء(CuO) غير الملدن والملدن بدرجات حرارية مختلفة.

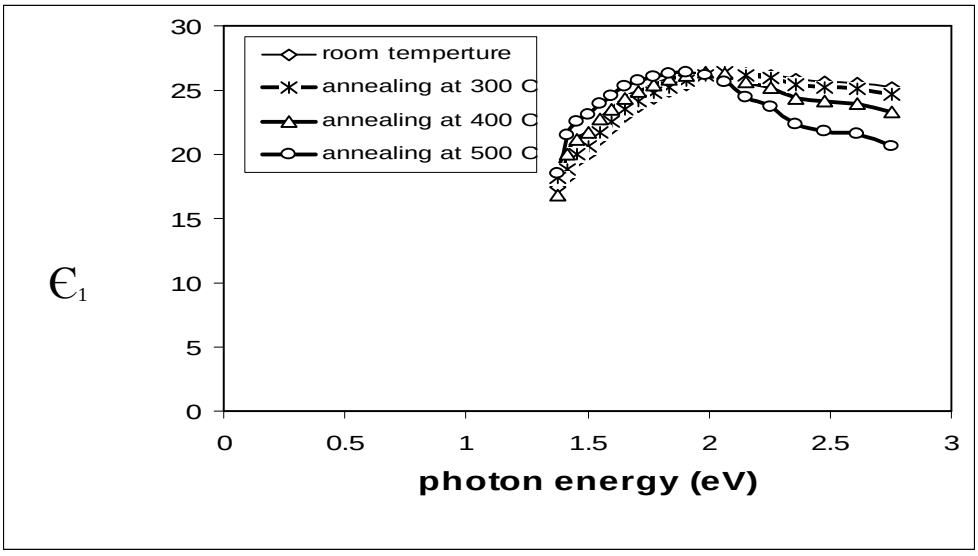


شكل (7) تغير معامل الخمود لاغشية اوكسيد النحاس(CuO)غيرالملدنة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

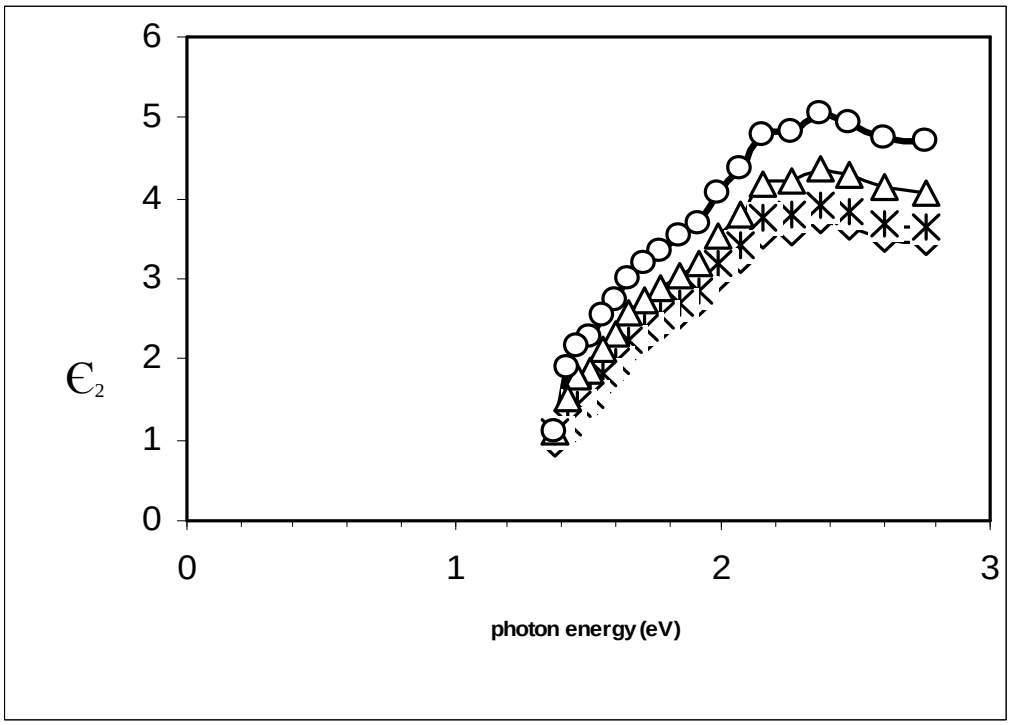


شكل (8) تغير معامل الانكسار مقابل طاقة الفوتون الساقط لاغشية اوكسيد النحاس غير الملدنة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة CuO



شكل(9.a) تغير ثابت العزل الحقيقي مع طاقة الفوتون الساقط لاغشية اكاسيد النحاس(CuO)غير الملدنة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



شكل(9.b) تغير ثابت العزل الحقيقي مقابل طاقة الفوتون الساقط لاغشية اكاسيد النحاس(CuO)غير الملدنة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com