

إيجاد السماكة لمجموعة من الأفلام الرقيقة بطريقة تجريبية وطريقة رياضية

* د. غياث عبدالرحمن المعراتي، ** أ. سلطنة صالح أبخاطره

(أعضاء هيئة التدريس بقسم الفيزياء - كلية الآداب والعلوم المرج - جامعة بنغازي - ليبيا)

الملخص:

قمنا في هذا البحث بتحضير مجموعة من الأفلام الرقيقة بطريقة كيميائية بتقانة المحلول الجيلاتيني (Sol - Gel) وإجراء دراسة لتحديد السماكة لكل من هذه الأفلام بطريقة تجريبية باستعمال نوعين من الأجهزة المصممة خصيصا لقياس سماكة هذا النوع من الطبقات الرقيقة جدا هما تقانة الاقتران الموشوري وهاز إيلبسومتر، وبطريقه رياضيه تعتمد على كتلة الفلم المحضر وحجمه وبمقارنة القيم الوسطى للطريقتين وجدنا تقارب بالنتائج وهو ما يعزز صحة الطرق المتبعة لقياس السماكة.

الكلمات المفتاحية: فلم رقيق – السماكة – تقانة المحلول الجيلاتيني – اكسيد الزنك – اكسيد التنغستن – اكسيد الايريديوم - الايلبسومتر – الاقتران الموشوري.

ABSTRACT

In this work, thin films were prepared using the chemical method Sol-Gel technique. The thicknesses of the films were measured using two instruments designed specifically for these fine films, the thicknesses were then calculated using a formula, which involves mass and volume for each film. Comparisons between the mean values of the calculated and measured are found very close. This result supports the accuracy of the methods used in the measurement of thin film thicknesses.

Key words: Thin film – thicknesses- chemical method Sol-Gel technique-ZnO-WO₃-Ir₂O₃ Ellipsometer- Technology Pairing Prismatic.

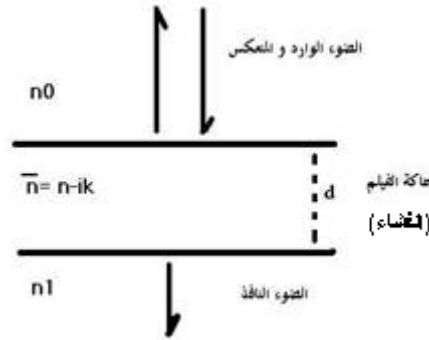
1- مقدمة (Introduction): [1] [9]

تتنوع تطبيقات الأفلام الرقيقة، فهناك الكثير من التطبيقات الصناعية المختلفة لهذه الأفلام حيث تدخل في تركيب الأجهزة الإلكترونية من مقاومات ومكثفات وترنستورات ومن تطبيقات الأفلام الرقيقة المهمة والشائعة هي صناعة الخلايا الشمسية وذلك لرخص كلفة الطاقة التي تنتجها بالمقارنة مع مصادر الطاقة الأخرى. وفي الحقيقة كل التقنيات التي نستخدمها من أجهزة إلكترونية دقيقة وذكية هي في الأساس نتيجة للتقدم في مجال صناعة الأفلام الرقيقة.

كما تتنوع أيضاً بنيتها وتراكيبها، ولسماعة الفلم تأثير كبير على خصائصه، فمثلاً نفاذية الفلم تقل بزيادة سمكه ويرجع السبب إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري. فنجد الحاجة في بعض التطبيقات لاستخدام أفلام مانعة للانعكاس من أجل تقليل الانعكاسية السطحية فقط أو تتعدى تقليل الانعكاسية إلى الحاجة لزيادة ملحوظة في النفاذية الضوئية أيضاً.

ويمكننا القول إن الأفلام الرقيقة تتنوع من الأفلام أحادية الطبقة تتعدى بها الانعكاسية الافتراضية عند طول الموجة الذي ضبطت لأجله، إلى أفلام مركبة مكونة من عدة طبقات (حيث يحكم عدد الطبقات الحاجة التي تلبّيها هذه الأفلام) تتعدى بها الانعكاسية الافتراضية على مجال واسع من الطيف

يعطينا طيف النفوذ الضوئية (T) للفلم الرقيق متوازي الوجهين المرسب على ركيزة زجاجية معلومات تفيد في تقدير الأجزاء الحقيقية والتخيلية لمعامل الانكسار، إضافة إلى سماكة الفلم (d). فبفرض أن المجموعة المدروسة المكونة من الركيزة والفلم الرقيق النفوذ المرسب أحادي الطبقة متوازي الوجهين والمحاط بوسطين نفوذيين (عديمي الامتصاص) كما يظهر في الشكل (1) هما (الهواء، الزجاج) معاملات انكسارهما (n_0, n_1) على التوالي.



الشكل (1) انعكاسية و نفوذية الفلم الرقيق أحادي الطبقة محاط بوسطين نفوذيين (هواء، زجاج) قرينة انكسارهما (n_0, n_1) على التوالي.

تعطى النفوذ الضوئية للأفلام الرقيقة ضعيفة الامتصاص رياضياً بالمعادلة العامة التالية: [2] [3] [4]

$$T = \frac{16n_0n_1n^2C}{C_1^2 + C_2^2C^2 + 2C_1C_2C \left[\cos\left(\frac{4\pi.n.d}{\lambda}\right) \right]} \quad (1)$$

حيث:

$$C = e^{-\frac{4\pi.k.d}{\lambda}} = e^{-\alpha.d} \quad (2)$$

$$C_1 = [(n+n_0) \times (n_1+n)]$$

$$C_2 = [(n-n_0) \times (n_1-n)]$$

C, C_1, C_2 : مقادير ثابتة. α : معامل امتصاص الفلم الرقيق و أبعاده مقلوب المسافة
 d : سماكة الغشاء الرقيق و أبعادها وحدة المسافة المستخدمة
وتكون قيمة النفوذية العظمى والصغرى وفق العلاقة (3):

$$T_{\max} = \frac{16n_0n_1n^2}{(C_1 + C_2C)^2} \quad (3)$$

$$T_{\min} = \frac{16n_0n_1n^2}{(C_1 - C_2C)^2} \quad (4)$$

يمكن حساب سماكة الغشاء أو الطبقة المسربة على الركيزة اعتمادا على قيمتين متتاليتين أو غير متتاليتين للامتصاص الأعظمي أو الأصغري وفق العلاقة التالية: [8]

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (5)$$

حيث: (M) عدد الاهتزازات بين قيمتين للامتصاص عظميين أو صغريين

(و تكون $M=1$ لأجل قمتين متتاليتين)

$n(\lambda_1)$ معامل الانكسار عند طول الموجة λ_1

$n(\lambda_2)$ معامل الانكسار عند طول الموجة λ_2

λ_1, λ_2 : طول الموجة عند قيمة الامتصاص العظمى الأولى والثانية على التوالي.

- الخطأ في حساب سماكة الفلم الرقيق:

يمكن التعبير عن الخطأ النسبي في حساب سماكة الفلم الرقيق بالعلاقة:

$$\frac{\Delta d}{d} = \Delta\lambda \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1\lambda_2} + \frac{\Delta n}{n} \left| \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right| \quad (6)$$

تعتمد المعالجة الرياضية عند دراسة فلم عازل رقيق محاط بوسطين نفوذيين (هواء – زجاج) على استخدام نظرية المصفوفات في تحديد المصفوفة المميزة للفلم المدروس، والتي تعطي العلاقة بين الحقل الكهربائي والمغناطيسي عند كل حد فاصل، وتتطلب شروط الحد الفاصل بأن تكون المركبات المماسية لكل من الحقول الكهربائية (E) والمغناطيسية (H) مستمرة عبر الحدود الفاصلة (وبمعنى آخر: متساوية على كلا الجانبين لكل حد فاصل). ويمكن التعبير عن المصفوفة المميزة لكل طبقة M_x بالعلاقة التالية:

$$M_x = \begin{bmatrix} \cos \theta & (i \sin \theta) / n_x \\ i n_x \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (7)$$

حيث:

$$\theta = \frac{2\pi \cdot n_x \cdot h_x}{\lambda} \quad (8)$$

h_x : سماكة الطبقة (x), n_x : معامل انكسار الطبقة (x), λ : طول الموجة و تعطى المصفوفة المميزة لكامل الفلم المدروس بالعلاقة التالية

$$M_{total} = M_1 \times M_2 \times \dots \times M_x \quad (9)$$

و تحسب قيمة الحقل الكهربائي (E_0) و المغناطيسي (H_0) الممتص و المنعكس وفق العلاقة التالية:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = M_{total} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix} \quad (10)$$

حيث n_s : معامل انكسار الركيزة (يساوي في حالة الزجاج 1.52) و تحسب الانعكاسية الكلية من العلاقة التالية:

$$R = \left(\frac{E_0 - \left(\frac{H_0}{n_0}\right)}{E_0 + \left(\frac{H_0}{n_0}\right)} \right)^2 \quad (11)$$

حيث n_0 : معامل انكسار الوسط (الهواء = 1) و تحسب النفوذية الكلية من العلاقة التالية:

$$T = \frac{4n_s}{n_0 \times \left(E_0 + \left(\frac{H_0}{n_0}\right) \right)^2} \quad (12)$$

و تحسب الامتصاصية الكلية للفلم المرسب وفق العلاقة العامة

$$T+R+A=1 \quad (13)$$

وتحسب سماكة الفلم المتشكل $d_{spinoff}$ بطريقة التغطية بالدوران رياضياً وفق علاقة Meyerhofer

$$d_{spinoff} = \left[\frac{3\mu.e}{2\rho_{A0}.\omega^2} \right]^{1/3} \quad (14)$$

حيث (ρ_A) كثافة المحلول (ρ_{A0}) الكثافة الأصلية للمحل.
(e) ثابت معدل التبخر والذي يعتمد على كتلة الطور الغازي المتحولة فقط و يبدأ عند بداية مرحلة التبخر (ω) السرعة الزاوية (μ) معامل لزوجة المحلول.
وقد افترض أن عملية إنجاز الفلم الرقيق تتم دون تبخر حتى ينخفض معدل سماكة الفلم إلى النسبة $(e\rho_A / \rho_{A0})$ وعند نهاية التبخر يعبر عن سماكة الفلم النهائية والزمن الكلي المتوقع تحقيقه لهذه السماكة بالعلاقة:

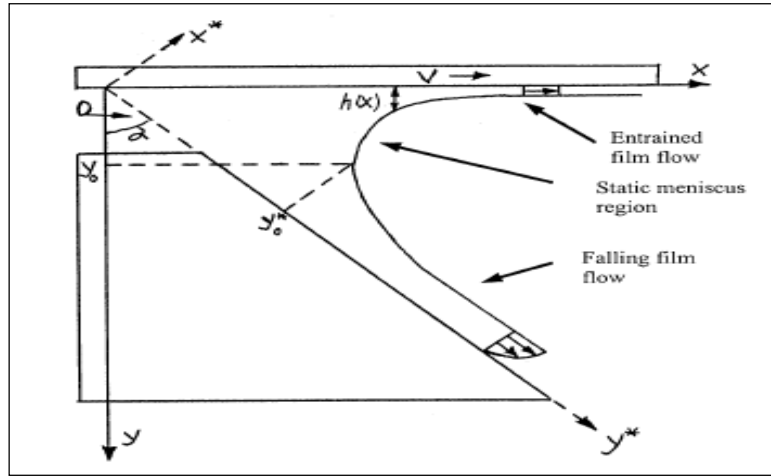
$$d_{final} = \left[1 - \frac{\rho_{A0}}{\rho_A} \right] \left[\frac{3\mu.e}{2\rho_{A0}.\omega^2} \right]^{1/3} \quad (15)$$

تقدم عملية التغطية بالتدفق (أو تدعى بالتغطية بطريقة التدفق المقعر) نموذجاً جيداً للتطبيقات التي تتطلب طلياً من جانب واحد للركيزة، وبسبب قابلية تطبيقها في تغطية مناطق واسعة تستخدم بشكل واسع في صناعة ألواح العرض المسطحة ويتشكل التقعر من تماس الفلم السائل مع الركيزة، هذه الطريقة مشابهة تماماً لطريقة الطلي بالغمس من حيث المبدأ لكنها تختلف بالكمية الصغيرة جداً من محاليل التغطية اللازمة لإجراء عملية التغطية.

تنتج سوائل التغطية بمعدل تدفق حجمي محدد في واحدة الطول (Q) من الشق وتنقسم عندها ما بين الغشاء الساقط والغشاء المحمول كما هو موضح في الشكل (2):
فمن أجل ركيزة تتحرك بسرعة (V) تعطى سماكة الفلم المحمول بالعلاقة:

$$d_{\infty} = \frac{1.3375(\mu.V / \rho.g)^{2/3} (\rho.g / \sigma)^{1/6}}{\left[2(1 + \sin \alpha) - 1.1444 \cos^{4/3} \alpha (\rho.g / \sigma)^{1/3} (3Q\mu / \rho.g \cos \alpha)^{2/9} \right]^{1/2}} \quad (16)$$

حيث (d_{∞}) هي سماكة الفلم السائلة النهائية على الركيزة
(α): زاوية تدفق المحلول الساقط مع اعتباره بشكل عمودي.
(μ): معامل لزوجة المحلول (ρ): كثافة المحلول (σ): التوتر السطحي للمحلول.
(V): سرعة دوران الركيزة (Q): معدل التدفق الحجمي للمحلول من المطبق (g): تسارع الجاذبية الأرضية



الشكل (2) رسم تخطيطي للشكل الهندسي للتدفق في عملية التغطية بالتدفق ويمكن أن ترتبط سماكة الفلم الجاف (d) بسماكة الفلم السائل من التوازن في الأجزاء الحجمية للجسم الصلب المتشكلة في المحلول:

$$d\varepsilon_f = h_\infty \varepsilon_0 \quad (17)$$

(ε_0): الكتلة الحجمية للمحلول الأساسي (ε_f): مسامية الفلم النهائية

2- طريقة البحث وأهدافه:

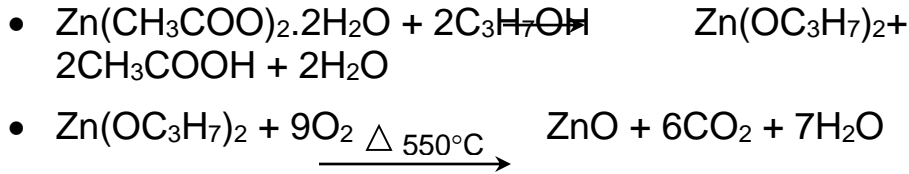
في هذا البحث أتبعنا طريقة تكرار للتجارب والقياسات والحسابات للحصول على أكثر النتائج دقة لسماكة الأفلام الرقيقة وكان الهدف من البحث هو الحصول الى اكثر النتائج تطابقا تجريبيا ورياضيا.

3- القسم العملي ويتضمن عدة مراحل:

3-1 – التحضير الكيميائي للأفلام المدروسة: [5][6][7]

3-1-1- تحضير أفلام أكسيد الزنك ZnO بتقانة الـ Sol – Gel:

نقوم بحل (0.1 mol / 100 ml) خلات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ في البروبانول ويحرك باستخدام محرك مغناطيسي لمدة خمسين دقيقة، حيث نحصل على محلول حليبي اللون، ثم تضاف ببطء مع التحريك المستمر مادة ثنائي ايتانول أمين DEA كمادة مثبتة حتى الحصول على محلول شفاف يترك بعدها المحلول المحضر في جو المخبر لمدة 24 ساعة ثم نفلتر المحلول لتجنب أية شوائب غير مرغوبة ليصبح بعدها جاهزاً للاستخدام في عملية التغطية ومن ثم نضع الشرائح الزجاجية في الفرن عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة ساعة ثم تنقل إلى مجفف درجة حرارته $150^\circ C$ لمدة ربع ساعة على الأقل، لتنتقل بعدها الشرائح إلى جو المخبر لتتم عليها الدراسات اللاحقة ويكون التفاعل الحاصل على الشكل التالي:



3-1-2- تحضير أفلام أكسيد الايريديوم بتقانة الـ Sol –Gel:

يؤخذ (0.01 mol /100 ml) من كلوريد الايريديوم $IrCl_3$ في الإيثانول والماء ثنائي التقطير بنسبة 1:3 ، ثم يحرك على محرك مغناطيسي لمدة خمس ساعات على الأقل حيث نحصل على محلول أخضر اللون، يترك في جو المخبر لمدة 24 ساعة ومن ثم يفلتر المحلول ليصبح بعدها جاهزاً للاستخدام، وتتم عملية التغطية، ثم توضع الشرائح المغطاة في الفرن وبدرجة حرارة (650 °C) لمدة ساعة ثم تنقل إلى مجفف درجة حرارته 150 °C لمدة ربع ساعة لتتم عليها الدراسات اللاحقة.

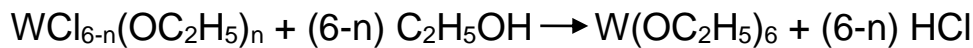
3-1-3- تحضير أفلام أكسيد التنغستين بتقانة الـ Sol –Gel:

أخذنا (10) غرامات من كلوريد التنغستين (WCl_6) وأضفنا لها بشكل تدريجي وبحذر شديد تحت السحابة (60) مل من الإيثانول مع التحريك المستمر فلاحظنا أن المحلول بدأ يتلون باللون الأصفر الفاتح وسرعان ما يتحول إلى الأزرق ورافق ذلك انطلاق غاز كلوريد الهيدروجين وتشكل لدينا إيتوكسيد كلوريد التنغستين وفق المعادلة:



أصفر يتحول إلى أزرق

يترك المحلول الناتج لمدة في وسط معزول وبعيد عن الرطوبة بشكل تام فنلاحظ أن لونه الأزرق يأخذ تدريجياً بالزوال حتى يصبح المحلول شفافاً بشكل تام ويفسر ذلك بأنه تم تحول إيتوكسيد كلوريد التنغستين إلى إيتوكسيد التنغستين النقي بشكل كامل وذلك وفق المعادلة:



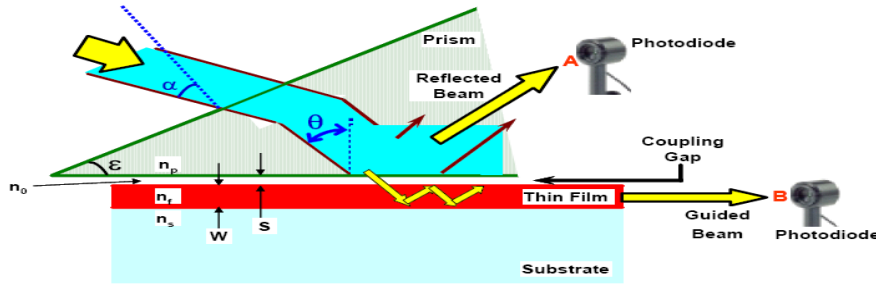
وبذلك نكون قد حصلنا على إيتوكسيد التنغستين وهو المحلول الذي نقوم بتغطية الشرائح الزجاجية فيه، ومن ثم توضع هذه الشرائح الزجاجية في فرن عند درجة حرارة: (500 °C) لمدة ساعتين ومن ثم نخرج الشرائح من الفرن وتنقل إلى مجفف درجة حرارته بحدود (150 °C) وبعد ذلك تجرى عليها الدراسات المطلوبة.

3-2- دراسة السماكة للأفلام المحضرة:

3-1-2-3- تجريبياً: باستخدام تقانة الاقتران الموشوري (Technology Pairing)
(Prismatic) وباستخدام جهاز إيليسومتر (Ellipsometer)

3-1-1-2-3- قياس سماكة الأفلام باستخدام تقانة الاقتران الموشوري Technology Pairing Prismatic

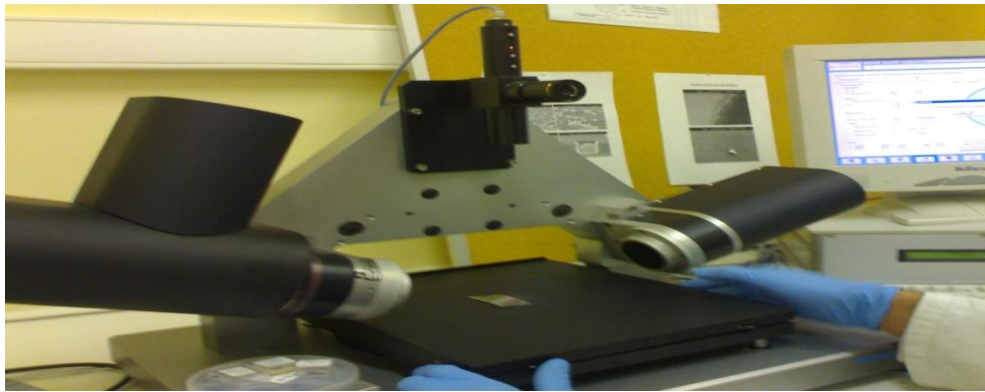
تستخدم كتقانة ضوئية فعالة لقياس سماكة الأفلام الضوئية باستخدام الليزر حيث يقوم القارئ الموشوري بقياس دقيق لزوايا الاقتران الموشوري التي يحصل عندها حقن للضوء الليزري في فلم رقيق متوضع على ركيزة ذات معامل انكسار صغير، وتسجيل التغير في شدة الضوء المنعكس عن قاعدة الموشور بدلالة تغير زاوية ورود الضوء إلى المنظومة ولا يمكن تحقيق ذلك إلا باستخدام موشور له معامل انكسار عالي يتوضع فوق الفلم الرقيق وفق توجه هندسي محسوب، وقد أظهرت هذه الطريقة نجاحاً ودقة مميزة في تحقيق الاقتران الموشوري بدقة من رتبة **0.01** درجة كما في الشكل (3):



الشكل (3) قياس السماكة بتقانة الاقتران الموشوري

2-1-2-3 : استخدام جهاز من نوع Ellipsometer PZ

حيث يستخدم هذا الجهاز لقياس سماكة الفلم الرقيق المحضر ومعامل انكساره وذلك باستخدام ليزر طول موجته $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ الشكل (4)



الشكل(4) جهاز الـ Ellipsometer المستخدم لقياس سماكة الأفلام الرقيقة المحضرة

ونبين بالجدول (1) التالي قيم السماكة وفق كل طريقه بعد تكرار القياسات لتحديد القيمة الأكثر دقة وفق كل طريقه وحسب كل جهاز:

السماكة الوسطية بين الطريقتين	السماكة الوسطية بطريقة الألبسومتر	السماكة الوسطية بطريقة الاقتران الموشوري	سماكة لطبقة واحدة
150.5 nm	143 nm	158 nm	أكسيد التنغستين
101 nm	99 nm	103 nm	أكسيد الأيريديوم
843 nm	832 nm	854 nm	أكسيد الزنك

الجدول (1)

3-3- قياس السماكة بطريقه رياضي:

تعتمد هذه الطريقة على تحديد كتلة الفلم وحجمه:

$$M = m_1 - m_2 \quad (18)$$

$$V = m/\rho \quad (19)$$

$$h = V/l \times w \quad (20)$$

m_1 : كتلة الشريحة والفلم بعد ترسيب الفلم عليها

m_2 : كتلة الشريحة فارغه

M : كتلة الفلم (مادة الفلم)

ρ : الكتلة الحجمية لمادة الفلم

(V) : حجم الفلم والذي له نفس أبعاد الشريحة من حيث الطول (l) والعرض (w) وبالتالي يبقى لدينا ارتفاع الفلم (h) والذي يمثل السماكة المطلوب قياسها .

وبإجراء الحسابات من أجل ثلاث عينات لكل نوع من الافلام المحضره وأخذ القيمه الوسطيه تحصلنا على النتائج المبينه في الجدول (2) :

السماكة للعيه الأولى	السماكة للعيه الثانيه	السماكة للعيه الثالثه	السماكة الوسطيه	السماكة
155 nm	151 nm	156 nm	154 nm	أكسيد التنغستين
106 nm	102 nm	105 nm	104.3 nm	أكسيد الأيريديوم

860.6 nm	852 nm	868 nm	862 nm	أكسيد الزنك
----------	--------	--------	--------	-------------

الجدول (2)

- المناقشة:

بمقارنة القيم الوسطية للنتائج التجريبية المحددة بواسطة أجهزة القياس المستعملة في بحثنا والقيم الوسطية المحسوبة رياضياً وجدنا أن الفروق بسيطة جداً والنتائج متقاربة مما يؤكد صحة الطريقة الرياضية المتبعة وبالتالي يمكن أن نعتبر أي من القيم الناتجة صحيحة ويمكن استخدامها لحساب ثوابت أخرى تتعلق بالفلم الرقيق المدروس ونلخص مجمل النتائج بالطرق التجريبية والرياضية والقيمة الوسطية بينهما لكل من الأفلام المدروسة في الجدول (3) والذي يبين القيم الوسطية للسماعة تجريبياً ورياضياً.

السماعة تجريبياً ورياضياً $\frac{h_1+h_2}{2}$	السماعة الوسطية رياضياً (h ₂)	السماعة الوسطية تجريبياً (h ₁)	السماعة
152.25 nm	154 nm	150.5 nm	أكسيد التنغستين
102.65 nm	104.3 nm	101 nm	أكسيد الأيريديوم
851.8 nm	860.6 nm	843 nm	أكسيد الزنك

الجدول (3)



Reference

- [1] M.H.ASGHAR, M.B.KHAN, S.NASEEM, Z. A.KHAN,.,2005-**Design And Preparation Of Antireflection Films On Glass Substrate.***Turk J Phys* 29(2005),43 -53.
- [2] JAMES D. RANCOURT, 1995-**Optical Thin Films User Handbook.**SPIE Bellingham,1st ed ,USA,290 pages.
- [3] EUGENE HECHT,.,1997- **OPTICS.**ADDISON-WESLEY,2^{ed} ed ,USA,676 pages.
- [4] SH.A.FURMAN,A. V. TIKHONRAVOV,.,1992- **Basic Of Optics Of Multilayer Systems.** Gif-Sur-Yvette, Chapter1, frontieres ed ,USA,100 pages
- [5] -Lisha Zhang, Zhigang Chen, Yiwen Tang, Zhijie Jia “ **Low temperature cathodic electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films**” *Thin Solid Films* 491 (2005) 323 – 327, 5 July 2005, China
- [6] - M. Bertolotti a, S. Mura a, E. Pennella a, F. Senesi a, C. Sibilina a, A. Montenero b, G. Gnappi b, S. Pignoni .,1995-**Optical properties of sol-gel derived ferroelectric films.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 187 (1995) 453 456
- [7] -Braue G. Stuttgart1981, **Hand Book of inorganic industries "Fehlhammer, and al.**Dritte,umgearbeite
- [8] -MANIFACIER J C., GASIOT J,., FILLARD J P, 1976-**A simple method for the determination of the optical constants n , h and the thickness of a weakly absorbing thin film.** *Journal of Physics E*, Scientific Instruments **Volume 9**
- [9] –M.ohring,**The Materials of Thin films** ,2nd ed .Academic press,2001