

تأثير الأكسدة الحرارية على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية رقيقة من الألمنيوم مُحضرة بطريقة التريز المغنتروني

لبنى البرني²

د. كمال كايد¹

الملخص

جرى في هذا البحث تحضير أغشية رقيقة من الألمنيوم بطريقة التريز المغنتروني بالتيار المستمر (DC-Magnetron Sputtering) من هدف مصنوع من الألمنيوم بنقاوة (99.99%) متبوعة بأكسدة حرارية في الهواء عند درجات حرارة مختلفة. وتم بعد ذلك توصيف العينات المُحضرة، ودراسة تأثير درجة حرارة الأكسدة على خصائصها الضوئية والبنيوية. حيث لوحظ تناقص معدل عملية الأكسدة في العينة المُحضرة عند درجة الحرارة 500°C وذلك بالمقارنة مع درجات الحرارة الأقل انخفاضاً. أما في حالة درجات الحرارة المنخفضة فقد لوحظ ازدياد معدل عملية الأكسدة مع ازدياد درجة الحرارة وكانت ثخانات طبقة الأكسيد المتشكلة غير منتظمة. كما بينت هذه الدراسة، الحصول على بني رباعية وثمانية السطوح من أكسيد الألمنيوم وتشكل هيدروكسيد الألمنيوم. بالإضافة لما سبق، فقد لوحظ تناقص خشونة السطح مع ارتفاع درجة الحرارة حيث تناقصت بحوالي 84% عند الأكسدة لدرجة حرارة 500°C. وتضمنت الدراسة أيضاً تقصي تأثير الخصائص البنيوية والطبوغرافية المدروسة على طيف الانعكاسية للأغشية المُحضرة.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد الألمنيوم، الأكسدة الحرارية، التريز المغنتروني بالتيار المستمر، الخصائص البنيوية والضوئية.

¹ قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق.

² طالبة ماجستير - قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق.

Effect of thermal oxidation on the structural and optical properties of aluminum thin films prepared by magnetron sputtering method

Dr-Kamal Kayed¹

Lubna Albern²

Abstract

In this paper, thin films of aluminum were prepared by DC-magnetron sputtering from an aluminum target of purity (99.99) followed by thermal oxidation in air at different temperatures. After that, the prepared samples were characterized and the effect of oxidation temperature on the optical and structural properties of the prepared films was studied. It was observed that the growth of the oxide film decreased in the treated sample at 500°C compared to the lower temperatures. In the case of low temperatures, it was observed that the oxide film nucleation rate increased with the increase in temperature, and the thicknesses were irregular. The study also showed obtaining tetrahedral and octahedral structures from aluminum oxide and forming aluminum hydroxide. In addition to the above, the surface roughness decreased with increasing temperature, where it decreased by about 84% upon oxidation to a temperature of 500°C. The study also included investigating the effect of the studied structural and topographical properties on the reflectivity spectrum of the prepared films.

Keywords: Thin films, Aluminum oxide, Thermal oxidation, DC- Magnetron Sputtering, Structural and optical properties.

¹Department of physics, Faculty of Science, Damascus University.

²Master's Student, Department of physics, Faculty of Science, Damascus University.

مقدمة

تشكل معظم المعادن طبقة رقيقة من أكسيد المعدن على سطحها بمجرد تعرضها للهواء الجوي وذلك حتى في درجات الحرارة المنخفضة، وهذه الطبقة تحمي المعدن من التآكل واستمرار عملية الأكسدة [1]. تشكل بعض المعادن أمثال Al و Si و Ge أكاسيد غير متبلورة في البداية تتحول فيما بعد إلى بلورية وذلك تبعاً لدرجة حرارة الأكسدة وزمنها وسماكة طبقة الأكسيد المتشكلة [2]. في الآونة الأخيرة نال أكسيد الألمنيوم اهتمام الباحثين وذلك لخصائصه الكهربائية والميكانيكية والضوئية الفريدة فهو يتميز بثابت عازلية نسبي كبير ($\epsilon_r \sim 10$) وفجوة طاقة واسعة (~ 9 eV) [3]، وصلابة عالية (يحتل المرتبة 9 على مقياس Mohs [4]) وشفافية عالية على مجال واسع من الأطوال الموجية واستقرار كيميائي [5]، بالإضافة إلى تكلفته المنخفضة، مما جعله مجالاً واعداً للبحث في العديد من التطبيقات التكنولوجية.

من ناحية أخرى، يملك أكسيد الألمنيوم العديد من الأطوار الانتقالية مثل ($\gamma, \theta, \delta, \kappa, \dots$) وتنتج هذه الأطوار الانتقالية من خلال المعالجة الحرارية لهيدروكسيدات الألمنيوم أو الألمنيوم. وعند المعالجة الحرارية الشديدة تتحول هذه الأطوار جميعها إلى الطور المستقر α [4]، مما يخلق مجالاً واسعاً للتطبيقات ولكن في نفس الوقت يشكل تحدياً لتشكيل الطور المرغوب.

في هذه الدراسة حُضرت أغشية رقيقة من أكسيد الألمنيوم على مرحلتين: (1) تحضير أغشية رقيقة من الألمنيوم بطريقة التريز المغنطوني بالتيار المستمر، (2) أكسدة حرارية في الهواء للأغشية المُحضرة. كما جرى التقصي عن سلوك عملية الأكسدة عند درجات حرارة مختلفة وتأثيرها على الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية المُحضرة.

مواد وطرائق البحث:

جرى تحضير أغشية رقيقة من الألمنيوم على ركائز من الزجاج العادي والسليكون ذي التوجه البلوري (100) بتقنية التريذ الماغنتروني بالتيار المستمر باستخدام هدف من الألمنيوم قطره 54.3 mm وسماكته 4.4 mm ونقاوته 99.99%. أُستخدِمَت المنظومة الموجودة في هيئة الطاقة الذرية المركبة محلياً [6]، واستُعِمَت مضخة دورانية لتخلية الحجرة إلى رتبة 10^{-3} torr ومضخة ثانوية (Turbo molecular) ليصل الخلاء إلى 8.8×10^{-5} torr، عند هذه القيمة تمّ ضخ غاز الأرجون في الحجرة بمعدل تدفق قدره 5.2 sccm، وقبل البدء بعملية التوضيع تمّ وضع مغلاق (shutter) فوق الركائز لمدة 7 دقائق لحين استقرار البلازما. يوضّح الجدول (1) وسطاء عملية التوضيع. جرى أكسدة الأغشية المُحضّرة في فرن كهربائي في الهواء عند درجات حرارة تراوحت بين (100-500)°C، ولمدة ساعة واحدة ثمّ تُركت لتبرد لدرجة حرارة الغرفة خارج الفرن. تمّ اختيار درجة الحرارة العظمى 500°C لأنّ التسخين عند درجات أعلى قد يتسبب في تلين الزجاج مما يفقد الغشاء التصاقه حيث أنّ درجة الانتقال الزجاجي للركائز الزجاجي التجاري حوالي 560°C. كما بينت بعض الدراسات أنّ معدلات الأكسدة بطيئة جداً عند درجات حرارة أقل من 77°C [7]، [8]. بعد التحضير دُرِس التركيب الكيميائي للأغشية المُحضّرة باستخدام مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX الملحقة بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM من النوع Tescan Vega، حيث كان كمون التسريع للحزمة الإلكترونية 10KV وجمعت البيانات للعناصر المكونة للغشاء من مساحة قدرها $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$. لدراسة تأثير تغير درجة الحرارة على ثخانة الأغشية المُحضّرة أُستخدِمَ المجهر الإلكتروني الماسح في حساب ثخانة الأغشية المُحضّرة قبل عملية الأكسدة وبعدها و ذلك باستخدام برنامج Image J. جرى توصيف أسطح العينات طبوغرافياً بمجهر القوة الذرية AFM من صنع شركة Nanosurf السويسرية طراز easy scan2 وأستخدِمَ برنامج معالجة الصور Gwyddion في تقدير خشونة السطح حيث كانت المساحة المدروسة $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$. سُجِّلَت أطياف

FTIR للعينات المُحضَّرة باستخدام مطياف من النوع Shimadzu IR Prestige-21 ضمن المجال cm^{-1} (500-4000)، بمقدرة فصل $2.0cm^{-1}$ وذلك لتحديد أنماط الروابط المتشكلة في الأغشية المُحضَّرة.

الجدول 1 وسطاء عملية توضع أغشية الألمنيوم بتقنية التريز الماغنتروني بالتيار المستمر

القيمة	وسطاء عملية التوضع
5.2 sccm	معدل تدفق غاز الأرجون
تيار مستمر DC	نوع منبع التغذية
100 Watt	استطاعة منبع التغذية
درجة حرارة الغرفة	درجة الحرارة
7 min	زمن الترسيب
$4.3 \times 10^{-3} Torr$	الضغط أثناء الترسيب (ضغط العمل)

كما جرى توصيف العينات ضوئياً باستخدام مطياف الامتصاص الضوئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي (UV-VIS) spectrometer. سُجِّلت أطياف الانعكاسية بمطياف من النوع (CARY 5000) حيث أُستخدِمت كرة تكاملية ذات أسطح داخلية عالية الانعكاسية، وجرى المسح في المجال الموجي $\lambda = (300-2500) nm$ وكانت سرعة المسح $600 nm/min$ وبخطوة مقدارها $1 nm$. حُسِبَتْ الامتصاصية من العلاقة $A=1-R$ وذلك بافتراض أنَّ الشعاع الضوئي الذي لا ينعكس عن سطح العينة يتم امتصاصه ضمنها [9] وهذا مقبول لأنه قيست أطياف النفوذية وكانت معدومة.

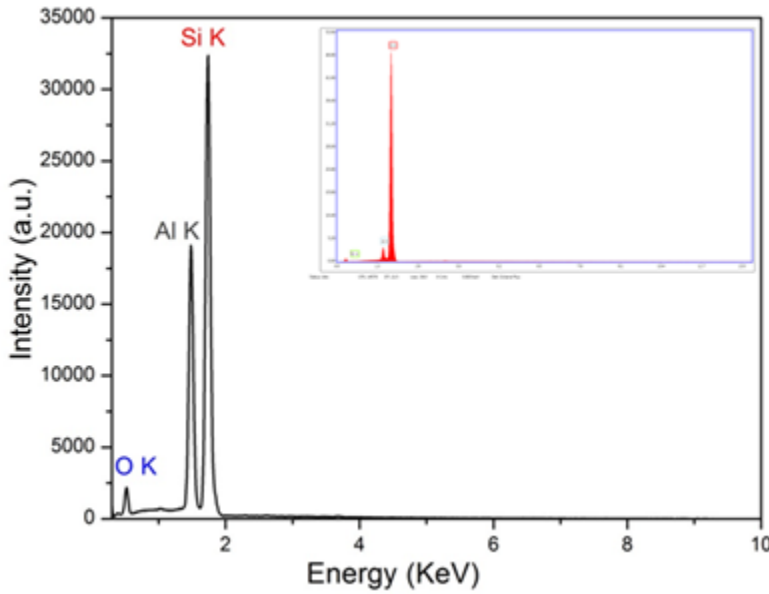
النتائج ومناقشتها

في البداية جرى التحقق من عملية أكسدة الأغشية باستخدام مطيافية EDX وحُسِبَتْ التراكيز الذرية لمكونات الأغشية والنسبة الاستكيومترية ($\frac{O\%}{Al\%}$) كما هو موضَّح في الجدول (2).

الجدول 2 النسب الاستكومترية ومكونات الأغشية المحضرة المحسوبة من طيف EDX

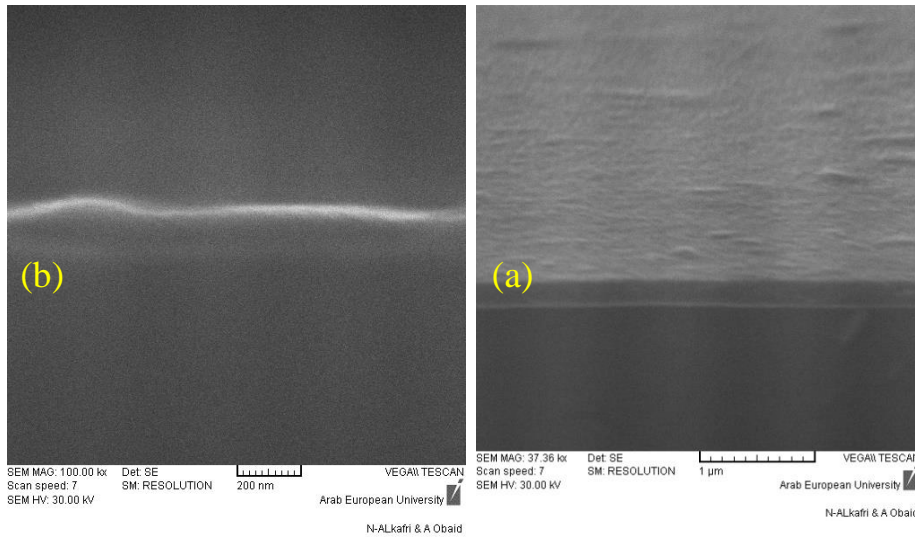
S ₅ , 500°C	S ₄ , 400°C	S ₃ , 300°C	S ₂ , 200°C	S ₁ , 100°C	الطاقة KeV	العنصر
النسبة الذرية %	النسبة الذرية %	النسبة الذرية %	النسبة الذرية %	النسبة الذرية %		
26.09	18.52	11.74	11.32	8.66	0.52	O K
37.39	30.45	36.03	31.81	29.68	1.48	Al K
36.52	51.03	52.23	56.87	61.66	1.74	Si K
0.70	0.61	0.33	0.36	0.29	-	O/Al

نلاحظ من الجدول السابق أنَّ أعلى قيمة للنسبة O/Al تساوي 0.7 وهي بعيدة عن النسبة الاستكومترية 1.5 وذلك لتوافق عملية الأكسدة تشكل كمية من هيدروكسيد الألمنيوم (كما سنرى لاحقاً في طيف FTIR)، إضافة لكون الأكسدة سطحية. كما نلاحظ أنَّ استخدام درجات الحرارة °C (200,300) يؤدي إلى معدلات أكسدة منخفضة مقارنة بمعدلات الأكسدة عند درجات حرارة °C > 300. وتجدير بالذكر هنا أنه يمكن الحصول على نسبة استكومترية ثابتة O/Al=1.5 عند الأكسدة عند درجة حرارة 500°C لحوالي 5000 s في جو من غاز الأوكسجين ضغطه 1.33×10^{-4} Pa وذلك استناداً إلى أعمال سابقة [10].

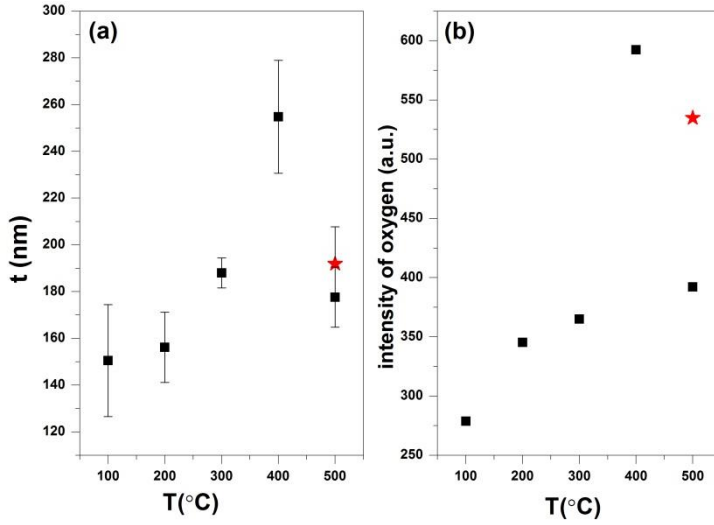


الشكل 1(a) مقطع عرضي لأحد الأغشية قبل عملية الأكسدة، (b) مقطع عرضي للغشاء المؤكسد عن الدرجة 200°C

يمثل الشكل (1) طيف للغشاء الموافق لـ 1.48 eV ، كما نلاحظ قمة صغيرة موافقة للخط الطيفي K لعنصر O الموافق لـ (0.25 eV) مما يدل على تركيزه المنخفض في الغشاء. أُستخدمت طريقة تصوير المقطع العرضي بالمجهر الإلكتروني الماسح للأغشية المُحضّرة وذلك لدراسة تغيرات ثخانة الأغشية مع درجة حرارة الأكسدة، ودراسة معدل عملية الأكسدة. لقد قيست الثخانة عدة مرات باستخدام برنامج Image J ثم أخذ المتوسط الحسابي لهذه القيم. كما قيست الثخانة قبل عملية الأكسدة وكانت $82 \pm 10\text{ nm}$. يمثل الشكل (2) مقطع عرضي للغشاء قبل وبعد عملية الأكسدة عند درجة حرارة 200°C .



الشكل 2(a) مقطع عرضي لأحد الأغشية قبل عملية الأكسدة، (b) مقطع عرضي للغشاء المؤكسد عن الدرجة 200°C



الشكل 3 (a) تغيرات ثخانة الأغشية، (b) وتغيرات محتوى الأغشية من الأكسجين بالنسبة لدرجة حرارة الأكسدة، النقطة المميزة تُمثل الأكسدة عند 500°C لمدة ساعتين

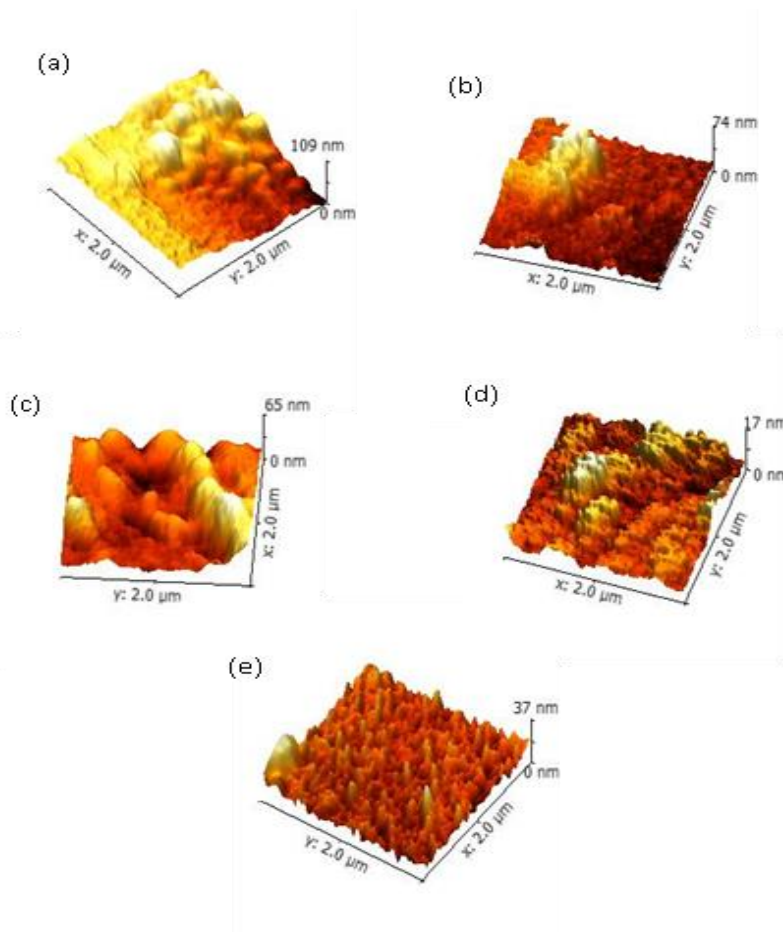
يوضح الشكل (3) تغيرات كل من ثخانة الأغشية و محتوى الأغشية من الأكسجين المحسوبة من شدة قمم الأكسجين في طيف EDX بدلالة درجة حرارة الأكسدة. نلاحظ من الشكل (3,a) أنه من أجل درجات حرارة $T \leq 400^\circ\text{C}$ يزداد معدل الأكسدة مع ازدياد درجة الحرارة وبالتالي يزداد محتوى الأغشية من الأكسجين كما هو ملاحظ في الشكل (3,b)، ولكن من أجل درجات حرارة $T > 400$ نلاحظ تناقص هذا المعدل مع زيادة درجة الحرارة وذلك حتى من أجل الأكسدة لمدة ساعتين¹ وذلك بالمقارنة مع معدلات الأكسدة عند درجات الحرارة $(100-400)^\circ\text{C}$ أي يمكننا القول أن عملية الأكسدة تتباطأ ولكن لا تتوقف وهذا السلوك ملاحظ نفسه في الشكل (3,b). حيث تمت

¹ أدرجت هذه النقطة فقط في هذه الحالة من أجل المقارنة.

ملاحظة سلوك تناقص معدل الأكسدة عند درجات حرارة $T > 400^{\circ}\text{C}$ في عدة دراسات سابقة سواء للألمنيوم [11] أو معادن أخرى مثل الحديد [12] ويعزى ذلك إلى تأثير طبقة الأكسيد النامية على حركية ذرات الأكسجين الممتزة على السطح فتتخفف معاملات التصاقية ذرات الأكسجين مع ارتفاع درجة الحرارة [12، 13].

يظهر الشكل (4) صور ثلاثية الأبعاد لأسطح الأغشية المُحصَّرة مأخوذة بواسطة مجهر القوة الذرية AFM. توضح هذه الصور التغيرات المرفولوجية لأسطح أغشية الألمنيوم مع ارتفاع درجة حرارة الأكسدة حيث تبين الصور توزيع عشوائي لمراكز التنوية الناجمة عن تفاعل ذرات الأكسجين مع ذرات الألمنيوم، وتشكل تكتلات من أكسيد الألمنيوم. تنمو هذه التكتلات بشكل غير منتظم. ونلاحظ احتواء الأغشية على نوعين من البنى: حبيبات ميكروية من أكسيد الألمنيوم وحبيبات نانوية من الألمنيوم غير المتأكسد¹ ويمكن ملاحظتها عند درجات الحرارة $(100, 200, 500)^{\circ}\text{C}$. يبين الجدول (3) قيم متوسطات حجوم حبيبات أكسيد الألمنيوم والألمنيوم مع قيم انحرافاتها المعيارية المحسوبة من صور AFM، ويشير ارتفاع قيم الانحرافات المعيارية إلى التباينات بين حجوم الحبيبات المتشكلة وخصوصاً عند الدرجة 500°C مما يدل على النمو الغير المتجانس للحبيبات مع ارتفاع درجة الحرارة. عند درجات حرارة $(300, 400)^{\circ}\text{C}$ تتشكل بنى طويلة ومستمرة على شكل أنابيب من أكسيد الألمنيوم في بعض الأحيان ومع مسام أحياناً أخرى.

¹ تم التأكد من بنية هذه الحبيبات من خلال تحليل EDX النقطي (لم يُدرج ضمن المقالة)



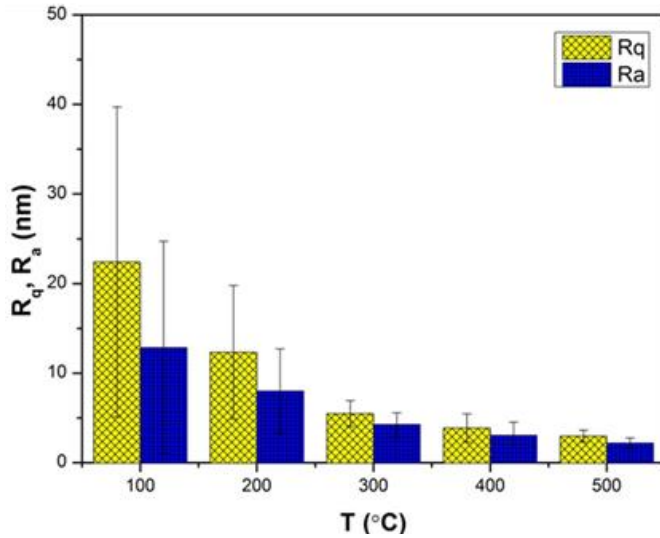
الشكل 4 صور AFM للأغشية المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة. (a) 100° C ، (b) 200° C ، (c) 300° C ، (d) 400° C ، (e) 500° C

الجدول 3 قيم متوسطات أحجام الحبيبات

الانحراف المعياري (nm)	حجم الحبيبات Al (nm)	الانحراف المعياري (μm)	حجم الحبيبات Al ₂ O ₃ (μm)	درجة الحرارة °C
13.12	63.07	0.25	1.37	100
3.69	95.12	0.35	1.63	200
-	-	0.6	1.8	500

مع ارتفاع درجة الحرارة ($T=500^{\circ}\text{C}$) يصبح من السهولة تمييز حدود حبيبات أكسيد الألمنيوم ويصبح تركيز حبيبات الألمنيوم منخفض مما يصعب ملاحظتها. تتأثر الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة إلى حد كبير بتضاريس سطحها (الخشونة). وعادةً ما يتم توصيف هندسة السطح من خلال العديد من المعاملات ومنها معاملات الارتفاع التي تميز بشكل أساسي تضاريس السطح مثل المتوسط الحسابي لخشونة السطح R_a ، ومتوسط الجذر التربيعي لخشونة السطح R_q . يشير كلا المقدارين إلى مدى تشتت الضوء على سطح الغشاء الرقيق [14]. حُسِبَت التغيرات المرفولوجية (R_a, R_q) باستخدام برنامج Gwyddion على مساحة قدرها $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$.

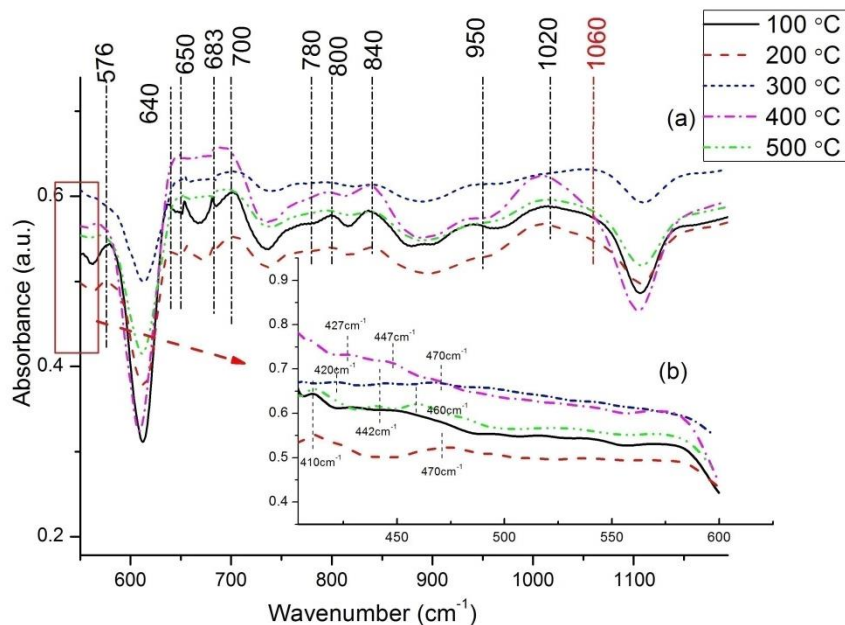
يبين الشكل (5) تغير معاملات الخشونة بدلالة درجة حرارة الأكسدة. تبدي أسطح الأغشية المؤكسدة بشكل عام خشونة عالية، حيث كانت قيمة $R_q=12.85$ nm و $R_a=22.41$ nm للغشاء المؤكسد عند درجة حرارة 100°C وتناقصت بحوالي 83% و 84% على الترتيب بعد الأكسدة عند درجة حرارة 500°C وتبلغ أخفض قيمة لها عند القيمة المذكورة أخيراً. ويشير ارتفاع قيم الانحرافات المعيارية المحسوبة من قيم معاملات الخشونة إلى التوزع غير المنتظم للبنى النامية على سطح



الشكل 5 تأثير درجة حرارة الأكسدة على خشونة السطح

الغشاء [15] وهذا يعود في حالتنا لاحتواء الأغشية على بُنى نانوية من الألمنيوم وميكرولية من أكسيد الألمنيوم في نفس الوقت وتناقص هذه القيم يشير إلى الحصول على توزع منتظم للبنى مع ارتفاع درجة الحرارة. نلاحظ من الشكل السابق أنَّ الخشونة تتناقص بشكل كبير مع ارتفاع درجة الحرارة وهذه النتيجة تتوافق مع ما حصل عليه Wibowo وآخرون عام 2017 عندما قاموا بتلدين

أغشية رقيقة من الألمنيوم محضرة بطريقة التبخير الحراري في الخلاء [16]. تشير النتائج السابقة أنه يمكن الحصول على أسطح ملساء ناعمة تكون أكثر مقاومة للتآكل والاحتكاك برفع درجة حرارة الأكسدة.



الشكل 6 (a) أطياف FTIR للأغشية المؤكسدة عند درجات حرارة $100-500^{\circ}\text{C}$ في المجال الطيفي الأقل

من 1100 cm^{-1} ، (b) أطياف FTIR في المجال $300-550\text{ cm}^{-1}$

يشكل أكسيد الألمنيوم عادةً روابط إضافية ناجمة عن تفاعل عناصر أخرى (مثل الهيدروجين) مع أغشية أكسيد الألمنيوم أثناء عمليات التوضيع أو عمليات التلدين، حيث تركيز هذه العناصر يعتمد بشكل أساسي على درجة الحرارة [17]. تم تسجيل أطياف FTIR لتحديد أنماط الروابط المتشكلة

في العينات المُحصَّرة. يبين الشكل (6) أطياف FTIR للعينات المؤكسدة عند درجات الحرارة (100-500) C°. جرى التَّركيز على المجال الطيفي cm^{-1} (400-1000) الموافق لاهتزازات الامتصاص (Stretching mode) للروابط Al-O المميزة لأكسيد الألمنيوم.

نلاحظ قمم الامتصاص التي توافق الأعداد الموجية التالية:

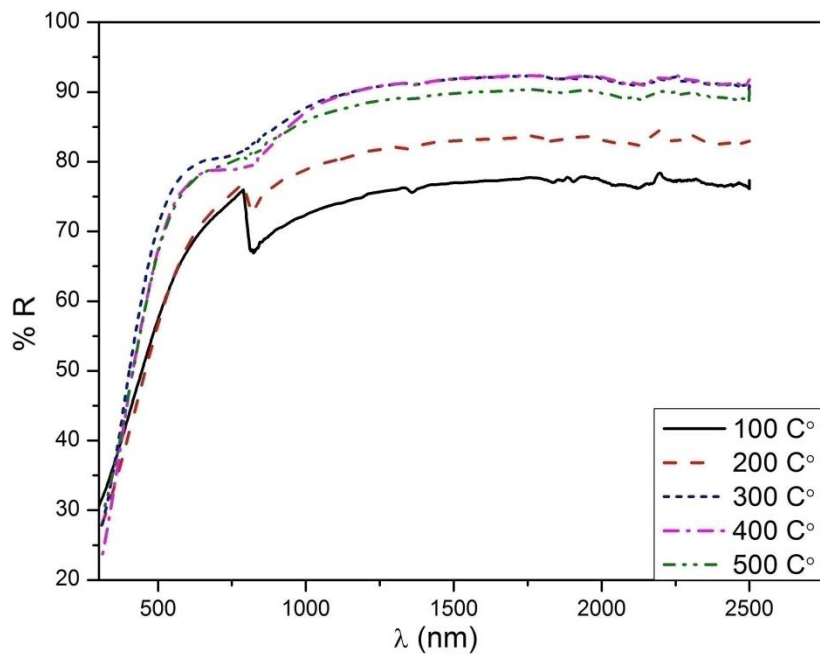
cm^{-1} (410, 445, 470, 576, 640, 650, 683, 700, 780, 800, 843, 950)

تختلف بعض القمم بشكل بسيط من غشاء لآخر، لوحظت اختلافات أكبر في المجال الطيفي الأقل من cm^{-1} 550 وهذه الاختلافات موضَّحة في الشكل (6,b). ترتبط التغيرات في هذا المجال بتغيرات الطور البلوري لأكسيد الألمنيوم [18]، كما ربط بعض الباحثين المجال الطيفي (420-460) cm^{-1} بالطور البلوري α -Al₂O₃ [19، 20]. نلاحظ بدء تشكل بعض القمم ضمن المجال المنكور عند الأكسدة عند درجة الحرارة T=300°C وهذه القمم تصبح أكثر شدة عند الأكسدة عند درجة حرارة T=500°C مما يجعل هذه الدرجة الأنسب للحصول على الطور α . وهذا يتوافق مع دراسة سابقة حيث لوحظ من خلال دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية XRD تشكل الطور α عند درجات حرارة T ≥ 300°C حيث يسود الطور α عند الأكسدة عند درجة حرارة 500°C مع استمرار عملية الأكسدة لمدة ساعتين [21].

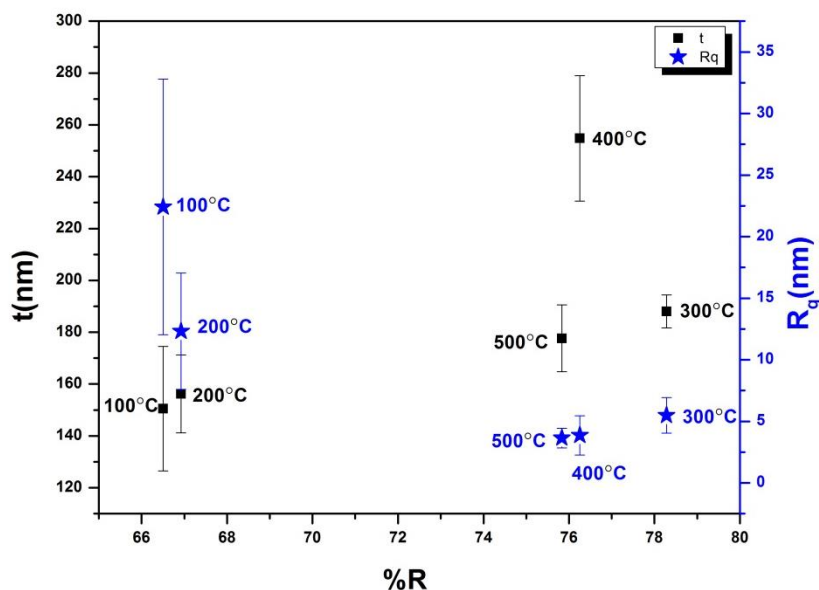
بالعودة إلى الشكل (6,a) تُوافق القمم التي تظهر عند الأطوال الموجية القصيرة (الأقل من 700 cm^{-1}) اهتزازات الامتصاص (Stretching) للرابطة Al-O في ثماني السطوح AlO₆ [22]. أمَّا القمم التي تظهر في المجال cm^{-1} (700-900) تُوافق اهتزازات الامتصاص للرابطة Al-O في رباعي السطوح AlO₄ [23]. وهذا مشابه لما رصده M.H. Boratto وزملاؤه عام 2014 [24]. من ناحية أخرى، القمة الملاحظة عند العدد الموجي cm^{-1} 950 تعود لاهتزازات الرابطة OH المميزة لهيدروكسيد الألمنيوم [25]. يبين هذا التحليل وجود بنى متنوعة لأكسيد الألمنيوم مع وجود كميات من هيدروكسيد الألمنيوم في العينات الخمسة المؤكسدة عند درجات حرارة (100-500)C°.

إضافة لما سبق، نلاحظ من الشكل السابق وجود قمة مميزة توافق العدد الموجي 1060 cm^{-1} تظهر فقط في العينة المؤكسدة عند درجة حرارة 300C° والتي توافق اهتزازات الانثناء (bending) للرابطة Al-OH وأنماط الاهتزازات المتماثلة في الرابطة Al-O-H [26]. وهذا مشابه لما تمّ رصده في البوهيميت AlO(OH) [27]. فقد وجد Lippens وزملائه أنّ AIO(OH) يتشكل من الجيبست Al(OH)_3 ويشكل طور مستقر ترموديناميكياً عند درجة حرارة 298C° [28].

بناءً على النتائج الواردة أعلاه، نتبين أنّ درجة حرارة الأكسدة تؤثر بشكل جوهري على التركيب البنيوي للأغشية المُحصَّرة ومن المتوقع أن يؤثر ذلك بدوره على الخصائص الفيزيائية للأغشية (مثل الخصائص الضوئية). لدراسة ذلك التأثير سُجِّلَتْ أطياف الانعكاسية الضوئية للأغشية المؤكسدة عند درجات الحرارة المختلفة في المجال الموجي (300-2000) nm (الشكل (7)). تبدي جميع العينات انعكاسية عالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب حيث تراوحت قيم الانعكاسية بين (82%-76%) عند الطول الموجي $\lambda=589\text{ nm}$. حصلنا على أعلى قيمة للانعكاسية عند درجة الحرارة $T=300\text{C}^\circ$ لتتناقص عند الأكسدة عند درجات حرارة أعلى. ويمكننا تفسير ذلك بأنه عند زيادة درجة الحرارة تتناقص خشونة السطح مما يؤدي إلى زيادة الانعكاسية فقد بينت العديد من الدراسات أنّ الانعكاسية تتناسب تناسباً عكسياً مع خشونة السطح [29]. ولكن لو كانت خشونة السطح هي العامل الأساسي التي تؤثر على الانعكاسية لكننا حصلنا على أعلى قيمة للانعكاسية عند الأكسدة عند درجة حرارة $T=500\text{C}^\circ$ ، وبالتالي هناك عامل آخر يؤثر على الانعكاسية الضوئية، وهو محتوى الغشاء من الأكسجين أي ثخانة طبقة الأكسيد المتشكلة. فعند الأكسدة عند $T=400\text{C}^\circ$ يزداد محتوى الغشاء من الأكسجين وبالتالي تزداد سماكة طبقة أكسيد الألمنيوم المتشكلة والتي بدورها تؤدي إلى تناقص الانعكاسية. يبين الشكل (8) علاقة الانعكاسية بالمقدارين خشونة السطح وتغيرات ثخانة الأغشية المؤكسدة عند درجات الحرارة المدروسة.

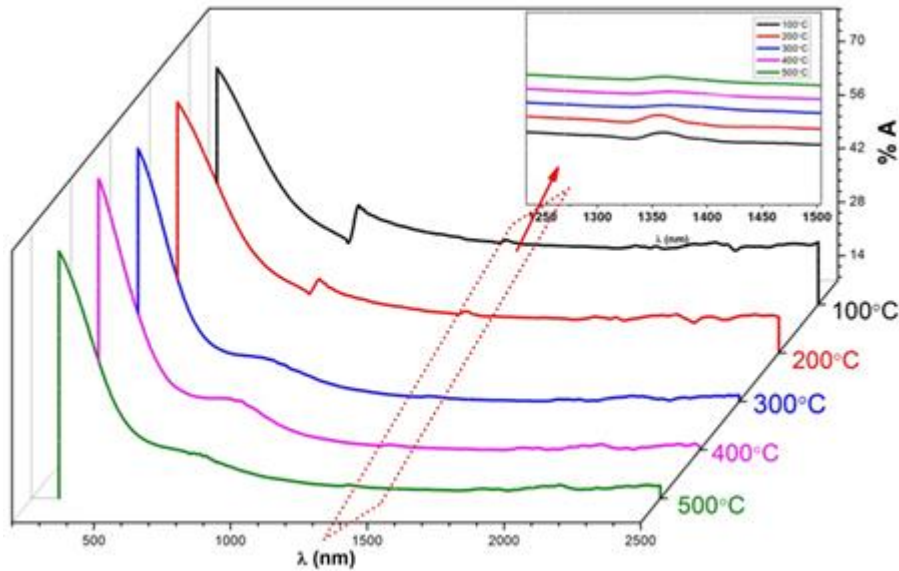


الشكل 7 أطيف الانعكاسية عند درجات الحرارة المختلفة في المجال الموجي [300-2000] nm



الشكل 8 تبعية خشونة السطح وتغيرات ثخانة الأغشية المؤكسدة للانعكاسية

بالعودة إلى الشكل (7) نلاحظ زيادة الانعكاسية مع زيادة الطول الموجي في المجال تحت الأحمر القريب وذلك عند درجة حرارة ثابتة، كما نلاحظ عتبة امتصاص للبلازمونات السطحية في المجال الأحمر من الطيف المرئي تتراوح قيمتها (762-832) nm وعتبة أضعف بكثير في المجال تحت الأحمر القريب تتراوح قيمتها (1356-1367) nm لاحظ الشكل (9). مع ارتفاع درجة الحرارة تضعف هذه القمم وتصبح عريضة بسبب تأثير طبقة الأكسيد المتشكلة. كما نلاحظ أنه مع ارتفاع درجة الحرارة تميل القمم للانزياح نحو الأطوال الموجية القصيرة مما يدل على زيادة تركيز حاملات الشحنة وبالتالي الناقلية عندما تتزاح عتبة البلازما نحو التواترات العالية (الأطوال الموجية القصيرة) [30].



الشكل 9 أطياف الامتصاصية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب، صورة مقيّمة تبين قِمة الامتصاص في المجال تحت الأحمر القريب

الاستنتاجات والتوصيات

في هذا العمل جرى توضع أغشية رقيقة من الألمنيوم بطريقة التريذ الماغنتروني بالتيار المستمر على ركائز من الزجاج والسليكون. بعد ذلك جرى أكسدة العينات المُحصّرة حرارياً عند درجات حرارة مختلفة بغية الحصول على أكسيد الألمنيوم. وتمّت دراسة تغيرات درجة حرارة الأكسدة على مورفولوجيا الأغشية المُحصّرة وتركيبها الكيميائي وخصائصها الضوئية. يمكن تلخيص النتائج التي تم الحصول عليها بما يلي:

- * تعتمد الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية المُحصَّرة بشكل مباشر على درجة حرارة الأكسدة.
- * لوحظ أنَّ نمو غشاء الأكسيد يتبع سلوكين مختلفين: ففي المجال $^{\circ}\text{C}$ (100-400) يتسارع نمو الغشاء مع ارتفاع درجة الحرارة، ولكن عند درجات الحرارة $T > 400^{\circ}\text{C}$ يتباطأ نمو غشاء الأكسيد حتى مع استمرار عملية الأكسدة لمدة ساعتين وذلك بالمقارنة مع الأكسدة عند درجات حرارة $^{\circ}\text{C}$ (100-400).
- * جرى رصد إمكانية الحصول على الطور α عند الأكسدة عند درجات حرارة $T \geq 300^{\circ}\text{C}$ بالإضافة إلى بعض الأطوار الانتقالية لأكسيد الألمنيوم كما أظهرت نتائج FTIR، وبالتالي إمكانية الحصول على طور واحد محدد بشكل تحديماً مما يفتح مجالاً واسعاً للدراسة.
- * أظهرت دراسة معاملات خشونة السطح أنَّ خشونة السطح تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة حيث تناقصت بحوالي 84% من قيمتها عند الأكسدة لدرجة حرارة 500°C وبالتالي يمكن تغيير طبوغرافية السطح وجعلها أكثر نعومة لنتناسب مع التطبيقات ذات الصلة.
- * تتعلق الخصائص الضوئية (الانعكاسية) بشكل أساسي بعاملين وهما خشونة السطح ومحتوى الأغشية من الأكسجين والتي تتعلق بثخانة طبقة الأكسيد المتشكلة.
- * تساهم هذه الدراسة في فهم بنية الأغشية $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ والتي يُعتقد أنها قد تستخدم في العديد من التطبيقات التكنولوجية.

المراجع

- .1 Fromm, Eckehard (1998) **Low-Temperature Oxidation. Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures: Hydriding, Oxidation, Poisoning.** (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg), pp 78-122.
- .2 Jeurgens, L. P. H., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D., & Mittemeijer, E. J. (2000) **Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: Application to aluminum oxide films on aluminum substrates.** Physical Review B 62(7):4707-4719.
- .3 Katiyar, P., Jin, C., & Narayan, R. J. (2005) **Electrical properties of amorphous aluminum oxide thin films,** Acta Materialia 53(9):2617-2622.
- .4 Shirai, Takashi, Watanabe, Hideo, Fuji, Masayoshi, & Takahashi, Minoru (2010) **Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders.**
- .5 Al-Robaee, Mansour S., Subbanna, G. N., Narasimha Rao, K., & Mohan, S. (1994) **Studies of the optical and structural properties of ion-assisted deposited Al₂O₃ thin films,** Vacuum 45(1):97-102.
- .6 Abdallah, B., Kakhia, M., Alssadat, W., & Rihawy, M. S. (2019) **Deposition of Ti₆Al₄V Thin Films by DC Magnetron Sputtering: Effect of the Current on Structural, Corrosion and Mechanical Properties,** Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science 43(4):1957-1965.
- .7 Martin, M. & Fromm, E. (1993) **Kinetics of aluminium film oxidation measured by a modified quartz crystal microbalance,** Thin Solid Films 236(1):199-203.
- .8 Jeurgens, L. P. H., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D., & Mittemeijer, E. J. (2002) **Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum,** Journal of Applied Physics 92(3):1649-1656.

- .9 Born, M. A. X. & Wolf, Emil (1980) **CHAPTER XIII - OPTICS OF METALS. Principles of Optics (Sixth Edition)**. eds Born MAX & Wolf E (Pergamon), pp 611-664.
- .10 Jeurgens, L. P. H., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D., & Mittemeijer, E. J. (2002) **Composition and chemical state of the ions of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium**, Surface Science 506(3):313-332.
- .11 Zhukov, V., Popova, I., & Jr., J. T. Yates (1999) **Initial stages of Al(111) oxidation by oxygen: Temperature and surface morphology effects**, Journal of Vacuum Science & Technology A 17(4):1727-1732.
- .12 Graat, PCJ, Somers, MAJ, Vredenberg, AM, & Mittemeijer, EJ (1997) **On the initial oxidation of iron: Quantification of growth kinetics by the coupled-currents approach**, Journal of applied physics 82(3):1416-1422.
- .13 Zhukov, V., Popova, I., & Yates, J. T. (1999) **Initial stages of Al(111) oxidation with oxygen-temperature dependence of the integral reactive sticking coefficient**, Surface Science 441(2):251-264.
- .14 Olarinoye, I. O. & Ogundare, F. O. (2017) **Optical and microstructural properties of neutron irradiated RF- sputtered amorphous alumina thin films**, Optik 134:66-77.
- .15 Mwema, F. M., Akinlabi, E. T& ,Oladijo, O. P. (2019) **Evolution of surface roughness and mechanical properties of Sputtered Aluminum thin films**, Journal of Physics: Conference Series 1378:032093.
- .16 Wibowo, K. M., *et al.* (2017) **Influence of Annealing Temperature on Surface Morphological and Electrical Properties of Aluminum Thin Film on Glass Substrate by Vacuum Thermal Evaporator**, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 226:012180.
- .17 Kim, Yong-Chun, Park, Hyung-Ho, Chun, John S., & Lee, Won-Jong (1994) **Compositional and structural analysis of aluminum oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition**, Thin Solid Films 237(1):57-65.

- .18 Lucas, Rafael Resende, Gonçalves, Leide Lili Gonçalves, & dos Santos, Deborah Cristina Ribeiro (2020) **Morphological and chemical characterization of oxide films produced by plasma anodization of 5052 aluminum alloy in solution containing sodium silicate and sodium phosphate**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo 39(1):33-41.
- .19 Wang, X. J., Dong, B., & Lei, M. K (2006) **Infrared absorption spectra of Er³⁺-doped Al₂O₃ nanopowders by the sol-gel method**, Journal of Sol-Gel Science and Technology 39(3):307-311.
- .20 Vitanov, P., Harizanova, A., Ivanova, T., & Dimitrova, T. (2009) **Chemical deposition of Al₂O₃ thin films on Si substrates**, Thin Solid Films 517(23):6327-6330.
- .21 Kayed, Kamal & Albern, Lubna (2020) **The Effect of Annealing Temperature on the Plasma Edge in Reflectance Spectra of Al/Al₂O₃ Composites Synthesized by Thermal Oxidation of Aluminum Thin Films** Plasmonics 15(6):1959-1966.
- .22 Fondeur, Fernando & Mitchell, Brian S. (1998) **Fourier Transform Infrared Studies of Propane Pyrolysis over Calcium Aluminate Melts**, Journal of the American Ceramic Society 81(4):1045-1049.
- .23 Tarte, P. (1967) **Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra**, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 23(7):2127-2143.
- .24 Boratto, Miguel Henrique & de Andrade Scalvi, Luis Vicente (2014) **Deposition of Al₂O₃ by resistive evaporation and thermal oxidation of Al to be applied as a transparent FET insulating layer**, Ceramics International 40(2):3785-3791.
- .25 Mardilovich, P. P., Trokhimets, A. I., & Zaretskii, M. V. (1984) **Use of IR spectroscopy in the study of phase transformations of boehmite**, Journal of Applied Spectroscopy 40(3):295-298.

- .26 Yang, Huaming, Liu, Mingzhu, & Ouyang, Jing (2010) **Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from kaolin**, Applied Clay Science 47(3):438-44.3
- .27 Lu, CL, *et al.* (2009) **Crystalline nanotubes of γ -AlOOH and γ -Al₂O₃: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance**, Nanotechnology 20(21):215604.
- .28 Linsen, Bastiaan G (1970) **Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts.**
- .29 Kim, Sam-Dong, Rhee, Jin-Koo, Hwang, In-Seok, Park, Hyung-Moo, & Park, Hyun-Chang (2001) **Surface condition effects of the inter-metal dielectrics on interconnect aluminum film properties**, Thin Solid Films 401(1):273-278.
- .30 Perkins, J. D *et al.* (2004) **Optical analysis of thin film combinatorial libraries**, Applied Surface Science 223(1):124-132.