



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخر بالوادي

رقم التسلسل :

كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب :

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

تخصص : فيزياء اشعاع وطاقة

مجال : علوم المادة

من اعداد :

فرحات نصرالدين - شاللي لخضر

الموضوع

دراسة بنيوية وضوئية لشرائح

أكسيد النحاس CuO المطعم بالنيكل Ni

نوقشت يوم :

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا

استاذ مساعد -أ-

عسكري سهيلة

مناقشا

استاذ محاضر -ب-

اللبي عبد القادر

مشرفا

استاذ محاضر -ب-

باقي محمد

الموسم الجامعي : 2020/2019

الشكر و العرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تنزل الخيرات والبركات،

وبتوفيقه تتحقق المقاصد .

اللهم صل وسلم على سيدنا محمد وعلى اله وصحبه اجمعين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ المشرف باهي محمد

و الأستاذ محوقالي مهروك على نصائحهما وتوجيهاتهما المستمرة طيلة عملنا على

هذه المذكرة نسأل الله لهما دوام الصحة والعافية

كما أتقدم بالشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر إستغلال وتثمين المصادر الطاقوية

الصحراوية (Levres)

فهرس المحتويات

I	شكر وتقدير
II	فهرس المحتويات
III	فهرس الأشكال
IX	فهرس الجداول
VI	فهرس الرموز
1	المقدمة العامة
3	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمهيد

5	1-I- نبذة تاريخية عن الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
5	2-I- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
6	3-I- انواع اكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
6	4-I- اهم مميزات الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
6	5-I- معايير اختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
8	6-I- خصائص كهربائية و الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
8	1-6-I- الخصائص الكهربائية
10	2-6-I- الخصائص الضوئية
12	7-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة
12	1-7-I- حالة الذاتية
12	2-7-I- حالة المطعمة
13	8-I- اهم تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
14	9-I- اكسيد النحاس CuO
14	1-9-I- البنية البلورية لأكسيد النحاس
15	2-9-I- الخصائص الكهربائية
15	3-9-I- الخصائص الضوئية
16	4-9-I- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

17 5-9-I الفاصل الطاقوي
17 6-9-I تطبيقات أغشية CuO
17 10-I الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل Ni
18 11-I-الخلاصة
19 قائمة مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

تمهيد

23 1-II- مقدمة
23 2-II- مفهوم الاغشية الرقيقة
23 3-II- مبدأ ترسيب الاغشية الرقيقة
24 4-II- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
25 1-4-II- الطرق الفيزيائية
27 2-4-II- الطرق الكيميائية
30 5-II- اليات نمو الاغشية
33 6-II- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة
33 1-6-II- الخصائص الكهربائية
34 2-6-II- الخصائص الضوئية
37 3-6-II- الخصائص البنيوية
42 7-II-الخلاصة
43 قائمة مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

تمهيد

47 1-III- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري
48 2-III- تحضير الاغشية الرقيقة
52 3-III- ترسيب الاغشية الرقيقة

52.....	III-4- تحديد خصائص الاغشية الرقيقة
52.....	III-4-1- الخصائص البنيوية
57.....	III-4-2- الخصائص الضوئية
62.....	III-5- الخلاصة
63	قائمة مراجع الفصل الثالث
64	الخاتمة العامة

فهرس الاشكال

الفصل الاول: عموميات حول الاكاسيد النقلية الشفافة		
13	رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة (a) بالنسبة (TCO) غير المطعم (b) بالنسبة (TCO) المطعم	الشكل (1-I)
13	تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة	الشكل (2-I)
14	البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO	الشكل (3-I)
16	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة	الشكل (4-I)
17	رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير مباشرة في اشباه النواقل	الشكل (5-I)
الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة		
24	طرق ترسيب الطبقات الرقيقة	الشكل (1-II)
25	يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ	الشكل (2-II)
26	رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي	الشكل (3-II)
27	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر	الشكل (4-II)
28	رسم توضيح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي	الشكل (5-II)
30	رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة	الشكل (6-II)
31	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة	الشكل (7-II)
31	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	الشكل (8-II)
32	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو (A) والالتحام (B) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	الشكل (9-II)
32	مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة	الشكل (10-II)
34	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الاربعة	الشكل (11-II)
35	رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة	الشكل (12-II)

38	رسم تخطيطي يوضح مستويات الشبكة	الشكل(II-13)
39	يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة	الشكل(II-14)
40	جهاز انعراج الأشعة السينية	الشكل(II-15)
41	مخطط جهاز انعراج الأشعة السينية	الشكل(II-16)
42	تحديد قيمة انطلاقا من انعراج الأشعة السينية	الشكل(II-17)
الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها		
48	التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري	الشكل(III-1)
49	الركائز الزجاجية	الشكل(III-2)
50	مادة كلوريد النحاس	الشكل(III-3)
51	مادة نترات النيكل	الشكل(III-4)
52	خطوات تحضير المحلول	الشكل(III-5)
55	مخطط DRX لأغشية أكسيد النحاس النقي والمطعم بالنيكل	الشكل(III-6)
57	منحى النفاذية بدلالة الطول الموجي	الشكل(III-7)
58	أطياف امتصاص لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالنيكل	الشكل(III-8)
58	منحى معامل الامتصاص بدلالة $h\nu$ لأكسيد النحاس	الشكل(III-9)
60	رسم يوضح قيم الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس النقي المطعم بالنيكل	الشكل(III-10)
61	منحنى تغيرات $\ln(a)$ بدلالة $h\nu$ لأغشية اكسيد النحاس النقي والمطعم بالنيكل	الشكل(III-11)
62	معامل الخمود بدلالة طاقة أغشية اكسيد النحاس المطعم بالنيكل	الشكل(III-12)

فهرس الجداول

الفصل الاول عموميات حول الاكاسيد الموصلة الشفافة		
6	الأكاسيد البسيطة والمركبة	الجدول (1-I)
6	بعض الأكاسيد الشفافة	الجدول (2-I)
7	معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (3-I)
8	يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (4-I)
8	الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (5-I)
14	الخصائص البلورية لـ CuO	الجدول (6-I)
16	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس	الجدول (7-I)
18	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنكل	الجدول (8-I)
الفصل الثالث تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها		
51	يوضح النسب الحجمية لمحلول التطعيم	الجدول (1-III)
53	مقارنة النتائج المتحصلة من نماذج حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس النقي والمشوب بالنكل بنتائج (ASTM) لـ CuO المرقمة 5-0661 وحساب الحجم الحبيبي	الجدول (2-III)
56	يمثل قيم ثوابت الشبكة والحجم البلوري	الجدول (3-III)
60	يعرض قيم الفاصل الطاقى	الجدول (4-III)
61	قيمة طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النحاس النقي و المعطم بالنكل	الجدول (5-III)
61	قيم سمك الاغشية	الجدول (6-III)

قائمة الرموز و المصطلحات	
معامل الجودة	ϕ_{TC}
النفذية (%)	T
المقاومة السطحية (Ω)	R_S
سمك الطبقة (nm)	d
معامل التصحيح	c
فرق الجهد (v)	v
شدة التيار (A)	i
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
كثافة حاملات الشحنة (Cm^{-3})	N
الكتلة الفعالة للإلكترون (kg)	m^*
متوسط المسير الحر	L
السرعة الحرارية للإلكترون (m/s)	v_e
شدة الشعاع النافذ	I_T
شدة الشعاع الساقط	I_0
شدة الشعاع المنعكس	I_R
الانعكاسية	R
معامل الإنكسار	n
معامل الخمود	K
الامتصاصية	A
شدة الضوء الممتصة	I_A
ثابت بلانك (j.s)	h
تردد البلازما (rad.s)	W
سرعة الضوء	C
تركيز الإلكترونات الحرة	N_e
الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (ev)	E_{g0}
طاقة فونون	E_p
الفاصل الطاقي	E_g
مقدار انزياح الفاصل الطاقي	ΔE_g
المتجه الموجي (l/cm)	k_p

ثابت الشبكة (A°)	a
المسافة بين المستويات البلورية (A°)	d_{hkl}
القد الحبيبي (nm)	D
سوي طاقة	E_n
طاقة أورباخ	E_u
معامل النسيج	Tc
الكتلة	m
قيمة ثابت الشبكة النظري	a_0
التركيز المولي (mol/L)	C
الكتلة المولية (g/mol)	M
الحجم	V
نصف القطر الايوني (nm)	r
المقاومية الكهربائية للمادة ($\Omega.cm$)	ρ
حركية الكهربائية ($cm^2/V.s$)	μ
زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)	τ
معامل الامتصاص (cm^{-1})	α
الناقلية ($cm^{-1}.\Omega^{-1}$)	σ
الطول الموجي ب cm	λ
طول موجة إمتصاص الفاصل الطاقى	λ_g
طول موجة إمتصاص البلازما	λ_p
تواتر موجة الضوء	ν
تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات (l/cm)	ν_p
السماحية الكهربائية النسبية	ϵ
سماحية الفراغ	ϵ_0
السماحية عند الترددات العالية	ϵ_∞
زاوية براغ	θ
قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	β
الطاقة الضوئية	$h\nu$
كثافة الإنخلاعات ($line/m^2$)	δ
الانفعال المتوسط	ϵ

الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
عصابة التكافؤ	BV
عصابة النقل	BC
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
اكسيد النحاس المطعم بالنيكل	CuO:Ni
انعراج الأشعة السينية	XRD
فوق البنفسجية	UV
المرئية	VIS
تحت الحمراء	FT-IR
قيمة العرض عند منتصف أعلى القمة	FWHM
بطاقة القياسات الدولية	JCPDS

المقدمة العامة

تلعب تكنولوجيا أشباه الموصلات دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية ويرجع ذلك إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد، ومن أهم أشباه الموصلات نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) كأكسيد الزنك و أكسيد القصدير... الخ ، التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها : مجال الالكترونيات البصرية ، و مجال البطاريات و الكواشف و المحفزات الضوئية [1-2]. بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر [3]، حيث اجتذبت الدراسات على المواد الشبه ناقلة القائمة على الأكاسيد الشفافة ذات الناقلية الكهربائية العالية انتباه عديد من الباحثين بسبب اختلاف استخداماتها في الصناعة بحيث تستخدم في مجال الالكترونيات الدقيقة وأدت الى ظهور الدوائر المتكاملة الأولى سنة 1958 واستخدم فيها طبقات رقيقة وطبقات من الأكاسيد العازلة [4] . كما أن التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق التحضير تكون فيها الأجهزة أقل تعقيدا و تكلفة تحضير منخفضة [5].

تعد دراسة المواد المركبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات العديد من ذرات المادة [6] [7].

من خلال هذا العمل سيعمل على ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النحاس المطعم بالنيكل بنسب مختلفة على الركائز الزجاجية، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم بالنيكل على الخصائص البنوية والبصرية للأغشية النقية والمحضرة بتقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري حيث تمحورت مراحل العمل الى ثلاثة فصول كالآتي :

الفصل الأول:

سنهتم في هذا الفصل بالدراسة النظرية للمفاهيم العامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) ، وكذلك ندرس خواص أكسيد النحاس (CuO) الفيزيائية والكيميائية والبصرية والكهربائية وتم التعرف على مميزات وخواص النيكل

الفصل الثاني:

سنهتم في هذا الفصل بالدراسة التعريفية للأغشية الرقيقة، ومبدأ ترسيبها وآلية نموها، وكذلك نتعرف على اهم طرق تحضيرها الفيزيائية والكيميائية وخاصة طريقة الانحلال الكيميائي الحراري. ثم ننظر الى مختلف طرق المعاينة والخواص البنوية و الضوئية والكهربائية للطبقات الرقيقة.

الفصل الثالث:

نعرض في هذا الفصل أهم النتائج التجريبية المتحصل عليها في تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس النقي و المطعم بالنيكل وتحديد خصائصه البنوية المتمثلة في انعراج الأشعة السينية ، ثابته الشبكة البلورية ، القدر الحبيبي ، وخصائصه الضوئية الامتصاصية،النفاذية، الفاصل الطاقى Eg، سمك الأغشية...

مراجع المقدمة العامة

- [1] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dope(Fluor, Indium ,Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Universite Mohammed V – Agdal , (2013).
- [2]N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Propriétés", Thèse De Doctorat, Universite Constantine 1, (2013).
- [3] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-France (2004).
- [4] S.MENAKH, " Contribution a L'étude des Propriétés de Films ZnO,"theme de magister, Université de Constantine,(2010).
- [5] M . C. Benachour , " Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs " , Memoir Magistere ,Universite Mentouri-Constantine, (2011).
- [6] D.S.Heavens , " The Films physics " Methuen Young Co.Ltd.(1970).
- [7] R.Ueda and J.B.Millin," Crystal Growth and Characterization " , Mc Graw-Hill, (1975).

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد
الموصلة الشفافة

تمهيد:

تعتبر الأكاسيد الموصلة الشفافة من اهم المواد المستعملة في التطبيقات الالكترونية و البصريات بسبب امتلاكها خصائص ومميزات كالشفافية والناقلية ومن خلال هذا الفصل سوف نتطرق الى معرفة عامة حول الاكاسيد الموصلة الشفافة بالإضافة الى خصائصها البنيوية ، الضوئية و الكهربائية.

I-1- نبذة تاريخية عن الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

اكتشفت ازدواجية الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية في المجال المرئي لأول مرة على أغشية الكاديوم عام 1907 م من طرف (Karl Badeaker) ، حيث لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم CdO للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [1] .

وقد ظهر التقدم في مجال الأكاسيد الموصلة الشفافة التي تجتمع فيها خاصيتا التوصيلية والشفافية في المجال المرئي في سنوات (1930 – 1940) [2] ، بما في ذلك اثنين من براءة اختراع على أكسيد القصدير غير المطعم والمطعم التي أودعت في السنوات على التوالي سنة 1931 و 1942 م [3] ، وفي عام 1951 م قام العالم (J. M. Mochel) بترسيب اكسيد الكاديوم المطعم بالقصدير بتقنية (pulvérisation) [4] ، وفي عام 1971 م أعدت أغشية أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم ($ZnO:Al$) من طرف (M. Matsuoka) [5] وخلال السنوات العشرين الماضية ظهرت أكاسيد موصلة شفافة معقدة بما في ذلك أكاسيد مختلطة في اثنين أو ثلاثة من الكاتيونات مثل Zn_2SnO_4 ، $MgIn_2O_4$ ، $In_4Sn_3O_{12}$ و Cd_2SnO_4 وفي عام 1997 م درس (Kawazone) واخرون اغشية $CuAlO_2$ التي تميزت عن الأكاسيد الموصلة الشفافة بنوع التوصيل (توصيلية من نوع p) [6] .

I-2- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين ، أي أنها أشباه موصلات أكسدية مثل أكسيد النحاس CuO ، أكسيد النيكل NiO ، أو أكسيد الزنك ZnO [7] .
تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية إلى ثلاث أصناف وهي : النواقل ، أشباه النواقل و العوازل [8] ، و تمتاز الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بفواصل طاقية عريض $E_g \geq 3,1eV$ وأنها تملك خاصية كهربائية ناقلية جيدة وخاصية ضوئية شفافة في المجال المرئي [9] ، وتكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة وذلك بسبب شواغر الأوكسجين الناتجة من عدم التوافق الجزئي ، كما أنه يوجد أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد مثل CuO وأخرى مركبة من عدة معادن مثل $CdIn_2O_4$ [10] .

الجدول (1 - I) : الأكاسيد البسيطة والمركبة [10] .

<i>NiO</i>	<i>CuO</i>	<i>ZnO</i>	الأكاسيد البسيطة
<i>BaTiO₃</i>	<i>CdIn₂O₄</i>	<i>Cd₂SnO₄</i>	الأكاسيد المركبة

I-3- انواع الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

تصنف الى نوعين وهما *n* و *p* [10] :

نوع *n* : تكون في هذا النوع من الاكاسيد الناقلة الشفافة الالكترونات هي حاملات الشحنة الاغلبية .

نوع *p* : من خصائص هذا النوع انه تكون فيه الفجوات هي حاملات للشحنة الاغلبية .

الجدول (2 - I) : بعض الأكاسيد الشفافة [10] .

(TCO) من النوع <i>n</i>	(TCO) من النوع <i>p</i>
<i>SnO₂</i>	<i>CuO</i>
<i>Ta₂OS₃</i>	<i>La₂O₃</i>
<i>Ln₂O₃</i>	<i>Ag₂O</i>
<i>TiO₂</i>	<i>BaTiO₃</i>
<i>ZnO</i>	<i>NiO</i>
<i>WO₃</i>	<i>PdO</i>

I-4- اهم مميزات الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي

المواد الناقلة ، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل [11] .

- لشبه الموصل حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة توصيليته عند احتوائه على شوائب أو عيوب ، كما

يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة وهذا يعني تناقص أو اختفاء النوع الآخر [11] .

- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية $[400 - 800]nm$.

I-5- معايير اختيار الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

في معظم التطبيقات من الأفضل استعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة ، بمعنى

ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي [12] ، إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة

الحرارة ، السمك وكذلك التقنية المستعملة ، إن كل هذه العوامل تؤثر على كيفية اختيار المواد في التطبيقات

العملية [13] .

الفصل الاول :عموميات حول الاكاسيد الموصلة الشفافة

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و الاختيار بينها اقترح العالم (G. Ekcaah) في سنة 1976 م معامل سماه بمعامل الجودة ، يربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقل الشفاف [14] . يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية T والمقاومة السطحية R_S ويرمز له بالرمز Φ_{TC} ووحدته Ω^{-1} ويعطى :

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (1 - I)$$

Φ_{TC} : عامل الجودة Ω^{-1} .

T : النفاذية .

R_S : المقاومة السطحية Ω

كذلك قام العالم (G. R. Gordon) بمقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (3 - I) :

الجدول (3 - I) : معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [12] .

معامل الجودة	المواد
7	ZnO مطعم بـ F
7	Cd_2SnO_4
5	ZnO مطعم بـ Al
4	In_2O_3
3	SnO_2 مطعم بـ F
3	ZnO مطعم بـ Ga
2	ZnO مطعم بـ B
0,4	SnO_2 مطعم بـ Sb

I-6- خصائص كهربائية و الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها ، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة . إن الخصائص الكهربائية والضوئية لـ (TOC) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (4-I) حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي [15].

الجدول (4 – I) : يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة .

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الخصائص
[3 – 4,2]	الفصل الطاقى $E_g (eV)$
أقل من $(1,0 \cdot 10^{-4})$	المقاومية $\rho (\Omega \cdot cm)$
من 10 إلى بعض الآلاف	المقاومة السطحية $R_s (\Omega)$
حوالى 50	الحركية $\mu (cm^2 / V \cdot s)$
أكبر من $(1,0 \cdot 10^{20})$	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
أكبر من 90%	النفذية T
أقل من $(11,0 \times 10^4)$	معامل الامتصاص $\alpha (c^{-1})$

I-6-1- الخصائص الكهربائية :

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة في عام 1970 م وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفواصل طاقى كبير نسبيا .

I-6-1-1- الفاصل الطاقى E_g :

تتميز (TCO) بالفواصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة بين $[3,1 – 4,6] eV$ و يتغير حسب التقنية المستعملة في الترسيب والشروط التجريبية كما يعتمد أيضا على نوع المركب المستعمل ، الجدول (5 – I) يبين الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [16] .

الجدول (5 – I) : الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [16] .

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقى eV
SnO_2	[3,6 – 4,2]
ZnO	[3,2 – 3,3]
ITO	4,2
ZTO	أكبر من 2

[3 – 3,2]	TiO_2
[3,6 – 4]	NiO

I-6-1-2- الناقلية الكهربائية :

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية بـ σ ووحدتها $(cm^{-1} \cdot \Omega^{-1})$ ، وتعرف بالعلاقة التالية [15] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qn\mu \quad (2 - I)$$

q : الشحنة حاملات الشحنة .

n : كثافة حاملات الشحنة .

μ : حركية الشحنات .

I-6-1-3- المقاومة السطحية :

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة في شكل شريحة رقيقة ، وتعتبر المقاومة السطحية خاصية كهربائية مهمة وتعرف على أنها النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة الرقيقة وتدعى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بالعلاقة التالية [15] :

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad (3 - I)$$

d : سمك الشريحة cm .

ρ : المقاومة الكهربائية cm . Ω .

وكذلك تعطى بالعلاقة التالية :

$$R_S = c \frac{v}{I} \quad (4 - I)$$

c : معامل التصحيح ويساوي 4,532 .

v : فرق الجهد .

I : شدة التيار .

I-6-1-4- الحركية الكهربائية :

هي تعبر بشكل أساسي عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية ، وبزيادة هذه الخاصية تمكن من تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة . ويعبر عن الحركية μ بالعلاقة التالية [17] :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^*ve} \quad (5 - I)$$

q : شحنة الإلكترون .

τ : زمن الاسترخاء بين تصادمين .

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون .

l : متوسط المسرة الحرة .

ve : سرعة الإلكترون .

I-6-2-الخصائص الضوئية :

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية ، وتتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية ، الانعكاسية والامتصاص .

I-6-2-1-النفاذية :

يرمز لها ب T تعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_T عبر المادة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط I_0 على المادة [11] .

$$T(\%) = \left(\frac{I_T}{I_0} \right) 100 \quad (6 - I)$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار السويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة ، وكذلك يعتمد على عاملي السمك والتطعيم .

I-6-2-2-الامتصاصية :

يرمز لها بالرمز A وتعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 وتعطى بالعلاقة [7]:

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0} \right) 100 \quad (7 - I)$$

I-6-2-3-الانعكاسية :

ويرمز لها ب R وتعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R وشدة الضوء الساقط عليها I_0 وتعطى بالعلاقة [6]:

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0} \right) 100 \quad (8 - I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب :

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (9 - I)$$

$$T + R + A = 1 \quad (10 - I)$$

I-6-2-4-معامل الامتصاص :

يعرف معامل الامتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع الساقط بالنسبة الى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل ، ويمكن معرفة الانتقالات الالكترونية ان كانت مباشرة من خلال قيم معامل الامتصاص .

ومن اجل تحديده تستخدم علاقة (Beer-Lambert) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة التالية [18] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (11 - I)$$

T : النفاذية .

α : معامل الامتصاص .

d : سمك الشريحة .

I-6-2-5-معامل الخمود :

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة اي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية ، فهو فقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة ، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية [19] :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (12 - I)$$

λ : طول الموجي للأشعة الساقطة .

كما يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد وفق العلاقة التالية :

$$n^* = n - iK \quad (13 - I)$$

حيث :

K : الجزء الخيالي .

n : الجزء الحقيقي .

I-6-2-6-معامل الانكسار:

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء C في الفراغ على سرعته في الوسط v وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد ، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية [20] :

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} \quad (14 - I)$$

حيث:

K : معامل الخمود .

R : الانعكاسية .

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها اذ يتغير تبعا للقد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري للمادة نفسه [21] .

I-7- الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة :

I-7-1 حالة الذاتية :

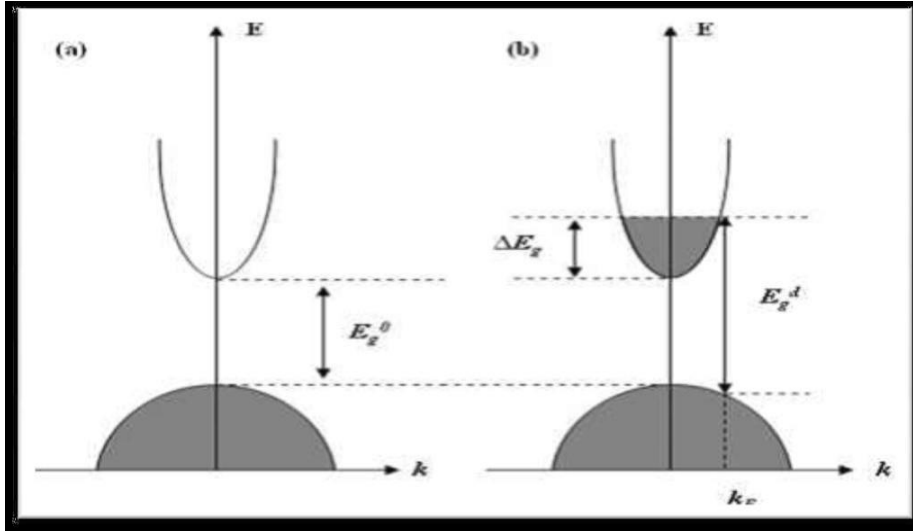
تدعى المواد شبه الناقلة النقية الخالية من الشوائب بأشباه النواقل الذاتية ، والتي تكون فيها عصابة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات بينما عصابة النقل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [22] ، ويكون الاكسيد الناقل الشفاف الذاتي او النقي عندما يتحقق التوازن $n = p = n_i$ الذي يمثل التركيز الذاتي .

I-7-2 حالة المطعمة :

تدعى عملية إقحام الذرات في بنية شبه الناقل النقي بعملية التطعيم أو التشويب ، وإن هذه الشوائب تعمل على تكوين سويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الممنوع بين حزمتي النقل والتكافؤ ، يصنف شبه الناقل المطعم إلى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة إليه [23] .

النوع الأول هو شبه ناقل من (type n) ويسمى بالنوع السالب لكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه ناقل نقي أما النوع الثاني فهو شبه ناقل من (type p) ويسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات .

أما بالنسبة لمستوى فيرمي في أشباه النواقل المشوبة عند زيادة التطعيم في شبه الناقل من النوع السالب (type n) فإنه يقترب من حزمة التوصيل أما عند زيادة التطعيم في شبه الناقل من النوع الموجب (type p) فإن مستوى فيرمي يقترب من حزمة التكافؤ كما يوضحها الشكل (1 - I) [24]



الشكل(1-I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة (a) بالنسبة (TCO) غير المطعم (b) بالنسبة (TCO) المطعم [25] .

8-I اهم تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

من اهم تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة [26] :

- * الشاشات المسطحة .
- * النوافذ العاكسة للحرارة .
- * شاشات التحكم باللمس .
- * الخلايا الشمسية .
- * المرايا والخلايا الكهروكيميائية .



الشكل (2 - I) : تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة [26] .

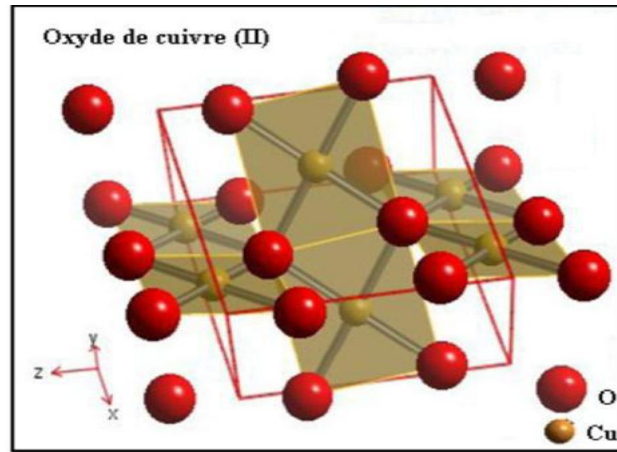
I-9- أكسيد النحاس :

أكسيد النحاس الثنائي CuO هو مادة شبه موصلة تنتمي الى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p ويعتبر من الأكاسيد المستقرة ، كما يتميز بكونه لا يذوب في الماء او الوسط القاعدي وعديم الرائحة , كما انه يمتلك فجوة طاقة بصرية $[1,5 - 3]eV$.

ان الطول الموجي القاطع لمادة CuO هو $680nm$ ، اما معامل الامتصاص فهو $10^4 cm^{-1}$ عند الطول موجي $500nm$ وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في المجال الطاقة الشمسية [27 – 28] .

I-9-1- البنية البلورية لأكسيد النحاس :

يتميز اكسيد النحاس بتركيبه البلوري أحادي الميل من نوع متمركز القاعدة bcc حيث زمرة الفضاءية $C_{2/c}$ تحتوي كل خلية وحدة لأكسيد النحاس على 4 جزيئات CuO بحيث يحيط بكل ذرة Cu او O اربع ذرات مجاورة من النوع الاخر حيث $Z = 4$ [29] .



الشكل (I – 3) : البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO [30] .

الجدول (I-6): الخصائص البلورية لـ CuO [29] .

الخصائص البلورية	
$C_{2/c}$	الزمرة الفضائية
$81,08A^\circ$	حجم الخلية

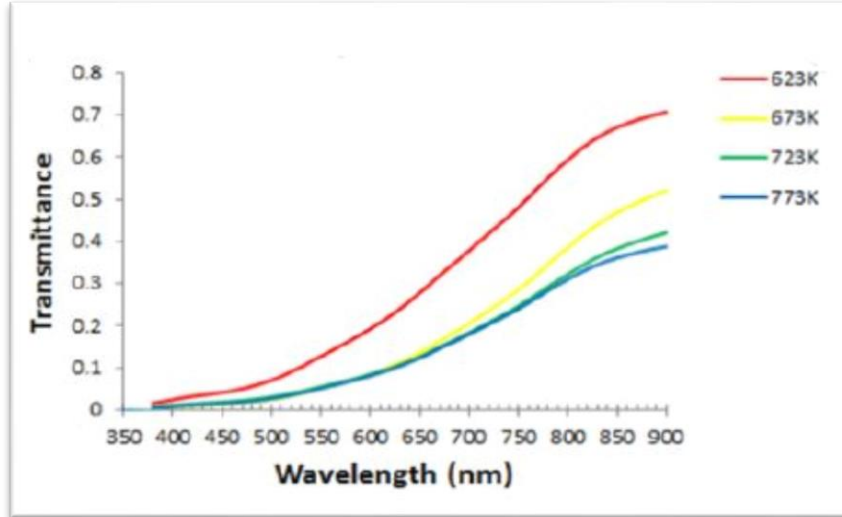
4	محتوى الخلية
$1,96A^\circ$	طول الرابطة $Cu - O$
$2,62A^\circ$	طول الرابطة $Cu - Cu$
$2,90A^\circ$	طول الرابطة $O - O$
$a = 4,683A^\circ$ $b = 3,422A^\circ$ $c = 5,1288A^\circ$ $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	ثوابت الشبكة

I-9-2- الخصائص الكهربائية :

يعتبر اكسيد النحاس شبه موصل من نوع p حيث يعرف كمادة وفيرة ومغناطيسية مضادة ، ذات عزم مغناطيسي محلي يبلغ $0,06\mu B$ [29] وتمتلك الاغشية الرقيقة لـ CuO عموما ناقلية منخفضة ، كما تعرف تباينا في قيم المقاومة ، وذلك حسب طريقة الترسيب ، فعلى سبيل المثال تكون الاغشية المحضرة بطريقة التريذ او بطريقة الترسيب الكيميائي لأبخره البلازما ذات مقاومة منخفضة $10(\Omega.cm)$ و $[0,5 - 5](\Omega.cm)$ على الترتيب [30] .

I-9-3- الخصائص الضوئية :

تتمتع الاغشية الرقيقة لـ CuO بخواص بصرية عديدة ميزتها عن غيرها من المواد وجعلتها محل اهتمام العلماء و الباحثين أهمها : امتصاصية عالية في مجال المرئي حيث يبلغ معامل الامتصاص $10^4(cm^{-1})$ عند طول موجه $500nm$ [27] كما تمتلك معامل انكسار عالي يتراوح بين $[1,2 - 3]$ [28] ، اما بالنسبة للنفاذية فهي تتراوح بين $[0 - 80]\%$ وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التشويب [31] .



الشكل (I - 4) : النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة [31] .

I-9-4- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية :

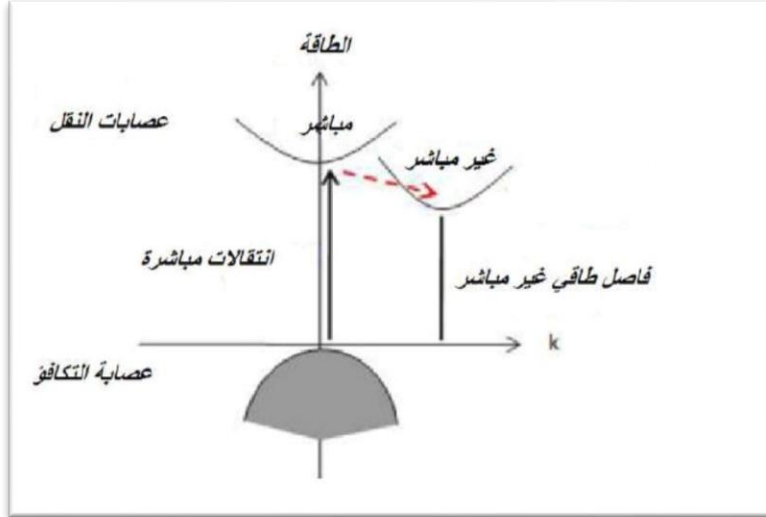
يعد أكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة وذلك لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية لا يذوب في الماء او القاعد.

الجدول (I-7) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس [29] .

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO	
CuO	الصيغة الجزيئية
p	نوع نصف ناقل
مسحوق اسود	المظهر
$793,545 \text{ g/mol}$	الكتلة المولية
2000°C	درجة الغليان
1330°C	درجة الانصهار
$0,69\text{A}^{\circ}$	نصف القطر الايوني
$6,31 \text{ g/cm}^3$	الكثافة

I-9-5- الفاصل الطاقوي :

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقي مباشر يتراوح بين $[3 - 1,5] eV$ حيث نلاحظ تباين في قيم الفاصل الطاقوي وذلك راجع الى طرق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الغشاء [31] .



الشكل (I - 5) : رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير مباشرة في اشباه النواقل [32] .

I-9-6- تطبيقات أغشية CuO :

تتمثل تطبيقات في :

* تطبيقات الطاقة الشمسية .

* متحسسات الغاز .

* صناعة نباطز فائقة الناقلية .

I-10- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ Ni :

النيكل فلز ذو لون أبيض فضي لامع ينتمي الى الفلزات الانتقالية وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في درجات الحرارة والضغط العادية ، فلز النيكل قاس وقابل للطرق كما يعتبر النيكل عنصر نشط كيميائيا بالشكل الحر فيتفاعل مع أكسجين الهواء الجوي ببطء في درجات الحرارة والضغط العادية مشكلا طبقة عازلة على السطح تحقق من مدى النشاط الكيميائي [33] ، الجدول المقابل (I - 8) يبين الخواص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل:

الجدول (I – 8) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنكل [15][33].

خصائص النكل	
Ni	الصيغة الكيميائية
صلب	الحالة
28	العدد الذري
58,6934 g/mol	الكتلة المولية
8,9 g/cm ³	الكتلة الحجمية
1453°C	درجة التبخر
2732°C	درجة الغليان
مكعب محوري الشكل	البنية البلورية
$a = 0,352nm$	البعد البلوري
$d = 0,125nm$	نصف القطر الايوني
$1S^22S^22P^63S^23P^63d^84S^2$	التوزيع الالكتروني

I-11-الخلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على أهم أنواع و مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة بالاضافة الى معامل الجودة والذي يعتبر معيار للأكاسيد الناقلة الشفافة ، كما عرضنا خصائصها الكهربائية الضوئية وحالة الذاتية والمطعمة وذكر أهم تطبيقات ومجالات العمل للأكاسيد الناقلة الشفافة ، من ثم التعرف على أهم الخصائص الكهربائية والضوئية وحتى البنيوية لأكسيد النحاس CuO والذي هو محور دراستنا .

مراجع الفصل الاول

- [1] K. Baedeker, Annalen der Physik (Leipzig) 327 (1907) 749.
- [2] M. Yilmaz , " Characteristic Properties Of Spin Coated Zno Thin Films: The Effect Of Ni Doping ",Iopscience .The Royal Swedish Academy Of Sciences ,Vol89,Pp7,(2014) .
- [3] J.T. Littleton, Us Patent, Vol 211 , Pp87-95 ,(1938).
- [4] G. Gordon," Criteria For Choosing Transparent Conductors", Mrs Bulletin, Vol 25,P52-57,(2000)
- [5] M. Matsuoka, Japanese Journal Of Applied Physics ,Vol 10 , Pp736-746
- [6] M.Lalane, "Etude De Phase Delafossite $CuFe_1-xCr_xO_2$: Vers De Nouveaux Tco De Type P ", Université Toulouse Iii-Paul Sabatier,(2010)
- [7] ر.عبد الله منيف, ر.عبد الوهاب اسماعيل, ص.جاسم محمد, "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء اوكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي", 2012.
- [8] N, BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2) MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE,2012 .
- [9] م.بين خالد,دراسة "بعض الخواص البصرية الاغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", مجلة الهندسة و التكنولوجيا , مجلد.30,العدد.6,2012.
- [10] A. Douayar, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques etélectriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor, indium, aluminium et néodyme) ",Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013
- [11] ا.زيد عبد , "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية (NiO)",رسالة ماجستير, جامعة دربالي , العراق,2012.
- [12] م.حريز بلقاسم,"دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية".مذكرة ماستر اكاديمي , جامعة الوادي, 2014.
- [13] M. I. B.Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor

solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.

[14] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann- Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. electrical structural and optical properties of SnO₂:F thin films effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N^o.1, p.350-355, 2009.

[15] ع.دقة, ا.مصباحي تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe), مذكرة ماستر اكايمي, جامعة الوادي, 2017.

[16] ل.سقتي, تحديد خصائص اكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر اكايمي, جامعة الوادي, 2017.

[17] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253 2006.

[18] س.جالواد, ا.صبر, ع.الطيف, "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لاغشية ثنائي اوكسيد القصدير نانوية التبلور", مجلة الهندسة والتكنولوجيا, مجلد 34, الجزء (b) العدد 5, 2016.

[19] X. Huat, "synthesis of highly conductive and transparent ZnO Nano whisker film using aqueous solution "journal of the cerami society of japan ,vol 116,2008.

[20] ع. ردينة صديق, "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية Ni_(1-x)zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", مذكرة ماجستير, جامعة ديالى, العراق, 2013.

[21] M.H.Suhail, "study the optical Properties of the Thin Films of Gold-copper Alloys "M.SC. thesis , AL-Mustansiriyah University ,(1984).

[22] ن, محمد على الكرخي, "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية (Sn : ZnO) المحضرو بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", جامعة ديالى, العراق, 2012.

[23] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.

[24] Solutions manual to accompany, semiconductor devices physics and technology 2nd edition, S.M.SZe, Semiconductor Devices physic and

technology, UMC chair professor National chiaotung University National Nano Device Laboratories Hsinchu, Taiwan.

[25] M.Bouhenni, Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (home made), these de Master, Universite-EL-oued, 2015.

[26] D-K. Min and S-Y. Kim, "Transparent Conducting Oxides," Yonsei University, (2002).

[27] ص.جاسم محمد,ر.قاسم عبد الامير, "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصاص التركيبية و البصرية لأغشية CuO الرقيقة", المجلد(12) العدد (1),مجلد كلية التربية, جمعة تكريت,العراق,2016.

[28] A.BEJAOU, "Capteurs à base des couches mince d'oxyde de cuivre (II) CuO: Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz ", thèse de doctorat ,Université Aix Marseille et Université de Carthage,2013

[29] M.LAMRI ZEGGAR, "Cupric oxide thin films déposition for gaz sensor application ", thèse de doctorat, Université FRERES; MENTOURI Constantine- 1, 2016.

[30] A. chapelle, "Élaboration et caractérisation de films minces nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine de capteurs CO₂ ",thèse doctorat, Université DE Toulouse, (2012).

[31] ز.محمد عبود, خ.عباس مشجل ,أ عبد الكريم جاسم, تأثير درجة الحرارة القاعدة على الثوابت البصرية لاغشية CuO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري , العدد(1), الجامعة المستنصرية ,العراق, 2017.

[32] S. H.Jeong, J. W.Lee, S.B, Lee, J.H.Boo," Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural ,electrical and optical properties" mémoire de magister, université de constantine, vol.435,pp (78 -82)2003.

[33] ن.نريمان , "دراسة الخصاص البنيوية والكهربائية والضوئية لاغشية أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالنيكل Ni والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري "،مذكرة ماستر اكاديمي, جامعة الوادي,2018.

الفصل الثاني

طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

II-1- المقدمة :

أحد أهم التقنيات المساهمة في تطوير دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية هي ما تعرف بتقنية الأغشية الرقيقة ، حيث يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من الذرات لا تتعدى سمكها مايكرومتر واحد ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات [1]، والتي تمتلك خواص فريدة هامة تختلف عما إذا كانت عبارة عن جسيم سميك كالصفات الهندسية والفيزيائية وعدم توازن تركيبها الميكروي [2] .

II-2- مفهوم الأغشية الرقيقة :

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد أو عدة نانومترات ، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة (قاعدة صلبة) تكون من زجاج أو سليكون أو ألومنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة ، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [3] .

لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنوية و الفيزيائية للطبقة الرقيقة ، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير SnO_2 النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [4] .

II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة ، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Walls) او تتفاعل كيميائيا معها ، حيث تكون هذه الجسيمات اما ايونات او جزيئات وقد تكون ذرات، اما بالنسبة لوسط النقل قد يكون صلب، سائل ، غازي او فراغ [5] :

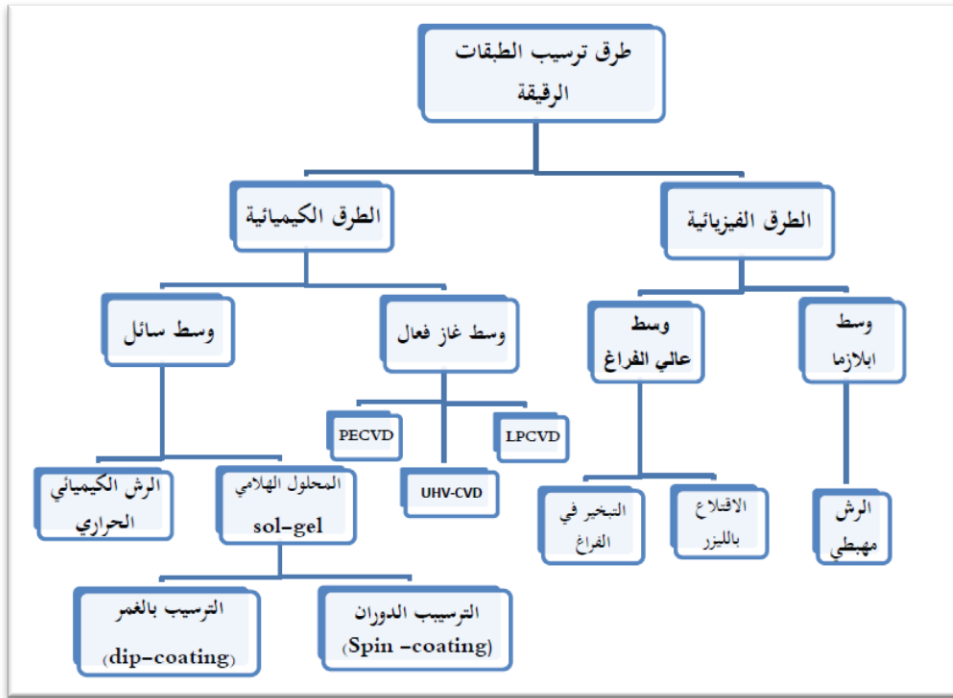
حالة وسط النقل صلب : في هذه الحالة تكون الركيزة في التماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية .

حالة الوسط النقل سائل : تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا ، وكمثال على هذا طريقة المحلول الهلامي (Sol – gel) .

حالة وسط النقل غازي او فراغ : يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة ، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) .

II-4- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

تعددت طرق تحضير الطبقات الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، هذا التعدد راجع إلى التطبيقات الكثيرة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة، وعليه يتم تصنيف طرق الترسيب إلى صنفين أساسيين وهما طرق فيزيائية وطرق كيميائية كما هو موضح في الشكل (II – 1) :



الشكل (II – 1) : طرق ترسيب الطبقات الرقيقة .

II-4-1- الطرق الفيزيائية:

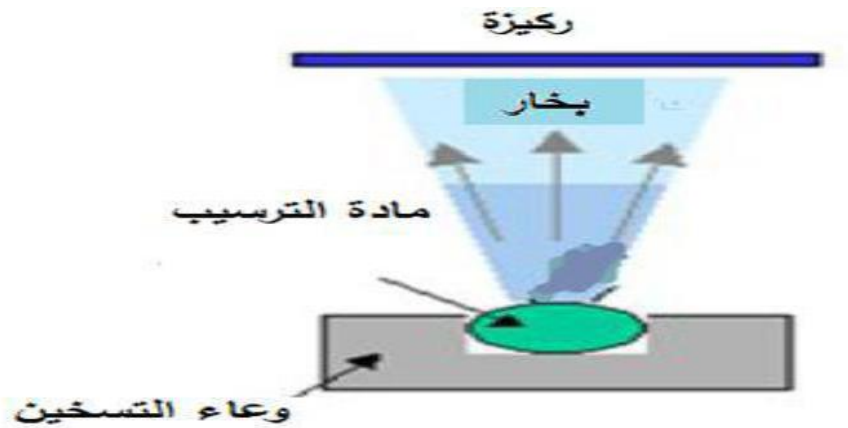
II-4-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة :

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD فهي تعد من التقنيات غير ملوثة كما نجد طريقة التبخر تحت الفراغ و الرش المهبطي الاقتلاع بالليزر [6] :

أ- تبخر حراري في الفراغ :

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين $(10^{-3}-10^{-4})$ pa [7] ، عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة ، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة .

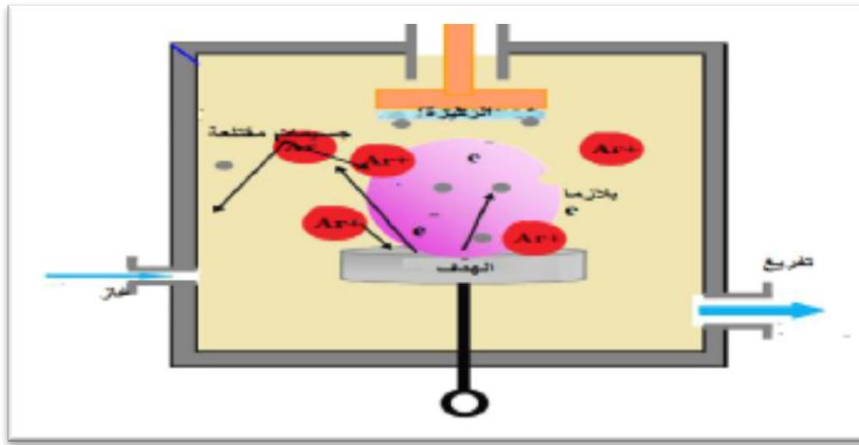
يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، او التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة ، ومن اجل الحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [8] .



الشكل (II - 2) : يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخر في الفراغ [7] .

ب- الرش المهبطي :

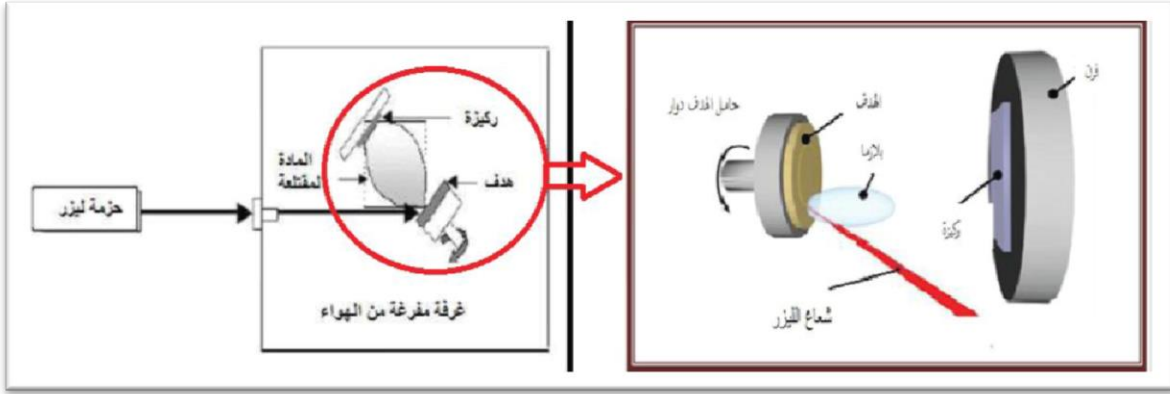
تتمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز خامل تحت ضغط منخفض ، هذا الأخير يلعب دور في تأيين ذرات الغاز ، الايونات الناتجة تسرع فرق جهد يتراوح بين $[3 - 5]keV$ [10] ، لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة تحت تأثير ايونات الغاز المسرع الساقطة على الكاثود تقتلع منه الذرات و تتوضع على سطح الركيزة ، في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالاضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقذولة لينتقل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة [11] .



الشكل (II - 3) : رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي [12] .

ج- الاقتلاع بالليزر :

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة المفرغة على الهدف فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئيا ، انطلاقا من كثافة الطاقة الموجبة على الركيزة فيحدث تبخر كثيف ومضئ لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة بلازما بحيث تعتمد عتبة الكثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبض ، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له ، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية ، كما يمكن تسخين الركيزة أيضا أثناء النمو لجلب طاقة اضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [13] .



الشكل (II - 4) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [13] .

II-4-2-2- الطرق الكيميائية:

II-4-2-1- ترسيب كيميائي للأبخرة :

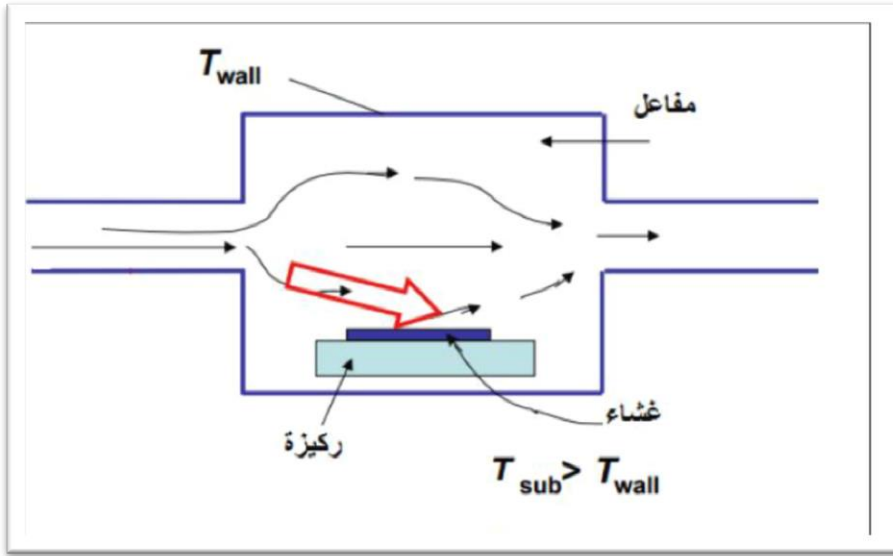
تستخدم طريقة الترسيب الحراري للأبخرة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال انصاف النواقل ، بحيث تمكن هذه الطريقة من تشكيل ترسيب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة والتي تتفاعل كيميائيا مع سطح الركيزة من اجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة بحيث توفر درجة حرارة كبيرة أكبر من 300°C [14] ، طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي [16 - 15] .

تتطلب هذه طريقة CVD درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل لطاقة التنشيط ، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة ومنها :

* الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما .

* الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض .

* الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي .



الشكل (II - 5) : رسم توضيح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [17]

II-2-2-4-2- طريقة الانحلال الكيميائي الحراري :

تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجية ، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلّة تكاليف وبساطة الأجهزة المستخدمة ويمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى وان الطبقات المحضرة لها استقراره عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن وتحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [18] ، و أول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك سنة 1959 م حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [4].

تتلخص هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة ، إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل ، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات دقيقة رذاذ محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد ، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها [19] :

- طبيعة المادة الأولية .
- حجم قطرات الرذاذ .

- بعد الركيذة عن جهاز الرش .

- معدل الترسيب .

- درجة حرارة الركيذة والمحيط المجاور لها .

- نوع الركيذة و مجالات التطبيق .

وتمتاز هذه التقنية بإيجابيات تتلخص فيما يلي :

- اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفرغ أو منظومات معقدة و مكلفة
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقه جيدة و استقراريه عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن .
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة .
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى .

* أما عيوب هذه التقنية هي :

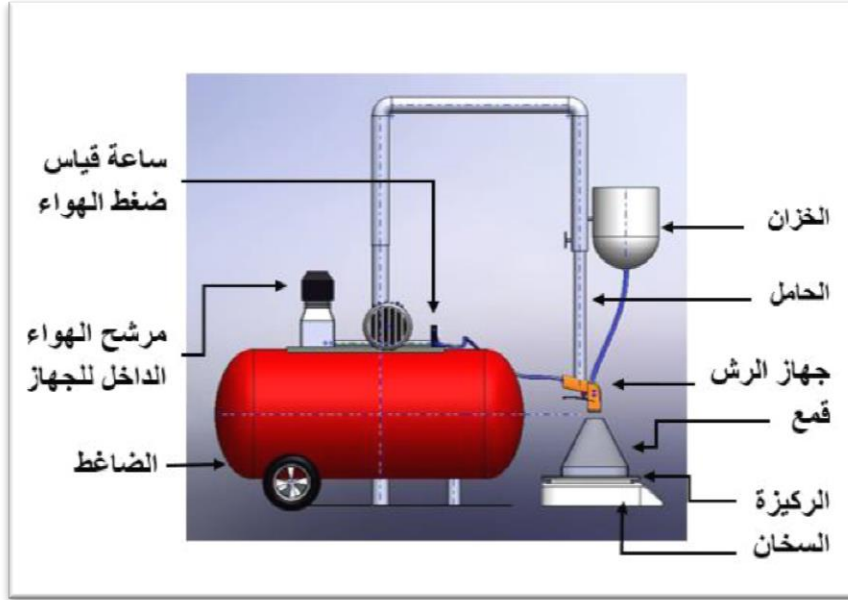
- أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة .
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام

السبائك [16] .

منظومة الإنحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا :

تتكون المنظومة كما هو موضح في شكل (II-6) من الأجهزة التالية :

1. **جهاز الرش :** هو جهاز به ثلاث فتحات مرفق من الفتحة الأولى من أعلاه بأنبوب رفيق في نهايته خزان يستوعب تقريبا 30mL توضع فيه المحاليل المراد رشها ، اما الفتحة الثانية يمر من خلاله هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط من أسفل جهاز الرش .
2. **حامل جهاز الرش :** يتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل .
3. **السخان الكهربائي :** يتم استخدام المسخن الكهربائي لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيذة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، كما يحتوي أيضا على جهاز لقياس درجة الحرارة .
4. **ضاغط الهواء :** يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش .



الشكل (II - 6) : رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة .

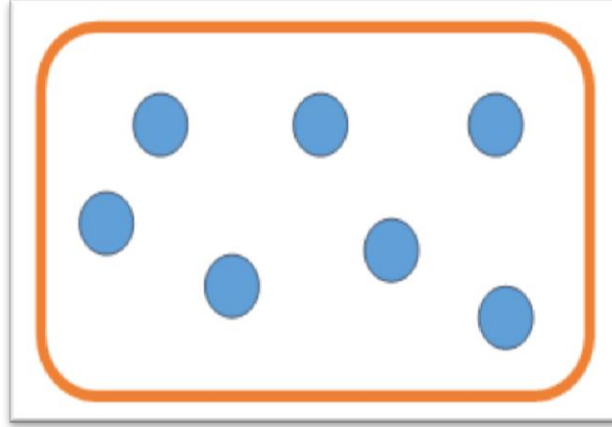
II-5- اليات نمو الأغشية :

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية :

1. انتاج المواد المرسبة (ايونات , جزيئات...).
2. نقل المواد المرسبة للركيزة .
3. تكثيف المواد المرسبة على الركيزة , لتشكل شرائح صلبة .

II-5-1- مرحلة توضع الأيونات :

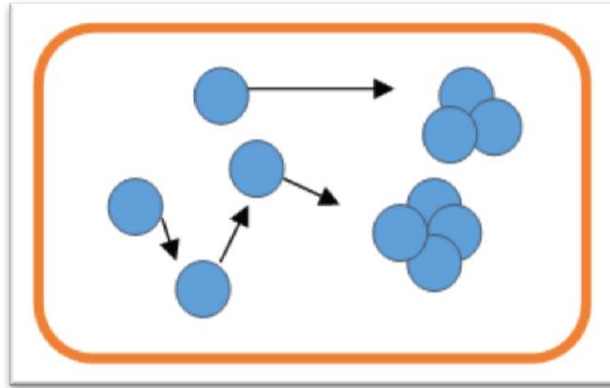
هذه الظاهرة ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، هذه المواد ترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة ، وتنتقل على كل السطح ، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات ، هذه المجموعات تسمى أيضاً نوى تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة لتوضع ، وبعد وصولها إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكياً وبذلك تكون قد اجتازت حاجز التنوي [20] .



الشكل (II - 7) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة .

II-5-2- مرحلة الإلتحام :

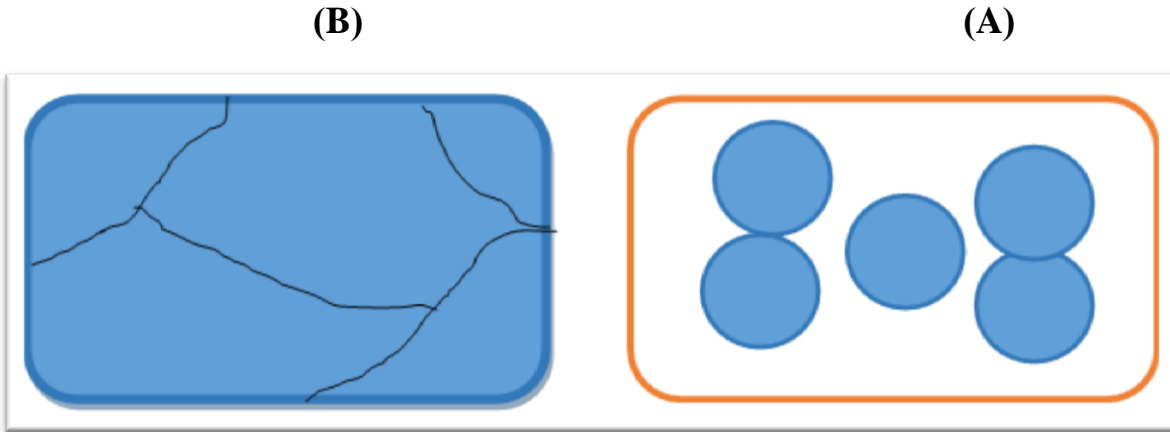
تتميز هذه المرحلة بالإلتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة الشكل (II - 8) يوضح هذه المرحلة.



الشكل (II - 8) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام .

II-5-3- مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة يوضح هذه المراحل الشكل (II - 9) :



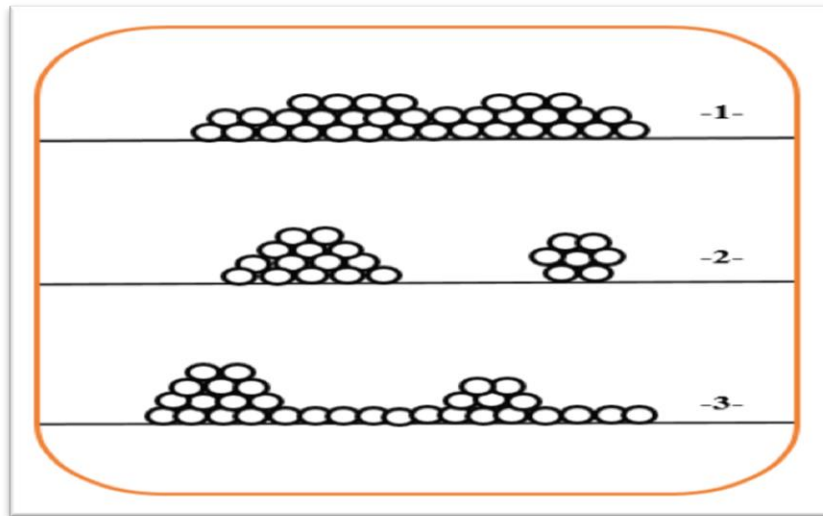
الشكل (II - 9) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو (A) و الالتحام (B) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة .

فقد لوحظ تجريبيا وجود ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي [21-22] :

1- نمط نمو ثنائي الأبعاد 2D ويدعى عادة بنمط (Frank - der Merw) حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع سطح الشريحة حيث يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة .

2- نمط ثلاثي الأبعاد 3D ويسمى بنمط (Weber - Volm) ، وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات .

3- النمط المختلط ويسمى عادة بنمط (Stranski - Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين ، الشكل (II - 10) يوضح مختلف أنماط الطبقات الرقيقة .



الشكل (II-10) : مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [22] .

II-6- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة :

II-6-1- الخصائص الكهربائية :

تم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس المطعمة والنقية عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومة والناقلية النوعية للعينة [27] .

II-6-1-1- تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية يوفر مصدر تيار I_0 يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة ، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد V ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة s التي تفصل بين هذه النقاط أكبر وبكثير من سمك الشريحة d من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة (II - 1) [27] :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (II - 1)$$

حيث :

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق .

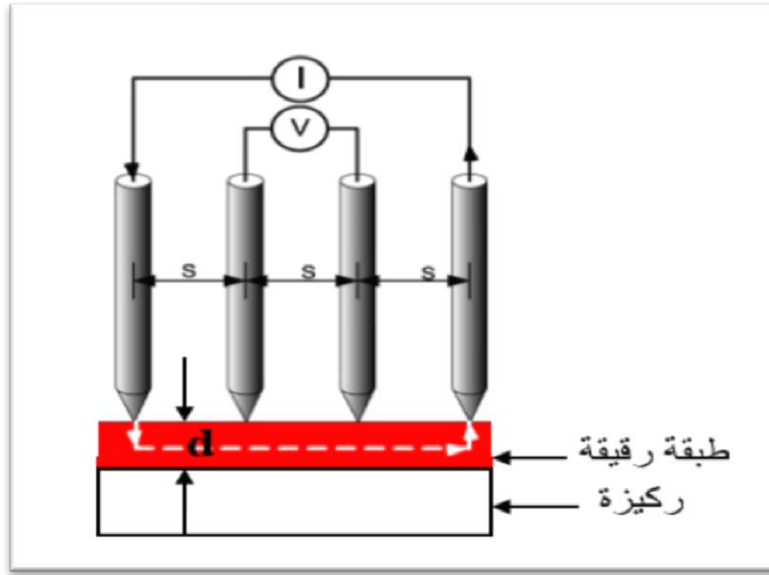
d : سمك الغشاء الرقيق .

$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها Ω .

K : تمثل معامل التناسب من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$.

وبتعويض قيمة K في العلاقة (II - 1) نتحصل على العلاقة (II - 2) التي تسمح بحساب المقاومة :

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{I \cdot \ln 2} \right) d \quad (II - 2)$$



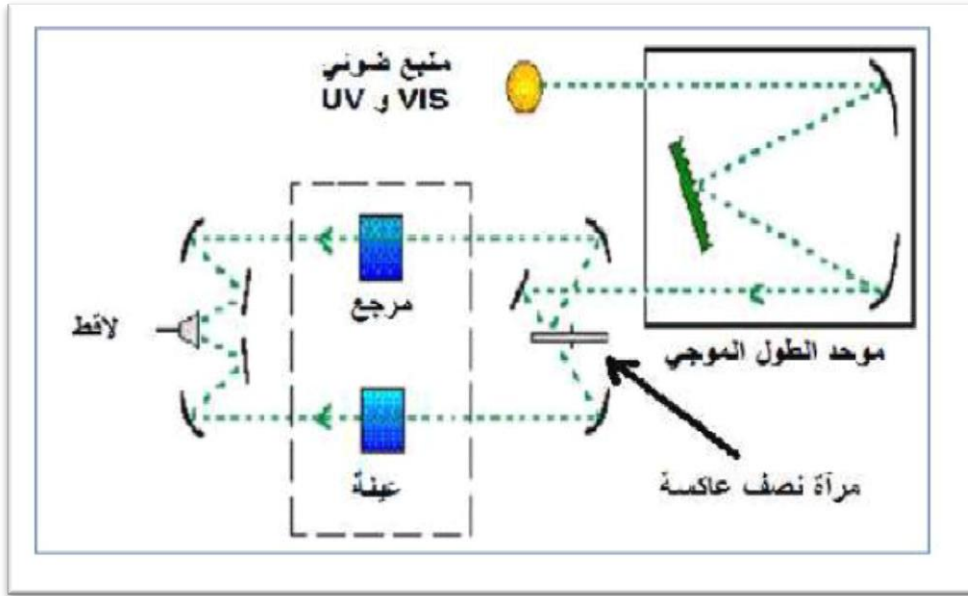
الشكل (II - 11) : رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الاربعة [29] .

II-2-6-2- الخصائص الضوئية:

تتم دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية هذه الأخيرة تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة .

II-2-6-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية :

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة ، عندما يمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوى طاقي أقل الى مستوى طاقي اعلى هذه التحولات تقع في المجال المرئي $[400 - 800]nm$ والأشعة فوق البنفسجية $[200 - 400]nm$ [29] .



الشكل (II - 12) : رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [14] .

يتم استخدام جهاز مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين كما هو موضح في الشكل (II - 12) تمر الحزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي هذا الزمن اجل تحديد الطول الموجي بعد عملية المعالجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتنتقسم حزمة الفوتونات الى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والاخرى تمر على العينة المرجعية (عادة يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في مجال الطيفي) ، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها [30 - 31] .

تسمح المطيافية فوق البنفسجية-المرئية باستنتاج و حساب العديد من العوامل الوصفية للمادة منها: قيمة الفجوة الطاقية ، معامل الامتصاص ، سمك العينة...

أ- تحديد معامل الامتصاص :

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص α وكذلك معامل الاخاماد K للاغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Beer - Lambert - Bouguer) و تعطى بالعلاقة التالية [28] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (II - 3)$$

في حالة أخذنا النفاذية $T\%$ هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج من الشكل :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \quad (4 - II)$$

أما معامل الإخماد يعطى كالتالي :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5 - II)$$

ب- تحديد الفاصل الطاقى :

يعرف الفاصل الطاقى E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل وقد سميت بالمحصورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة ، يعد الفاصل الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الأخر، والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالتالي [28] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (6 - II)$$

حيث :

B : ثابت .

E_g : الفاصل الطاقى .

$h\nu$: طاقة الفوتون .

يرسم منحنى بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $h\nu$ وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فتحصل على قيمة الفاصل الطاقى وهذا يحقق المعادلة $h\nu = E_g$ ويمثل الفاصل الطاقى البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح ، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقى الممنوع للانتقال المباشر المسموح [28] .

ج- تحديد طاقة أورباخ :

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة [32] ، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (7 - II) [33] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{hv/E_u} \quad (7 - II)$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad : \text{ويمكن كتابتها بالعلاقة (8 - II)}$$

α_0 : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا .

E_u : طاقة أورباخ .

وهذا عن طريق حساب ميل المنحنى $\frac{1}{E_u}$ الناتج .

د- قياس السمك وقرينة الانكسار :

من أجل حساب سمك وقرينة انكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النحاس غير المطعم والمطعم ، يمكن استخدام برنامج (hebal optic) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك وقرينة الانكسار لأغشية المحضرة انطلاقاً من قيم النفاذية [26] .

II-6-3- الخواص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها ، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء، كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى، حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [16] .

II-6-3-1- انعراج الأشعة السينية :

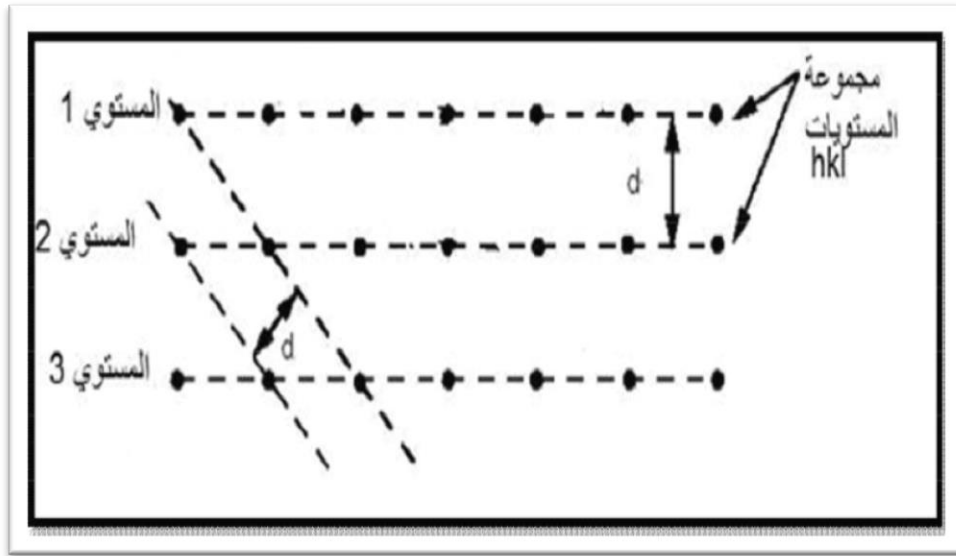
تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895 م إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما ، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين 10^{-10} إلى 10^{-8} م ، استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها [23] ، تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة ، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 م طول موجة الإشعاعات X انطلاقاً من شبكة بلورية ، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة .

II-6-3-2- مبدأ حيود الأشعة السينية :

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي ، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية ، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الانعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة ، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية d_{hkl} وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات .

II-6-3-3- المستويات الشبكية :

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات ، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية كما هو موضح في الشكل (II – 13) [18] .



الشكل (II-13) : رسم تخطيطي يوضح مستويات الشبكة [24] .

II-6-3-4- قانون براغ :

يحدث انعكاس براغ فقط عندما يكون الطول الموجي λ أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية d_{hkl} بين مستويين متعاقبين في البلورة ، أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ حيث توضح العلاقة (II - 9) قانون براغ :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (II - 9)$$

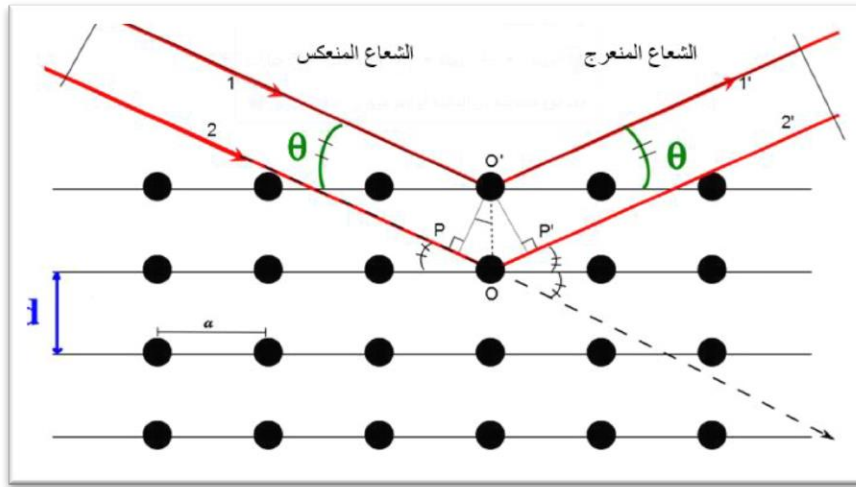
حيث :

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة .

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ .

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين من العائلة نفسها .



الشكل (II - 14) : يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [25].

II-6-3-5- جهاز انعراج الأشعة السينية :

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية ، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف ، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة ، فيقوم الكاشف

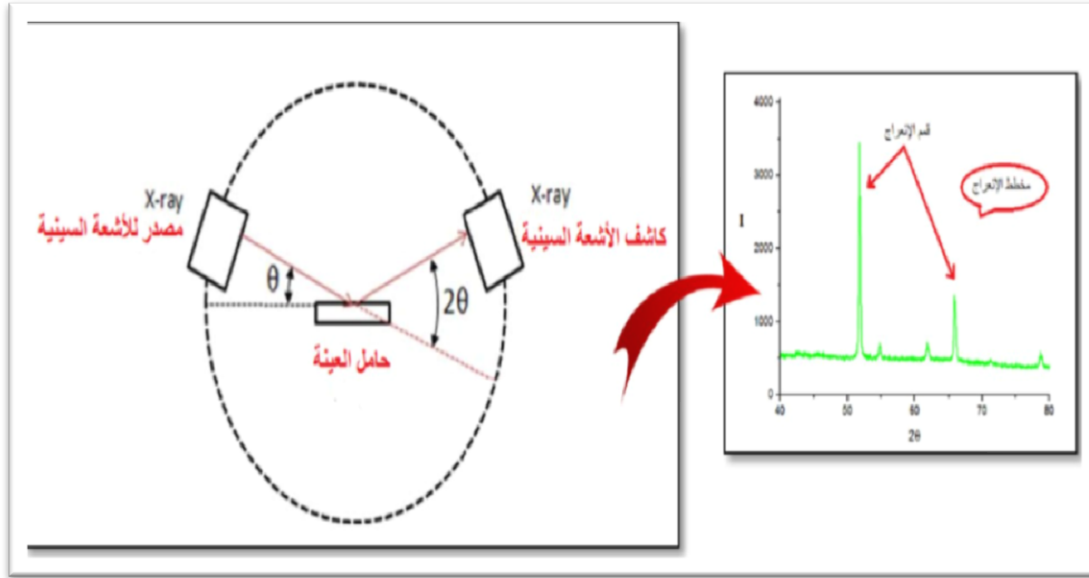
بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية 2θ المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (Diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة 2θ وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (ASTM) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [26].

توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [26]. في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (II – 15) بإشعاع ($\lambda = 1,54056\text{\AA}/\text{CuK}\alpha$) وفق الزاوية 2θ محصورة في المجال $[20^\circ - 80^\circ]$ يعمل عند 30Kv و 20mA .



الشكل (II – 15) : جهاز انعراج الاشعة السينية [27].

يمثل التركيب في الشكل (II - 16) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون :



الشكل (II-16) : مخطط جهاز انعراج الأشعة السينية [17] .

II-6-3-6-المعلومات البنيوية :

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة ، ففي حالة التركيب متعدد التبلور من نمط احادي الميل الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري CuO ، و التي تمكن من حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف الاشعة السينية باستعمال العلاقة التالية [23] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (10 - II)$$

إن القد الحبيبي D للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة ، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [28] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11 - II)$$

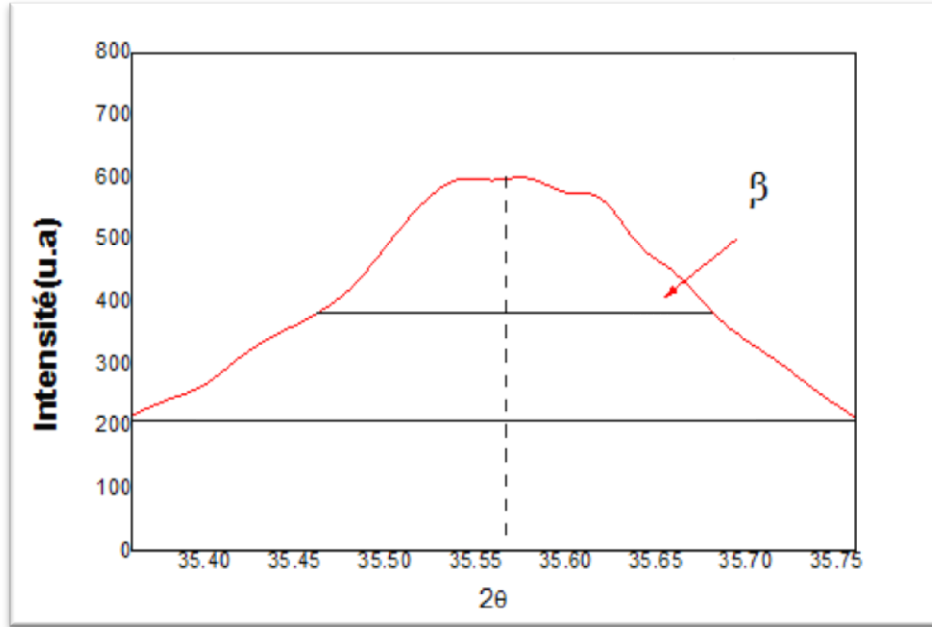
بحيث :

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة FWHM) .

k : ثابت قيمته 0,9 .

θ : زاوية براغ .



الشكل (II - 17) : تحديد قيمة انطلاقا من انعراج الأشعة السينية .

II-7-الخلاصة :

تناولنا في هذا الفصل دراسة عامة للأغشية الرقيقة من حيث مفهومها وأبرز تقنيات ترسيبها بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، حيث أن استخدام طريقة معينة يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة، بالإضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة من أشعة سينية تقنية المسابر الأربعة ، (UV – VIS) والتي تمكن من استخراج الخواص البنيوية، الضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة .

مراجع الفصل الثاني

- [1] ع. عيادة السامرائي , ح. خضير محمد , ع. شاكر محمود, " دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري " مجلة تكريت للعلوم الصرفة العراق , 17 (1) , 2012 .
- [2] ص. عليوي ضبيح , أ . هاتو هاشم, ف. شكور زين العابدين , " تأثير التلدين على الثوابت البصرية لأغشية CuO المشوبة بالانديوم , مجلة كلية التربية, 2008.
- [3] ح .عدوية جمعة, ح .ناهده بخيت, ح .علي صالح, دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخرصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي, مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية, مجلد 22 العدد 1 2012.
- [4] ل .سقني, " تحديد خصائص أكسيد القصدير SnO المطعم بالحديد Fe " مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الوادي, 2017.
- [5] A.RAHAL, "Élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO Sur des verres ordinaires", mémoire de magister ,université d'eloued", 2013
- [6] عبيد سعدية "دراسة ثلاثة ابعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي الغنطروني باستعمال طريقة الهجوم المنتهية" مذكرة ماجستير, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2012.
- [7] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [8] A. Benzagouta, " Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" , Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [9] Yan-mei Jiang, " Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur ", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [10] K.MELLEDJNOUN, étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïque ,thèse de doctorat ,université de Tizi-Ouzou (2015) 12,23,27.
- [11] O.DARANFADA, "Elaboration et caractérisation des couches minces de

Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magistere, université de Constantine, (2009)

[12] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco) " ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).

[13] H.J.MATHIEU, E.BERGMANM ",Traité des matériaux 4 Analyse et Technologie des surfaces" ,Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne 1ère édition.(2003).

[14] A.HAFDILLAH ," Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultra-asonique thème de magister ,université de constantine,(2007).

[15] J.GAMIER," Elaboration de couches Minces d'oxydes transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radition Infrarouge pour Application Photovoltaïque", thèse de doctorat ,l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,(2009).

[16] ع.ردينة صديق, دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Zn_xO Ni_{(1-x)}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ,رسالة ماجستير , جامعة بابل,العراق, 2011.

[17] B. D. Cullity, Element of X-raf Diffraction, Second Edition, Addition wisely, London 1978.

[18] س. رحمانى، ج. واسع " تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.

[19] ع، ح عمران، ص، حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010

[20] O.Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine Constantine,(2009).

[21] م. حريز بلقاسم،" دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

[22] م. أ. زين العابدين، "تصنيع أغشية رقيقة من مادة أكسيد النيكل ودراسة خواصها الفيزيائية"، درجة ماجستير، جامعة دمشق، سوريا.

[23] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.

[24] س. بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة 2012.

[25] M. L. Djeddou, Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, 2017.

[26] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[27] ج. بوضياف صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[28] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (Cu) : (ZnO) المحضر بطريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2، 2012.

[29] A. Taabouche, "Etude Structurale Et Optique De Films Minces ZnO Elaborés Par Voie Physique Et/Ou Chimique", Thèse Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).

[30] A. FRANK, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", Settle, Edite. Prentice Hall, USA, 1997

[31] R. Jurgen, M. Arendt, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice –Hall INC, 1995

[32] B. Nacer, Comparation des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilises com couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Mémoire de Magister, Universite Mouloud mammeri, Tizi-ouzou, 2013.

[33] F. Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, The determination of the optical band and optical constant of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2180-2185.

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة

وتحديد خصائصها

تمهيد:

سنتهم في هذا الفصل بالنتائج التجريبية لبحثنا المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري حيث نعمل على ترسيب عينات لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالنيكل بنسب مختلفة (0%, 3%, 6%, 9%, 12%) بالإضافة الى شرح وتحليل الخصائص الضوئية للأغشية باستعمال جهاز الاشعة فوق بنفسجية-مرئية (UV – Vis) .

اما بخصوص الدراسة البنيوية فانه نظرا لعدم تمكننا من الحصول على نتائج فحص العينات بواسطة جهاز (DRX) فاننا سنعطي لمحة عنها مستوحاة من مقالين تناولا عملا مشابها لما قمنا به المقال الاول (ص. جاسم محمد , ر.قاسم عبد الله، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة CuO") و المقال الثاني (S.Al-amro ,et Al, "Ni doped CuO nanoparticles :Structural and optical characterizations")

III-1- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري :

تم ترسيب أغشية أكسيد النحاس CuO النقي على ركيزة زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري حيث نستعمل كلوريد النحاس المائية $[CuCl_2, 2H_2O]$ تكون على شكل مسحوق أخضر كمصدر للنحاس ، اما النيكل فنستخدم نترات النيكل $[Ni(NO_3)_2, 6H_2O]$ على شكل مسحوق ذو لون ازرق مخضر كمصدر للنيكل. ان مبدأ هذه التقنية يعتمد على ارتباط شوارد النحاس مع شوارد الاكسجين المتواجد في الهواء يليه تموضع مباشر على سطح الركيزة الزجاجية (الركيزة الزجاجية ذات درجة حرارة عالية) وهنا يحدث ترسيب للأغشية هذا في الحالة النقية ، اما في الحالة المطعمة فانه يتم ارتباط شوارد النحاس المرتبط بشوارد النيكل مع شوارد الاكسجين المتواجد في الهواء ، كما ان هذه التقنية تتأثر بعدة عوامل منها :

- نوع المادة الأولية .
- نوع الركيزة الزجاجية .
- درجة حرارة الركيزة .
- بعد الركيزة على جهاز الرش .
- معدل الترسيب .
- قوة الضغط .

III-1-1- التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري :

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النحاس CuO المطعم بالنيكل Ni تم انجازه بمخبر استغلال المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي- ، في الشكل (III – 1) تتوضح منظومة العمل المستخدمة في عملنا :



الشكل (III – 1) : التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري .

الخزان : مخزن للمحلول المراد ترسيبه .

حامل الخزان : هو حامل للخزان كما انه يعتبر مقياس لقياس المسافة بين الركيزة و جهاز الرش .

سخان كهربائي : يستخدم لتسخين الركيزة كما انه يحتوى على مقياس لدرجة الحرارة .

الضاغط الهوائي : يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ .

جهاز الرش : يتم من خلاله رش المحلول على الركيزة .

III-2- تحضير الاغشية الرقيقة :

III-2-1- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس CuO المطعم بالنيكل Ni :

من خلال هذا العمل التجريبي تم الاعتماد على :

➤ كلوريد النحاس المائية $[CuCl_2, 2H_2O]$ (مصدر لـ CuO) .

- نترات النيكل $[Ni(NO_3)_2, 6H_2O]$ (مصدر لـ Ni) .
- الضغط $1.9bar$.
- درجة حرارة الركيزة $540^\circ C$.
- المسافة الفاصلة بين جهاز رش و العينة $46cm$.
- زمن الترسيب $10s$ (زمن التوقف $180s$) .

III-2-2- تحضير القواعد الزجاجية :

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (Glass Slide Microscopic) لها ابعاد $(25,4 * 76,2)mm$ كما هي موضح في الشكل (III - 2) :



الشكل (III-2) : الركائز الزجاجية .

تم تنظيف هذه الركائز بواسطة الماء المقطر و محلول الايثانول جيدا لتخلص من الرواسب والشوائب حيث تم غمرها بمحلول الايثانول ثم بالماء المقطر بعد ذلك استعملنا مناديل لمسح الركائز ، لأن وجود الرواسب والشوائب على ركيزة الزجاجية يؤثر على خواص الطبقات المحضرة .

III-2-3 تحضير المحاليل الكيميائية :

✓ العينات النقية :

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس CuO وذلك انطلاقاً من محلول كلوريد النحاس $[CuCl_2, 2H_2O]$ كتلته المولية $M = 170,48 g/mol$ بكثافة $d = 2,51$ ، تم حساب الكتلة m الواجب إذابتها في $20mL$ الماء المقطر قصد الحصول على محلول ذو تركيز المولي $C = 0,1 mol/L$ وذلك باعتماد على العلاقة التالية :

$$m = C.M.V \quad (1 - III)$$

C : التركيز المولي .

M : الكتلة المولية .

V : حجم المحلول .



الشكل (III - 3) : مادة كلوريد النحاس .

✓ العينات المطعمة :

لتطعيم أكسيد النحاس بالنيكل استعملنا حجوم مختلفة بين محلول التطعيم V_{S_2} ذو تركيز $C = 0,1 mol/L$ والمحلول الاساسي V_{S_1} بالعلاقة (III - 2) :

$$\frac{V_{S_2}}{V_{S_1}} = w\% \quad (2 - III)$$

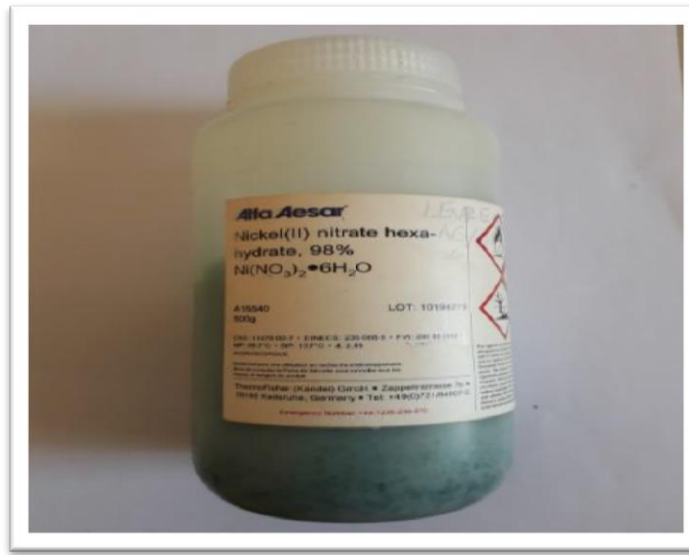
حيث :

V_{S_1} : حجم محلول الاساسي .

V_{S_2} : حجم محلول التطعيم .

$w\%$: نسبة المئوية الحجمية للتطعيم .

ان مصدر النيكل أخذ من مسحوق نترات النيكل على شكل مسحوق ذات الصيغة $[Ni(NO_3)_2, 6H_2O]$ كتلته المولية $M = 290,8 g/mol$ بكثافة $d = 2,05$ ولتحضير محلول حجمه $20mL$ تم وزن كتلة $m = 0,582g$ باستخدام العلاقة (III - 1) .

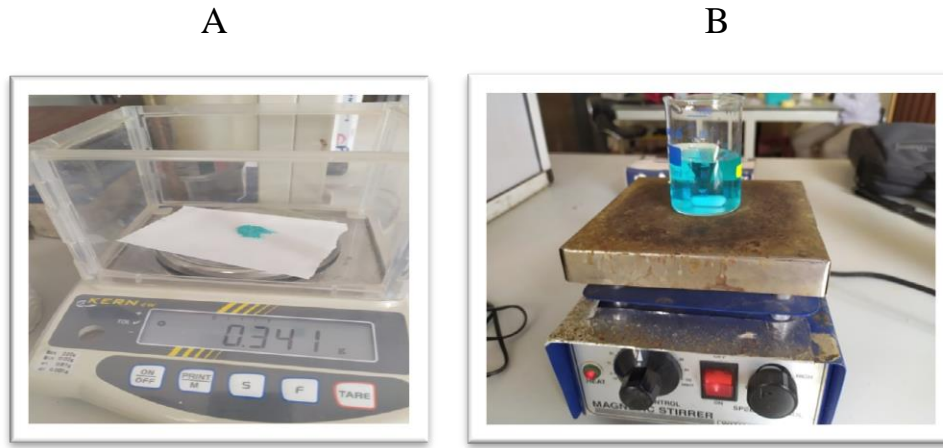


الشكل (III - 4) : مادة نترات النيكل .

12%	9%	6%	3%	0%	
17,6mL	18,2mL	18,8mL	19,4mL	20mL	حجم محلول CuO
2,4mL	1,8mL	1,2mL	0,6mL	0mL	حجم محلول Ni

الجدول (III - 1) : جدول النسب الحجمية للمحلولين .

تمت عملية وزن العينات وخلطها عن طريق خلاط مغناطيسي لمدة 20 د ، كما ان خطوات تحضير المحلولين موضحة في الشكل (III – 5) :



الشكل (III – 5) : خطوات تحضير المحلول .

III-3- ترسيب الأغشية الرقيقة :

يتم عملية ترسيب الأغشية كالآتي :

- وضع الركيزة في المسخن ثم ننتظر حتى وصوله الى الدرجة حرارة 540°C .
- نبدأ عملية رش المحلول على الركيزة لمدة 10s ثم ننتظر 3 دقائق ونرش مره اخرى (لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنباً لبرودتها كما السماح بالنمو البلوري المطلوب) .
- غلق المسخن الكهربائي ثم انتظاره حتى يبرد تدريجياً ضماناً لعدم تكسر الركائز الزجاجية .

III-4- تحديد خصائص الأغشية الرقيقة :

III-4-1 الخصائص البنيوية :

تم في عمل خصائص البنيوية لأكسيد النحاس المطعم بالنيكل بالاعتماد على المقالين الاول (ص. جاسم محمد , ر.قاسم عبد الله،" دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة CuO (" و (S.Al-amro ,et Al, " Ni doped CuO nanoparticles :Structural and optical characterizations")

لعدم تمكننا من الحصول على نتائج الأشعة السينية فتناولنا اعمالا مشابه لما قمنا به في بحثنا، ومن هذا المنطلق تبدأ دراستنا للخصائص البنيوية، فتمت دراسة الخصائص البنيوية للعينات باستخدام جهاز الأشعة السينية (IRX) من نوع (XRD – 6000) والمجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية [1].

III-4-1-1- انعراج الأشعة السينية (DRX) :

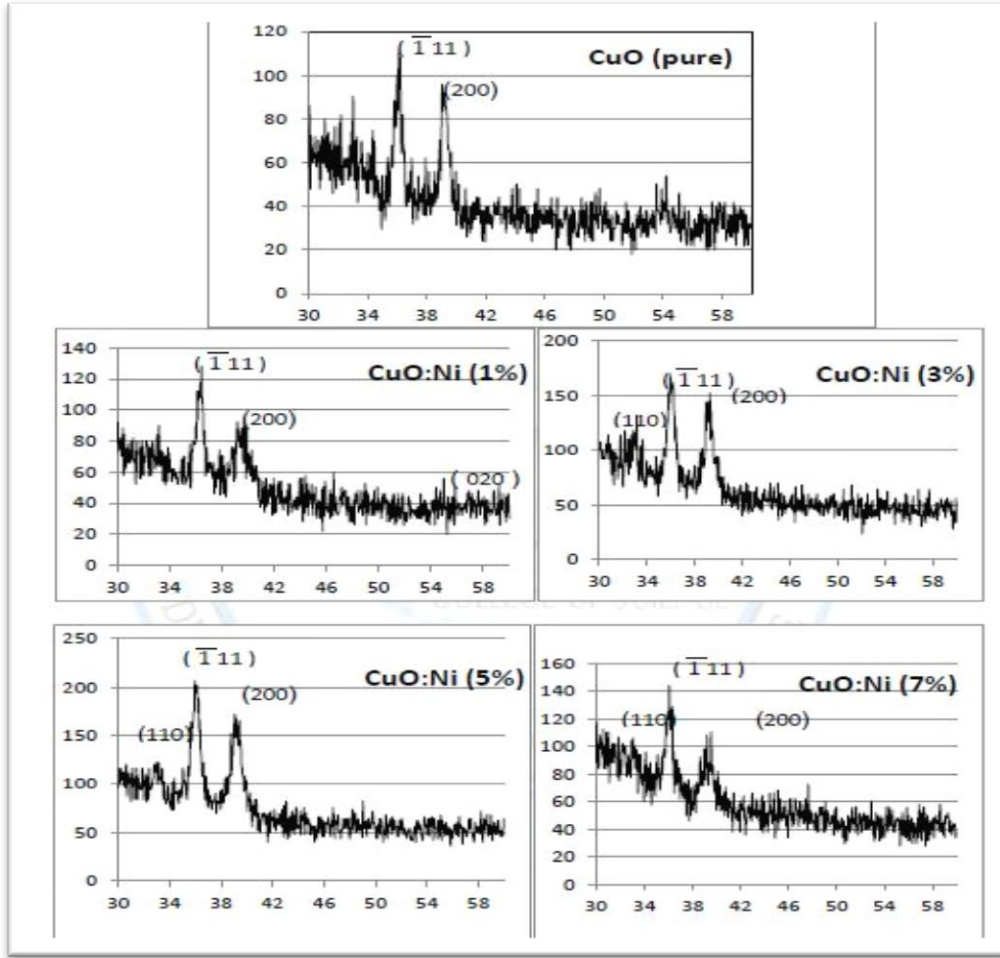
من خلال ملاحظة الجدول (III – 2) و الشكل (III – 6) الذي يبين نتائج الفحص بحيود الأشعة السينية (DRX) ومقارنة هذه النتائج مع بطاقة (ASTM) المرقمة (0661 – 05) وجد إن النتائج متوافقة الى حد ما ومن خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية ومعرفة مواقع القمم التي تظهر لكافة الأغشية المحضرة غير المشوبة والمشوبة بالنيكل بدرجة حرارية 623K على قواعد زجاجية تبين لنا أنها تمتلك تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع احادي الميل (Monoclinic) وكان الاتجاه السائد لهذه الأغشية هو (111-) فضلا عن ظهور قمة ثانية اقل شدة (200) اما القمة الثالثة فكانت الاقل شدة وتمايزت بالمستويين (110), (020) عند زوايا حيود معلومة القيمة وجميعها تخص CuO وعند تشويب المركب CuO بالنيكل بالنسب الوزنية (1%, 3%, 5%, 7%) لاحظنا انخفاضاً بالقمم مع ازدياد في عرض المنحني لمنتصف القمة العظمى (FWHM) مع وجود تباين في ازاحه الزوايا ويعود ذلك لحلول أيون النيكل Ni^{2+} ذو نصف القطر الأيوني $0,69A^\circ$ أو حلول أيون النيكل Ni^{3+} ذو نصف القطر الأيوني $0,64A^\circ$ محل ايون النحاس ذو نصف القطر الأيوني $0,69A^\circ$ مما يؤدي الى تغير في شكل التركيب البلوري وأقطار الثوابت الشبكية و الحجم الحبيبي حسب أنصاف أقطار ايون النيكل المختلفة التي تحل محل ايون النحاس [1].

جدول (III – 2) : مقارنة النتائج المتحصل عليها من نماذج حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس

النقي والمشوب بالنيكل بنتائج (ASTM) لـ CuO المرقمة 0661 – 5 وحساب الحجم الحبيبي [1].

$D(nm)$	FWHM	hkl	$d_{hkl}(A^\circ)$	2θ	
		110	2,751	32,513	ASTM CuO 5 – 0661
		111	2,523	35,552	
		200	2,312	38,934	
		020	1,714	53,402	

13,6463	0.58330	111	2'48750	36,0785	<i>CuO</i> 0%
	0.64580	200	2,29496	39,2240	
	0.66670	020	1,69790	53,9598	
13,5266	0.71500	111	2,47485	36,2693	<i>CuO</i> 1%
	1.27500	200	2,28390	39,4218	
	0.40000	020	1,68276	52,8001	
13,5159	0.75000	111	2,49328	35,9920	<i>CuO</i> 3%
	0.75750	200	2,29768	39,1757	
	0.71670	110	2,72033	32,8983	
13,5160	0.80120	111	2,49310	35,9947	<i>CuO</i> 5%
	0.97080	200	2,29730	39,1823	
	0.71250	110	2,71050	33,0210	
13,5175	0.67080	111	2,49041	36,0349	<i>CuO</i> 7%
	0.88330	200	2,29391	39,2427	
	0.45830	110	2,70074	33,1438	



الشكل (6-III) : مخطط DRX لأغشية أكسيد النحاس النقي والمطعم بالنيكل [1].

III-4-1-2- تحديد ثوابت الشبكة البلورية :

يتم تحديد ثوابت الشبكة لأغشية أكسيد النحاس CuO المطعم بالنيكل Ni انطلاقاً من العلاقة (3 - III) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (3 - III)$$

الجدول يوضح ثوابت الشبكة لأغشية أكسيد النحاس النقي والمطعم ، متوسط الحجم البلوري من $[23 - 47] nm$ حيث ينخفض الحجم البلوري بزيادة التطعيم ، وذلك راجع لاستبدال شوارد النحاس Cu^{2+} بشوارد النيكل Ni^{2+} حيث نصف قطرها الأيوني 0.69 \AA و نصف القطر الأيوني لـ CuO 0.73 \AA [2].

جدول (III – 3) : يمثل قيم ثوابت الشبكة والحجم البلوري [2] .

ثوابت الشبكة A°			الحجم البلوري nm	
c	b	a		
4,947	3,788	4,669	47	CuO
5,126	3,442	4,672	46	CuO 1%
5,134	3,437	4,689	43	CuO 2%
5,139	3,432	4,692	41	CuO 3%
5,142	3,429	4,697	37	CuO 4%
5,152	3,429	4,711	32	CuO 5%
5,168	3,427	4,723	23	CuO 7%

III-4-1-3- القد الحبيبي D :

تم حساب معدل الحجم الحبيبي D باستخدام نتائج حيود الاشعة السينية (DRX) وبتطبيق المعادلة (4 –

III) [7] :

$$D = \frac{0,94\lambda_{X-ray}}{\beta \cos\theta} \quad (4 - III)$$

حيث ان :

λ_{X-ray} : طول موجة الاشعة السينية المستخدمة $1,5406A^\circ$.

β : عرض المنحنى عند منتصف القمة (FWHM) .

θ : زاوية براك .

وتبين ان الحجم البلوري D يقل بزيادة التطعيم مع زيادة عرض منتصف الشدة (FWHM) وهذه من الحقائق

الثابتة لوجود علاقة عكسية بينهما كما توضحه معادلة (III – 4) اعلاه ، والجدول (III – 2) فيه جميع القيم

لفحوص (DRX) والمتمثلة ب المسافات البينية d_{hkl} ، معاملات ميلر ، الحجم البلوري وعرض منتصف القمة

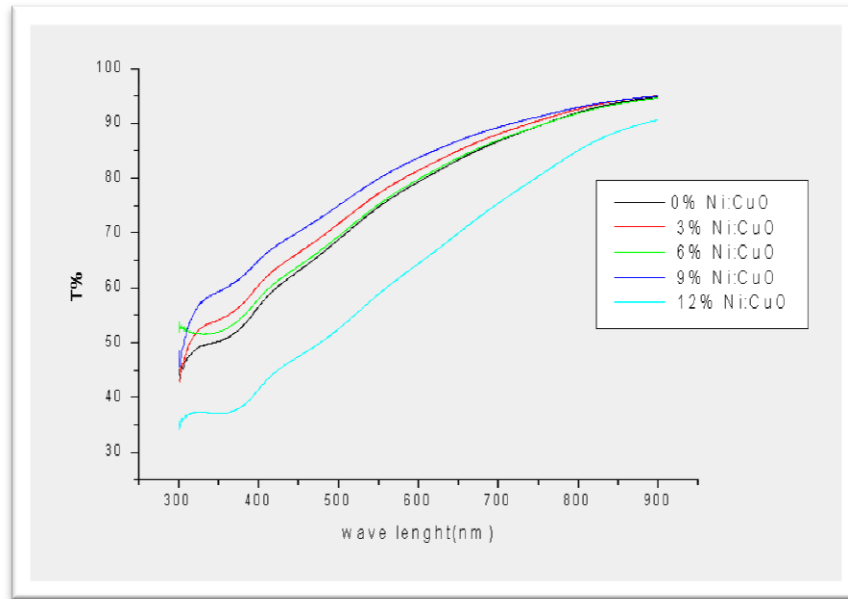
للشدة [1] .

III-4-2- الخواص الضوئية :

إن دراسة الخواص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخواص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات ، وتحدد الخواص الضوئية للطبقات الرقيقة بدراسة تأثير تركيز التطعيم ، ومن أهم هذه الخواص النفاذية ، الفاصل الطاقى ، طاقة أورباخ وسمك الغشاء .

II-4-2-1- النفاذية :

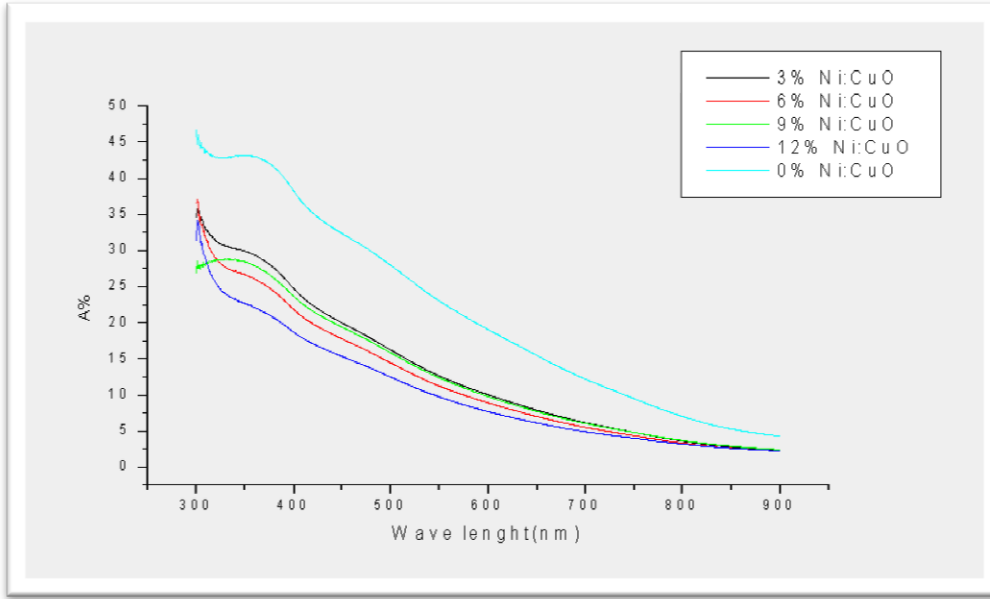
يوضح الشكل (III – 7) منحنى النفاذية بدلالة الطول الموجي وقد اوضحت النتائج تزايد النفاذية بزيادة الطول الموجي ، فعند الأطوال الموجية فوق البنفسجية $[300 - 400]nm$ نلاحظ انها تأخذ أقل قيمة لها اما في المجال $[400 - 800]nm$ هناك تزايد مستمر لنفاذية اما في المجال $[800 - 900]nm$ تكون زيادة تدريجيا ، كما نلاحظ ايضا بزيادة التطعيم تزداد قيمة النفاذية .



الشكل (III – 7) : منحنى النفاذية بدلالة الطول الموجي .

III-4-2-2- الامتصاصية :

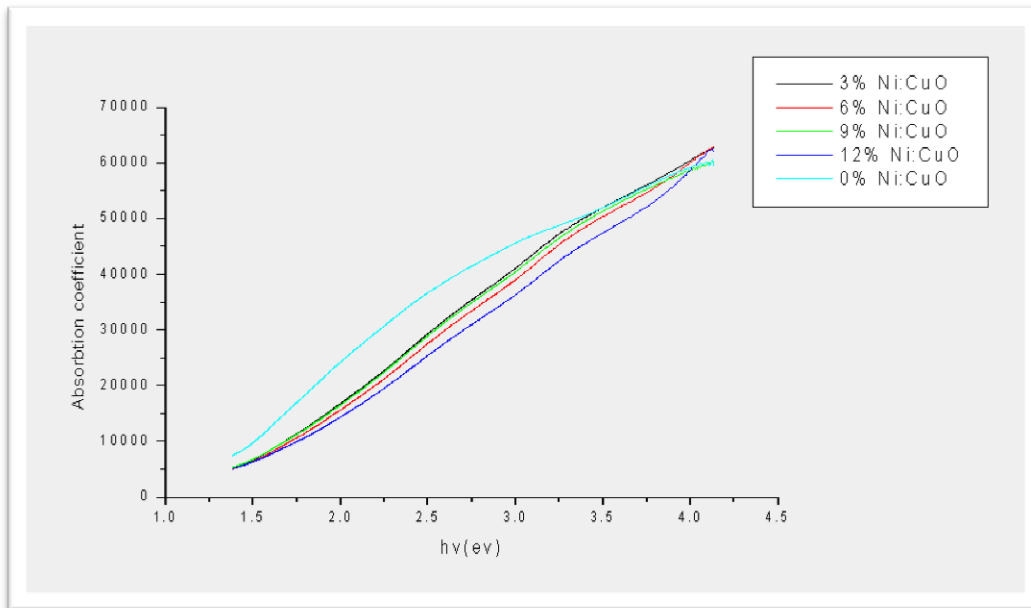
يوضح الشكل (III – 8) مجموع اطياف الامتصاص بدلالة الطول الموجي كما هو ملاحظ ان الامتصاص يتناقص بزيادة الطول الموجي بسبب ان طاقة الفوتونات الساقطة أقل من قيمة فجوة الطاقة، وايضا كلما زادت نسبة التطعيم كانت نسبة الامتصاص اقل وهذا راجع لزيادة حاملات الشحنة بزيادة التطعيم .



الشكل (8-III) : أطيف امتصاص لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالنيكل .

III-4-2-3- معامل الامتصاصية :

يتم حساب معامل الامتصاص لأكسيد النحاس المطعم بالنيكل انطلاقاً من العلاقة (4-II) التي بدورها ترسم لنا منحنيات بيانية كما هو موضح في الشكل (III – 9) .

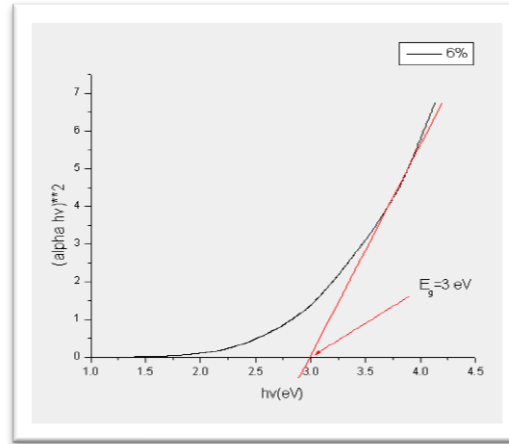
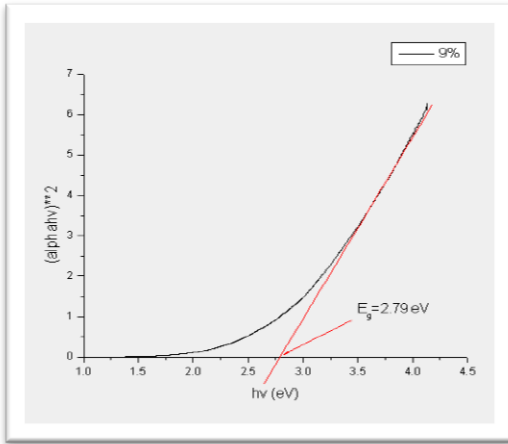
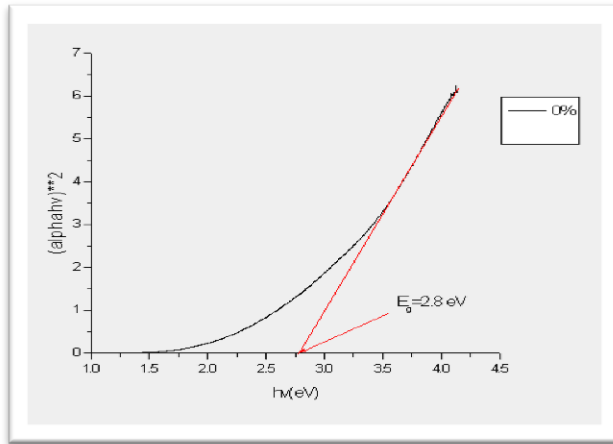
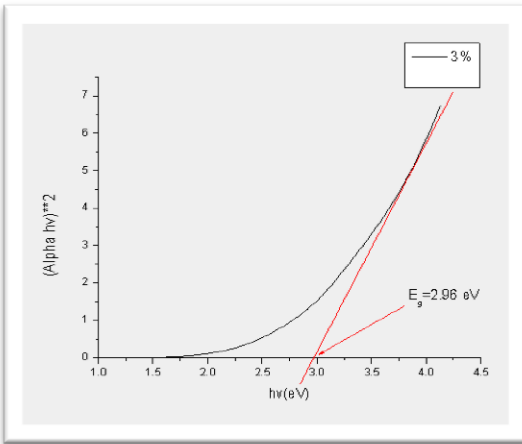


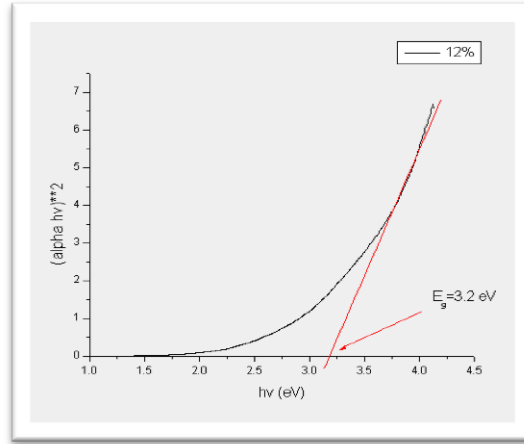
الشكل (III – 9) : منحى معامل الامتصاص بدلالة $h\nu$ لأكسيد النحاس .

نلاحظ من خلال الشكل المقابل ان معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتونات ، ويفسر هذا التزايد في قيم معامل الامتصاص إلى أن التطعيم أدى إلى زيادة قيمة فجوة الطاقة البصرية وبالتالي زيادة حاملات الشحنة وحصول انتقالات مباشرة [4] .

III-4-2-5- الفاصل الطاقي E_g :

يعرف الفاصل الطاقي على انه الطاقة اللازمة لنقل الالكترون من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل , ويتم حساب هذه الطاقة للانتقالات الالكترونية المسموحة للأغشية المحضرة انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون عند $hv = 0$ فتتمثل نقطة التقاطع قيمة الفاصل الطاقي E_g [3] .





الشكل (III – 10) : رسم يوضح قيم الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس النقي المطعم بالنيكل .

من الرسم نلاحظ ان الفاصل الطاقي يتراوح ما بين $[2,79 - 3,2]eV$ فزيادة التطعيم يزداد الفاصل الطاقي وذلك راجع الى اختلاف مستويات الطاقة بين النحاس Cu والنيكل Ni ، الجدول (III – 4) يلخص النتائج .

الجدول (III – 4) يعرض قيم الفاصل الطاقي .

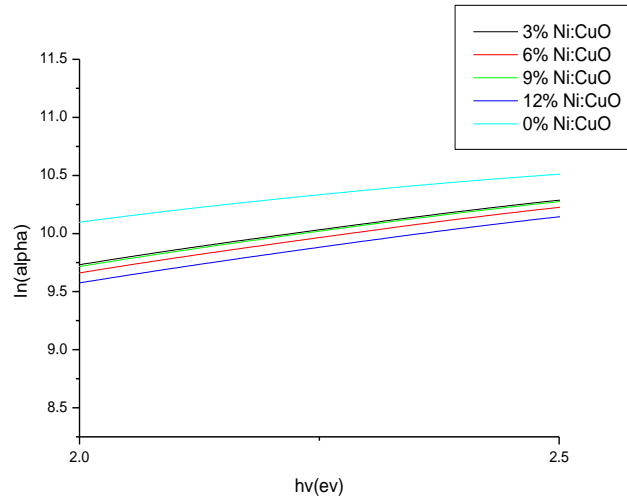
12%	9%	6%	3%	0%	CuO:Ni(%)
3.2	2.79	3	2.96	2.8	قيمة الفاصل الطاقي ev

III-4-2-6- طاقة أورباخ :

العلاقة التي تربط طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص وفق العلاقة (III – 5) :

$$a = a_0 e^{hv/E_u} \quad (III – 5)$$

تحديد قيمة طاقة أورباخ E_u من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln a$ بدلالة طاقة الفوتون hv حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ ، نلاحظ كلما زادت نسبة التطعيم تتناقص طاقة أورباخ ، ويفسر ذلك بزيادة عرض المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم ، تتناسب طاقة أورباخ عكسيا مع الفاصل الطاقي، وهذا الأخير نحن وجدناه يزداد بزيادة نسب التطعيم اما طاقة أورباخ فهي تتناقص وهما دائما يكونان معاكسين.



الشكل (III - 11) : منحنى تغيرات $\ln\alpha$ بدلالة $h\nu$ لأغشية اكسيد النحاس النقي والمطعم بالنيكل .

الجدول (III-5) : قيمة طاقة أورباخ لأغشية اكسيد النحاس النقي و المعطم بالنيكل .

E_u	$CuO: Ni(\%)$
6,045	0%
4,498	3%
4,427	6%
4,471	9%
4,391	12%

III-4-2-7- سمك الأغشية :

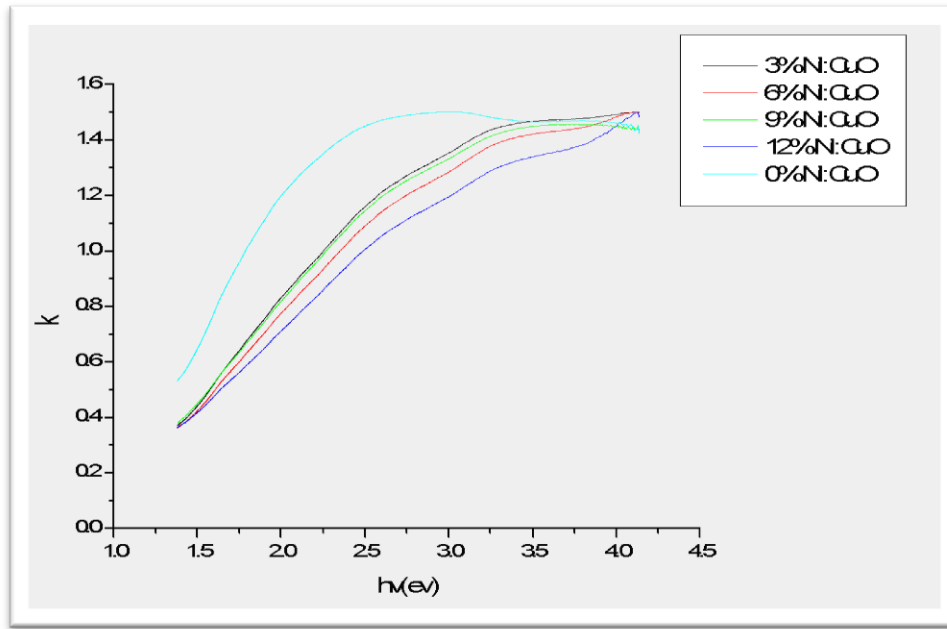
هناك العديد من الطرق و التقنيات المستعملة في تحديد سمك الأغشية ، وقد استخدم برنامج يسمح بحساب سمك الأغشية بالإعتماد على قيم النفاذية، الجدول (III-6) يوضح قيم سمك الأغشية :

12	9	6	3	0	$CuO: Ni(\%)$
109,818	120,297	115,999	122,005	165,33	$e(nm)$

الجدول (III - 6) : قيم سمك الأغشية .

III-4-2-8- معامل الخمود k :

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس النقي والمطعم بالنيكل وفق العلاقة (12 - I) ، يوضح الشكل (III - 12) معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس النقي والمطعم بالنيكل كما هو ملاحظ زيادة معامل الخمود بزيادة طاقة الفوتون وذلك راجع لارتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الامتصاص أي أن تأثير قيم معامل الامتصاص ينعكس كليا على قيم معامل الخمود [6] .



الشكل (III - 12) : معامل الخمود بدلالة طاقة أغشية أكسيد النحاس المطعم بالنيكل .

III-5 الخلاصة :

تم خلال هذا الفصل التعرف على طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري وكيفية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس CuO المطعم النيكل Ni حيث ان التطعيم يؤثر على الخصائص البنيوية والبصرية ، من خلال مناقشة وتحليل نتائج حيود الأشعة السينية تبين أن أغشية أكسيد النحاس تمتلك بيئة متعددة التبلور ومن النوع احادي الميل في اتجاه السائد (111-) بالإضافة الى نقصان قيم القدر الحبيبي عكس ثوابت الشبكة a و c التي تزداد نتيجة تأثير النيكل على بنية البلورية ، وبالنسبة للخصائص البصرية فهناك تزايد مستمر لقيم النفاذية في مجال $[400 - 800]nm$ ، كما ان الفاصل الطاقى شهد تزايدا في قيمه عكس طاقة أورباخ التي تناقصت بفعل زيادة نسب التطعيم.

قائمة مراجع الفصل الثالث

- [1] ص. جاسم محمد ، ر.قاسم عبد الله ،"دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة CuO "،جامعة تكريت،(2015).
- [2] S.Al-amro , M. Shahnawaze Ansari, Saqib Rafique, Musab Aldhahri1, Sawsan Rahimuddin, Ameer Azam and Adnan Memic , "Ni doped CuO nanoparticles: Structural and optical characterizations ",(2014).
- [3] J. Tauc, A.Menthe, J. Non-Cryst .Sol , 8-10(1972)569.
- [4] ع.نجم صالح، أ.ابراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد 20. الرقم 1, 2015, ص. 126-131.
- [5] B. Balamurugan. B. R. Mehta. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation.110 016. India.2001.
- [6] أ.خليل ابراهيم دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء $ZnIn_2S_4$ الرقيق مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة المجلد. 3, العدد 2, 2009, ص 1-7.
- [7] J. S. Blakmore, "Solid State Physics", Cambridge Press, 2nd Edition, (1986) .

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تعد تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه النواقل وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة ، مما أدى الى زيادة اهتمام الباحثين بها ، فتعدد طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و من أبرز هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري المستخدمة في هذا العمل .

تم تحضير أغشية أكسيد النحاس CuO النقي و المطعم بالنيكل Ni بنسب مختلفة (12%, 9%, 6%, 3%, 0%) بطريقة الرش الكيميائي الحراري على القواعد الزجاجية بدرجة حرارة $540^{\circ}C$ حيث استعمل كلوريد النحاس المائية $[CuCl_2, 2H_2O]$ مصدرا للنحاس و نترات النيكل $[Ni(NO_3)_2, 6H_2O]$ مصدرا لنيكل بنفس التراكيز $0,1 mol/L$ وقد تم دراسة أثر التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية المحضرة .

تم دراسة الخصائص البنيوية لأكسيد النحاس المطعم بالنيكل بالاعتماد على المقالين الاول (1) و (2) لعدم تمكننا من الحصول على نتائج الأشعة السينية فتناولنا اعمالا مشابهة لما قمنا به في بحثنا ، كما أظهرت نتائج الأشعة السينية للأغشية المحضرة انها ذات بنية متعددة التبلور ذات تركيبة أحادية الميل ، باتجاه سائد (111-) لجميع الاغشية المحضرة ، بزيادة نسب التطعيم تقل قيم القيد الحبيبي D مع زيادة بعرض منتصف الشدة (FWHM) وهذا بالاعتماد على المقال الاول، وقد وجد أن قيم ثابت الشبكة a يزداد وهذا بالاعتماد على المقال الثاني .

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال منحنى طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية $[300 - 900]nm$ وقد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تقارب 90% ويعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية ، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقي لكافة الأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) وقد وجد أن قيمه تتزايد تبعا لزيادة نسب التطعيم بالنيكل إذ تراوحت قيمته بين $[2,79 - 3,2]eV$ ، اما بالنسبة لقيم طاقة أورباخ فوجد أن هناك تناقص في قيمها بزيادة نسبة التطعيم حيث كانت قيمتها بالنسبة للحالة النقية في حدود $6,045eV$ وعند التطعيم تراوحت قيمها بين $[4,391 - 6,045]eV$.

اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير تغير نسبة تركيز التطعيم بالنيكل على مختلف خصائص أغشية أكسيد النحاس ، في حين أن هناك عديد من العوامل التي تؤثر على خواص هذه الأغشية كنوع المادة الاولية و الركيزة الزجاجية ، درجة الحرارة ومعدل الترسيب ، والمسافة الفاصلة بين الركيزة وجهاز الرش.

كما تبين أن التطعيم لا يؤثر على طبيعة تركيب الأغشية الرقيقة ، فالتطعيم بنسب ذرية معينة قد يحسن خاصية من خواص المادة ، في المقابل قد يفسد خاصية أخرى ، فمثلا أدى التطعيم عند نسب معينة من النيكل إلى تحسين شفافية الأغشية المحضرة في حين أنه لم يحسن عند نسب أخرى .

ان مجريات العمل اقتصرت على معرفة مدى تأثير تغير نسب التطعيم بالنيكل على مختلف خصائص الأكسيد النحاس البنيوية الضوئية فقط ، حيث هناك عديد من التغيرات الخصائص الكهربائية التي لم نتطرق اليها، كما ان هناك عدة عوامل تتحكم في تغير خواص هذه الأغشية الرقيقة كالدرجة الحرارة الركيزة ومادة التطعيم .

المقال⁽¹⁾: ص. جاسم محمد ، ر.قاسم عبد الله ، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة CuO "، جامعة تكريت، (2015).

المقال⁽²⁾: S.Al-amro,et Al, " Ni doped CuO nanoparticles: Structural and optical " characterizations (2014).

الملخص:

تم تحضير أغشية رقيقة لأكسيد النحاس CuO النقي و المطعم بالنيكل Ni بنسب مختلفة باستعمال طريقة الانحلال الكيميائي الحراري حيث ترسب الأغشية على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 540c°، و حددت خصائصه البنوية والبصرية باستخدام حيود الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV- VIS) وقد بينت نتائج انعراج الأشعة السينية ان الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري أحادي الميل باتجاه سائد (-111)، أما النتائج البصرية بينت تناقص أطيااف الامتصاص بزيادة التطعيم كما أن النفاذية تزايدت شهدت قيمة الفاصل الطاقى تزايد عكس طاقة أورباخ التي تناقصت بزيادت التطعيم.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد النحاس المطعم بالنيكل ، طريقة الانحلال الكيميائي الحراري , (DRX) (UV-VIS)

Abstract:

Thin films were prepared for pure CuO and Ni-Doped with different percentages using the Thermal decomposition method by which the films were deposited on glass substrates at temperature of 540c°. Its structural and optical properties were determined by using X-Ray diffraction (DRX), and visible and ultraviolet (UV-VIS) spectroscopy. The X-Ray diffraction indicated that the prepared films had a monoclinic crystal structure with predominant (-111), whereas the optical results have indicated the absorption spectrum decrease by increasing grafting, transmittance has increased as well. The energy interval value increased compared to Auerbach energy which decreased by increasing grafting.

Keywords: Ni-doped CuO, Thermal decomposition method ,Thin films (DRX), (UV-VIS).