الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-
كليـــة العلـــــــوم الدقيقة
قسـم الفيزياء

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: مدخل عبد العالي

الموضوع

Deposition of (Cu_xO_y) thin film prepared by DC reactive magnetron sputtering

ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر

نوقشت يوم:2019/06/20.

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

قحطار عبد الوهاب	أستاذ مساعد -أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي -	رئيسا.
غوقالي مبروك	أستاذ محاضر -أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي -	مناقشا.
رحال عاشور	أستاذ محاضر - ب -	جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي -	مؤطرا.

الموسم الجامعي: 2019/2018

الإهداء

الحمد الله تعالى الذي قدرنا على شرب جرعة ماء من هذا العلم الواسع فالعلم لا يتم إلا بالعمل، أهدي ثمرة جهدي التي طالما تمنيت إهدائها و تقديمها في أحلى طبق:

إلى التي حملتني وهنا على وهن، و قاست و تألمت لألمي، إلى من رعتني بعطفها وحنانها و سمعت طرب الليل من أجلي، إلى أول كلمة نطقت بها شفتاي **أمي الحبيبة**.

إلى الذي عمل و كد و جد فقاس ثم غلب حتى وصلت إلى هدفي هذا، إلى المصباح الذي لا يبخل إمدادي بالنور، إلى الذي علمني بسلوكه خصالا أعتز بها في حياتي **والدي العزيز**.

إلى كل أفراد عائلتي كبيرا وصغيرا، أدام الله محبتكم في قلبي ومحبتي في قلوبكم.

إلى من أضاءوا لي ظلمة الجهل، وأناروا لي دروب الحياة...

أساتذتي الأعزاء.

إلى كل الأصدقاء وصديقات درب الدراسة والعشرة...وكل من أهداني

كلمة...نصيحة...ابتسامة

✍مدخل عبد العالي

شكر وعرفان

الان اكتمل البحث لا يسعنا الا ان نتوجه بالشكر لله عز و جل على توفيقه و نبوء له بنعمته فلك الحمد يا رب و لك الشكر، لحظات يقف فيها المرء حائرا عاجزا عن التعبير كما يلتج في صدره من تشكرات لأشخاص أمدوه بالكثير و الكثير الذي أثقل كاهله، لحظات صار لابد أن ينطق بهما اللسان و يعترف بفضل الآخرين اتجاهه لأنهم و بصراحة كانوا الأساس المتين الذي بني عليه صرح العلم و المعرفة لديه، و أناروا سبيل بلوغهما.

فأتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف **رحال عاشور** على منحي أفضل فرصة علمية أن يكون مؤطرا لي، وعلى مساعدته الجبارة وتحمله وصبرا طويلا في مختلف مراحل إعداد المذكرة.

وأشكر أعضاء اللجة المناقشة كل من الأستاذ **قحطار عبدالوهاب** رئيسا والأستاذ **غوقالي مبروك** مناقشا على تفضلهما بمناقشة عملي.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ بن **حوى عثمان** وكل المسؤولين على مخبر VTRS على تعاونهم ووقوفهم إلى جانبي.

أقدم تشكراتي العميقة إلى أختي الأستاذة **خديجة** على مساعدتها ووقوفها معي طيلة مشواري الدراسي.

وفي الأخير أشكر كل من ساهم في إنجاح هذه المذكرة من بعيد أو من قريب.

قائمة الفهارس

فهرس المحتويات

الإهداء I
شكر وعرفان II

قائمة الفهارس

قائمة الأشكال والصور..... VII
قائمة الجداول..... IX
قائمة الرموز و المصطلحات..... X
مقدمة العامة 1
مراجع المقدمة العامة..... 3

الفصل الأول عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I-1لمحة تاريخية:..... 5
I-2 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):..... 5
I-3 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):..... 6
I-4 أبرز مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):..... 6
I-5 معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO): 7
I-6 الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO): 8
I-6-1 الخصائص الكهربائية: 8
I-6-2 الخصائص الضوئية: 10
I- 7 الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة: 13
I-7-1 الحالة الذاتية: 13
I-7-2 الحالة المطعمة:..... 14
I-8 الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:..... 15
I- 9 أبرز تطبيقات الأكسيد الناقلة الشفافة:..... 16
I-10أكسيد النحاس: 17
I-10-1 البنية البلورية لأكسيد النحاس:..... 17
I-10-2 الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس: 18
I-10-3الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس:..... 18
I-10-4 الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس:..... 19
I-10-5الخصائص الفيزيائية و الكيميائية أكسيد النحاس: 19

I-10-6 تطبيقات أغشية أكسيد النحاس: 19
الخلاصة: 20
مراجع الفصل الأول 21

الفصل الثاني طرق الترسيب والمعاينة

II-1 مفهوم الأغشية الرقيقة: 25
II-2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة: 25
II-3طرق تحضير الأغشية الرقيقة: 25
II-3-1 الطرق الفيزيائية: 26
II-3-2الكيميائية الطرائق: 28
II-4 آليات نمو الأغشية الرقيقة: 30
II-4-1 مرحلة توضع الأيونات: 30
II-4-2 مرحلة الالتحام: 31
II-4-3مرحلة النمو: 31
II-5 طرق المعاينة: 32
II-5-1انحراف الأشعة السينية: 32
II-5-2 الخصائص البنيوية: 33
II-5-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء: 34
II-5-4الخصائص الضوئية: 35
II-5-4 الخصائص الكهربائية: 38
الخلاصة: 39
مراجع الفصل الثاني 40

الفصل الثالث العمل التجريبي والنتائج

III-1 ترسيب أغشية بتقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر: 43
III-1-1 تحضير الأغشية الرقيقة: 44
III-2 الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة: 45
III- 2-1 انعراج الأشعة السينية: 45
III-2-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية: 48
III-2-3 القد الحبيبي: 48
III-3الخصائص البصرية: 49
III-3-1 النفاذية (Transmitance) : 49

III-3-2 الفاصل الطاقي: 50
III-3-3 طاقة أورباخ: 51
III-3-4 تحديد سمك الأغشية: 52
الخلاصة: 53
مراجع الفصل الثالث 54
الخـاتمة العامة 56

قائمة الأشكال والصور

الشكل(I .1): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة..... 10
الشكل(I .2): طيف المواد (TCO)(النفاذية, الامتصاص, الانعكاس)..... 12
الشكل(I .3): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية(a) والحالة المطعمة(b)..... 15
الشكل(I .4): يمثل أنواع الانتقالات في أشباه النواقل..... 16
الشكل(I .5): تطبيقات (TCO)..... 16
الشكل(I .6): البنية البلورية لأكسيد النحاس..... 17
الشكل(I .7): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس..... 18
الشكل(I.II): رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة 26
الشكل(II.2): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير(Evaporation)..... 27
الشكل(II.3): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي..... 28
الشكل(II.4): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي 28
الشكل (II.5): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري 29
الشكل(II.6): رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة 30
الشكل(II.7): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة..... 30
الشكل(II.8): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام 31
الشكل(II.9): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة..... 31
الشكل(II.10): رسم توضيحي لمختلف انماط نمو الطبقات الرقيقة 31
الشكل (II.11): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ 32
الشكل(II.12): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD) 33
الشكل(II.13): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β 33
الشكل(II.14): امتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 34
الشكل(II.15): جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه..... 35
الشكل(II.16): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء..... 35
الشكل(II.17): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي 36
الشكل(II.18): رسم تخطيطي يوضح جهاز النقاط الأربعة..... 38
الشكل (III.1): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر.. 44
الشكل(III.2): الركائز الزجاجية المستخدمة..... 44
الشكل(III.3): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - As deposited)..... 45
الشكل(III.4): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 425 ^oC post Annealing)..... 46
الشكل(III.5): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 450 ^oC post Annealing)..... 46
الشكل(III.6): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 475 ^oC post Annealing)..... 47
الشكل(III.7): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 500 ^oC post Annealing)..... 47
الشكل(III.8): يوضح تغيرات ثابت الشبكة (a) بدلالة درجة الحرارة 48
الشكل(III.9): تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية 49
الشكل(III.10): يوضح تغيرات القيم للحجم الحبيبي بدلالة درجة الحرارة 49

لشكل(11.III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (Cu_2O)..... 50
الشكل(12.III): منحني تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس (Cu_2O)..... 50
الشكل(13.III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس (Cu_2O)..... 51
الشكل(13.III): التغير العكسي لـ قيم (Eu) مع (Eg)..... 52

قائمة الجداول

الجدول(I .1): الأكاسيد البسيطة والمركبة 6
الجدول(I .2): بعض أكاسيد المعادن 6
الجدول(I .3): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة 7
الجدول(I .4): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة 8
الجدول(I .5): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة 9
الجدول(I .6): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس..... 17
الجدول(I .7): الفاصل الطاقي لأكاسيد النحاس 18
الجدول(I .8) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاسCu_2O 18
الجدول(I .9) : بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاسCu_2O 19
الجدول(I .10) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس. 19
الجدول(1.III): بطاقة أكسيد النحاس الأحادي (JCPDS0.5-0.667)..... 47
الجدول(2.III): قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O)..... 51
الجدول(3.III): قيم طاقة اورباخ المتحصل عليها لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O)..... 52
الجدول(4.III): قيم السمك المتحصل عليها من برنامج(Hebal Optic) 52

قائمة الرموز و المصطلحات

English	***العربية***	
Latin characters	✓ ***الحروف اللاتينية***	
Quality factor	معامل الجودة (Ω^{-1})	F_{TC}
Transmittance	النفاذية (%)	T
Sheet resistance	المقاومة السطحية (Ω)	R_S
Thickness	سمك (nm)	d
Gap energy	الفاصل الطاقي (eV)	E_g
Electrostatic charge of electron (C)	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
Correction coefficient	معامل التصحيح	c
Effective mass	الكتلة الفعالة (Kg)	m^*
Velocity	سرعة (m/s)	V
Reflectance	الانعكاسية (%)	R
Absorbance	الامتصاصية (%)	A
Intensity of the transmitted light	شدة الضوء النافذ (%)	I_T
Intensity of light incident	شدة الضوء الساقط (%)	I_0
Intensity of reflected Light	شدة الضوء المنعكس (%)	I_R
Intensity of Absorbed light	شدة الضوء الممتص (%)	I_A
Extinction Coefficient	معامل الإخماد	K
Plank's constant	ثابت بلانك (j.s)	h
Concentration of free electrons	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})	N_e
Velocity of light	سرعة الضوء (3.10^8.m/s)	C
Refractive index	معامل الانكسار	n
Plasma frequency	نبضات البلازما (rad/s)	w
Band-gap of the undoped	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (eV)	Eg_0
Lattice parameters	ثابت الشبكة (A°)	a
Interplanner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية (A°)	d_{hkl}
level Energy	سوي طاقي (Ev)	E_n
Urbach Energy	طاقة اورباخ (eV)	E_u
Crystallite size	القد الحبيبي(nm)	D

Greek symbols

	✓ ***الرموز اليونانية***	
Resistivity	المقاومية(Ω.cm)	ρ
Mobility	الحركية (cm/V.s)	μ
Conductivity	الناقلية ($cm^{-1}.\Omega^{-1}$)	σ
Carrier life time between two	زمن الإسترخاء بين تصادمين (s)	τ

collisions		
absorption coefficient	معامل الامتصاص (cm^{-1})	α
wavelength	الطول الموجي (nm)	λ
wavelength Absorption of plasma	طول موجة إمتصاص بلازما (nm)	λ_p
Absorption of band gap energy	امتصاص عصابة الفاصل الطاقي (nm)	λ_{gap}
frequency	تواتر (1/cm)	υ
Frequency of plasma vibration electrons	تواتر اهتزاز بلازما الالكترونات (1/cm)	υ_p
permittivity Electrical Relativity	السماحية الكهربائية النسبية	ε
permittivity of free space	سماحية الفراغ	ε_0
permittivity at high frequencies	السماحية في الترددات العالية	ε_∞
angle	الزاوية (°)	θ
Width at half maximum intensity	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (rad)	β
Light energy	الطاقة الضوئية (eV)	$h\nu$

✓ ***الإختصارات*** ***Abbreviations***

Transparent Conductive Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
Conduction band	عصابة النقل	BC
Valence band	عصابة التكافؤ	BV
Copper oxide	أكسيد النحاس	Cu_xO_y
X-Ray Diffraction	إنعراج الأشعة السينية	XRD
Ultraviolet	الفوق بنفسجية	UV
Visible	المرئية	VIS
Infra - red	تحت الحمراء	IR
Joint Committee on Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية القياسية	JCPDS
Miller indices of the planes	قرائن ميلر للمستويات	hkl
Width at half maximum intensity	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة	FWHM

مقدمة العامة

يتميز العصر الحالي بهيمنة العلوم الحديثة على كل مظاهر الحياة وعلى مصير وتقدم الأمم و الشعوب. طفقت الصناعة وخاصة الصناعة التكنولوجية تتطور وتتقدم بشكل سريع، فكان لابد من ايجاد مكونات تفي بالغرض. وهذا يعود إلى الدراسات الشاملة والملمة بالعلم، كما ان علم الإلكترونات الدقيقة أو ما يسمى بأشباه الموصلات، فتبرز هنا التكنولوجيا الدقيقة في جعل أشباه الموصلات مواد ذات خصائص الكترونية جيدة [1].

إذ تعد دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي [2]. فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) هي مواد تستخدم في العديد من المجلات التطبيقية الالكترونية كالخلايا الشمسية، المتحسسات للغاز، والصمامات الباعثة للضوء. لقد حظيت باهتمام كبير من طرف الباحثين لتميزها بخاصية مزدوجة على حدا سواء شفافية عالية في المجال المرئي من الضوء و ناقلية جيدة تقارب ناقلية المعادن [3]، وهي عبارة عن أشباه نواقل مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أوكسدية مثل (ZnO,NiO,SnO_2,In_2O3)، وإن التوسعات الكبيرة في استخدامات المواد (TCO) كانت على شكل أغشية رقيقة [4].

تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعًا قائمًا بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع أغشية دقيقة تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جدًا قد لا يتعدى ($1\mu m$) [2].

لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، وتوسع إستخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائص الأغشية ومجالات تطبيقاتها، فاستحدثت العديد من التقنيات [5]، منها طريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر التي سيتم التطرق إليها في هذا العمل البحثي، حيث سيتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس(Cu_xO_y) على شرائح زجاجية تحت درجة حرارة ($400°C$) وذلك بواسطة تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر ثم نقوم بمعالجة العينات المحضرة حراريا عند درجات الحرارة °C (425,450,475,500) ، ولمعرفة أثر الحرارة على الأغشية المحضرة سوف ندرس بعض خصائصها البنيوية والضوئية وبذلك نستطيع الإجابة عن التساؤل التالي:

ما مدى تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_xO_y) ؟

وللإجابة عن التساؤل أعلاه قسمنا هذا العمل إلى ثلاث فصول كالآتي:

❖ **الفصل الأول**:

تم فيه دراسة النظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) وأبرز ما تتميز به من خصائص, كذلك تسليط الضوء على أكسيد النحاس وخواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية والبنيوية.

❖ **الفصل الثاني:**

أهتم بدراسة تعريفية لطرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية المهمة منها ،كما تم التطرق إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص كالأشعة السينية، الفوق بنفسجية - المرئية (UV-VIS) والتحت الحمراء (IR).

❖ **الفصل الثالث:**

يعتبر محصلة للعمل التجريبي وأهم ما تم إنجازه، ويقدم أهم النتائج التركيبية والبصرية التي تم الحصول عليها و المناقشة القائمة حولها ، بالتالي التحصل على مجموعة من الاستنتاجات المهمة حول تأثير درجة حرارة التلدين (المعالجة الحرارية) على خصائص أغشية أكسيد النحاس (Cu_xO_y).

مراجع المقدمة العامة

[1] L. Filipponi, D. Sutherland, NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activitie. Directorate-General for Research and innovationindustrial technologies (NMP),2013.

[2] S. R. Barnum. Biotevhnology, An Introduction ., 2nd Edition, Thomson

Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).

[3] B. A . azzououm, Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO, Mémoire magister, de université des sciences et de la technologie d'oran mouhamed boudiaf. 12-02-2014.

[4] O. Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films, Solar Energy Material, Vol. 7, P. 65, 1982.

[5] D. R. Juarez Perez, G. Delgado , Properties of ZnO:Al thin films obtained by the Sol-Gel method, Modern Physics Letters B, Vol. 15, Nos. 17, 18, 19, P. 730, 2001.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

لقد ساهمت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بصفة كبيرة في دراسة مواد الشبه ناقلة وذلك بفضل خصائصها الكهربائية والضوئية وكذلك البنيوية المتميزة والمختلفة التي تختلف حسب تقنيات الدراسة.

يعد أكسيد النحاس (CuO) من أبرز هذه الأكاسيد هو من اشباه الموصلات المهمة لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية لا يذوب في الماء او القواعد، ولكن يذوب في الحوامض ويتميز بتركيبه البلوري الأحادي الميل، ونظرا لامتلاك أوكسيد النحاس فجوة طاقية صغيرة نسبيا وكذلك معامل امتصاص عالي في المنطقة المرئية لذلك فهو يستخدم في التطبيقات الشمسية وخاصة المجمعات الضوئية الحرارية الشمسية (Collector Solar photo –Thermal) حيث تتطلب هذه التطبيقات امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي [1].

وفي هذا الفصل نحن بصدد دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ومعايير اختيارها والتعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد النحاس (CuO)

I-1 لمحة تاريخية:

اكتشفت ازدواجية الناقلية الكهربائية و الشفافية البصرية في المجال المرئي لأول مرة على أغشية أكسيد الكاديوم عام 1907 من طرف العالم (karl baedeker) [2]، حيث لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [3]. وظهر التقدم في مجال الاكاسيد الموصلة الشفافة حقا في السنوات (1930-1940) [4]. وأول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (In_2O_3:Sn) وذلك في عام 1954 من طرف [5] (G.Rupprecht). وفي عام 1960 ظهرت المركبات الثائية مثل (ZnO, SnO_2, In_2O_3) واكتشف أنها أكسيد ناقلة شفافة جيدة. وبعد عام 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل ($CdIn_2O_4$,Cd_2SnO_4) وأيضا المتعددة المركبات [6]. وفي اغلب مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة كانت جلها أنصاف نواقل من نوع n [7]. أما النوع p لوحظ عام 1993 من طرف الباحث (H.sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات. ومنذ عام 1995 حضت (TCO) بإهتمام الكثير من الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة. في السنوات الأخيرة تزايد نشر المقالات العلمية بنسبة كبير حول هذا الموضوع [8].

I-2 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين، أي أنها أشباه موصلات أكسدية مثل أكسيد النحاس (CuO)، أوكسيد النيكل (NiO)، أوكسيد الزنك (ZnO) [9]، تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية إلى ثلاث أصناف وهي: النواقل، أشباه النواقل و العوازل [10]. و تمتاز الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بفاصل طاقي عريض $Eg \geq 3.1ev$. وأنها تملك خاصية كهربائية (ناقلية جيدة) وخاصية ضوئية (شفافة في المجال المرئي) [11]. وتكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة وذلك بسبب الشواغر الأوكسجين الناتجة من عدم التوافق الجزيئي [12].

كما أنه يوجد أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد مثل CuO وأخرى مركبة من عدة معادن مثل $CdIn_2O_4$ [12] .

الجدول(I .1): الأكاسيد البسيطة والمركبة [12].

الأكاسيد البسيطة	(ZnO)	(CuO)	(NiO)
الأكاسيد المركبة	Cnd_2SnO_4	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$

I-3 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):

تقسم الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) إلى نوعيين هما:

- **النوع n:** تكون في هذا النوع من الاكاسيد الناقلة الشفافة الالكترونات هي حاملات الشحنة الاغلبية، حيث معظم TCO المعروفة هي من نوع n وبالتالي هي الاكثر شيوعا في التطبيقات العملية [13].
- **النوع p:** تتطلب العديد من التطبيقات أكسيد موصل شفاف من نوع p لذلك كثرت الدراسات في الفترة الاخيرة من أجل صنع هذا النوع من (TCO) ومن ميزات هذا النوع تكون فيه الثقوب هي حاملات الشحنات ذات الاغلبية. والجدول (I .2) يوضح بعض الأكاسيد الشفافة [13].

الجدول(I .2): بعض الأكاسيد الشفافة [12] .

TCO من نوع p	TCO من نوع n
NiO	SnO_2
PdO	Ta_2O_5
La_2O_3	In_2O_3
TeO_2	TiO_2
Ag_2O	ZnO
$BaTiO_3$	WO_3

I-4 أبرز مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة أنصاف نواقل وهي تملك عددا كبيرا من مميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن أبرز هذه المميزات نذكرما يلي [14]:

- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية nm (800 - 400) وناقلية كهربائية.
- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل
- لشبه الناقل 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.

عند تعريضها لضوء تبدي حساسية له وذالك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة.

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

في معظم التطبيقات من الأفضل إستعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة، بمعنى ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي [15]. إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة، السمك وكذلك التقنية المستعملة، إن كل هذه العوامل تأثر على كيفية اختيار المواد TCO في التطبيقات العملية [16].

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و الاختيار بينها اقترح العالم (G.ekcaah) في سنة 1976 معامل سماه بمعامل الجودة يربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف [17]،يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية T والمقاومة السطحية R_s ويرمز له بالرمز F_{TC} ووحدته Ω^{-1} [18]. ويعطى:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \qquad (1.\ I)$$

F_{TC}: عامل الجودة Ω^{-1}.

T: النفاذية.

R_s: المقاومة السطحية Ω وتساوي:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \qquad (2.\ I)$$

d: السمك الشريحة.

ρ : المقاومية الكهربائية.

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

الجدول (I .3): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [15].

المواد	معامل الجودة(Ω^{-1})
ZnO مطعمF	7
Cnd_2SnO_4	7
ZnO مطعمAl	5
In_2O_3	4
SnO_2 مطعم بـF	3
ZnO مطعم بـGa	3
ZnO مطعم بـB	2
SnO_2 مطعم بـSb	0 .4

I-6 الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):

تتميز الأكسيد الناقلة الشفافة بخصائص مهمة شفافية للضوء عالية جدا ناقلية كهربائية جيدة، وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، إن جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبة الكيمائية فقط [18]، إن الخصائص الكهربائية والضوئية لـ (TCO) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (4.I) حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي.

الجدول(I .4): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [19].

الخصائص	TCO
المقاومية ρ	أقل من $1.0 \times 10^{-4}\Omega.cm$
المقاومة السطحية R_s	10Ω
كثافة حاملات الشحنة n_v	أكبر من $1.0 \times 10^{20}\ cm^{-3}$
معامل الامتصاص α	أقل من $11.0 \times 10^{4}\ cm^{-1}$
فاصل الطاقي Eg	4 -3.1
النفاذية T	أكبر من% 90
الحركية μ	$50\ cm^2/V.s$

I-6-1 الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكسيد الناقلة الشفافة في عام 1970، وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا، ومن اهم هذه الخصائص [19].

- الفاصل الطاقي Eg.
- الناقلية الكهربائية.
- المقاومة السطحية.
- الحركية الكهربائية μ.
- تركيز حاملات الشحنة و نوعها.

❖ الفاصل الطاقي Eg:

تتميز TCO بالفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة بين(3.01ev -4.6)، وهو يتغير حسب التقنية المستعملة في الترسيب، والشروط التجريبية كما يعتمد أيضا على نوع المركب المستعمل. والجدول (5.I). يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [20].

الجدول(I .5): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [20].

TCO	الفاصل الطاقيev
SnO_2	4.2-3.6
ZnO	3.3-3.2
ITO	4.2
ZTO	اكبر من 3
TiO_2	3.2-3
NiO	4 -3.6

❖ الناقلية الكهربائية:

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية ب (σ) ووحدتها تعرف الناقلية الكهربائية ($cm^{-1}.\Omega^{-1}$)، ويعرف بالعلاقة التالية [19].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q.n.\mu \qquad (3.\ I)$$

حيث:

q: شحنة حاملات الشحنة.

n: كثافة حملات الشحنة.

μ: حركية الشحنات.

❖ المقاومة السطحية:

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة في شكل شريحة رقيقة. وتعتبر المقاومة السطحية خاصية كهربائية مهمة وتعرف على أنها النسبة بين المقاومية و سمك الطبقة الرقيقة وتدعى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بالعلاقة التالية[19] .

$$R_S = \frac{\rho}{d} \qquad (4.I)$$

حيث:

d: سمك الشريحة.

$$R_S = c.\left(\frac{v}{i}\right) \qquad (5.I)$$

حيث:

c: معامل التصحيح ويساوي 4.532.

v: فرق الجهد.

i: شدة التيار.

❖ الحركية الكهربائية μ :

هي تعبر بشكل أساسي عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة من المقادير التي تأثر على الناقلية الكهربائية، وبزيادة هذه الخاصية تمكن من تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. ويعبر عن الحركية μ بوحدة ($cm^2v^{-1}s^{-1}$) بالعلاقة التالية [21] .

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.V} \qquad (6.I)$$

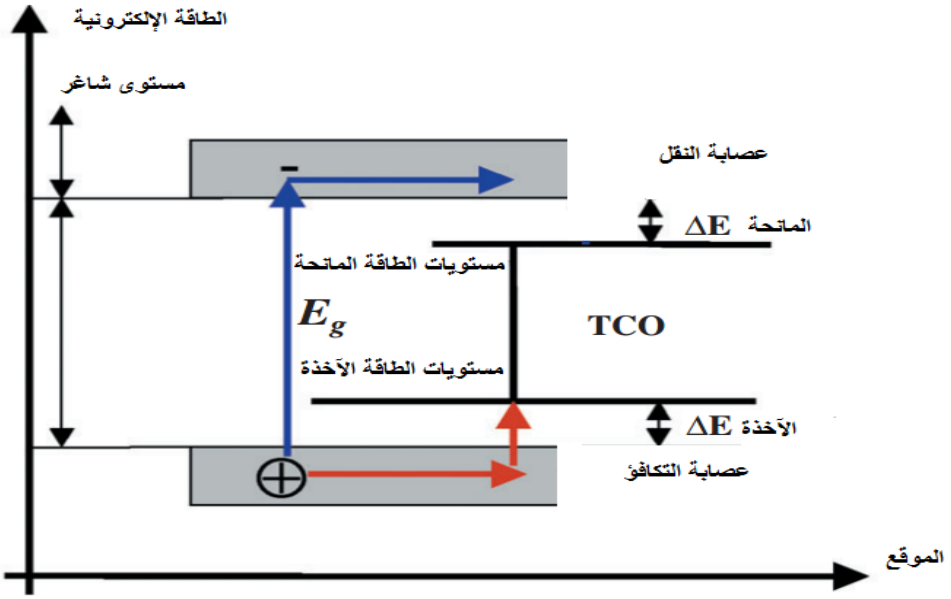
q: شحنة الإلكترون.

τ: زمن الاسترخاء بين تصادمين.

m^*: الكتلة الفعالة للإلكترون.

l: متوسط المسير الحر.

V: سرعة الإلكترون.



الشكل(1.I): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة [20].

I-6-2 الخصائص الضوئية:

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمختبرية وذلك لعدة أسباب منها استخدام هذه المواد في الألياف البصرية (Optical Fibers) والطلاءات العاكسة (Reflecting Coating) والتي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها البصرية على المدى الواسع من الأطوال الموجية، والسبب الثاني هو ارتباط الخواص البصرية لكل المواد بتركيبها الذري، وتركيب حزامها الإلكتروني [22].

تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية ونعبر عن هذه الظواهر بواسطة المقادير التالية [15] .

- النفاذية أو معامل النفاذ T.
- الانعكاسية أو معامل الانعكاس R.
- الامتصاصية A. ومعامل الامتصاص α.

❖ النفاذية T:

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ويرمز للنفاذية بالرمز T.
وتعطي بالعلاقة التالية [22] .

$$T\ (\%) = \frac{I_T}{I_0}.100 \qquad (7.I)$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار السويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة و تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة و التطعيم.

❖ الانعكاسية R:

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما ، و شدة الضوء الساقط I_0. وتعطى بالعلاقة التالية [14].

$$R\ (\%) = \frac{I_R}{I_0}.100 \qquad (8.I)$$

❖ الامتصاصية A:

الامتصاصية A لمادة ما هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة I_A و الشدة الضوء الساقط I_0.وتعطي بالعلاقة التالية [15] .

$$A\ (\%) = \frac{I_A}{I_0}.100 \qquad (9.I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ. يمكن أن نكتب:

$$I_A + I_T + I_R = I_0 \qquad (10.I)$$

و

$$T + R + A = 1 \qquad (11.I)$$

❖ معامل الامتصاصية α:

ويرمز له بالرمز α ومن أجل تحديده نستخدم قانون (Ber-Lumber) الذي يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء d في شكل معامل الامتصاصية والذي يكتب بالشكل التالي [23] .

$$T = (1-R)e^{-\alpha.d} \qquad (12.I)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص.

T: النفاذية.

R: الانعكاسية.

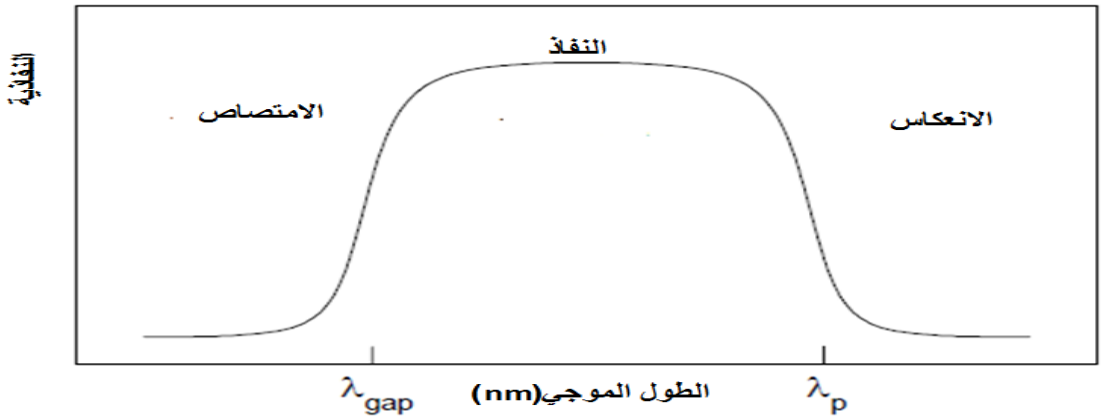
يرتبط معامل الامتصاص α كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة والذي يكتب بالشكل التالي:

$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4.\pi} \qquad (13.I)$$

حيث:

λ يمثل الطول الموجي. إن قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك أكسيد ناقل شفاف يسمح بإستنتاج معامل الانكسار، معامل الإخماد و الفاصل الطاقي.

ويمثل الشكل(**2. I**) تعلق طيف النفاذية للمواد TCO بكل من λ_p, λ_{gap} التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي و امتصاص بلازما الالكترونات الحرة على التوالي.



الشكل(I .2): طيف المواد TCO (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) [19] .

اذا كانت $\lambda < \lambda_{gap}$ تمثل هذه المنطقة نطاق الأشعة الفوق البنفسجية وتكون عندها طاقة الفوتون اكبر أو يساوي من الفاصل الطاقي حيث تمتص الالكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل .تعتبر الإنتقالات من عصابة إلى أخرى هي المهيمنة في هذه الحالة [24].

يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة من (3.6 - 4.3 ev)ويتوافق هذا الفاصل الطاقي مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 إلى 400 nm نطاق (UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الالكترونات منBV إلى BC كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقي وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [24] .

$$\alpha^2 \propto \left(h\upsilon - E_g\right) \qquad (14.I)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص.

υ: تواتر موجة الضوء.

h: ثابت بلانك.

E_g: الفاصل الطاقي.

اذا كانت $\lambda_p < \lambda < \lambda_{gap}$ يكون الأكسيد الناقل شفافا في جميع أنحاء هذا النطاق و الذي يشمل أطوال الموجات المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الشفاف الناقل في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [24].

اذا كانت $\lambda > \lambda_p$ يكون في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة (فوق 1200 nm) حيث تنقص نفاذية الأكسيد الناقل شفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق. ويمكن تفسير انخفاض النفاذية عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للالكترونات الحرة . في هذا النموذج يتم التعامل من الالكترونات الحرة كبلازما تهتز بتواتر υ_p يتعلق بطول الموجة λ_p والذي يعطى بالعلاقة التالية [15].

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \qquad (15.I)$$

حيث:

ε :السماحية النسبية الكهربائية.

λ_0 : الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس إلي اقل قيمة له.

إن الالكترونات الحرة من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند طول الموجي λ_p. حيث تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (16.I) والذي يتعلق بتركيز الالكترونات الحرة N_e، السماحية الكهربائية للمادة ε_1 والسماحية في الفراغ ε_0 وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون m^* كالتالي:

$$\upsilon_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}} \qquad (16.I)$$

وتعطى العلاقة بين طول الموجي λ_p وتردد البلازما υ_p كالأتي:

$$\lambda_p = \frac{c}{\upsilon_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}{N_e q^2}} \qquad (17.I)$$

ترتبط السماحية الكهربائية ε بمعامل الانكسار n والإخماد k بواسطة المعادلة التالية:

$$\varepsilon = (n - i.k)^2 \qquad (18.I)$$

تتغير قيم n و k فقا لمدى ضوء الطيف.

إذا كان $\lambda > \lambda_p$ أو $\upsilon < \upsilon_p$ فان الجزء التخيلي لسماحية ε يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالب, هذا يعطي معامل الانكسار n أكبر.

إذا كان $\lambda < \lambda_p$ أو $\upsilon > \upsilon_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي لسماحية ε يؤول إلى صفر، بالإضافة إلى أن الامتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا و يعطى معامل الانكسار n بالعلاقة التالية [24].

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{w_p}{w}\right)^2\right)} \qquad (19.I)$$

حيث:

ε_∞ : السماحية في التردد العالي.

w_p, w: هما تردد البلازما وذلك لطول موجي معين.

I- 7 الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

I-7-1 الحالة الذاتية:

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة(الإلكترونات والفجوات) [22] ، وهذه تمثل حالة توازن لشبه الناقل أي أن في هذه

المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة التوصيل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [25].

I-7-2 الحالة المطعمة:

تدعى عملية إقحام الذرات في بنية شبه الناقل النقي بعملية التطعيم(Doping) أو التشويب، وإن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ [26]،لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه [27].

❖ **شبه ناقل من النوع n:**

يطلق على هذا النوع من أشباه النواقل بالنوع n والذي يكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه موصل النقي ، و تكوّن الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة. وتكون الذرات المضافة خماسية التكافؤ [26].

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يجرى التطعيم من النوع n بإستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس Cu أو الحديد Fe أو الفلور F ، فهي تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع n ، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم تؤدي إلى تطوير هذا المستوي بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقي ضعيف وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تشارك في التوصيل، وعليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم.[27]

❖ **شبه ناقل من النوع p:**

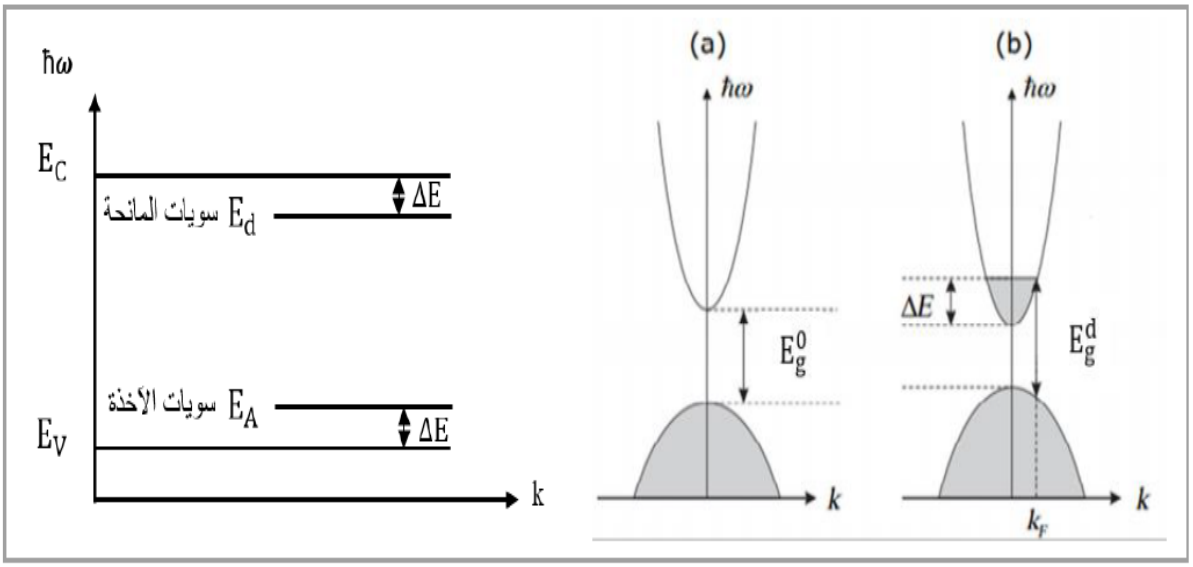
تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع(p) للأكاسيد الناقة الشفافة (TCO) بقي محل البحث والدراسة. ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p). ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة. و يتم الحصول عليه باستبدال الأكسجين بواسطة ألمنيوم الآزوت(Al -N) وكذلك الآزوت (N) [25].

والشكل(3.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية والمطعمة, فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة . حيث E_{g_0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة و E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم [27]. ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي وهو يكون دوما موجب ناتج عن فعل Burstein-Moss.

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \qquad (20.I)$$

ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)\ (3N_e\pi^2)^{-2/3}} \qquad (21.I)$$



الشكل(I .3): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة الطاقة في الحالة النقية(a) والحالة المطعمة(b) [25] .

I-8 الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:

تنقسم الانتقالات الالكترونية في شبه الناقل إلى نوعين وهي الانتقالات المباشرة والغير المباشرة، اعتمادا على موقع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، وأدنى نقطة في قعر حزمة النقل [25].

❖ الانتقالات الالكترونية المباشرة:

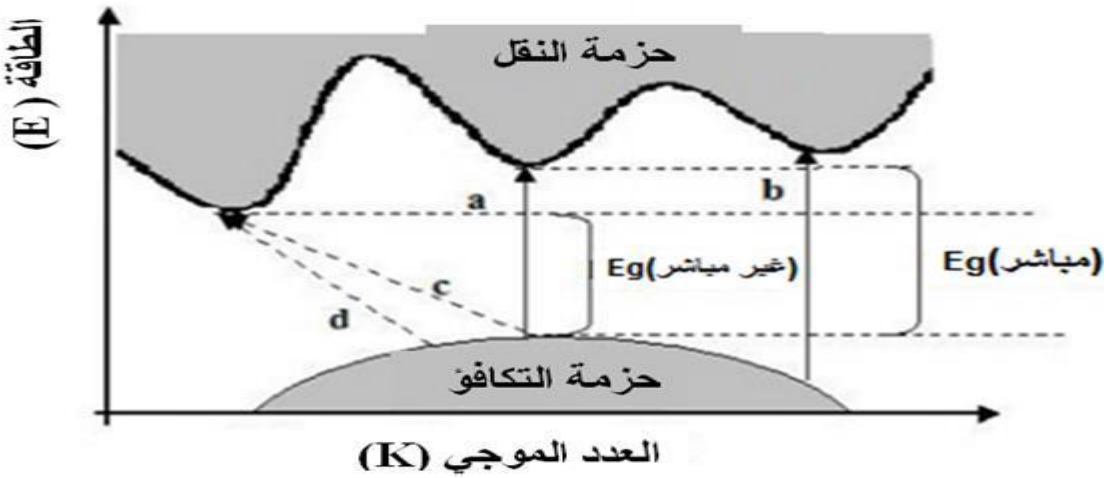
في أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقي المباشرة عندما ينتقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة $\vec{K}$ مع شرط $\Delta\vec{K}=0$. بعبارة أخرى إذا كانت عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي $\vec{K}$ فان انتقالات الالكترونات يكون عموديا ويعرف بفاصل طاقي مباشر [28].

أما عند حدوث انتقال بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال المباشر الممنوع

❖ الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة:

يحدث الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة عصابة التكافؤ وقعر عصابة النقل بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ في فضاء متجه الموجة $\vec{K}$. بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأيّة نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة $\Delta\vec{K}\neq 0$. ويعرف بفاصل طاقي غير مباشر [28].

أما عند حدوث الانتقال بين نقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة النقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع.



الشكل(I .4): يمثل أنواع الانتقالات في أشباه النواقل [25] .

حيث:

a : إنتقال مباشر مسموح.

b : إنتقال مباشر ممنوع.

c : إنتقال غير مباشر مسموح.

d : إنتقال غير مباشر ممنوع.

I- 9 أبرز تطبيقات الأكسيد الناقلة الشفافة:

تستعمل (TCO) على نطاق واسع وفي عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها [29] .

- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ وكطلاء مانع للانعكاس.
- المرايا الحرارية أي ترسب على زجاج نوافذ الأبنية لتأمين الإنبعاثية المنخفضة للزجاج.
- الشاشات المسطحة.
- الصمامات الباعثة للضوء .
- شاشات التحكم باللمس.
- أجهزة الموجات السمعية السطحية.

الشكل(I .5): يمثل تطبيقات (TCO) [29] .

I-10أكسيد النحاس:

❖ معدن النحاس:

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) وكذلك النحاس ثلاثي التكافؤ (Cu^{+3})، يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركزة الوجوه [30] [31] .

الجدول (I.6):الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس [30].

الصيغة الكيميائية	Cu
العدد الذري	29
الكتلة المولية	63.54 g/mol
درجة التبخر	1273 °C
درجة الغليان	2855 °C
الكتلة الحجمية	8.93 g/Cm³
البعد البلوري	a = 0.2866 nm

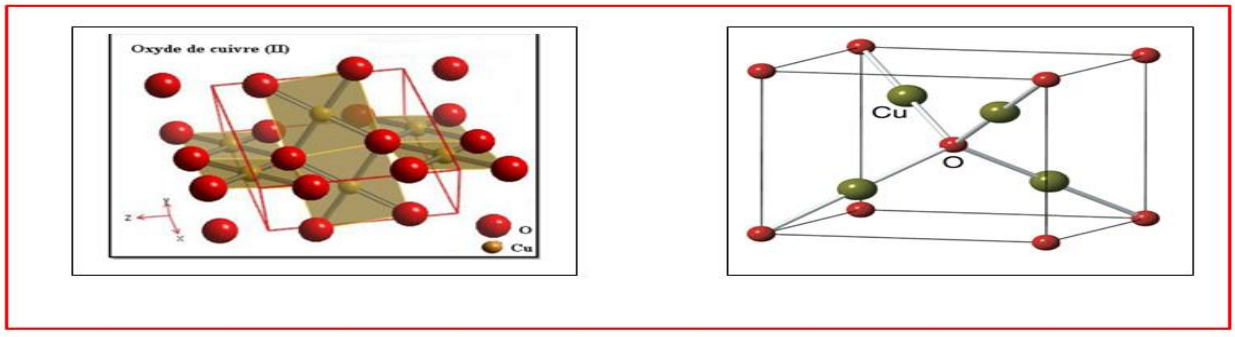
❖ أكسيد النحاس(CuO):

أكسيد النحاس هو مادة صلبة شبه ناقلة، يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون البني الغامق المائل للسواد، يكون عديم الرائحة وغير سام و إمكانية توفره بسهولة، وكلفة إنتاجه منخفضة [31].

I-10-1 البنية البلورية لأكسيد النحاس:

النحاس معدن متعدد التكافؤ متاح كثيرا ويتفاعل بسهولة مع الأكسجين ليشكل بدوره ثلاث أنواع من الاكاسيد هم أكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O)، أكسيد النحاس الثنائي (CuO) و (Cu_3O_4) ، ويعتبر أكسيد النحاس الأحاديCu_2O أكثر انتشار [32] .

أكسيد النحاس هو مركب كيميائي صيغته CuO، بتركيبه البلوري أحادي الميل (*Monoclinic*) من نوع متمركز القاعدة(*bcc*)، وثابت شبكة (a= 4.6837 Å)، تحتوي خلية الوحدة لأكسيد النحاس على 4 جزيئات *CuO*، حيث يحيط بكل ذرة *Cu* أو *O* أربع ذرات مجاورة من النوع الآخر(عدد الجوار الأقرب Z= 4)،على سبيل المثال في المستوي(110) تحاط كل ذرة *Cu* بأربع ذرات *O*التي تقع في زوايا متوازي سطوح (متوازي مستطيلات)، في حين تحاط كل ذرة *O* بأربع ذرات *Cu* والتي تقع عند زوايا رباعي سطوح مشوه، كما في الشكل (I-6) [32].



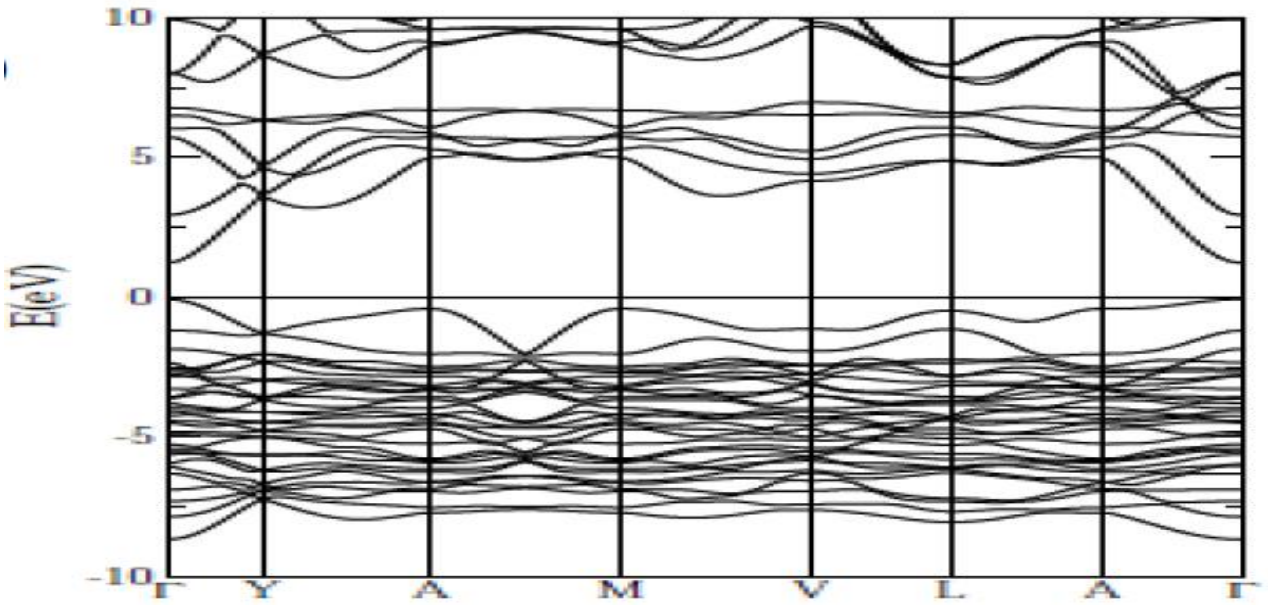
الشكل (I-6): البنية البلورية لأكسيد النحاس [32].

I-10-2 الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس:

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقي مباشر يختلف هذا الفاصل بإختلاف طرق الترسيب المستعملة، الجدول (I.7) يوضح الفاصل الطاقي لأكاسيد النحاس [33].

الجدول(I .7):الفاصل الطاقي لأكاسيد النحاس [34].

أكسيد النحاس	الفاصل الطاقي (ev)
أكسيد النحاس الاحادي Cu_2O	2.6 -2 .10
أكسيد النحاس الثاني CuO	2.1-1.3



الشكل(I.7): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس [34].

I-10-3الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس:

يعتبر أكسيد النحاس نصف ناقل من نوع P، كما أنه يعد مادة فيرومغناطسية مضادة وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها مع مقاومة جيدة و الجدول (I.8) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس [32] :

الجدول (I.8): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاسCu_2O [34] .

الحركيةμ	10-100($cm^2V^{-1}S^{-1}$)
تركيز حاملات الشحنة N	10^{10}-$10^{16}cm^3$

I-10-4 الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس:

يعتبر أكسيد النحاس من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة الفوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريب، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص الجدول (9.I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس [34].

الجدول (I- 9): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاسCu_2O.

معامل الانكسار	(1.20-3)
النفاذية%	(0-80) **%**

I-10-5 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية أكسيد النحاس:

يعد أكسيد النحاس من الأكاسيد المستقرة كيميائيا، والجدول (10.I) يوضح أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس.

الجدول (10.I) :الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس [30].

الصيغة الجزيئية	Cu_2O	CuO
اللون	بلورات حمراء بنية	أسود
الكتلة المولية	143.09 g/mol	79.545 g/mol
درجة الانصهار	12 35 °C	1201 °C
درجة الغليان	1800 °C	2000 °C
الكثافة	6.106 g/cm³	6.32 g/cm³
الفاصل الطاقي	(2 .10 - 2 .6)ev	(1.3 –1 .2)ev
البنية البلورية	a=4.1678 Å (مكعبة)	a=4.6837 Å b=3.4226 Å c=5.1288 Å (أحادية الميل)
نوع نصف الناقل	النوع P	النوع P
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان

I-10-6 تطبيقات أغشية أكسيد النحاس :

لقيت أغشية (CuO) اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الفريدة ونطاق تطبيقاتها الواسع في المجالات المتنوعة حيث استخدمت في تطبيقات الطاقة الشمسية الضوئية وبالأخص الخلايا الشمسية (Solar cell) وفي نبائط تحويل الطاقة الشمسية وفي تطبيقات متحسسات الغاز (Gas Sensors) والمحفزات.

كما استعملت في النبائط المغناطيسية (Magnetic Devices) وأوساط الخزن المغناطيسية (Magnetic Storge Media) وبطاريات ايون الميثيوم. ونظرا لتطبيقاتها الواسعة في النبائط الإلكتروضوئية (Optoelectronic Devices) حيث دخلت في مختلف الأجهزه الإلكتروضوئية

والدايودات الباعثة للضوء والمجالات الباعثة (Field Emission) والترانزستورات، كما استعملت في صناعة نبائط فائقة التوصيل حيث أن انخفاض درجة الحرارة لمادة أوكسيد النحاس تؤدي الى مواد ذات توصيل فائق، وايضا استخدمت كموصلات الكترونية [32] .

الخلاصة:

خلال هذا الفصل قمنا بدراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهميتها، ضف الى ذلك التعرف على أكسيد النحاس من حيث خصائص الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة.

مراجع الفصل الأول

[1] E. Hornstrom, S.E. Barlsson, A.Roos &B.Wester strandh, " Solar energy materials " V- 9, P-367-389, 1984.

[2] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع Cu2S ، CdS. مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت، العراق، 2011 .

[3] D. Lambe et al, Thin solid films, 518(2009)1222-1224.

[4] J.T. Littleton, US Patent, 2118795 ,1938.

[5] H.A. McMaster, US Patent, 2429420 ,1947.

[6] G. Gordon, MRS Bulletin, 25(2000)52-57.

[7] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.

[8] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada ,Thin Solid Films, 236,27, (1993).

[9] ر. عبد الله منيف، ر. عبد الوهاب إسماعيل، ص. جاسم محمد، " دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أوكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"،2012.

[10] N, BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO2), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2012.

[11] م .بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد .30 ، العدد.6 ، 2012.

[12] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.

[13] A. B, Azzoum "etude des couche minces du monoxyde nickel NiO", mémoire de magister, Université d'Oran, 2014.

[14] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[15] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

[16] M. I. B.Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb2O3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO2thin films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.

[17]A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann- Spallart, K.Y. Rajpure,C.H. electrical structural and optical properties of SnO2<Sub>2/Sub>:F thin films effect of the substrate temperature,Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N°.1, p.350-355, 2009.

[18] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister en Physique , Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou , (2013).

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

[20] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO)المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2016.

[21] 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.

[22] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $Ni(1-x)Zn_xO$المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.

[23] س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، تأثير التشويب على الخواص التركيبية و التحسسية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير نانوية التبلور، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. 34الجزء (B) العدد.5 .2016.

[24] N, Boubrik, comparison des effets antireflets du (SnO2) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Memoir magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2013.

[25] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى،. العراق، 2012.

[26] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.

[27] ب، حمصي، دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم الانتموان موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي،2013 .

[28]R. Kareem Ismail, AL-ageedie، Studying the effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of (ZnFe2O4) Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method، Thesis the Degree of M.Sc ،Diyala University، Iraq،2014.

[29] J. Dekkers, Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition, Ph.D, thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands,(2007).

[30] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[31]B. J. Thompson, Optical Science And Engineering, These doctorat, Univ of Rochester, New yoerk, America, 1964.

[32] أ.د، زياد محمد عبود، أ .خضير عباس مشجل آيه عبد الكريم جاسم، تأثير درجة حرارة القاعدة عمى الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة بتقنية التحمل الكيميائي الحر ا ري الجامعة المستنصرية -كمية التربية -قسم الفيزياء، 2017.

[33] A. A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan and F. Placido, "The influence of RF power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering,"

[34] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan Materials Chemistry Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 38, pp. 266-271, 2005a.
and Physics,140_243,(2013).

الفصل الثاني

طرق الترسيب والمعاينة

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي. شهدت تقنيات إعداد المواد في شكل طبقات رقيقة اهتماما كبيرا في كل من الصناعة ومجال البحوث فالتطبيقات الواسعة والمهمة في هذا المجال دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات . فلقد تم استخدام عدة تقنيات ترسيب لإنماء طبقات بعض اكاسيد المعادن كأوكسيد النيكل المطعمة وغير المطعمة، فمنها تقنيات فيزيائية وتقنيات كيميائية [1].

ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها [2]. وأن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الطبقات المحضرة وكلفة التحضير حيث لقيت التقنيات التي تتميز بالبساطة والاقتصادية اهتماما واسعا لأسباب تجارية وغيرها، اذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الأخر تكون معقدة [3].

وبالتالي سنتعرف على بعض تقنيات الترسيب وماهي مميزاتها كما سنذكر التقنية المتبعة وشرح تركيبها التجريبي بكافة أجزائه .

II-1 مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرو متر واحد أو عدة نانومترات [3]، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة (قاعدة صلبة) تكون من زجاج أو سليكون أو ألمنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة [4]، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها(نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنيوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة [5]، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية [6].

II-2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن 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 waals أو تتفاعل كيميائيا معها [7].

ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات .جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة أما عن طريق المواد (السائلة غازية أو في الفراغ) [7].

1.وسط سائل : تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل : طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) أو الحمام الكيميائي [8].

2. وسط غازي أو فراغ : تتمثل هذه الطريقة في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) [8].

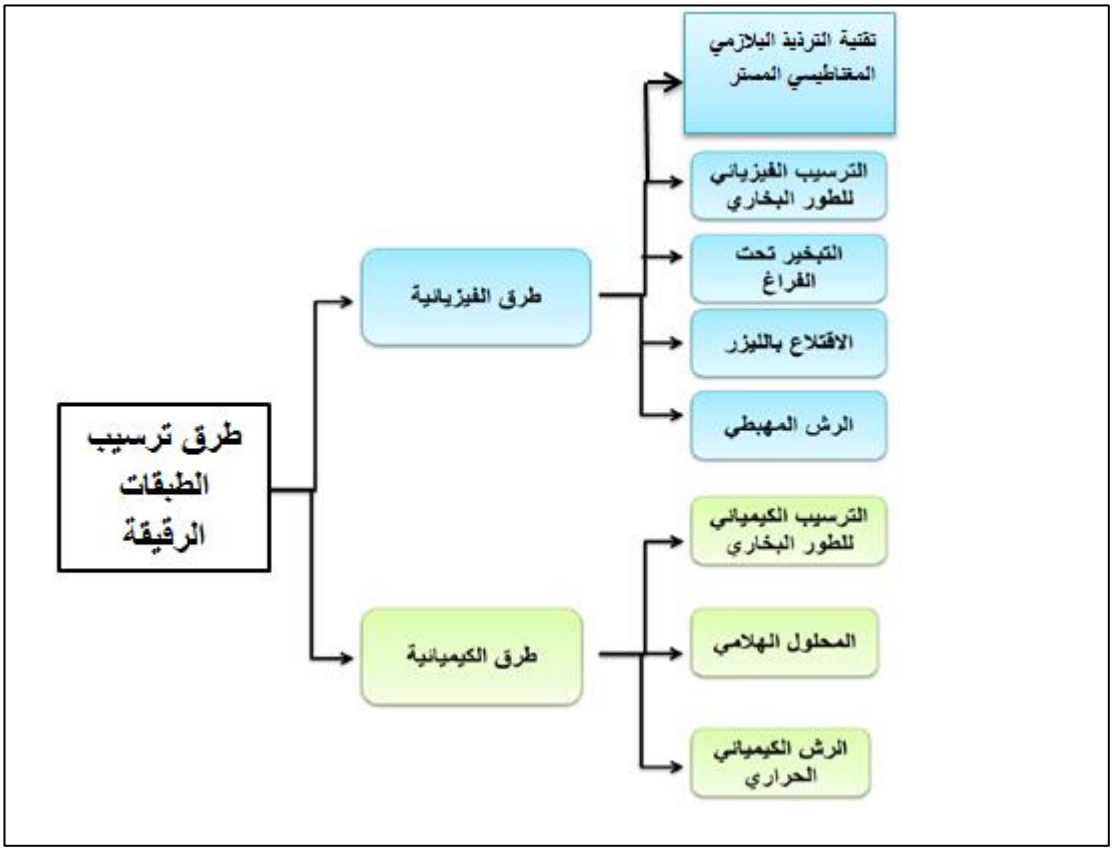
II-3 طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، مما دفعت الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة ، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [9].

- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الأغشية المُحضَّرة.
- كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرا .

تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية؛ الشكل (1.II) يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [9].

II-3-1 الطرق الفيزيائية:

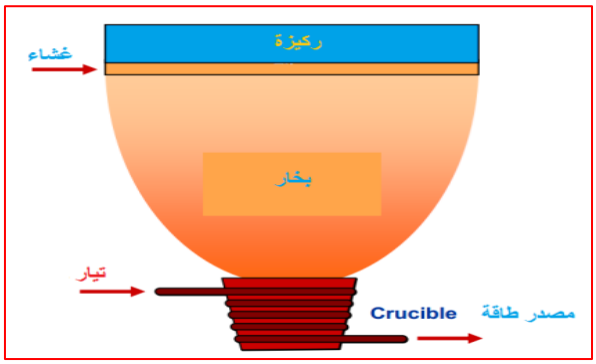
يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتوجد عدة طرق نذكر منها :

II-3-1-1الترسيب الفيزيائي للأبخرة(PVD):

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) ، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما :طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي [10]، الإقتلاع (التفتيت بالليزر).

وتعتبر طريقة التبخر الحراري من احدى الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون إذ تُحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض(Boat) وتحت

ضغط منخفض جدا أقل من(10^{-2} Torr) ويصل أحيانا إلى(10^{-9} Torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل [11].



الشكل (2.II):رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير(Evaporation) [12].

II-1-3-2تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر (DC magnetron Sputtering):

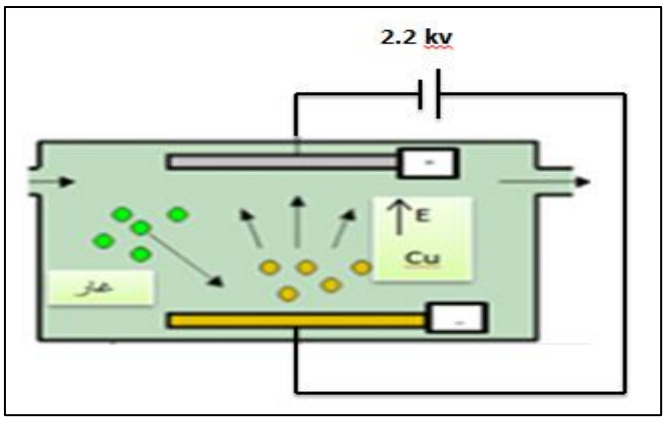
وهي الطريقة المتبعة في بحثنا هذا وتعد هذه التقنية من الطرائق الفيزيائية، ولوحظت لأول مرة في خمسينيات القرن التاسع عشر لكنه ظل فضولا علميا حتى حوالي 1940 عندما تم استخدام الترذيذ بواسطة التيارلأول مرة، ثم في منتصف سبعينات القرن العشرين ظهر نوع مغناطيسي محسنا وأصبح معروف بالترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر [11].

تعتمد هذه التقنية على الديود DC ذو التردد العالي للبلازما تنشأ من تفريغ الكاتود البارد، هذه العملية تنتج أيونات تتطلب استعمال توتر مرتفع نسبيا، وأيضا ليس من السهل الحصول على الإلكترونات من أجل تأين البلازما إذ أن هاته التقنية البسيطة تستعمل في ترسيب المواد المعدنية ولا يمكن استعمالها في العوازل ويعتمد مبدأ عملها على تقنية الترذيذ المهبطي وهي تقنية بسيطة إذ تتم تحت تجهيز محكم الإغلاق وتحت ضغط منخفض(في حدود 10^{-3} Torr) إذ يتألف التجهيز من لبوسين (مصعد ومهبط) مسطحين والمسافة بينهما تكون في حدود بعض السنتمترات، مربوطين بمولد له توتر في حدود (kv). وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يلي [11] .

- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة كبيرة إذ تكون الاغشية المحضرة ذات التصاقيه جيدة و استقراريه عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- لا تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة .
- الحصول على ترسيب تحت وسط متحكم فيه.

أما عيوب هذه التقنية فهي:

- التكلفة العالية في تركيب جهاز الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر.
- لا يمكن ترذيذ المحاليل الكيميائية.

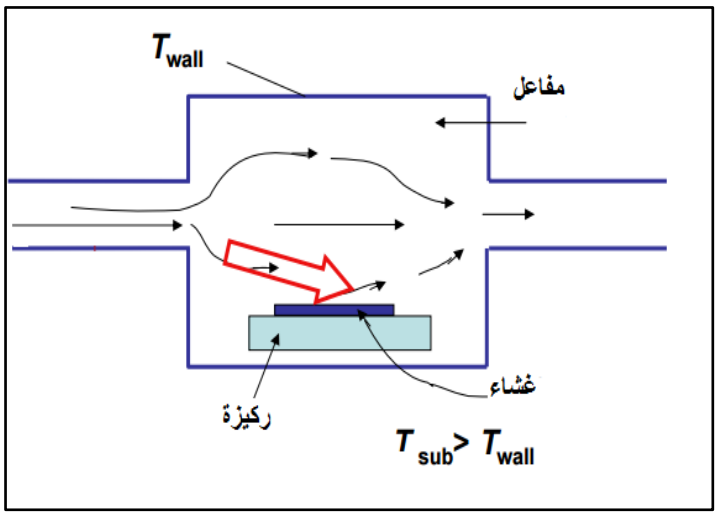


الشكل (3.II):رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي.

II-3-2 الكيميائية الطرائق:

II-3-2-1 ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D) :

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير(Volatile Compound) [13]، ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا(ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشا ء رقيقا [14].



الشكل (4.II): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [12].

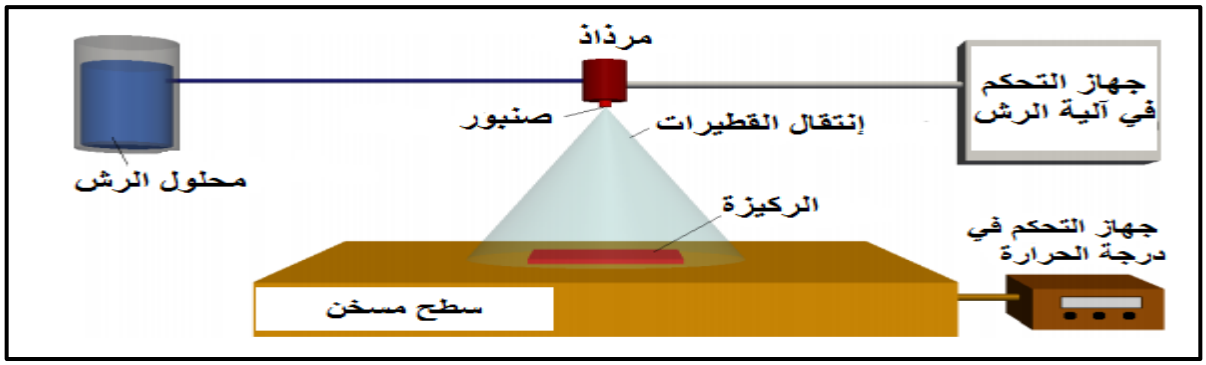
II-3-2-2 تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis):

تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية .

ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك عام (1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [15].

تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة [16].

تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ،أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك تعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة تحت درجة(حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة القاعدة الساخنة، كنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق .



الشكل (5.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [16].

II-3-2-3 المحلول الهلامي (Sol-gel) :

عُرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية [17]، والمبدأ الاساسي لهدة التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالبا لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبين لتشكل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس(غمس الركيزة)أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [18].

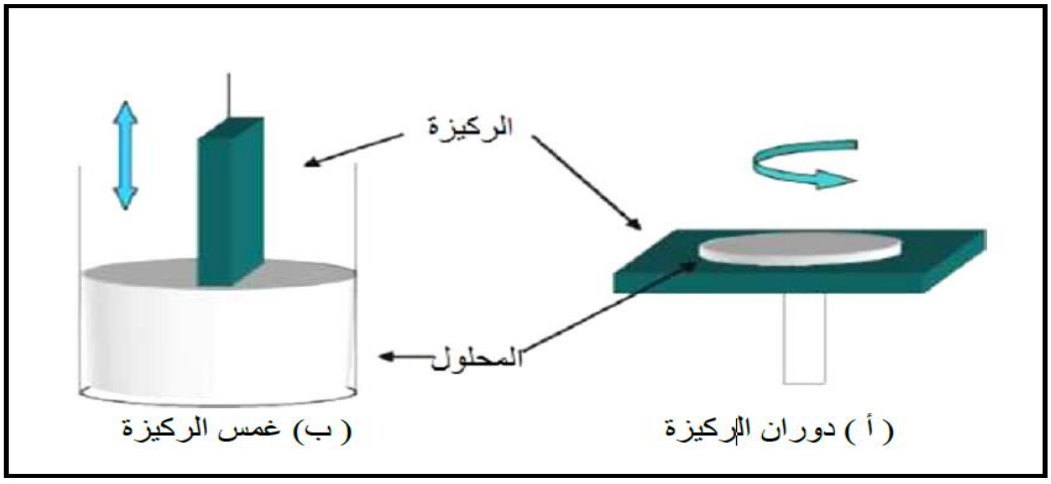
❖ **الترسيب بالغمس (dip-coating):**

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، يوضح طريقة الترسيب بالغمس.

❖ **الترسيب بالطرد المركزي(Spin-coating):**

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخُ ر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية و التبلورية [19].



الشكل(6.II): رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة [19].

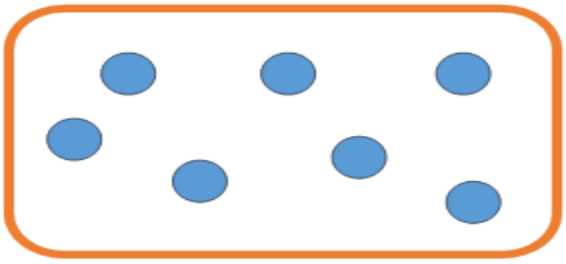
II-4 آليات نمو الأغشية الرقيقة :

تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك أن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب، ومن هذه العوامل نذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي [20] .

- إنتاج المواد المرسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات...) المناسبة.
- نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتوضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية:

II-4-1 مرحلة توضع الأيونات:

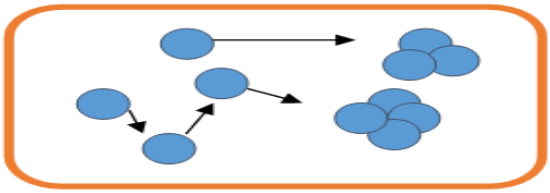
هذه الظاهرة ترافق التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ وتلتصق على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل أيونات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة، الشكل (7.II) يوضح مرحلة توضع الأيونات.



الشكل (7.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة [20].

II-4-2 مرحلة الالتحام:

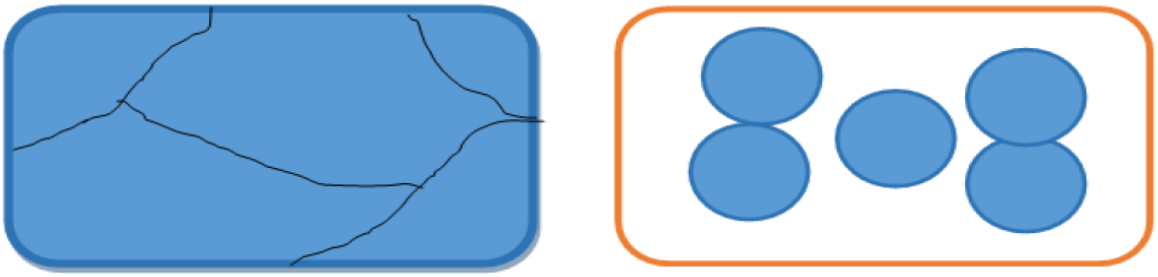
تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة، الشكل(8.II) يوضح هذه المرحلة.



الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [21].

II-4-3 مرحلة النمو:

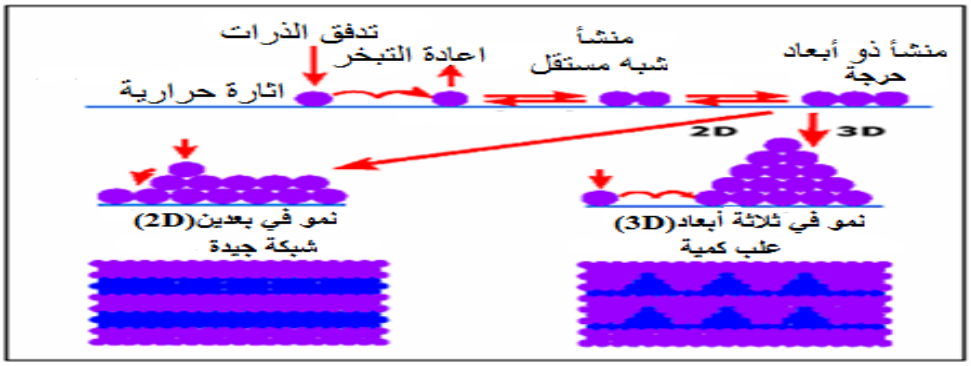
تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة، الشكل (II .9) يوضح مرحلة النمو.



(b) (a)

الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [20].

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe) ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Weber-Volmer) وأخيرا نمط المختلط و يسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين [21].



الشكل (10. II): رسم تخطيطي لمختلف انماط نمو الطبقات الرقيقة [20].

II-5 طرق المعاينة:

عند تحضير الشرائح الرقيقة يجب الاستعانة بطرق (تقنيات) عديدة لمعرفة خصائص العينات المحضرة، ومن هنا سندرس في هذا الفصل التقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة لهذه الطبقات الرقيقة .

II-5-1 حيود الأشعة السينية:

تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات . فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط إنعراج . نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة.

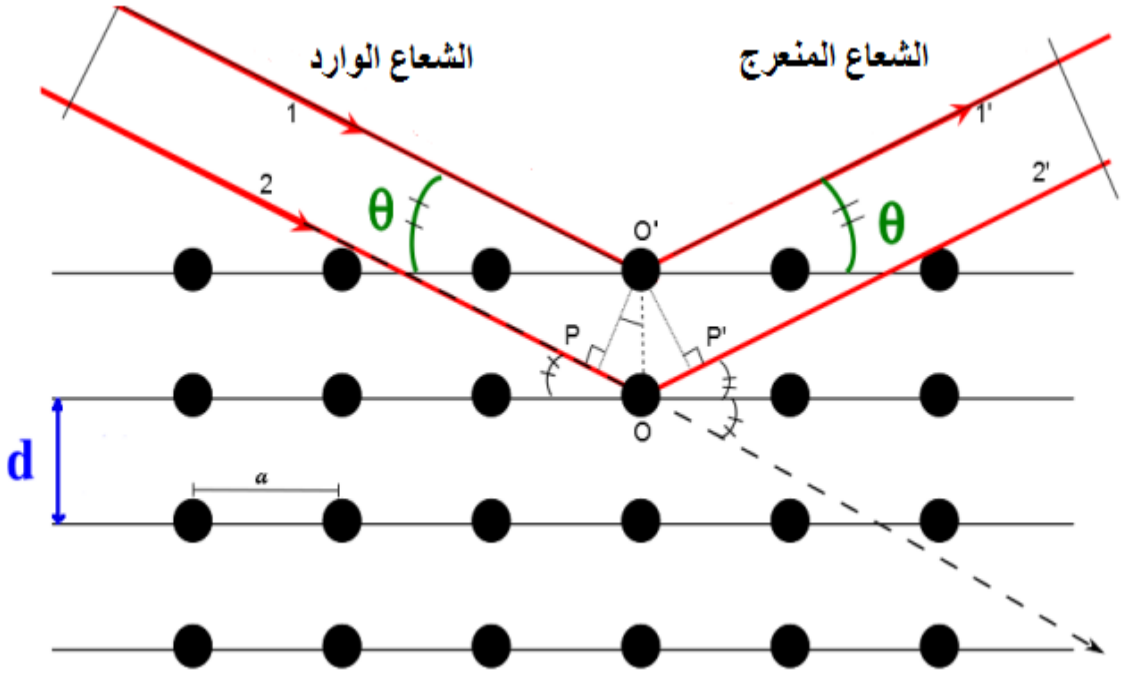
تهدف طريقة الإنعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور(polycrystalline) . إن سهولة الوصول إلى إنعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية . هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية ، تمثيل الطور والحجم البلوري . المواضع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات . ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي [22]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad (1.II)$$

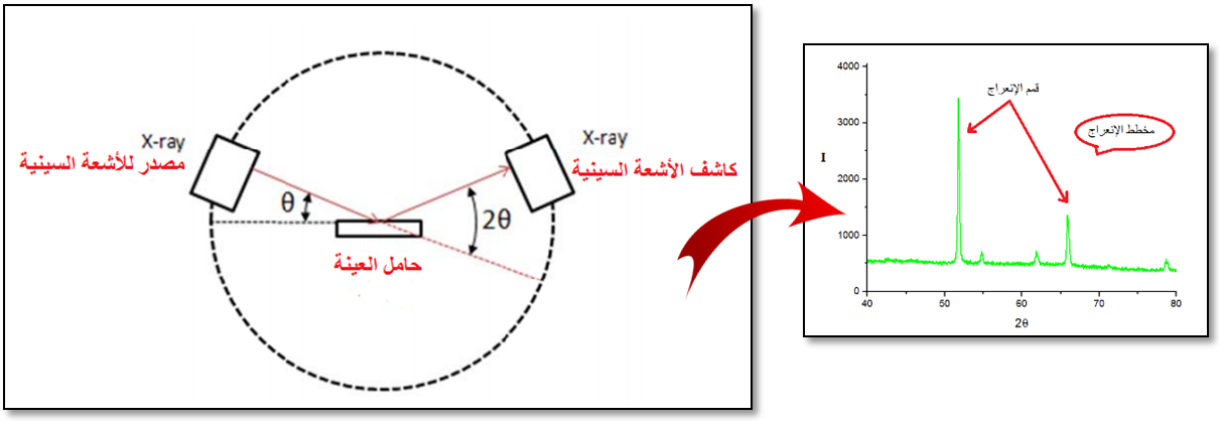
λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية .

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية .



الشكل (11.II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [15].



الشكل(12.II) :رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) [22].

2-5-II الخصائص البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد للتركيب بنية أكسيد النحاس بنية(مكعبة)، بحيث ان العلاقة بين المسافات الذرية للسطوح (hkl) والثوابت البلورية تكون كالتالي [22]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+ \quad k^2+ \quad l^2}} \qquad (2.\,II)$$

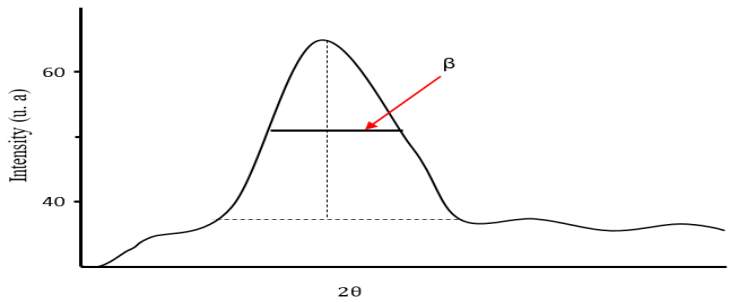
إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة . ويعبر عنه بإستخدام عبارة شيرر التالية [23]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (3.\,II)$$

يأخذ k كثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (λ =1.54056A°) .

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة .



الشكل (13.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β [21].

II-5-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

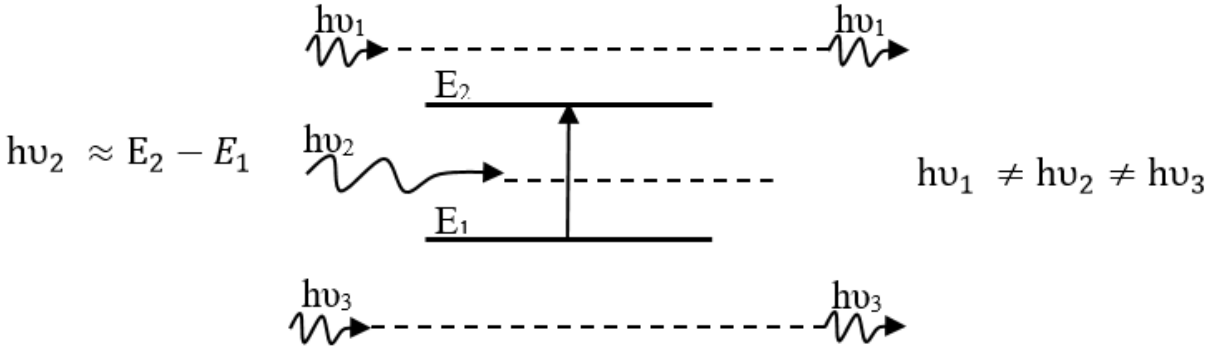
لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات(إمتطاط أو إنثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها إهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف ، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي [21]:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($4000\text{-}14000 cm^{-1}$) .
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($650\text{-}4000 cm^{-1}$) .
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة($650\text{-}20\ cm^{-1}$) .

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة[21].

❖ **مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:**

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جدا، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة .بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز والشكل(II .14) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [21].



الشكل (II.14): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [21].

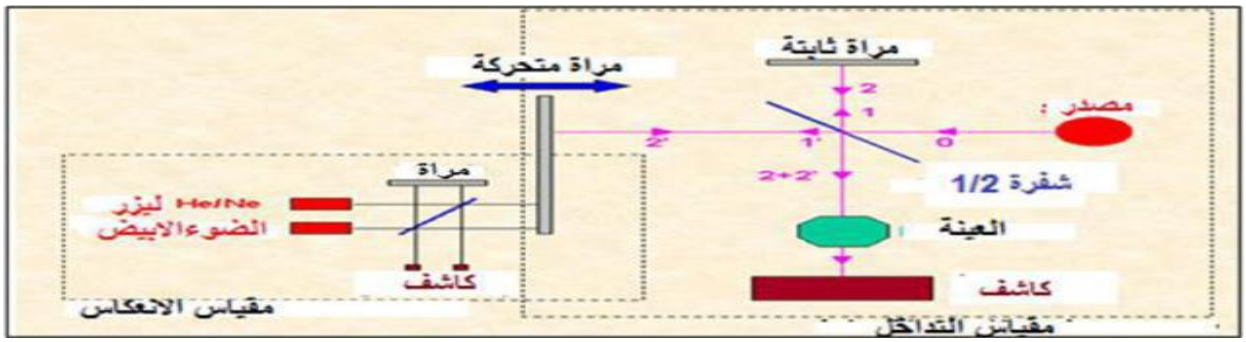
الفوتون الذي طاقته (hυ) المساوية لفارق الطاقة (E_2- E_1) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [21].

❖ **كيفية عمل الجهاز:**

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (IRAffinity-1)، يستخدم من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات، ثم يتم مقارنة نمط الامتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة[3] .

الشكل (15.II) :جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه [3].

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحنى، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف عادة يكون حراري يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوريه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء[3].



الشكل (16.II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء[3].

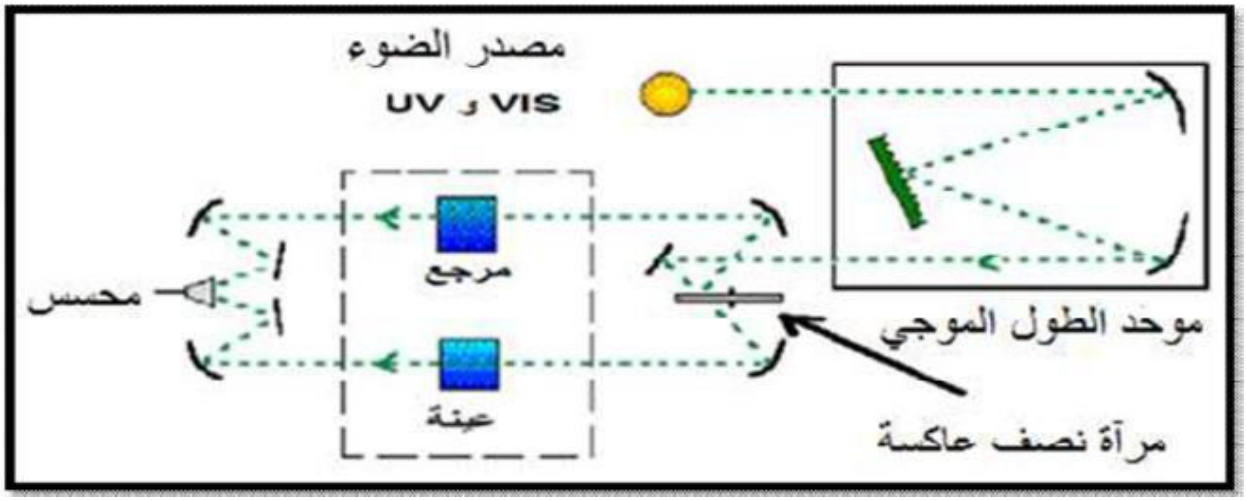
II-5-4الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفه وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، ونذكر منها: النفاذية و

الانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار وسمك الغشاء الرقيق والفاصل الطاقي.

II-3-5-1التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية:

تتميز مجالات التحليل الطيفي عموما حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز [20]: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة الفوق البنفسجية وفي المجال المرئي ، وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، وجزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها إنتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي-350 (800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-350nm)



الشكل (17.II): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي [15].

ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية للغشاء الرقيق تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها، الفاصل (Eg) الطاقي، معامل الانكسار..إلخ [15].

II-3-5-2- تحديد معامل الامتصاص :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذلك بإستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون(Beer) والذي يعطى بالمعادلة (4. II)[23].

$$T = e^{(-\alpha d)} \qquad (4.\,II)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء الرقيق.

و يعطى معامل الإخماد بالمعادلة (II. 5) .

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (5.\text{II})$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة(5.II) فان معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln\left(\frac{100}{(T(\%))}\right) \qquad (6.\text{II})$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \qquad (7.\text{II})$$

حيث:

A: الإمتصاصية.

II-3-5-3 تحديد الفاصل الطاقي:

يعرف الفاصل الطاقي Eg بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضورة 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 الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الأخر . والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقي Eg تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي [23]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - Eg) \qquad (8.\text{II})$$

حيث:

B: ثابت.

Eg : الفاصل الطاقي ووحدته (eV).

hυ : طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحني بين ^{2} (αhν) وطاقة الفوتون(hν) وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة$((\alpha h\nu)^2 = 0)$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا يحقق المعادلة (hυ = Eg) ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [24] .

II-3-5-4 تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ Eu من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص كالتالي [20] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)} \qquad (9.\text{II})$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة :

$$ln\alpha = ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \qquad (10.\text{II})$$

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

E_u: طاقة أورباخ .

و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى $\left(\frac{1}{E_U}\right)$ الناتج.

II-5-3-5 قياس السمك و قرينة الانكسار:

من أجل حساب سمك و قرينة إنكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النحاس الغير معالج حراريا و المعالج حراريا، يمكن إستخدام برنامج (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك و قرينة الإنكسار لأغشية المحضرة إنطلاقا من قيم النفاذية.

II-5-4 الخصائص الكهربائية:

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة ومن هذه الثوابت المقاومية الكهربائية .ولتحديد نوع نصف الناقل نستخدم قياسات فعل هول [25].

II-5-4-1 تقنية النقاط الأربعة:

تهدف تقنية النقاط الأربعة بمعرفة قيمة مقاومة الأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، بحيث يعتمد مبدؤها على توفير مصدر تيار(I) يمر من أربعة مجسمات مصطفة على شكل خط مستقيم تفصلهما مسافات متساوية متوضعة على سطح الغشاء الرقيق كما هو موضح في الشكل ، بحيث يمر التيار بين المجسمين الخارجين، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد(U) ، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة a التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة (d)، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحدد قيمة المقاومة R_s بالعلاقة:

$$\frac{U}{I} = K\frac{\rho}{d} \qquad (11.II)$$

حيث:

ρ : مقاومية الغشاء الرقيق.

d : سمك الغشاء الرقيق.

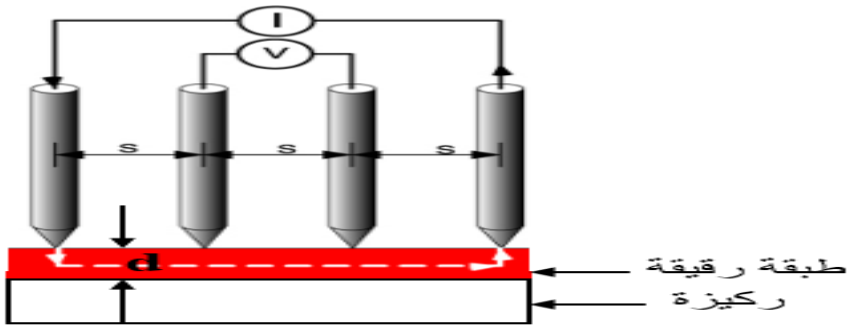
$\frac{\rho}{d}$:تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها(Ω) .

K : تمثل معامل التناسب من الشكل (π/ ln2).

وبتعويض قيمة k في العلاقة (11. II) نتحصل على العلاقة (12.II) التي تسمح بحساب المقاومية:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{ln2} \quad \left(\frac{U}{I}\right)\right) \qquad (12.II)$$

الشكل (18. II) يوضح تقنية المسابر الأربعة:



الشكل (18.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [26] .

الخلاصة:

لقد درسنا في هذا الفصل إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها ومبدأ ترسيبها وآلية نموها وكذلك طرق ترسيبها، حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكل طريقة إيجابيات وسلبيات، وأضف إلى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية، وتم التطرق إلى الأجهزة المستعملة في المعاينة وكيفية عملها.

مراجع الفصل الثاني

[1] L. B. FREUND, S. SURESH, thin film materials stress, defect formation andsurface evolution, Combridge university Press, New York, 2,11,(2003).
[2] B. Godbole, N. Badera, S.B. Shrivastav et V. Ganesan. Asimple chemicalspray pyrolysis apparatus for thin film preparation. Jornal of Instrum. Soc of india vol 39N 1. Mars, 2009.
[3] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016/05/25.

[4] P. A. SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. res, 8(5), 1-6,(2016).
[5] A. TABET, optimisation des conditions d'élaboration (température desubstrat et distance bec-substrat) des films minces des ZnO par spray, mémoire de magister, université Biskra ,4, (2013).
[6] O. DARANFAD, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 5-13, 16, 17, 21.
[7] ح. بن سالم، دارسة الخصائص الفيزيائية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
[8] خ. قنجراوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام وحساب عرض المجال المحضور للإنتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد.36، العدد. 5، 2014.
[9] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat,(2445)

[10] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, NewYork, (1966).
[11] E. Salonen, Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon , Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
[12] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, HarvardUniversity, (2004).
[13] A. Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc". Université Blaise Pascal. novembre, (2004).
[14] A. Hafdallah, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, thème de magister, université de Constantine, (2007).
[15] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير(SnO) المطعم بالحديد(Fe) مذكرة ماستر، أكاديمي، جامعة الوادي، 2016.
[16]G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, Thin layers deposited by the pyrosol process, Thin Solid Films , vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90, 1981.

[17] W. Hamd, Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale degels et de couches minces de SnO2, thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.

[18] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[19] S. Menakh, ontribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).

[20] م .حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

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

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

[23] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية(ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD ،العدد2، المجلد 5، 2012.

[24] M. Ban Kalid, Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J. Technology,Vol. 30, Nos. 6, P. 140, 2012.

[25] د. شريف أحمد خيري، د. حسن حسين حسن، 'أشباه موصلات ' دار الفكر العربي ، 2008.

[26] S. Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO2, SnO2: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, thèse de magister, Université Ferhat Abbas- Setif.

الفصل الثالث

العمل التجريبي والنتائج

يهدف الفصل لتقديم مجموعة من الافكار حول نظام الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر المتبع في العمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النحاس(Cu_xO_y) عند درجة الحرارة (400^0C) ثم معالجة العينات الأخرى عند درجات حرارة ^0C(500،475،450،425)، كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مستحدثة ومتنوعة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات واستخدامات جديدة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم التقنيات والتجهيزات التي استعملت.

- انعراج الاشعة السينية (XRD)
- الاشعة (تحت البنفسجية، المرئية وتحت الحمراء).

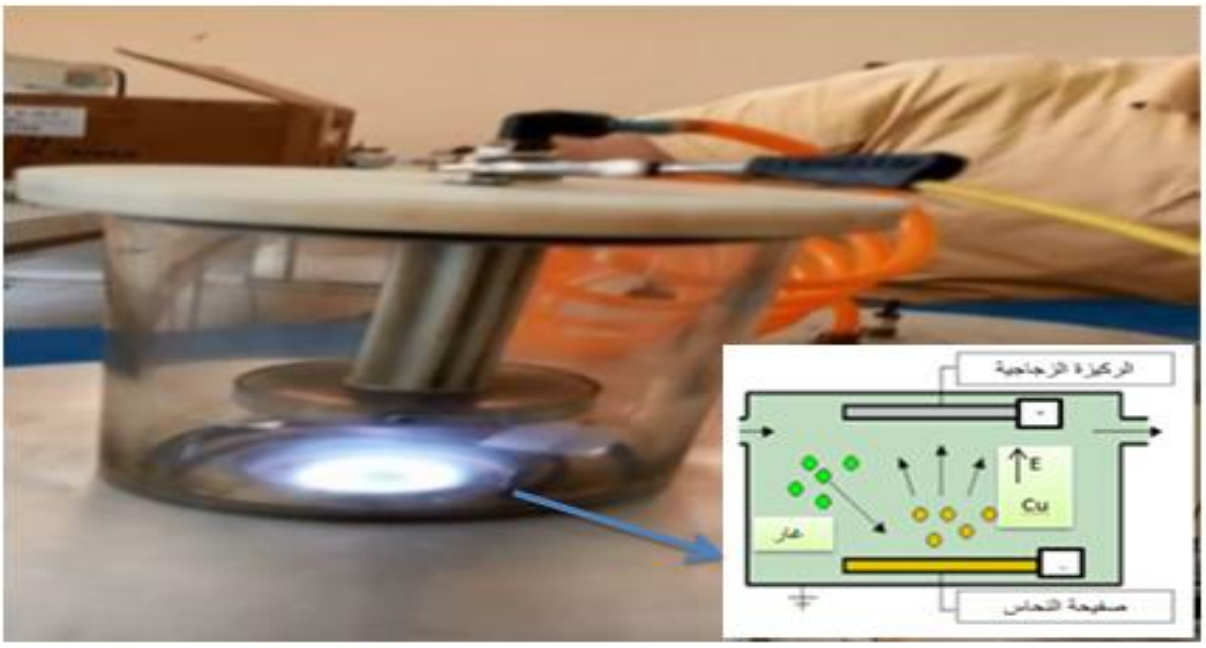
تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد النحاس(Cu_xO_y) فمن خلال طيف انعراج الأشعة السينية يتم التعرف على(هوية المعدن، نوع البنية، مستويات الانعراج و ثوابت الشبكة)، ومن خلال طيف النفاذية أيضا يمكن التعرف على الفاصل الطاقي(Eg) والعيوب البلورية (Eu) وذلك من خلال الانتقالات الضوئية للأشعة تحت البنفسجية والمرئية.

III-1 ترسيب أغشية بتقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر:

إن العمل التجريبي تم انجازه على مستوى مخبر(VTRS) بجامعة الوادي الشهيد حمه لخضر-الوادي، تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر **(DC magnetron Sputtering)**، حيث نستعمل صفيحة من نحاس (Cu) كمصدر لذرات النحاس في منظومة الترسيب وتعتمد هذه الطريقة على عدة عوامل منها:

- نوع الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- بعد الركيزة على صفيحة النحاس (الهدف).

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية الرقيقة هي أيونات النحاس المقتلعة من المادة المعدنية (الهدف) بمعدلات عالية خلال العملية، تصل إلى الألاف من الايونات في الثانية الواحدة، حيث يتم توجيه هذه الأيونات مباشرة نحو الركيزة الزجاجية بواسطة الحقل الكهربائي الناتج عن تيار مستمر كما يتضح في الشكل(1.III).



الشكل(1.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر.

III-1-1 تحضير الأغشية الرقيقة:

III-1-1-1 تحضير القواعد الزجاجية:

تم استخدم قواعد زجاجية من نوع (Standdart glass Lames Perte-objets - REF-0302-0004) و أبعادها (25×75mm). مع ضرورة تنظيف القواعد الزجاجية بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف وما لذلك من اثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه.

الشكل (2.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

III-1-1-2 عملية الترسيب:

عند تسليط جهد كهربائي عالي في حدود (2.2 kv) على اللبوسين الموجدين داخل الغرفة المفرغة من الهواء لتقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر ، نلاحظ تشكل بلازما بين اللبوسين ويرافق هذه البلازما اقتلاع ذرات النحاس من الصفيحة السفلية والتي سميت الهدف متجهة نحو الركيزة الزجاجية الموجودة في الأعلى وذلك بفعل وجود الحقل الكهربائي وهذا من خلال مدة زمنية كافية لترسيب الأغشية بالسمك المطلوب.

III-1-1-3 المعالجة الحرارية للأغشية المحضرة:

بعد الحصول على الأغشية المحضرة سابقا نقوم بمعالجتها حراريا لمدة نصف ساعة عند درجات الحرارة التالية ^0C(425،450،475،500)، ونحافظ على عينة بدون معالجة محضرة في درجة الحرارة ^0C(400) وذلك قصد معرفة أطوار تشكيل أكسيد النحاس(Cu_xO_y).

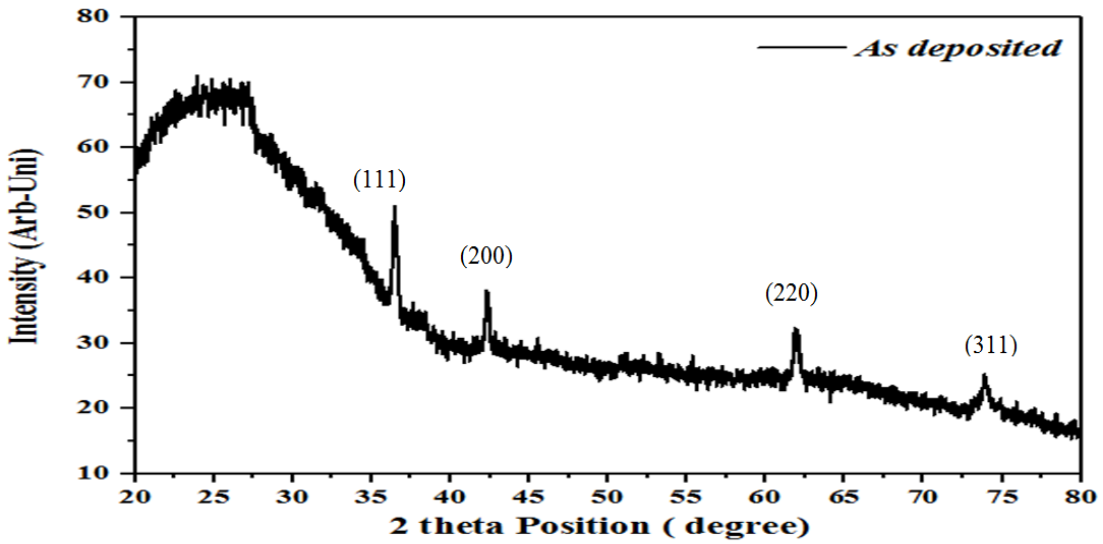
III-2 الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:

III- 2-1 انعراج الأشعة السينية:

إن تحليل نتائج انعراج الاشعة السينية للأغشية المحضرة لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) بدون معالجة حرارية (As deposited) وبالمعالجة الحرارية (post Annealing)، تظهر أطياف الأشعة السينية عدة قمم متوافقة مع Cu_2O(JCPDS0.5-0.667) الملف المرجعي لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) ذو بنية مكعبة. تعدد القمم يعني أن الأغشية المحضرة ذو بنية متعددة التبلور.

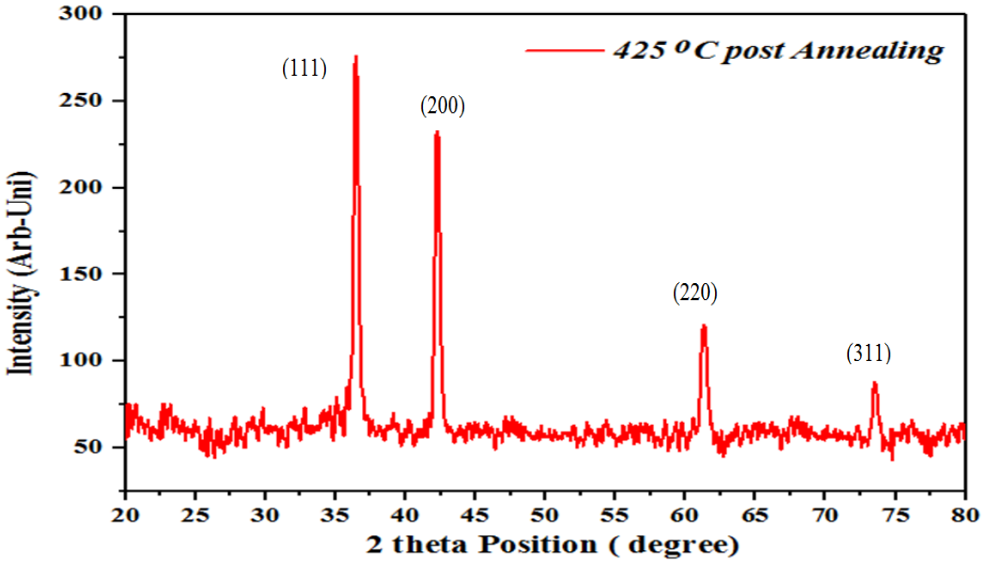
من خلال منحنى أطياف الأشعة السينية نلاحظ أن القمم (111) الموافقة للزاوية $2\theta = 36.4°$ و(200) الموافقة للزاوية $2\theta = 42.2°$ والقمم (220) الموافقة للزاوية $2\theta = 61.3°$ والقمم (311) الموافقة للزاوية $2\theta = 73.5°$.

في الشريحة بدون معالجة حرارية (As deposited) نلاحظ أن التبلور مزال ليس بصورة جيدة مع ظهور أربعة قمم بشدة ضعيفة في حين القمة التفضيلية (111) كما يظهر في الشكل (3.III) .



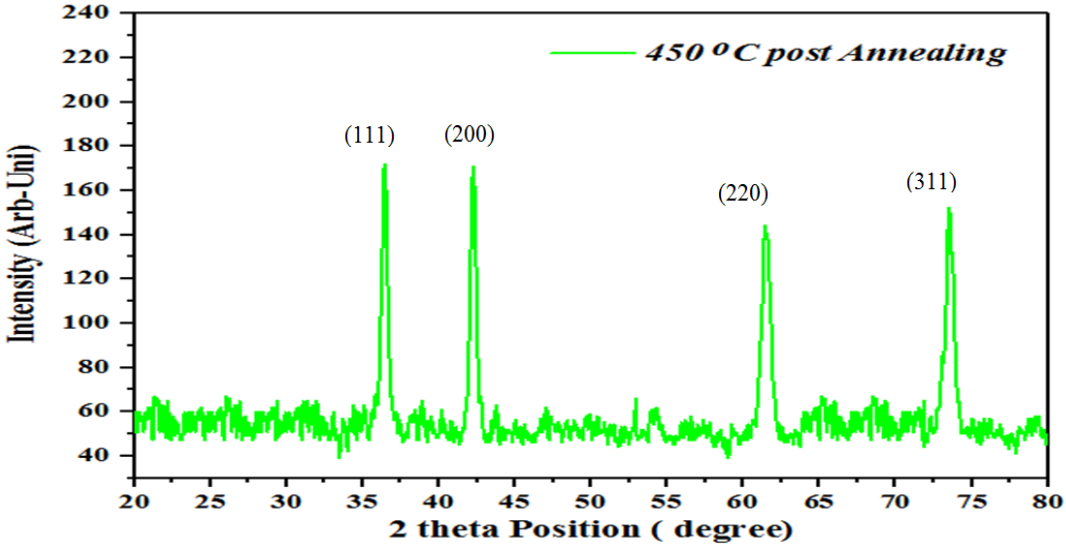
الشكل (3.III): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - As deposited).

أما في الشريحة المعالجة عند درجة حرارة قيمتها $T = 425°C$ (425 ^oC post Annealing) خلال نصف ساعة. نلاحظ القمة التفضيلية بقيت كما هي مقارنة بالشريحة الغير معالجة حراريا، وتبين أيضا أن درجة الحرارة زادت في القمة (200) بقيمة معتبرة، وزيادة القمة (220) مقارنة بالشريحة الغير معالجة حرارية، أما القمة (311) لم تتغير. وهذا يدل على أن درجة الحرارة ساهمت في عملية التبلور لهذه الشريحة كما يظهر في الشكل (4.III).



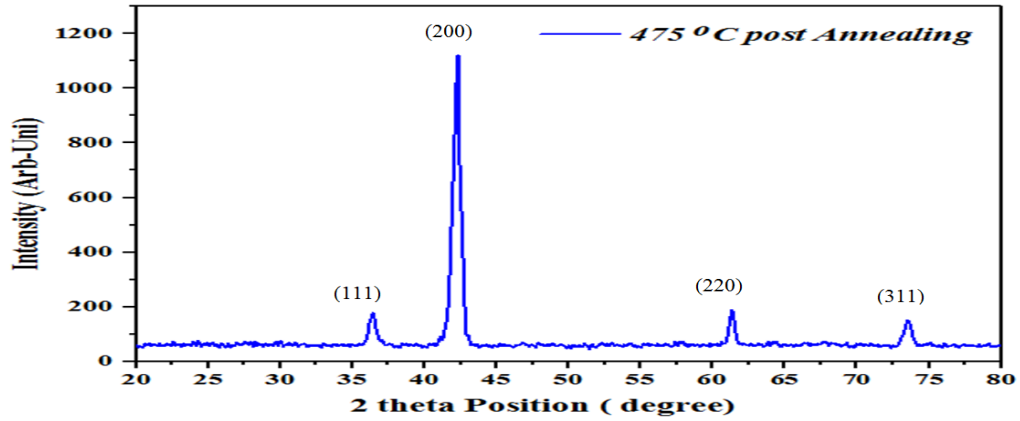
الشكل (4.III): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 425 °C post Annealing).

أما الشريحة المعالجة عند درجة حرارة قيمتها $T = 450°C$ (450 °C post Annealing) خلال نصف ساعة. نشاهد أن القمتين (111) و(200) لهما نفس الطول تقريبا مع نقصان في القمة (111) وزيادة القمة (200) مقارنة بالشريحة المعالجة عند درجة حرارة ($T = 425°C$)، والقمتين (220) و(311) زادا بقيمة ملاحظة كما يظهر الشكل (5.III) .



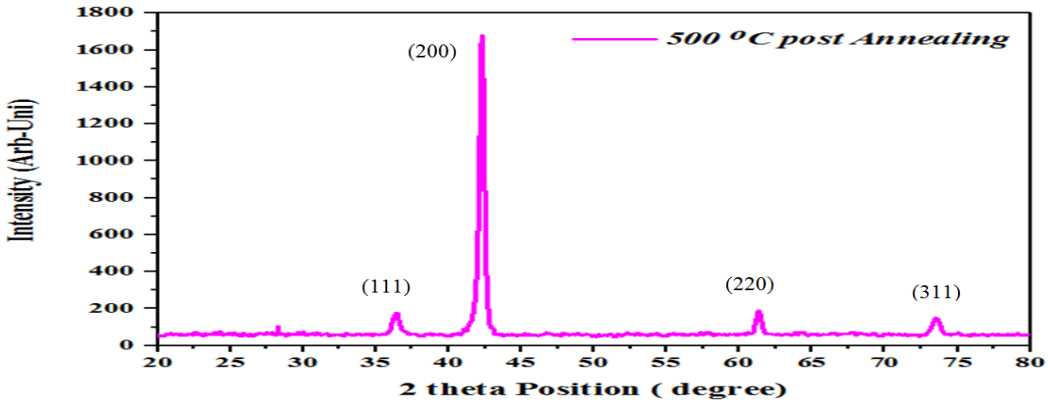
الشكل (5.III): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 450 °C post Annealing).

أما الشريحة المعالة عند درجة حرارة قيمتها $T = 475°C$ (475 °C post Annealing) خلال نصف ساعة. نلاحظ تغير في الاتجاه التفضيلي إلى القمة (200) مع انخفاض ملحوظ في بقية القمم الأخرى (111)، (220) و(311) مما يدل على أن الزيادة في درجة الحرارة للشرائح المحضرة بالمعالجة الحرارية ساهمت في عملية التبلور الجلي وفي اتجاه تفضيلي واحد تقريبا وهو (200) كما يظهر في الشكل (6.III).



الشكل (6.III): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 475 °C post Annealing).

أما الشريحة المعالة عند درجة حرارة قيمتها $T = 500°C$ (500 °C post Annealing) خلال نصف ساعة. لا نلاحظ أي جديد مقارنة بالشريحة المعالجة عند درجة حرارة ($T = 475°C$) سواء في زيادة مفرطة في شدة القمة التفضيلية (200) كما يظهر في الشكل(7.III).



الشكل (7.III): طيف انعرج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O - 500 °C post Annealing) .

والجدول (1.III) يوضح الملف المرجعي لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O(JCPDS0.5-0.667) حيث (a=4.1678) القيمة النظرية لأكسيد النحاس الأحادي.

الجدول (1.III): بطاقة أكسيد النحاس الأحادي (JCPDS0.5-0.667).

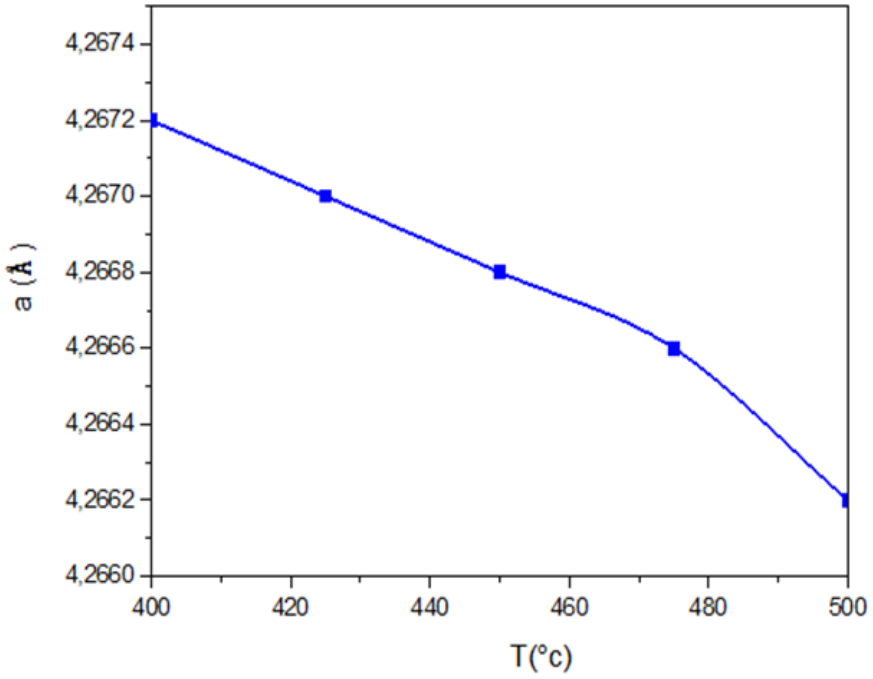
a(A°)	hkl	$d_{hkl}(A^\circ)$	2θ(°)	
4.1678	(111)	2.4640	36.419	Cu_2O(JCPDS0.5-0.667)
	(200)	2.1385	42.208	
	(220)	1.5094	61.345	
	(311)	1.2865	73.528	

III-2-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

تم حساب ثوابت الشبكة (a) و (b) و (c) للأغشية أكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) بالمعالجة الحرارية وبدون معالجة الحرارية وذلك باستخدام العلاقة التالية [1]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + \ k^2 + \ l^2}} \qquad (2.II)$$

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS0.5-0.667) للأكسيد النحاس (Cu_2O) نلاحظ أن كل ثوابت الشبكة c= b=a مقاربة بالقيمة النظرية (a=4.1678 A°) حيث قيم (a) المتحصل عليها من الشرائح المحضرة تتناقص بزيادة في درجة الحرارة ضمن المجال (4.2672- 4.2662A°) كما يظهر في الشكل (8.III) . النقص يدل على أن الزيادة في درجة الحرارة أدى إلى تفضيل الاتجاه التفضيلي (200) والزيادة في إجهادات على البنية البلورية وبتالي أدى إلى نقصان في ثوابت الشبكة.



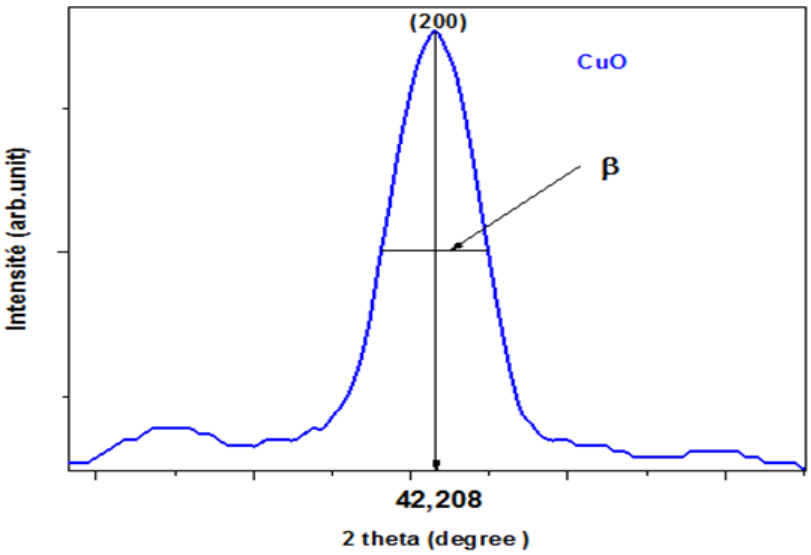
الشكل (8.III): يوضح تغيرات ثابت الشبكة (a) بدلالة درجة الحرارة.

III-2-3 القد الحبيبي:

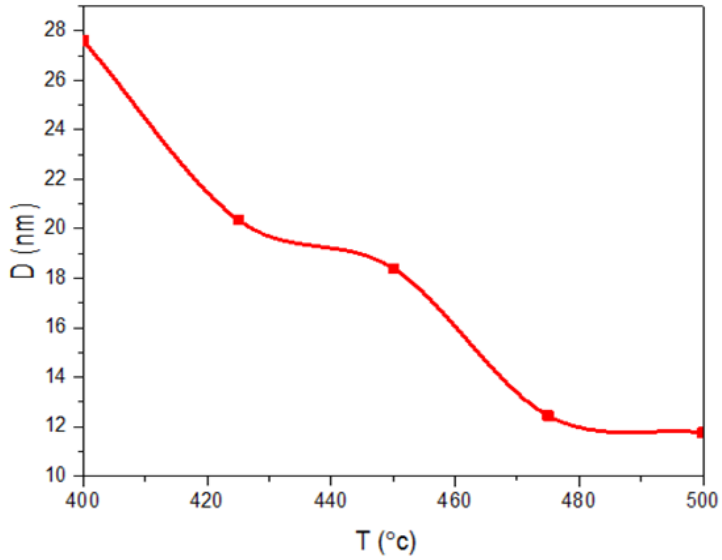
تم حساب معدل حجم البلورات للأغشية المحضرة باستخدام علاقة ديباي شرر(Scherrer) من المعادلة الأتية (3. II) [2]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (3.II)$$

والشكل (9.III) يبين كيفية تعيين β انطلاقا من طيف انعراج الأشعة السينية. وقد وجدنا أن قيمته تتزايد بزيادة درجة الحرارة. ومنه القد الحبيبي يتناقص لأنه يتناسب عكسيا مع β لأن زيادتها يعني الزيادة في عرض القمة مما يؤدي إلى نقصان القيد الحبيبي كما يظهر في الشكل (10.III) .



الشكل (9.III): تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية.



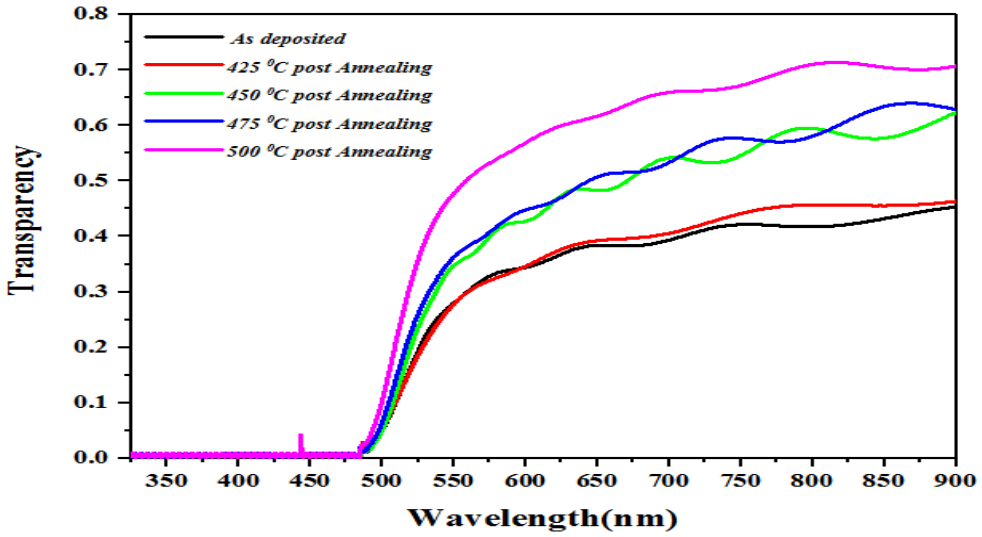
الشكل (10.III): يوضح تغيرات قيم الحجم(القد) الحبيبي بدلالة درجة الحرارة.

3-III الخصائص البصرية:

1-3-III النفاذية (Transmitance) :

يتبين من خلال الشكل (11.III) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي في مدى الأطوال الموجية (325-900 nm) لجميع أغشية أكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) من دون معالجة حرارية (As deposited) وبالمعالجة الحرارية (post Annealing)، تبين النتائج أن جميع أغشية أكسيد النحاس (Cu_2O) تمتلك امتصاصية عالية جدا (نفاذية شبه منعدمة) في المجال (325-475 nm) ويعود ذلك إلى عمليات الامتصاص الاساسية الناشئة عن عملية انتقال حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ضمن هذا المجال وهذا يتوافق مع الامتصاص في الفاصل الطاقي [3]، ثم تبدأ النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي ضمن المجال (475-900 nm) ومن الملاحظ أيضا كلما زادت درجة الحرارة تزداد

النفاذية ويعود ذلك إلى عدة عوامل أهمها نقصان التشتت نتيجة نقصان في السمك (خشونة السطح) مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي تزداد النفاذية [4].

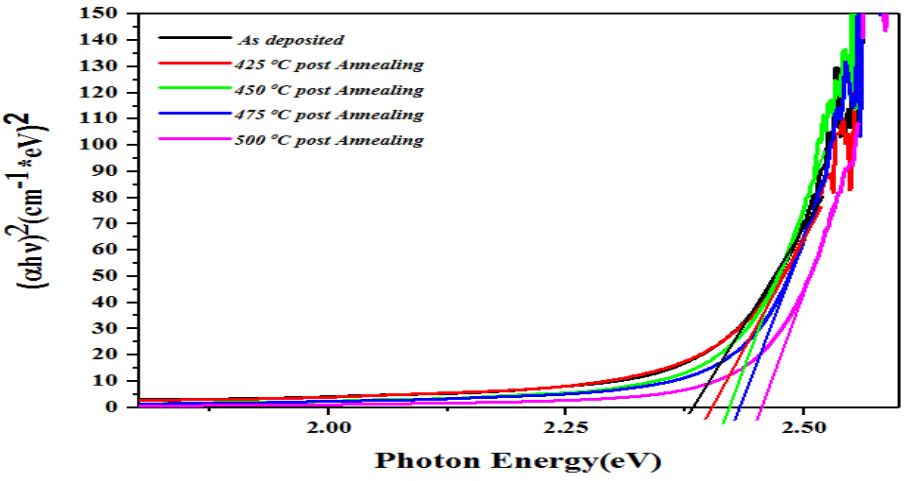


الشكل (III. 11): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (Cu_2O).

III-3-2 الفاصل الطاقي:

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل.

يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال العلاقة (Tauc) التي تعتمد على تمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ وفقا لتغير $(h\upsilon)$. ويوضح الشكل (III. 12) منحنيات تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس (Cu_2O) المحضرة بدون معالجة حرارية (As deposited) وبالمعالجة الحرارية (post Annealing)، بينت النتائج أن قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها تزداد بزيادة درجة الحرارة من 2.381 (eV) إلى غاية 2.450(eV) أنظر الجدول (III. 2)، تفسر هذه الزيادة الطفيفة في قيمة الفاصل الطاقي (Eg) بعدة عوامل أهمها نقصان في العيوب البلورية أي أصبحت لها إجهادات (contrainte)أدت إلى نقصان العيوب البلورية [5].



الشكل (III.12): منحني تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس (Cu_2O).

الجدول (2.III): قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليه لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O).

العينات (Cu_2O)	الفاصل الطاقي (eV)
As deposited	2.381
425 °C post Annealing	2.402
450 °C post Annealing	2.420
475 °C post Annealing	2.430
500 °C post Annealing	2.450

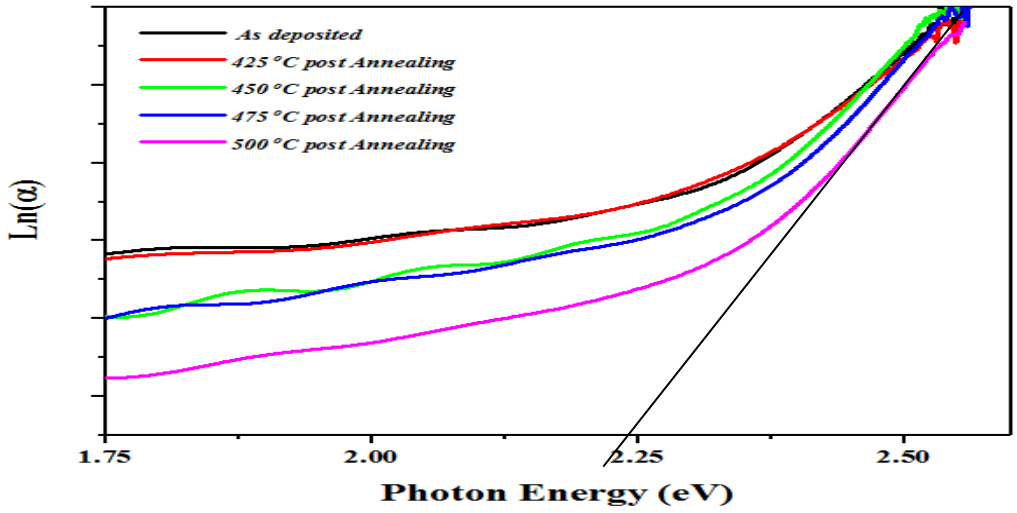
III-3-3 طاقة أورباخ:

طاقة اورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (4.III) [6].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \qquad (4.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة اورباخ (E_u) من رسم منحى تغيرات الدالة الخطية ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\upsilon$) الموضحة في الأشكال (13.III)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة اورباخ (E_u).

تبين من خلال قيم القيم المتحصل عليها الموضحة في الجدول (3.III) أن قيم طاقة اورباخ متناقصة بزيادة درجة الحرارة ويفسر نقصان طاقة اورباخ مع زيادة الفاصل الطاقي بنقصان في العيوب البلورية وهذا ما يتوافق مع النتائج السابقة علما أن طاقة اورباخ تتناقص كلما زاد الفاصل الطاقي والعكس بالعكس صحيح .

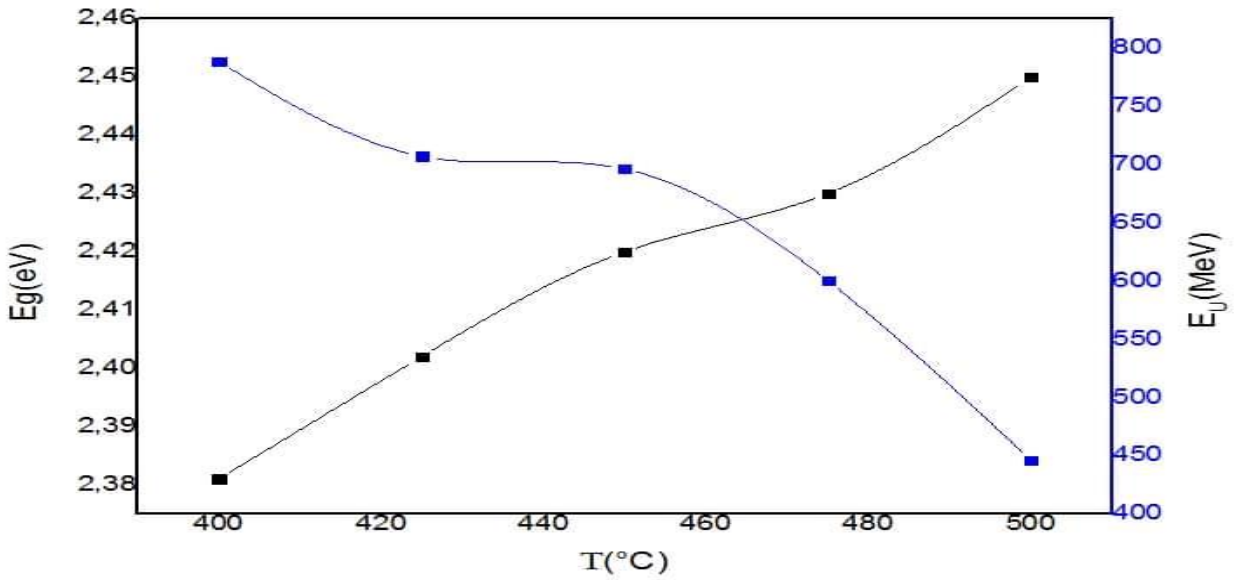


الشكل (13.III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة ($h\upsilon$) لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O).

الجدول (3.III): قيم طاقة اورباخ المتحصل عليها لأغشية أكسيد النحاس(Cu_2O).

العينات(Cu_2O)	طاقة اورباخ (meV)
As deposited	197
425 ^oC post Annealing	183
450 ^oC post Annealing	144
475 ^oC post Annealing	139
500 ^oC post Annealing	124

يبين الشكل (14.III) التغير العكسي ل قيم (Eu) مع (Eg) ، حيث (Eg) تزداد و(Eg) تنقص ، ويعود ذلك لنقصان العيوب البلورية.



الشكل (14.III): التغير العكسي لـ قيم (Eu) مع (Eg).

III-4-3 تحديد سمك الأغشية:

لتحديد سمك الأغشية المرسبة هناك العديد من الطرق والتقنيات، حيث قمنا بتحديد سمك أغشية أكسيد النحاس باستخدام برنامج (Hebal Optic).بينت النتائج أن قيم سمك الأغشية تتناقص بزيادة درجة الحرارة كما يظهر في الجدول (4.III).ويفسر ذلك النقصان بنقصان ابعاد الخلية (a) الأساسية للبلور وكذلك نقصان القد الحبيبي للأغشية المعالجة حراريا انطباقا مع الفقرتين (III-2-2) و(III-2-3).

الجدول (4.III): قيم السمك المتحصل عليها من برنامج(Hebal Optic).

العينات(Cu_2O)	السمك(nm)
As deposited	788
425 ^oC post Annealing	707
450 ^oC post Annealing	696
475 ^oC post Annealing	600
500 ^oC post Annealing	446

الخلاصة:

تمحورت دراستنا في هذا الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة بتقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستر لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) بالمعالجة الحرارية (post Annealing) وبدون المعالجة الحرارية (As deposited). فمن خلال دراستنا البنيوية لانعراج الأشعة السينية تبين لنا أن الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) ذو تركيب مكعبي متعدد التبلور وينمو في الاتجاه التفضيلي (200)، نقصان ثابت الشبكة (a) نتيجة للتأثير درجة الحرارة، وزيادة النفاذية الضوئية بزيادة درجة الحرارة في المجال (475-900 nm) ، أما قيم الفاصل الطاقي تتزايد بزيادة درجة الحرارة من(2.381eV) إلى (2.450eV) ، بينما طاقة أورباخ تتناقص بزيادة درجة الحرارة ويعود ذلك لنقصان العيوب البلورية.

مراجع الفصل الثالث

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

[2] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature ,Materials Chemistry and Physics, 111_351(2008).

[3] M. Dahrul, H. A. Irzaman, Preparation and Optical Properties Study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPBS Satellite, Procedia Environmental Sciences,Bogor Agricultural University Indonesia, 33_ 661, (2016).

[4] J. B. Forsyth, S. Hull, The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO , J .phys. Condens. Matter, 3_5257 , (1991).

[5] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية اوكسيد النحاس CuO المحضرة بطرية الرش الكيمياوي الحراري وتأثير اشعاع كاما عليها، مجلة العلوم المستنصرية، المجلد 23، العدد2، 2012.

[6] F. Urbach, Phys. Rev, 92 _ 1324,(1953).

الخـاتمة العامة

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة للأكسيد الناقلة الشفافة تقدم ملحوظ في ميدان الصناعة خاصة مجال الإلكترونيك و الإكتروضوئي، وذلك من خلال تتالي الابحاث و الدارسات على هذه المواد. ويعود الفضل في ذلك إلى الخصائص الجيدة والمتميزة التي تتمتع بها هذه المواد بالإضافة إلى تعدد طرق الترسيب والتي من بينها طريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر المستعملة في بحثنا هذا.

تضمن هذا العمل أولا على دراسة نظرية للأكسيد الناقلة الشفافة بصفة عامة و أوكسيد النحاس (Cu_xO_y) بصفة خاصة، وقمنا بتوضيح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكسيد الناقلة الشفافة بنوعيها الفيزيائية والكيميائية وقد أكدت هذه الدراسة بأن تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر على بساطتها وهي تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكسيد معادن تتصف بمواصفات متميزة وجيدة، ثم تطرقنا إلى طرق المعاينة التي تصف مميزات هذه الطبقات والتي كانت من ضمنها مطيافية الأشعة فوق البنفسجية– المرئية، ومطيافية تحت الحمراء بالاضافة إلى التركيب التجريبي المعتمد في عملنا ومن ثما إعطاء نتائج التجربة ومناقشتها.

تم تحضير أغشية أكسيد النحاس (Cu_xO_y) على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر ثم تمت معالجتها حراريا لمدة نصف ساعة عند درجات الحرارة °C (425,450,475,500)، وبالمحافظة على عينة بدون معالجة المحضرة في درجة الحرارة (400 °C). وقد تم دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية أن الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) ذات تركيب مكعبي متعدد التبلور وبالاتجاه التفضيلي (200) ، وقد وجد أن الزيادة في درجة الحرارة أدت إلى زيادة في طول القمة التفضيلية (200)، أما معدل الحجم الحبيبي فإنه يتناقص بزيادة درجة الحرارة.

سمحت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال دراسة منحى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (900 nm -325) وقد وجد أنها تتزداد بزيادة درجة الحرارة في المجال (900 nm - 475) وتكون الامتصاصية عالية (نفاذية شبة معدومة) في المجال من (375 nm -325) وهذا يتوافق مع الامتصاص في الفاصل الطاقي ، وكذلك سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقي حيث تتزايد بتزايد درجة الحرارة من من (2.381eV) إلى (2.450 eV)، أما قيم طاقة أورباخ تتناقص بزيادة درجة الحرارة من (197mev) إلى (124meV). وهذا يعني أن الزيادة في درجة الحرارة عملت على التقليل من العيوب البلورية.

إن مجريات هذا العمل لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، ويمكن تقديم نتائج أفضل وذلك استعمال تقنيات جديدة لتعرف على التأثيرات التي تبديها التغير في درجة الحرارة لأكسيد النحاس (Cu_2O)، وإحداث تغيرات مختلفة كالعمل في المعالجة عند درجات حرارة أخرى مما يساهم في الحصول على نتائج جديدة قصد معرفة مجالات استخدام هذا شبه ناقل .

الملخص:

تضمن هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد النحاس (Cu_xO_y)، حيث تم ترسيب خمسة عينات من أغشية أكسيد النحاس(Cu_xO_y) على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة (400 °C) وذلك بواسطة تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر، ثم تمت معالجة أربعة عينات منها حراريا عند درجات الحرارة (425,450,475,500) °C لمدة نصف ساعة ، أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس الأحادي (Cu_2O) ذات بنية مكعبة متعددة التبلور وتأخذ الاتجاه التفضيلي (200). أبدت النفاذية الضوئية تتزايد بزيادة درجة الحرارة وقيم الفاصل الطاقي كذلك تتزايد بزيادة درجة الحرارة من (2.381eV) إلى (2.450 eV)، أما قيم طاقة أورباخ تتناقص بزيادة درجة الحرارة من (197mev) إلى (124meV).

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد النحاس ، تقنية الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر ، انعراج الأشعة السينية

Abstract

Copper oxide thin films were prepared on glass slide substrate by DC reactive magnetron sputtering using a copper target with substrate heating at 400 °C. As-deposited Cu_xO_y thin films were then annealed at various temperatures (425,450,475 and 500 ˚C) in air ambient. The effects of annealing treatment on the structural and optical properties of the prepared samples were studied by X-ray diffraction and UV-Vis-NIR spectrophotometer. The results showed that the crystallinity of the Cu_2O thin films was significantly improved as an annealing temperature increased. Additionally, the band gap energy values are increased from 2.381 to 2.45 eV and a decrease of Urbach energy from 197 to 124 meV.

Keywords: thin films, copper oxide, DC Magnetron Sputtering technique, X-ray diffraction