الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة

من إعداد: حوامدي رجاء

الموضوع

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد النحاس(CuO)

نوقشت يوم:19 / 6/ 2019

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الأرقط حنان	أستاذ مساعد - أ-	رئيسا
رحال عاشور	أستاذ محاضر - ب -	مناقشا
باقي محمد	أستاذ مساعد - أ-	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2019/2018

الإهداء

إلى ينبوع العطاء الذي نرعرع في نفسي الطموح والمثابرة: **والدي العزيز**

إلى نبع الحنان الذي لا ينضب: **أمي الغالية**

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي: **إخوتي أخواتي**

إلى من ضاقت به السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي: **صديقات الدراسة**

إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد ولو بكلمة

إلى كل محبي العلم والمعرفة

رجـــاء

شكر وعرفان

الحمد لله الواحد القهار العزيز الغفار الذي لا تخفى عليه الأسرار ولا تدركه الأبصار اللهم أجعل أول أعمالنا فلاحا وآخرها نجاحا اللهم أخرجنا من ظلمات الوهم وأكرمنا بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والآخرين نبينا الكريم محمد وعلى آله وصحبه أجمعين .

أما بعد . .

أقدم أولا حمدي وشكري لله على إتمام بحثي ومن ثم الشكر والتقدير والعرفان بالجميل للأستاذ المشرف "باقي محمد " والأستاذ "**غوقالي مبروك**" على نصائحهما القيمة وتوجيهاتهما المستمرة في سبيل إنجاح هذا البحث، أسأل الله لهما دوام الصحة والعافية وأن يحفظهما في خدمة العلم .

كما أتقدم بالشكر الجزيل لأعضاء اللجنة المناقشة لقبولهم مناقشة المذكرة

وأتقدم بالشكر والامتنان للأستاذ "ميموني مراد" على تقديمه يد المساعدة .

كما أشكر كل المسؤولين على المخبر(LEVRE)على التجهيزات والمعدات التجريبية

وأقدم شكري وعرفاني بالجميل إلى أفراد أسرتي لما منحوني من الرعاية والتشجيع خلال فترة البحث والدراسة .

رجـــاء

فهرس المحتويات

الإهداء I

شكر وعرفان II

فهرس المحتويات III

فهرس الأشكال V

فهرس الجداول VII

فهرس الرموز VIII

المقدمة العامة: 1

مراجع المقدمة العامة: 3

الجزء النظري 4

I- الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة 6

I.1- تمهيد: 6

I.2- لمحة تاريخية حول الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO): 6

I 3- الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO): 6

I.4- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة: 7

I.5- أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة: 8

I. 6- معايير اختيار الأكاسيد الموصلة الشفافة: 8

I.7- خصائص الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO): 9

I.8- الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة: 16

I.9 الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل: 19

I.10- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [32]. 20

I.11- أكسيد النحاس: 20

I.12- خلاصة: 26

مراجع الفصل الاول: 27

II - الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة 31

II.1- تمهيد: 31

II.2- نبذة تاريخية عن الأغشية الرقيقة: 31
II .3- الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب: 31
II .4- طرق معاينة الطبقات الرقيقة: 41
II .5- خلاصة: 51
مراجع الفصل الثاني: 52
الجانب التطبيقي 56
III - الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها 58
III.1- تمهيد: 58
III.2- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري: 58
III. 3- الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة: 63
III.4- الخصائص الضوئية: 69
III.5 خلاصة: 79
مراجع الفصل الثالث: 80
الخاتمة العامة: 82

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	مخطط حزم الطاقة في درجة الحرارة الصفر مطلق لكل من ناقل(a) وشبه ناقل(b) وعازل(c)	7
(2-I)	طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	14
(3-I)	عصابات الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية	16
(4-I)	رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة$E_{C,}E_{V,}E_F$	17
(5-I)	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b)	18
(6-I)	رسم تخطيطي يوضح أنواع الانتقالات الالكترونية	19
(7-I)	تطبيقات (TCO)	20
(8.I)	البنية البلورية لاكسيد النحاس (CuO)	21
(9.I)	بنية الفاصل الطاقوي لأكسيد النحاس (CuO)	23
(10.I)	رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل	23
(11.I)	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة	24
	الفصل الثاني	
(1.II)	وصف تغيرات الطاقة للذرات التي تحاول الالتصاق لتشكيل الغشاء.	33
(2.II)	رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة	34
(3.II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير	35
(4.II)	رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي	36
(5.II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر	36
(6.II)	رسم توضيحي لتقنية الرش بالأمواج فوق الصوتية	37
(7.II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي (CVD)	37
(8.II)	مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الدوران والغمس للركيزة	38
(9.II)	يوضح تركيبة بسيطة لترسيب الأغشية بطريقة الانحلال الكيميائي الحراري	39
(10.II)	مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	40
(11.II)	الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية	41
(12.II)	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ	42
(13.II)	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	43
(14.II)	جهاز انعراج الاشعة السينية (XRD)	43
(15.II)	تحديد قيمة (β) انطلاقا من انعراج الأشعة السينية	44
(16.II)	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	46
(17.II)	رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء	46
(18.II)	مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة	47
(19.II)	جهاز التحليل الطيفي(UV-VIS).	48
(20.II)	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة	51
	الفصل الثالث	
(1.*III*)	مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة	59

(2.*III*)	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري	59
(3.*III*)	الركائز الزجاجية المستخدمة	60
(4.*III*)	مادة كلوريد النحاس	61
(5.*III*)	صورة الفرن الكهربائي المستخدم	63
(6.*III*)	منحنيات انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة	64
(7.*III*)	منحنيات انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية	65
(8.*III*)	تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي بدلالة التركيز لشرائح أكسيد النحاس قبل وبعد المعالجة الحرارية	67
(9.*III*)	كثافة الانخلاعات لشرائح أكسيد النحاس بدلالة التركيز قبل وبعد المعالجة الحرارية	68
(10.*III*)	المطاوعة المايكروية لشرائح أكسيد النحاس بدلالة التركيز قبل وبعد المعالجة الحرارية.	68
(11.*III*)	أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة	70
(12.*III*)	أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس(CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.	70
(13.*III*)	أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النحاس(CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية (a) و بعد المعالجة الحرارية (b).	71
(14.*III*)	منحنى معامل الامتصاص بدلالة $(h\vartheta)$لأغشية(CuO)المحضرة بتراكيز مختلفة	72
(15.*III*)	معامل الامتصاص بدلالة $(h\vartheta)$لأغشية(CuO)بعد المعالجة الحرارية $(500°C)$	73
(16.*III*)	منحنيات $(Ah\vartheta)^2$ بدلالة $(h\vartheta)$ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة	74
(17.*III*)	منحنيات $(Ah\vartheta)^2$ بدلالة $(h\vartheta)$ لأغشية أكسيد النحاس المعالجة حراريا(500°C)	75
(18.*III*)	منحنى تغيرات $(\ln(\alpha))$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة	76
(19.*III*)	منحنى تغيرات $(\ln(\alpha))$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس المعالجة حراريا.	77
(20.*III*)	منحنى تغيرات طاقة اورباخ والفاصل الطاقوي بدلالة التركيز لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.	77
(21.*III*)	معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية(CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية	78
(22.*III*)	معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية	79

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	الأكاسيد البسيطة والمركبة	7
(2-I)	أهم أنواع اكاسيد المعادن	8
(3-I)	عوامل الجودة لبعض الاكاسيد الشفافة	9
(4-I)	جدول يعرض بعض خصائص (TCO)	9
(5-I)	عرض الفاصل الطاقوي لبعض الاكاسيد الموصلة الشفافة	10
(6-I)	التطعيم لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	18
(7-I)	الخصائص البلورية لـ CuO	22
(8.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس	25
	الفصل الثاني	
	///	
	الفصل الثالث	
(1.III)	القيم الوزنية لمادة كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$)	61
(2.III)	قيم عامل التشكيل	65
(3.III)	تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة التركيز	66
(4.III)	قيم δ وS.	69
(5.III)	ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية	69
(6.III)	سمك الأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة قبل وبعد المعالجة الحرارية	72
(7.III)	قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة	74
(8.III)	قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة والمعالجة حراريا	75
(9.III)	قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة	76
(10.III)	قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النحاس بعد المعالجة الحرارية	77

فهرس الرموز

1- الحروف اللاتينية:

الرمز	معناه
E_g	الفاصل الطاقوي (ev).
$\emptyset_{TC}$	معامل الجودة(Ω^{-1}).
R_s	المقاومة السطحية (Ω)
R	الانعكاسية.
T	النفاذية.
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للالكترون (c).
n	تركيز حاملات الشحنة، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة.
D	السمك (nm).
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون (kg).
V_f	سرعة فيرمي للإلكترون.
l	المسار المتوسط الحر بين تصادمين.
n	معامل الانكسار.
k	معامل الخمود.
A	الامتصاصية.
I_T	شدة الضوء النافذ (%).
I_0	شدة الضوء الساقط (%).
I_R	شدة الضوء المنعكس (%).
I_A	شدة الضوء الممتص (%).
C	سرعة الضوء في الفراغ(m/s).
V	السرعة (m/s).
h	ثابت بلانك (j.s).
n_e	تركيز الالكترونات الحرة (cm^{-3}).
w	نبضات البلازما (rad/s).
E_f	طاقة مستوى فيرمي.
E_c	طاقة مستوى التوصيل.
E_V	طاقة مستوى التكافؤ.
E_{g_0}	الفاصل الطاقي للمادة غير المطعمة.
d_{hkl}	المسافة بين مستويات الشبكة البلورية (A°).
D	الحجم الحبيبي (nm).
TC	عامل التشكيل.
S	المطاوعة المايكروية.
E_u	طاقة أورباخ(ev).
C	التركيز المولي(mol/L).
M	الكتلة المولية(g/ mol).
V	الحجم(L).

2- الحروف اليونانية:

الرمز	معناه
σ	الناقلية الكهربائية$(\Omega.cm)^{-1}$
α	معامل الامتصاص في المجال المرئي(cm^{-1})
μ	حركية حاملات الشحنة$(cm^2/V.s)$.
ρ	المقاومية $(.cm\Omega)$.
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين(s).
Λ	الطول الموجي (nm).
λ_p	طول موجة امتصاص بلازما الالكترونات(nm).
λ_g	طول موجة امتصاص الفاصل الطاقوي(nm).
λ_0	الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للانعكاس.
υ	تردد الموجات الضوئية$(1/\ cm)$
υ_p	تواتر اهتزاز البلازما البلازما الالكترونية.
ε_0	السماحية الكهربائية في الفراغ.
ε_1	السماحية الكهربائية للمادة.
ε_r	السماحية الكهربائية النسبية.
ε_∞	السماحية عند الترددات العالية.
θ	زواية سقوط الأشعة(°).
$h\vartheta$	الطاقة الضوئية.
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة(°).
δ	كثافة الانخلاعات (m^{-2}).

3- الاختصارات:

الاختصار	معناه
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة.
BC	عصابة النقل.
BV	عصابة التكافؤ.
CuO	أكسيد النحاس(الثنائي).
Bcc	خلية متمركزة القاعدة.
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة.
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة.
CSP	الانحلال الكيميائي الحراري.
XRD	انعراج الأشعة السينية.
UV	الفوق بنفسجية.
VIS	المرئية.
IR	تحت الحمراء.
Hkl	قرائن مستويات ميلر.
FWHM	عرض منتصف أعلى شدة.

مقدمة عامة

المقدمة العامة:

تلعب المادة الصلبة دورا رئيسيا في حياتنا اليومية، حيث لا يمكن الاستغناء عنها، منتقلين من مادة إلى أخرى ومن استعمال إلى آخر، ولربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها. وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تتدخل للهيمنة على البنية الداخلية لها وإعادة صياغتها وتعديل هوية عناصرها عن طريق إضافة ذرات من عناصر أخرى إليها أو نزع ذرات مواد أخرى قد تكون متأصلة داخل هيكلة المادة الأساسية، لذا فقد تم إدراك منذ اللحظة الأولى مدى الدور المهم الذي يؤدي هذا التدخل في تحسين المادة وتعظيم خواصها وإيجاد آفاق تطبيقية جديدة ومبتكرة. وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد اتسعت وتباينت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلقب به قرننا هذا. هذه الأخيرة قدمت الكثير من التقنيات المبتكرة والطرق الميسرة التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد غير النمطية التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية [1].

ومن بين الأنواع الجديدة نجد الطبقات الرقيقة، ويشترط في هذه الفئة من المواد أن تكون لها بعدين أما البعد الثالث فهو السمك الذي يكون صغيرا جدا (لا يتعدى $1\mu m$) أمام البعدين الآخرين وقد أنجزت دراسات كثيرة واكتشافات مثيرة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد والتي تحتكر لنفسها عددا كبيرا من الخواص الكيميائية والضوئية والكهربائية...الخ.

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر[2]، حيث كان الحصول على أول طبقة رقيقة عام 1838 بواسطة التحليل الكهربائي[3]، كما وتحظى الأغشية الرقيقة في الوقت الراهن بعناية كبيرة، وذلك لاستخدامها ضمن مجالات متعددة إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الالكترونية الرقيقة والكواشف (Detectors) ومرشحات التداخل، ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد دخلت في مجال بناء الحسابات الالكترونية الرقمية وفي تطوير أجهزة أبحاث الفضاء[4].

على الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في إنتاج الطبقات الرقيقة بمختلف فئاتها وبدرجات تفاوتها من الجودة، السرعة والتكلفة فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت اثنين من الأساليب التقنية يعرفان باسم الطرق الفيزيائية والكيميائية، ومن أهم وأبسط الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات الرقيقة هي طريقة الانحلال الكيمائي الحراري، إذ تكون الأغشية المحضرة بهذه الطريقة شديدة الالتصاق بالقاعدة وبمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى كما تعرف الأغشية المحضرة بهذه الطريقة استقراريه عالية في صفاتها الفيزياوية مع مرور الزمن [5].

ولم يكن غريبا أن ترشح الطبقات الرقيقة للأكاسيد الشفافة -التي هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأكسجين- على أن توظف كمواد في صناعة الإلكترونيات، مجالات الطاقة، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار، تخزين المعلومات، وذلك نظرا لخصائصها الفريدة المتمثلة في الناقلية الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء[6] بدلا من استعمالها كمواد تقليدية ثلاثية الأبعاد والتي يكون انتاجها مكلف مقارنة بالطبقات الرقيقة والتي توفر لنا سهولة التحضير والاقتصاد في المادة.

يعتبر أكسيد النحاس من بين الأكاسيد الشفافة المهمة التي استعملت في شكل غشاء رقيق وذلك نظرا لخصائصه الفريدة إذ يتميز بمدى جيد من الاستقرارية حيث يستعمل كمادة فيرومغناطيسية مضادة كما يمتلك

معامل امتصاص عال في المنطقة المرئية، كما استخدم أكسيد النحاس عام 1927 بشكل واسع كمقوم قدرة واطئة في شاحنات البطاريات [7].

كثيرا من خصائص CuO يمكن دراستها من خلال تغيير مواصفات الترسيب مثل: تركيز المحلول وسماكة الغشاء كما سيعرض في هذه الدراسة، والتي تهدف إلى تحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO) مرسبة على ركائز زجاجية وفق تغيير عامل تركيز المحلول، ومن ثم اجراء المعالجة الحرارية لهذه الأغشية. من هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي ما مدى تأثير عامل التركيز واجراء عملية المعالجة الحرارية على خصائص هذه الأغشية؟

للإجابة على هذا التساؤل يتم عرض هذا العمل على النحو التالي:

*** الفصل الأول:**

تناول دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الموصلة الشفافة (TCO)، وأبرز ما تتميز به عن غيرها من المواد، بعدها نخص بالذكر أكسيد النحاس الذي هو محل هذه الدراسة ومن خلالها يتم التعرف على خصائصه وبنيته ومجالات استخدامه.

*** الفصل الثاني:**

تم التطرق فيه إلى ما يعرف بتقنية الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وآلية نموها، كذلك التعرف على أهم طرق تحضيرها الفيزيائية والكيميائية منها طريقة الانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في هذه الدراسة، وختمنا هذا الفصل بمختلف طرق معاينة الخواص الضوئية والبنيوية والكهربائية للطبقات الرقيقة، وأهم العلاقات الرياضية المستخدمة في ذلك.

*** الفصل الثالث:**

يعتبر هذا الفصل بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي، حيث ضمنا فيه مختلف محطات العمل التجريبي، ابتداء بمراحل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس بتراكيز مختلفة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري، ثم عرض تلك العينات على طرق المعاينة وتلخيص أهم النتائج المتحصل عليها وتحليلها واستخلاص أهم الاستنتاجات حول تأثير تركيز المحلول وعملية المعالجة الحرارية على خصائص أغشية أكسيد النحاس.

مراجع المقدمة العامة:

[1] م. عبدالقادر، "دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف –المسيلة، 2017.

[2] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-France (2004).

[3] P.A.SAVALE, physical apor deposition (PVD) methods for synthesis of thin film: a comparative study, Arch.Appl.Sci.Res, vol.8,N°.5,(2016)1-8.

[4] L.Eckertova, "Physics of Thin Films, Plenum presses, New York and London (1977).

[5] ع. حبيب عمران، صالح حسون عبود، "بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، مجلة الكوفة للفيزياء، مجلد (2) العدد الثاني (2010).

[6] ص. جاسم محمد، عايد نجم صالح، مروة طارق أحمد، "تأثير تركيز المولارية على الثوابت البصرية لأغشية ZnO المحسوبة بطريقة الغشاء"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة،18(4)، 2013.

[7] خ. عباس مشجل، زياد محمد عبود، آية عبدالكريم جاسم، "تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والانتقالات الالكترونية لأغشية أوكسيد النحاس الرقيقة"، مجلة كلية التربية، العدد (5)، 2016.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I- الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

1.I- تمهيد:

حظيت الاكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides) باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك نظرا لما تملكه هذه المواد من صفات فريدة ميزتها عن غيرها من المواد، اذ تمتلك أغشيه هذه الأكاسيد نفاذية بصريه عالية في المنطقة المرئية وانعكاسيه عالية في المنطقة تحت الحمراء[1]، وهذا ما جعلها تستعمل في الكثير من التطبيقات خصوصا في مجال الالكترونيات والبصريات كما أصبح الحصول على مثل هذه الاكاسيد تحدي صناعي مهم.

وعلى هذا الاساس سوف يتم في هذا الفصل التطرق الى نبذة تاريخية حول الأكاسيد الموصلة الشفافة تعريفها، بنيتها بالإضافة الى مختلف خصائصها البنيوية والضوئية. وسنعرج في الأخير على أكسيد النحاس (CuO)، والذي هو محل دراستنا.

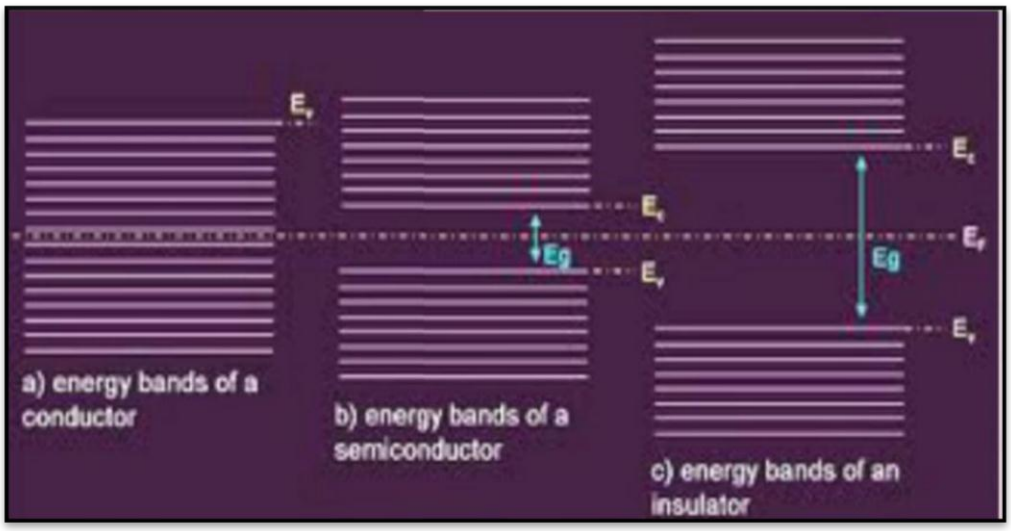
2.I- لمحة تاريخية حول الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

بدأت دراسة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) منذ أكثر من قرن، ففي عام 1902 تم تحضير أكسيد الكادميوم (Cdo) بشكل حجمي، وحتى عام (1907) استطاع (Badeker) تحضير هذا الأوكسيد بشكل أغشية رقيقة باستخدام تقنية الترذيذ، أما في عام (1943) فقد أستعمل الزجاج كقواعد لترسيب أغشية (SnO_2).

كما شهدت العقود الاخيرة تطور (TCO) وتحسنا في خواصها الكهربائية والبصرية، ففي عام (1977) قام (Kawazoe) وأخرون بتحضير أكاسيد توصيل شفافة نوع (p-type) في معهد طوكيو وذلك بتحضير غشاء أوكسيد النحاس المشوب بالألمنيوم بصفات كهربائية وبصرية عالية[2].

3 I- الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حالات كبرى :الموصلات والعوازل وأشباه الموصلات، ففي حالة الموصلات عصابة النقلBC وعصابة التكافؤBV يكونان متداخلتين، وهذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات، بينما في أشباه الموصلات توجد عصابة ممنوعة للإلكترونات تفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ والمسماة بفجوة الطاقة (فاصل طاقوي) ورمزهاEg في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5ev نكون عندها نتكلم عن العوازل[3].



الشكل(1-I): مخطط حزم الطاقة في درجة الحرارة الصفر مطلق لكل من ناقل(a) وشبه ناقل(b) وعازل(c)[4]

إن أحد أهم أشباه الموصلات هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent conductive oxides) ويطلق عليها اختصارا (TCO) وهي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيديه مثل أكسيد القصدير (SnO_2)، أكسيد النحاس (CuO)[5]، ويرمز لها عموما بـ M_XO_Y حيث M الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأوكسجين و x،y هما أعداد ستيوكتمترية [6].

تتميز الاكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية مزدوجة على حد سواء شفافية عالية في المجال المرئي ($400nm< \lambda <800$ nm) وناقلية كهربائية تقارب ناقلية المعادن[7] كما أنها تمتاز بفاصل طاقوي عريض ($Eg\geq 3,1ev$) مما يجعلها نواقل منحطة(مستوي فيرمي قريب من عصابة التوصيلBC)[4].

قد تكون أكاسيد المعادن بسيطة أي تحتوي على معدن واحد مثل CuO أو مركبة تحتوي على أكثر من معدن مثل BaTiO والجدول(1-I) يعرض بعض هذه الأكاسيد:

الجدول(1-I): الأكاسيد البسيطة والمركبة [6]

الاكاسيد البسيطة	CuO	NiO	ZnO	SnO_2
الاكاسيد المركبة	$BaTio_3$	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$	$Cdsb_2O_6$

4.I- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتمتع الاكاسيد الناقلة الشفافة بمزايا عديدة جعلتها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية أهمها[8]:

- تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة.

- حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه الشوائب أو العيوب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة أي تناقص أو اختفاء النوع الآخر.
- عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة.

I.5- أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة:

تصنف TCO إلى نوعين:[9]

✓ **نوع n:** في هذا النوع من الأكاسيد الموصلة الشفافة تكون الالكترونات هي حاملات الشحنة الاغلبية، ويعد هذا النوع الاكثر شيوعا في التطبيقات العملية.

✓ **نوع p:** تتطلب العديد من التطبيقات أكسيد موصل شفاف من نوع p لذلك كثفت الدراسات في الآونة الاخيرة من أجل صنع هذا النوع من (TCO)، ومن خصائص هذا النوع أنه تكون فيه الفجوات هي حاملات الشحنة الأغلبية.

الجدول(I-2): أهم أنواع اكاسيد المعادن[9].

أنواع أكاسيد المعادن	
TCO (نوع p)	**TCO (نوع n)**
CuO	SnO_2
La_2O_3	Ta_2OS
Ag2O	$Ln2O_3$
$BaTiO_3$	TiO_2
NiO	ZnO
PdO	WO_3

I. 6- معايير اختيار الأكاسيد الموصلة الشفافة:

إن اختيار الأكاسيد الموصلة الشفافة يعتمد على عدة معايير نذكر منها الاستقرارية الحرارية، الكيميائية، الميكانيكية والاجهاد بالإضافة إلى انخفاض التكلفة وعامل الجودة[10]، حيث يعتبر هذا الاخير معيار مهم لاختيار الأكاسيد الشفافة، والذي يعرف على أنه النسبة بين الناقلية الكهربائية $\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$ ومعامل الامتصاص في المجال المرئي ($\alpha\ (cm^{-1})$، ويعطى وفقا للمعادلة التالية[11]:

$$\emptyset_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = -1/\{Rs.Ln(T + R)\} = T.\sigma.d \qquad (1.I)$$

حيث:

R_s: المقاومة السطحية .

R: الانعكاسية.

T : النفاذية.

ومن أجل أكسيد موصل شفاف جيد يجب أن تكون قيمة معامل الجودة تتراوح بين (0و7).[10]

والجدول (I-3): يعرض عوامل الجودة لبعض الاكاسيد الشفافة.

الجدول (I-3): عوامل الجودة لبعض الأكاسيد الشفافة[11].

الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)	المقاومة السطحية Rs[Ω]	معامل الامتصاص α [cm^{-1}]	عامل الجودة Q [Ω^{-1}]
ZnO: F	*5*	*0.03*	*7*
Cd_2SnO4	*7.2*	*0.02*	*7*
ZnO: Al	*3.8*	*0.05*	*5*
In_2O_3 : Sn	*6*	*0.04*	*4*
SnO_2: F	*8*	*0.04*	*3*
ZnO: Ga	*3*	*0.12*	*3*
ZnO: B	*8*	*0.06*	*2*
SnO_2:Sb	*20*	*0.12*	*0.4*
ZnO: In	*20*	*0.20*	*0.2*

I.7- خصائص الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

تتمتع الأكاسيد الموصلة الشفافة بالعديد من الخصائص، مما ما جعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل والأكاسيد، والجدول (I. 4) يعرض بعض هذه الخصائص:

الجدول (I-4): جدول يعرض بعض خصائص (TCO)[12]

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	أكبر من (380nm)3.1ev
الشفافية(550nm)	أكبر من 90% (نوع n) وأكبر من 85% (نوعp)
المقاومية	$10^{-4}\Omega.cm$ (نوع n) و$10^{-3}\Omega.cm$(نوعp)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}cm^{-3}$(لكل من النوع nو p)
الحركية	أكبر من $40cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع n)و أكبر من $20cm^2(Vs)^{-1}$ (نوعp)
مقاومة مربع	أقل من 10 kΩ /carré (من أجل سمك20nm)

I.7. 1- الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة منذ عام 1970، حيث تم تصنيف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل ذات فاصل طاقوي كبير نسبيا[13].

❖ **عرض الفاصل الطاقوي Eg:**

تتغير قيمة عرض الفاصل الطاقوي للأكاسيد الشفافة الناقلة تبعا لعدة عوامل نذكر منها: مركبات المحلول، طريقة الترسيب وكذا الشروط التجريبية للترسيب، والجدول الموالي يعرض الفاصل الطاقوي لبعض الاكاسيد:

الجدول (I-5): عرض الفاصل الطاقوي لبعض الاكاسيد الموصلة الشفافة [13]

الاكاسيد الشفافة الناقلة	الفاصل الطاقوي Eg(eV)
CuO	(3-1.58)
ZnO	(3.3 -3.2)
SnO_2	(4.2 -3.6)
In-Sn-O(ITO)	4.2
Zn-Sn-O(ZTO)	3<
TiO_2	(3.2 -3)

❖ **الناقلية الكهربائية والمقاومية:**

تصف فيزياء أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقوي الكبير نوعا من الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة.

وتعد الناقلية σ أهم مقدار دال على هذه الخصائص، كما تعطى وحدتها ب $(\Omega.cm)^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل منحلة من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة التالية[14]:

$$\boldsymbol{\sigma = q.n.\mu = 1/\rho} \quad \text{.....(2.I)}$$

حيث:

$\boldsymbol{q}$: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون(c).

$\boldsymbol{n}$: تركيز حاملات الشحنة.

$\boldsymbol{\mu}$: حركية حاملات الشحنة.

بالإضافة إلى المقاومية $\boldsymbol{\rho}$ والتي هي عبارة عن مقلوب الناقلية وتعطى وحدتها ب $(\Omega.cm)$

❖ **المقاومة السطحية Rs:**

تمتاز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية كهربائية مهمة تدعى المقاومة السطحية وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية وسمك الطبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها ب Ω وتعطى وفقا للعلاقة التالية[14]:

$$\boldsymbol{R_S = \frac{\rho}{d}} \quad \text{..... (3.I)}$$

حيث:

d: سمك الشريحة.

❖ **الحركية الكهربائيةμ:**

تعتبر حركية حاملات الشحنة (الالكترونات والثقوب) عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي، حيث تؤدي الزيادة في هذا العامل إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة.

تعتمد الحركية أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم، وبالتالي تنقص معها الناقلية، كما تعطى الحركية بالعلاقة التالية[14]:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{q}.\boldsymbol{\tau}/\mathrm{m}^* = q.l/\mathrm{m}^*.\ Vf \ldots\ldots\ldots (4.\mathrm{I})$$

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ: زمن الاسترخاء(الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

m*: الكتلة الفعالة للإلكترون.

Vf: سرعة فيرمي للإلكترون.

l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

❖ **ثابت العزل الكهربائي:**

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد (عدد تخيلي)، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وإن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة. وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط، وما ينتج عنه من استقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط، والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية[15]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \ldots . (5.\mathrm{I})$$

ε : ثابت العزل المعقد.

ε_1: الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ε_2: الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي.

يمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، إذ يرتبط ثابت العزل المعقد بمعامل الانكسار المعقد (N) بالعلاقة التالية :

$$\varepsilon = (\mathrm{n} - \mathrm{ik})^2 \ldots (6.\mathrm{I})$$

ومن المعادلة (5.I) ،(6.I)يمكن كتابة جزئي ثابت العزل بالعلاقتين (7.I) و (8.I):

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \ldots \ldots (7.\mathrm{I})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \ldots\ldots\ldots\ldots (8.\mathrm{I})$$

حيث:

n: معامل الانكسار.

k: معامل الخمود.

I.7. 2- الخصائص الضوئية:

تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الانعكاسية والامتصاصية ويعبر عن هذه الظواهر بالمقادير التالية[16] :

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

❖ النفاذية (T):

تعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ويرمز لها بالرمز T وتعطى بالعلاقة التالية[17]:

$$T\%=\frac{I_T}{I_0}.100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.I)$$

❖ الانعكاسية (R):

تعرف الانعكاسية **R** بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما وشدة الضوء الساقط I_0. وتعطى بالعلاقة التالية[17]:

$$R\%=\frac{I_R}{I_0}.100 \quad \ldots\ldots\ldots (10.I)$$

الامتصاصية (A) للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A وشدة الضوء الساقط I_0 تعطى بالعلاقة التالية [17].

$$A\%=\frac{I_A}{I_0}.100 \quad \ldots\ldots\ldots (11.I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_A+ I_R+ I_T= I_0 \ldots\ldots\ldots (12.I)$$

$$A+R+T=1 \ldots\ldots\ldots\ldots (13.I)$$

❖ معامل الامتصاص α :

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل، ويمكن معرفة الانتقالات الالكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة من خلال قيم

معامل الامتصاص، ومن أجل تحديده نستخدم علاقة (Beer-Lambert) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة التالية[18]:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (14.\text{I})$$

T: النفاذية.

α: معامل الامتصاص.

d: سمك الشريحة.

❖ **معامل الخمودk :**

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

$$\mathbf{k} = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (15.\text{I})$$

حيث:

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة.

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

$$\mathbf{n^* = n - ik} \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (16.\text{I})$$

حيث:

k : الجزء الخيالي.

n : الجزء الحقيقي.

❖ **معامل الانكسار:**

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء (c) في الفراغ الى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية[15]:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots\dots\dots \quad (17.\text{I})$$

حيث:

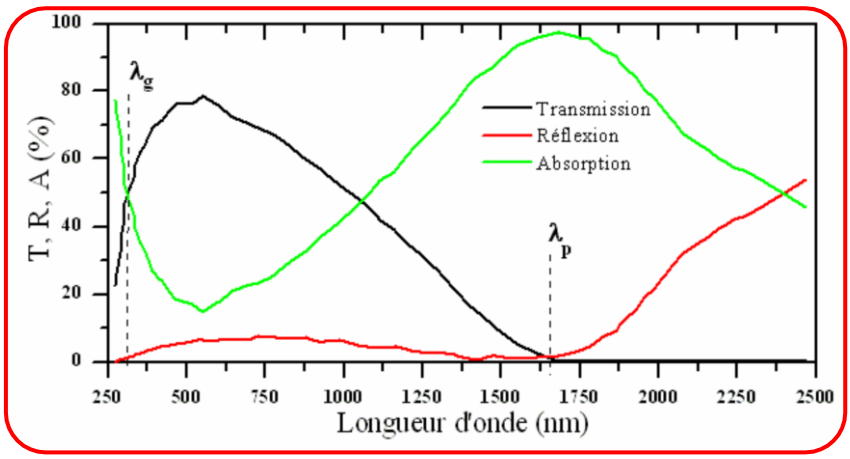
***k*:** معامل الخمود.

***R*:** الانعكاسية.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعا للقد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري للمادة نفسه[20].

إن قياس النفاذية والانعكاسية والسمك للأكسيد الناقل الشفاف يسمح باستنتاج كل من معامل الخمود (K) ومعامل الانكسار (n) والفاصل الطاقي (E_g).

والشكل (**2-I**) يمثل منحنى من أعمال (E.Elangovan) ومساعديه، والذي يعبر عن تطور معاملات النفاذ، الانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور، ذات سمك 1.4nm ويؤخذ هذا الطيف كمرجع[21].



الشكل(I-2): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف

يبين هذا المنحنى أن طيف الانعكاس والنفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_g وλ_p بحيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، ويمكن تسمية هذا المجال[λ_p،λ_g] بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

المجال $\lambda<\lambda_g$: يمثل هذا المجال مجال الأطوال الموجية فوق البنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار فجوة الطاقة للأكسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ وتستغلها للانتقال إلى عصابة النقل.

بما أن الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) تمتلك فاصل طاقي (شريط ممنوع) يتراوح بين 3ev و4ev، نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقوي يتعلق بالفوتونات ذات الاطول الموجية بين 300nm و400nm(نطاق UV)، عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقوي الضوئي باستعمال العلاقة التالية[16]:

$$\alpha \approx (h\nu - Eg)^{1/2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18.I)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص.

h: ثابت بلانك.

ν: تردد الموجات الضوئية.

Eg: عرض الفاصل الطاقوي.

المجال $\lambda_g<\lambda<\lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل شفافا على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة . يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دور الغشاء الناقل مضاد للانعكاس [16].

المجال $\lambda \geq \lambda_p$: في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذ للضوء إضافة إلى ذالك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية ،كما أن الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر[18]، والتي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما إلكترونية مهتزة بالتوتر (التردد) ν_p والمرتبط بالطول الموجي λ_p ، والذي يعبر عنه بالعلاقة التالية[22]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \quad \text{.....(19. I)}$$

حيث:

λ_0: الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا

ε_r: السماحية الكهربائية النسبية.

إن الزيادة في الامتصاص للأطوال الموجية λ_p من طرف طبقة الأكسيد المرسبة يكون نتيجة للإلكترونات الحرة، تردد البلازما (ν_p) بدلالة تركيز الإلكترونات الحرة Ne، السماحية ε_1 و ε_0 وكذا الكتلة الفعالة للإلكترونات يعطى بالعلاقة التالية [22]:

$$\nu_p = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{Ne.q2}{\varepsilon 0.\varepsilon 1.m*}} \qquad (20. \text{I})$$

العلاقة بين الطول الموجي وتردد البلازما ν_p تكون كالتالي[22]:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu p} = 2\pi c.\sqrt{\frac{\varepsilon 0.\varepsilon 1.m*}{Ne.q2}} \qquad (21.I)$$

حيث:

ε_0: السماحية الكهربائية في الفراغ.

ε_1: السماحية الكهربائية للمادة.

$m*$: الكتلة الفعالة للإلكترون.

c : سرعة الضوء.

ترتبط السماحية الكهربائية ε بمعامل الانكسار (n) والاخماد (k) بواسطة المعادلة التالية :

$$\varepsilon = (n - iK)^2 \text{ ... ... } (22. \text{I})$$

تتغير قيم (n)و(k) وفقا لمدى ضوء الطيف .

إذا كان $\lambda > \lambda p$ أو $\nu > \nu p$ فإن الجزء التخيلي للسماحية ε يصبح كبيرا والجزء الحقيقي يكون سالبا، هذا يعطي معاملا للانكسار n أكبر.

وإذا كان $\lambda < \lambda p$ أو $\nu < \nu p$ فإن الجزء التخيلي في هذه الحالة يؤول إلى الصفر،بالإضافة إلى أن الامتصاص من قبل(TCO) يكون ضعيفا، ويعطى معامل الانكسار (n)بالعلاقة التالية[23] :

$$n=\sqrt{\varepsilon_{\infty}\left(1-(\frac{\omega_p}{\omega})^2\right)} \quad \text{.....(23. I)}$$

ε_{∞} : السماحية عند الترددات العالية

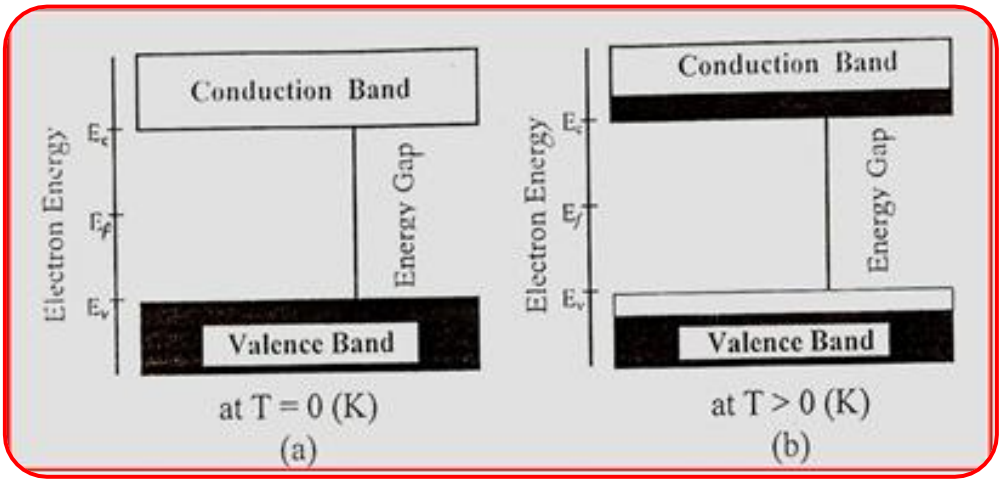
T: النفاذية الضوئية للشريحة.

R_S: المقاومة مربع أو المقاومة السطحية للشريحة.

I.8- الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

I.8.1- الحالة الذاتية:

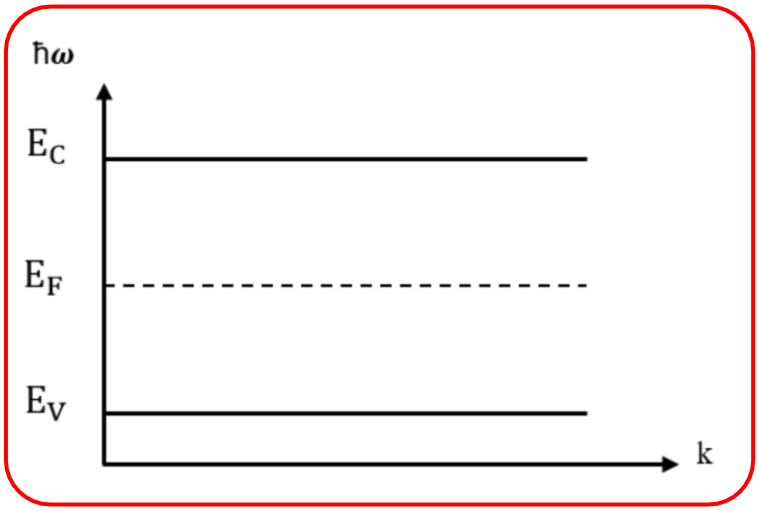
تدعى المواد شبه الناقلة النقية الخالية من الشوائب بأشباه النواقل الذاتية، والتي تكون فيها عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات بينما عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق، ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة[25].



الشكل (I-3): عصابات الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية[15]

ومن جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n=p=n_i$ الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين الناقلية الكهربائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم، الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات)، ونحصل على ناقلية من نوع (p)أو (n) [26]، وتتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية في حالتين إما أن تشغل المواقع الذرية للشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية. [27] يقع مستوي فيرمي (Fermi-level) في الحالة الذاتية في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden Gap) عند درجة حرارة الصفر المطلق، كما في العلاقة التالية[28].

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \text{ ... ... (24. I)}$$



الشكل (I-4): رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة E_C, E_V, E_F [28]

I.8.2- الحالة المطعمة:

تدعى عملية الاضافة المعتمدة للشوائب إلى بلورة شبه الناقل (TCO) بعملية بالتطعيم، وهي عملية مستحسنة فيها لمعظم التطبيقات، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، حيث تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقية جديدة تقع في الفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ، ويصنف التطعيم حسب طبيعة ذرات الشوائب المضافة للأكسيد الناقل الشفاف إلى نوعين [25].

❖ **التطعيم من نوع n:**

يتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها، ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ومدى ذوبانها في شبكة الأكسيد الشفاف الناقل[14]. فعلى سبيل المثال من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد النحاس نجد النيكل والألمنيوم.

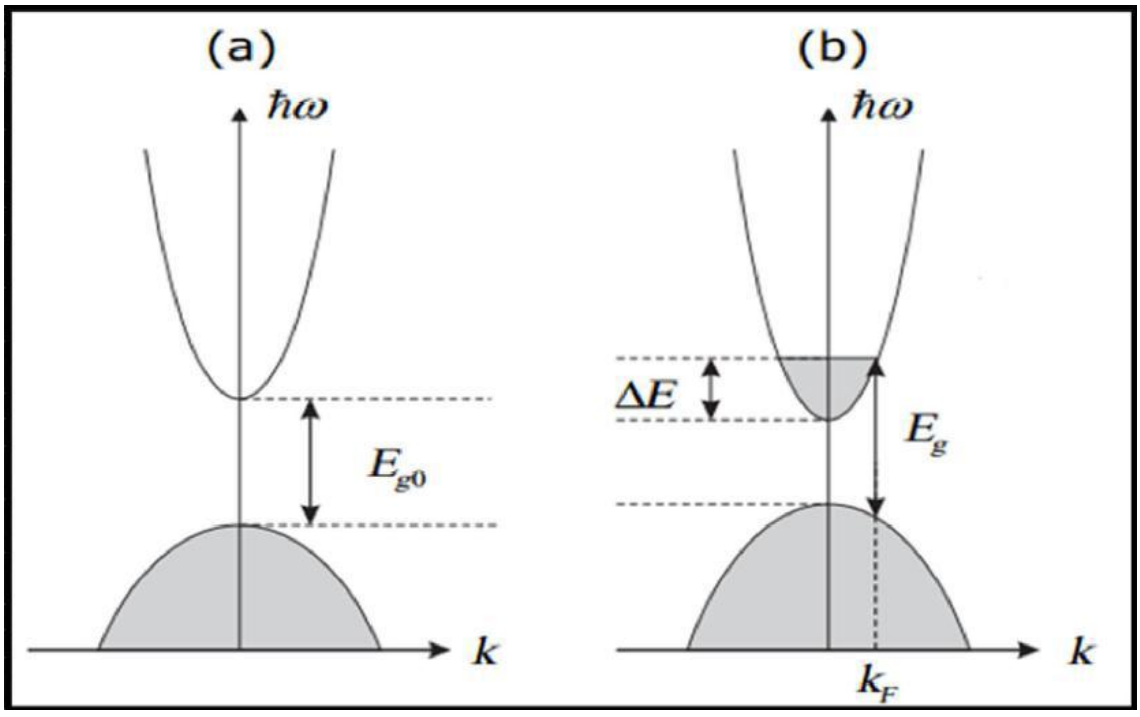
❖ **التطعيم من نوع p:**

في هذا النوع من أشباه النواقل تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع (n) من أشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع (p). وتكوّ ن الشوائب القابلة (Acceptor)مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ[25].

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع (p) لا يزال موضوع بحث، وفي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (P) على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، حيث يتم التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالآزوت(N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم-نيتروجين (A1-N). [29]

الجدول (6.I): التطعيم لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة[30]

نوع TCO		
TCO المطعمة	TCO النقية	
	نوع n	نوع P
$CdO, SnO_2, ZnO, In_2O_3, Ga_2O_3, Y_2O_3, MgIn_2O_4, CdGa_2O_4, Cd_2SnO_4, CdSnO_2, Zn_2SnO_4, ZnSnO_3, Zn_2In_2O_5, ZnGa_2O_4, In_4Sn_3O_{12}, GaInO_3$	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In_2O_3: Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO_2 : Sb, As, P, F, Cl $CdSb_2O_6$:y	$CuMO_2$ (M = Al, Ga, Sr,) M_2O_3: Cu In_2O_3A: g ZnO: (Ga et N)



الشكل (I-5): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) [25]

الشكل (I-3) يوضح البنية الموافقة لعصابة الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة نقية ومطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة، و E_g يمثل الفاصل الطاقي بعد التطعيم، ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي بالعلاقة $(\mathbf{20.I})$، وتكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss)، ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية:

$$\Delta \boldsymbol{E_g} = \boldsymbol{E_g} - \boldsymbol{E_{g0}} \dots\dots\dots (25.\mathrm{I})$$

حيث:

E_{g0} : الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

ΔE_g : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقوي.

وتعطى قيمة ΔE_g وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي[17]:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{h^2}{(2m^*_{vc})(3n_e\pi^2)^{-\frac{2}{3}}} \dots\dots\dots (26.\text{I})$$

حيث: n_e: تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3}).

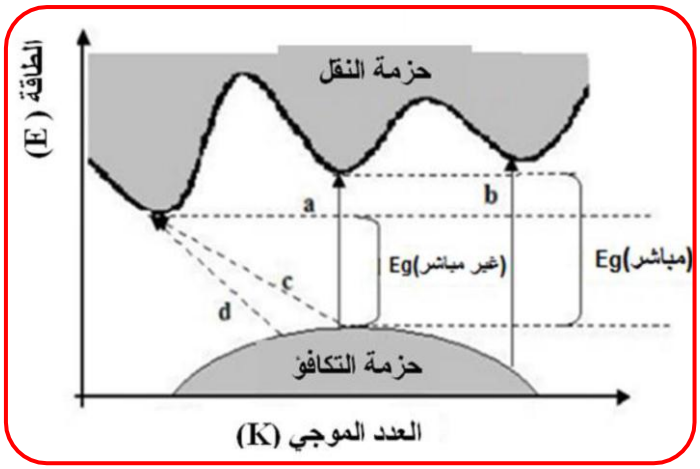
9.I الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:

1.9.I الانتقالات الالكترونية المباشرة:

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في فضاء الموجة عند النقطة نفسها $(\Delta k = 0)$ وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند $(\boldsymbol{h}\,\upsilon = \boldsymbol{E_g})$، وهذا النوع يحدث دون تغير ملحوظ في الزخم هناك نوعان من الانتقالات الالكترونية المباشرة: فعند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة وأوطئها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع. [31]

2. 9.I الانتقالات الالكترونية غير المباشرة:

في الانتقالات الالكترونية غير المباشرة يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة للفضاء (k)، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة فونون من أجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغير متجه الموجة للإلكترون، وهناك نوعان من الانتقالات الالكترونية غير المباشرة: فعندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء(k)، فإنه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح، أما إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فإنه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع . [31]



الشكل (I-6): رسم تخطيطي يوضح أنواع الانتقالات الالكترونية [31]

a: انتقال مباشر مسموح.

b: انتقال مباشر ممنوع.

c: انتقال غير مباشر مسموح.

d: انتقال غير مباشر ممنوع.

I.10- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [32]:

تستعمل (*TCO*) في عدة مجالات وتطبيقات أهمها:

* الشاشات المسطحة.
* النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
* المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
* الخلايا الشمسية.
* الحساسات الغازية.
* أجهزة التحكم باللمس.

الشكل (I-7): تطبيقات (TCO) [32]

I.11- أكسيد النحاس:

أكسيد النحاس الثنائي (*CuO*) هو مادة شبه موصلة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع (*p-type*)، لا يذوب بالماء أو القواعد، ويمكن الحصول عليه إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من (Cu_2O) خلال تغيير الطور، وذلك حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة وغيرها وفق التفاعلات الكيميائية التالية:

$$2Cu+O_2 \rightarrow 2\ CuO \quad \text{.....(27.I)}$$

$$2\ Cu_2O + O_2 \rightarrow 4\ CuO \quad \text{..... (28.I)}$$

الأسماء العلمية له (*ténorite*) و(*cupric*) ويعتبر من أكاسيد النحاس المستقرة، كما يتميز (*CuO*)بكونه عديم الرائحة، يمتلك طبيعة غير سامة، إمكانية توفره، وانخفاض تكلفة إنتاجه إذ يكون في الطبيعة ذو لون بني غامق مائل للسواد، كما أنه يملك فجوة طاقة بصرية *ev*(1.5-3).

إن الطول الموجي القاطع لمادة (*CuO*)هو(680*nm*)، أما معامل الامتصاص فهو($10^4 cm^{-1}$) عند طول موجة (500*nm*)، وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في مجال الطاقة الشمسية[33،34].

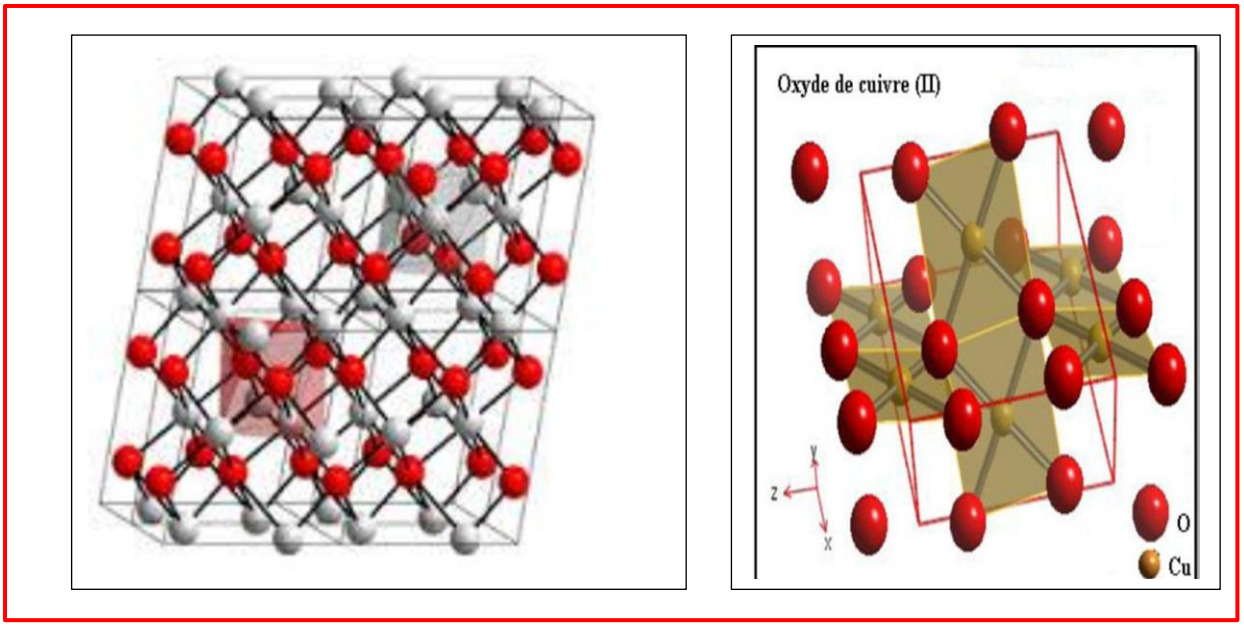
1.11.I- البنية البلورية لأكسيد النحاس:

يتميز أكسيد النحاس بتركيبه البلوري أحادي الميل (*Monoclinic*) من نوع متمركز القاعدة(*bcc*)، حيث له زمرة فضائية (**C2/c**) وثوابت شبكة($a=4.683A°, b=3.4226A°, c=5.1288A^{\circ}, \beta=99.548°$) .

تحتوي خلية الوحدة لأكسيد النحاس على 4جزيئات *CuO*، بحيث يكون تنسيق الذرات كالتالي:

يحيط بكل ذرة *Cu* أو*O*أربع ذرات مجاورة من النوع الآخر (عدد الجوار الأقرب $Z=4$)، على سبيل المثال في المستوي(110)[كما في الشكل] تحاط كل ذرة *Cu* بأربع ذرات *O*التي تقع في زوايا متوازي أضلاع (مستطيل تقريبا)، في حين تحاط كل ذرة*O*بأربع ذرات *Cu* والتي تقع عند زوايا رباعي سطوح مشوه[35].

والشكل **(8-I)** يعرض ثوابت الشبكة وخصائص بلورية أخرى لـ (*CuO*).



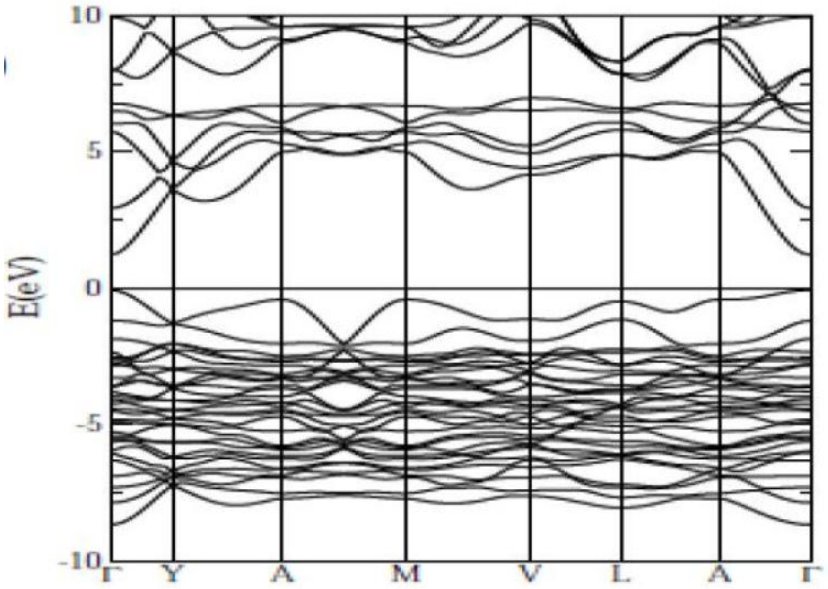
الشكل (8.I): البنية البلورية لاكسيد النحاس (CuO)[36،37]

الجدول(7.I): الخصائص البلورية لـ CuO [35].

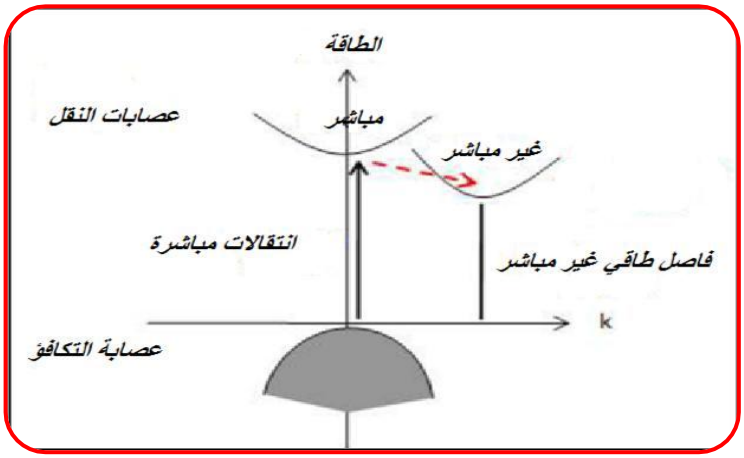
الخصائص البلورية	
الزمرة الفضائية	C2/c
ثوابت الشبكة	a=4.683A° b=3.4226A° c=5.1288A° β=99.548 ° γ=α=90 °
حجم خلية الوحدة	81.08A°
محتوى خلية الوحدة	4 [CuO]
طول الرابطة Cu-O	1.96A°
طول الرابطة Cu-Cu	2.62A°
طول الرابطة O-O	2.90A°

2.11.I- الفاصل الطاقوي لأكسيد النحاس:

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقي مباشر يتراوح بين (3-1.5*ev*)، حيث نلاحظ تباين في قيم الفاصل الطاقوي، وذلك راجع إلى طرق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الغشاء[38]، إن مفهوم الفاصل الطاقوي المباشر أو غير المباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القمم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل، فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي (K) فإن انتقال الالكترونات يكون عمودي، ويعرف عندها بالفاصل الطاقوي المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح، بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ يكون عندها الانتقال غير مباشر.[22]



الشكل (9.I): بنية الفاصل الطاقوي لأكسيد النحاس (CuO)[35].



الشكل (10.I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل[39]

3.11.I- الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس:

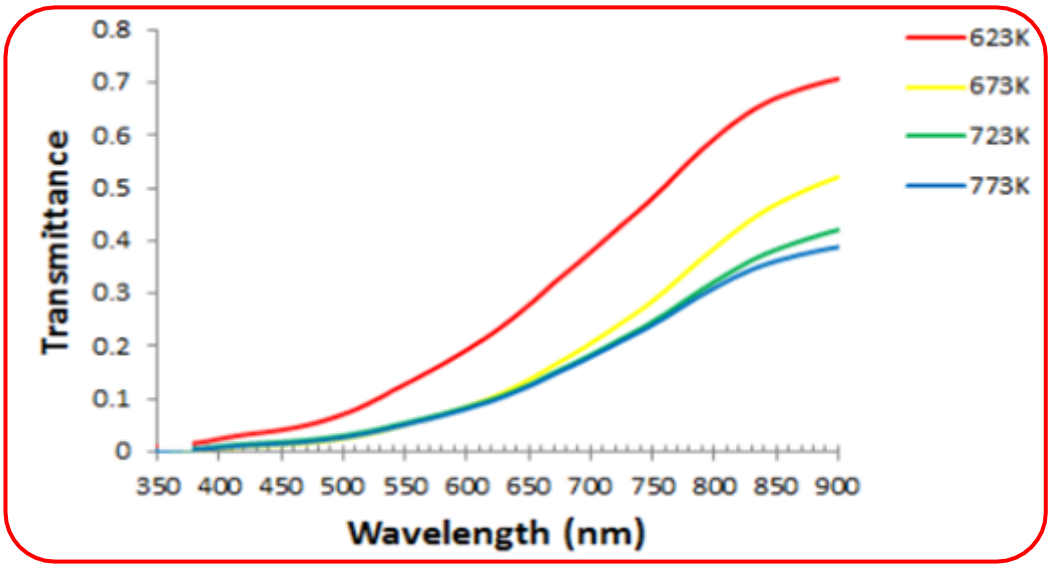
يعتبر أكسيد النحاس شبه موصل من نوع *p*، حيث يعرف كمادة فير ومغناطيسية مضادة (*Anti-ferromagnetic*) ذات عزم مغناطيسي محلي يبلغ (0.60µB)[34]، وتمتلك الأغشية الرقيقة لـ *CuO* عموما ناقلية منخفضة، كما تعرف تباينا في قيم المقاومية، وذلك حسب طريقة الترسيب، فعلى سبيل المثال تكون الأغشية المحضرة بطريقة الترذيذ أو بطريقة الترسيب الكيميائي لأبخرة البلازما (*PECVD*) ذات مقاوميه منخفضة (10)Ω.*cm* و(0.5-5)Ω.*cm*على الترتيب[37].

I.11.4- الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس:

تتمتع الأغشية الرقيقة لـ CuO بخواص بصرية عديدة ميزتها عن غيرها من المواد وجعلتها محل اهتمام العلماء و الباحثين أهمها:

امتصاصيه عالية في المجال المرئي حيث يبلغ معامل الامتصاص $(10^4 cm^{-1})$ عند طول موجة $(500nm)$[33] ، كما تملك معامل انكسار عالي يتراوح بين (3-1.20)[34] .

أما بالنسبة للنفاذية فهي تتراوح بين% (80-0) كما أنها تختلف حسب درجة حرارة القاعدة، كما يوضح الشكل (**I.11**)، وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التشويب[38].



الشكل (I.11) : النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة[38].

I.11.5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس:

يعد أكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة، وذلك لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية لا يذوب في الماء أو القواعد، كما يتميز بكثافة $d= 6.31\ g/cm^3$ ودرجة انصهار عالية عند 1330°C. والجدول (**I.5**) يعرض بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لـCuO[35]

الجدول (8.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس (CuO)

الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل(CuO)		المرجع
الصيغة الجزيئية	CuO	[35]
الكتلة المولية	$79.545 g/mol$	
المظهر	مسحوق أسود	
الكثافة	$6.31 g/cm^3$	
نقطة الانصهار	$1330°c$	
نقطة الغليان	$2000°c$	
نصف القطر الأيوني	$0.69Å$	
نوع نصف الناقل	P	
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان	
الفاصل الطاقوي	(1.58-3) ev	[38]

6.11.I- تطبيقات أغشية CuO:

يعتبر أكسيد النحاس مادة واعدة للعديد من التطبيقات وذلك بسبب وفرة مكوناته، انخفاض تكلفة انتاجه والاستقرار الحراري الجيد، كل هذه الخصائص وغيرها جعلت من الاغشية الرقيقة لـ CuO محلا للعديد من التطبيقات أهمها:[35،38]

- **تطبيقات الطاقة الشمسية:** إذ يستخدم في المجمعات الضوئية – الحرارية وفي نبائط تحويل الطاقة الشمسية.
- **النبائط المغناطيسية وأوساط التخزين المغناطيسية.**
- **متحسسات الغاز.**
- **كصناعة نبائط فائقة الناقلية:** حيث أن انخفاض درجة الحرارة لمادة CuO تؤدي إلى مواد ذات توصيل فائق.
- **النبائط الكهروضوئية (*opto electronic*):** حيث له تطبيقات واسعة ومختلفة في الأجهزة الكهروضوئية مثل الدايودات الباعثة للضوء.
- **بطاريات الليثيوم:** استخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.

I.12- خلاصة:

تم في هذا الفصل تقديم لمحة عامة حول الأكاسيد الشفافة، والمفاهيم المتعلقة بها انطلاقا من تعريفها إلى خصائصها وأنواعها، ومن ثم معايير اختيارها، ثم خصصت الدراسة حول مادة أكسيد النحاس، والذي هو محل دراسة هذا العمل، حيث تم التعرف على بعض خصائصها (البنيوية، الكهربائية، الضوئية)، كما تم التعرف على بعض تطبيقاتها.

مراجع الفصل الاول:

[1] ن. عبد السلام مصطفى،" تأثير المعاملة الكيميائية لسطح السليكون على عمل الخلية الشمسية zno/p-si"،مجلة التربية والعلم، المجلد (23)، العدد(4) جامعه الموصل، العراق،2010

[2] ك. مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:V)، رسالة ماجستير ،جامعة ديالي، العراق،2012.

[3] S.MENAKH," contribution à l'Etude des propriétés de Films ZnO", Thème de magister, Université de constantine,2010

[4] M.G. Yousif ,solid state physics, vol.2 , Baghdad University, 1989

[5] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد6، جامعة بغداد، العراق، 2012.

[6]N.BOUFAA , Élaboration et caractérisation des nano poudre d'oxyde d'étain (SnO_2), MÉMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI constantine,2012.

[7]M.Bouhenni ,structure and opto-electrical study of ZnO Thin films elaborated by spray Pyrolysis , memoir of master.

[8] أ. زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق،2012.

[9] A. Douayar, "contribution à l'étude des propriété structurales, optique et électriques des couche minces de l'oxyde de zinc (ZnO(dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)", Thèse de doctorat, université Mohammed V-AGDAL,2013

[10] H.BENZAROUK, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur par pulvérisation chimique (ZnO, NiO(mémoire de magistère, Université D'Annaba, 2008.

[11] K.Daoudi , Thèse de Doctorat , Université de Lyon , 2003.

[12] K.Murali, T.Sarvanan, T.Poovarasan, R.Karthikeyan"Li-SnO_2 anodes for lithium rechargeable batteries "procceding of the 197the meeting of Electrochemical society, Toronto, 2000.

[13] k.l. Menouer,"Étude réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO_2-SnO_2-ZnO par APCVD",Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2011.

[14] 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.

[15] ع. ردينه صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-X)}Zn_xo$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مذكرة ماجستير، جامعة ديالي، العراق،2013.

[16] J.M.Dekkers,"Transparent conducting oxides on Polymeric substrates by Pulsed laser Deposition",Ph.D. thesis University of twente, En schede,The Netherlands, (2007).

[17] O.Boussoum,"Étude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 Sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium "Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2011.

[18] س. الجواد، أ.صبر، ع. الطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا،المجلد.34، الجزء(B) العدد5 ، 2016.

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

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

[21] E.Elangovan, " Applied surface science ,A Study on low cost-high conducting fluorine and antimony doped tin oxide thin film",vol.249,N°.1-4 ,P.183-196,(2005).

[22] A.RAHAL,"Élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO Sur des verres ordinaires", mémoire de magister, université d'eloued", 2013.

[23] N. Bou brik, "comparaison des effets antireflets du (SnO_2(et ZnO utilises comme couche antireflets sur les propriétés de la cellule solaire a homo-jonction", mémoire magister, université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou,2013.

[24] S.Fay,"l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de limier pour les cellules Solaire ",Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne , 2003.

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

[26] C. FONSTAD, R.H. REDIKER, "Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals", journal of Applied Physics, vol 42,N°:07,P:2911-2918,(1971).

[27] T.FIOYD, "Electronic Devices, Conventional current Version ", 7the edition, Pearson prentice hall, (2005).

[28] A.N.DORAL, "Semi-conducteur Physics and devices ", Irwin USA, (1992).

[29] ب. حمصي، "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالانتموان موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر فرع الفيزياء، جامعة الوادي، 2013.

[30] A.N. Banerjee a, K.K. chattopadhyay, "Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films", Progress in Crystal Growth and characterization of Materials" vol 50, 2005.

[31] ع. حيدر حسين، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CdSe:AL) الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد ، العراق، 2015.

[32] M. Lalane "Étude de phase delafossite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$:vers de nouveaux TCO de type p" université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.

[33] ص. جاسم محمد، ر. قاسم عبدالأمير، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CuO الرقيقة" ، المجلد (12)، العدد (1)، مجلة كلية التربية، جامعة تكريت، العراق، 2016.

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

[35] M.LAMRIZEGGAR, "Cupric oxide thin films déposition for gaz señor application ", thèse de doctorat, Université FRERES; MENTOURI Constantine-1-, 2016.

[36] B.RABIE, "la synthèse des nano particules des CuO avec la méthode de précipitions sol-gel, en utilisant le précurseur $CuCl_2$ et l'étude de leurs propriétés structural et optiques",Thèse de magister, Université MENTOURI CONSTANTINE -1- ,2015.

[37] A. chapelle, "Élaboration et caractérisation de films minces nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine de capteurs CO_2",thèse doctorat, Université DE Toulouse.

[38] ز. محمد عبود، خ. عباس مشجل ،آ. عبد الكريم جاسم، تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، العدد(1)، الجامعة المستنصرية ، العراق، 2017.

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

الفصل الثاني

طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة

II - الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة

1.II- تمهيد:

أحد أهم التقنيات المساهمة في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية، هي ما يعرف بتقنية الأغشية الرقيقة (Thin film)، حيث يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من الذرات لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحدا(1µm) ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات[1]، والتي تمتلك خواص فريدة هامة تختلف عما إذا كانت عبارة عن جسيم سميك كالصفات الهندسية والفيزيائية وعدم توازن تركيبها المايكروي[2].

ولقد استعملت الاغشية الرقيقة منذ أكثر من قرن في مجال التطبيقات البصرية، ولازالت المفتاح الحالي للعديد من الاجهزة النانوية[3].

ومن هذا المنطلق سيتم التطرق في هذه الفصل إلى مفهوم الأغشية الرقيقة، مبدأ ترسيبها وكذا آليات نموها، بالإضافة إلى مختلف طرق ترسيبها، كما سنتعرف أيضا على طرق معاينة الأغشية الرقيقة.

2.II- نبذة تاريخية عن الأغشية الرقيقة:

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الاغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية وبتحضير أغشية رقيقة على درجة عالية من الدقة والنقاوة بطرق تكون فيها كلفة التحضير منخفضة وأجهزة أقل تعقيدا[4]، حيث بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر[5] :

- ففي عام 1852 قام كل من العالمان (Bunsen and Grove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بتقنية التفاعل الكيميائي وتقنية الترذيذ بالتفريغ التوهجي.
- وفي عام 1857تمكن العالم (Faraday)من الحصول على طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير الحراري وذلك بإمرار تيار كهربائي في سلك معدني وتسخينه.
- عام 1876قام العالم (Adams)بتحضير أغشية رقيقة من السيلنيوم المرسب على البلاتين.
- عام 1887تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ، والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt).

ومع مرور السنين طور العلماء تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة مثل التبخير الثنائي في الفراغ الذي اكتشف من قبل العالم (هوكارت) كما تقدمت دراسة ا لأغشية الرقيقة من خلال الدراسات التجريبية لكل من (jamin)و(Fizeau) و(Qunik) وبالنسبة إلى جانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وبذالك حققت هذه البحوث قفزة سريعة في مجال الأغشية الرقيقة[6].

3. II- الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب:

1.3.II- مفهوم الأغشية الرقيقة:

من حيث المبدأ فإن الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا من رتبة النانومتر ولا يتعدى مايكرومتر واحد، يعرف هذا البعد بالسمك،

بحيث يتغير من مادة إلى أخرى وذلك تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد[7]، كما أن الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، أما في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح على الخصائص الفيزيائية أما عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فإن تأثير السطوح على هذه الطبقات يكون غير معتبر، وبالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة[8].

ترسب الأغشية الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها تكون من الزجاج، السليكون، الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها حسب طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية[9]، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تحضير الغشاء وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها[8].

تملك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تركيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا ويفوقها أحيانا أخرى، إذا تمكن الطبقات الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم[8].

2.3.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب 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، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون صلب، سائل، غازي أو في الفراغ [10].

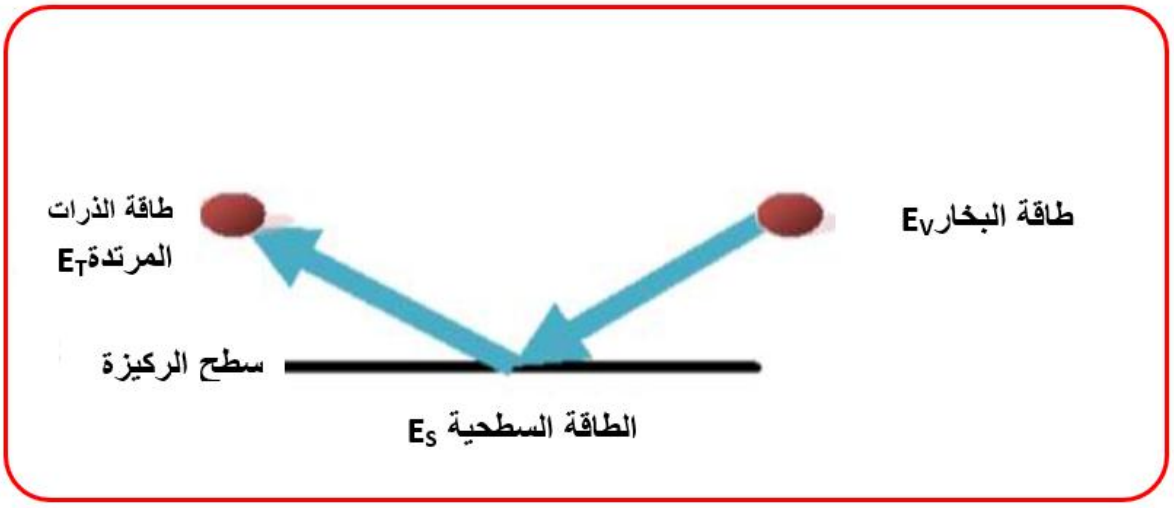
- **حالة وسط النقل صلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.
- **حالة وسط النقل السائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، وكمثال على هذا طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel).
- **حالة وسط النقل الغازي أو في الفراغ:** يعتبر هذا الوسط الاكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة حيث تستخدم العديد من التقنيات والأساليب لهذه الأغراض[11].

33..II- مراحل تشكل الأغشية الرقيقة:

يمكن أن تختصر مراحل تشكل الأغشية الرقيقة في ستة خطوات كما يلي:

1- التوافق (التكيف) الحراري: أي أن تكون الركيزة مهيئة حراريا لاستقبال (التقاط) الذرات المصطدمة، حيث أن الالتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة والذرات المصطدمة ينبغي أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تستطيع أن تستقر على السطح فالركيزة لا تملك طاقة حركية وطاقة الذرة تصرف.[12]



الشكل (1.II): وصف تغيرات الطاقة للذرات التي تحاول الالتصاق لتشكيل الغشاء.

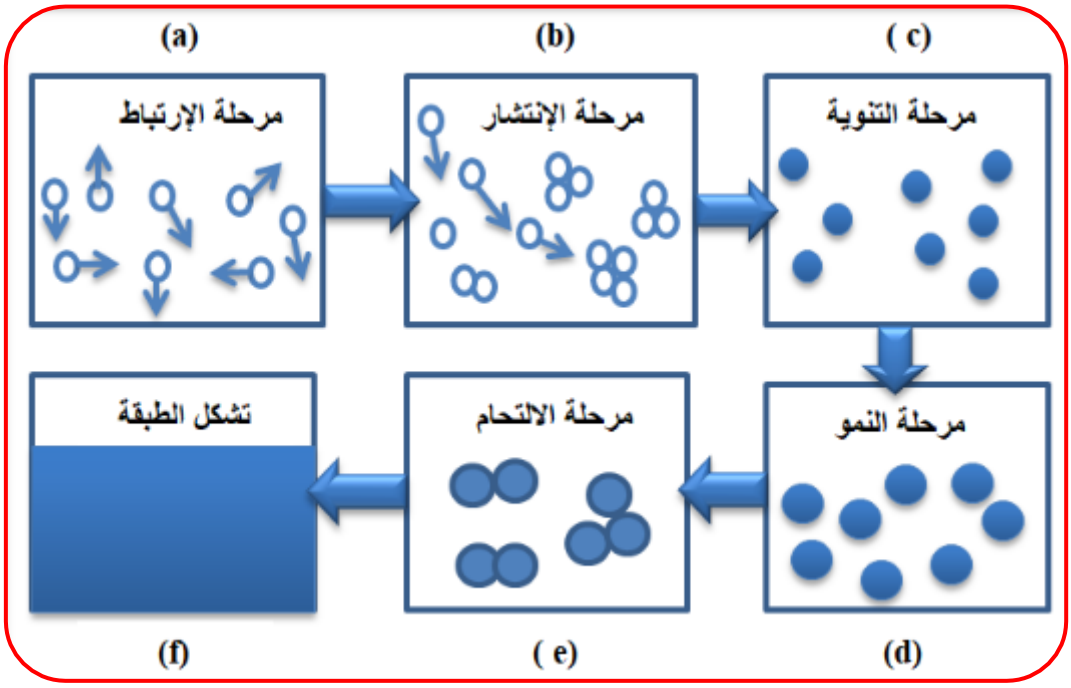
2- الارتباط: هناك عملية تنافسية بين الذرات المرتطمة بالسطح أثناء عملية توضيعها وبين عملية انتزاع هذه الذرات عن السطح حيث يحدد التوضيع من خلال معدل التوضيع، في حين يحدد الانتزاع من خلال درجة حرارة الركيزة.

3- انتشار السطح: بعد ارتباط الذرات بالسطح تتشكل عليه عناقيد مستقرة وقابلة للنمو فهي تمثل عامل جذب وبالتالي سيتشكل الغشاء، وحتى تتم عملية نمو هذه العناقيد تسقط الذرات على السطح وتتدحرج وتأخذ مناحي انتشار وتتجه نحو العناقيد لتنمو وتتحول لغشاء رقيق.

4-عملية التنوية: وهي عملية تشكل العنقود والتي يعرقلها وجود معدل انتزاع يعيق تشكل العنقود، أما الذي يخفض عملية الانتزاع ويحث على تشكل عنقود بشكل سريع هو كون سطح الركيزة غير مستوي أو يحوي على بعض النتوءات تؤدي إلى عرقلة تدحرج الذرات على السطح وبقائها زمنا كافيا لتتجمع وتشكل عنقود.

5- نمو الجزر: وهو نمو العناقيد لتتحول إلى غشاء.

6- **اتحاد الجزر مع بعضها:** ويتم بمغادرة الذرات والجزر الصغيرة باتجاه الكبيرة وابتلاع العناقيد الصغيرة التي تتحرك بعشوائية من قبل الكبيرة.[13]



الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة[14].

4.3.II العوامل المؤثرة على تكوين الأغشية الرقيقة:

- **البنية البلورية للركيزة:** ومن شروط اختيارها أن يكون عدم التوافق البلوري صغير جدا بين مادة الركيزة ومادة الغشاء (أي هناك تقارب في الابعاد)، كما يجب ألا يحدث تفاعل كيميائي بين الركيزة والغشاء في درجات الحرارة العالية [15].
- **درجة حرارة الركيزة:** عند وصول الذرات المراد توضيعها إلى الركيزة تكون معرضة لعدد من العمليات الحركية تتضمن الاهتزاز والتطاير والتنوية وحتى إعادة التبخر، فإذا كانت الجسيمات تملك طاقة أعلى من طاقة الترابط المميزة فإنها تتبخر من جديد من سطح الركيزة إلى الوسط الناقل لذلك تحتاج إلى تسخين الركيزة. إضافة إلى أن سطح الركيزة يؤمن سطح غير أملس يزيد من إمكانية حصول تنوية، أما الزيادة في تسخين الركيزة فيتسبب في إعادة تبخر الغشاء بعد أن يتشكل. أما في الحالة التي تكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة بشكل كاف فإن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تتوزع بشكل متجانس[15].
- **تأثير موقع الركيزة ومساحتها:** إن الركائز المتواجدة فوق الهدف مباشرة تحصل على أعلى توضيع ممكن ويكون الغشاء أكثرها ثخانة وتقل ثخانة الغشاء تدريجيا مع إبعاد موقع الركيزة عن الهدف. إضافة إلى أن كبر مساحة الركيزة الموضع عليها تسبب وجود غشاء متباين في السماكة بشكل واضح لذلك نلجأ إلى قص الركائز إلى مساحات صغيرة للحصول على أغشية منتظمة السماكة بشكل تقريبي[16].

5.3.II- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن التقدم العلمي والتكنولوجي قد ساهم في تطور طرق تحضير الأغشية الرقيقة، وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء وتعددت طرق تحضير الأغشية وأصبحت لكل طريقة خصوصيتها وامتيازها لتؤدي الغرض الذي أنشأت من أجله [17]، كما إن استخدام طريقة دون غيرها يرجع إلى عدة عوامل أهمها[18].

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.
- ✓ كلفة التحضير.

حيث تخضع مجمل طرق تحضير الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي[19]:

- إنتاج المواد المرسبة (الذرات، الجزيئات، الأيونات) المناسبة.
- نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي أو بعملية كهروكيميائية لتشكيل ترسبات صلبة على هذه الركيزة.

وقد تم التأكد بالتجربة أن اختلاف الطرق المستخدمة في التحضير تسبب اختلافا في بعض خواص الأغشية.

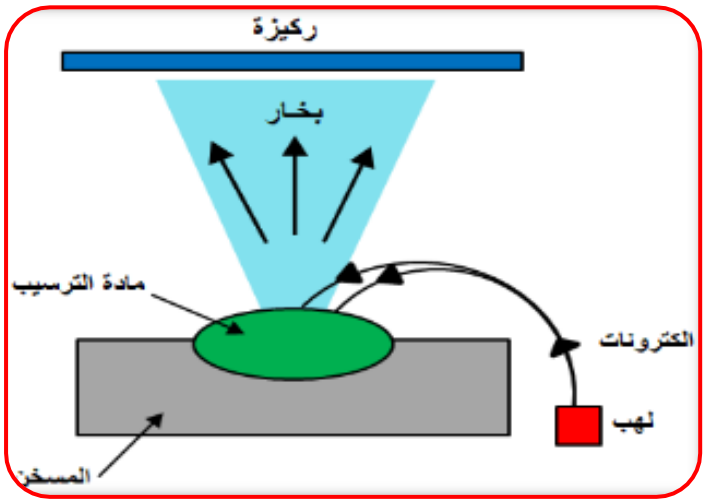
ومن الطرق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة ما يلي:

II.1.5.3- الطرق الفيزيائية:

II.1.1.5.3 الترسيب الفيزيائي للأبخرة "PVD"(physical Vapot Deposition):

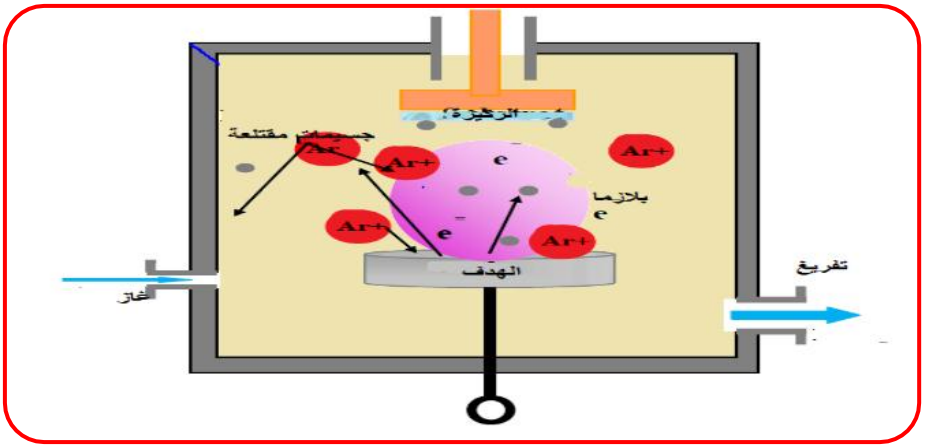
تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، كما لها مزايا عديدة تميزها عن الترسيب الكيميائي فمراقبة العملية تكون سهلة بالإضافة إلى أنها غير ملوثة، وكذا الأفلام تكون أكثر دقة كما تتضمن تقنية (PVD) ثلاث طرق هي التبخير في الفراغ، الرش المهبطي والاقتلاع بالليزر[20].

أ- **التبخير الحراري في الفراغ:** يعتمد مبدأ تحضير الأغشية في هذه الطريقة على وضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2}torr) وتصل أحيانا (10^{-9}torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة المكونة للغشاء الرقيق ، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن وأشباه الموصلات[21].



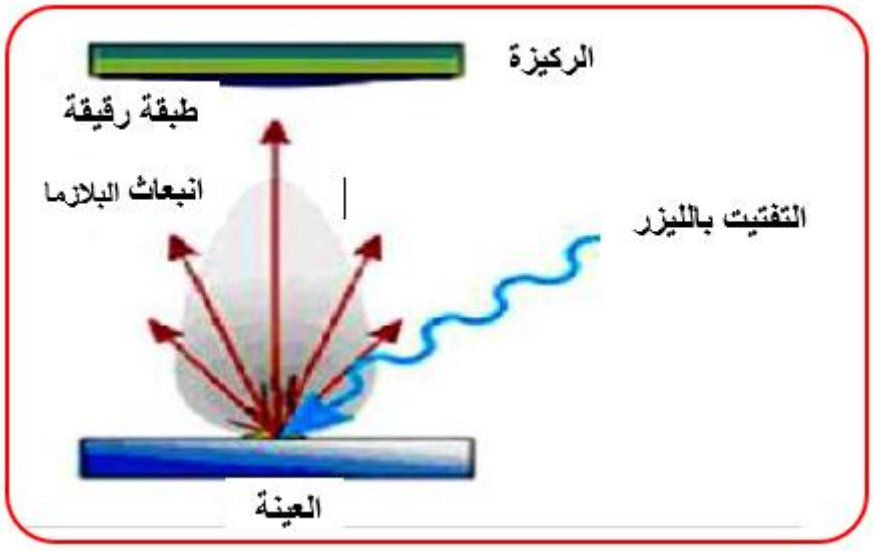
الشكل (3.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير[10].

ب- الرش المهبطي: تتمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز خامل (عادة يكون غاز الارغون) تحت ضغط منخفض، هذا الأخير يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح ما بين (3-5) kev [22]، لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها). تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة الساقطة على الكاثود تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة ليشكل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة.[23]



الشكل (4.II): رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي[24].

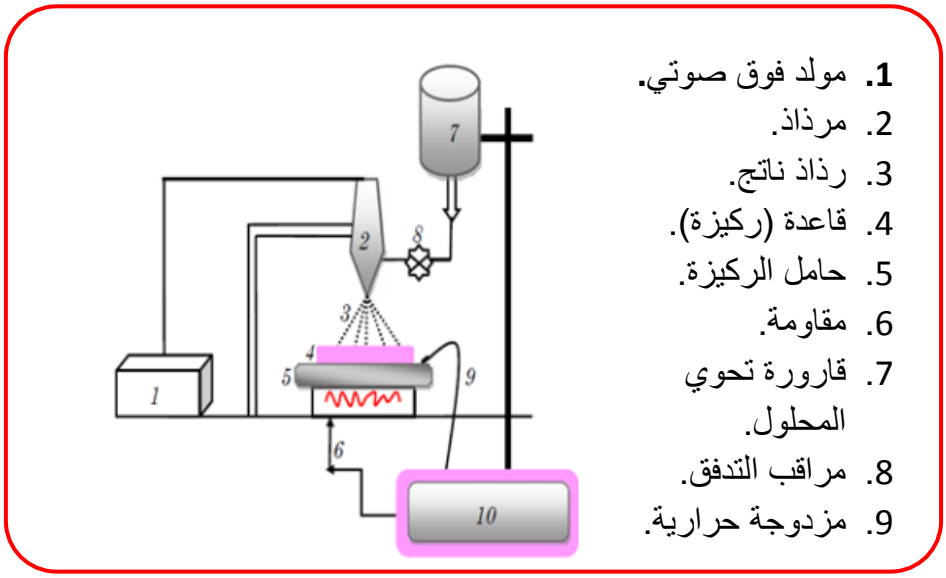
ج- الاقتلاع بالليزر: تعتمد هذه التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها، فيتسبب هذا في اقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويلها إلى بلازما لتستقبلها الركيزة الساخنة الموضوعة على توازن مع الهدف لتشكيل الأفلام الرقيقة[25].



الشكل (5.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر[26].

II.2.1.5.2- طريقة الرش بالأمواج فوق الصوتية:

هذه التقنية تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الامواج الفوق الصوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40khz)، وذلك بتقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة جدا حيث قطر كل منهما في حدود 40 µm على ركيزة ساخنة، بحيث توفر درجة الحرارة الطاقة اللازمة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات بحيث يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) أو في غرفة تحت الفراغ كما هو موضح في الشكل **(II. 6)** [10].

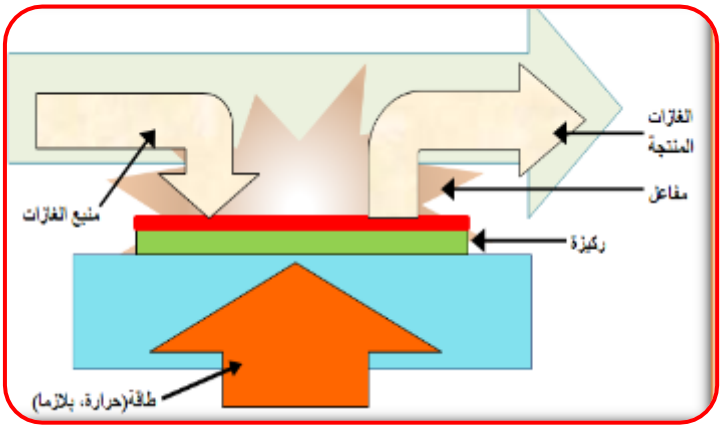


الشكل (II.6): رسم توضيحي لتقنية الرش بالأمواج فوق الصوتية[27].

II.2. 5.3- الطرق الكيميائية:

II.2. 5.3.1- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم هذه الطريقة للحصول اغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل، وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير، ويتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة لترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على لقاعدة مكونة غشاء رقيقا [20].

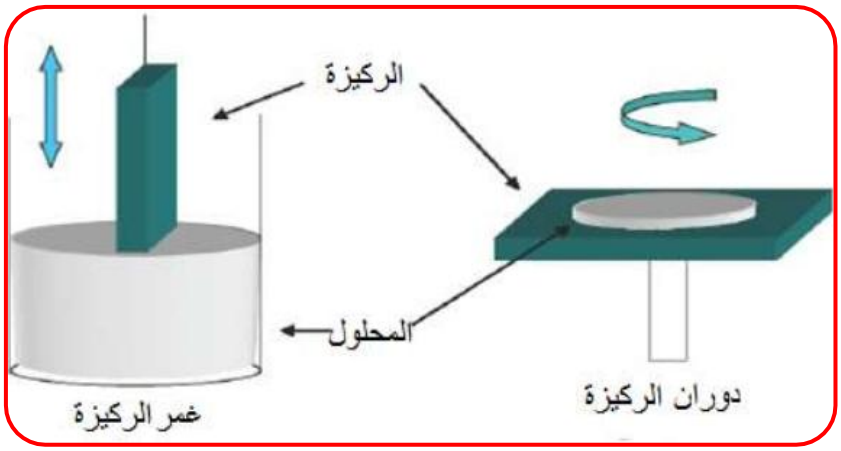


الشكل **(II.7)**: رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي (CVD)[28]

II.5.3.2.2- طريقة سائل هلام(SOL-GEL):

تعتبر طريقة سائل- هلام من الطرق الكيميائية المستعملة في ترسيب الأغشية الرقيقة حيث عرفت منذ أكثر من 150 عاما، وتطورت بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية[29] ، حيث يعتمد المبدأ العام لهذه التقنية على تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالبا لترسيب الهلام، يمكن استخدام أسلوبين لتشكل الطبقات الرقيقة إما عن طريق الغمس أو عن طريق الطرد المركزي[30،31].

حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمر الركيزة في المحلول الهلامي حتى تتكون طبقة رقيقة على سطحها، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وتنتج الطبقة الرقيقة في الطريقة الثانية جراء دوران الركيزة حيث يترسب المحلول، ويمكن التعديل في سمك الطبقة الرقيقة من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع وخصائص المحلول. في كلا الطريقتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة نفسها حيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب [30].



الشكل **(8.II)**: مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الدوران والغمس للركيزة[32].

II.5.3.2.3 - طريقة الانحلال الكيميائي الحراري(Chemical Spray Pyrolysis):

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل تكلفة لتحضير الأغشية الرقيقة ذات المساحة الكبيرة في الصناعة الفوتوفولتائية.

أول من استخدم طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (CSP)هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك سنة 1959، حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا[33] .

تتلخص هذه التقنية في رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها - بالاستعانة بضغط الهواء-على شكل رذاذ على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، إذ يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق[34]. كما تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها[35]:

- طبيعة المادة الأولية.
- حجم قطرات الرذاذ.

- بعد الركيزة عن جهاز الرش.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

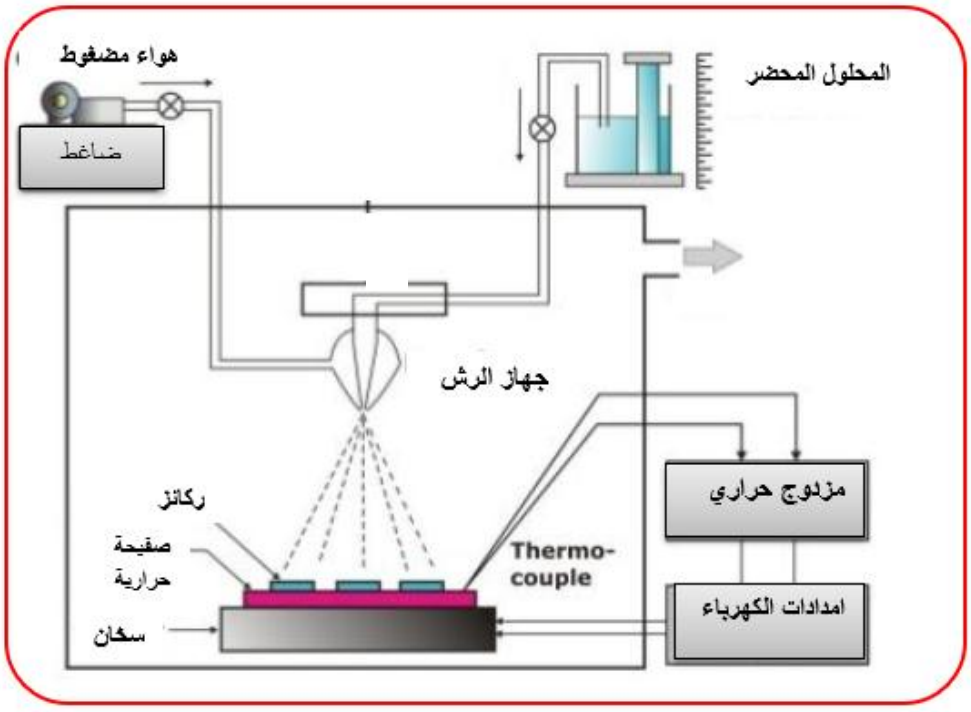
❖ مزايا تقنية الانحلال الكيميائي الحراري(CSP):

وتتميز تقنية (CSP) بمزايا عديدة أهمها[21،33].

- اقتصادية نظرا لقلة تكاليف الاجهزة المصنعة والمستخدمة في تحضير الأغشية.
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة.
- يمكن استخدامها في الظروف الجوية الاعتيادية.
- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- تعد ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات جيدة (من حيث الصفات التركيبة والصرية والكهربائية) كتغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

أما بالنسبة لعيوب هذه التقنية فتتمثل في:

✓ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، لا يمكن استخدام مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.



الشكل (9.II): يوضح تركيبة بسيطة لترسيب الأغشية بطريقة الانحلال الكيميائي الحراري[36]

وتتكون هذه المنظومة من العناصر الرئيسية التالية:

- جهاز الرش.
- حامل جهاز الرش.
- مصدر تسخين.
- مضخة الهواء.

كما تتم عملية الترسيب وفق المراحل التالية[18]:

- انحلال القطرات الأولى للمحلول.
- انتقال القطيرات في الهواء.
- ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للانطلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.

والشكل **(10.II)** يوضح مخطط لطرق مختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.

الشكل (10.II): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة[37].

II .4- طرق معاينة الطبقات الرقيقة:

تعتبر تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة خصائص هذه الأغشية والثوابت المميزة لها ونذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.....إلخ.

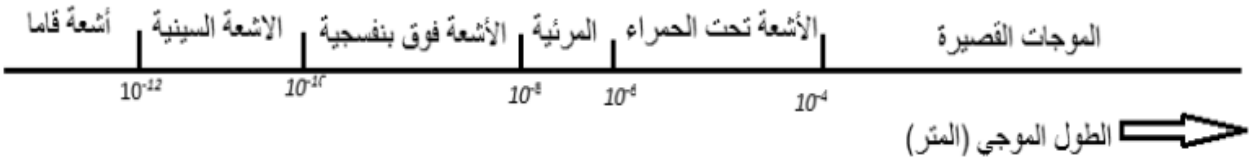
II .1.4- الخصائص البنيوية:

تسهم دراسة الخواص البنيوية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة و نظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. وتساعد دراسة الخواص البنيوية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة التي ترافق تغير الخواص الكهربائية للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد الإشابة وغيرها من المؤثرات الأخرى[32].

II .1.1.4- الأشعة السينية:

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن 19 من طرف الفيزيائي الألماني وليام رونتجن وذلك من خلال تجربته التي تدرس التفريغ الكهربائي في الغازات المنخفضة وذلك سنة 1895، حيث لم يكن يعلم عن خصائصها، ولقد تأكدت طبيعتها الموجية عندما أجريت أول تجارب الحيود التي اقترحها "فون لاوي" ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة، وأنها موجات كهرومغناطيسية تقع في منطقة الطيف المحصورة بين طيف الأشعة فوق البنفسجية ومنطقة طيف أشعة كاما، وتتراوح أطوالها الموجية بين (0.1-100) أنجستررون، وهذا المدى لأطوالها الموجية من رتبة المسافة البينية للذرات في المادة[31].

كما هو موضح في **الشكل (11.II)**:



الشكل (11.II): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية[31]

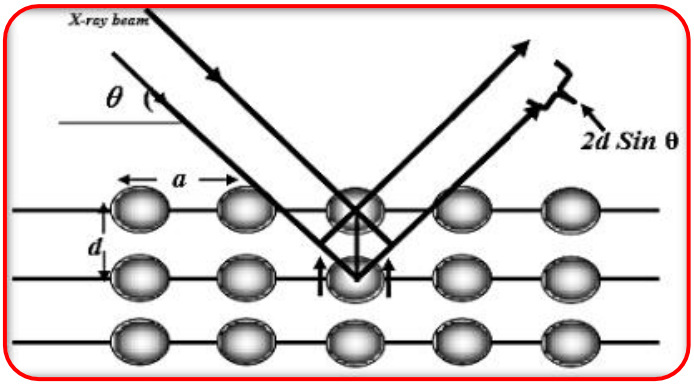
II .2.1.4- حيود لأشعة السينية:

تستخدم تقنية انعراج الاشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص للأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينات بحيث تتيح لنا الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الاجهاد المطبقة على الشرائح، بالاضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة، للوصول إلى كل هذه المعلومات يتم الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة[10].

II .3.1.4- مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، ويعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ.

من خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن توضيح موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو موضح في الشكل **(12.II)**:



الشكل (12.II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ[38]

الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء في قانون براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية[39]:

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

حيث:

n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ: الطول الموجي للأشعة السينية.

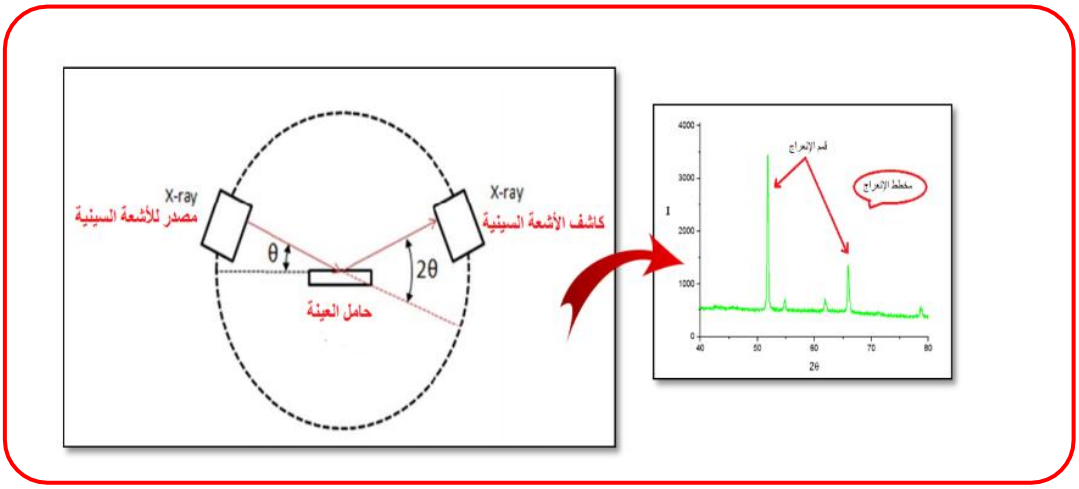
θ: زاوية سقوط الأشعة.

d_{hkl}: المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

II .4.1.4- جهاز انعراج الأشعة السينية:

يقوم جهاز الكاشف بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية، ولكي يتمكن الكاشف من كشف كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة (عادة يكتفي بمجال محدد منها)، حيث تولد المواضع الزاوية (2θ) وشدات القمم المنعرجة مخططا ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، تمثل كل قمة على هذا المخطط حزمة الأشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية(hkl)، ويعتبر هذا المخطط مميز للمادة المقاسة.

يمكن تحديد شكل الخلية الواحدة ومعاملاتها من خلال المواضع الزاوية لقمم الانعراج، من شدات هذه القمم بينما يتم تحديد توضع الذرات ضمن الخلية الواحدة من شدات هذه القمم، حيث توجد العديد من البرامج والطرق الرياضية المختصة بتفسير مخطط الانعراج[40].



الشكل (13.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية[41].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، تقارن النتائج المتحصل عليها مع نتائج قاعد البيانات وهذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [42].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (λ=0.15405nm/Cu KαPROTO.AXS type D8) موضح في الشكل **(13.II)**.

الشكل (14.II): جهاز انعراج الاشعة السينية(XRD)

II .5.1.4- المعلومات البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية أمر مهم في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حال التركيب البلوري الأحادي(monoclinic) والذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري (CuO).

يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية[43]:

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{h^2}{\alpha^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{\alpha c \sin^2\beta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2.\text{II})$$

يتعلق الحجم الحبيبيD للأغشية بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [44]:

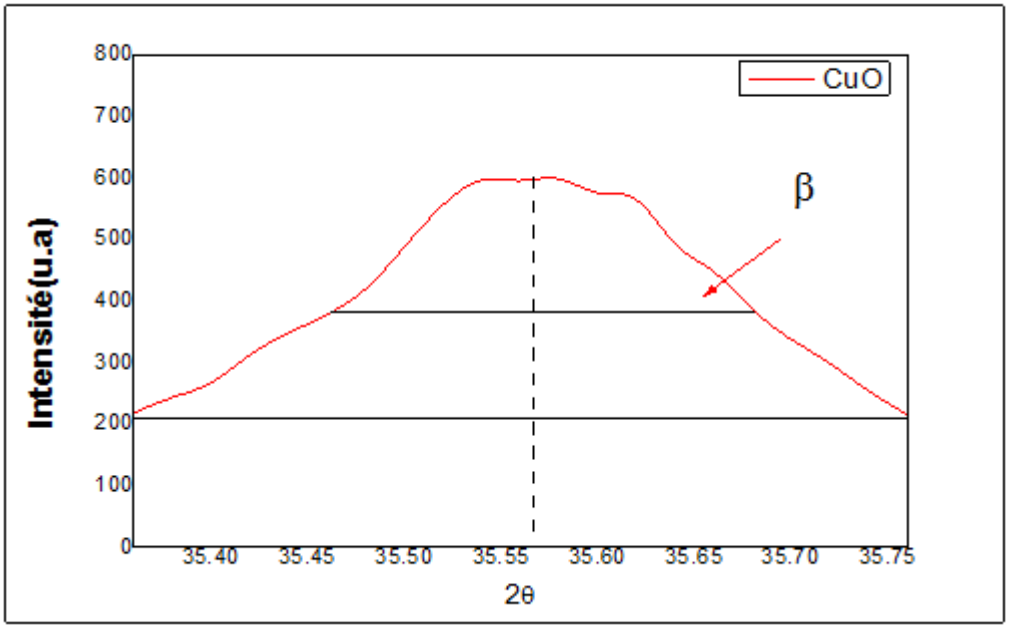
$$D = \frac{K.\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.\text{II})$$

يأخذ k كثابت قيمته 0.9.

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

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة (قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية).

θ : تمثل الزاوية ذات الشدة الأعظمية.



الشكل (15.II): تحديد قيمة (β) انطلاقا من انعراج الأشعة السينية.

عامل التشكيل (Tc): يمكن وصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بمعادلة (Joseph and Manoj) والتي تعطى بالشكل التالي [44]:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/_M \sum_M I(hkl)/I_0(hkl)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4.\text{II})$$

حيث:

$I(hkl)$: الشدة المقاسة.

$I_0(hkl)$: الشدة في البطاقة القياسية ($ASTM\ 89\text{-}5895$).

M : تمثل عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية.

إذ أن الاتجاه البلوري الذي يكون لديه أكبر قيمة لعامل التشكيل يكون هو الاتجاه السائد.

كثافة الانخلاعات (δ) وهي عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة ، حيث يتم حسابها وفق العلاقة التالية[44]:

$$\boldsymbol{\delta = \frac{1}{D_{av}{}^{2}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.\text{II})$$

حيث:

D_{av} : الحجم الحبيبي المتوسط.

تحدث المطاوعة المايكروية خلال الأغشية إذ تنشأ من توسع أو انضغاط (Compressing) الشبكة نتيجة التغير الحاصل في المسافة بين السطوح الذرية الذي يشير إلى وجود تشوه في البلورة وهذا يعني أن (d) قد لا تكون متساوية في كل جزء من أجزاء البلورة، حيث يمكن حساب المطاوعة المايكروية من العلاقة التالية[45] :

$$\boldsymbol{S = \frac{\beta \cos \theta}{4}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.\text{II})$$

II .2.4- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعد الأشعة تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة ،عند إمتصاص هذه الموجات من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة، لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة. وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave)، والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الإهتزازية والدورانية للجزيئات معا، وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراءحسب العدد الموجي إلى ثلاث مناطق رئيسية وهي:

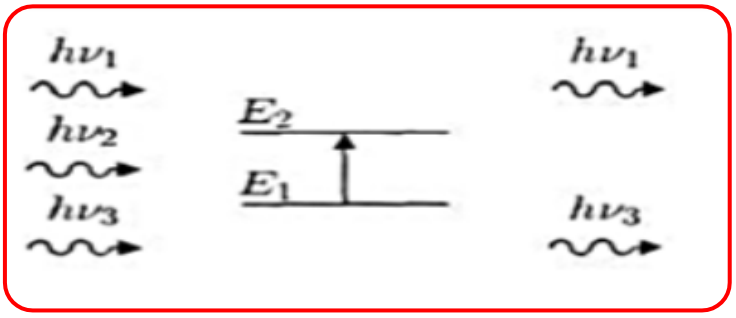
- الأشعة تحت الحمراء القريبة(Near-IR)وتتراوح بين cm^{-1} (14000-4000).
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى(Med-IR)وتتراوح بين cm^{-1} (4000-650).
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة(Far-IR)وتتراوح بين cm^{-1} (650-20).

إن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية كما أن الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة[46].

❖ **مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:**

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها لكن بسعات ضعيفة جدا، مع ذالك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزازالأنماط 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 (hυ) وتحول طاقته إلى طاقة هزاز. الشكل (15.II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة[47].



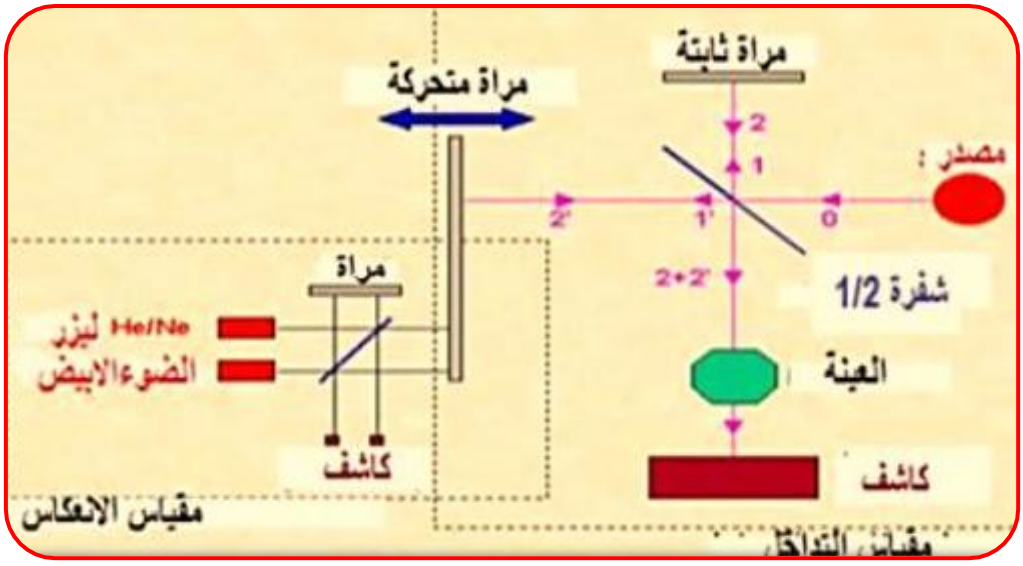
الشكل (16.II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء[47]

فقط الفوتون الذي طاقته (hυ) مساوية لطاقة الإنتقال(E_2-E_1) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث، ويؤدي إلى امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء[48].

❖ **كيفية عمل الجهاز:**

تم استعمال جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع (IR Affinity-1-)،يستعمل من اجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، ومبدأ عمله موضح في **الشكل (16.II)**.

يكون مصدر الضوء متعدد الألوان، حيث تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى، أي وجود فرق في مسير الحزمة الضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة عن العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري (عملية تحويل رياضية) للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء[49].



الشكل (17.II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء[49].

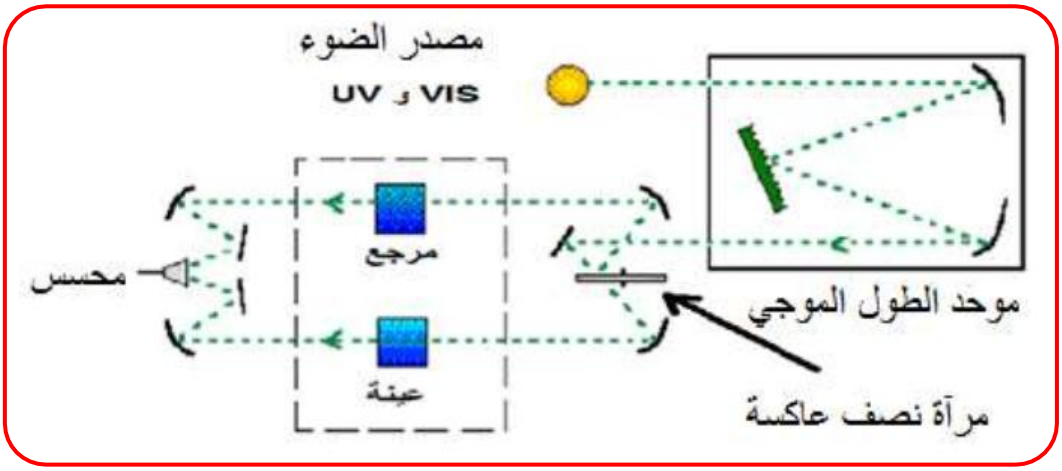
II .3.4- الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة،كما تمتاز الأساليب الضوئية على الأساليب الكهربائية كونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيارها لتحليل الأغشية الرقيقة وإعطاء قياسات النفاذية، بحيث تسمح هذا القياسات الطيفية بتحديد معامل الإنكسار، سمك الغشاء، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ .

II .1.3.4- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية(la spectroscopie UV-VIS):

يقسم الطيف الضوئي لمجالات وهذا تبعا لأطوال الأمواج بحيث يوجد أطوال أمواج تفصل بين مختلف المجالات الطيفية، وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبرهذه الأخيرة تقنية لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاصية والنفاذية الضوئية. تقدير الفجوة الضوئية وسمك الشرائح ،من مزايا هذه التقنية أنها غير مدمرة للعينة، ويمكن أن تعمل لكميات صغيرة للمادة.

مبدأ هذه التقنية يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة.عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أوالأيونات أو الجزيئات، واحد أو أكثر من الإلكترونات تمتص هذه الطاقة للقفز من المستوى الأقل طاقة إلى المستوى الأعلى طاقة، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي ((350-800)نانومتر) والأشعة فوق البنفسجية بين((200-350)نانومتر)[50].



الشكل (18.II): مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة[51].

يتم استخدام جهاز مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن- الديوتيريوم)، كما هو موضح في الشكل (18.II). تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة المادة) والأخرى تمر عبر عينة

مرجعية تكون عادة من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي)، بعد ذالك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها[51،52].

تسمح المطيافية فوق البنفسجية –المرئية باستنتاج وحساب العديد من العوامل الوصفية للمادة من بينها: قيمة الفجوة الطاقية ،معامل الامتصاص، سمك العينة...

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز التحليل الطيفي من نوع (Shimadzu ,Model1800) في المنطقةالطيفيةnm(200-900) من أجل الحصول على طيف النفاذية الخاص بالعينة المدروسة.

الشكل (19.II): جهاز التحليل الطيفي(UV-VIS).

II .2.3.4- تحديد معامل الانتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذالك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذالك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون(Beer) والذي يعطى بالمعادلة التالية[53]:

$$T = e^{-(\alpha d)} \quad \text{..... (7.II)}$$

حيث:

T : النفاذية.

α :معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء الرقيق.

كما يعطى معامل الإخماد بالعلاقة التالية:

$$k = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \quad \text{... ... ... (8 . II)}$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (2.II) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{... ... ... (9 . II)}$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\mathbf{10\ .II})$$

حيث :

A : الامتصاصية.

II .3.3.4- تحديد الفاصل الطاقي(Eg):

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل،حيث تزداد قيمته في بعض أشباه الموصلات في حين تقل في بعضها الآخر، ويتم حساب الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة من خلا نموذج (Tauc)[54]:

$$(\boldsymbol{\alpha h\upsilon})^2 = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{h\upsilon} - \boldsymbol{Eg}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (11\ .\text{II})$$

حيث:

B:ثابت.

$h\upsilon$:طاقة الفوتون ب(ev).

برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\upsilon)^2 = 0)$، نحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا ما يحقق المعادلة $(h\upsilon = Eg)$ ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة التقاطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح[55].

II .4.3.4- تحديد طاقة أورباخ(E_u):

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة ،وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [53]:

$$\boldsymbol{\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right)}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12\ .\text{II})$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة $(\mathbf{13\ .II})$:

$$\boldsymbol{\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\upsilon}{E_u}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13\ .\text{II})$$

حيث:

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

E_u: طاقة أورباخ.

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u)من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $(\ln(\alpha))$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وهذه عن طريق حساب ميل المنحنى $(\frac{1}{E_u})$ الناتج.

II .5.3.4 تحديد السمك:

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة وهذا لما له من أهمية كبيرة في تحديد بعض الثوابت الأساسية ومن هذه التقنيات نذكر:

- **الطريقة الوزنية:**

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق [34]، ونستطيع حساب السمك بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{d = \frac{\Delta m}{\rho . A}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14 . II)$$

حيث:

Δ m : الفرق في وزن الركيزة .

ρ: كثافة الطبقة الرقيقة(g/cm^3).

A: مساحة الركيزة أو الغشاء.

أو باستخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة (برنامج Hebal optic) ومعامل الانكسار للأغشية المحضرة انطلاقا من قيم النفاذية وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظرا لدقتها وسهولتها وسرعتها.

II .4.4- الخصائص الكهربائية:

II.1.4.4- تقنية المسابر الأربعة:

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

$$\boldsymbol{\frac{U}{I} = K\frac{\rho}{d}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (15 . II)$$

ρ: مقاومية الغشاء الرقيق.

d: سمك الغشاء الرقيق.

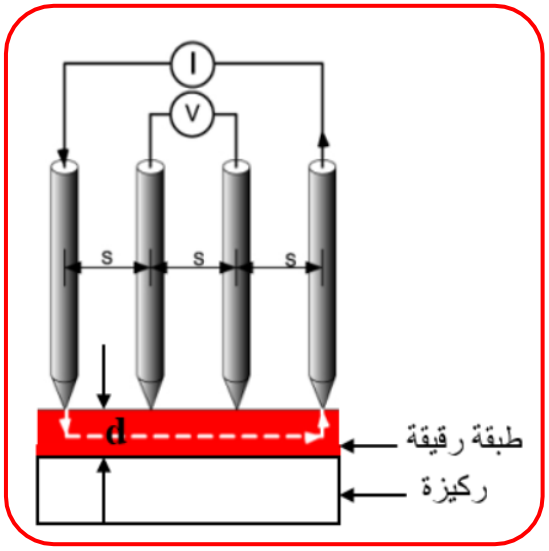
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω) .

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

وبتعويض قيمة k في العلاقة (15.II) نتحصل على العالقة (16.II) التي تسمح بحساب المقاومية:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)}\left(\frac{U}{I}\right)\right).d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16.II)$$

والشكل (20.II) يوضح تقنية المسابر الأربعة.



الشكل (20.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة[56]

II .5- خلاصة:

تضمن هذا الفصل نظرة عامة حول الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها، مراحل تشكلها وكذا أهم تقنيات الترسيب الفيزيائية والكيميائية، حيث يرجع إعتماد طريقة دون غيرها إلى عدة عوامل من بينها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة، كما تم التعرف على بعض طرق معاينة الأغشية الرقيقة((XRD)،(UV-VIS)،(IR)) والتي من خلالها يتم اكتشاف الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للاغشية المحضرة.

مراجع الفصل الثاني:

[1] ع. عيادة السامرائي ،ح. خضير محمد ،ع. شاكر محمود، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العراق ،17(1)، 2012.

[2] ص. عليوي ضبع، إ. هاتو هاشم، ف. شكور زين العابدين، "تأثير التلدين على الثوابت البصرية لأغشية CuO المشوبة بالانديوم، مجلة كلية التربية، 2008.ن

[3] K.L .Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

[4] ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية CdO الرقيقة " كلية التربية جامعة تكريت، العراق، 2013.

[5] K. D. Leaver," Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D)London, (1971)

[6] هاني. هاني أحمد، ك. عبد الواحد عادم، "تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم "مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد-15العدد2-، العراق، 2010.

[7] B.KHEIRA," Optimisation des conditions d'élaborations (molarité et pression) des films minces des ZnO par spray", UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA, (2013).

[8] F.J.YUSTA,M.L.HITCHMAN and S.H.SHAMLIAN,"CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", J.MTER.Chem,vol7, p1421, (1997).

[9] J.R.SON," Thin film Technologies", 2nd ed,(1986).

[10] A.RAHAL, "Élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO Sur des verres ordinaires", mémoire de magister ,université d'eloued", 2013.

[11] A.HAFDALLAH, "Etude du Dopage des Couche Mince de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique", Mémoire de magister,université de Constantine, pp(912),2007.

[12] بان خالد محمد، "مجلة الهندسة والتكنولوجيا "، المجلد29، العدد16، (2011).

[13]C. Kittle ,"Introduction to solide state Physics ",John Wiley and Sons ,Inc., 7th edition, (1997).

[14] O.Darafad, "Elaboration et Caractérisation des couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Thèse de magister, université de Constantine, 2010.

[15] E.Cetinorgu, S:Gold smith, yurosenbrg, R.L.Boxman,"influences of qnneqling on the physical properties of filtered vacuum are deposited in the oxide thin film",journal of noncrystalline solide ,vol.353, pp.25, 5-2602, 2007.

[16] k.Matras-Postolek,"University of Applied Science Department of Chemical Engineering Steinfurt/Muenster, (2009).

[17] ج. محمد صالح، ع.سالم إبراهيم،"دراسة تأثير التلدين على الخصائص البصرية لأغشية $CuAlS_2$ الرقيقة " مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة ، المجلد3، العدد2، العراق، 2009.

[18] ع. حيدر حسين ،"دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (AL:CdSe) الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد ، العراق،2015.

[19] G.abd elouahab,"Etudes et élaboration des couche Minces ZnO dopée en aluminuim par spray ultasonique , Mémoire de Magister, université de Constantine pp(16), 2010.

[20] ك، مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:V)، رسالة ماجستير، جامعة ديالي العراق، 2012.

[21] س .عبيد، "دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية "، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2012.

[22] Yan-mei Jiang," Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", Thèse de Doctorat,Université de Paris-Sud (1992).

[23] K.MELLEDJNOUN,étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïque ,thèse de doctorat ,université de Tizi-Ouzou (2015)12, 23, 27.

[24] O.DARANFADA,"Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magistere, université de Constantine,pp(16), 2010.

[25] J.Ebothé, A.El Hichou,P.Vautrot, M.Addou,"Flow Rate and Interface Roughness of Zinc Oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique", Journal of Applied Physics, 93, (2003)632-637.

[26] S.MENAKH,"Contribution à l'Etude des Properiétés de Films ZnO", théme de magister, université de constantine, (2010).

[27] B.Ahmed, "Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO" ,Thèse de Magister, Université d'Oran, (2014).

[28] W.Hamd, Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2, Thèse de doctorat,Université de limoges, 2009.

[29] 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.

[30] ع. ج الدين، أ.حسان، س.س سعد، "توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلة شفافة محضرة بطريقة المحلول الهلامي ، مجلة الهندسة والتكنولوجيا ، المجلد 34، الجزء(B)، العدد6، العراق، 2012.

[31] S.Menakh,"Contribution à l'Etude des Properiétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).

[32] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-X)}Zn_xo$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مذكرة ماجستير، جامعة ديالي، العراق،2013.

[33]S.H.Jeong,J.w.Lee,J.H.Boo,"Deposition of aluminum doped Zinc oxide fil; s by RF magnetron sputtering and study of theirstructural,electrical and optical properties ", Thin solid films,435, (2003)78-82.

[34] م.بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، مجلة الهندسة والتكنولوجيا ، المجلد.30، العدد6 ،2012.

[35] M.LAMRI ZEGGAR ,"Cupric oxide thin films déposition for gaz señor application ", thesis doctoral, University FRERES MENTOURI Constantine-1, 2016.

[36] ط. مصباحي، ع. دقة، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعم بالحديد(Fe)"، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي، 2017.

[37] ع. صالح هادي، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي"، رسالة ماجستير، جامعة القادسية، (2017).

[38] I.Boudraa,"Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixte de métaux à valence e II,III et V", Thèse de Magister , Université Mentouri , Algérie, (2010).

[39] د. عبد الفتاح أحمد الشاذلي "فيزياء الجوامد الجزء الأول "، مصر، جامعة عين الشمس، (2003).

[40] ج. بولص الزكيمي، "تحضير وتوصيف طلاء من أكسيد الألمنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية محلول-هلام ، رسالة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا ، 2014.+

[41] S.CHELOUCHE,Propriétés des fenêtres optiques ZnO :AI pour cellules Solaires en couches minces à base de CIGS",Mémoire de Magistère, UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF, (2012).

[42] Brouker Advanced X-Ray Solutions ,"Diffraction Solution D8Advance", Bruker AXS, (2006).

[43] S.Belhamri, "élaboration et caractérisation de couches mince Su trioxyde d'étain" école normal Supérieure de l'enseignement Technologie d'Oran, (2011).

[44] ص. عليوي ضبع، ذ.عباس مشجل، "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية لأغشية CdO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة كلية التربية، العدد الأول(2013).

[45] عبد الفتاح الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، مدينة النصر، 2003.

[46] F.Rouessac,A. Rouessac,"Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes", Dunod, Paris, (2004).

[47] V.Maget, "Développement de méthodes de traitement de signaux Spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie ", Univ Henri Poicré, (2005).

[48] C.Mrabet, O.Kamoun, A.Boukhachem,M.Amlouk, T.Manoubi, "Some physical investigations on hexagonal-shaped nan rods of lanthanum-doped ZnO", Journal of Alloys and Compounds, 648(2015)826et837.

[49] Faheem Ahmed, Shalendra kumar,Nishat Arshi, M.S.Anwar, Bon Heun koo, Chan Gyu Le,"Doping effects of Co +2 ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles ", journal homepage :www.elsevier.com/locate/cap.

[50] G.Huertas,"Etude de Nouveaux Matériaux D'electrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couche minces pour des Couches Mince Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat,Université de Bordeaux, (2006).

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

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

[53] Boubrik Nacer,comparation des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilises com couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud mammeri Tizi-ouzou,2013.

[54] T.Gungor,H.Tolunay,"Drift mobility measurements in a -SiNx: H", Journal of Non crystalline Solids,vol282,197-202, (2001).

[55] Ban kalid Mohammed,study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J.Technology, Vol.30, Nos.6, P.140 ,2012.

[56] م.م.زكي نعمه، "تحضير محس من البولي بيرول بالترذيذ فوق الصوتي، رسالة مقدمة لنيل درجة ماجستير ،المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا.

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة
وتحديد خصائصها

III - الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

1.III- تمهيد:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد بالإضافة إلى التقنيات المستعملة في ترسيب هذه المواد.

وعلى هذا الأساس سوف يتم التطرق في هذا الفصل إلى تقديم وصف موجز لنظام الرش بالانحلال الحراري المستعمل في العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO)النقية بتراكيز مختلفة (0.05،0.1،0.15)mol/L، بالإضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها هذه الأغشية قبل وبعد المعالجة الحرارية، وذلك بالاعتماد على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض.

ومن أهم هذه التقنيات والتجهيزات المستخدمة في هذا العمل :

- جهاز انعراج الاشعة السينية (**XRD**).
- جهاز تشخيص الأشعة فوق البنفسجية-مرئية (**UV-VIS**).

2.III- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

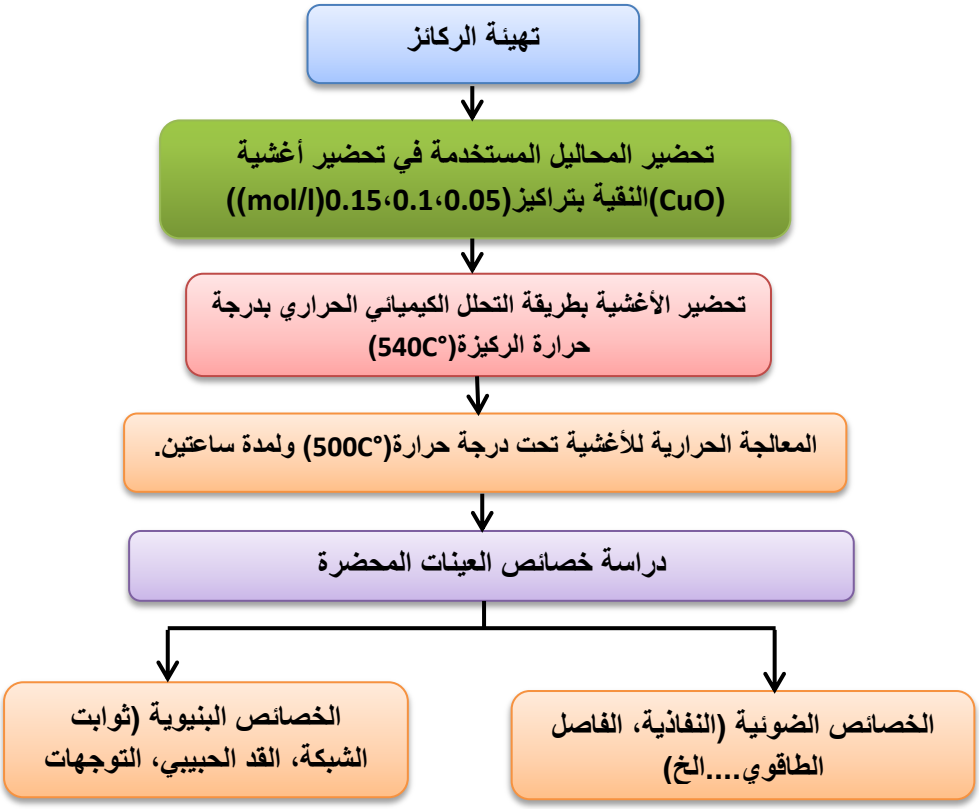
تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النحاس (CuO) النقي على ركيزة زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري، حيث يستعمل كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$) على شكل مسحوق ذو لون فيروزي (أزرق مخضر) كمصدر للنحاس (Cu).

كما تعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها:

- أنواع المواد الأولية.
- نوع الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.

إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد النحاس مع شوارد الأكسجين في الهواء، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد بدوره على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهكذا يتم ترسب الأغشية.

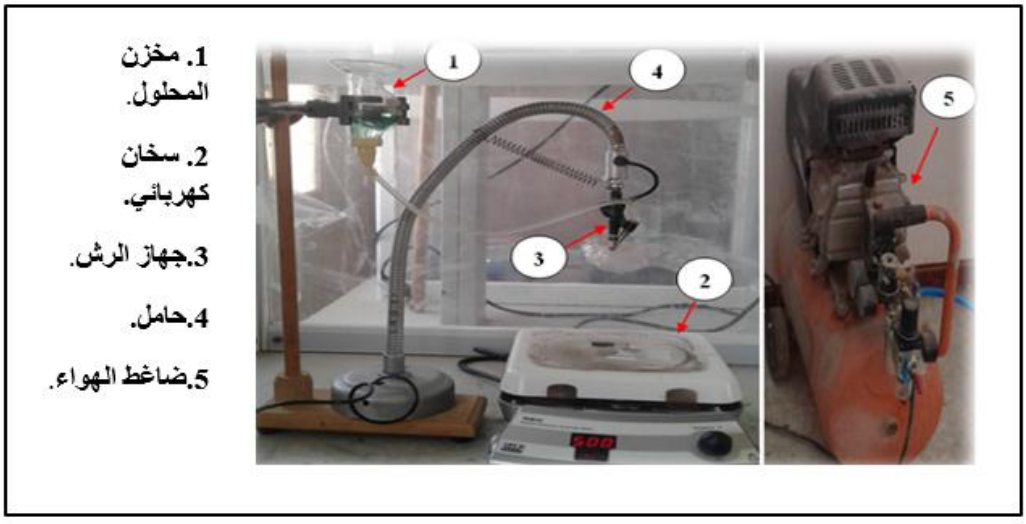
وفيما يلي مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لتحضير أغشية رقيقة لأكسيد النحاس.



الشكل (*1.III*): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة.

1.2.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري(Spray Pyrolysis):

إن التركيب التجريبي المستعمل في ترسيب أغشية أكسيد النحاس (CuO) تم إنجازه على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر –الوادي-، حيث تتكون منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة من أدوات بسيطة ومتوفرة محليا كما هو موضح في الشكل(**2.III**).



الشكل (*2.III*): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي:

- **مخزن المحلول**: يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
- **سخان كهربائي**: يستعمل لغرض رفع درجة حرارة القاعدة (التي يرسب عليها الغشاء الرقيق).
- **جهاز الرش**: يتم من خلالها رش المحلول على الركيزة.
- **الضاغط الهوائي**: يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطيرات ذات سمك صغير جدا).

III.2.2- تحضير الأغشية الرقيقة:

III.2.2.1- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO):

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$) وحجم المحلول الابتدائي (20ml) مع أخذ تراكيز (0.1 . mol/l ،0.15 ،0.05) كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن أهم هذه الشروط نذكر:

- ✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 540°C.
- ✓ الضغط 2bar.
- ✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة 53cm تقريبا.
- ✓ زمن الترسيب يقدر بحوالي 6 دقائق تقريبا.

III.2.2.2- تهيئة الركائز الزجاجية:

❖ **اختيار الركيزة**:

تم استعمال قواعد زجاجية من نوع [Glass slide Microscopic REF217102] أبعادها $(25.4 \times 76.2)mm^3$ موضحة في الشكل(III.3)، حيث يعد اختيار نوعية الركيزة من بين أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إن اختيار هذا النوع من الركائز راجع إلى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة كونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي[1].

الشكل (III.3): الركائز الزجاجية المستخدمة.

❖ **تنظيف الركائز:**

تعد خطوة تنظيف الركائز من المراحل المهمة لأن وجود أي رواسب على سطح الركيزة سيؤثر سلبا في جودة الطبقات المحضرة، حيث تتم عملية التنظيف عبر مراحل عدة لضمان جودة التنظيف وتتمثل في:

- ✓ غمر الركائز في بيشر يحتوي على(HCl)
- ✓ غسلها بالأسيتون والميثانول ثم الماء المقطر.
- ✓ تجفيف الركيزة باستخدام مجفف كهربائي وتجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

III.2.2.3- تحضير المحاليل الكيميائية:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) من محلول كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$) كتلته المولية (170.48g/mol) بكثافة (d=2.51) بتراكيز مختلفة، وحجم (20mol/l)، فنحصل على الكتلة (m) انطلاقا من العلاقة **(1.III)** والنتائج موضحة في الجدول (1.III).

$$m=C.M.V \quad \text{.....(1.III)}$$

حيث:

C: التركيز المولي (mol/L).

M: الكتلة المولية (g/mol).

V: حجم المحلول (L).

الجدول (1.III): القيم الوزنية لمادة كلوريد النحاس ($CuCl_2.2H_2O$)

التركيز(mol/L)	0.05	0.1	0.15
الكتلة(g)	0.17084	0.3409	0.5114

الشكل (4.*III*): مادة كلوريد النحاس.

حيث تمر عملية تحضير محلول كلوريد النحاس بمراحل أهمها:

- ✓ وزن الكتل اللازمة من مادة كلوريد النحاس (0.5114،0.3409،0.17084) على الترتيب.
- ✓ وضع كل منها في بيشر يحتوي على 20ml من الماء المقطر.
- ✓ وضع المحاليل المحضرة فوق خلاط مغناطيسي لضمان الذوبان التام للمحاليل وللتأكد من عدم وجود رواسب، كما تم إضافة قطرتين من (HCl) للمحاليل لتسريع الانحلال.

III. 4.2.2- ترسيب الأغشية:

بعد الانتهاء من عملية تحضير المحاليل وتهيئة الركائز نبدأ مباشرة بمرحلة جديدة تتمثل في ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري والتي تمر بدورها بمجموعة من المراحل أهمها:

- ✓ يتم وضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي في المنتصف تقريبا أسفل جهاز الرش وتسخن تدريجيا حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة(540°C)، وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ باستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وذالك بعد التأكد من أن المحلول يسقط بصورة عمودية على جميع أجزاء هذه القواعد، وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النحاس على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية:

$$CuCl_2 + O \rightarrow CuO \downarrow + Cl_2 \uparrow \quad \text{.....(2.III)}$$

- ✓ بعد انتهاء عملية الرش يتم توقيف السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وتجنبا للصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج أو تشققه.

III. 5.2.2- المعالجة الحرارية للأغشية:

إن عملية تعريض الغشاء لدرجات حرارية معينة مدة من الزمن تدعى بالمعالجة الحرارية (Annealing) أو التلدين وقد تجري بالفراغ أو بوجود غاز معين، حيث تفيد المعاملة الحرارية في إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة وتقلل من العيوب البلورية الموجودة فيها، إذ تعطي طاقة حركية لذرات المادة ومن ثم فإنها قد تسبب حالتين الأولى تكوين أو إزالة مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة والحالة الثانية تعيد ترتيب ذراتها ضمن التركيب البلوري، إن عملية التلدين تختلف تأثيراتها على المادة وفقا لنوع المادة الملدنة وظروف التلدين من درجة حرارة ونوع الغاز المحيط وزمن التلدين، وتستعمل أحيانا لتحويل غشاء رقيق مكون من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية إلى الحالة المتبلورة [2] .

وتم اجراء المعاملة الحرارية في دراستنا الحالية باستخدام فرن كهربائي بوجود الهواء الاعتيادي ولمدة (ساعتين) وتحت درجة حرارة (500°C)، يبين الشكل (5.III) صورة الفرن الكهربائي المستخدم.

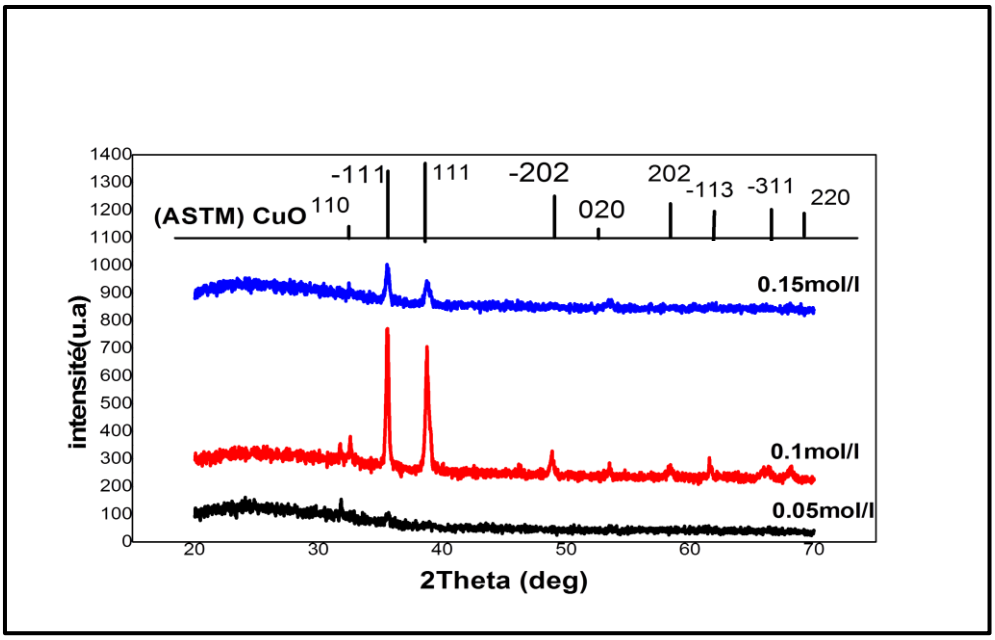
الشكل (*5.III*): صورة الفرن الكهربائي المستخدم.

III. 3- الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:

III.3.1- انعراج الأشعة السينية(XRD):

يتم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة بتراكيز مختلفة، ومن خلالها يتم التأكد من نوع تركيب المادة عن طريق مقارنة طيف الانعراج الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة ASTMالقياسية الخاصة بالمادة المحضرة.

يبين الشكل (6.III) منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة قبل اجراء المعالجة الحرارية، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم(Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناء عند توفر شروط براغ، ونلاحظ من خلال قيم معامل التشكيل الموضحة في الجدول(2.III)، والتي تم حسابها من خلال العلاقة(**4**.II)، أن الاتجاه البلوري$(\bar{1}11)$ يملك أكبر معامل تشكيل في جميع أنماط الحيود المتحصل عليها قبل المعالجة الحرارية مما يدل على أنه الاتجاه السائد للنمو وعدم تغير هذا الاتجاه باختلاف التركيز عدا العينة ذات التركيز(0.05moL/l) فإن الاتجاه السائد فيها هو(110)، فضلا عن ظهور قمة ثانية أقل شدة (111)، أما القمم (110)، $(\bar{2}02)$، (020)، (202)، $(\bar{3}13)$، $(\bar{3}11)$، (220) فهي تظهر بشدات ضعيفة عند زوايا معلومة القيمة وجميعها تخص (CuO)، كما نلاحظ أن العينة ذات التركيز (0.1moL/l) تشكل قمة بشدة كبيرة مقارنة بالعينات الأخرى في الاتجاه $(\bar{1}11)$، ويظهر هذا الاتجاه في العينات في مجال الزاوية (2θ) (35.80-35.57) وهذا ما يتفق مع المرجع [3]، كما تتفق هذه النتائج إلى حد ما مع بطاقة (ASTM) (American Standard of Testing Materials) المرقمة (89-5895) لكن هناك ازاحة صغيرة للقمم وذلك راجع إلى وجود عيوب كالإجهادات المجهرية الميكانيكية الناتجة عن مصادر مختلفة، الفراغات الكامنة في الغشاء[4].



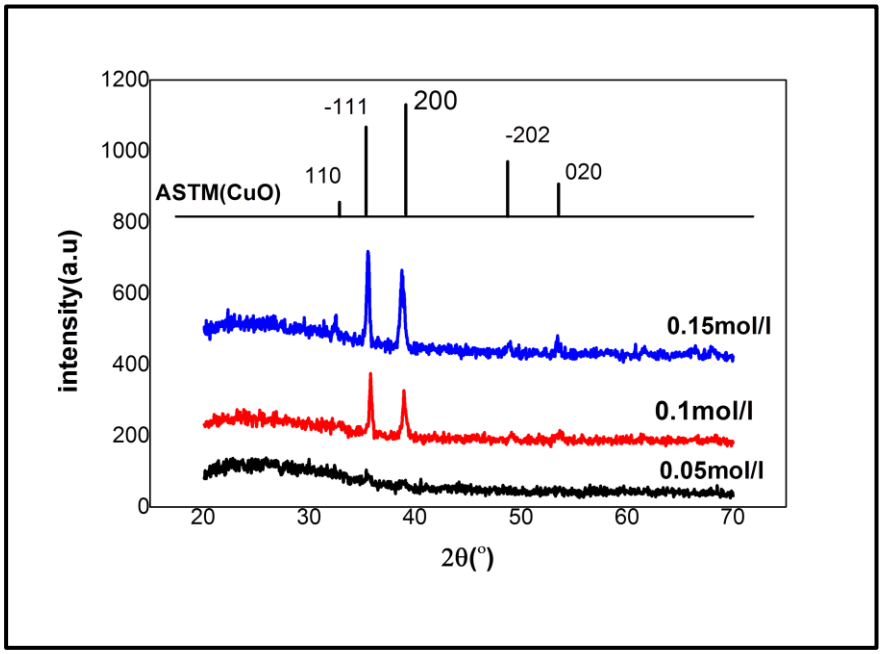
الشكل (6.*III*): منحنيات انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.

أما الشكل (**7.III**) فيبين نموذج انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس (CuO)المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية، من خلال مقارنة هذا النموذج بنموذج الانعراج قبل المعالجة الحرارية (الشكل (**6**.III)) يتبين بقاء نفس الاتجاه السائد $(\bar{1}11)$ للأغشية بعد المعالجة الحرارية، كما يلاحظ زيادة في شدة القمم الموافقة للعينه ذات تركيز(0.15moL/l) واختفاء بعض المستويات ونقصان في شدة قمم بعض المستويات الأخرى في العينة ذات تركيز (0.1moL/l)، أما بالنسبة للعينة ذات تركيز(0.05moL/l)، فيلاحظ أيضا نقصان في شدة قمم المستويات البلورية مقارنة بما قبل المعالجة الحرارية.

تشير الزيادة في شدة القمم بعد المعالجة الحرارية بالنسبة للعينة ذات التركيز(0.15moL/l) إلى أن المعالجة الحرارية قد أدت إلى إعادة تبلور الأغشية وذالك بمنح ذرات المادة الطاقة الكافية لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية وبالتالي حدوث إنماء في بعض الاتجاهات دون الاخرى وهو ما يتسبب في ظهور واختفاء بعض المستويات، كما وتعزى الزيادة في شدة الانعراج إلى تحسن في التركيب البلوري نتيجة نقصان العيوب التركيبية الناتجة أثناء تكون الغشاء [5].

أما بالنسبة للعينتين ذات التركيز(0.05،0.1mol/l) فيفسر نقصان شدة القمم بأن اجراء عملية المعالجة الحرارية لم تؤثر على طبيعة التبلور ولكن أدت إلى انخفاض في شدة القمم وهذا يدل على زيادة في نسبة التبلور وقد يعود السبب إلى نوع الآصرة المتكونة بين الذرات أو اختلاف نقاط الانصهار في مكونات المادة[6].

من خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة قبل وبعد المعالجة الحرارية تبين أنها ذات تركيب متعدد التبلور ومن نوع أحادي الميل (Monoclinic) وهذا ما يتفق مع نتائج البحوث السابقة[7].



الشكل (7.*III*): منحنيات انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

الجدول (2.III): قيم عامل التشكيل.

	العينة / عامل التشكيل (T_C)	$T_{c(110)}$	$T_{c(-111)}$	$T_{c(111)}$	$T_{c(020)}$
قبل المعالجة	$CuO_{0.05}$	2.59	0.403	0.0049	----
	$CuO_{0.1}$	1.57	3.42	0.92	0.84
	$CuO_{0.15}$	---	1.97	0.48	1.38
بعد المعالجة	$CuO_{0.05}$	1.62	1.37	0.0042	---
	$CuO_{0.1}$	---	1.295	0.47	0.70
	$CuO_{0.15}$	---	2.04	0.61	1.07

2.3.III- تحديد ثوابت الشبكة:

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a)، (b)، (c)، و(β) لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة باستخدام العلاقة ((2. II))، ونظرا لتعذر الحساب اليدوي لثوابت الشبكة باستخدام هذه العلاقة فقد تم الاستعانة ببرنامج محاكاه (jana2006) للقيام بذلك.

يظهر الجدول (3.III) قيم ثوابت الشبكة (a)، (b)، (c)، و(β) بدلالة التركيز قبل وبعد المعالجة الحرارية، بحيث يلاحظ من خلاله أن هناك تقاربا كبيرا بين ثوابت الشبكة النظرية المتحصل عليها من بطاقة

(ASTM) والقيم المتحصل عليها تجريبيا في كل العينات، حيث تتغير قيم (a)، (b)، (c)، و(β) قبل المعالجة من عينه إلى أخرى كما يظهر في الجدول ويعود ذلك إلى تغيرات السمك بتغير التركيز.

كما يلاحظ من خلال الجدول أن ثوابت الشبكة للعينة **($CuO_{0.1}$)** المحضرة بتركيز (0.1mol/l) هي الأقرب للقيمة النظرية.

أما بعد اجراء المعالجة الحرارية فيظهر أن هناك تغير في قيم ثوابت الشبكة مقارنة بما قبل المعالجة مما يعني أن هناك تأثير للمعالجة الحرارية على ثوابت الشبكة.

الجدول (3.III): تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة التركيز.

β(*A*°)	C(*A*°)	b (*A*°)	*a*(*A*°)		
99.420	5.127	3.424	4.682	**ASTM :89-5895**	
				العينات	
99.291	5.309	3.5780	4.6637	0.05mol/L	**قبل المعالجة الحرارية**
99.438	5.118	3.4240	4.6803	0.1mol/L	
99.336	5.120	3.4209	4.6735	0.15mol/L	
102.42	5.264	3.5832	4.5008	0.05mol/L	**بعد المعالجة الحرارية**
99.348	5.122	3.4228	4.7095	0.1mol/L	
99.352	5.115	3.4273	4.6839	0.15mol/L	

3.3.III- البعد d_{hkl} بين المستويات:

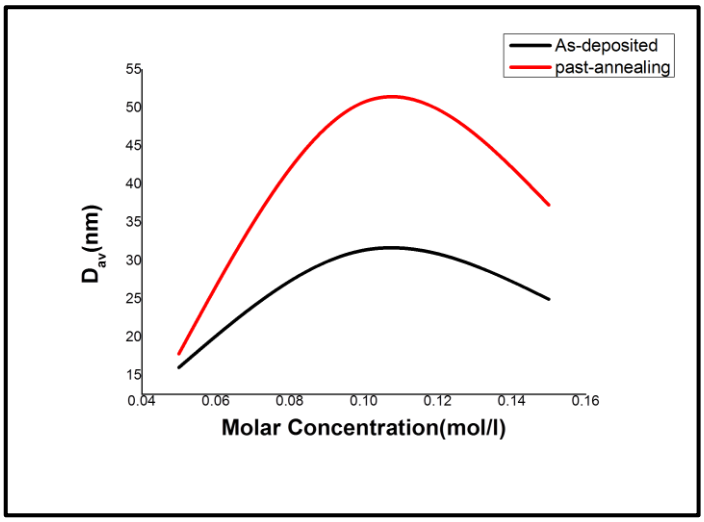
في الواقع تسمح لنا الثنائيات المعطاة في بيانات الانعراج المتمثلة في قيم زوايا حيود الاشعة السينية عن طريق متجهات المستويات الشبكية البلورية *hkl* وشدتها، في تحديد المسافة الشبكية الفاصلة بين المستويات البلورية وكذالك تعيين ثابت الخلية وذالك حسب قانون براغ (1.II).

يتم تحديد المسافة البينية (d_{hkl}) بين المستويات البلورية باستعمال الاتجاه المفضل ($\bar{1}11$) مع الاتجاهين الأكثر شدة (110)و(111)، وبتطبيق قانون براغ من خلال العلاقة(1.II)، تم الحصول على المسافات البينية للأغشية المرسبة، والموضحة في الجدول (III .5)، حيث تتغير قيمة d_{hkl} في الاتجاه المفضل ($\bar{1}11$) إذ تتراوح بين (2.32454 -2.8117 Å)، كما لوحظ من خلال الجدول (III .5) أن التغيير في التركيز للأغشية المحضرة يؤدي إلى تغير قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) وهذا يدل على أن اختلاف التركيز للأغشية المحضرة يؤثر على المسافة البينية بين الذرات. كما تؤثر المعالجة الحرارية أيضا على المسافة البينية بين الذرات وهذا ما يظهر جليا من خلال نتائج الجدول (III .5).

III.4.3- الحجم الحبيبي:

إن للحجم الحبيبي للمادة المتبلورة دورا مهم في تحديد خصائصها حيث يتم حسابه انطلاقا من العلاقة (II.3)، بعد حساب الحجم الحبيبي لكافة الأغشية المحضرة في الاتجاه التفضيلي $(\bar{1}11)$ والاتجاهين الاكثر شدة (111)، (110) وجد أنه قيمه تتراوح بين nm(31.367 -16.0145) قبل المعالجة الحرارية أما بعد المعالجة الحرارية فتتراوح قيمه مابين nm (17.801-50.7445). حيث وجد أنه يتغيرمع التركيز وذالك راجع إلى تغير السمك(انظر الجدول (III.5)).

كما يلاحظ زيادة الحجم الحبيبي بعد المعالجة الحرارية مقارنة بما قبل المعالجة ويعزو ذالك إلى أن المعالجة الحرارية أدت إلى إلغاء بعض الحدود الحبيبية عند التحام الحبيبات لتكوين بلورات ذات حجم أكبر كذلك إلغاء العيوب الموجودة بعد حصول عملية نمو وإعادة ترتيب للحبيبات البلورية إذ تأخذ الحبيبات الطاقة الكافية للنمو والترتيب داخل الشبكة[8].



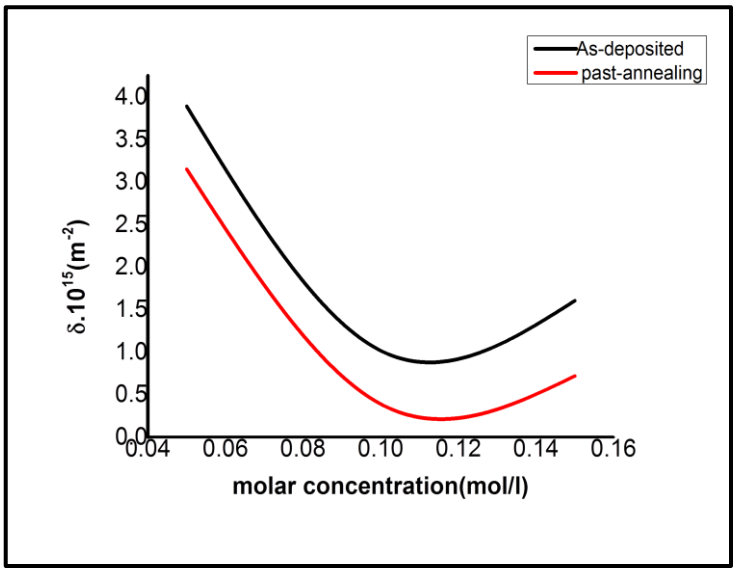
الشكل (III.8): تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي بدلالة التركيز لشرائح أكسيد النحاس قبل وبعد المعالجة الحرارية.

III.5.3- كثافة الانخلاعات:

تم حساب كثافة الانخلاعات (δ) للأغشية المحضرة انطلاقا من العلاقة (II.5) والنتائج مدرجة في الجدول (**III.4**) والتي توضح تناقص في قيم كثافة الانخلاعات للأغشية قبل اجراء المعالجة الحرارية بزيادة التركيزوذالك راجع إلى زيادة الحجم الحبيبي بزيادة السمك.

أما بعد اجراءالمعالجة للأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة يلاحظ تناقص في كثافة الانخلاعات عموما بزيادة التركيز مقارنة بما قبل المعالجة وهذا مؤشرلتحسين البنية البلورية مما يعني أن المعالجة الحرارية قد زادت في تجانس الأغشية من خلال إعادة تبلورها.

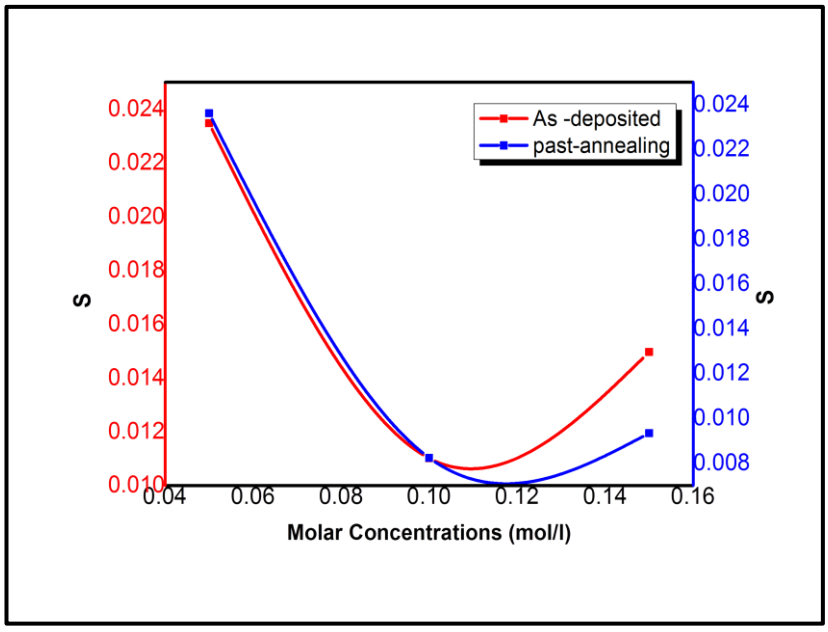
والشكل(**III.9**) يوضح منحنى كثافة الانخلاعات كدالة للتركيزللأغشية المحضرة قبل وبعد المعالجة الحرارية.



الشكل (*9.III*): كثافة الانخلاعات لشرائح أكسيد النحاس بدلالة التركيز قبل وبعد المعالجة الحرارية.

6.3.III- المطاوعة المايكروية:

بالاعتماد على المعادلة (6.II) تم حساب المطاوعة المايكروية وكما في الشكل (10.III) نلاحظ تناقص المطاوعية عموما بزيادة التركيز كما نلاحظ تناقصها أيضا بعد اجراء المعالجة الحرارية، وهذا مؤشر جيد لتحسين خصائص الغشاء.



الشكل (*10.III*): المطاوعة المايكروية لشرائح أكسيد النحاس بدلالة التركيز قبل وبعد المعالجة الحرارية.

الجدول (**4.III**):قيم δ و S.

S	$\delta(m^{-2}).10^{15}$	العينة	
0.023474	3.89	0.05mol/L	قبل المعالجة
0.011015	1.0163	0.1mol/L	
0.014966	1.6050	0.15mol/L	
0.023612	3.15	0.05mol/L	بعد المعالجة الحرارية
0.008237	0.3883	0.1mol/L	
0.009334	0.7192	0.15Mol/L	

الجدول (**5.III**): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية.

D_{av} (nm)	D (nm)	FWHM β(°)	*hkl*	d_{hkl} (A°)	2θ(°)		
---------- ---------- ----------	---------- ---------- -----	---------- ---------- ----------	110 $\bar{1}11$ 111	---------- ---------- ----------	32.526 35.468 38.727	**CuO(ASTM:89-5895)**	
16.0145	11.535 20.494	0.71670 0.4074	110 $\bar{1}11$	2.8117 2.5235	31.827 35.5758	0.05mol/L	**CuO قبل المعالجة الحرارية**
31.367	31.221 31.513	0.2676 0.2676	$\bar{1}11$ 111	2.5079 2.3117	35.8043 38.9605	0.1mol/L	
24.9605	31.662 18.259	0.2637 0.4615	$\bar{1}11$ 111	2.5239 2.3254	35.5703 38.7225	0.15mol/L	
17.801	25.255 10.347	0.3306 0.8148	$\bar{1}11$ 111	2.51535 2.3155	35.572 38.8946	0.05mol/L	**CuO بعد المعالجة الحرارية**
50.7445	50.508 50.981	0.2125 0.1860	$\bar{1}11$ 111	2.52448 2.32438	35.5626 38.7409	0.1mol/L	
37.2875	34.918 39.657	0.2391 0.2125	$\bar{1}11$ 111	2.52475 2.32454	35.5586 38.7382	0.15mol/L	

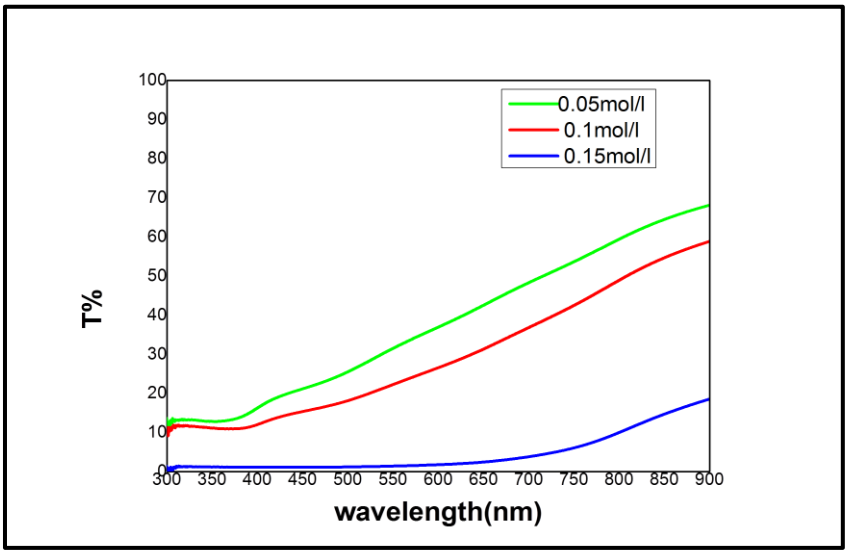
4.III- الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة حول التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات، ومن أهم هذه الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة :النفاذية، الفاصل الطاقوي وطاقة أورباخ.

III.1.4- النفاذية(T):

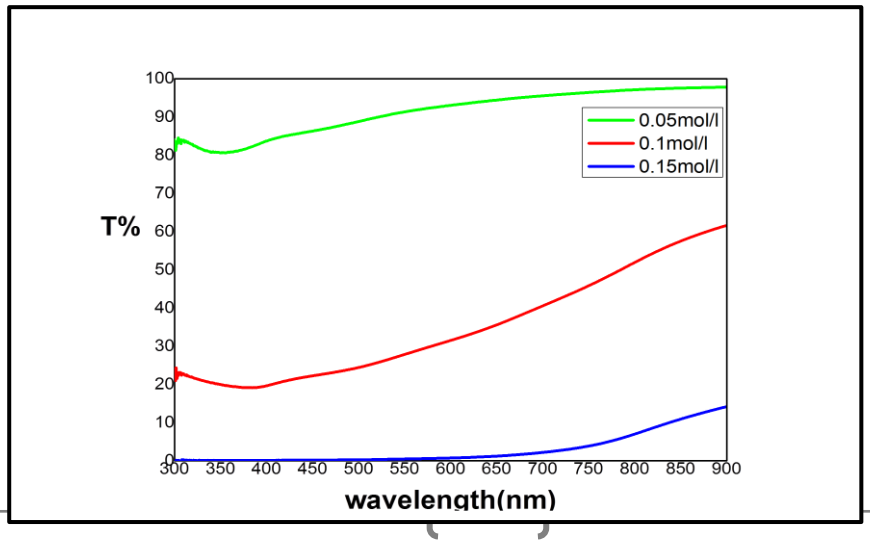
تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900nm) لجميع أغشية أكسيد النحاس المحضرة بثلاث تراكيز مختلفة، و رسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (III.11)وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي، حيث كما يظهر أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350 nm) وتزداد بشكل سريع في المنطقة المرئية (400-700 nm) إلى أن تصل أعلى قيمة (65%) في المنطقة ضمن المدى (700-900nm)، كما يلاحظ أيضا أن قيم النفاذية تتناقص بزيادة التركيز .

يمكن القول أن طيف النفاذية يتعلق بالتركيز ، إذ تتناسب النفاذية تناسب عكسي مع التركيز، حيث أن التركيز العالي يسمح بتوفير سمك أكبر وبالتالي بتوفير فرصة أكبر لحصول عملية الامتصاص البصري المختلفة في الغشاء وبالتالي توهين جزء أكبر من الشعاع الساقط على الغشاء، كذلك وجود التضاريس والعيوب السطحية علاوة على أن الخشونة العالية للسطح تسبب زيادة تشتت الإشعاع الساقط [9].



الشكل (III.11): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة.

أما فيما يخص طيف النفاذية للأغشية المعالجة الحرارية الموضح في الشكل(III.12) فيظهر تزايد كبير في قيم النفاذية مقارنة بما قبل المعالجة الحرارية ويعزى ذلك إلى أن المعالجة الحرارية أدت إلى تقليل العيوب البلورية (المستويات الموضعية) وزيادة الحجم الحبيبي وهذا يؤدي إلى تحسين التركيب البلوري للغشاء[10].

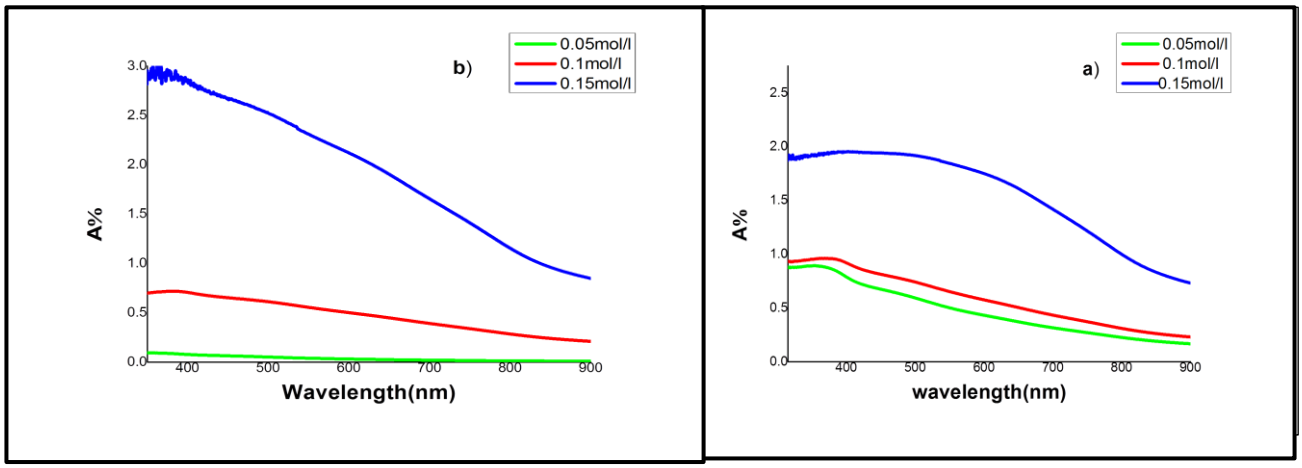


الشكل (12.*III*): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس(CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

2.4.III- الامتصاصية(A):

لقد تم قياس الامتصاصية لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900)nm ومن خلال الشكل **(13.III)** لوحظ أن الامتصاصية تملك أعلى قيمة عند الأطوال الموجية القصيرة ويعزى ذلك إلى عمليات الامتصاص الأساسية الناشئة عن عملية انتقال حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ضمن المنطقة المرئية ، في حين تقل الامتصاصية عند الأطوال الموجية الكبيرة وتفسير ذلك أن طاقة الفوتون الساقط تكون أقل من قيمة فجوة الطاقة، لذا فإنه لا يستطيع أن يهيج الالكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لذا أصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ومن الملاحظ أيضا كلما زاد التركيز زادت الامتصاصية[11].

كما يلاحظ نقصان قيم الامتصاصية عموما بعد المعالجة الحرارية .



الشكل (13.*III*): أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النحاس(CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية(a)وبعد المعالجة(b).

3.4.III- تحديد سمك الأغشية:

لتحديد سمك أغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية وبعد المعالجة الحرارية تم استعمال برنامج محاكي يسمح بحساب سمك الأغشية بالاعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول (6.III). كما يلاحظ هناك اضطراب في قيم السمك ويرجع ذالك إلى صغره وتحكم عدة عوامل به.

الجدول (6.III): قيم سمك الأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة قبل وبعد المعالجة الحرارية.

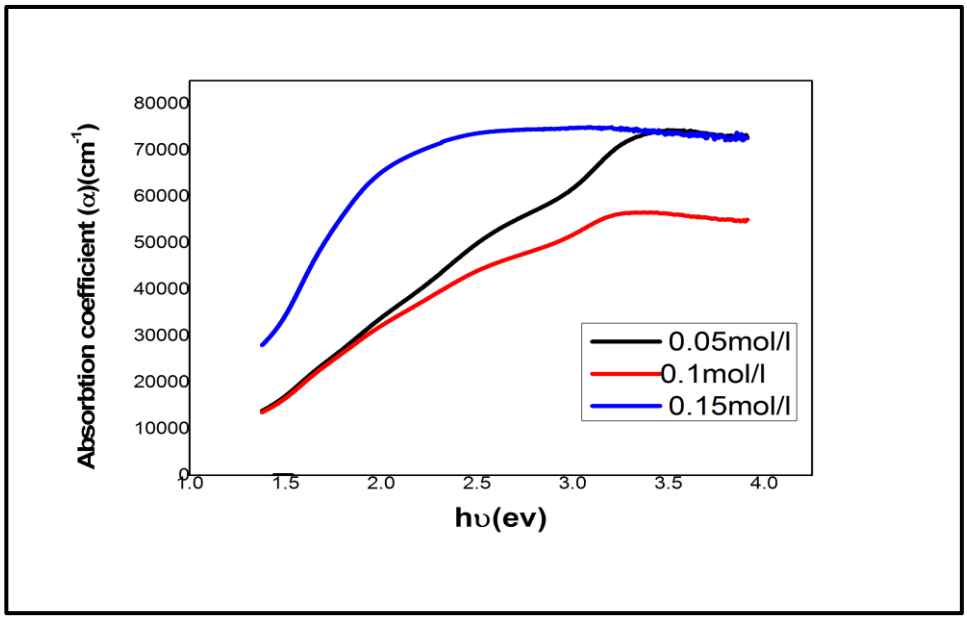
التركيز (mol/L)	السمك قبل المعالجة(nm)	السمك بعد المعالجة(nm).
0.05	557.6214	77.94
0.1	390.5959	489.2608
0.15	728.642	256.2168

4.4.III معامل الامتصاص:

يعد معامل الامتصاص واحد من أهم الثوابت البصرية التي يتطلب التعامل معها بدقة عالية وذلك لكونه يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصلة المتمثلة بفجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة.

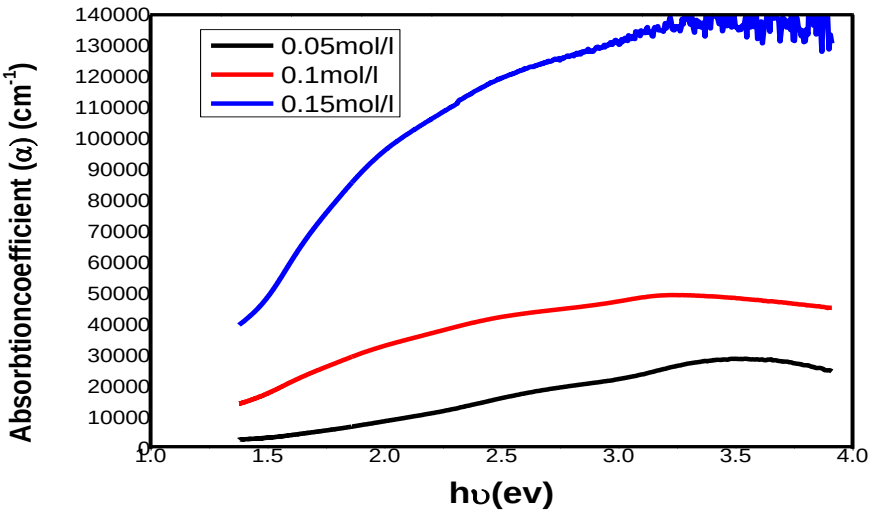
تم حساب قيم معامل الامتصاص لكافة الاغشية المحضرة باستخدام العلاقة (13. I)، ورسمت علاقة بيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (14.III)، إذ يتضح من الشكل أن معامل الامتصاص يبدأ على نحو عام بالزيادة التدريجية مع زيادة طاقة الفوتون حتى تثبت قيمته ابتداء من الطاقة (3ev).

تشير الزيادة في قيم معامل الامتصاص إلى احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة ما بين حزمتي التكافؤ والتوصيل عند تلك الطاقات[11].



الشكل (14.*III*): منحنى معامل الامتصاص بدلالة $(h\vartheta)$لأغشية(CuO)المحضرة بتراكيز مختلفة.

وبعد اجراء المعالجة الحرارية لهذه الأغشية لمدة ساعتين وعند درجة حرارة(500 °C) يتضح نقصان في قيم معامل الامتصاص (الشكلIII .15) ويعزى ذلك لزيادة تبلور المادة وبالتالي تقليل العيوب البلورية من خلال تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة، والتي تنتج عن وجود خلل أو عيوب في التركيب البلوري[10]، والعكس بالنسبة للعينة ذات التركيز (0.15mol/l) والتي تبدي تزايدا في قيم معامل الامتصاص بعد المعالجة الحرارية (قد يكون بسبب توليد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل والتي أدت بدورها إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة ومن ثم زيادة في قيم معامل الامتصاص).



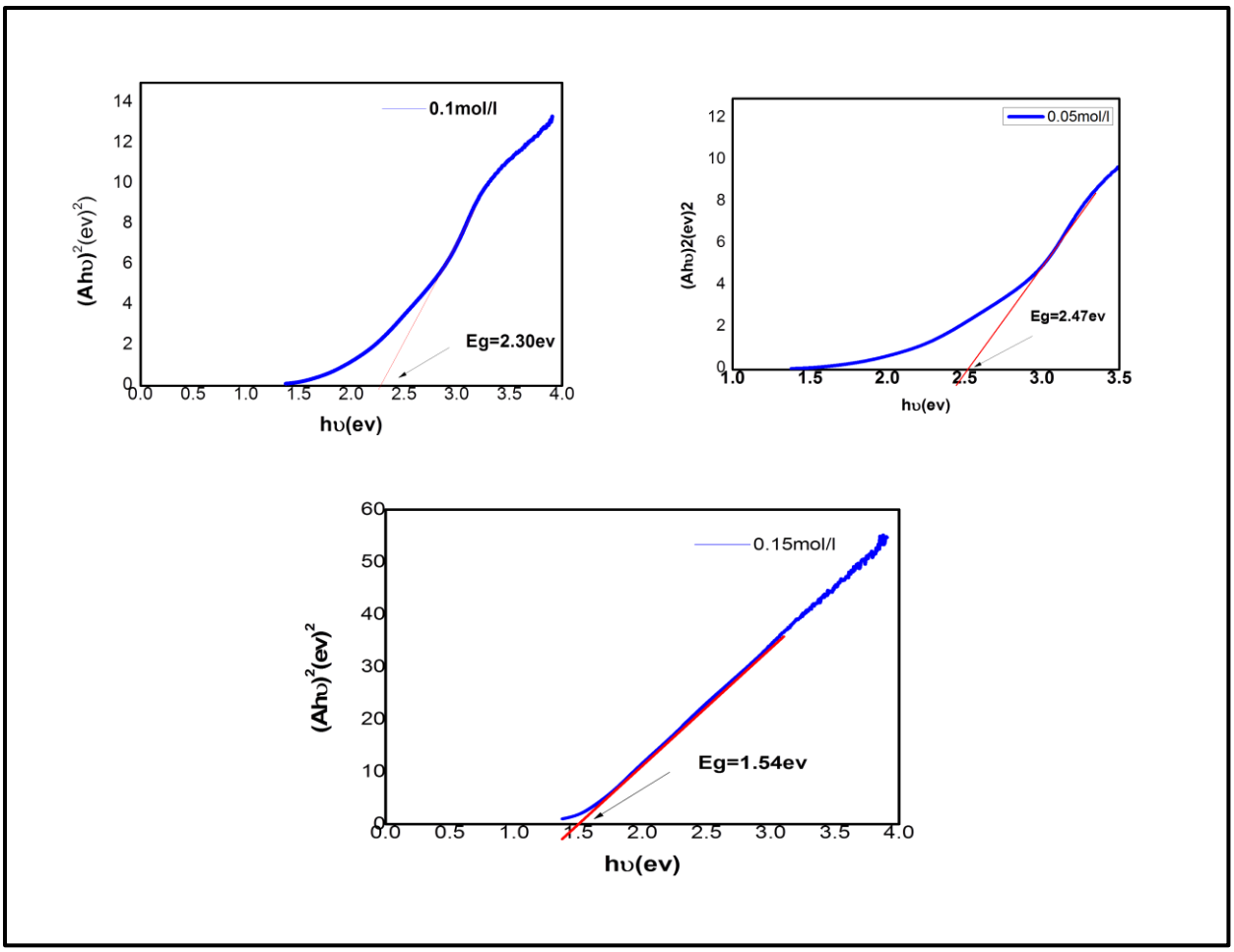
الشكل (15.*III*): معامل الامتصاص بدلالة $(h\vartheta)$لأغشية(CuO)بعد المعالجة الحرارية $(500\ ^\circ C)$**.**

III.5.4- الفاصل الطاقوي:

إن الفاصل الطاقوي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقوي $(h\vartheta < E_g)$ وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها $(E_g < h\vartheta)$.

يتم تحديد الفاصل الطاقوي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة $Tauc$ التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(Ah\vartheta)^2$ وفقا لتغير $(h\vartheta)$ برسم منحنى تغيرات $(Ah\vartheta)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\vartheta)$ وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحنى (للجزء المستقيم من المنحنى) ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((Ah\vartheta)^2=0)$، نحصل على قيمة الفاصل الطاقوي.

يبين الشكل (17.III) الموالي منحنيات $(Ah\vartheta)^2$ بدلالة $(h\vartheta)$ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة موضحة عليهم قيم الفاصل الطاقوي.



الشكل (16.III): منحنيات $(Ah\vartheta)^2$ بدلالة $(h\vartheta)$ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.

يظهر الجدول (7.III) قيم الفاصل الطاقوي للأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقوي المتحصل عليها أنها تتناقص من القيمة (2.47ev) إلى القيمة (1.54 ev) وذلك عند التركيز من (0.05mol/l) إلى التركيز (0.15mol/l) وهو ما يتفق مع المرجع[4].

يكون هذا التناقص في الفاصل الطاقوي ناتج عن زيادة حجم الحبيبات لأن هذا الزيادة تؤدي إلى تناقص في الفجوة البصرية، كما يمكن أن تكون ناتجة عن اتساع عرض ذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة بزيادة التركيز والناتجة عن تزايد العيوب البلورية.

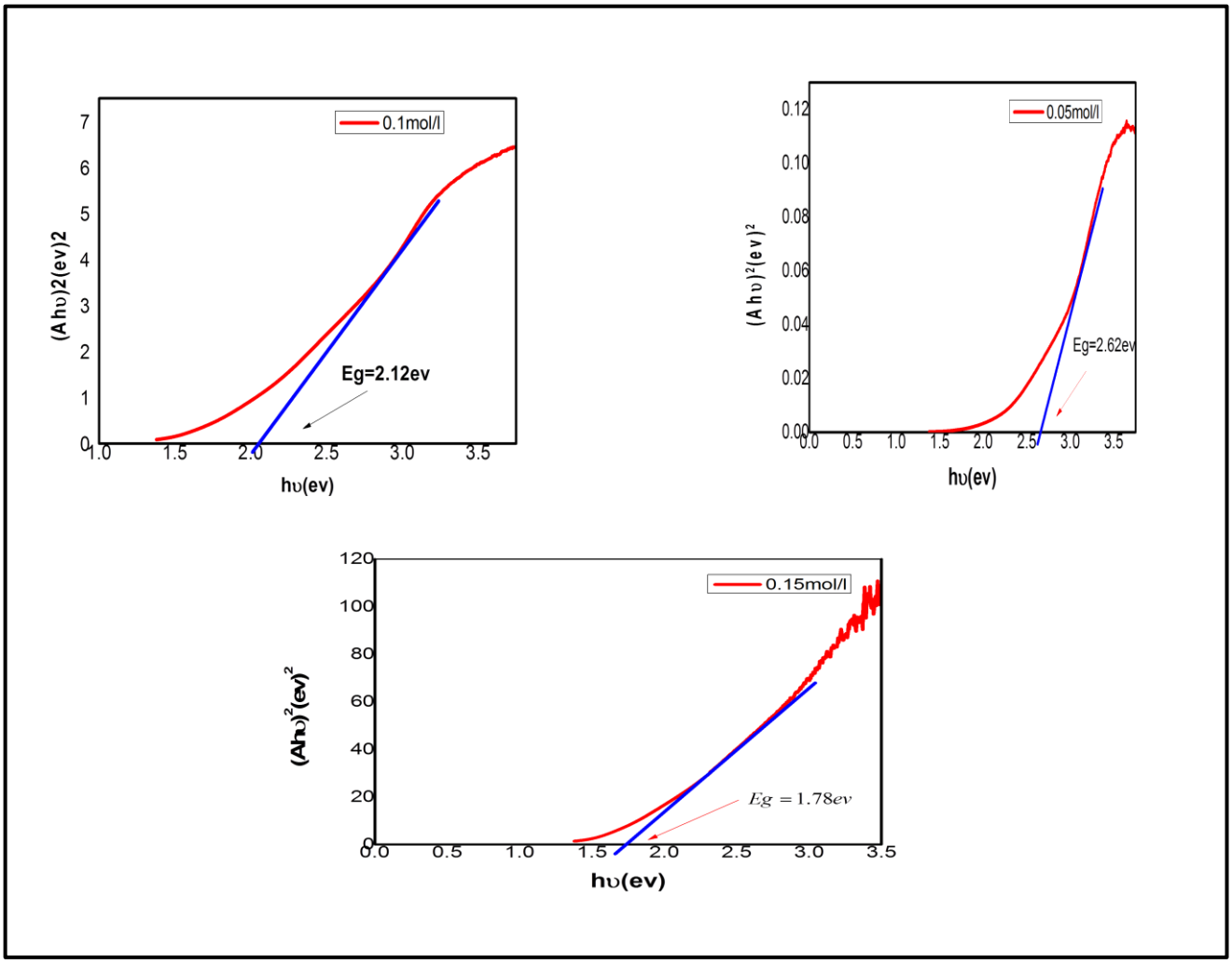
الجدول(7.III):قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.

التركيز(mol/l)	0.05	0.1	0.15
E_g(eV)	2.47	2.30	1.54

أما فيما يتعلق بتأثير المعالجة الحرارية فقد أظهرت النتائج (الجدول(III .8)) عموما حدوث زيادة في قيم الفاصل الطاقوي مقارنة بما كانت عليها قبل المعالجة الحرارية، وسبب ذلك يعود إلى أن المعالجة الحرارية أدت إلى التخلص من بعض المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة التي قد تكون متأتية من عيوب في التركيب البلوري.

الجدول (8.III): قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

التركيز(mol/l)	0.05	0.1	0.15
E_g(eV)	2.62	2.12	1.78



الشكل (17.III): منحنيات $(Ah\vartheta)^2$ بدلالة $(h\vartheta)$ لأغشية أكسيد النحاس المعالجة حراريا(500°C).

6.4.III طاقة أورباخ:

تم حساب طاقة أورباخ(E_u) بتطبيق معادلة معامل الامتصاص وفق العلاقة:

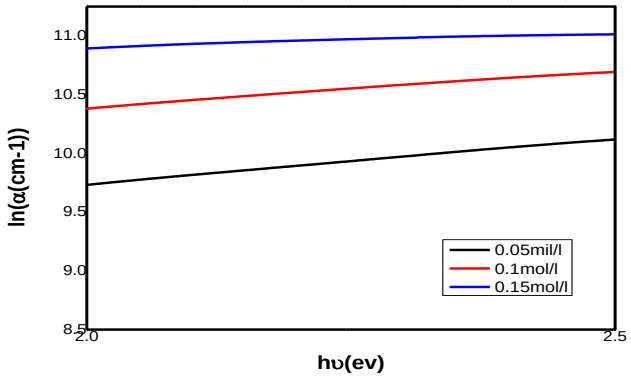
$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\vartheta}{E_u}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة اورباخ (E_u) من رسم منحى تغيرات الدالة ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\upsilon$) الموضحة في الأشكال (18.III)، (19.III)، إن طاقة أورباخ تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى، في حالة أغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة يتضح أن قيم طاقة اورباخ متزايدة بزيادة التركيز المولي انظر الجدول (9.III).

تفسر الزيادة في قيمة طاقة اورباخ بزيادة عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقي البصري(بسبب وجود عيوب بلورية) مما يؤدي إلى نقصان في قيمة الفاصل الطاقوي، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة اورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقوي كما يظهر في الشكل(20.III).

الجدول (9.III): قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.

العينات (mol/L)	0.05	0.1	0.15
طاقة اورباخ Eu(eV)	0.7491	1.5105	1.5847

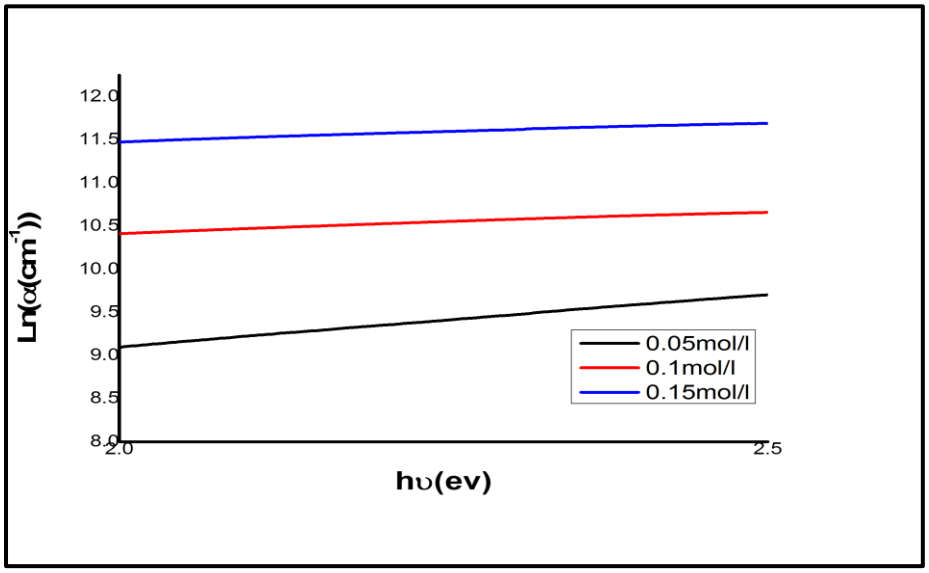


الشكل (18.III): منحنى تغيرات ($\ln(\alpha)$) بدلالة ($h\upsilon$) لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.

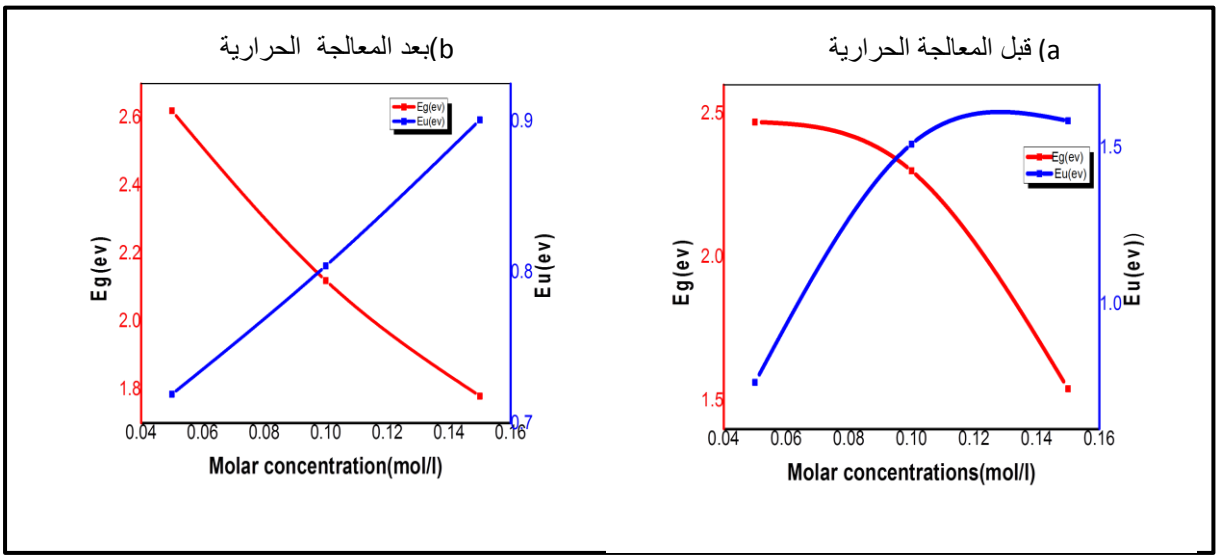
الجدول(**10.III**) يوضح قيم طاقة اورباخ بعد المعالجة، حيث يظهر تناقص في قيم هذه الأخيرة بعد المعالجة مما يعني التخلص من بعض المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة والتي قد تكون متأتية من عيوب في التركيب البلوري، ومنه يمكن القول أن عملية المعالجة الحرارية تعمل على تنظيم التركيب البلوري والتقليل من العيوب البلورية للمادة.

الجدول (10.III): قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النحاس بعد المعالجة الحرارية.

العينات (mol/L)	0.05	0.1	0.15
طاقة اورباخ Eu(eV)	0.7192	0.8043	0.9009



الشكل (19. III): منحنى تغيرات $(\ln(\alpha))$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النحاس المعالجة حراريا.

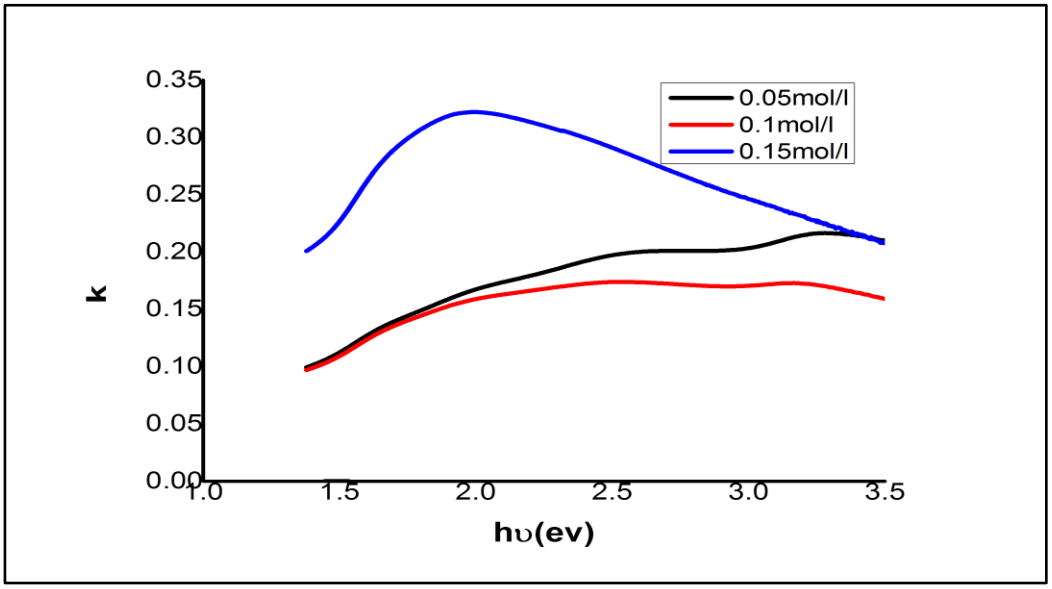


الشكل (20. III): منحنى تغيرات طاقة اورباخ والفاصل الطاقوي بدلالة التركيز لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة.

III.6.4- معامل لخمود:

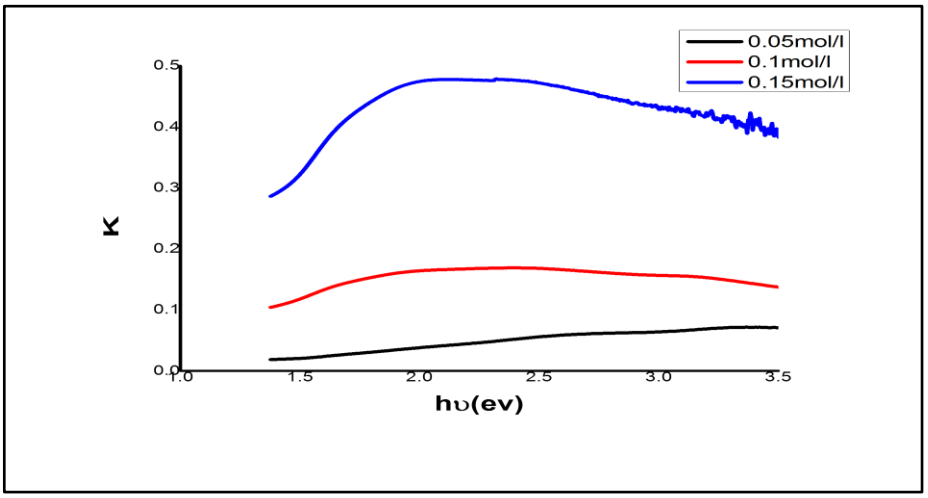
معامل الخمود (k) يمثل التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، وهذا المعامل يمثل مقدار ما تمتصه المادة (الكترونات المادة) من طاقة الفوتونات الساقطة والمتفاعلة معها.

حيث تم حساب معامل الخمود لكافة الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس قبل وبعد المعالجة الحرارية وفق العلاقة **(I.14)** ، والشكل (III.21) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية ، حيث نلاحظ أن هناك زيادة تدريجية لقيم معامل الخمود عند الطاقة الفوتونية الواطئة يعقبها نقصان ضمن مدى الطاقات(2.8-4ev)، حيث تدل الزيادة على حدوث انتقالات الكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل والتي أدت إلى زيادة معامل الامتصاص ومن ثم زيادة واضحة في معامل الخمود.



الشكل (III.21): معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية(CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية.

الشكل (III.22) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية، إذ يتضح نقصان قيم معامل الخمود بعد المعالجة مقارنة بما قبل المعالجة، وهذا يعني أن عملية المعالجة الحرارية تسببت في نقصان قيم معامل الامتصاص ومن ثم نقصان واضح في معامل الخمود نتيجة اعتماد هذا الأخير على معامل الامتصاص كما في العلاقة **(I.14)** والعكس بالنسبة للعينة ذات تركيز (0.15mol/l).



الشكل (III.22): معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuO) المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

III.5 خلاصة:

تم خلال هذا الفصل الجمع بين مجريات العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد النحاس النقية والمحضرة بتراكيز مختلفة وفق تقنية الرش بالانحلال الحراري والنتائج المتحصل عليها. فمن خلال دراستنا البنيوية والمتمثلة في انعراج الأشعة السينية من خلال الأطياف المتحصل عليها تبين لنا الأغشية المحضرة ذات تركيب أحادي الميل ومتعدد التبلور، كما أبدى تغيير التركيز تأثيرا على المسافة البينية وثوابت الشبكة، أما فيما يخص الحجم الحبيبي فيلاحظ أنه متزايد عموما بزيادة التركيز.

في حين أظهرت الدراسة الضوئية نقصان في النفاذية بزيادة التركيز كذالك قيم الفاصل الطاقوي وطاقة أورباخ تتغيروفق علاقة عكسية بزيادة التركيز.

كما ظهر أثر المعالجة الحرارية على الأغشية إذ تبين أنها تعمل على تحسين خصائص الأغشية كالرفع في قيم النفاذية والخفض في قيم معامل الامتصاص والزيادة في شدة القمم مما يعني الزيادة في تبلور مادة الغشاء.

مراجع الفصل الثالث:

[1] A. Bouhalouane, "Élaboration et caractérisation de couches mince piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les technologie d'Oran, (2003).

[2] ف. هاشم أحمد، " دراسة تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية تيتانيت الباريوم الرقيقة"، رسالة ماجستير ، الجامعة المستنصرية، (2003).

[3] ص. جاسم محمد، ر. قاسم عبد الأمير، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CuO الرقيقة"، مجلة ديالي للعلوم الصرفة، المجلد(12) العدد (1)، 2016.

[4]ه. ضاري عواد المفرجي، ع. رحيم مهدي الصراف، ر. أحمد محمد الانصاري، ن. فاضل حبوبي، "تأثير التلدين في الخواص التركيبية والبصرية لأغشية SnS الرقيقة"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية،المجلد28 العدد(1)، 2015.

[5] أ. ضياء نصيف، "تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخصائص التركيبية لأغشية الأنتموان الرقيقة"، مجلة علوم المستنصرية، المجلد(23) العدد(1)، 2012.

[6] ص. عليوي ضبع، ذ. عباس مشجل، "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية لأغشية CdO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة كلية التربية، العدد الأول (2013).

[7] Khawla s. khashan, Dr. jehan A. Saimon, Dr.Azhar I.Hassan, "optical Properties of CuO Thin Films With Different Concentration by Spray Pyrolysis Method", Eng.&Tech. journal , vol.32, part (B), No.1.2014.

[8] ع. حيدر حسين، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CdSe:AL) الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين ، رسالة ماجستير، جامعة بغداد ، العراق، 2015.

[9] ص. شهاب محمد، ع. رمزي عبد الغفور، ع. محمد إبراهيم "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الكادميوم النقي والمطعم بأوكسيد الكاليوم وتطبيقاتها كمتحسس غاز "، مجلة الكوفة – الفيزياء، مجلد(9)، العدد(2)، 2017.

[10] ر. إسماعيل مهدي، "دراسة تأثير التلدين الحراري على بعض الخواص البصرية لغشاء ZnSe"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة 16(2)،2011.

[11] ص. عليوي ضبع، "دراسة تأثير التشعيع والمعاملة الحرارية على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بالانديوم (In) مجلة كلية التربية الأساسية، العدد 51، 2007.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة تقدما ملحوظا في ميدان الصناعة وخاصة مجال الالكترونيات، وذلك من خلال تتالي الأبحاث والدراسات على هذه المواد.

ويرجع الفضل في كل ذلك إلى الخصائص المتميزة والجيدة التي تتمتع بها من جهة وإلى تعدد وبساطة تقنيات الترسيب المستعملة من بينها طريقة الرش بالانحلال الحراري من جهة أخرى.

قمنا خلال هذا العمل من تحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO) باستخدام ثلاث تراكيز مختلفة (0.05،0.1،0.15)mol/l من المحلول المائي لملح كلوريد النحاس $(CuCl_2.2H_2O)$ بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة في حدود(540°C)، كما تم اخضاع العينات المحضرة للمعالجة الحرارية لمدة ساعتين وتحت درجة حرارة(500°C) ودرس تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الأحادي الميل وبالاتجاه السائد $(\bar{1}11)$، وأن الحجم الحبيبي يتزايد بزيادة التركيز مع تغيير قليل في ثوابت الشبكة وزوايا الحيود، كما اشتملت الدراسة على حساب كثافة الانخلاع، المطاوعة المايكروية. وقد اتضح أن قيم كثافة الانخلاع تتناقص عموما بزيادة التركيز نتيجة زيادة الحجم الحبيبي، إذ تتناسب هذه الأخيرة عكسيا مع مربع الحجم الحبيبي، كما يلاحظ أيضا تناقص في قيم المطاوعة المايكروية عموما بزيادة التركيز. كما أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن عملية المعالجة الحرارية أدت إلى زيادة في شدة المستويات مقارنة بقيمها قبل المعالجة وذلك بالنسبة للتركيز (0.15 mol/l) خاصة مما أدى إلى زيادة في الحجم الحبيبي.

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900nm) وقد وجد أن النفاذية تزداد تدريجيا بزيادة الطول الموجي في حين تتناقص بزيادة التركيز. قيم الفاصل الطاقوي تتناقص من (2.47ev) إلى(1.58ev) وذالك عند التركيز(0.15 mol/l)، هذا التناقص في قيم الفاصل الطاقوي ناتج عن زيادة الحجم الحبيبي لأن هذه الزيادة تؤدي إلى تناقص في قيم الفاصل الطاقوي كما يمكن أن تكون ناتجة عن اتساع عرض ذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة، وهذا ما تثبته زيادة طاقة أورباخ عموما بزيادة التركيز. كما سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقوي بعد المعالجة الحرارية للأغشية إذ يظهر تزايد في قيم الفاصل الطاقوي بعد المعالجة حيث تتراوح بين (1.78ev-2.62) نتيجة تقليل المستويات البلورية وبالتالي تقليل العيوب البلورية في الأغشية.

من خلال هذا العمل تبين أن الأغشية المحضرة ذات نفاذية عالية مما يسمح باستعمالها في التطبيقات الالكتروبصرية.

إن مجريات هذا العمل اقتصرت فقط على معرفة مدى تأثير تغيير التراكيز على خصائص أغشية أكسيد النحاس، في حين تجدر الاشارة إلى أنه يوجد عوامل أخرى يمكنها التأثير على خصائص هذه الأغشية كالتغيير في درجة حرارة الركيزة، التغيير في زمن الترسيب، أو اضافة عنصر تطعيم، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

ملخص:

في هذا البحث، تم تحضير الأغشية الرقيقة لأوكسيد النحاس بطريقة الرش الكيميائي الحراري باستخدام تراكيز مختلفة من المحلول المائي لملح كلوريد النحاس($CuCl_2.2H_2O$). حددت الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة باستخدام حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية قبل وبعد المعالجة الحرارية. تبين من نموذج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب أحادي الميل ومتعدد التبلور عند الاتجاهية البلورية (111ˉ) و(111).

اشتمل البحث على دراسة طيف الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة وحساب معامل الامتصاص وفجوة الطاقة، حيث أبدت النفاذية الضوئية تناقصا مع زيادة التركيز، قيم الفاصل الطاقوي تتناقص مع زيادة التركيز إذ تراوحت بين (1.54ev-2.47).

و تضمن البحث الحالي كذلك على دراسة تأثير التلدين بدرجة حرارة(500) ولمدة ساعتين على الخواص التركيبية والبصرية لهذه الأغشية، وقد أظهرت النتائج بأن التلدين أدى إلى زيادة تبلور مادة الغشاء. كذلك أدى التلدين إلى زيادة النفاذية حيث وصلت إلى (96%) بالنسبة للعينة الأقل تركيز، نقصان معامل الامتصاص وزيادة قيم الفاصل الطاقوي.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، الأكاسيد الشفافة الناقلة، أكسيد النحاس، تقنية الرش الكيميائي الحراري، انعراج الأشعة السينية.

Abstract:

In this work, CuO thin films were prepared by spray pyrolysis method using different concentration of $CuCl_2 .2H_2O$. X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS transmission spectroscopy were employed to characterize the structure and optical properties of prepared films before and after annealing. XRD patterns show that the films are polycrystalline and monoclinic with (-111) and (111) crystalline orientations.

this research include a study of absorption and transmission spectrum for the prepared films and calculation of absorption coefficient and the energy gap, Where optical transmission showed a decrease with increasing concentration, the energy interval values decreases with increasing concentration, ranging from (1.54ev-2.47)

this Research also included a study of the effect of annealing temperature (500) for two hours on the structural and optical properties of these films, The results showed that annealing led to the increase in film substance crystallization .

Annealing also led to increased in transmission where it reached (96%) for the least concentration sample, decrease absorption coefficient and increase in energy gap.

Keywords:

Thin films, Transparent conductive oxides, copper oxide, chemical pyrolytic spray technique, X-ray diffraction.