



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم و البحث العلمي  
جامعة الشهيد حمدة لخضر - الوادي -  
كلية العلوم الدقيقة  
مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي  
شعبة الفيزياء  
فيزياء تطبيقية : طاقة واشعاع  
من اعداد الطالبان :  
- عطية أحمد  
- بن خليفة عبد الكامل  
الموضوع :

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد النحاس  $CuO$  المطعم بالحديد  $Fe$  والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم : 2024/6/24

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة

رئيسا	جامعة الشهيد حمدة لخضر الوادي	أستاذ تعليم عالي	ضيف الله مصباح
ممتحنا	جامعة الشهيد حمدة لخضر الوادي	أستاذ مساعد - أ -	بوراس ليلي
مؤطرا	جامعة الشهيد حمدة لخضر الوادي	أستاذ محاضر - أ -	باقي محمد

2023/2024

# الشكر و العرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تنزل الخيرات والبركات ،  
وبتوفيقه تتحقق المقاصد .

اللهم صل وسلم على سيدنا محمد وعلى اله وصحبه أجمعين.  
نتقدم بالشكر الجزيل و العرفان الجميل إلى الأستاذ المشرف باقى محمد و  
الأستاذ عوقالي مبروك على نصائهما وتوجيهاتهما المستمرة طيلة عملنا على  
هذه المذكرة نسأل الله لهما دوام الصحة والعافية  
كما أتقدم بالشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر إستغلال وتثمين المصادر  
الطاقوية الصراوية (Levers)

## فهرس المحتويات

I	شكر و تقدير
II	فهرس المحتويات
III	فهرس الأشكال
XI	فهرس الجداول
VI	فهرس الرموز
16	المقدمة العامة
17	مراجع المقدمة العامة

### الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

19	1-I- مقدمة
19	2-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
19	1-2-I نبذة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
20	2-2-I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
20	3-2-I أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
21	4-2-I أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
21	5-2-I معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
22	6-2-I الخصائص الكهربائية للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
25	7-2-I الخصائص الضوئية للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

28	..... 8-2-I الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة
28	..... 1-8-2-I حالة الذاتية
28	..... 1-8-2-I ` حالة المطعمة
29	..... 9-2-I تطبيقات الأوكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
30	..... 3-I أكسيد النحاس CuO
31	..... 1-3-I البنية البلورية لأوكسيد النحاس
32	..... 2-3-I الخصائص الكهربائية
32	..... 3-3-I الخصائص الضوئية
33	..... 4-3-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ل CuO
33	..... 5-3-I الفاصل الطاقوي
34	..... 6-3-I تطبيقات أغشية CuO
35	..... 4-I - الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ل Fe
36	..... 5-I - الخلاصة
37	..... قائمة مراجعة الفصل الأول

## الفصل الثاني : طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

### تمهيد

- 42 ..... 1-II- تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.
- 43 ..... 1-1-II- الطرائق الفيزيائية
- 43 ..... 1-1-II-1-1- التبخير الحراري في الفراغ.
- 44 ..... 2-1-II- الطرائق الكيميائية.
- 44 ..... 1-II-1-2-1- ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)
- 45 ..... 1-II-2-2-1- تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري
- 48 ..... 2-II- اليات نمو الأغشية
- 49 ..... 1-II-2-1- مرحلة توضع الأيونات
- 49 ..... 1-II-2-2-2- مرحلة الالتحام
- 50 ..... 1-II-3-2-3- مرحلة النمو
- 50 ..... 1-II-3-2-3- معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
- 52 ..... 1-II-4-4- طرق المعاينة
- 52 ..... 1-II-4-1- الخصائص البنيوية
- 52 ..... 1-II-4-2- انحراف الأشعة السينية
- 54 ..... 1-II-4-3- المعلومات البنيوية

55	..... 4-4-II الخصائص الضوئية
57	..... 5-4-II الخصائص الكهربائية
65	..... 5-II الخلاصة
66	..... قائمة مراجعة الفصل الثاني

### الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

#### تمهيد

70	..... 1-III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري
71	..... 2-III تحضير الأغشية الرقيقة
75	..... 3-III ترسيب الأغشية الرقيقة
75	..... 4-III تحديد خصائص الأغشية الرقيقة
75	..... 1-4-III الخصائص البنيوية
78	..... 2-4-III الخصائص الضوئية
86	..... 5-III الخلاصة
87	..... قائمة مراجع الفصل الثالث
88	..... الخاتمة العامة

## فهرس الأشكال

الفصل الأول :عموميات حول الأكاسيد النقالية الشفافة		
28	طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	الشكل (1- I)
30	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	الشكل (2- I)
31	البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO	الشكل (3- I)
32	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس و بدرجات حرارة مختلفة .	الشكل (4- I)
34	رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و غير مباشرة في أشباه النواقل	الشكل (5-I)
الفصل الثاني : طرق الترسيب و تقنيات المعايرة		
43	يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ رسم	الشكل (1- II)
44	يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريذ رسم	الشكل (2- II)
45	يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي رسم	الشكل (3- II)
47	يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري رسم	الشكل (4- II)
48	يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة رسم	الشكل (5- II)
49	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الايونات للطبقات الرقيقة	الشكل (6- II)
50	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	الشكل (7- II)
50	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو A و الالتحام B من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	الشكل (8- II)

53	رسم يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ	الشكل (9- II)
53	رسم يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD)	الشكل (10- II)
54	رسم تخطيطي لجهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)	الشكل (11- II)
55	تحديد قيمة انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية	الشكل (12- II)
59	رسم يوضح تركيبة تقنية النقاط الأربعة	الشكل (13- II)
61	يوضح تركيبة تقنية فان دير باو	الشكل (14- II)
62	التركيب التجريبي المستعمل في قياس "فعل هول"	الشكل (15- II)
62	تخطيط يوضح فعل هول على طول شريحة شبه ناقلة رقيقة بأربعة موصلات أومية	الشكل (16- II)
<b>الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها</b>		
71	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري .	الشكل (1- III)
72	الركائز الزجاجية	الشكل (2- III)
73	مادة كلوريد النحاس	الشكل (3- III)
74	مسحوق نترات الحديد	الشكل (4- III)

75	خطوات تحضير المحلول	الشكل (III- 5)
76	مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس النقية والمطعمة بالحديد بنسب مختلفة	الشكل (III- 6)
78	منحنيات قطر الحبيبات والقيود وكثافة الإنخلاعات بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III- 7)
79	منحى النفاذية بدلالة الطول الموجي	الشكل (III- 8)
80	أطياف امتصاص لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالحديد.	الشكل (III- 9)
81	يوضح قيم معامل الامتصاصية بدلالة طاقة الفوتون	الشكل (III- 10)
82	رسم يوضح قيم الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس النقي المطعم بالحديد	الشكل (III- 11)
83	يمثل معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون	الشكل (III- 12)
84	يمثل معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون	الشكل (III- 13)
85	يمثل طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III- 14)

## فهرس الجداول

الفصل الأول عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة		
20	الأكاسيد البسيطة والمركبة	الجدول (1-I)
20	بعض الأكاسيد الشفافة	الجدول (2-I)
22	معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (3-I)
23	يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (4-I)
23	الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (5-I)
29	يوضح بعض الأكاسيد الشفافة المطعمة	الجدول (6-I)
31	يوضح الخصائص البلورية CuO	الجدول (7-I)
33	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ل CuO	الجدول (8-I)
35	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للحديد	الجدول (9-I)
الفصل الثالث تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها		
77	مقارنة النتائج المتحصلة من نماذج حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس النقي والمشوب بالحديد بنتائج (ASTM) ل CuO المرقمة 5-0661 و حساب الحجم الحبيبي	الجدول (1-III)
77	قيم كثافة الإنخلاعات ( $\delta$ ) والمطاوعة المايكروية ( $\epsilon$ )	الجدول (2-III)

81	قيم سمك الأغشية	الجدول (3-III)
82	يعرض قيم الفاصل الطاقى	الجدول (4-III)
83	يعرض قيم طاقة أورباخ	الجدول (5-III)

قائمة الرموز و المصطلحات	
معامل الجودة	$\emptyset TC$
النفاذية (%)	T
المقاومة السطحية ( $\Omega$ )	$R_s$
سمك الطبقة (nm)	D
معامل التصحيح	C
فرق الجهد (v)	$v$
شدة التيار (A)	$i$
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	Q
كثافة حاملات الشحنة ( $Cm^{-3}$ )	N
الكتلة الفعالة للإلكترون (kg)	$m^*$
متوسط المسير الحر	L
السرعة الحرارية للإلكترون (m/s)	$v_e$
شدة الشعاع النافذ	$I_T$
شدة الشعاع الساقط	$I_0$
شدة الشعاع المنعكس	$I_R$
الانعكاسية	R
معامل الانكسار	N
معامل الخمود	K
الامتصاصية	A
شدة الضوء الممتصة	$I_A$
ثابت بلانك (j.s)	$h$
تردد البلازما (rad.s)	$\omega$
سرعة الضوء	$C : 3 \times 10^8 (m/s)$
تركيز الإلكترونات الحرة	$N_e$
الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (ev)	$E_{g0}$
طاقة فوتون	$E_p$
الفاصل الطاقي (ev)	$E_g$
مقدار انزياح الفاصل الطاقي	$\Delta E_g$
المتجه الموجي (l/cm)	$K_p$

ثابت الشبكة ( $A^\circ$ )	A
المسافة بين المستويات البلورية ( $A^\circ$ )	$D_{hkl}$
القد الحبيبي (nm)	D
سوي طاقة	$E_n$
طاقة أورباخ (ev)	$E_u$
معامل النسيج	$T_c$
الكتلة	M
قيمة ثابت الشبكة النظري	$a_0$
التركيز المولي (mol/L)	C
الكتلة المولية (g/mol)	M
الحجم (L)	V
نصف القطر الأيوني (nm)	R
المقاومية الكهربائية للمادة ( $\Omega.cm$ )	$\rho$
حركية الكهربائية ( $cm^2/V.s$ )	$\mu$
زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)	T
معامل الامتصاص ( $cm^{-1}$ )	$\alpha$
الناقلية ( $cm^{-1}.\Omega^{-1}$ )	$\sigma$
الطول الموجي ب c	$\lambda$
طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى	$\lambda_g$
طول موجة امتصاص البلازما	$\lambda_p$
تواتر موجة الضوء (Hz)	$\nu$
تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات (l/cm)	$\nu_p$
السماحية الكهربائية النسبية	$\epsilon$
سماحية الفراغ	$\epsilon_0$
السماحية عند الترددات العالية	$\epsilon^\infty$
زاوية براغ	$\theta$
قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	$\beta$
الطاقة الضوئية	$h\nu$
كثافة الإنخلاعات (line/m <sup>2</sup> )	$\delta$
الانفعال المتوسط	$\epsilon$

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

# مقدمة عامة

### مقدمة عامة:

تلعب تكنولوجيا أشباه الموصلات دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية و يرجع ذلك الى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد و من أهم أشباه الموصلات نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) كأكسيد الزنك و أكسيد القصدير ....الخ , التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة .

وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة، بخصائص متطورة ومعرفة كيفية التحكم في 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 بنية المادة الأساسية من بين أهم المواد يتم استخدامها ودراستها هي الأكاسيد المعدنية والتي تغطي مجال واسع من الخواص الفيزيائية والكيميائية التي تجعله مفتاح أساسي للتطبيقات التكنولوجية والعلمية الحديثة في عدة مجالات أهمها: الإلكترونيات الدقيقة، البصريات الميكانيكا [1]، دفع البشرية إلى تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى في تكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلعب به عصرنا الحالي[2].

تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء المواد إذ بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن التاسع عشر حيث كان الحصول على أول طبقة رقيقة عام 1838م بواسطة التحليل الكهربائي، كما تحظى في الوقت الراهن بعناية كبيرة وذلك لاستخدامها ضمن جميع المجالات، وتكون الأغشية الرقيقة ذات سمك صغير جدا لا يتعدى  $1\mu\text{m}$ [3].

لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، كما أن توسع

## مقدمة عامة

استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائصها ومجالات تطبيقاتها، فاستحدثت العديد من التقنيات منها تقنية الترسيب بالرش الحراري التي سيتم التطرق إليها في هذا البحث حيث قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس CuO النقي والمطعم بالحديد Fe بعدة نسب مختلفة على ركائز من الزجاج , ثم درسنا بعض خصائصها البنيوية و الضوئية .

يتم عرض هذا العمل وتقسيمه إلى مقدمة و فصول على النحو التالي:

**الفصل الأول:** تم فيه دراسة النظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به من خصائص، كذلك تسليط الضوء على أكسيد النحاس وخواصه المتعددة منها سواء كانت الفيزيائية، الضوئية أو البنيوية.

**الفصل الثاني:** تم التطرق فيه إلى ما يعرف بالطبقات الرقيقة وطرق الترسيب والمعينة، كذلك تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة، كما تم التطرق إلى معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة، ثم عرض طرق المعينة.

**الفصل الثالث:** يعتبر هذا الفصل بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي حيث ضمنا فيه مختلف محطات العمل التجريبي ابتداء بمراحل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس المطعم بالحديد بنسب مختلفة بواسطة تقنية الرش الحراري , ثم عرض تلك العينات على طرق المعينة و تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها و تحليلها و استخلاص أهم الاستنتاجات حول تأثير نسبة التطعيم على خصائص أغشية أكسيد النحاس .

## الفصل الأول:

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

### I-1- مقدمة:

اهتم الباحثين بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) نظرا لأهميتها إذ تعد أحد أهم أشباه الموصلات وهي مختصر لمصطلح Transparent Conductive Oxides، تمتلك العديد من الخصائص منها الخصائص الكهربائية، البصرية والبنوية و لتحسين هذه الخصائص أو بعض منها نلجأ إلى عدة عمليات منها تطعيمها بعناصر ملائمة .

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد بالأكسجين مثل:  $\text{SnO}_2, \text{CuO}, \text{ZnO}$ . خصائصها جعلتها تتميز بصفات فريدة تميزها عن غيرها من المواد من حيث التنوع، الوفرة والبنية البلورية [4].

الهدف الرئيسي من هذا الفصل هو إعطاء نبذة عن أحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، أبرز تطبيقاته وأهم خصائصه ألا وهو أكسيد النحاس.

### I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

#### I-2-1- نبذة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

ظهرت الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) لأول مرة في عام 1907 مع اكتشاف طبقات رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [5]. من عام 1930 إلى عام 1940 ظهرت تطورات في مجال TCO مع براءتي اختراع على وجه الخصوص تتعلقان بأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) غير المشبع والمطعم تم إيداعهما في عامي 1931 و 1942 على التوالي [6].

في عام 1960، اعتبر أن الطبقات الرقيقة القائمة على  $\text{ZnO}, \text{SnO}_2$  وسبائكها تعتبر أيضا من الأكاسيد الناقلة الشفافة الجيدة [9]. في عام 1971، تم تطوير أقلام ZnO المطعمة بالألمنيوم ( $\text{ZnO: Al}$ )

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

### 2-2-I- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

هي عبارة عن أنصاف نواقل مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين مثل أكسيد النحاس CuO، أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO [10]، وهي مواد تجمع بين خاصيتين أساسيتين: الشفافية في المجال المرئي والتوصيل الكهربائي، يتم تحديد أفضلها من خلال الموصلية الكهربائية العالية جنبًا إلى جنب مع امتصاص مرئي منخفض. بشكل عام ترتبط هاتان الخاصيتان بسماكة الطبقة المترسبة بحجم الحبيبات التي عادة ما تزداد. مع سماكة الفيلم. [11]

<i>NiO</i>	<i>CuO</i>	<i>ZnO</i>	الأكاسيد البسيطة
<i>BaTiO<sub>3</sub></i>	<i>CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub></i>	الأكاسيد المركبة

الجدول (1-I): الأكاسيد البسيطة والمركبة [9]

### 3-2-I- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة حسب طبيعة ناقلات الشحنة الأكثرية الى نوعين وهما n و p: نوع n: تكون في هذا النوع من الأكاسيد الناقلة الشفافة الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية. نوع p: من خصائص هذا النوع انه تكون فيه الثقوب هي حاملات للشحنة الأغلبية [12].

من النوع n (TCO)	من النوع p (TCO)
<i>SnO<sub>2</sub></i>	<i>CuO</i>
<i>Ta<sub>2</sub>OS<sub>3</sub></i>	<i>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
<i>Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Ag<sub>2</sub>O</i>
<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>BaTiO<sub>3</sub></i>
<i>ZnO</i>	<i>NiO</i>
<i>WO<sub>3</sub></i>	<i>PdO</i>

الجدول (2-I): بعض أنواع الأكاسيد الشفافة [11]

### I-2-4- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة بمزايا عديدة جعلتها في غاية الأهمية من حيث التطبيقات أهمها:

- ✓ تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة.
- ✓ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها فمثل هذه الشوائب أو العيوب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة.
- ✓ عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة. [13]

### I-2-5- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في معظم التطبيقات من الأفضل استعمال الأكاسيد الناقلة الشفافة ذات الخصائص الكهربائية الجيدة، أي ناقلة كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي، هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة والسلك وكذلك التقنية المستعملة في تصنيعها. [14]

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة والاختيار بينها اقترح (Ghaacke) سنة 1976 معامل سمي بمعامل الجودة، يجمع هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف ويرمز له  $\phi$  ويمثل النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400 - 800nm) والمقاومة السطحية  $R_s$  وحدته  $\Omega^{-1}$  يعطى بالعلاقة: [15]

$$\phi = T^{10}/R_s \quad (I-1)$$

حيث:  $\phi$  يمثل عامل الجودة

T: النفاذية.

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

المقاومة السطحية  $R_s$  حيث :

$$R_s = \frac{\rho}{d}$$

الجدول التالي يمثل مقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة.

معامل الجودة	المواد
7	ZnO مطعم بـF
7	$Cd_2SnO_4$
5	ZnO مطعم بـA1
4	$In_2O_3$
3	$SnO_2$ مطعم بـF
3	ZnO مطعم بـGa
2	ZnO مطعم بـB
0.4	$SnO_2$ مطعم بـSb

الجدول (3-I): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [14]

### 6-2-I- الخصائص الكهربائية للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة، هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط، يوضح الجدول التالي بعض الخصائص

الكهربائية: [16]

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الخصائص
[2 - 4,2]	Eg (eV) الفاصل الطاقي
أقل من (1.0 <sup>-4</sup> - 10)	p (Ω.cm) المقاومة
من 10 إلى بعض الآلاف	R <sub>S</sub> (Ω) المقاومة السطحية
حوالي 50	μ ( $\frac{cm^2}{V \cdot s}$ ) الحركية
أكبر من (1.0 10 <sup>20</sup> )	كثافة حاملة الشحنة (cm <sup>-3</sup> )

### الجدول (4-I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [15]

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبياً وقد بدأ الاهتمام بهذه الخواص سنة 1970م من أهمها:

#### ❖ الفاصل الطاقي E<sub>g</sub>:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بوجود فاصل طاقي يتراوح بين [2 - 4.6] ويتغير حسب التقنية المستعملة في الترسيب والشروط التجريبية كما يعتمد أيضاً على نوع المركب المستعمل، يمثل الجدول التالي الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة. [17]

الفاصل الطاقي eV	الأكاسيد الناقلة الشفافة
[3.6- 4.2]	SnO <sub>2</sub>
[3.2 - 3.3]	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 2	ZTO
[3 - 3.2]	TiO <sub>2</sub>
[3.6 - 4]	NiO

### الجدول (5-I): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [16]

#### ❖ الناقلية الكهربائية σ:

تعتبر من أهم الخصائص الكهربائية يرمز لها بـ σ وحدتها (Ω.cm)<sup>-1</sup> وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله تعطى بالعلاقة [18]:

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \cdot q \cdot \mu \quad (\text{I-2})$$

حيث:  $\sigma$  الناقلية الكهربائية.

$n$  تركيز حاملات الشحنة.

$q$  الشحنة الكهربائية بـ (C).

$\mu$  حركية حاملات الشحنة بـ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### ❖ المقاومة السطحية $R_s$ :

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

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

$p$ : المقاومة الكهربائية.

$d$ : سمك الطبقة.

تعطى أيضا بالعلاقة [19]:

$$R_s = c \frac{V}{I} \quad (\text{I-4})$$

$c$ : معامل التصحيح ويساوي 4.532.

$V$ : فرق الجهد.

$I$ : شدة التيار.

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

### ❖ الحركة الكهربائية $\mu$ :

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية ويرمز لها بالرمز ووحدتها  $(cm^2.V^{-1}s^{-1})$  حركية حاملات الشحنة ترتبط بشكل أساسي على انتشارها في الشبكة البلورية، الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية تعطى الحركية بالعلاقة التالية [20]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_F} \quad (I-5)$$

حيث:  $q$ : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

$\tau$ : زمن الاسترخاء الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون)

$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون.

$V$ : سرعة فيرمي للإلكترون.

$l$ : المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

### I-2-7 الخصائص الضوئية للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للاكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية و المخبرية. و تتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية و هي : النفاذية , الانعكاسية و الامتصاصية و الجدول التالي يوضح بعض الخصائص.الضوئية:

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الخصائص
أكبر من 90%	النفاذية T
أقل من $(1.0 \cdot 10^5)$	معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$

### ❖ النفاذية:

هي النسبة بين شدة الإشعاع النافذ  $I_T$  عبر المادة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط  $I_0$  على المادة [20]

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

يرمز لها بـ T وتعطى بالعلاقة [21]:

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

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره على تركيب المادة البلوري و الكيماوي، وكذلك يعتمد على سمك الأغشية حيث بزيادة هذا الأخير تقل نفاذية الغشاء، وهناك عاملان آخران يؤثران على النفاذية هما وجود العيوب السطحية وخشونة السطح اللذان يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [22].

### ❖ الانعكاسية:

هي النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين IR على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط  $I_0$  ويرمز لها بـ R.

$$R (\%) = \frac{I_R}{I_0} (100) \quad (\text{I-7})$$

ترتبط الانعكاسية مع النفاذية بالعلاقة التالية [23]:

$$T = (1-R)e^{-\alpha d} \quad (\text{I-8})$$

حيث:  $\alpha$  تمثل معامل الامتصاص ( $cm^{-1}$ ).

d يمثل السمك (cm).

### ❖ الامتصاصية:

هي النسبة بين شدة الضوء الممتص  $I_A$  من طرف مادة معينة وشدة الضوء الوارد  $I_0$ ، يرمز لها بـ A تعطى بالعلاقة التالية:

$$A (\%) = \frac{I_A}{I_0} (100) \quad (\text{I-9})$$

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

ترتبط الامتصاصية مع النفاذية بالعلاقة التالية:

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (\text{I-10})$$

يمكن حساب قيمة الامتصاصية من خلال توفر قيمة كل من النفاذية والانعكاسية، وبموجب قانون حفظ الطاقة وطبعا بإهمال التشتت (D) من العلاقة التالية [24]:

$$A + T + R = 1 \quad (\text{I-11})$$

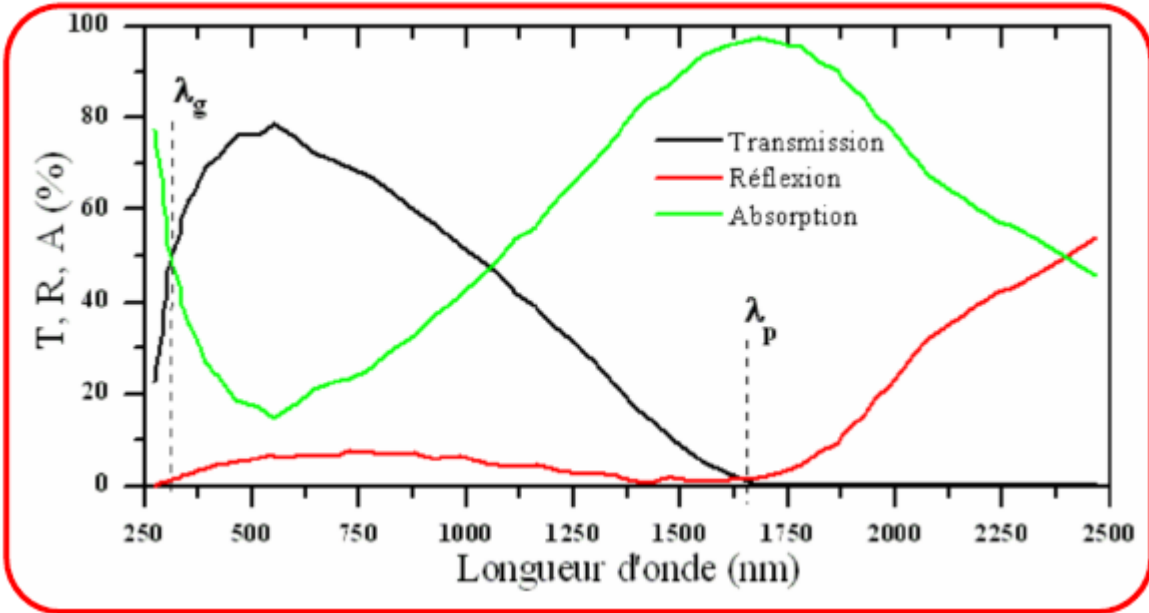
### ❖ معامل الامتصاص $\alpha$ :

هو نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل ومن خلال قيم معامل الامتصاص يمكن معرفة الانتقالات الإلكترونية إن كانت مباشرة، يعطى وفق معادلة Beer-Lambert التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{I-12})$$

T: النفاذية.

d: سمك الشريحة.



الشكل (I-1-) طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف

### I-8-2-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

#### I-8-2-1- الحالة الذاتية:

هي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) التي تمثل حالة توازن لشبه الناقل أي أن في هذه المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة التوصيل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلية عازلة في هذه الدرجة [25].

#### I-8-2-2- الحالة المطعمة:

تعرف عملية التطعيم بأنها إضافة متعمدة لشوائب معينة إلى أشباه الموصلات النقية، تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيل الكهربائي للمادة وعلى تغليب نوع واحد من حاملات الشحنة ما يؤدي إلى اختفاء النوع الآخر، يوجد نوعان من التطعيم:

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

- ✓ نوع n: يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الثقوب، يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى نصف الناقل النقي وتكون هذه الشوائب مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشر. [26]
- ✓ نوع p: تكون غالبية الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) يبقي محل البحث والدراسة. في السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم هذه الأكاسيد من نوع (p) ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) هو الشائع والأكثر دراسة [2].

### الجدول (6-I): يوضح بعض الأكاسيد الشفافة المطعمة

نوع TCO		
TCO النقية	TCO المطعمة	
	نوع p	نوع n
CdO, SnO <sub>2</sub> , ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>2</sub> , ZnSnO <sub>3</sub> , GaInO <sub>3</sub>	CuMO <sub>2</sub> (M= Al, Ga, Sr, Ln) in which Cu as dopant M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag ZnO : Ga, N	ZnO : B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO <sub>2</sub> : Sb, As, P, F, Cl CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> : Y

### I-2-9- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

من أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر ما يلي [28]:

- الشاشات المسطحة شاشات البلازما للعرض.
- نوافذ مضادة للتجمد.
- المرايا والخلايا الكهروضوئية الكهريائية.
- الحماية الكهرومغناطيسية.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
- جهاز استشعار الغاز.

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

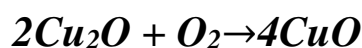
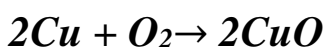
- الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية.
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.



الشكل (2-I) بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

### 3-I أكسيد النحاس:

أكسيد النحاس الثنائي CuO هو مادة شبه موصلة تنتمي الى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p ويعتبر من الأكاسيد المستقرة، يتميز بكونه لا يذوب في الماء أو الوسط القاعدي وبعديم الرائحة، كما انه يمتلك طبيعة غير سامة وفجوة طاقة بصرية [3 – 1.5] ويمكن الحصول عليه إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من (Cu<sub>2</sub>O) خلال تغيير الطور وهذا حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة وغيرها وفق التفاعلات الكيميائية التالية:



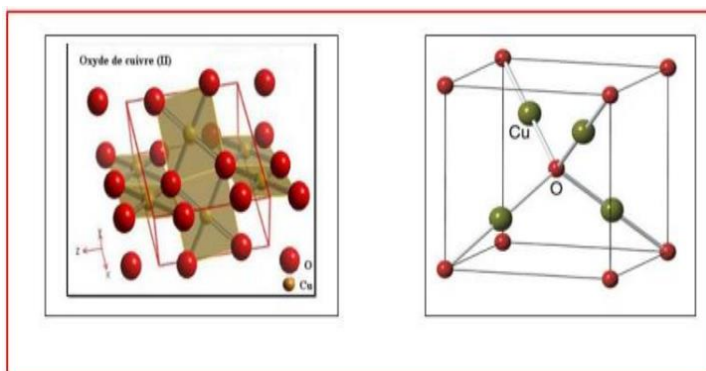
إن الطول الموجي القاطع لمادة CuO هو 680nm، أما معامل الامتصاص فهو  $10^4 \text{cm}^{-1}$  عند الطول

موجي 500nm وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في المجال الطاقة الشمسية. [29]

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

### I-3-1- البنية البلورية لأكسيد النحاس:

يتميز أكسيد النحاس بتركيبه البلوري أحادي الميل (*Monoclinic*) من نوع متمركز القاعدة (*bcc*) تحتوي كل خلية واحدة لأكسيد النحاس على 4 جزيئات CuO بحيث يحيط بكل ذرة Cu أو O أربع ذرات مجاورة من النوع الآخر حيث  $Z=4$ . [30]



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

يمثل الجدول التالي الخصائص البلورية لأكسيد النحاس *CuO*:

الخصائص البلورية	
81,08A°	حجم الخلية
4	محتوى الخلية
1,96A°	طول الرابطة Cu-O
2,62A°	طول الرابطة Cu-Cu
2,90A°	طول الرابطة O-O
a = 4,683A° b = 3,422A° c = 5,12884° = 99,548°β	ثوابت الشبكة

الجدول (7-I): جدول يوضح الخصائص البلورية CuO

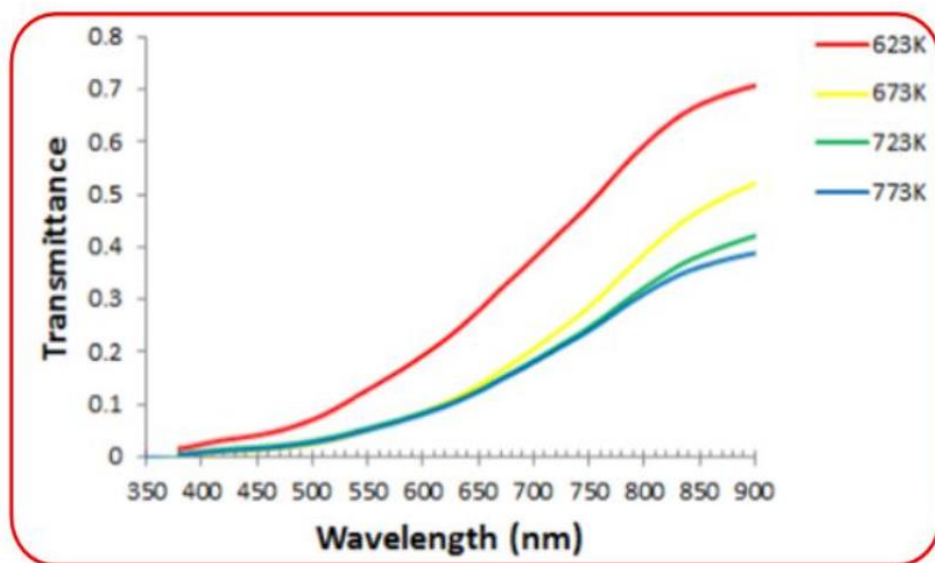
### I-3-2- الخصائص الكهربائية لـ CuO:

يعتبر أكسيد النحاس شبه موصل من نوع p حيث يعرف كمادة وفيرة ومغناطيسية مضادة، ذات عزم مغناطيسي محلي يبلغ  $0.06\mu B$  وتمتلك الطبقات الرقيقة لـ CuO عموماً ناقلية منخفضة، كما تعرف تبايناً في قيم المقاومة، وذلك حسب طريقة الترسيب، فعلى سبيل المثال تكون الطبقات المحضرة بطريقة التريز أو بطريقة الترسيب الكيميائي لأبخرة البلازما ذات مقاوميه منخفضة  $10\Omega.cm$  و  $[0.5 - 5]\Omega.cm$  [31].

### I-3-3- الخصائص الضوئية لـ CuO:

تتمتع الطبقات الرقيقة لـ CuO بخواص بصرية عديدة ميزتها عن غيرها من المواد وجعلتها محل اهتمام للعديد من العلماء والباحثين أهمها:

النفاذية تتراوح بين (0-80%) كما أنها تختلف حسب درجة حرارة الوضع أو المعالجة الحرارية كما موضح في الشكل (I-2) وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التطعيم [32].



الشكل (I-4): النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس و بدرجات حرارة مختلفة [32]

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

### I-3-4 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $CuO$ :

يعد أكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة وذلك لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية لا يذوب في الماء أو في الأسس، كما يتميز بكثافة  $d = 6.31g/cm^3$  ودرجة حرارة انصهار كبيرة نسبياً عند  $1330^\circ C$  [33].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $CuO$	
$CuO$	الصيغة الجزيئية
$P$	نوع نصف ناقل
مسحوق أسود	المظهر
$793,545 g/mol$	الكتلة المولية
$2000^\circ C$	درجة الغليان
$1330^\circ C$	درجة الانصهار
$0,69A^\circ$	نصف القطر الأيوني
$6,31 g/cm^3$	الكتلة الحجمية

الجدول (I-8): جدول يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ  $CuO$  [33]

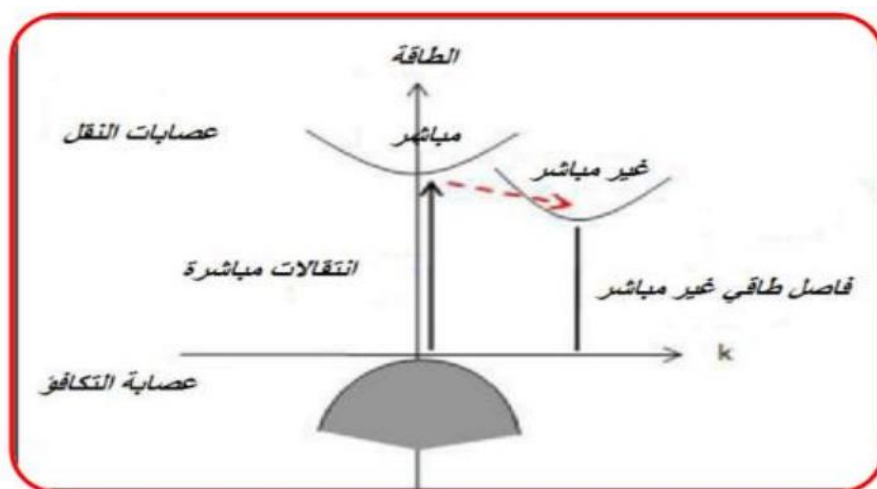
### I-3-5 الفاصل الطاقى لـ $CuO$ :

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقي مباشر يتراوح بين  $[3 - 1,5] eV$  حيث نلاحظ تباين في قيم الفاصل الطاقى وذلك راجع الى طرق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الطبقات، إن مفهوم الفاصل الطاقى المباشر وغير مباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القمم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل.

من خلال الشكل (1-2) تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي ( $k$ ) فان انتقال الالكترونات يكون عمودي، ويعرف عندها بالفاصل الطاقى المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تتزاح حيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

التكافؤ يكون عندها الانتقال غير مباشر [34].



الشكل (5-I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير مباشرة في أشباه النواقل [34]

### 6-3-I-تطبيقات أغشية $CuO$ :

يعتبر أكسيد النحاس مادة واحدة للعديد من التطبيقات والبحوث العلمية وذلك بسبب وفرة مكوناته، انخفاض تكلفة إنتاجه والاستقرار الحراري والكيميائي وكذلك الخواص الكهربائية والبصرية الفريدة جعلت من الأغشية الرقيقة لـ  $CuO$  محلا للعديد من التطبيقات أهمها [35]:

- تطبيقات الطاقة الشمسية: إذ يستخدم في المجمعات الضوئية - الحرارية وفي أجهزة تحويل الطاقة الشمسية.
- الأجهزة المغناطيسية وأوساط التخزين المغناطيسية.
- كواشف الغاز.
- صناعة الأجهزة فائقة الناقلة: حيث أن انخفاض درجة الحرارة لمادة  $CuO$  تؤدي إلى مواد ذات توصيل فائق.
- الأجهزة كهروضوئية: حيث له تطبيقات واسعة ومختلفة في الأجهزة كهروضوئية.
- بطاريات الليثيوم: استخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

### I-4 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe):

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ ( $Fe^{+2}$ ) وكذلك الحديد ثلاثي التكافؤ ( $Fe^{+3}$ )، كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كالأتي [37].

✓ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت ( $Fe_2O_3$ )

✓ أكسيد الحديد الأسود ماغنيتيت ( $Fe_3O_4$ )

يتمتع الحديد النقي بتحولين تأصيلين. فهو يتبلور في بنية مكعبة مركزية الجسم (CC)، يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية  $912^{\circ}C$  وهو الحديد  $\alpha$  ( $Fe_{\alpha}$ ). ومن  $1394^{\circ}C$  إلى غاية نقطة انصهار الحديد والتي تقدر بـ  $1538^{\circ}C$  وهو الحديد  $\delta$  ( $Fe_{\delta}$ ).

يتبلور كذلك في بنية مكعبة مركزية الوجوه (CFC) في المجال الممتد من ( $912^{\circ}C$  إلى  $1394^{\circ}C$ )

ويُعرف بالحديد  $\gamma$  ( $Fe_{\gamma}$ ). [36]

### الجدول (I-9): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe) [37]

خصائص الحديد (Fe)	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
$1536^{\circ}C$	درجة الانصهار
$3000^{\circ}C$	درجة الغليان
$7.86g/cm^3$	الكتلة الحجمية
$a=0.2866\text{ nm}$ (عند درجة الحرارة العادية)	البعد البلوري

### 5-I- الخلاصة:

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

مراجع الفصل الأول:

- [1]: D-V. Laurence, Matériaux Nouveaux et théorie de l'innovation, Vie & sciences de l'entreprise, 3 (2006) 172.
- [2]: م. عبد القادر، "دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، 2017.
- [3]: S. R. Barnum. Biotechnology, An Introduction., 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).
- [4]: ر. عبد هلال منيف، ر. عبد الوهاب اسماعيل، ص. جاسم محمد، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة المجلد 18، العدد 1، جامعة تكريت، العراق، 2013.
- [5]: (K. Baedeker, Ann.Phys. 22 (1907) 749).
- [6]: J.T. Littleton, US Patent, 2118795 (1933).
- [7]: G. Rupprecht, Zeitschrift fur, Physik 139 (1954) 504.
- [8]: H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey Appl.Phys. Lett. 74 (1999) 3444.
- [9]: G. Haacke, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 73.
- [10]: T. Minani: MRS Bull. 8 (2000) 38.
- [11]: ر. عبد هلال منيف، ر. عبد الوهاب اسماعيل، ص. جاسم محمد، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، 2012.

[12]: D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de ITO / semiconducteurs organiques", thèses de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).

[13]: A. Douayar, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor, indium, aluminium et néodyme)", Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.

[14]: أ. زين عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)", رسالة ماجستير، جامعة ديالى العراق، 2012.

[15]: M. I. B. Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, "Influence of the concentration of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the pechini method", Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.

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

[17]: Dr. David S. Ginley, Handbook of Transparent Conductors, Springer Science & Business Media, p 534, (2010).

[18]: ح. منال، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، شهادة ماستر، جامعة الوادي، (2014).

[19]: 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.

[20]: م. عقون، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة أكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2017.

[21]: إ. بالطيب، "دراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.

[22]: M.C.Graw-Haill , " thin film phenomena," chopra,1969.

[23]: J.I.Pankove," optical processes in semiconductors" by prentice-Hall,Inc,1971.

[24]: E. Chertora " physics of thin film", LudmiaEckertora, 1983.

[25]: K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).

[26]: J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).

[27]: س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد34، الجزء (b) العدد5، 2016.

[28]: ر. صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni_{(1-x)}ZnxO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[29]: ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Sn)

المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير جامعة ديالي، العراق، 2012.

[30]: T. Abdelaziz, Optimization des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).

[31]: ه. أ. هاني، ن. ع. ع. كاظم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم"، مجلة تكريت للعلوم، المجلد 15، العدد 2 (2010).

[32]: A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bac- substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.

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

[34]: M. LAMRI ZEGGAR, "Cupricoxidethin films déposition for gaz señor application ", thèse de doctorat, Université FRERES; MENTOURI Constantine- 1, 2016.

[35]: A. chapelle, "Élaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine de capteurs CO", thèse doctorat, Université DE Toulouse.

[36]EmilianKoller, Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprierieschirat. France 2008.

[37] أ.ماليشيف، ج.نيكولايف، شوفالوف، تكنولوجيا المعادن ترجمة انور الطويل، " دار مير"، للطباعة والنشر الإتحاد السوفيياتي موسكو، (1973).

## الفصل الثاني:

### طرق الترسيب والمعاينة

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

**تمهيد:** إن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية ومن أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات وخصائص على درجة كبيرة من النقاوة والدقة في تحديد السمك والتحكم فيه وكذلك في خواصه المختلفة، فالتجانس يحتاج إلى تقنيات وأجهزة دقيقة ومعقدة وبجاجة إلى تكلفة عالية. وبالتالي قامت عدة دراسات على أساس البحث عن التقنيات والأجهزة التي تساعد في تحضير الأغشية الرقيقة بطرق أكثر دقة وتحكم.

يعتمد تحضير الأغشية رقيقة على عدة تقنيات منها:

✓ الرش المغناطيسي.

✓ التبخير بالشعاع الإلكتروني.

✓ الرش بالانحلال الحراري.

✓ طريقة المحلول - هلام (sol gel coating).

تعد تقنية الرش بالانحلال الحراري تقنية بسيطة وأقل تكلفة في تحضير أغشية رقيقة مقارنة بتقنيات

الرش الأخرى.

### II-1- تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة:

لقد ساهم التطبيقات المهمة والرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها:

✓ نوع المادة المستخدمة.

✓ مجال استخدام الأغشية المُحضّرة.

✓ كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعينة

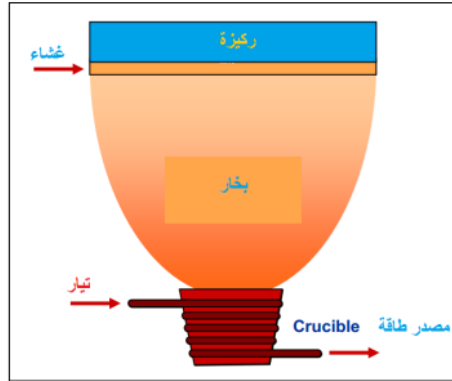
وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفراً.

عموماً يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:

### II-1-1-1-الطرائق الفيزيائية:

#### II-1-1-1-1-التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون إذ تُحضّر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جداً أقل من ( $10^{-2}$ Torr) ويصل أحياناً إلى ( $10^{-9}$ Torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل. [8,9]



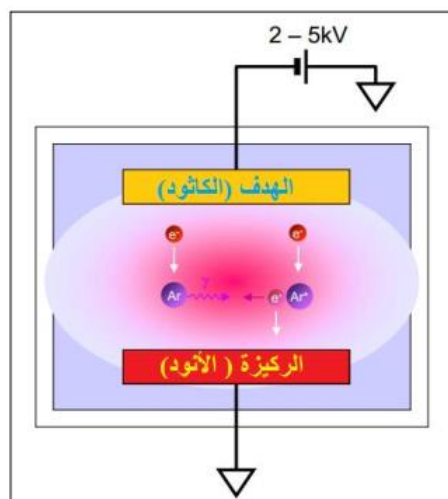
الشكل (II-1): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخر (Evaporation) [22].

#### II-1-1-2-الترديد (Sputtering):

في هذه الطريقة تقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرعة عالية جداً، إذ أنّ السرعة العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترديد السالبة ( D.C. )

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

(Sputtering). ومن مميزات هذه الطريقة إنّ الأغشية المُحضّرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات أكبر وأكثر تجانسا [10].



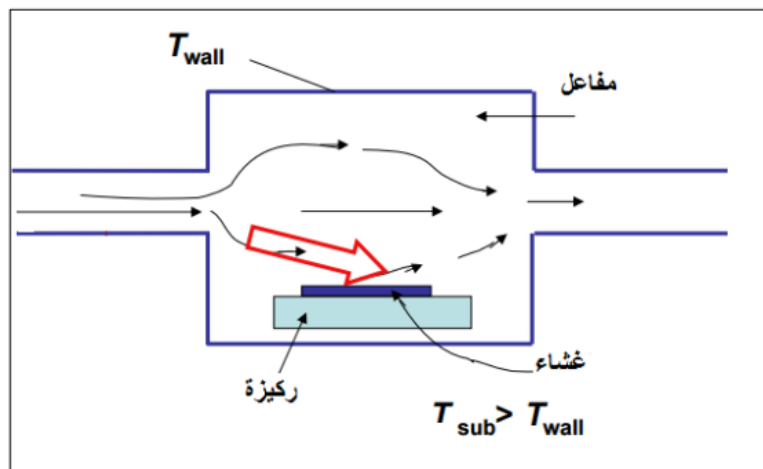
الشكل (2-II):رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريذ (D.C. Sputtering) [22].

2-1-II- الطرائق الكيميائية:

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

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

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة



الشكل (3-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [22].

### II-2-2-1-2- تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis):

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية .

ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان Auger & Hotel وذلك عام (1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [14] .

تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة. وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يأتي [14,15] :

- ✓ تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة و استقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقات من حيث الخواص

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي:

✓ أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.

✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

كما أن تقنية التحلل الكيميائي الحراري تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعاً والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة، وتعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [1].

يمكن التحكم بنسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة، وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن استخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية.

خلال السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة اهتماماً كبيراً، ويعود ذلك في الأساس إلى الميزات العملية على المواد المصمتة (Bulk)، مرونة المعالجة والأخذ بعين الاعتبار التكلفة كذلك [7]. إن ترسيب الأغشية يعتمد على استخدام طرق عديدة منها الفيزيائية والكيميائية. يعتبر الانحلال الحراري التقنية التي تستخدم مصدراً سائلاً لترسيب الأغشية الرقيقة.

إن لتقنية الرش بالانحلال الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في:

✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيبة المعقدة.

✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبياً وذات جودة عالية.

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.

✓ يتم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج [2].

على سبيل المثال: ترسيب أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) والتي تستعمل كمتحسسات للغاز [3] ، ترسيب أغشية (YSZ) في تطبيقات الخلايا الشمسية [4] ، أنودات أيونات الليثيوم [5]، الأجهزة البصرية والإلكترونية [6].

**منظومة الانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا :**

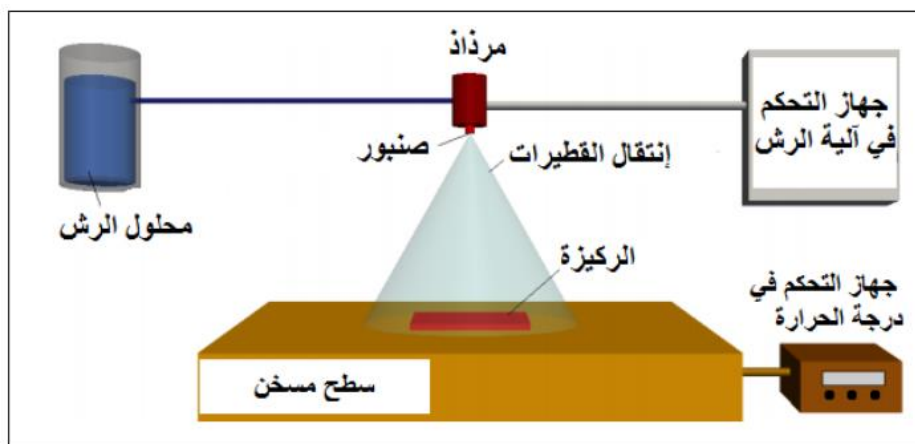
تتكون المنظومة كما هو موضح في شكل (II-4) من الأجهزة التالية :

1 . **جهاز الرش :** هو جهاز به ثلاث فتحات مرفق من الفتحة الأولى من أعلاه بأنبوب رقيق في نهايته خزان يستوعب تقريبا 30ml توضع فيه المحاليل المراد رشها ، أما الفتحة الثانية يمر من خلالها هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط من أسفل جهاز الرش .

2 . **حامل جهاز الرش :** يتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل .

3 . **السخان الكهربائي :** يتم استخدام المسخن الكهربائي لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، كما يحتوي أيضا على جهاز لقياس درجة الحرارة .

4 . **ضاغط الهواء :** يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش .



الشكل (II-4):رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [6].

تتم عملية الترسيب وفق الخطوات الآتية:

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

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



الشكل (5-II): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [24].

### 2-II آليات نمو الأغشية:

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية :

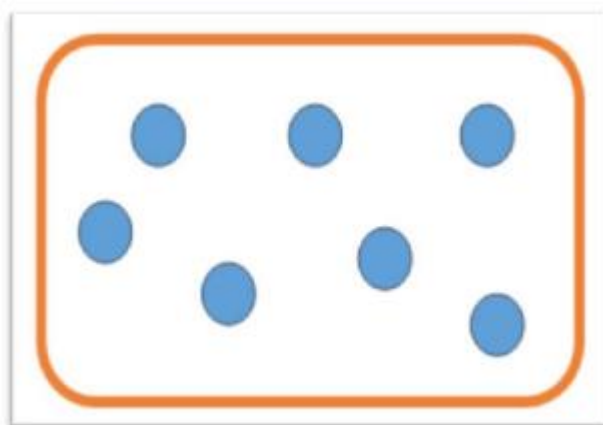
1. إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، .....)
2. نقل المواد المرسبة للركيزة .
3. تكتيف المواد المرسبة على الركيزة لتشكل شرائح صلبة .

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

### II- 2- 1 مرحلة توضع الأيونات:

هذه الظاهرة ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، هذه المواد ترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترمو ديناميكي مع الركيزة ، وتنتقل على كل السطح ، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات ، هذه المجموعات تسمى أيضا نوى تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة لتوضع ، وبعد وصولها إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة

ترمو ديناميكيا وبذلك تكون قد اجتازت حاجز التنوي [20] .

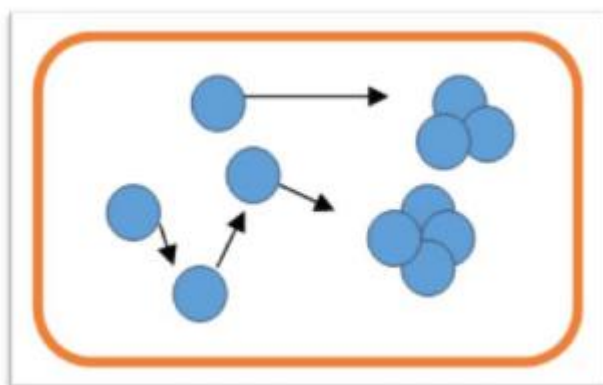


الشكل (II-6) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة .

### II-6-2 مرحلة الالتحام:

تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة الشكل (II-7) يوضح هذه المرحلة.

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة



الشكل (II-7) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام .

### II-2-3 مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة يوضح هذه المراحل الشكل (II-8):



الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو (A) والالتحام (B) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.

### II-3-3معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

اعتمدت الدراسة في الأونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعينة

الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة. وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للاكاسيد الناقلة الشفافة [17].

انطلاقاً من معايير ترسيب مختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للاكاسيد الناقلة الشفافة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (1-II).

### الجدول (1-II): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [13].

التبخير (Evaporation)	الترسيب الكهربائي (Plating)	الرش بالطلي (Pulverization)	الرش (Spray)	(CVD)	تقنيات الترسيب
مرتفعة	حرارة الغرفة	منخفضة	مرتفعة	مرتفعة	درجة حرارة الركيزة
مرتفع	منخفض	منخفض	مرتفع	مرتفع	معدل النمو
معتدل	ممتاز	ممتاز	ضعيف	مرتفع	الانتظام
معتدل	ممتاز	ممتاز	معتدل	مرتفع	التكرار
معتدلة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	معتدلة	التكلفة
معتدلة-ممتازة	ممتاز	ممتاز	معتدلة-ممتازة	معتدلة-ممتازة	الناقلية الكهربائية
معتدلة	ممتاز	ممتاز	معتدلة-ممتازة	معتدلة-ممتازة	النفذية

### II-4- طرق المعاينة:

#### II-4-1- الخصائص البنيوية:

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

#### II-4-2- انحراف الأشعة السينية:

تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات. فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط انعراج. نمط انعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة تهدف طريقة الانعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور (polycrystalline). إن سهولة الوصول إلى انعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية. هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية المرسبة على ركائز. وتقدم مجموعة من المعلومات المهمة حول اتجاهات نمو البلورات، ثوابت الشبكة، تمثيل الطور والحجم البلوري. المواضيع المختلفة لقمم اتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات. ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي [19] :

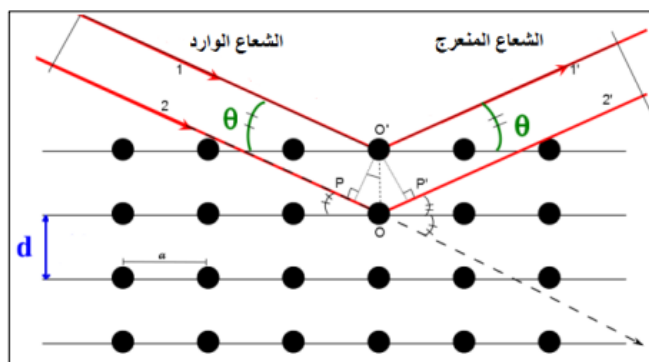
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

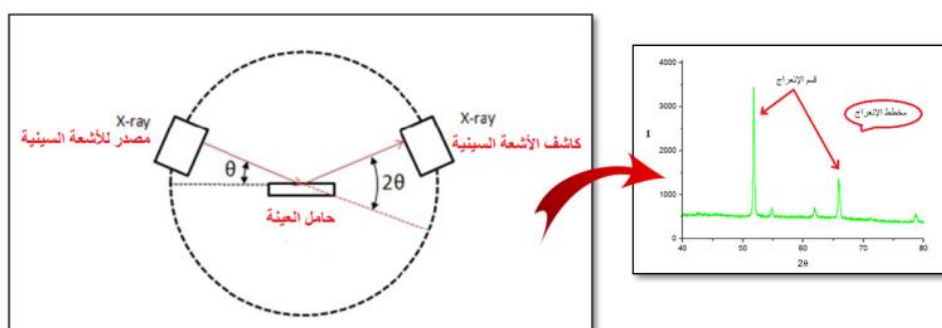
$\theta$ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

$d_{hkl}$ : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة



الشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [26]



الشكل (10-II): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD) [23]

كما وتتم دراسة انعراج الأشعة السينية (XRD) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي والمطعم بالحديد (Fe)

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

باستخدام نظام D8 Bruker ( $\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$ ) وفق الزاوية ( $2\theta$ ) محصورة في المجال  $(20^\circ-70^\circ)$ .



الشكل(11-II): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [18]

### 3-4-II- المعلومات البنيوية :

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

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

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

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

حيث :

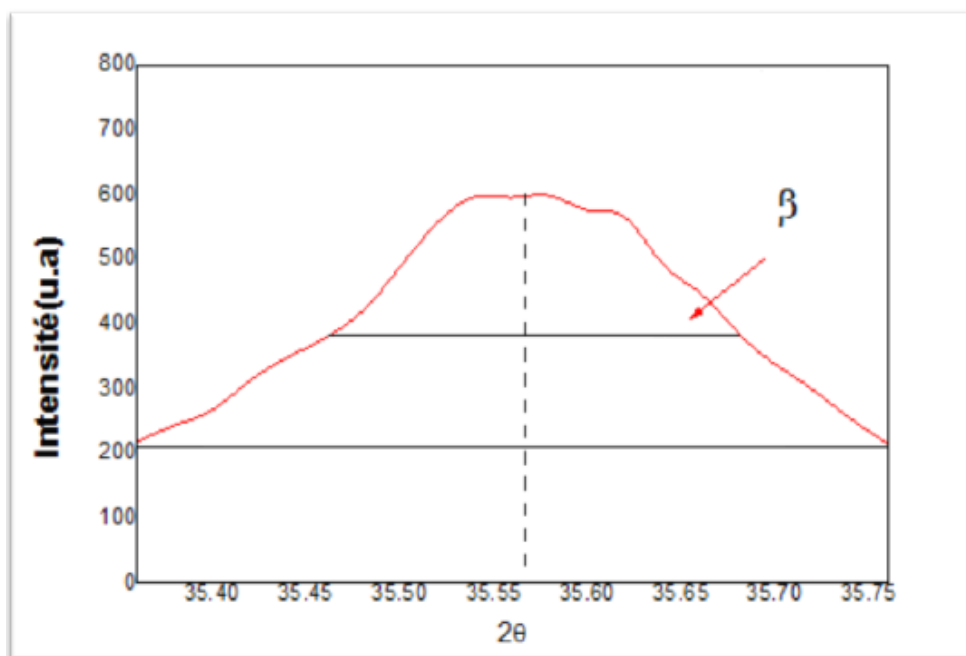
## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية

$\beta$  : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة ( قيمة FWH )

$k$  : ثابت قيمته 0,9 .

: زاوية براغ .



الشكل (II-12) : تحديد قيمة  $\beta$  انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية.

### II-4-4- الخصائص الضوئية:

يمكن دراسة الخصائص الضوئية من خلال أطراف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS). يعتبر مقدار امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية مقياساً لشدة شعاع ضوئي بعد مروره خلال العينة أو بعد الانعكاس من على سطحها. إن الجهاز الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) يتضمن قياسات كل من النفاذية والامتصاص والانعكاس وذلك في مجالات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة، فهذه التقنية لا تقدم فقط معلومات حول مختلف الروابط ولكنها مهمة في تحديد الفاصل الطاقوي والذي تكمن أهميته هو الآخر في تحديد التصرف الذي تبديه الناقلية في أشباه النواقل. تسمح المطيافية فوق البنفسجية المرئية باستنتاج و حساب العديد من العوامل الوصفية للمادة منها: قيمة الفجوة الطاقوية ، معامل الامتصاص ، سمك العينة...

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

أ- تحديد معامل الامتصاص :

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص  $\alpha$  وكذلك معامل الإخماد  $K$  للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Beer – Lambert – Bouguer) و تعطى بالعلاقة التالية [28] :

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

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

$$\alpha=1/d \ln(100/T\%) \quad (4-II)$$

أما معامل الإخماد يعطى كالتالي :

$$K=\alpha\lambda/4\pi \quad (5-II)$$

ب- تحديد الفاصل الطاقى :

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

$$(\alpha hv)^2=B(hv-Eg) \quad (6-II)$$

حيث :

B: ثابت

E: الفاصل الطاقى.

h: طاقة الفوتون

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

ج - تحديد طاقة أورباخ:

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

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

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

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + hv/Eu \quad (8-II)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة:  $\alpha_0$  : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.  
: طاقة أورباخ.

و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى  $1/Eu$  الناتج .

د - قياس السمك وقرينة الانكسار:

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

• الطريقة الوزنية :

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما اذ تعتمد على وزن الركيزة و هذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب و بعد الترسيب و حساب الفرق [34] , و نستطيع حساب السمك بالعلاقة التالية :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad \dots\dots\dots (9-II)$$

حيث :

$\Delta m$  : الفرق في وزن الركيزة .

$\rho$  : كثافة الطبقة الرقيقة ( $g/cm^3$ ).

$A$  : مساحة الركيزة أو الغشاء .

أو باستخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة (برنامج Hebal optic) و معامل الانكسار للأغشية المحضرة انطلاقا من قيم النفاذية و هي الطريقة المستخدمة بكثرة و هذا نظرا لدقتها و سهولتها و سرعتها .

### II-4-5- الخصائص الكهربائية:

أ- قياسات المقاومة (Resistivity Measurements):

إن الناقلية الكهربائية ( $S/cm$ )  $\sigma$  والتي يعبر مقلوبها عن المقاومة ( $\Omega cm$ )  $P$ ، هي خاصية أساسية للمادة. عموما يمكن كتابتها على شكل موتر  $\sigma_{\alpha\beta}$  في الأبعاد المكانية للنظام ويتعلق بالحقل الكهربائي الداخلي ( $E_\alpha$  أو  $E$ ) وكذلك كثافة التيار الكهربائي ( $j_\alpha$  أو  $j$ ) والتي تعطى بالشكل التالي [21]:

$$j_\alpha = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} E_\beta \quad (II-10)$$

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

حيث تدل كل من  $\alpha$  و  $\beta$  على أن كثافة التيار تشغل أماكن متعددة. وهي تمثل خواص المادة المتحصل عليها بالإسقاط.

تعطى الناقلية الكهربائية  $\sigma$  كالتالي:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (\text{II-11})$$

حيث  $n$  و  $p$  تمثلان عدد الإلكترونات والفجوات على الترتيب و  $n\mu$  و  $p\mu$  تمثلان الحركة.

المقاومية  $p$  يمكن قياسها ببساطة وبشكل مباشر في حالة عينة موحدة الخواص يمكن التعبير عنها في الحد الخاص بالحقل الكهربائي ( $E$ ) وكثافة التيار ( $J$ ) أو طول العينة ( $L$ )، عبر مقطع مساحته ( $A$ )، تياره الكهربائي (1) و جهده ( $V$ ) [21].

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{VA}{IL} \quad (\text{II-12})$$

$E$ : الحقل الكهربائي (V/cm).

$J$ : كثافة التيار ( $A/cm^2$ ).

إن المقاومة ( $R$ ) هي تتعلق بأطوال أبعاد العينة و المقاومة وتعطى بالشكل التالي [21]:

$$R = \rho \left( \frac{L}{ad} \right) \quad (\text{II-13})$$

$L$ : الطول الذي يتدفق عبره التيار الكهربائي (cm).

$a$ : عرض العينة (cm).

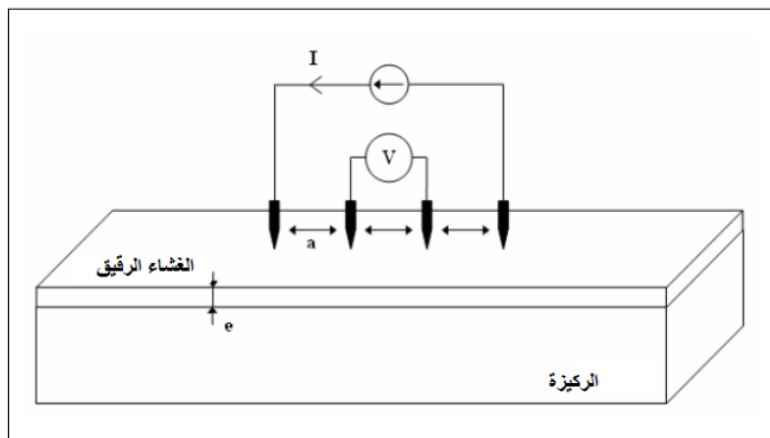
$d$ : سمك العينة (cm).

إن طريقة النقاط الأربعة (Four-point in-line probe) تمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة، وفي هذه التقنية يتم توفير مسبارين للتيار الكهربائي بينهما مسبارين آخرين للجهود. في حال ما إذا كانت المسابر متباعدة بنفس البعد ( $s$ ). تعطى مقاومة السمك للأغشية الرقيقة ( $d$ )

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

عندما يكون البعد الجانبي لانتهائي (<< بالنسبة لحجم العينة) بالشكل التالي [21]:

$$\rho = \frac{V\pi d}{I \ln 2} \quad (\text{II-14})$$



الشكل (II-13): تركيب تقنية النقاط الأربعة (Four-point probe) [21]

توجد تقنية أخرى تستخدم على نطاق واسع وبهدف التحصل على كل من المقاومة وقياسات هول لعينة الأغشية الرقيقة وتدعى تقنية فان دار باو (Van der Pauw)، تعتمد هذه التقنية على استعمال أربعة موصلات صغيرة تكون موضوعة على محيط العينة بشكل كفي. لقياس المقاومة السطحية يتم تمرير تيار مباشر (DC) من موصل إلى آخر مجاور (البداية تكون انطلاقاً من  $I_{1-2}$ )، بينما يتم قياس الانخفاض في الجهد عبر الموصلين في الجهة المقابلة ( $V_{4-3}$ ) ويتكرر هذا القياس مرتين لكل مجموعة من أزواج الموصلات عن الاستقطابية التبديلية (Switching Polarity) [21].

وهكذا تتكرر العملية للأزواج الأربعة من الموصلات وكنتيجة نحصل على الآتي:

$$\begin{aligned} R_{21,34} &= \frac{V_{34}}{I_{21}} & R_{12,43} &= \frac{V_{43}}{I_{12}} \\ R_{32,41} &= \frac{V_{41}}{I_{32}} & R_{23,14} &= \frac{V_{14}}{I_{23}} \\ R_{43,12} &= \frac{V_{12}}{I_{43}} & R_{34,21} &= \frac{V_{21}}{I_{34}} \\ R_{14,23} &= \frac{V_{23}}{I_{14}} & R_{41,32} &= \frac{V_{32}}{I_{41}} \end{aligned} \quad (\text{II-15})$$

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

يمكن تحديد المقاومة السطحية وذلك بحساب مقاومتين مميزتين:

$$R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})/4 \quad (\text{II-16})$$

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})/4 \quad (\text{II-17})$$

يعطى حل معادلة (Van der Pauw):

$$e^{-\pi R_A/R_S} + e^{-\pi R_B/R_S} = 1 \quad (\text{II-18})$$

عادة وفي حال ما إذا تم وضع أحد الموصلات الأربعة في أي من زوايا العينة مربعة الشكل ذات المادة المتجانسة فإنه يمكن التأكد من أن  $R_B = R_A$ ، وأما بالنسبة للمقاومة السطحية فإنها تأخذ الشكل التالي [21]:

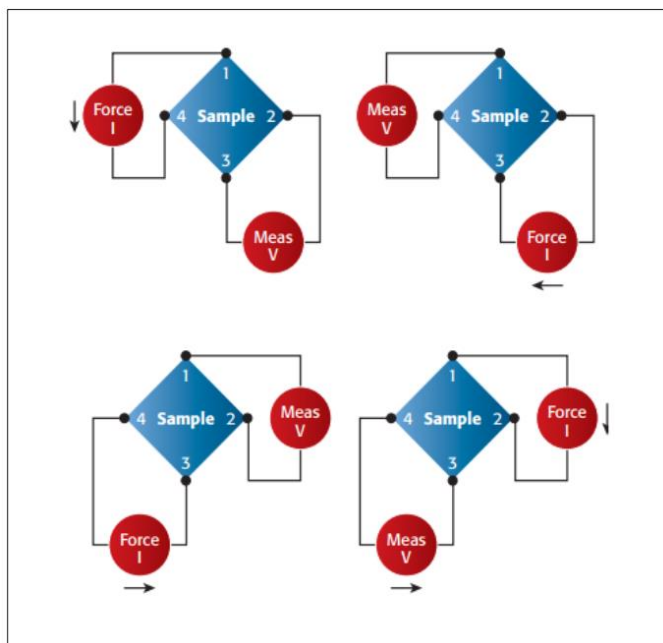
$$R_S = (\pi/\ln 2)(R_B + R_A)/2 \quad (\text{II-19})$$

ومنه يمكننا كتابة عبارة المقاومة بالشكل التالي:

$$\rho = R_S d \quad (\text{II-20})$$

يجب أن تكون الدراسة على مواد طولها الأفقي أكبر بكثير من سمكها.

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة



الشكل (14-II): تركيبية تقنية فان دير باو (Van der Pauw) [25]

ب- فعل هول على خصائص النقل (حركية هول وكثافة حاملات الشحنة) :

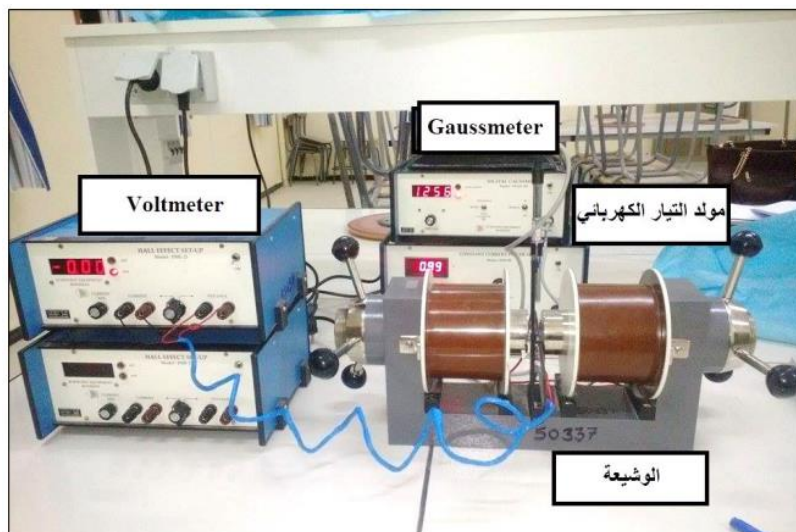
إن الخصائص المتعلقة بالنقل في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يمكن تحديدها من خلال مجموعة متنوعة من قياسات النقل القياسية والضوئية الممغنطة. ومعظم هذه القياسات تستند إلى فعل هول (Hall effect). ويعود فعل هول إلى الجهد الناتج عن انحراف حاملات الشحنة من قبل قوة لورنتز التي تسهم في دفعها في اتجاه معين يتم تحديده بالشحنة التي تمتلكها حاملات الشحنة وعبر قوة التوجيه الناتجة عن سرعة جرف الحاملات (اتجاه المجموعة بواسطة تدفق التيار) والحقل المغناطيسي [21]:

$$F_{\text{Lorentz}} = -e(v_{\text{drift}} \times B) \quad (\text{II-21})$$

وتعطي القوة الكلية من الشكل التالي:

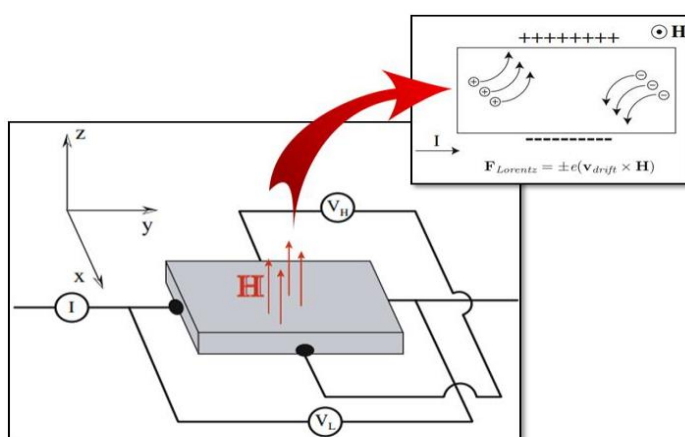
$$F_{\text{total}} = -e(E + v_{\text{drift}} \times B) \quad (\text{II-22})$$

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة



الشكل (II-15): التركيب التجريبي المستعمل في قياس "فعل هول"

إن النموذج الموضح في الشكل (II-12) السالف الذكر و المطبق على عينة مربعة الشكل والمتعلق بقياسات فان دير باو (Van der Pauw) يعتمد على وضع موصل في أحد زوايا العينة المربعة. فيتم دفع التيار من خلال الانحراف المعاكس للموصل في حين يطبق حقل مغناطيسي عمودي على المستوي الموجه كما يظهر في الشكل التالي:



الشكل (II-16): تخطيط يوضح فعل هول على طول شريحة شبه ناقلة رقيقة بأربعة موصلات أومية [21]

لنفرض أن التيار يكون وفق المحور x أما قوة لورنتز فتكون وفق المحور y ويمكننا كتابة [21]:

$$F_{Lorentz} = -e(v_{drift} \times B)_y = -e(v_z B_x - v_x B_z) = -ev_x B_z \quad (II-23)$$

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

حيث أنه يجب تكون القوة الكلية على المحور  $y$  معدومة ( $F_y = 0$ ) لأنه لا يوجد تدفق للتيار في هذا الاتجاه. إن الحقل الكهربائي ( $E_y$ ) يجب أن يكون مساويا للقوة ( $F_y$ ) وتعطى العبارة كالتالي [21]:

$$F_y = 0 = ev_x B_z = -eE_y \quad (II-24)$$

إن الجهد المرتبط بالمركبة ( $E_y$ ) يعرف بجهد هول ( $V_H$ ) الذي يكون نتيجة لفصل (انحراف) الإلكترونات في اتجاه المستوي، ويمكن كتابته من الشكل التالي [21]:

$$V_H = -wv_x B_z \quad (II-25)$$

$w$ : يمثل عرض العينة

إن مقدار جهد هول يمكن من التعرف على نوع حاملات الشحنة (الإلكترونات لدى معظم الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO) وكذلك كثافة حاملات الشحنة السطحية (حاملات الشحنة / وحدة السطح). وبتطبيق حقل مغناطيسي وفق المحور الاتجاه الطبيعي لمستوي العينة) تتعرض الإلكترونات المتجهة وفق المحور (+x) لقوة لورنتز المعطاة بالشكل التالي [21]:

$$(F = ev \times B) \quad (II-26)$$

$v$ : سرعة الجرف.

$B$ : الحقل المغناطيسي القوي.

يمكن كتابة الجهد العرضي ( $V_H$ ) كالتالي [21]:

$$V_H = \frac{IH_z}{eNd} \quad (II-27)$$

$I$ : التيار الكهربائي.

$d$ : سمك العينة.

$e$ : الشحنة العنصرية.

$N$ : الكثافة الشحنية الحجمية.

## الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

إذا كان سُمك العينة معلوم فيمكن إيجاد المقاومة انطلاقاً من استعمال المقاومة السطحية لفان دير باو (Van der Pauw) وبالتالي يمكن كتابة عبارة حركية هول ( $\mu_H$ ) كالآتي [21]:

$$\mu_H = 1/eN\rho \quad (\text{II-28})$$

في حال افتراضنا أن لعينة ناقلية ومقاومة نوعية، فإن مقاومة هول تعطى من الشكل [21]:

$$R_H = \frac{V_H}{wIB_Z} \quad (\text{II-29})$$

وتعرف المقاومة كدالة للحقل المطبق كالآتي [21]:

$$R_H = \pm \frac{1}{ne} \quad (\text{II-30})$$

تعتبر الإشارة ( $\pm$ ) عن اتجاه قوة لورنتز وتعطى الإشارة كذلك فكرة عن نوع حاملات الشحنة (-) للإلكترونات و (+) للفجوات. أما في الحالة الاستثنائية حيث يتواجد كل من النوعين معا وبالتالي تصبح  $R_H$  تكتب كالآتي [21]:

$$R_H = \frac{\left[ \left( p - \left( \frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 n \right) + (\mu_n H_Z)^2 (p-n) \right]}{p \left[ \left( p + \left( \frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 n \right) + (\mu_n H_Z)^2 (p-n) \right]} \quad (\text{II-31})$$

ويعبر عن عدد حاملات الشحنة الإلكترونات أو الفجوات) بالعبارة التالية [21]:

$$N = r/eR_H \quad (\text{II-32})$$

$r$ : معدل الانتشار ويتعلق بآلية الانتشار.

كما يمكن الحصول على قيمة  $r$  بالاعتماد على درجة الحرارة و  $\mu_H$  بحيث يتم اعتماد القيم القياسية بين نقطتين 1 و 2 مرتبطتان بآلية الانتشار.

### II-5-الخلاصة:

لقد اشتمل الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية والكيميائية؛ مميزات وأهمية كل تقنية، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) وكذلك UV-VIS وتقنية المسابر الأربعة والتي تمكن من اكتشاف الخواص البنيوية، الضوئية والكهربائية على التوالي، تم تسليط الضوء كذلك على تقنيات أخرى تقدم معلومات مهمة متمثلة في فعل هول (Hall effect) وتقنية فان دير باو (Van der Pauw).

### مراجع الفصل الثاني:

- [1] 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", *Thin solid films*, 435, (2003) 78-82.
- [2] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, vol. 108, no. 3, pp. 333-340, 1983.
- [3] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Di Battista, and A. Vasiliev, "Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", *Sensors and Actuators B:Chemical*, vol. 77, no. 1–2, pp. 244–252, 2001.
- [4] D. Perednis and L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis", *Solid State Ionics*, vol. 166, no. 3-4, pp.229– 239, 2004.
- [5] S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew, and H. K. Liu, "Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: a low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111,no. 29, pp. 11 131– 11 138, 2007.
- [6] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", *Thin Solid Films*, vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90,1981.
- [7] A. Nakaruk and C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 7, no. 5, pp. 665–676,(2010).
- [8] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).

- [9] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).
- [10] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon".Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
- [11] K. L. Chopra, " Thin Film Phenomena ", Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [12] O.Teschke and M. U. Kleinke, "Stability criteria for buckling of thin anodic films on aluminum", Thin Solid Films, vol. 226, no. 15, pp. 74-81, (1993).
- [13] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).
- [14] T. T. John, K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009).
- [15] D. Franta, and B. N. Scu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", Journal of applied surface science, vol. 244, no. 1, p. 426, (2005).
- [16] I. Saadeddin,"Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ceramics and thin films", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [17] Fayssal Yineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [18] Brouker Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8Advance",

Bruker AXS, (2006).

[19] Pooja Dhiman, " Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics, Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005,(2012).

[20] Madison, Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis, Spectrophotometer Thermo Electron Scientific Instruments LLC, WI USA is ISO Certified,(2013).

[21] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, (2010).

[22] E. Chen, " Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).

[23] Cullity B.D, " Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.

[24] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat,2006.

[25] Robert Green, "Hall Effect Measurements in Materials Characterization", Washington University in St. Louis, Missouri, 2011.

[26] Salah YAHIAOUI, " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés descouches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra,2014.

## الفصل الثالث:

تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

### تمهيد :

سنهتم في هذا الفصل بالنتائج التجريبية لبحثنا المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري حيث نعمل على ترسيب عينات لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالحديد (Fe) بنسب مختلفة (0%, 3%, 6%, 9%) بالإضافة إلى شرح وتحليل الخصائص الضوئية لأغشية باستعمال جهاز أشعة فوق بنفسجية-مرئية (UV - Vis) .

أما بخصوص الدراسة البنيوية فإننا نعلم على النتائج المتحصل عليها بواسطة جهاز (DRX) و كذلك بمساعدة بعض المقالات العلمية التي تناولت مواضيع مشابهة للبحث الذي قمنا به و هي كالتالي : **المقال الأول** (ص. جاسم محمد , ر.قاسم عبد الله , "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية الرقيقة CuO") و **المقال الثاني** (CuO , Al et, amro-Al.S( "d Ni nanoparticles :Structural and optical characterizations")

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

تم ترسيب أغشية أكسيد النحاس CuO النقي على ركيزة زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري حيث نستعمل كلوريد النحاس المائية (CuCl<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O) تكون على شكل مسحوق أخضر كمصدر للنحاس ، أما الحديد فتستخدم نترات الحديد Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> على شكل مسحوق ذو لون أزرق مخضر كمصدر للحديد. إن مبدأ هذه التقنية يعتمد على ارتباط شوارد النحاس مع شوارد الأكسجين المتواجد في الهواء يليه تموضع مباشر على سطح الركيزة الزجاجية ( الركيزة الزجاجية ذات درجة حرارة عالية ) وهنا يحدث ترسيب للأغشية هذا في الحالة النقية ، أما في الحالة المطعمة فإنه يتم ارتباط شوارد النحاس المرتبط بشوارد الحديد مع شوارد الأكسجين المتواجد في الهواء ، كما أن هذه التقنية تتأثر بعدة عوامل منها :

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

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

أ- التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

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



الشكل (III-1) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري .

الخزان : مخزن للمحلول المراد ترسيبه .

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

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

الضاغط الهوائي : يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ

جهاز الرش : يتم من خلاله رش المحلول على الركيزة .

### III -2- تحضير الأغشية الرقيقة:

أ- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس CuO المطعم بالحديد Fe:

من خلال هذا العمل التجريبي تم الاعتماد على :

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

كلوريد النحاس المائية ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ( كمصدر لـ  $\text{CuO}$  ) .

➤ نترات الحديد ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ) (مصدر لـ  $\text{Fe}$ ).

➤ الضغط 1.9 bar.

➤ درجة حرارة الركيزة  $450^\circ\text{C}$ .

➤ المسافة الفاصلة بين جهاز رش و العينة 46cm.

➤ زمن الترسيب 105s / زمن التوقف 180s.

ب- تحضير القواعد الزجاجية :

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (Glass Slide Microscopic) لها أبعاد 76,2mm – 25,4mm

كما هي موضح في الشكل (III-2) :



الشكل (III-2) : الركائز الزجاجية .

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

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

ج- تحضير المحاليل الكيميائية:

✓ العينات النقية:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس CuO وذلك انطلاقا من محلول كلوريد النحاس [CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] كتلته المولية  $M = 170,48 \text{ g/mol}$  بكثافة  $d = 2,51$  , ثم حساب  $m$  الواجب إذابتها في 20ml الماء المقطر قصد الحصول على محلول ذو تركيز المولي  $C = 0,15 \text{ mol/L}$  و ذلك باعتماد على العلاقة التالية :

$$m = C.M.V$$

(1-III)

C: التركيز المولي

M: الكتلة المولية

V: حجم

المحلول



الشكل : (III-3) مادة كلوريد النحاس .

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

✓ العينات المطعمة:

لتطعيم أكسيد النحاس بالحديد استعملنا حجوم مختلفة بين محلول التطعيم  $Vs_2$  ذو تركيز  $C = 0,15 \text{ mol/L}$  و المحلول الأساسي  $Vs_1$  بالعلاقة (2-III) :

$$VS_2 VS_1 = w\% \quad (2-III)$$

$VS_1$ : حجم محلول الأساسي.

$VS_2$ : حجم محلول التطعيم.

$W$ : نسبة المئوية الحجمية للتطعيم.

إن مصدر الحديد أخذ من مسحوق نترات الحديد على شكل مسحوق ذات الصيغة  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$  كتلته المولية  $M = 288 \text{ g/mol}$  بكثافة  $d = 1,68$  ولتحضير محلول حجمه  $20 \text{ mL}$  تم وزن كتلة باستخدام العلاقة (1-III) .

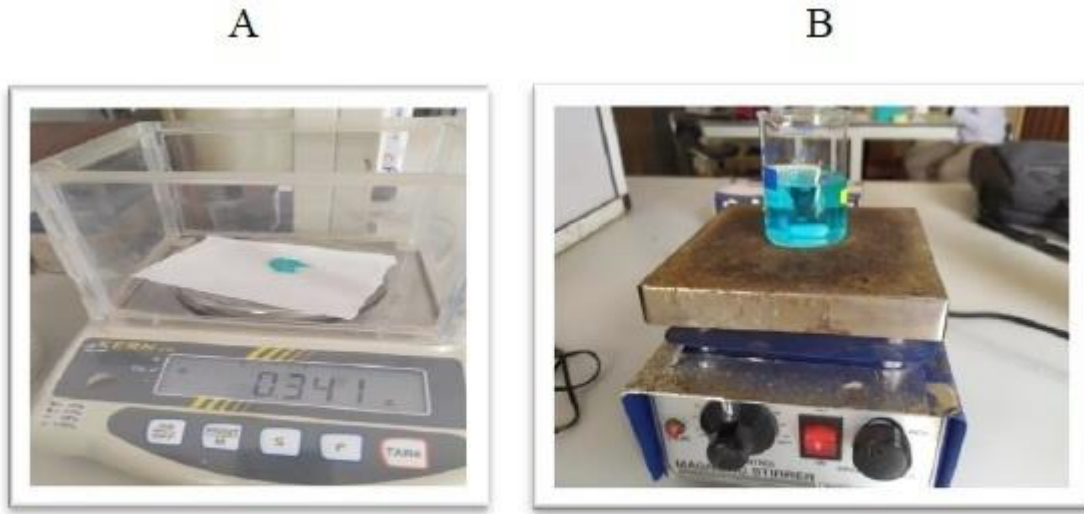


الشكل : (4-III) مسحوق نترات الحديد .

9%	6%	3%	0%	
18,2mL	18,8mL	19,4mL	20mL	حجم محلول $\text{CuO}$
1,8mL	1,2mL	0,6mL	0 mL	حجم محلول $\text{Fe}$

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

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



الشكل (III - 5) : خطوات تحضير المحلول .

### III-3- ترسيب الأغشية الرقيقة :

يتم عملية ترسيب الأغشية كالاتي :

- وضع الركيزة في المسخن ثم ننتظر حتى وصوله الى الدرجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$
- نبدأ عملية رش المحلول على الركيزة لمدة 10s ثم ننتظر 3 دقائق ونرش مره اخرى ( لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنباً لبرودتها كما السماح بالنمو البلوري المطلوب).
- غلق المسخن الكهربائي ثم انتظاره حتى يبرد تدريجياً ضماناً لعدم تكسر الركائز الزجاجية .

### III-4- تحديد خصائص الأغشية الرقيقة :

#### III-4-1- الخصائص البنيوية :

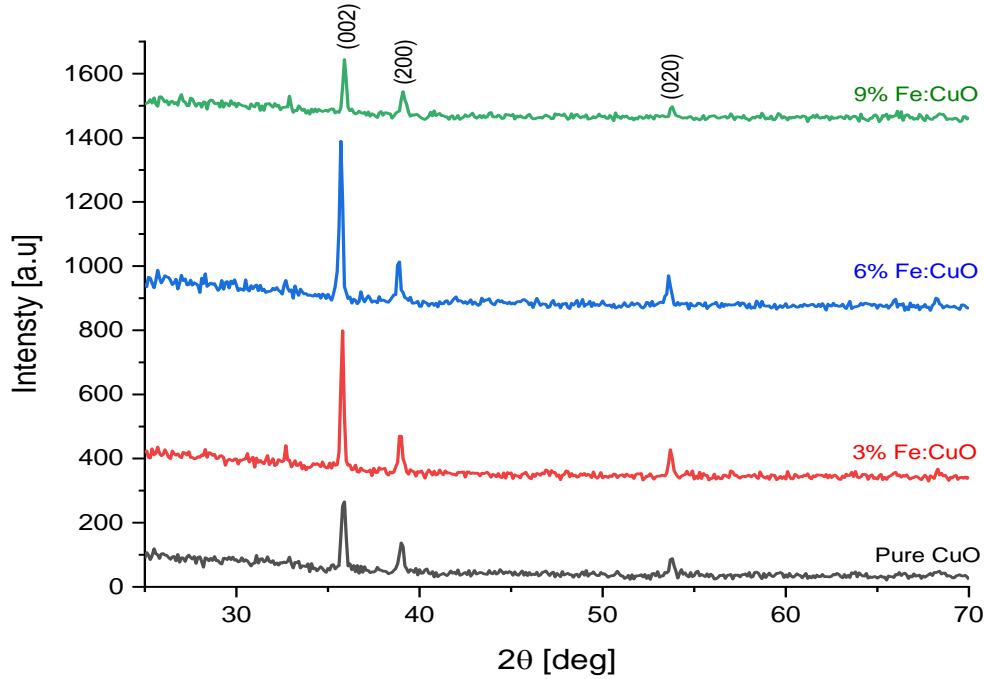
#### انعراج الأشعة السينية :

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد النحاس (CuO) النقية و المطعمة بالحديد Fe المحضرة بدرجة حرارة ( $450^{\circ}\text{C}$ ) الموضحة في الشكل (III-6) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة ، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخل بناءا عند توفر شرط براغ ، لكن نلاحظ (002) يبقى هو الاتجاه التفضيلي للأغشية في مجال زوايا ( $2\theta$ ) ( $35,699^{\circ} - 35,912^{\circ}$ ) و لا يوجد تغير في الاتجاه السائد بزيادة نسبة التطعيم

### الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

بالحديد لأكسيد النحاس عدا نسبة التطعيم (0% ، 9%) التي تظهر بشدة ضعيفة ، ونلاحظ ظهور الاتجاه (200) في نسبي التطعيم (00% ، 9%) بشدة ضعيفة.

هذه النتائج تتفق إلى حد ما مع البطاقة الدولية للقياسات (JGSDS02-1041)  $2\theta = 35.912^\circ$  أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة النقية والمطعمة بالحديد بنسب تطعيم مختلفة (00% ، 03% ، 06% ، 09%) ، انها ذات تركيب متعدد التبلور من النوع أحادي الميل



الشكل (III-6): مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس النقية والمطعمة بالحديد بنسب مختلفة

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها انعراج الأشعة السينية (DRX) من المسافة البلورية و ثوابت الشبكة بالاضافة الى (FWHM) و القد الحبيبي في الجدولين التاليين (III-1) و (III-2)

$D_{av}(A)$	$D(A)$	$FWHM^\circ\beta$	hkl	$d_{hkl}(A^0)$	$(^\circ)2\theta$	
			(002)		35,597	(JCPDS.Card.N 02-1041)
			(200)		39,133	
			(020)		53,886	
3,859487	3,954035	0,3335	(002)	2,504	35,863	0CuO%
	3,917581	0,3335	(200)	2,309	38,947	
	3,706832	0,3335	(020)	1,705	53,764	
3,936693	4,0335	0,327	(002)	2,509	35,788	3CuO%
	3,995848	0,327	(200)	2,311	38,965	
	3,780732	0,327	(020)	1,704	53,751	
3,974637	4,071867	0,324	(002)	2,515	35,694	6CuO%
	4,033979	0,324	(200)	2,316	38,874	
	3,818065	0,324	(020)	1,709	53,613	
4,523719	5,939157	0,222	(002)	2,500	35,912	9CuO%
	3,921824	0,333	(200)	2,302	39,132	
	3,710178	0,333	(020)	1,699	53,899	

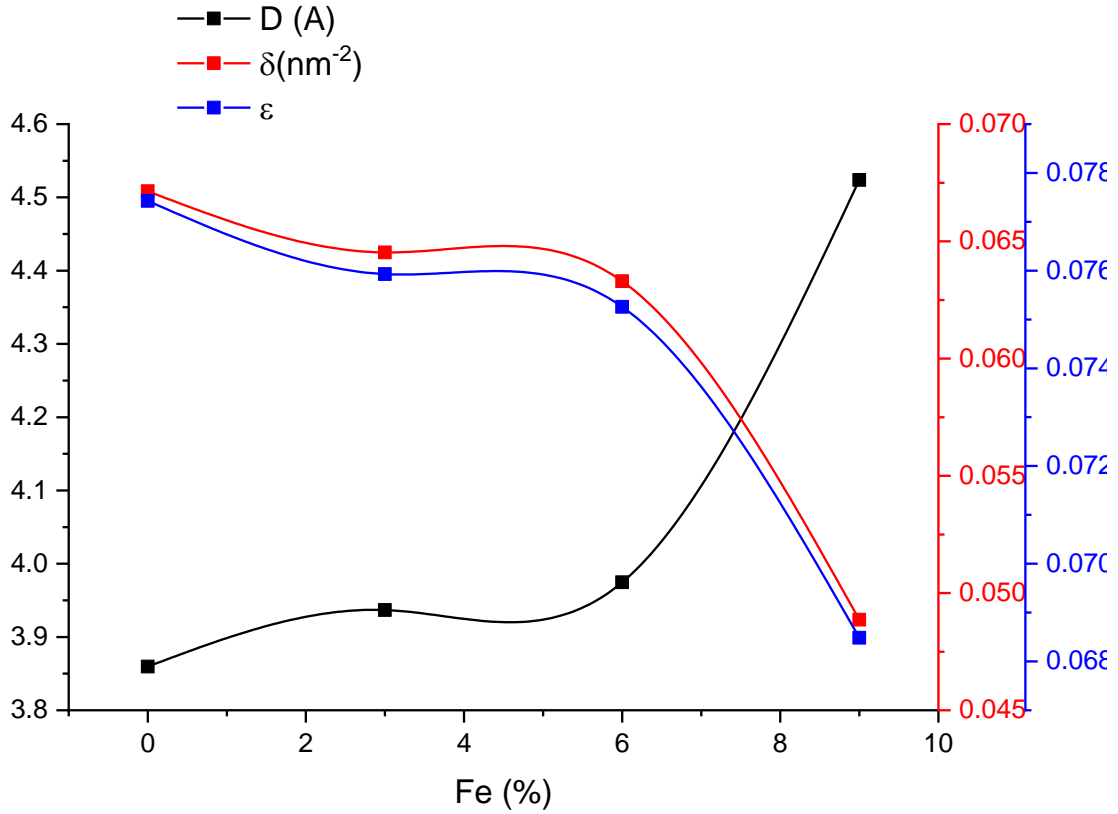
الجدول (III-1)

الجدول (III-2) قيم كثافة الإنخلاعات ( $\delta$ ) والمطاوعة المايكروية ( $\epsilon$ )

$\epsilon$	$\delta (m^{-2})$	العينات
0,077428	0,06713	0%
0,075928	0,064526	3%
0,07526	0,06300	6%
0,068483	0,048866	9%

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

قمنا برسم قطر الحبيبات والقيود وكثافة الإنخلاعات بدلالة نسبة التطعيم كما هو موضح في الشكل



الشكل (III-7) منحنيات القد الحبيبي والاجهاد و كثافة الإنخلاعات بدلالة نسب التطعيم

نلاحظ أن القد الحبيبي الأكبر كان للطبقات المطعمة بنسبة 9% بينما الاجهاد وكثافة الإنخلاعات الأصغر كانت للطبقات المطعمة بنسبة 9%

وأبضا نلاحظ أن القد الحبيبي الأصغر كان للطبقات المطعمة بنسبة 0% بينما الاجهاد وكثافة الإنخلاعات الأكبر كانت للطبقات المطعمة بنسبة 0%

### الخلاصة:

القد الحبيبي يتزايد بزيادة نسبة التطعيم والاجهاد وكثافة الانخلاعات تتناقص بتناقص نسب التطعيم

### III - 4 - 2- الخصائص الضوئية:

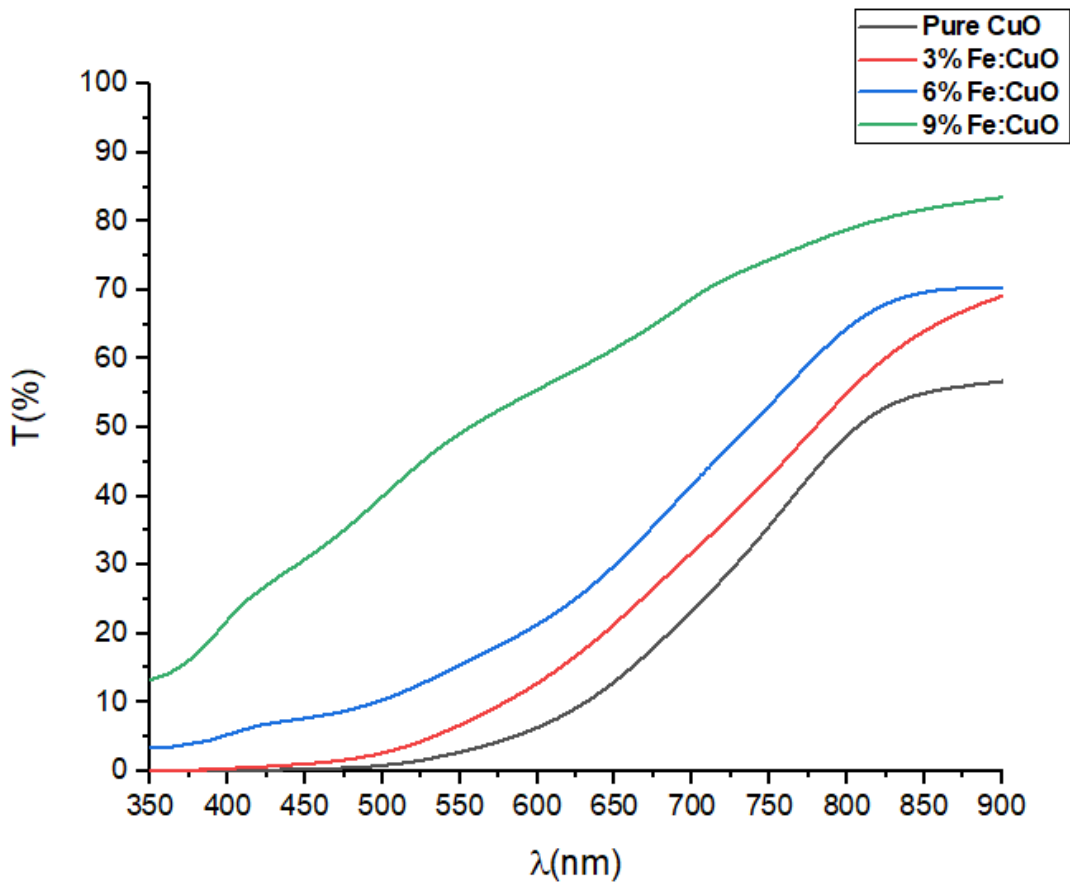
إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات ،

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

وتحدد الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة بدراسة تأثير تركيز التطعيم ، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية ، الامتصاصية ، الفاصل الطاقى ، طاقة أورباخ وسمك الغشاء .

### II-4-2-1- النفاذية :

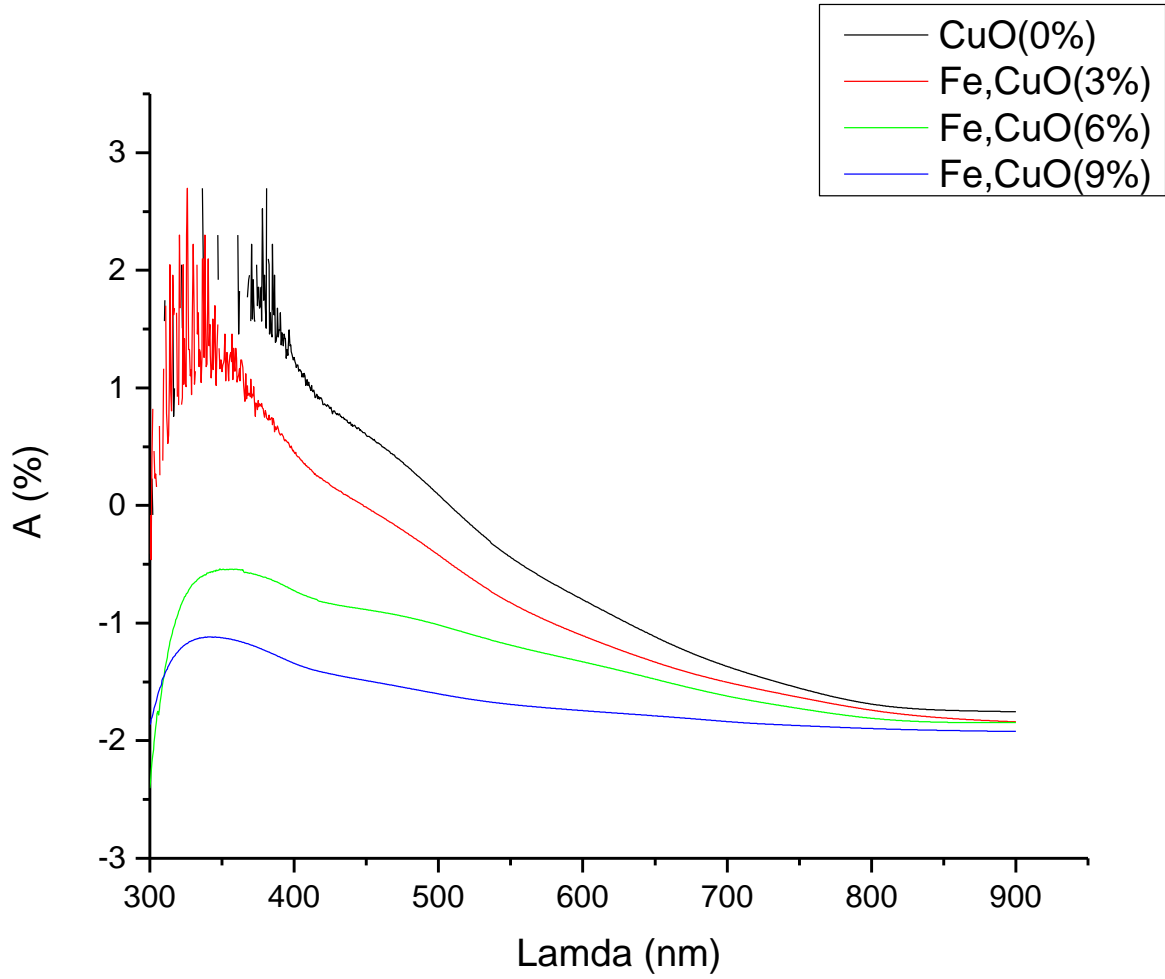
يوضح الشكل (8- III) منحنى النفاذية بدلالة الطول الموجي وقد اوضحت النتائج تزايد النفاذية بزيادة الطول الموجي ، فعند الاطوال الموجية فوق البنفسجية  $[300-400] \text{ nm}$  نلاحظ انها تأخذ اقل قيمة لها اما في المجال  $[400-800] \text{ nm}$  هناك تزايد مستمر لنفاذية أما في المجال  $[800-900] \text{ nm}$  تكون زيادة تدريجية ، كما نلاحظ ايضا بزيادة التطعيم تزداد قيمة النفاذية .



الشكل : (8-III) منحنى النفاذية بدلالة الطول الموجي.

### III-4-2-2 الامتصاصية:

يوضح الشكل (9- III) مجموع اطياف الامتصاص بدلاله الطول الموجي كما هو ملاحظ ان الامتصاص يتناقص بزيادة الطول الموجي بسبب ان طاقة الفوتونات الساقطة أقل من قيمة فجوة الطاقة، وايضا كلما زادت نسبة التطعيم كانت نسبة الامتصاص اقل وهذا راجع لزيادة حاملات الشحنة بزيادة التطعيم .



الشكل : (III-9) أطياف امتصاص لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالحديد.

### III-2-4-3 تحديد سمك الأغشية :

لتحديد أغشية أكسيد النحاس المحضرة بتركيز معين و المطعمة بواسطة الحديد Fe بنسب مختلفة و بعد المعالجة بواسطة الرش الحراري تم استعمال برنامج محاكي لحساب سمك الأغشية و بالاعتماد على قيم

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

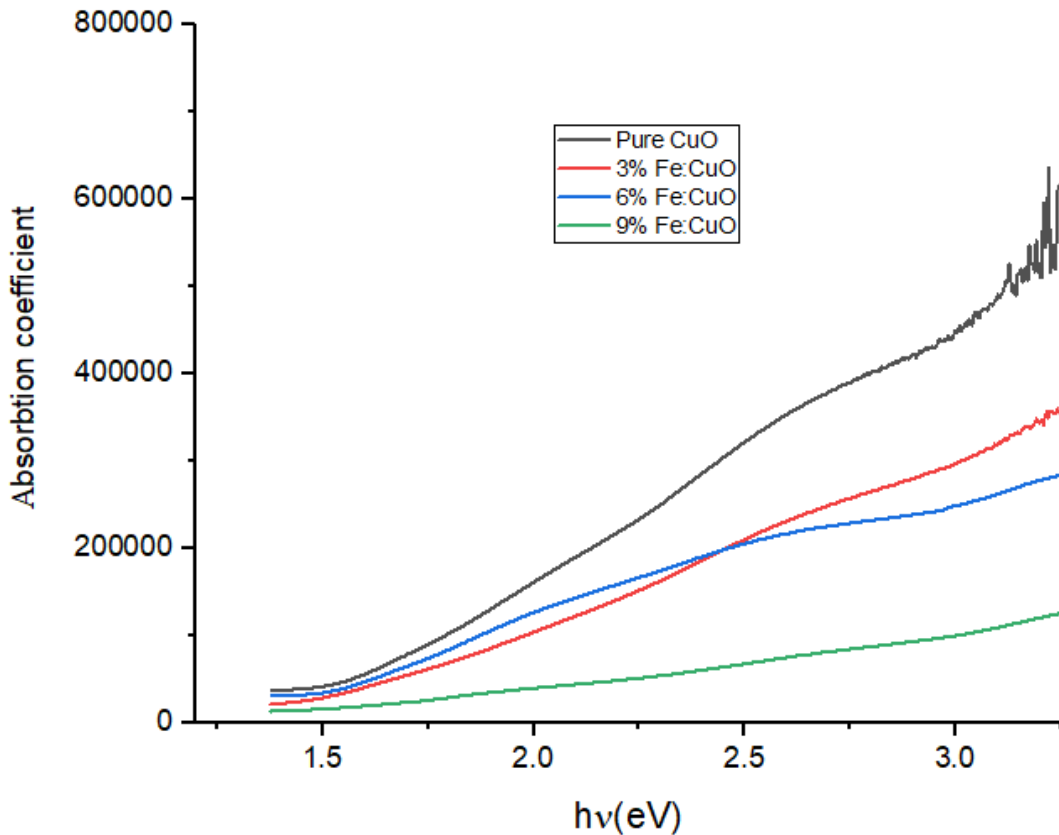
النفاذية و النتائج الموضحة في الجدول التالي:

%Fe	d(nm)
0	153
3	177
6	112
9	139

الجدول (3-III)

### III-4-2-4 معامل الامتصاصية:

تم حساب معامل الامتصاصية لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس النقي والمطعم بالحديد وفق العلاقة (II-4), يوضح الشكل (III-10) معامل الامتصاصية بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالحديد كما هو ملاحظ زيادة معامل الامتصاصية بزيادة طاقة الفوتون و يفسر هذا التزايد في قيم معامل الامتصاصية الى أن التطعيم أدى الى زيادة قيمة فجوة الطاقة البصرية و بالتالي زيادة حاملات الشحنة و حصول انتقالات مباشرة [4].

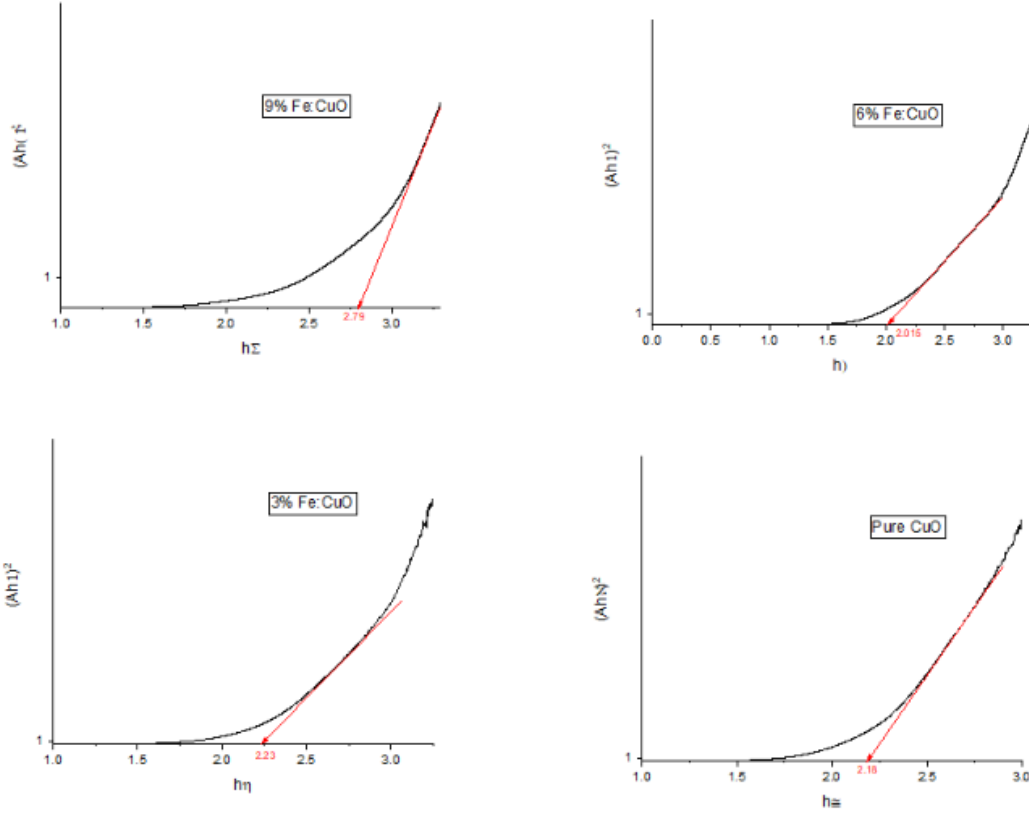


الشكل (III-10): رسم يوضح قيم معامل الامتصاصية بدلالة طاقة الفوتون

## الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية و طرق معاينتها

### III-4-2-5 الفاصل الطاقي:

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



الشكل: (III-11) رسم يوضح قيم الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس النقي المطعم بالحديد

الجدول (III-4) يعرض قيم الفاصل الطاقي .

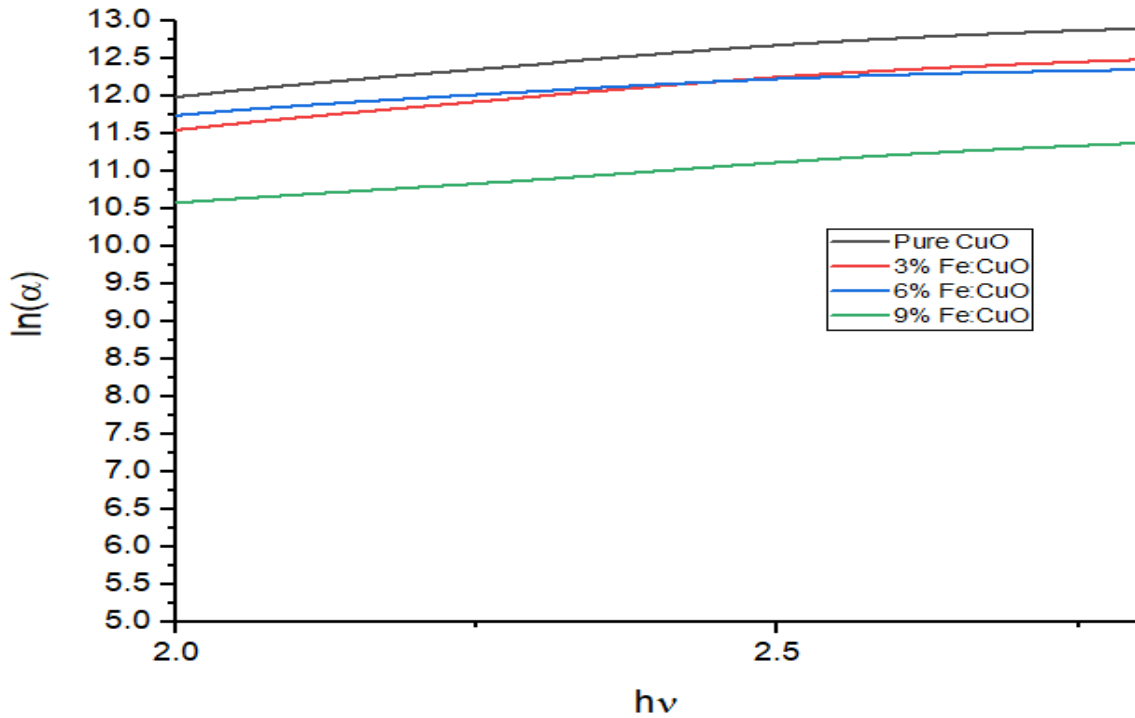
النسبة المئوية (%)	0	3	6	9
الفاصل الطاقي ev	2,18	2,23	2,015	2,79

### III-4-2-6 طاقة أورباخ :

العلاقة التي تربط أورباخ و معامل الامتصاص وفق العلاقة (III-5) :

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

تحديد قيمة طاقة أورباخ  $E_u$  من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية  $\ln a$  بدلالة طاقة الفوتون  $hv$  حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ , نلاحظ كلما زادت نسبة التطعيم تتناقص طاقة أورباخ , و يفسر ذلك بزيادة عرض المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم .



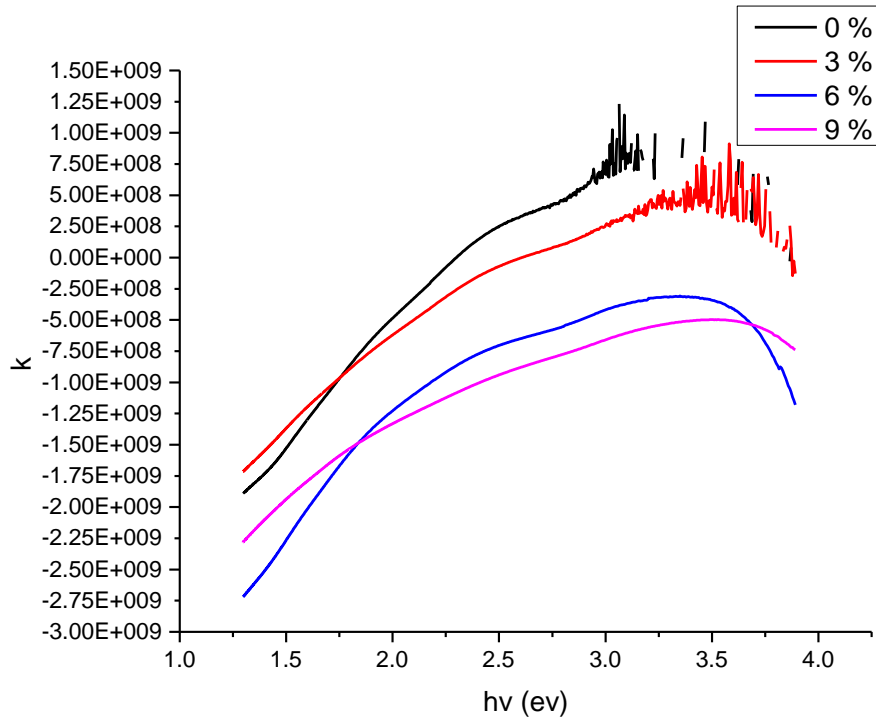
الشكل (III-12) يمثل معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون

$E_u$	$CuO: Fe$ (%)
<b>0.67</b>	0%
<b>0.66</b>	3%
<b>1.01</b>	6%
<b>0.39</b>	9%

الجدول (III-5) قيمة طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النحاس المطعمة بالحديد

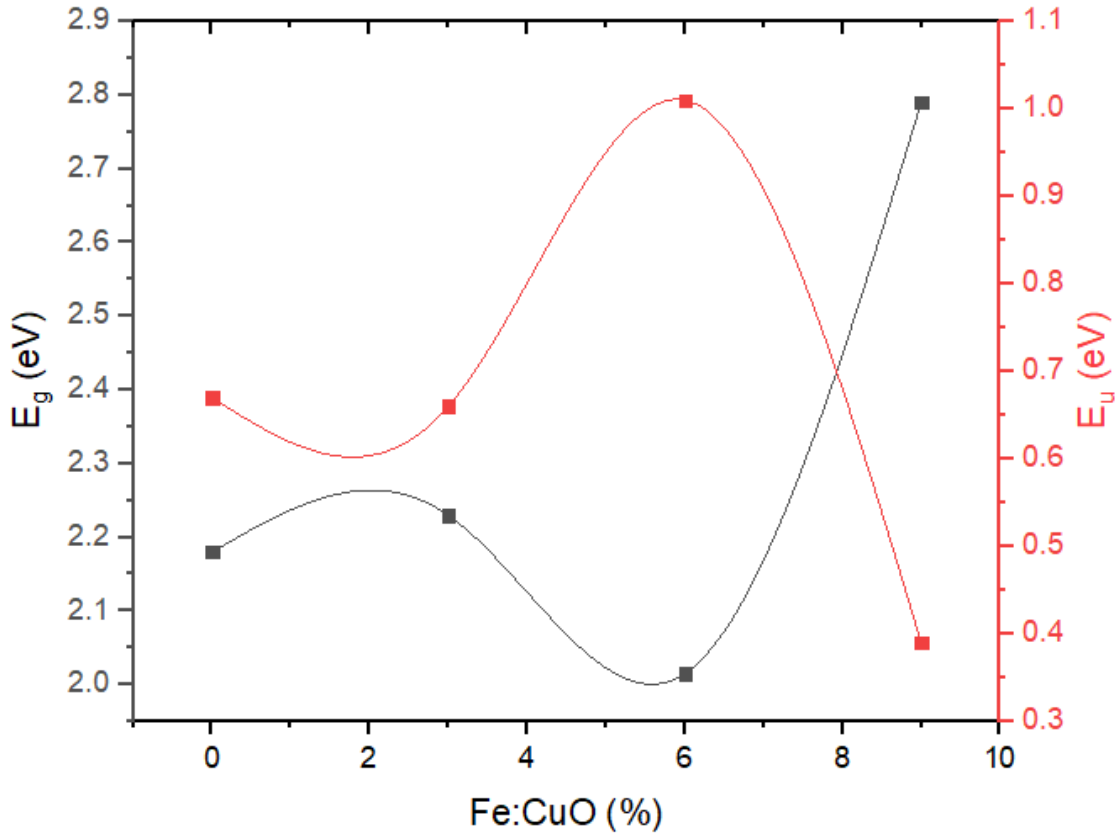
### III-4-2-7 معامل الخمود k :

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس النقي والمطعم بالحديد وفق العلاقة (12-I) , يوضح الشكل (III-11) معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس النقي و المطعم بالحديد كما هو ملاحظ زيادة معامل الخمود بزيادة طاقة الفوتون و ذلك راجع لارتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الامتصاص أي أن تأثير قيم معامل الامتصاصية ينعكس كليا على قيم معامل الخمود [6] .



الشكل (III-13) يمثل معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون

III-4-2-8 طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم :



الشكل (III-14) يمثل طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم

من الشكل الأخير نلاحظ أن طاقة أورباخ تتناسب عكسيا مع الفاصل الطاقى و هذا الأخير وجدناه يزداد بزيادة نسب التطعيم أما طاقة أورباخ فهي تتناقص و هما دائما متعاكسان .

### III-5- الخلاصة :

تم خلال هذا الفصل التعرف على طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري وكيفية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس CuO المطعم بالحديد Fe حيث أن التطعيم يؤثر على الخصائص البنيوية والبصرية, من خلال مناقشة وتحليل نتائج حيود الأشعة السينية تبين أن أغشية أكسيد النحاس تمتلك بنية متعددة التبلور و من النوع أحادي الميل في اتجاه السائد (100-) بالإضافة إلى نقصان قيم القد الحبيبي عكس ثوابت  $a$  و  $c$  التي تزداد نتيجة تأثير الحديد على بنية البلورية , و بالنسبة للخصائص البصرية فهناك تزايد مستمر لقيم النفاذية في مجال  $[400-800]nm$  , كما أن الفاصل الطاقى شهد تزايد في قيمه و كذلك بالنسبة لمعامل الخمود  $k$  بفعل زيادة نسب التطعيم .

قائمة مراجع الفصل الثالث

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

## الخاتمة العامة :

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية للاكاسيد الناقلة الشفافة بصفة عامة وأكسيد النحاس (CuO) بصفة خاصة , وقمنا بتوضيح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للاكاسيد الناقلة الشفافة بنوعها الفيزيائية والكيميائية ثم تطرقنا كذلك إلى طرق التحليل المستخدمة للحصول على مميزات هذه الطبقات والتي كانت من ضمنها مطيافية الأشعة السينية , و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية ومن ثم إعطاء نتائج التجربة ومناقشتها .

- قمنا بتحضير طبقات من أكسيد النحاس النقي (CuO) والمطعم بنسب مختلفة من الحديد (Fe 3% , 0% , 6% , 9% ) باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري عند درجة الحرارة ( 400 ) , وقد تمت دراسة الخصائص البنيوية والخصائص الضوئية للطبقات المحضرة

- يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي :

### • مطيافية الأشعة السينية:

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية (DRX) أن الأغشية المحضرة تتبلور في بنية أحادي الطور لأكسيد النحاس و الاتجاه السائد (002) لجميع الأغشية المحضرة لقد وجد أنه كلما تزداد نسبة التطعيم بالحديد تنقص شدة القمة بينما هناك زيادة في معد القد الحبيبي بزيادة نسبة التطعيم بالحديد .

### • مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:

أظهرت المطيافية أن جميع الطبقات لها نفاذية ضوئية أكبر من أو تساوي 55% في المنطقة المرئية والحمراء القريبة حيث تصل إلى 85% للطبقة المطعمة بنسبة 9% من الحديد ، من جهة أخرى تؤدي إضافة الحديد للطبقات الرقيقة من أكسيد النحاس إلى اتساع الفجوة الضوئية إذ تصل إلى أقصى قيمة لها (2,79 eV) عند العينة المطعمة بنسبة 9% , وأدى التطعيم بنسبة 6% إلى نقصان في قيمة الفجوة الضوئية إذ تصل قيمتها إلى (2,015 eV) وهذا لأن ذرات الحديد أضافت قيم طاقة جديدة في عصابة الطاقة , كما لوحظ زيادة معتبرة نسبيا في قيم الفجوة الضوئية محصورة بين (2,23 eV – 2,15 eV) عند نسبتي التطعيم (0% - 3%) ترجع هذه الزيادة إلى زيادة تشتت الالكترونات في الحبيبات ما يؤدي إلى تشبع الحالات القريبة من نطاق التوصيل وبالتالي زيادة فجوة الطاقة الضوئية.

اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير تغير نسبة تركيز التطعيم بالحديد على مختلف خصائص أعشية أكسيد النحاس , في حين أن هناك عديد من العوامل التي تؤثر على خواص هذه الأغشية كنوع المادة الأولية و الركيزة الزجاجية , درجة الحرارة و معدل الترسيب , و المسافة الفاصلة بين الركيزة و جهاز الرش.

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

ان مجريات العمل اقتصررت على معرفة مدى تأثير تغير نسب التطعيم بالنيكل على مختلف خصائص أكسيد النحاس البنيوية الضوئية فقط , حيث هناك عديد من التغيرات الخصائص الكهربائية التي لم نتطرق اليها , كما أن هناك عدة عوامل تتحكم في تغير خواص هذه الأغشية الرقيقة كدرجة حرارة الركيزة و مادة التطعيم

## المخلص :

قمنا في هذا العمل تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس النقي والمطعم بالحديد باستعمال ركائز زجاجية بتقنية الرش الكيميائي الحراري , تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية على التوالي عن طريق حيد الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية .

أظهرت دراسة انعراج الأشعة السينية أن الطبقات متعددة البلورات ذات بنية أحادية الميل والاتجاه المفضل وفق المستوى (002) وأن التطعيم قد أدى إلى زيادة في قطر الحبيبات كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس بالحديد أدى إلى تحسين الشفافية حيث أن متوسط نفاذية العينة المطعمة (9%) يصل إلى (83%T).

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

## Abstract

In this work, we prepared pure and iron-doped copper oxide thin films using glass substrates with the thermal chemical spray pyrolysis technique. The structural and optical properties were studied using X-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy, respectively.

X-ray diffraction analysis revealed that the films are polycrystalline with a monoclinic structure and a preferred orientation along the (002) plane. Doping with iron resulted in an increase in grain size. Additionally, UV-Vis spectroscopy showed that doping the copper oxide thin films with iron improved their transparency, with the average transmittance of the doped sample (9%) reaching up to 83%.

**Keywords:** thin films, transparent conductive oxides, copper oxide, thermochemical spraying technique, X-ray diffraction.