الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب :

رقم التسلسل :

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص : فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد :

زكري نور الإيمان

نغموش علي حليمة

الموضوع

تحضير ودراسة فيزيوكيميائية لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم : 2023/06/08

بديدة نصيرة	أستاذ محاضر أ	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	رئيسا
مفتاح نسيمة	أستاذ محاضر أ	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	مناقشا
قحطار عبد الوهاب	أستاذ محاضر أ	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية: 2023/2022

الإهداء

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق، ومع ذلك حاولت أن أتخطاها بثبات بفضل من الله تعالى

إلى التي عانت الكثير لأجل تكويني ووضعت على عاتقها أعباء تربيتي وذاقت مرارة الصبر ...

إلى التي أفتخربها وأعتز بها دائما إلى رمز التضحية و السند:

أمي الحبيبة أمد الله في عمرها

إلى من أرجو رضاه على الدوام إلى من أحمل اسمه بكل فخر:

والدي العزيز حفظه الله ورعاه

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم والسعادة في ضحكتهم إلى من تقاسمت الحياة معهم كل باسمه

إخوتي

إلى أخي العزيز الذي أتمنى له النجاح في شهادة البكالوريا والتوفيق في دربه **"يحيى"**

إلى أختي الحبيبة والوحيدة ومن القلب قريبة **"الزهراء"**

إلى من أمدتني بالنصح والإرشاد . . . إلى من تمنوا لي النجاح والتوفيق . . . **عائلتي** كل باسمه

إلى الذين مهدو لنا طريق العلم والمعرفة . . . إلى جميع أساتذتنا الأفاضل

إلى من تقاسمت معها هذا العمل إلى صديقتي ورفيقة دربي **حليمة**

إلى رفقاء الدراسة إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن أمي إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير **صديقاتي**

إلى كل من نسيهم قلمي. . . ولم ينسهم قلبي . . . ومن خط اسمه على خارطة دربي .

"نور الإيمان"

الإهداء

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق، ومع ذلك حاولت أن أتخطاها بثبات بفضل من الله تعالى

إلى التي عانت الكثير لأجل تكويني ووضعت على عاتقها أعباء تربيتي وذاقت مرارة الصبر ...

إلى التي أفتخربها وأعتز بها دائما إلى رمز التضحية و السند:

أمي الحبيبة أمد الله في عمرها

إلى من أرجو رضاه على الدوام إلى من أحمل اسمه بكل فخر:

والدي العزيز حفظه الله ورعاه

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم والسعادة في ضحكتهم إلى من تقاسمت الحياة معهم كل باسمه **إخوتي**

إلى من أمدتني بالنصح والإرشاد . . . إلى من تمنوا لي النجاح والتوفيق . . . **عائلتي** كل باسمه

إلى الذين مهدو لنا طريق العلم والمعرفة . . . إلى جميع أساتذتنا الأفاضل

إلى من تقاسمت معها هذا العمل إلى صديقتي ورفيقة دربي **نور الايمان**

إلى رفقاء الدراسة إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن أمي إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير **صديقاتي**

إلى كل من نسيهم قلمي. . . ولم ينسهم قلبي . . . ومن خط اسمه على خارطة دربي .

شكر وعرفان

نشكر الله ونحمده حمدا كثيرا طيبا مباركا على هذه النعمة الطيبة والنافعة نعمة العلم والبصيرة

لا بدلنا وأن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة تعود إلى أعوام قضيناها

في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في

بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد.

"كن عالما فإن لم تستطع فكن متعلما فإن لم تستطع فأحب العلماء فإن لم تستطع فلا تبغضهم"

وقبل أن نمضي نتقدم بأسمى آيات الشكر الجزيل والامتنان والثناء الخالص والتقدير إلى

نبع العون إلى من وجهنا دون وهن إلى الأستاذ الفاضل ومِؤطرنا في هذا العمل **"قحطار عبد الوهاب "** إلى الذي نقول له بشراك قول رسول الله صلى الله عليه وسلم

" إن الحوت في البحر والطير في السماء ليّصلون على معلم الناس الخير"

كما يشرفنا أن نتقدم بالشكر الجزيل إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة إلى الذين

مهدو لنا طريق العلم إلى رئيس اللجنة الأستاذة الدكتورة**"بديدةنصيرة"**الأستاذة المناقشه **"مفتاح نسيمة "** اللذين قبلا الإشراف على تقييم هذه المذكرة وإلى جميع الأساتذة الأفاضل بكلية العلوم الدقيقة.

الفهرس

قائمة المحتويات

العنوان	الصفحة
إهداء	
شكر	
قائمة الأشكال والصور	III
قائمة الجداول	IV
المقدمة العامة	1
مراجع المقدمة العامة	4
الفصل الأول: عموميات حول الأغشية الرقيقة	
تمهيد	6
I -1 مفهوم الأغشية الرقيقة	6
I -2 أنواع الأغشية الرقيقة ومجالات استخدامها	7
I -3 خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة و تحليلها	8
I- 4 الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة	9
I-4-1- مرحلة التنوية	10
I-4-2- مرحلة الالتحام	10
I-4-3 - مرحلة النمو	11
I - 5 أشكال نمو الطبقات الرقيقة	11
I - 6 كبريتيد الكوبالت (CoS)	12
I-6-1- عنصر الكوبالت (Co)	12
I-6-2- عنصر الكبريت	14
I-6-3- كبريتيد الكوبالت	16
I – 7 الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكوبالت	16
I - 8 تطبيقات الشرائح الرقيقة ل CoS	18
الخلاصة	19
مراجع الفصل الأول	20
الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة	
تمهيد	23
II–1 – مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	23
II–2–تقنيات توضع الطبقات الرقيقة	23
II–2–1– الطرق الفيزيائية	24
II-2-2- الطرق الكيميائية	26
II–2–مراحل نمو الأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري	31
II–3–معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة	33
II-4- العوامل المؤثرة في تحديد الأغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري	34
II–5– تقنيات المعاينة وتحليل الأغشية الرقيقة	35
II-5-1- جهاز انعراج الأشعة السينية DRX	35
II-5-2-مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR	37
II-5-3- جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئي	39

الخلاصة	42
مراجع الفصل الثاني	43
الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها	
تمهيد	48
III-1- خطوات التجربة	48
III-1-1- تهيئة ركائز الترسيب	48
III-1-2-تحضير المحلول ومراحل التجربة	49
III-1-3-عملية ترسيب الأغشية الرقيقة	50
III-1-4- تحديد سمك الأغشية	51
III-2- انعراج الاشعة السينية (DRX)	51
III-3- الخصائص الضوئية	53
III-3-1- النفاذية	53
III-3- 2- الامتصاصية	55
III-3-3- معامل الامتصاص	56
III-3-4- الفاصل الطاقي	57
III-3-5- معامل الخمود	59
III-3-6- طاقة اورباخ	60
III-4- دراسة نتائج الأشعة تحت الحمراء	63
الخلاصة	65
مراجع الفصل الثالث	66
الخاتمة العامة	69
الملخص	

قائمة الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول: عموميات حول الأغشية الرقيقة	
(1-I)	الخصائص الفيزيائية وكيميائية للكوبالت	14
(2-I)	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد	16
(3-I)	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الكوبالت	17
	الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة	
(1-II)	المقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب	34
	الفصل الثالث: التركيب التجريبي وطرق المعاينة.	
(1-III)	قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة	51
(2-III)	نوع الرابطة والتردد الموافق لها	64

قائمة الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	عموميات حول الأغشية الرقيقة.: الفصل الأول	
(1- I)	عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة	08
(2- I)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات	10
(3- I)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	10
(4- I)	رسم يوضح أشكال نمو الطبقات الرقيقة	11
(5- I)	رسم يوضح أشكال نمو الطبقات الرقيقة	12
(6- I)	عينة من معدن الكوبالت	13
(7- I)	صورة عينة من الكبريت	15
(8- I)	البنية البلورية لكبريتيد الكوبالت	17
	الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة	
(1- II)	مخطط توضيحي لتقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة	25
(2- II)	رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير في الفراغ	26
(3- II)	رسم تخطيطي يوضح طريقة الانتزاع بالليزر	26
(4- II)	رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير الكيميائي	27
(5- II)	رسم تخطيطي يوضح طريقة المحلول الهلامي	28
(6- II)	رسم تخطيطي يوضح طريقة الحمام الكيميائي(CBD)	28
(7- II)	منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة في بحثنا	30
(8- II)	جهاز الرش	31
(9- II)	عملية ترسيب لقطرات مختلفة الأحجام	34
(10- II)	جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل	37
(11- II)	تشخيص بالأشعة السينية	37
(12- II)	حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة	38
(13- II)	امتصاص الاشعة تحت الحمراء	39
(14- II)	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	39
(15- II)	رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء	40
(16- II)	مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	41
(17- II)	جهاز التحليل ا لطيفي	41
	التركيب التجريبي وطرق المعاينة.: الفصل الثالث	
(1- III)	الركائز الزجاجية المستعملة في بحثنا	49
(2- III)	مادة الثوريا	49

(3- III)	مادة نترات الكوبالت	49
(4- III)	مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكوبالت	52
(5- III)	منحنى أطيا ف النفاذية لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	54
(6- III)	منحنى أطيا ف الامتصاصية لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	55
(7- III)	منحنى تغيرات معامل الامتصاص لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	56
(8- III)	لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طاقة الفوتون عند ($\alpha h\nu$) منحنى تغيرات ^{2} درجات حرارة الأرضيات المختلفة	58
(9- III)	حسب درجة الحرارة منحنى تغيرات الفجوة الطاقية dالسمك (Eg)	59
(10- III)	منحنى تغيرات معامل الخمود لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	60
(11- III)	لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طاقة الفوتون عند ($\ln \alpha$)منحنى تغيرات درجات حرارة الأرضيات المختلفة	61
(12- III)	لأغشية كبريتيد الكوبالت حسب (d) والسمك (Eu)منحنى تغيرات طاقة اورباخ درجات الحرارة	62
(13- III)	الفجوة الطاقية وطاقة اورباخ لأغشية كبريتيد الكوبالت حسب درجات الحرارة	63
(14- III)	لأغشية كبريتيد الكوبالت FTIR طيف	64

المقدمة

المقدمة

يعتبر مجال الشرائح الرقيقة (الطبقات الرقيقة) مجال قديم لكنه يكتسي أهمية بالغة حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتتجلى أهميته في توجه العديد من الجهود البحثية إلى هذا التخصص في السنوات الأخيرة حيث قادت هذه البحوث إلى غزو الشرائح عديد المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية حيث أثبتت الشرائح جدارتها .

إن للأغشية الرقيقة أثراً مهماً في بحوث فيزياء الحالة الصلبة التي تبلورت عنها وأصبحت في الوقت الحاضر عملاً مستقلاً بذاته **[1]** ، إذ أن دراسة صفات المادة وهي على شكل أغشية رقيقة أثارت انتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال**[2]** ، إذ يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتجاوز سمكها ميكرونا واحد، تضاف على سطح المواد من أجل إضافة خصائص لم تكن موجودة فيها من قبل. تتعلق هذه الخصائص المضافة بالعديد من العوامل،و طريقة تحضيرهذه الأغشية تعد من العوامل الرئيسة والمؤثرة بشدة في خصائص الغشاء الناتج وصفاته **[3]**.

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدارسة الخواص الفيزيوكيميائية لهذه الأغشية، ولتحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج إلى تكاليف باهظة.كل ذلك أدى إلى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيدا ومنها طريقة الرش الكيميائي الحراري التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة **[4]** ، لذلك اخترنا في هذا البحث طريقة الرش الكيميائي الحراري، والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة بعنوان **"تحضير و دراسة فيزيوكيميائية لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري** ولمعرفة مميزات هذه الأغشية سوف ندرس بعض خصائصها الضوئية.

تعد الأغشية الرقيقة لكبريت الكوبالت من أهم أغشية المجموعة (VIII-VII) **[6،5]** المدروسة حاليا، ويعتبر كبريتيد الكوبالت من المعادن الانتقالية الكالكوجينية، وهي تحضا باهتمام كبير بسبب خصائصها التركيبية البنيوية والمغناطيسية **[8،7]** ، كما أنه يمتاز بتوصيلة الكترونية عالية مقارنة مع أكاسيد المعادن**[9]** ،وتحتوي الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكوبالت على عدد من التطبيقات في أجهزة مختلفة مثل الطلاءات الانتقائية الشمسية وكاشفات الأشعة تحت الحمراء ويستخدم في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن، يستخدم في صناعة خامات ، يستخدم كمحفز في صناعة البتر وكيميائية.....الخ.

ويمكن استخدام مجموعة متنوعة من الطرق لتحضير اغشية الرقيقة لكبريتيد الكوبالت بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري وهو المعمول به حاليا في بحثنا.وقد لجئنا إلى استعمال هذه التقنية لأنها غير مكلفة وتحتوي على أدوات بسيطه وتستعمل على مساحات كبيرة حيث شجعتنا لمعرفة بعض الخصائص الضوئية لأغشية كبريتيد الكوبالت.ومن خلال ما ذكرناه سابقا تم عملنا على المنهج التالي والملخص في هذه المذكرة تحت ثلاث فصول المرتبة كالآتي :

- **الفصل الأول** : سيتم التطرق فيه إلى الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها وأنواعها، وأليآت نموها، وسنعرج على مركب كبريتيد الكوبالت الذي هو محل دراستنا مع ذكر أهم خصائصه الفيزيائية والكيميائية وبعض تطبيقاته العملية.

- **الفصل الثاني** : سيُسلط الضوء على تقنيات توضع الطبقات الرقيقة حيث سيتم التعمق في طريقة الرش الكيميائي الحراري الذي هو محل دراستنا، ويتضمن دراسة مفصلة لطرق التحليل الطيفي المستعملة في هذه الدراسة وهي مطيافية حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وأيضاً مطيافية الأشعة تحت الحمراء، وذلك لغرض تحديد الخصائص الضوئية للأغشية المحضره.

- **الفصل الثالث** : يتضمن دراسة تجريبية لتحضير طبقات رقيقة من كبريتيد الكوبالت وتحديد خصائص هذه الطبقات، حيث سيتم الاهتمام بالعمل التجريبي، ومن ثم نقوم بعرض النتائج ومناقشتها

وفي الأخير تم إنهاء هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتوصل إليها والملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

مراجع المقدمة العامة

[1]G. HASS AND R. E. THUN, "PHYSICS OF THIN FILMS", ACADEMIC PRESS, NEW YORK, (1966).

[2]R. A. SMITH, "SEMICONDUCTORS",CAMBRIDGE UNIVERSITY, PRESS 2ND ED, ENGLAND, (1987).

[3] ش. مصري و عبد العزيز الزغبي، بسام عباس، طلبة ماجستير "تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة YIG مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 03 العدد الثاني- ".

[4]K. L. CHOPRA, "THIN FILM PHENOMENA ", MC. GRAW-HILL, NEW YORK, (1985).

[5]T.H. JOHNSON, PROC. INT. OPT. ENG. 433,60 (1984).[

[6] S. LEITZ, G. HODES, R. TENNE, J. MANASSEN, NATURE 326,863 (1987).

[7]H. D. HAFNER, J. JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER 1999, 11, 8197.

[9]A. M. PATILA, -SCS AND ELECTROCHEMICAL SCS DEVIC. [A] THIN FILM PHYSICS' SHIVAJI UNIVERSITY,KOLHAPUR,416004.(M.S) INDIA.5JULY 2016.

الفصل الأول

عموميات حول الأغشية الرقيقة

تمهيد

إن مجال الطبقات الرقيقة يعتبر مجال قديم لكنه يكتسي اهمية بالغة حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتكمن أهميتها في توجه العديد من الجهود البحثية إلى هذا التخصص في السنوات الأخيره، حيث قادت هذه البحوث إلى غزو الشرائح عديدة المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية **[1،2]**. حيث سنتطرق في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الأغشية الرقيقة وتاريخها وأنواعها والياتها الفيزيائية، أشكال نموها بالإضافة إلى عموميات حول مركب كبريتيد الكوبالت الذي سيكون محل دراستنا مع ذكر خصائصه وتطبيقاته العملية.

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة اذ تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جدا قد لا يتعدى (1µm)، وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء أمثال (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive)عام 1852م في حين تمكن العالم (Faraday) عام 1857م من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري(Themal Evaporation) أما في عام 1876م فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي عام 1887م تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt))،وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و (Fizeau) و (Qunik) وبالنسبة الى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude) ،أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال **[3]**.

I-1- مفهوم الأغشية الرقيقة

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترات بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة السائبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنها في الحالة السائبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح)في الخصائص، ولكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب **[4]**. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها ميزات فيزيائية فريدة قد تضاهي ميزات البلورات

الأحادية أحيانا وتفوقها أحيانا أخرى **[5]**، حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في دراسة أنصاف النواقل التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر **[6]**.

I -2- أنواع الأغشية الرقيقة ومجالات استخدامها

أ- أغشية المعادن والسبائك:

تستخدم هذه الأغشية كمقاومات كهربائية، ومن المعادن المفضلة في هذا المجال المعادن الانتقالية وسبائكها، حيث تمتاز بمقاومتها العالية مقارنةً بالسبائك الأخرى وذلك بسبب تداخل حزم الطاقة المملوءة جزئياً مع حزم الطاقة الفارغة جزئياً، إضافة إلى ذلك فإن محدودية الغشاء الرقيق تساهم في تغيير المقاومة النوعية بسبب الاستطارة السطحية، وهي صفة مميزة للأغشية المصنعة من هذه المواد. يمكن التحكم بمقاومة الاغشية عندما يكون سمك الغشاء أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات، فتستطير الإلكترونات عند السطح في حالة تسليط مجال كهربائي وكذلك عند اصطدام الإلكترونات مع النويات والتي يكون حجمها مساوياً أو أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات مما يزيد من مقاومة أغشية المعادن والسبائك. تستخدم مثل هذه الأنواع من الأغشية كموصلات في الدوائر الكهربائية وفي بناء المحتثات والمتسعات **[7]**.

ب- أغشية مزيج المعادن والعوازل

درست هذه الأغشية منذ سنوات عدة و النظرية التي تفسر سلوك المزيج المصنع كغشاء رقيق تدعم المسامية، حيث تعتمد على مبدأ التركيز الحرج للمادة الموصلة فعندما يكون تركيز المادة أعلى من القيمة الحرجة عندها يمكن اعتبار الغشاء شبكة متصلة من الشعيرات المعدنية أما إذا كان تركيز المادة الموصلة أقل من القيمة الحرجة فلا تكن الفواصل متصلة مع بعضها بصورة جيدة لتمثل مسارات معدنية ولذلك، يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محددة حيث أن انتقال الإلكترونات يتطلب إثارة حرارية للتغلب على القوة الكهربائية المستقرة. ومثل هذه الحرارة تجعل معامل المقاومة سالباً وهي الصفة المكتسبة لمزيج المعادن والعوازل.

ج- الأغشية غير المتبلورة

يستخدم هذا النوع من الأغشية في صناعة الأفلام الجافة والمفاتيح الكهربائية وكاشف الأشعة تحت الحمراء والتصوير الضوئي. اما أكاسيد المواد الداخلة فتكون تلك الأغشية فتستخدم في الدوائر

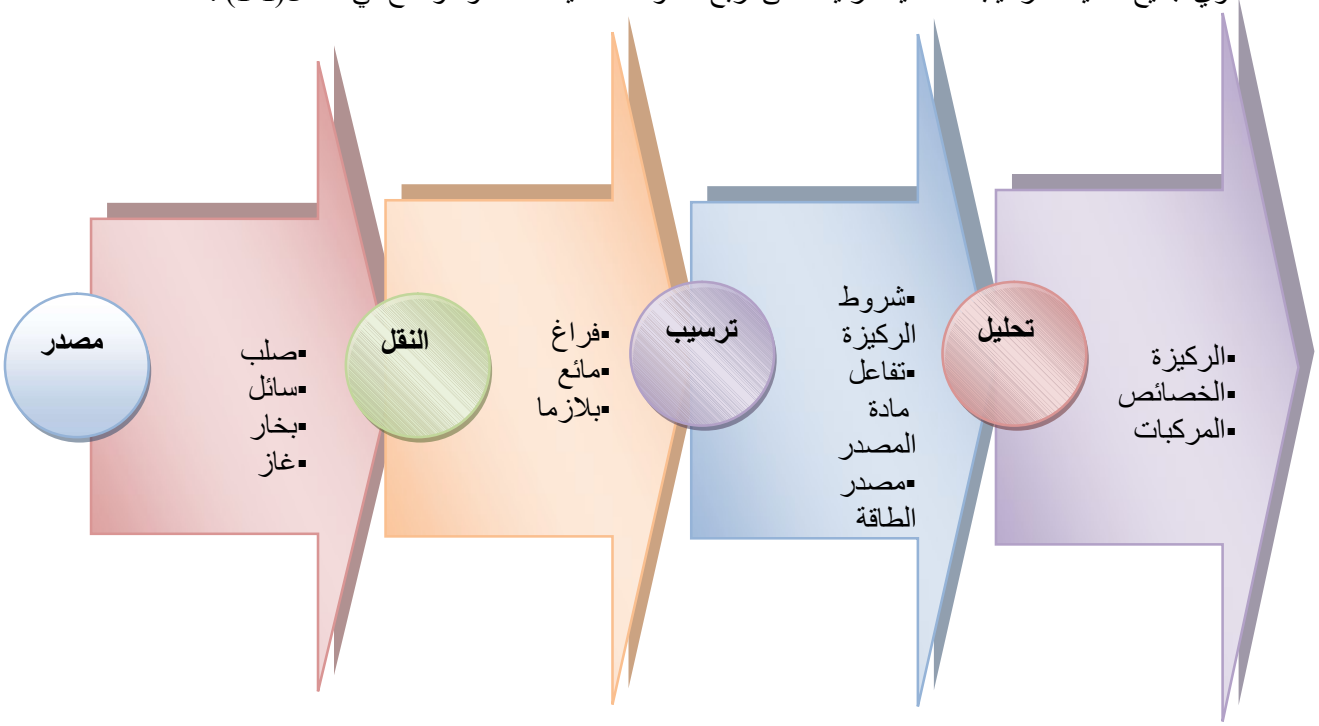
الكهربائية المتكاملة، وترجع أهمية الأغشية الرقيقة غير المتبلورة إلى إمكانية تحضيرها في مساحات كبيرة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية.

د- الأغشية الموصلة الكهربائية

يستخدم هذا النوع من الأغشية في أجهزة قياس شدة الضوء وفي التصوير الفوتوغرافي الضوئي وكواشف حزم الضوء لأغراض التنبيه وفي الاستنساخ الضوئي. إن هذه التطبيقات تعتمد على فكرة التوصيل الكهربائي الضوئي حيث أن تفاعل الإشعاع مع المواد الموصلة ضوئيا يؤدي إلى تغيير الإيصالية لتلك المواد، وإن أكثر الموصلات الضوئية تظهر امتصاصية عالية لجزء محدود من الطيف وخاصة عند الطبقات الرقيقة من سطوح المواد الموصلة.ولكون أن الصفات الأصلية للمادة لا تتأثر بالسمك لذلك تستخدم أغشية رقيقة لا يتعدى سمكها أحيانا مايكرونا واحدا.

I-3-خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة و تحليلها

تحتوي جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة على أربع خطوات متتالية، كما هو موضح في الشكل(**I-1**) .



الشكل (I-1): يوضح عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة [8]

كل عمليات ترسيب منظومة الرش الكيميائي الحراري تمر عبر مراحل تكون متعاقبة:

♦ **المصدر**

يمكن أن يشكل المادة الأساسية للأغشية الرقيقة المراد تبلوره أن يكون صلبًا أو سائلا أو بخارًا أو غازًا. عندما تكون المادة صلبة، يتم نقلها إلى الركيزة عن طريق التبخير، ويمكن تنفيذ هذه المادة عن طريق الترسيب البخاري الفيزيائيPVD. ويتم تحويل المصدر الصلب في بعض الأحيان إلى بخار كيميائيًا. في حالات أخرى تكون المادة الأساسية في صورة غاز أو سائل يحتوي على ضغط البخار بما فيه الكفاية لنقله في درجات حرارة معتدلة، وتعرف هذه العمليات باسم ترسيب البخار الكيميائيCVD .

♦ **النقل**

في خطوة النقل، يمثل انتظام تدفق الأنواع التي تصل على سطح الركيزة عنصراً هاماً، وقد تؤثر عدة عوامل على هذا التنظيم وتعتمد على البيئة التي يتم فيها النقل ويتم ذلك بعدة طرق منها الفراغ أو السائل أو غاز (الغازات بشكل رئيسي) .

♦ **الترسيب**

الخطوة الثالثة في عمليات صناعة الأفلام الرقيقة هي ترسيب الفيلم على سطح الركيزة، و تمر هذه المرحلة من خلال مراحل التنوى والالتحام. إذ يتم تحديد سلوك الترسب من قبل عوامل المصدر، والنقل، وكذلك من خلال الشروط الرئيسية لسطح الركيزة.

♦**التحلل**

وهي الخطوة الأخيرة وهى تحليل الفيلم الناتج والذي يحوي إجراء قياسات مباشرة على خصائص الأفلام الرقيقة **[9]** .

I-4- الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة

تخضع طرق الترسيب إلى ثلاث خطوات رئيسية تشكل عملية ترسيب غشاء رقيق نموذجي هي **[10]**:

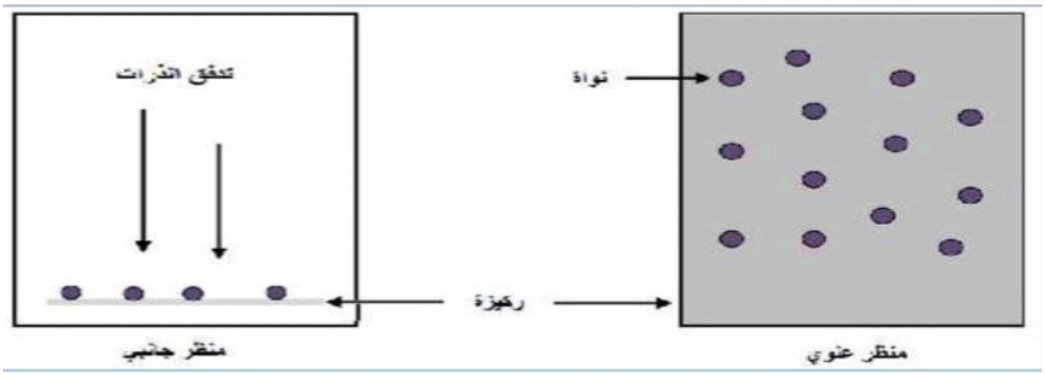
1- إنتاج الأنواع الذرية أو الجزيئية أو الأيونية المناسبة.

2- نقل هذه الأنواع المرسبة من المصدر إلى الركيزة .

3-التكثيف على الركيزة ونمو الطبقة.

I-4-1 مرحلة التنوية

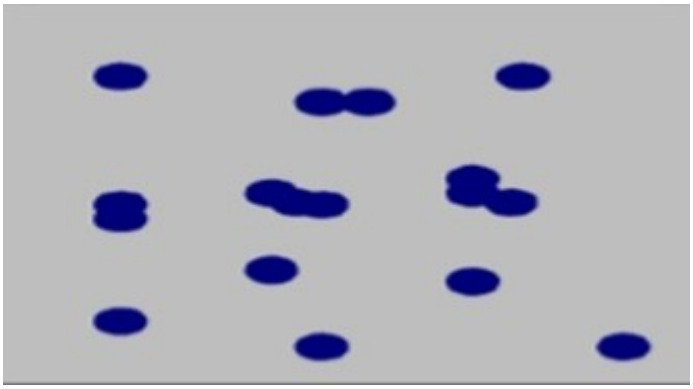
في هذه المرحلة الموضحة في الشكل (I -2) (مرحلة توضع الذرات) تظهر على الواجهة العلوية للزجاج تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، توافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة، ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة والتي تشكل ما يعرف باسم الأنوية المنشأة **[11]**.



الشكل (I -2): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات [12]

I-4-2 مرحلة الالتحام

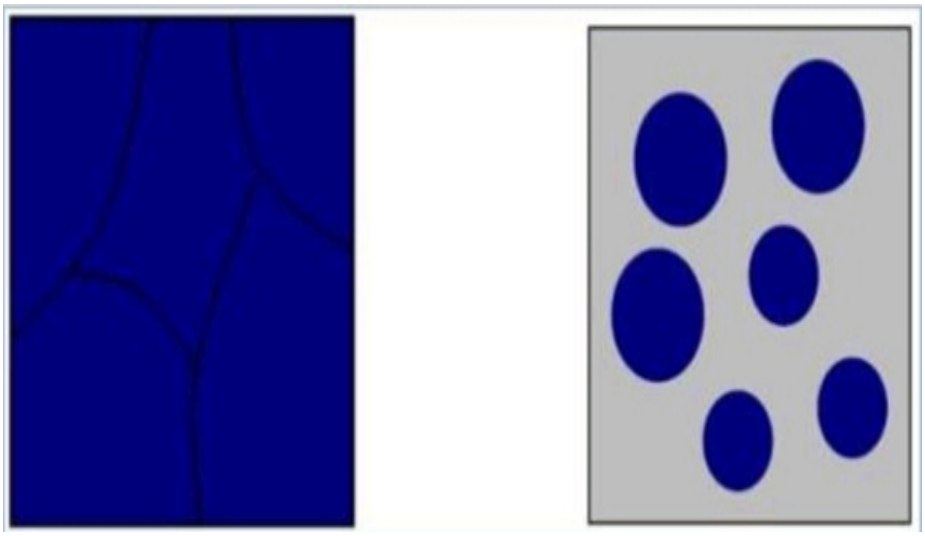
عند زيادة حجم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا لتغطية سطح الركيزة **[11]** كما هي موضحة في الشكل **(I -3).**



الشكل (I -3) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [12]

I-4-3 مرحلة النمو

يوضح الشكل **(I-4)** المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة، بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الثقوب (الفجوات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة **[11]**.



الشكل (I-4) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [12]

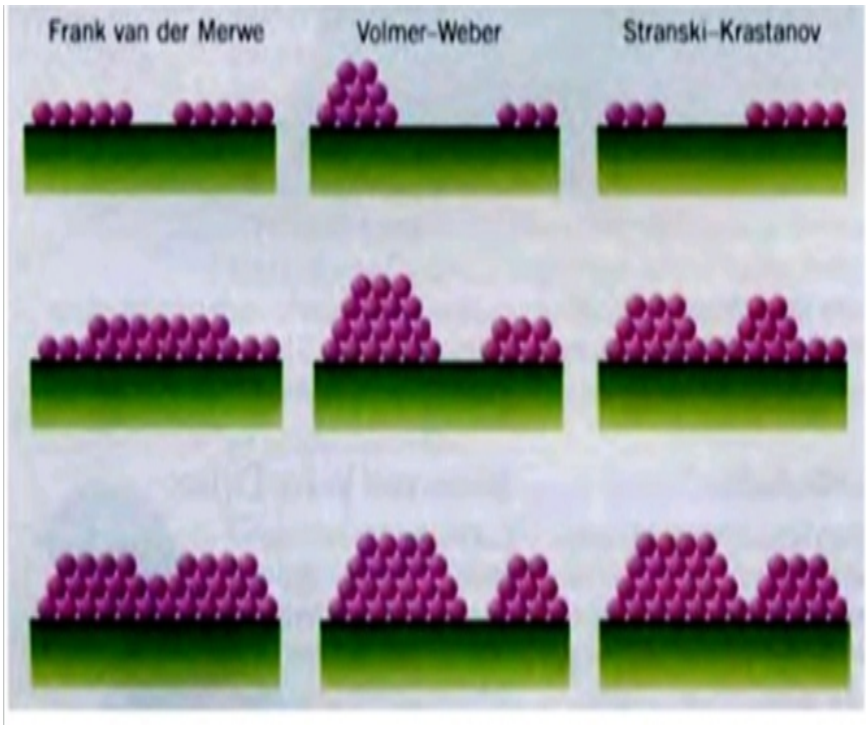
I-5- أشكال نمو الطبقات الرقيقة

يتم تشكل الغشاء من خلال أربعة أشكال لنمو وهي كالتالي **[13]**:

1-النوع 2Dهو نمو ثنائي الأبعاد ويدعى عادة بنمط (Frank- Van der Merwe) يحدث عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة، و الذرات الأول التي تصل إلى سطح الركيزة تشكل غشاء يمتد على سطح الركيزة وبعد ذلك نمو الطبقة.

2- النوع 3Dهو نمو ثلاثي الأبعاد يدعى(Volmer- weber) في هذا النمط من النمو أنويه صغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة.

3- النمط المختلط ويسمى عادة بنمط(Stranski- Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين المذكورين سابقا، و الشكل**(I -5)** يوضح أشكال نمو الطبقات الرقيقة.



الشكل (I-5) : رسم يوضح أشكال نمو الطبقات الرقيقة [13]

I-6- كبريتيد الكوبالت (CoS)

I-6-1- عنصر الكوبالت (Co)

الكوبالت هو المعدن الناقل في المجموعة(BVIII) من الجدول الدوري، عدده الذري 27، هذا ما يجعل توزيعه الالكتروني الخارجي كالآتي $3d^7\ 4s^2$ ، الكوبالت يتشارك مع الحديد والنيكل في الخاصية المغناطيسية ضمن نفس المجموعة، كما يمتلك نظير مستقر وحيد وهو ، ^{59}Co، ونظائر أخرى مشعة معروف منها فقط ^{57}Co، ^{60}Co، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالتي أكسدة هما (+2 ،+3)، بالإضافة إلى كونه يتميز بالصلابة وبلون رمادي فضي عند درجة حرارة الغرفة كما هو مرتبطا مع عناصر كيميائية أخرى ضمن معادن مختلفة **[14]** كما موضح في الشكل **(I-6)** .

الشكل (I-6) :عينة من معدن الكوبالت [15].

I -6-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت(Co)

يعد الكوبالت أحد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل إضافة إلى الكوبالت في هذه الزمرة الحديد Fe (Z=26) والنيكلNi (Z=28). يتميز بصلابته العالية ولمعانه وارتفاع درجة انصهاره وغليانه وله الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل ويعد مادة مغناطيسية بامتياز وقد اكتشفه الكيميائي السويدي G. Brandt في عام 1735 م واستخلصه من خاماته .

الكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة و حجم الشبكة a=2.51A.يكون الكوبالت 0.00023%وزنا من القشرة الأرضية ويأتي ترتيبه الثلاثين من حيث الانتشار وبعد المصدر الأساسي للنيكل وهذه الخامات توجد في كندا، وجمهورية الكونغو الديمقراطية (سابقا زائيرا) وزامبيا **[16]**.

يستخدم الكوبالت في نطاق واسع من الصناعة والعلاج الإشعاعي فسبائكه المقاومة حراريا تستخدم في محركات التوربينات الغازية للطائرات، والمحركات النفاثة وغيرها من المعدات الثقيلة التي تتعرض لحرارة عالية، أما السبيكة مع الفولاذ و المعروفة بإسم فولاذ الكوبالت تستعمل لصنع المغانط الدائمة المستعملة في اجهزة الراديو والتلفاز، ونظرا لصلابته له العديد من الاستخدامات كالقطع والثقب

وأيضا في إنتاج الاحبار والاصباغ ومجففات الطلاء والسيراميك وكمحفز للتفاعلات، وحديثا استخدمت مركبات الكوبالت في صناعة بطاريات الهواتف الذكية والأجهزة الإلكترونية المحمولة والسيارات الكهربائية كما استعملت في اللوحات الرقمية وغيرها **[16 ،17]**.والجدول يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت:

الجدول(I -1): الخصائص الفيزيائية وكيميائية للكوبالت (Co) [16].

خصائص معدن الكوبالتCo	
الاسم الكيميائي-الرمز الكيميائي-العدد الذري	الكوبالت(27=Z) – Co –
التوزيع الإلكتروني	$3d^7\ 4s^2$ [Ar]
تصنيف العنصر	فلزي انتقالي
البنية البلورية	نظام بلوري سداسي
الكتلة المولية	g/mol58.933195
نصف القطر الذري	Å0.745
المظهر	صلب بلوري
درجة الانصهار	C°1495
درجة الغليان	C°2927
المقاومة الكهربائية	nΩ .m62.4 عند)T=20°C(
الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)	^{3}cm g/8.90
السعة الحرارية المولية عند T= 25°C) (	24.81 J/mol .k

I-6-3- عنصر الكبريت

منذ حوالي 2000 سنة قبل الميلاد تم استخدام الكبريت من قبل المصريين القدامى في تبييض الاقمشة (القطن) وفي بعض الصناعات الاخرى، كما استخدم أيضا من طرف الكيميائيون العرب في انتاج حمض الكبريت الذي أطلق عليه فيما بعد "زيت الزاج"، حيث يتواجد الكبريت بكميات كبيرة بحالة

منفردة وخاصة في الأماكن البركانية (ناتج عن التفاعل الغازي بين كبريتيد الهيدروجين وثاني اكسيد الكبريت اللذان يتصاعدان ضمن الغازات الاخرى) كما يتواجد أيضا قرب جداول المياه الساخنة **[18].**

- **الكبريتيد**

الكبريت هو عنصر كيميائي رمزه S وعدده الذري 16 من المجموعة(VI) من الجدول الدوري للعناصر، وهو من العناصر اللافلزية والأكثر نشاطا في الجدول الدوري، ويوجد في الطبيعة منفردا أو على شكل أملاح كبريتية، وبالتالي فهو من الكالكوجينات.

الكبريتيد هو عبارة عن أيونات هذا العنصر ذات الاكسدة (S^{2-}) يمكن الحصول عليه من عدة مصادر منها**[19]** :

*الثوريا($SC(NH_2)_2$) : يعد المصدر الأكثر شيوعا واستخداما، حيث يتم استعماله في وسط قاعدي (.(PH 7)

*ثنائي ميثيل ثيوريا ($(CH_3)NHC(S)NH(CH_3)$) : يعتبر أقل استعمالا من الثوريا .

*ثيوسيتاميد ($H_3C.C(S)NH_2$) : أستعمل لفترة طويلة ككاشف تحليلي لترسب الكبريتيدات المعدنية ويستعمل غالبا في الأوساط الحامضية القوية ($PH\leq2$) ،وكذا يمكن استخدامه في الأوساط القاعدية أيضا والذي يعتبر التحلل فيها أسرع .

*ثيوسلفات ($S_2O_3^{2-}$) : عادة يستخدم في الأوساط الحمضية الضعيفة $PH \geq 3$.

▪ في تحضير الأغشية الرقيقة من CoS فإن الثوريا هي الأكثر استعمال كمصدر للكبريت.حيث الشكل ***(I-7)*** يوضح عينة من الكبريت.

***الشكل (I-7)* : صورة عينة من الكبريت [15].**

الجدول التالي يوضح أهم خواص الكبريتيد (S^{2-}).

الجدول (I -2): الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد [20،21]

الخاصية	القيمة
العدد الذري	16
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	اصفر
الكتلة الحجمية	2.06g/cm
الكتلة المولية	g/mol 32.064
الذوبان	/
درجة الغليان°C	446
درجة الانصهار°C	119

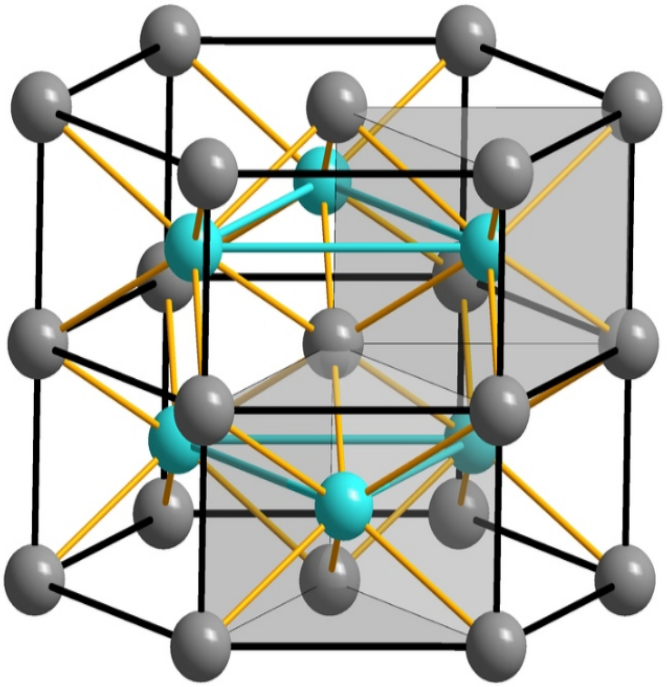
I-6-4- كبريتيد الكوبالت

كبريتيد الكوبالت (Cobalt Sulfide) هو مركب غير عضوي صيغته الكيميائية هي CoS، وهو من المعادن الانتقالية الكالكوجينية**[22]**، ويكون على شكل مسحوق بلوري أسود إلى رمادي يحضر من تفاعل كبريتيد الأمونيوم الى محلول ملح الكوبالت، أو بمرور كبريتيد الهيدروجين خلال محلول ملح الكوبالت الذي يحتوى على كلوريد الأمونيوم والأمونيا، وهو قابل للذوبان في الحموضة ويشبه كبريتيد النيكل في ذلك ولا يشبه كبريتيد الهيدروجين في المحلول الحمضي وهو عديم الذوبان في الحموضة بعد تحضيره بوقت قصير**[23]**.

I-7- الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكوبالت

يملك كبريتيد الكوبالت توصيله إلكترونية عالية مقارنة مع أكاسيد المعادن**[24]**، و ينتمي الكوبالت كبريت إلى مواد أشباه الموصلات المركبة *VII-VIII* ***[25، 26]***. *في* هذه البنية الموضحة في الشكل **(I-8)** يكون الكوبالت ثماني السطوح و تكون مراكز الكبريت في المواقع المنشور الثلاثي **[27]**. تحتوي مركبات كبريت الكوبالت على مراحل مختلفة مثل CoS_2 و Co_3S_4 و $CoSO_4$

Co_9S_8[28‘29]، يحتوي كبريت الكوبالت على نوعين متعددين: يحتوي شكل **ألفا** (α-CoS) على خلية وحدة سداسية الشكل ذات درجة حرارة عالية، بينما يحتوي نموذج **بيتا** (β-CoS) على خلية معينيه ذات درجة حرارة منخفضة.



الشكل (I-8): البنية البلورية لكبريتيد الكوبالت [27]

الجدول (I -3): الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الكوبالت [27]

الصيغة الكيميائية	CoS
قابلية الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان
الكتلة المولية g/ mol	91
الكثافة g/cm^3	5.45
درجة الانصهار C°	1195
درجة الغليان C°	1425
اللون	اسود
الشكل	صلب

I-8- تطبيقات الشرائح الرقيقة ل CoS

1. إنتاج أصباغ ومواد زجاجية في الطلاء الخزفي والسيراميك
2. التصنيع الكيميائي
3. كقطب تخزين في أجهزة تخزين الكهروكيميائية الضوئية
4. تخزين الطاقة و البطاريات
5. يستخدم كمحفز هدرجة إذ يساعد الكوبالت بعض المكونات العضوية على الاتحاد مع الهيدروجين لتكوين مكونات جديدة.
6. يستخدم في صناعة خامات ، يستخدم كمحفز في صناعة البتروكيميائية.
7. يستخدم في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن

الخلاصة

لقد تم التطرق في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة و أنواعها وآلية نموها، كما تعرفنا أيضا على مركب كبريتيد الكوبالت الذي هو محل دراستنا من حيث خصائصه الفيزيائيةً والكيميائية إضافة إلى تطبيقاته الواسعة، وفي الفصل الموالي سنتطرق إلى تقنيات توضع الطبقات الرقيقة.

مراجع الفصل الأول

[1] A. THELEN, H. KöNIG,"ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT AUFGESTÄUBTE INDIUMOXYDSCHICHTEN", NATURWISSENSCHAFTEN, VOL43,P297, (1956).

[2] D. LAMBE, Y. Y. PROSKURYAKOV, K. DUROSE, J. MAJOR, M. AL TURKESTANI, V. BARRIOZ," NEAR INFRARED TRANSPARENT CONDUCTING CADMIUM OXIDE DEPOSITED BY MOCVD" ,THIN SOLID FILMS, VOL518, P1222-1224,(2009)

[3] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية الأغشية $NI_{(X-1)}\ ZN_XO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.

[4] خ. مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZNO) المطعمة باللانثانوم(LA) و المرسبة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2016.

[5] م. العقون، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NIO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.

[6] K. L. CHOPRA, THIN FILM PHENOMENA, MC GRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK, 1969.

[7] HTTP://WWW.HAZEMSAKEEK.ORG/VB/SHOWTHREAD.PHP?2219.

[8] N. ATTAF, "ETUDE ENERGETIQUE D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE UTILISEE DANS LE DEPOT DE COUCHES MINCES DE A-SI :H", THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE CONSTANTINE1, ALGERIA, (2003).

[9] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films102-105 (1983).

[10] D. L. Smith, Thin Film Deposition: Principles and Practice, Mc Graw HILL New York (1995).

[11]A. RAHAL, "ELABORATION DES VERRES CONDUCTEURS PAR DEPOSITION DE ZNO SUR DES VERRES ORDINAIRES". UNIVERSITE D'EL OUED (2013)

[12] O. DARANFAD ,"ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE", MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE DE CONSTANTINE , P 14-24, (2010).

[13] N. BOUHSSIRA" ELABORATION DES FILMS MINCES D'OXYDE DE ZINC PAR EVAPORATIONET PAR PULVERISATION MAGNETRON ET ETUDE DE LURS PROPRIETES" ,THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE 1,(2013).

[14] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،(2018).

[15] HTTPS://CUTT.US/JSNRZ

[16] J. H. KIM, H. J. GIBB, P. D. HOWE, COBALT AND INORGANIC COBALT COMPOUNDS, WORLD HEALTH ORGANIZATION, GENEVA, SWITZERLAND, (2006) 4 , 6.

[17]G.NORMAN N.EARNSHAW 'ALAN (1997). CHEMISTRY OF THE BUTTERWORTH-HEINEMANN. 1119-1117 ISBN 0-08-037941-9.

[18] س. طوبيا، ن. عربان، "الكيمياء العامة وغير عضوية "، وكالة المطبوعات، الأردن، (1979).

[19] G. HODES, " CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF SEMICONDUCTOR FILMS ", MARCEL DEKKER, NEW YORK P.101-102, (2002).

[20]S.ADACHI,"PROPERTIES OF GROUP- IV, III-V AND II-VI SEMICONDUCTORS", JOHN WILEY AND SONS LTD, CHICHESTER- ENGLAND, P.6-20, (2005).

[21]S.HARIECH, "ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE SULFURE DE CADMIUM (CDS) PREPAREES PAR BAIN CHIMIQUE (CBD)", M.SC THESE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTIE, ALGERIE, P.39-51, (2009).

[22]R.S. MANE, C.D. LOKHANDE, MATER. CHEM. PHYS. 65,1 (2000)

[23] ن. احسين العلي ،سلسلة عناصر الجدول الدوري /15" /الكوبالت " الجمعية الكيميائية السورية

[24]A.M. PATILA, V. C. LOKHANDEB, A. C. LOKHANDEC, N. R. CHODANKARA, T. JIB, J. H. KIMC, C. D. LOKHANDEA. ULTRATHIN COBALT SULFIDE NANO-FLAMES AS AN ELECTRODE FOR HIGH PERFORMANCE SUPERCAPACITOR COMPARISON OF SYMMETRIC FSS-SCS AND INDIA. [A]THIN FILM PHYSICS UNIVERSITY,KOLHAPUR,416004.(M.S)JULY(2016).

[25] T.H. JOHNSON, PROC. INT. OPT. ENG. 433,60 (1984)

[26] S. LEITZ, G. HODES, R. TENNE, J. MANASSEN, NATU*RE 326,863* (1987)

[27] HTTPS://FR.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/SULFURE_DE_COBALT

[28] G. KULLERUD, R.A. YUND, J. PETROL. 3, 126 (1962)

[29] N. KUMAR, N. RAMAN, A. SUNDARESAN, J. SOLID STATE CHEM. 208, 103 (2013)

الفصل الثاني

طرق الترسيب والمعاينة

تمهيد:

في الفصل الأول تناولنا دراسة عامه حول الأغشية الرقيقة حيث تعرفنا على الأغشية الرقيقة وآليات نموها وأنواعها ومجالات استخدامها، وعرجنا في الأخير حول كبريت الكوبالت الذي هو محل دراستنا مع ذكر خصائصه الفيزيائية والكيميائية.وفي هذا الفصل سنتطرق إلى طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وسندخل في دراسة معمقة حول طريقة الرش الكيميائي الحراري الذي هو محل الدراسة

II–1 – مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

لغرض ترسيب شريحة رقيقة علي سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة بمجرد وصول الجسيمات لسطح **الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى** (Vanderwaals) أو تتفاعل كيميائيا معها.ويمكن ان تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات ،جزيئات اوايونات وقد تكون وسيلة نقل المواد الي الركيزة اما عن طريق المواد السائلة ،غازية اوالفراغ.

II–2– تقنيات توضع الطبقات الرقيقة

عددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة بزيادة التطور العلمي والتكنولوجي وتطورت وتعقدت الأجهزة المستخدمة في تحضيرها وأصبحت لكل طريقه من طرائق تحضير الأغشية مميزاته الخاصة لتؤدي الغرض المطلوب .إن إحدى الطرائق التي تم فيها تحضير الأغشية باستخدام المحاليل الكيميائية هي طريقة الرش الكيميائي الحراري والتي هي محل دراستنا. ويعطي الشكل(II–1) الموضح أدناه تصنيفا لطرائق ترتيب الأغشية الرقيقة وتصنف إلى نوعين الطرائق الفيزيائية physical method والطرائق الكيميائية chemical method

الشكل(II –1):مخطط توضيحي لتقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة[1]

II–2–1– الطرق الفيزيائية

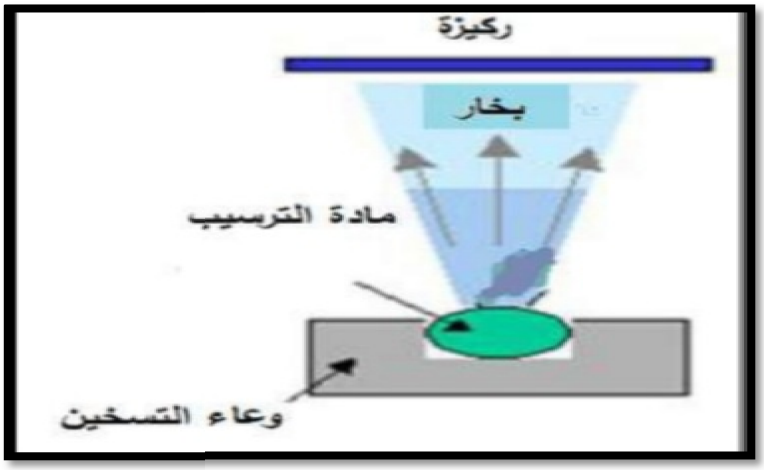
II–2–1–1 طريقة الترسيب الفيزيائي بالتبخير PVD

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD ،تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، و تشمل عمليات PVD بشكل رئيسي التبخر، والاستئصال بالليزر والرش بجميع إشكاله .

II-2-1-2- التبخير تحت الفراغ

تعتمد هذه التقنية على التسخين تحت الفراغ بحيث يتم تبخير أو تسامى المادة التي يتم ترسيبها تحت درجة حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، وهناك طرق للتسخين منها التسخين باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة أو باستخدام فعل جول، حيث الطريقة الأولى تستخدم المواد المقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية تستخدم مواد سهلة الذوبان.يكون الترسيب قليل التماسك عندما يكون الضغط ليس منخفض.

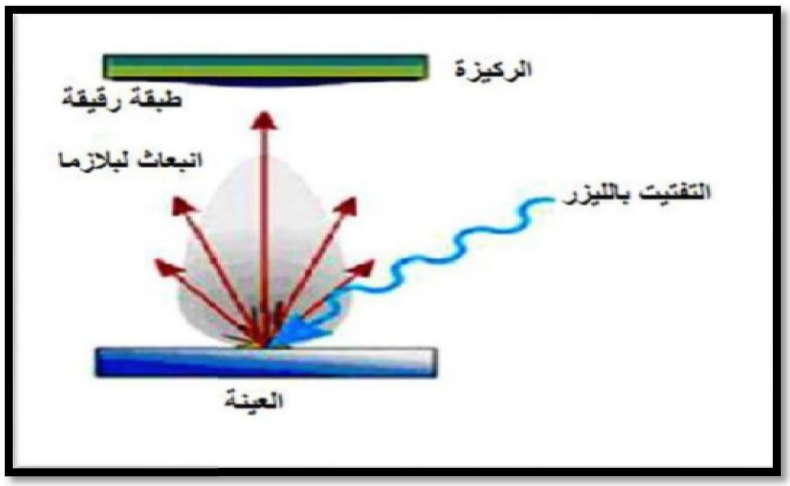
أفضل النتائج يتم التحصل عليها عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر، والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة**[2]**.



الشكل(II–2) : رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير في الفراغ[3]

II–2–1–3 - طريقة الانتزاع بالليزر

إن مبدأ ترسب طبقات رقيقة بهذه الطريقة بسيط نسبيا، حيث تركز حزمة الليزر النبضي (غالبا نانوثانية) على هدف كبير بالنسبة للحزمة، يتم وضعه في حاوية فارغة للغاية في ظل ظروف تفاعل معينة، يتم إخراج كمية من المادة من الهدف ويمكن جمعها على ركيزة توضع في اتجاه واحد، حيث تعتمد طبيعة ونوعية الإيداع على العديد من المعايير طاقة الليزر، والطبيعة والضغط على الغاز المتبقي في الغرفة، ودرجة حرارة الركيزة، وما إلى ذلك. في جميع الحالات من الضروري التحكم في نقل الأنواع من الهدف إلى الركيزة **[4]** كما يظهر الشكل**(II–3)**.

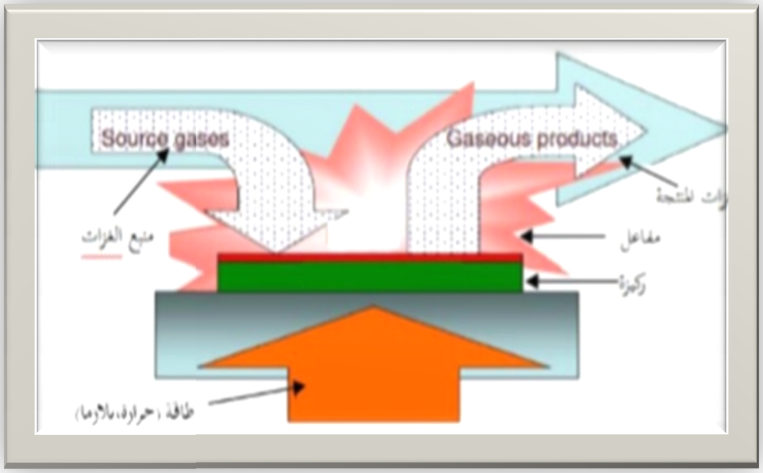


الشكل(II–3) : رسم تخطيطي يوضح طريقة الانتزاع بالليزر[5]

II-2-2- الطرق الكيميائية

II-2-2-1- طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخيرCVD

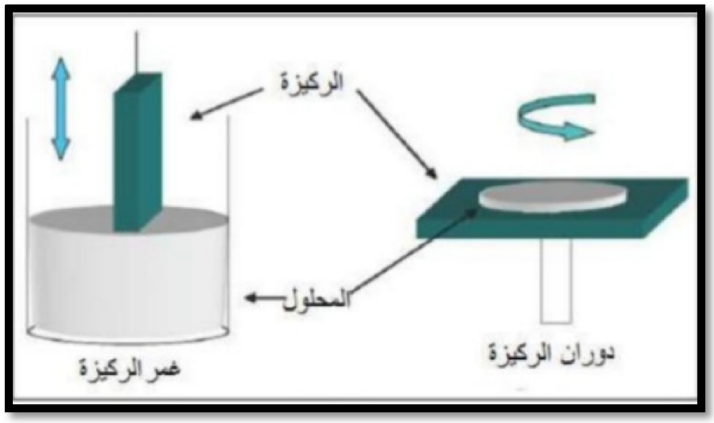
تستخدم هذه الطريقة CVD الموضحة في الشكل(II-4) للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل بتبخير المادة يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى، حيث يتألف ترسيب البخار الكيميائي من وضع مركب متطاير (Volatile Compound) من المادة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا(ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءا رقيق **[6]**.



الشكل(II-4):رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير الكيميائي[7]

II-2-2-2- تقنية المحلول الهلامي

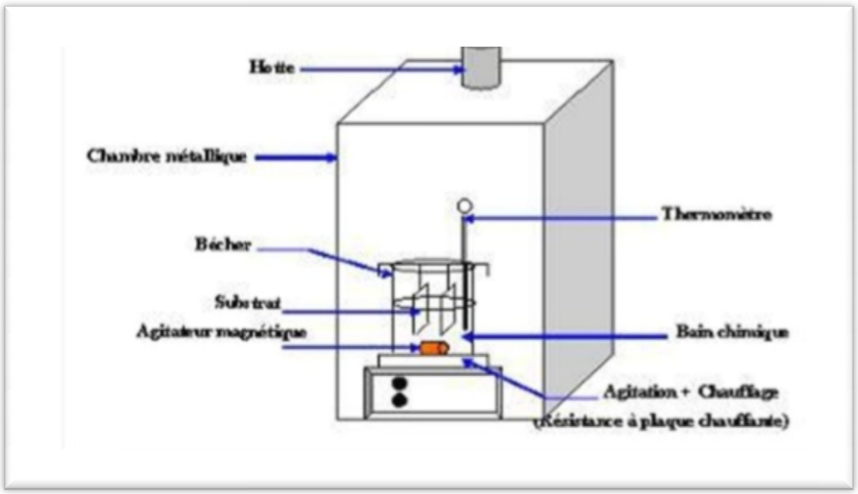
لقد تم تطوير هذه الطريقة الموضحة في الشكل(II-5)على مدى العقود الثالثة الماضية بشكل كبير انطلاقا من محلول مكون من متفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة :**إما بواسطةالغمر** أو عن طريق **الطردالمركزي** (دوران الركيزة) حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمر الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها، بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمر الركيزة .وتنتج الطبقة الرقيقة في الطريقة الثانية جراء دوران الركيزة حيث يترسب المحلول، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران ، والتسارع وخصائص المحلول. في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكال الطريقتين هي نفسها بحيث يتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب**[8]** .



الشكل(II–5):رسم تخطيطي يوضح طريقة المحلول الهلامي[8]

II-2-2–3 - طريقة الحمام الكيميائي

تعتمد طريقة الحمام الكيميائي التي ترسب فيها الأغشية الرقيقة الموضحة في الشكل (II-6) على الركيزة المغمورة جزئيا في محلولمخفف يحتوى على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني،**[9]** حيث تعتمد هذه الطريقة على استخدام عامل التعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية، مما يؤدي إلى التحرر البطئ لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الحداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج**[10].**



الشكل(II-6) : رسم تخطيطي يوضح طريقة الحمام الكيميائي(CBD) [11]

II –2–2–4- طريقة الرش الكيميائي الحراري

إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق ونوعه، وكلفة التحضير وسهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير**[12]** ، وتعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق السهلة والرخيصة الثمن والتي يمكن تحضير

أغشية رقيقة بواسطتها ،تنافس في بعض الأغشية المحضرة بالطرق الأخرى**[13]** ، وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي. وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية وقد تطورت في الستينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة تقنية اقل كلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، حيث حضرت الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساجنة وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان **(Auger&Hotl)** عام1959 إذ قام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا**[14]** .

✓ مبدأ عمله:

في هذه التقنية يتم تحضير الأغشية من خلال رش محلول أملاح المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات رقيقة جدا على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينه، تعتمد على نوع المادة المستعملة حيث تتم عملية التحلل الحراري **(decomposition Thermal)** للمركبات الصلبه المتكونة على سطح القاعدةالساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق**[15]** .

- ✓ تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها:

- طبيعة المادة الأولية المستخدمة.
- حجم قطرات الرذاذ.
- المسافة بين الركيزة وجهاز الرش.
- معدل لترسيب.
- درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور له.
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

- ✓ تتم عملية الترسيب وفق المراحل الآتية:

-انحلال القطرات الأولى للمحلول.
-انتقال الفطيرات في الهواء
-ترسب وتحلل الفطيرات على الركيزة لبدء عملية نمو لغشاء الرقيق

إن لتقنية التحلل الكيميائي الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في مايلي:**[16]**

- ✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيبة المعقدة.

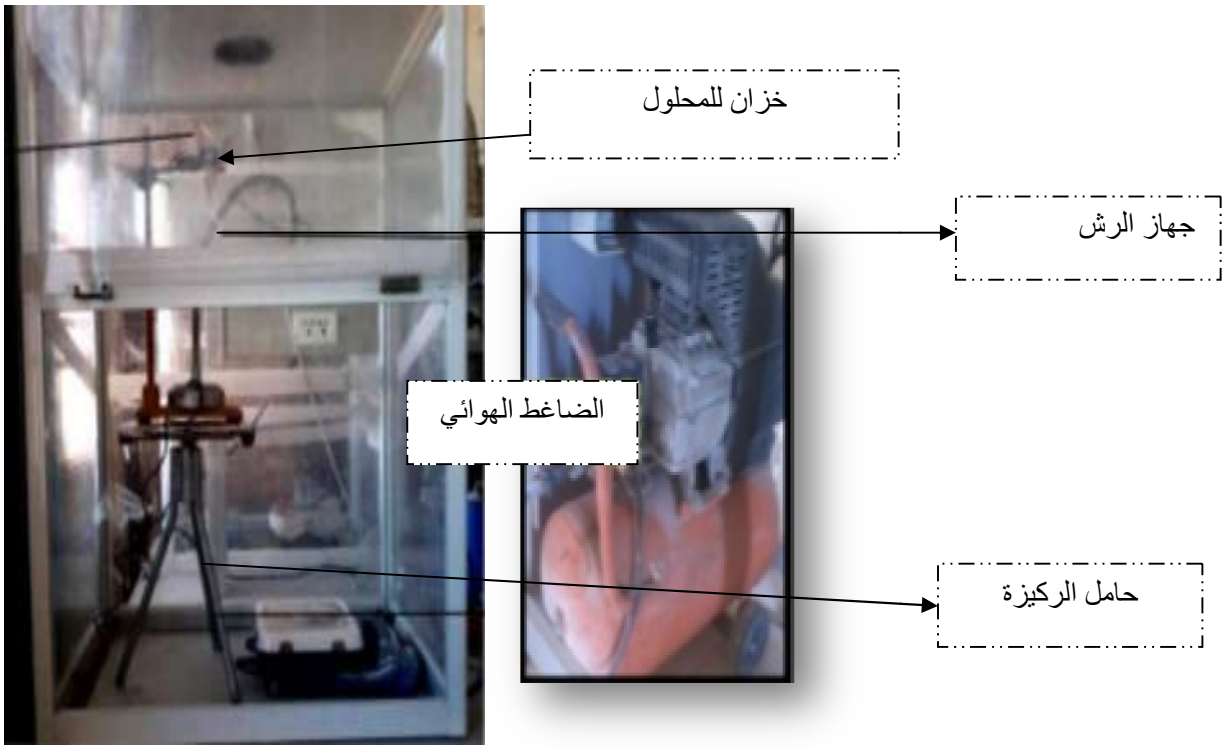
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا و ذات جودة عالية .
- ✓ لاتحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.

✍ يتم استخدام تقنية الرش باالاحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج.

منـظومة التحـلل الكيمـيائي الحراري

تتألف منظومة التحلل الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة، معظمها مصنوعة محليا يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة على قواعد مختلفة والشكل(II-7)يوضع المنظومة.

✍ منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعمله:



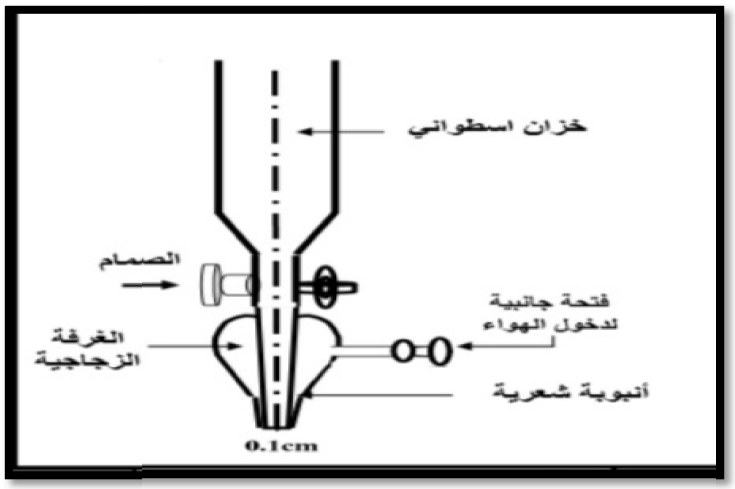
الشكل (II-7):منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة في بحثنا

✍ تتكون هذه المنظومة من الأجهزة التالية [17] :

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، ومرفق من الفتحة الثانية في مستوي أفقي بأنبوب يمر من خلاله هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط

من أسفل جهاز الرش، وعند خروج المحلول يدفع بالهواء المضغوط من فتحات جانب الفتحة الرئيسية، يمكننا في هذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول كما هو موضح في الشكل(II-8) .



الشكل(II-8): جهاز الرش

2- حامل جهاز الرش

يتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني إذ يمكن التحكم في ارتفاع جهاز الرش، عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته والتحكم في وضع جهاز الرش، بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي مع الركيزة المراد الترسيب عليها الموجودة على السخان الكهربائي.

3- السخان الكهربائي

يتم استخدام المسخن الكهربائي (المصنوع محليا) لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، ولرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل إذ أن التغيير فيها يسبب تغيير في طبيعة التركيب البلوري للمادة وبالتالي التغيير في صفاتها الفيزيائية، وتم ربط المسخن الكهربائي بجهاز متعدد القياسات الرقمي.

4- جهاز متعدد القياسات الرقمي

لمعرفة درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوعة على السخان الكهربائي، تم استعمال متعدد القياسات الرقمي موصول به محبس حراري حساس، موضوع على سطح السخان وبه عداد رقمي يؤشر لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي، إن جهاز متعدد القياسات الرقمي الذي استعمل في هذا العمل له مدى درجة حرارته يصل حتى(1000°).

5- ضاغط الهواء

يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، حيث يحتوي على منظم يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه بإتجاه جهاز الرش وذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.

✍ ايجابيات طريقة التحلل الكيميائي الحراري

- اقتصادية نظرا لقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية حيث لا تحتاج إلى أجهزة معقدة للتحضير مثل أنظمة التفريغ التي تستخدم في طريقتين الترذيذ والتبخير **[18]**.

- إمكانية تحضير أغشية رقيقة لمركبات ذات درجات انصهار عالية كما يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى،و ملائمة لتحضير اكاسيد وكبريتات هذه المواد

- يمكن تحضير أغشية رقيقة بمساحات اكبر مما توفره الطرائق الاخرئ

- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر وبنسب مختلفة

- الأغشية المحضر بهذه الطريقة لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.

✍ عيوبها

–تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة

- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط حيث لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك

II–2– مراحل نمو الأغشية الرقيقة المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

أن الخطوات الأساسية للآلية نمو الأغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تختلف عن آلية تكوين الأغشية الرقيقة، مثل التبخير الحراري في الفراغ والترذيذ والترسيب الكهربائي وغيرها من الطرائق الأخرى إذ أنها تعتمد على التحلل الكيميائي عند سطح القاعدة ويتبعها حصول بعض العمليات،مثل أكسدة النواتج المتفككة و أنماء الطبقات المطلوبة للمادة .ان الأنتقال الأنموذجي للقطرة هو عندما تصل القطرة في اللحظة التي يكون فيه المذيب قد تبخر بالكامل ومن الناحية العملية

لايمكن الحصول على أحجام قطرات متساوية، إذ أن حجم القطرات يؤدي دورا كبيرا في تحقيق افضل عملية ترسيب ومع ذلك لايمكن الحصول على الحجم المرغوب بنجاح كبير، كما ان السلوك الحراري للقطرات يعتمد على كثلتها للقطرات يعتمد على كثلتها والشكل **(II–9)** يوضح حالات الترسيب اعتمادا على حجم القطرات المكونه لها **[19].**

- **العمليةA**

تكـون القطرات كبيـرة بحيـث ان الحرارة الممتصة من وسط المحيط لن تكـون كافيـة لتبخير المحلول بالكامل عند سقوطه باتجـاه القاعدة وبمجـرد وصـول القطرات إلى القاعدة فـان المحلول يتبخر تاركا الراسبا صلبا، وفي أثناء التبخير يتبدد جزء من الحرارة فتنخفض درجة حرارة القاعدة عند هذهً نقطة ، ويصبح السطح خشنا مـن ثـم يكـون الغشاء المتكون غيـر متجـانس مما يقلل نفاذية الأغشية المحضرة ويؤثر في خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية.

- **العمليةB**

تجف القطرات قبل وصولها للقاعدة وبذلك تتبخر بعض الدقائق وهذا التبخر الموضعي للدقائق وكمية الحرارة المتبددة اقل مما هي عليه في العمليةA .

- **العمليةC**

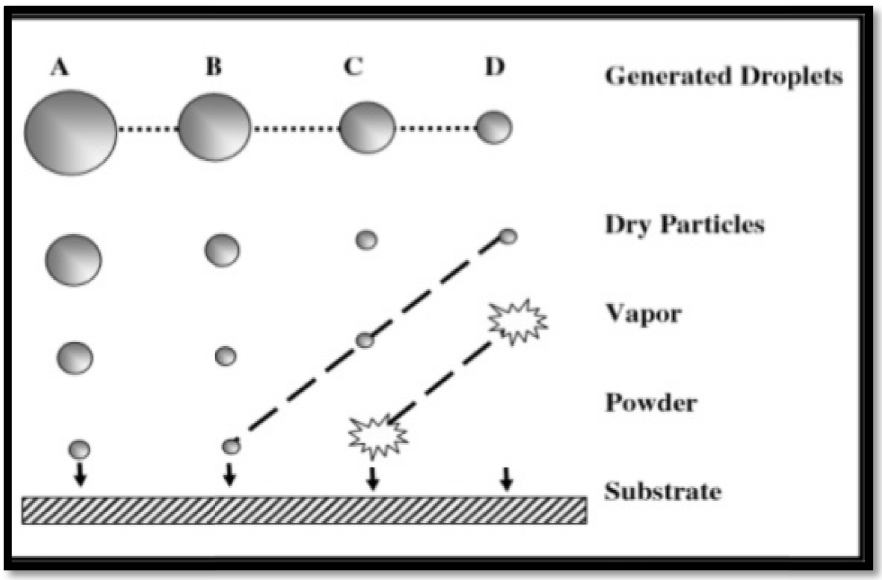
تتضمن عمليات ترسيب البخار الكيميائي لكلاسيكي التي تؤدي إلى أفضل خواص للأغشية المكونة، وفي هذه المرحلة يتبخر المحلول عند أقرب نقطة للقاعدة ، وقبل وصول الدقائق يكون الوقت كافياً لارتفاع درجة الحرارة إلى درجة حرارة الوسط إذ تتبخر أو تتسامى ويحدث تفاعل غير متجانس يتضمن مايلي:

-انتشار الجزيئات المتفاعلة عل السطح
-التصاق جزيئه واحدة أوعده جزيئات على السطح
-انتشار سطحي وإعادة اتحاد مع الشبكية ومن ثم انتشار الجزيئات الناتجة إلى حيز البخار.

- **العمليةD**

تمثل سلوك القطرات الصغيرة، وفيها يتبخر المحلول بصورة كاملة بعيداً عن القاعدة وتصبح دقائق البلورات صغيرة تكون راسبا أشبه بالمسحوق يعكر الغشاء ويقلل من نفاذية المادة ولذلك فإن التفاعلً الكيميائي في هذه الحاله يكون اسرع مما عليه في الحالات السابقة .يتضح من خلال العرض

السابق أن وعملياً الظروف لتكوين غشاء بواصفات جيدة تكون عند حجم القطرات المبينه في العملية C وعملياً لا يمكن تأكيد الظروف الدقيقة لهذه العميلة، فضلاً عن حدوث انتقال من التفاعل المتجانس إلى التفاعل الغير متجانس لعدم وجود حجم محدد للقطرات .إن خصائص الأغشية فضلًا عن تأثرها بحجم القطرات فإنها تتأثر بطبيعة ودرجة حرارة القاعدة إذ أن انخفاض درجة حرارة القاعدة يتم بالابتعاد عن الحالة C إلى الحالةA إلى الحالة B.



الشكل (II-9): عملية ترسيب لقطرات مختلفة الأحجام [19]

II–3– معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة

أن آلية النمو وتطورها تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية 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 الرقيقة وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة انطلاقا من معايير ترسيب مختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسي كما هو موضح في الجدول(**II-1**)·

الجدول (II-1):يوضع المقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب[20].

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

II-4-العوامل المؤثرة في تحديد الأغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

*** درجة حرارة القاعدة**

إن ارتفاع أو انخفاض درجة الحرارة القاعدة يؤثر بشكل كبير على طبيعة المادة الناتجة بعد التفاعل وبالتالي فإن هذا العامل يؤثر بشكل واضح على تجانس الأغشية المرسبة.

*** المسافة**

وهي المسافة بين جهاز الرش وحامل الركيزة ،حيث أن زيادة المسافة يؤدي الى تطاير رذاذ المحلول أما في حالة تقليل المسافة يؤدي إلى تجمع رذاذ المحلول.

*** معدل الرش**

يمكن التحكم في معدل الرش من خلال الفتحة الموجودة في جهاز الرش إذ أن زيادة معدل الرش بشكل كبير يعمل على تشوه الغشاء كما أن تقليل معدل الرش يمكننا من الحصول على غشاء متجانس ولكن بصعوبة.

*** زمن الترسيب**

إن عملية رش المحلول على الركائز الزجاجية لا تتم دفعة واحدة وذلك تجنبا لبرودتها بل نتركها لمدة دقيقة واحدة حتى تستعيد الركيزة درجة حرارتها الأصلية، وذلك لتجنب كسرها ومن ثم نضمن حصول إنماء بلوري للمادة المرسبة.

*** ضغط الهواء**

إن الضغط المناسب يجعل المحلول يخرج بشكل رذاذ حتى لا يتسبب في برودة القواعد الزجاجية وبالتالي عدم الحصول على الغشاء المطلوب.

II–5– تقنيات المعاينة وتحليل الأغشية الرقيقة

يعد اختيار التقنية المناسبة لتحضير أغشية نموذجية عملاً أساسياً إذ تمكننا هذه التقنيات من معرفة الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة المحضرة، لهذا سنصف نوع الأجهزة المستعملة في بحثنا ونذكر منها جهاز انعراج الأشعة السينية XRD-جهاز التحليل الطيفي UV-visible-،وجهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR.

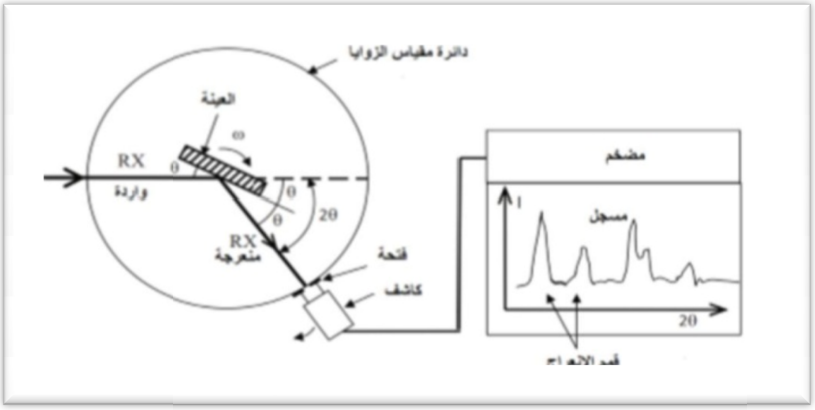
II–5–1 جهاز انعراج الأشعة السينية DRX

من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية، إذ تسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية ثوابت الخلية وحجم البلورات ومؤشرات قرائن ميلر) للعينات المدروسة وأيضا تعطينا نوعية المعلومات البلورية (غير متبلورة،أحادية أو متعددة التبلور) للمادة في شكلها الصلب.**[21]** حيث تم اكتشافها من قبل العالم رونتجن سنة 1895م وقد توصل إلى أن الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات أطوال موحية بين A°(0.1–10) تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما.**[22]** حيث في هذه الدراسة تم استخدام جهاز PROTO MANUFACTURINGلانعراج الأشعة السينية وهو من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System) كما هو موضح في الشكل**(II–10)** حيث يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من حامل العينة وكاشف الاشعة السينية ,كاشف لعد الأشعة السينية المنعرجة.

الشكل(II-10) : جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل

II-5-1-1- مبدأ حيود الأشعة السينية

عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي أحادى لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ عن سطوح البلورة المتوازية والشكل(**II-11**) يوضح تشخيصا بالأشعة السينية .



الشكل (II-11):تشخيص بالأشعة السينية[23]

وقد تمكن العالم الإنجليزي (w.l.bragg) من استنتاج قانونه المبنى على أساس أن الفرق فيالمسار بين شعاعين يساوى مضاعفات الطول الموجي .ويبين الشكل التالي (**II-12**) حيود الاشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة ويكتب قانون براغ في الصورة ألآتية **:**

حيث أن:

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_B \qquad (\textbf{II-11})$$

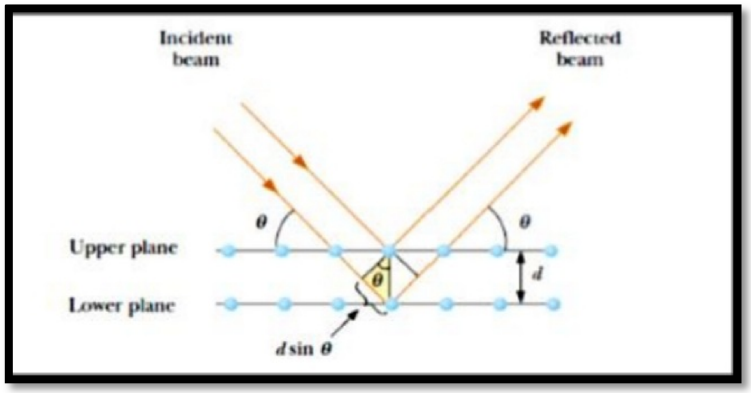
Θ_B : زاوية براغ

λ :الطول الموجى

n_r:عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس(n=1,2…..)

d_{hkl}: المسافة البينية بين مستويين متجاورين

يحدث انعكاس براغ فقط عندما يكون الطول الموجي(λ) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية dhkl بين مستويين متعاقبين في البلورة ،أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو($\lambda \leq 2$ dhkl)**[24]**.



الشكل(II–12): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة.

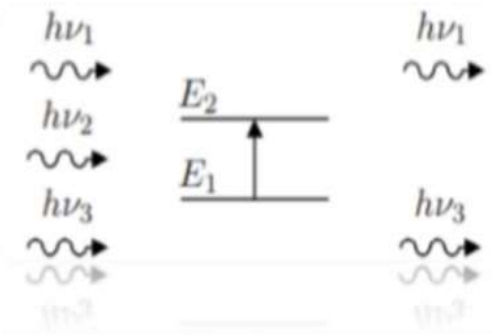
II-2-5-مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR

ترتكز تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء ويتم تحويلها حسب تواترها إلى طاقة دوران أو طاقة اهتزاز، وبما أن طاقة الاهتزاز أكبر من الدوران**[25]**،فإن أي تغيير في طاقة الاهتزاز يرافقه عدة تغيرات في طاقة الدوران ،مما يؤدي إلى إنتاج عصابات امتصاص اهتزاز دوران حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العددالموجي إلى:**[26]**

- الأشعة تحت الحمراء القريبة cm^{-1}(4000-13300)
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطةcm^{-1}(400-4000)
- الأشعة تحت الحمراء البعيدةcm^{-1}(20-400)

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى لأن هذه المنطقة توافق مجال طاقة اهتزاز جزيئات المادة ، لهذا يمكن أن نجد فيها كفاية من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة.

الفوتون الذي طاقته ($h\upsilon$) المساوية لفارق الطاقة (E_2-E_1) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الاشعاع الصادرة، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيئات ، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية .بما أن كل نمط ، إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص**[27]**.



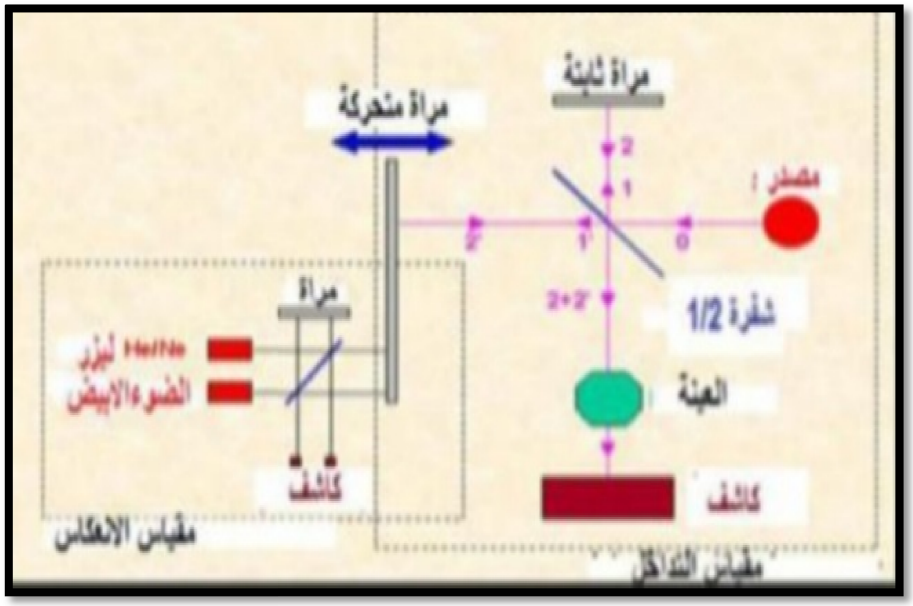
الشكل(II–13): امتصاص الأشعة تحت الحمراء

II-5-2-1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يستخدم جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء(IR Affinity) كما هو موضح في الشكل (**II–14**) من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة ،عن طريق قياس إمتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات ،يتم مقارنة نمط الإمتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة ومبدأ عمله موضح في الشكل(**II–15**).

الشكل (II–14) : جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحنى، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراري) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه .للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء**[28]**.

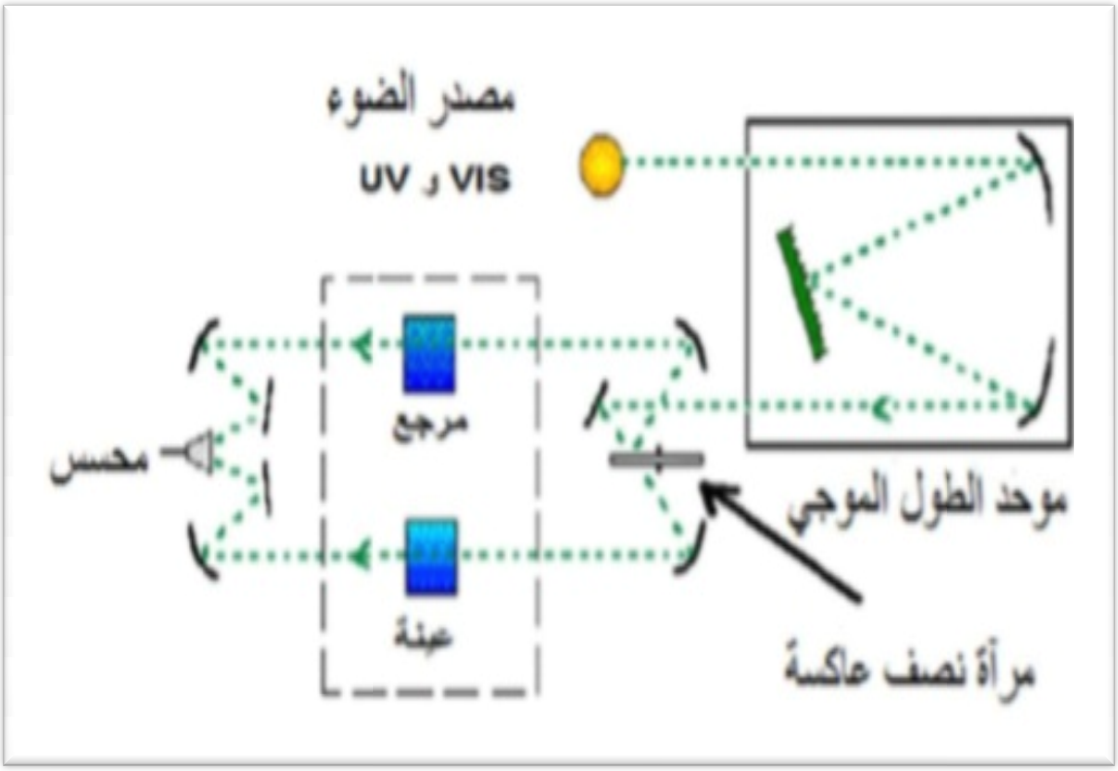


الشكل(II–15):رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء[28]

II-5-3- جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئي

تتميز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقا للفاصل الزمني الطول الموجي الذي يتم فيه إجراء القياسات إذ يمكننا تمييز النطاقات التالية :الأشعة فوق البنفسجية مرئية،الأشعة تحت الحمراء والميكروويف...الخ **[29].**

أن مبدأ هذه التقنية تعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى **[30]**.



الشكل(II–16) :يوضح مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV-1800) الظاهر في الشكل**(II–17)** ،مبدأ عمله يعتمدعلى مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين – الديتريوم) كما هو موضح في الشكل**(II–16)** .

الشكل(II–17):جهاز التحليل لطيفي(UV-VIS)

*** مبدأ عمله**

تمر حزمة الضوء الناتج عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي ،بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع ويكون عادة من الزجاج ،ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها،**[31]**.حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات للحصول على معامل الامتصاص،عرض الفجوة المحرمة ،معامل الانكسار وطاقة أور باخ ...الخ وبالتالي تحديد خصائصه البصرية حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجى.

الخلاصة

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى طرق ترسيب الأغشية الرقيقة، وقد صنفت إلى طريقتين طريقة فيزيائية وطريقة كيميائية إذ أن لكل طريقة خاصية تميزها عن الطرق الأخرى، وقد قمنا بدراسة طريقة الرش الكيميائي الحراري دراسة مفصلة وعميقة والتي تشمل بحثنا كما قمنا بإعطاء مقارنة بين مختلف طرق الترسيب، كما تطرقنا إلى طرق المعاينة من اجل تحديد الخصائص الضوئية والبنيوية للأغشية المحضرة للأجهزة المستعملة في المعاينة ومبدأ عملها . وفي الفصل الموالى سيتم التطرق إلى خطوات العمل التجريبي والعمل على مختلف طرق المعاينة المتبعة في معالجة الأغشية المرسبة. ومن ثم تحديد خصائصها.

مراجع الفصل الثاني

[1] خ. قنجراوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO2وحساب عرض المجال المحضور للإنتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية،المجلد36،العدد05‘(2014).

[2] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par SprayPyrolyse", thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).

[3] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D’électrode Positive et d’électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006)

[4] A.Chennofi, «l’effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches mince d’oxyde d’Indium déposées par Spray Ultrasonique»,
Mémoire de magister, université Biskra, (2012).

[5] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen, “Physical Rev”, 64 (2001) 235201.

[6] B.Azzououm ahmed " Etude des couches minces du monoxyde de nickle NiO" Mémoire de MAGISTER,Universite D’oran,(2014).

[7] http://www.usinenouvelle.com, (2016/04/25).

[8] R. Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters, 59, P. 1497-1501(2005).

[9] G. Hodes," Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P. 49-146 (2002).

[10] K.L. Chopra, "Thin Films Phenomena", (Me Graw - Hill New York), (1969).

[11] E. Sader, "CdTe/CdS thin film solar cells-An Overview", Fourth international conference on physics f condensed matter university Jordan , April (2000).

[12] 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)

[13] 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 theirstructural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435,(2003) 78-82.

[14] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no3, pp. 333–340,(1983**).**

[15] G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006).

[16] ب. جهينة، وصفاء لبيهات" دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمه (Cu)"مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2018)**.**

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

[18] ه. سعد رشيد فهد،" تحضير أغشي(ZnO) الرقيقة والمشوبة Alالمحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة بعض الخواص التركيبية معالجة الصور، رسالة ماجستير /الجامعة المستنصرية، (2008) .

[19] F. Yineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Présente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine,(2010).

[20] 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).

[21] ص. م. متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية،المملكة العربية السعودية، ص·19،17-99 (2015)**(**

[22] ر.ص.ع.الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnxO Ni(1-x) المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" رسالة ماجيتير ، جامعة ديالي ، العراق،(2011)

[23]C. Salim " Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS " mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas - Sétif,(2012).

[24]G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux,(2006) .

[25] S. Manual Minerals, "Powder diffraction Files", joint committee on powder diffraction standares, USA, (2003).

[26] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addition Wesely London, (1978)·

[27] ع .س .أبو المجد، "التحليل الطيفي بإستخدام الأشعة تحت الحمراء"، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي،ص. ، 12-26،45.

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

[29] D. ouarda Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasoniqu Université mentouri-Constantine .

[30] F. HADJERSI , "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" , Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011).

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

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

تمهيد :

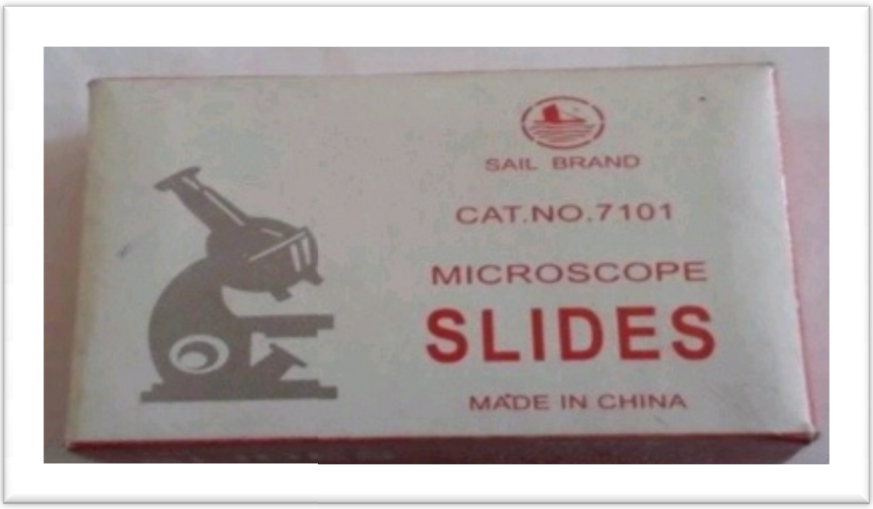
يتضمن هذا الفصل الأخير خطوات العمل التجريبي لتحضير الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكوبالت (CoS) والمحضرة تحت درجات حرارة أرضية مختلفة (250, 300, 350,400°C) والتي اختيرت اعتمادا على دراسات سابقة. كما يتضمن هذا الفصل عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصائص الضوئية (النفاذية، الامتصاصية، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ، معامل الامتصاص...إلخ) ومن أهم التقنيات المستخدمة في هذا العمل هي الأشعة فوق البنفسجية وحيود الأشعة السينية و مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتي من خلالها يتم التوصل لنتائج حول الخواص المذكورة سابقا

III-1- خطوات التجربة

III-1-1- تهيئة ركائز الترسيب

الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير طبقات رقيقة على ركائز زجاجية إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل ضمن جو معقم، كما أن اختيار نوعية الركيزة يعد من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة، حيث اعتمدنا في بحثنا هذا على استخدام ـ ركائز زجاجية من نوع MICROSCOPE SLIDES ذو الأبعاد (7x2) cm^2 x1mm حيث تم تنظيف القواعد الزجاجية للتخلص من الشوائب التي تؤثر على خواص الأغشية المحضرة وحتى تكون جاهزة الاستعمال يجب اتباع الخطوات التالية:

1. غسل الركائز الزجاجية جيداً بالماء المقطر والصابون للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية.
2. نعيد غسلها بالماء المقطر ونغمرها في وعاء يحتوى على الايثانول.
3. نغمرها في محلول الميثانول لإزالة أية آثار دهنية أو عوالق متبقية على سطحها.
4. غسل الركائز الزجاجية جيداً بالماء المقطر.
5. تجفيفها بواسطة مناديل الورق.



الشكل (1-III): يوضح الركائز الزجاجية المستعملة في بحثنا

III-1-2- تحضير المحلول ومراحل التجربة

✓ المركبات المستخدمة

-الثوريا (CH_4N_2S) كمصدر لكبريت S.

- نترات الكوبالت $(Co(NO_3)_2.6H_2O)$ كمصدر للكوبالت

- ماء مقطر

الشكل (2-III) : مادة الثوريا

الشكل (3-III) : مادة نترات الكوبالت

✓ تحضير المحلول

تم حساب الكتل المراد إذابتها باستخدام العلاقة التالية:

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

C : التركيز المولي(mol/L)

V : حجم المحلول (L)

M : الكتلة المولية (g/mol)

✍ تتمثل خطوات تحضير المحلول فيما يلي:

يتم الحصول على محلول الكبريتيد الكوبالت وذلك بإذابة m_1= 1.406 g من الثوريا $CS(NH_2)_2$وزنها الجزيئي (76.12 g/mol) كمصدر لأيونات الكبريت، اما بالنسبة لمحلول نترات الكوبالت $(Co(NO_3).6H_2O)$ ويتم ذلك بإذابة m_2= 1.746 g في حجم v=150 ml من الماء المقطر وزنها الجزيئي (291.03 g/mol) للحصول على شوارد الكوبالت، وبعدها يمزج المحلول جيدا بواسطة مخلاط مغناطيسي فيظهر اللون الوردي، ونترك المحلول لمدة 10 دقائق وبعد ذلك نستعمله لأجل الترسيب .

✍ كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من اجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط نذكر:

1. ضبط درجة حرارة الركيزة في كل مرة على أحدى الدرجات المبرمجة في هذا العمل (250, 300, 350, 400 °C).
2. معدل رش المحلول (5 mL/min).
3. الرش لمدة 10 دقائق متقطعة، حيث لا يمكن الرش على القواعد دفعة واحدة تجنبا لكسرها.
4. المسافة العمودية بين نهاية جهاز الرش والقاعدة الزجاجية تقريبا (30 cm) .
5. ضغط الهواء (2 bar).

III-1-3-عملية ترسيب الأغشية الرقيقة

بعد تحضير المحلول المراد ترسيبه وتنظيف الركائز وتجهيز منظومة الرش نبدأ عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر بمجموعة من الخطوات وهي:

- ✓ توضع الركائز فوق السخان الكهربائي وتسخن تدريجيا إنطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة (250 °C) وهذا لتجنب تأثر الركائز بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة .
- ✓ بعدما يتم التسخين، بإستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة كبريتيد الكوبالت على سطح الركيزة.

- ✓ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنبا لبرودتها بل نترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة وذلك لتجنب كسرها، وهكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب .
- ✓ بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الإنماء البلوري وعدم انكسارها بسبب الفروق في درجة الحرارة.
- ✓ تكرر نفس الخطوات مع بقية درجات الحرارة (300,350,400 °C) .

III-1-4- تحديد سمك الأغشية

- ✓ بغرض تحديد سمك الأغشية المحضرة لكبريتيد الكوبالت تم استخدام الطريقة الوزنية التى تحسب عن طريق العلاقة التالية (III-2):

$$d = \frac{\Delta m}{\rho . A} \qquad \textbf{(III-2)}$$

حيث:

Δm :الفرق في وزن الركيزة.

ρ :كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^3).

A :مساحة الركيزة أو الغشاء.

الجدول (III-1) : قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.

T(C°)	250	300	350	400
السمك (nm)	795.128	713.522	684.133	527.141

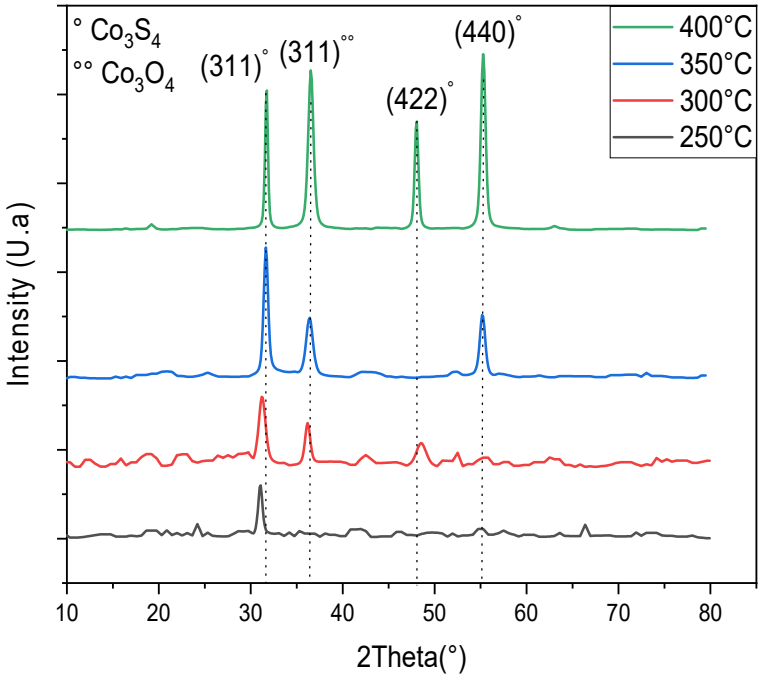
نلاحظ ان السمك ينقص بزيادة درجة الحرارة وهذا يعود الى احتمال نسبة الكبريت تنقص لأن الكبريت يصنف من المواد الطيارة عند ارتفاع درجة الحرارة.

III-2- انعراج الاشعة السينية (DRX)

يتم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة، ومن خلالها يتم التأكد من نوع المادة وبنيتها البلورية عن طريق مقارنة طيف الانعراج الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة JCPDS القياسية الخاصة بالمادة المحضرة.

تمت معالجة الأغشية المرسبة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع : AXRD- PRO) (Benchtop Powder Diffraction System و الموجود على مستوى مخبرالفيزياء كلية العلوم

الدقيقة جامعة الوادي، وذلك لمعرفة طبيعة البنية البلورية للأغشية المحضرة، وكذا تحديد المعلمات البنيوية والاتجاهات المفضلة للتبلور من خلال أطياف انعراج الأشعة السينية الموضحة في الشكل (III -4) .



الشكل (III-4) : يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكوبالت

يوضح الشكل (III- 4) منحنيات حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة عند درجات حرارة مختلفة (250,300,350,400 C°)،حيث تمت معالجتها عن طريق برنامج Highscore والتي تم رسمها ببرنامج (Pro Origin 9.1) ، من خلال تحليلها تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الاشعة السينية وبزوايا مختلفة على الاغشية. بالنسبة للشريحة المحضرة عند درجة حرارة 250 C° نلاحظ وجود قمة الموافقة (2θ=31.22) ،وبالمطابقة مع البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01نلاحظ أن الشريحة المحضرة تتطابق بشكل جيد مع مرحلة Co_3S_4 كما أكد أيضا أن العينة المحضرة لها بنية مكعبة وهي تنتمي لفضاء المجموعة(Space group): (Fd-3m) وعدد فضاء المجموعة :(Space group number) هو (227). يتضح انها موافقة للمستوى البلوري (311) ، اما بالنسبة للشريحة المحضرة عند درجة حرارة 300 C° نلاحظ وجود ثلاث قمم عند الزوايا الاولى في حدود (2θ=31.22) والثانية حوالي (2θ=36.12) والثالثة حوالي (2θ=47.82) الموافقة للمستويات البلورية (311) ،(311) و(422) على التوالي ،حيث تمثل القمم (311)،(422) الموافقة ل (2θ=31.22) و (2θ=47.82) تنتمي للمركب Co_3S_4 حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-

073-01 والقمة (311) الموافقة ل (2θ=36.12) تنتمي للمركب Co_3O_4 حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 ،عند الشريحة المحضرة عند درجة حرارة C° 350 نلاحظ اختفاء القمة الموافقة للمستوي البلوري (422) وظهور قمة عند الزاوية (2θ=55.19) الموافقة للمستوي البلوري (440) ، حيث تمثل القمم (311)،(440) الموافقة ل (2θ=31.22) و (2θ=55.19) تنتمي للمركب Co_3S_4 حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 والقمة (311) الموافقة ل (2θ=36.12 تنتمي للمركب Co_3O_4 حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 ،بالنسبة للشريحة المحضرة عند درجة حرارة 400C° ظهور اربعة قمم عند الزوايا التالية (2θ=31.22) (2θ=36.12،2θ=47.82) و(2θ=55.19) الموافقة للمستويات البلورية (311) ،(311) ،(422) و(440) على الترتيب، حيث تمثل القمم (311)،(422) و(440) الموافقة ل (2θ=31.22) و (2θ=47.82) و (2θ=55.19) تنتمي للمركب Co_3S_4 حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 والقمة (311) الموافقة ل 2θ=36.12 تنتمي للمركب Co_3O_4 حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 ،وهو ما يدل على أن الشرائح الناتجة متعددة التبلور والاتجاه السائد للنمو هو (440) حيث بلغت اكبر قيمة عند الزاوية (2θ=55.19) للمركب Co_3S_4.

كما أكد أيضا أن العينات المحضرة لها بنية بلورية مكعبة وهي تنتمي لفضاء المجموعة): (Fd-3m) (Space group وعدد فضاء المجموعة :(Space group number) هو (227).

المميز ب :A° a = b = c= 9.40 ، $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ ، $V = 832.04\ A°^3$ ، $d = 4.87\ g/cm^3$

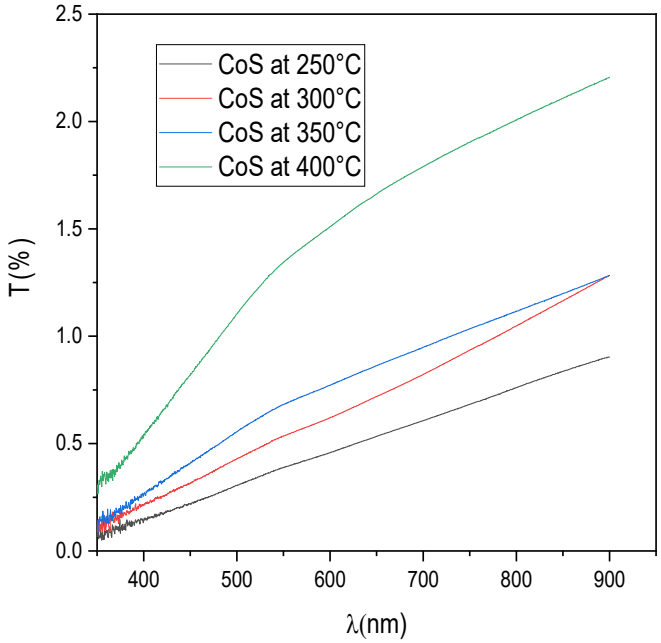
III-3-الخصائص الضوئية

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية والمرئية، حيث هذه الخصائص تسمح بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. ومن هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقي، طاقة أور باخ.....إلخ.

III-3-1- النفاذية

تمت دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (350-900 nm) لجميع أغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة (250,300,350,400 C°)، كما يوضح الشكل (III-5) من خلال البيان للنفاذية كدالة للطول الموجي، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية. وذلك من خلال المعالة التالية :

$$T(\%) = \left(\frac{I_T}{I_0}\right).100 \quad (3\text{-III})$$



الشكل (III-5) : منحنى أطيا ف النفاذية لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

توضح النتائج أن النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (350-380 nm) وهذا يدل على الامتصاص العالي للفوتونات الساقطة على الغشاء، ومن ثم تبدأ في الزيادة تبعا لزيادة الطول الموجي في المنطقة المرئية. بينت هذه النتائج أن أغشية كبريتيد الكوبالت لا تتجاوز(1.45%) في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء مع نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية و تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية (400 -900 nm) وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية، وهذا يدل على أن النفاذية لا تعاني من امتصاص عالي **[1]**.

نلاحظ من الشكل أن النفاذية للشرائح المحضرة لكبريتيد الكوبالت عند درجات الحرارة المختلفة (250,300,350,400°C) حيث نلاحظ أن النفاذية المتوسطة للشرائح تزداد بإزدياد درجة الحرارة كالاتي: (0.49,0.68,0.77,1.45%) بالترتيب. كما نلاحظ ايضا عند زيادة درجة حرارة الترسيب (250,300,350°C)، زادت قيم النفاذية زيادة طفيفة هي على التوالي(0.49,0.68,0.77 %) ضمن مدى الأطوال الموجية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء ، إذ أن النفاذية ازدادت بصورة ملحوظة عند زيادة درجة حرارة الترسيب من (350 C°) إلى (400 C°) لتبلغ (1.45%) ضمن منطقة الطيف المرئي.

ان قيمة النفاذية التي حصلنا عليها تفسر إلى نعومة وتجانس نسبي لسطح الأغشية ونعومة سطح الغشاء يقلل من تشتت الضوء الساقط عليه **[2]**.

III-3-2- الامتصاصية

تمت دراسة قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (400-900 nm) لجميع أغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة (250,300,350,400 C°). يوضح الشكل (III-6) العلاقة البيانية للامتصاصية كدالة للطول الموجي كما في الشكل.

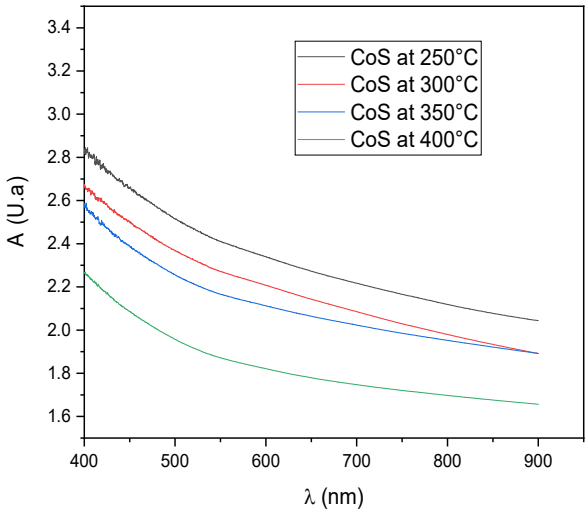
وتعطى بالعلاقة التالية:

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right).100 \qquad \text{(4-III)}$$

وبما ان التدفق الكلي محفوظ يمكن ان نكتب:

$$I_A+I_T+I=I_0 \qquad \text{(5-III)}$$

$$T+R+A=1 \qquad \text{(6-III)}$$



الشكل (III-6) : منحنى أطيا ف الامتصاصية لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

أبدى طيف الامتصاصية سلوكا معاكسا للنفاذية حيث أن الامتصاصية لكافة الأغشية تكون أعظم ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية (الأطوال الموجية القصيرة) أي أن الأغشية المحضرة تمتاز بامتصاصية عالية عند الأطوال الموجية القصيرة ونلاحظ أنها تقع ضمن المنطقة المرئية وبذلك يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية، تبين النتائج أن الامتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي حيث تأخذ أعلى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة كما نلاحظ أنها تتناقص مع زيادة

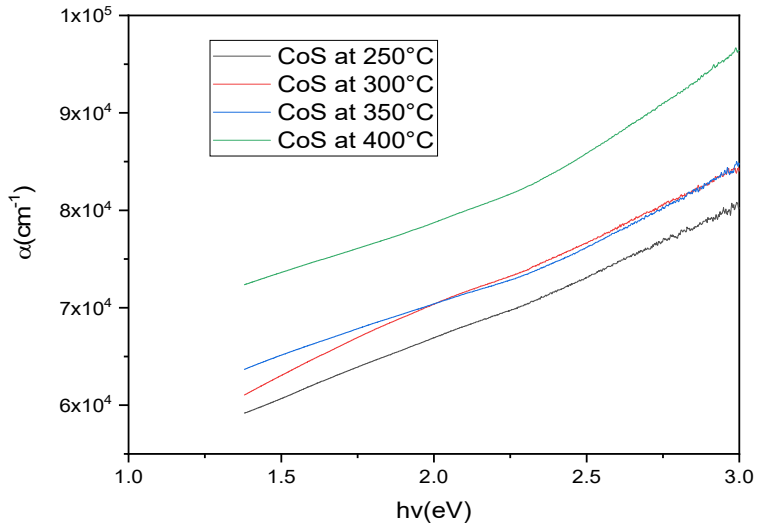
درجة حرارة القاعدة حيث تتراوح قيمها ما بين (2.37,2.23,2.16 U.a) عند درجات حرارة (250,300,350C°) ثم تقل عند (400 C°) لتصبح(1.88 U.a) وهذا يعود إلى إمتصاص الأغشية لطاقة الفوتونات الساقطة التي تكون متقاربة لطاقة الفجوة الممنوعة. ويفسر تناقص قيمها عند الأطوال الموجية الطويلة بسبب قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتون **[3].**

III-3-3- معامل الامتصاص

تم حساب معامل الامتصاص باستخدام العلاقة (III-3) إنطلاقا من أطياف النفاذية لأغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجة حرارة الأرضية المختلفة (250,300,350,400 C°)، ورسمت العلاقة البيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما يوضحه الشكل (III- 7).

$$(T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \qquad \text{)III-7}$$

حيث :
α :معامل الامتصاص
d : سمك الطبقة الرقيقة
R: معامل الانعكاس



الشكل (III- 7): منحنى تغيرات معامل الامتصاص لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة

يعتمد معامل الامتصاص(α) على خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية **[4]**، وقد بين المنحنى أن قيم معامل الامتصاص α أكبر من أو يساوي **(10^4 cm^{-1})** فهي

تزداد بزيادة طاقة الفوتون مما يدل على حدوث انتقال إلكتروني مباشر من الحالات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى الحالات الممتدة في حزمة التوصيل والتي من خلالها يتم التعرف على فجوة الطاقة البصرية.

كما نلاحظ من الشكل أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص وخاصة عند الطاقات العالية، حيث من خلال مقارنة القيم المتوسطة لمعامل الامتصاص عند درجات الحرارة المختلفة تم تسجيل أعلى قيمة متوسطة لمعامل الامتصاص عند درجة الحرارة(400 C°) يكون ($8.21.10^4$ cm^{-1}) ونقصت قيمته بنقصان درجة الحرارة حيث عند (300 C °) و(350C°) تكون قيمة معامل الامتصاص متقاربة ($7.21.10^4$ cm^{-1}) ($7.28.10^4$ cm^{-1}) على التوالي ،وعند نقصان درجة حرارة نلاحظ أن القيمة المتوسطة لمعامل الامتصاص تناقصت قليلا حيث عند الدرجة 250 C°) (يكون ($6.89.10^4$ cm^{-1}).

III-3-4- الفاصل الطاقي

إن دراسة عملية الامتصاص البصري لهذه المواد يوفر لنا طريقة سهلة و بسيطة للتعرف على بعض مميزات تركيب حزمة الطاقة البصرية لهذه المواد **[5]**، تم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$)ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، تعبر نقطة التقاطع هذه على قيمة الفاصل الطاقي للانتقال المباشر المسموح كما يوضح الشكل (III-8). ويمكن حسابه بإستخدام العلاقة التالية:

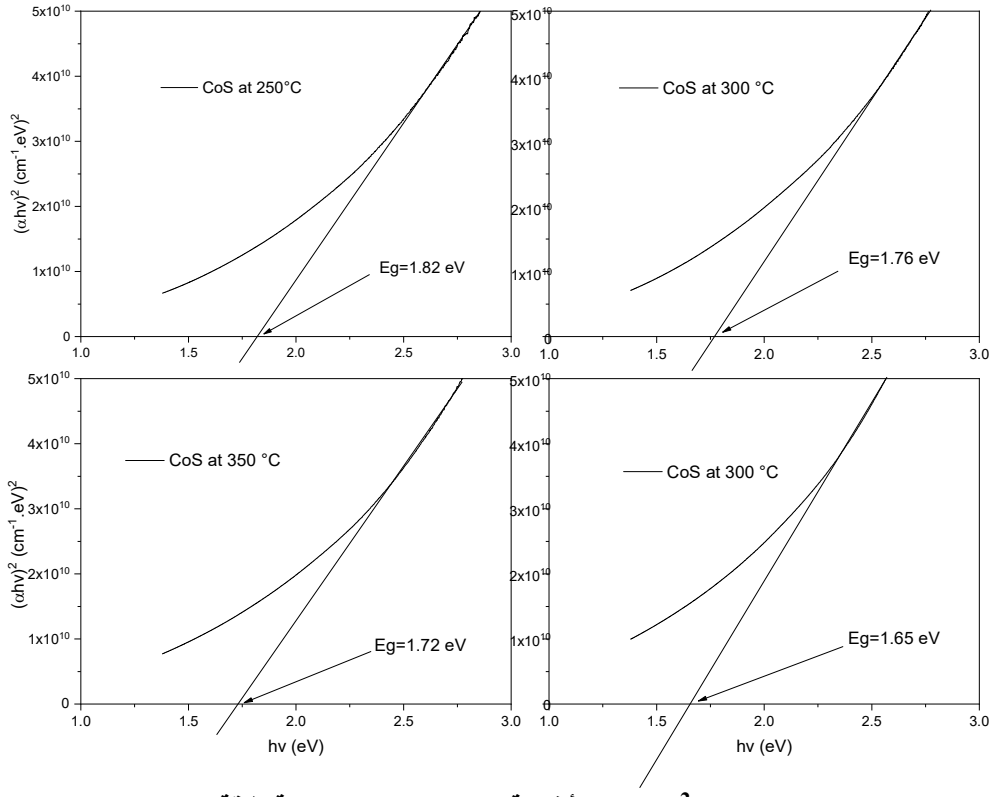
$$(h\vartheta\alpha)^2 = B(h\vartheta - Eg) \qquad \text{(8-III)}$$

حيث:

ϑ : طاقة الفوتون الساقط

Eg:فجوة الطاقة الممنوعة

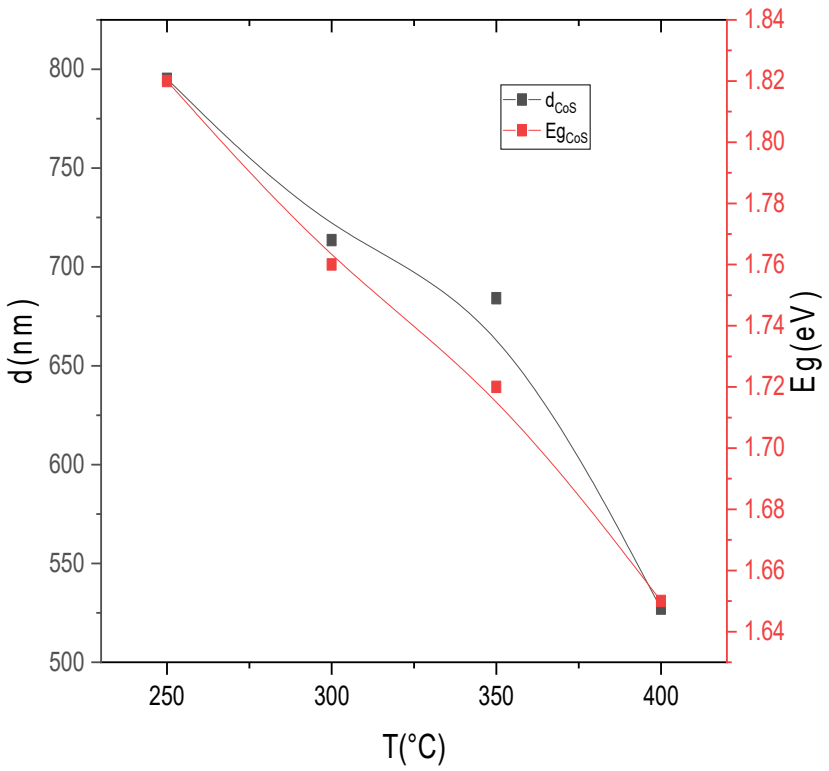
B:ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال



الشكل (III-8) : منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة

تم تحديد قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجة حرارة الأرضية المختلفة (250,300,350,400 C°). نلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص بمقدار قليل مع زيادة درجة الحرارة حيث تراوحت قيمتها بين (1.82 eV) إلى غاية (1.72 eV) وذلك عند زيادة درجة حرارة القاعدة من (250-350C°) ، في المقابل تنقص قيمة الفاصل الطاقي عند درجة الحرارة(400C°) حيث وصلت قيمته إلى (1.65eV). يعني أن الشريحة أصبحت ماصة.

يوضح الشكل (III-9) منحنى تغيرات الفجوة الطاقية (Eg) والسمك (d) لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضرة بطريقة الرش الكيميائي حسب درجات حرارة مختلفة (250,300,350,400 C°) . حيث نلاحظ نقصان في قيم الفجوة الطاقية وسمك الاغشية عند زيادة درجة الحرارة معا .

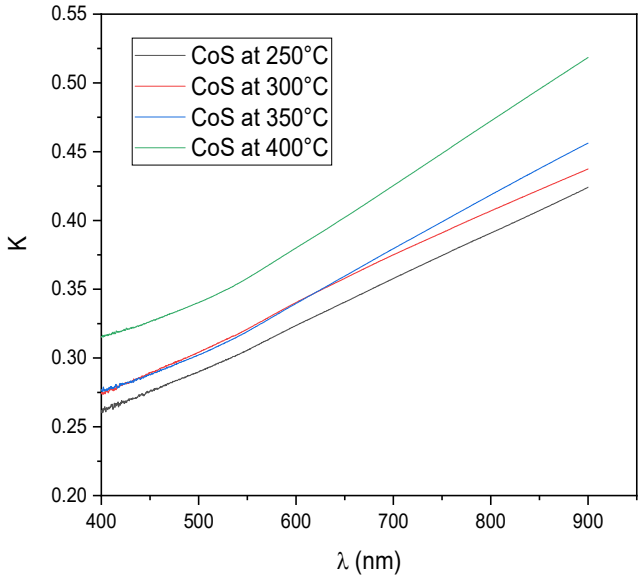


الشكل (9-III) : منحنى تغيرات الفجوة الطاقية (Eg) السمك (d) حسب درجة الحرارة

III-5-3-معامل الخمود

معامل الخمود هو مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، ومن ثم فهو يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق **[1]**. الشكل (10-III) يوضح تغير معامل الخمود بدلالة الطول الموجي لأغشية كبريتيد الكوبالت حيث تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة (9-III).

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \text{(9-III)}$$



الشكل (III-10) : منحنى تغيرات معامل الخمود لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة

نلاحظ من خلال المنحنى زيادة قيم (K) تدريجيا بزيادة درجة الحرارة وتحركها نحو الأطوال الموجية العالية وهذا يتوافق مع سلوك معامل الامتصاص هذا ناتج عن الارتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الامتصاص أي أن تأثير قيم معامل الامتصاص ينعكس كليا على قيم معامل الخمود وهذا يتفق مع الدراسات السابقة **[6]**.

III-3-6-طاقة اورباخ

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الامتصاص [7] وفق المعادلة (III-10) .

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\vartheta}{Eu}\right)} \qquad \text{(III-10)}$$

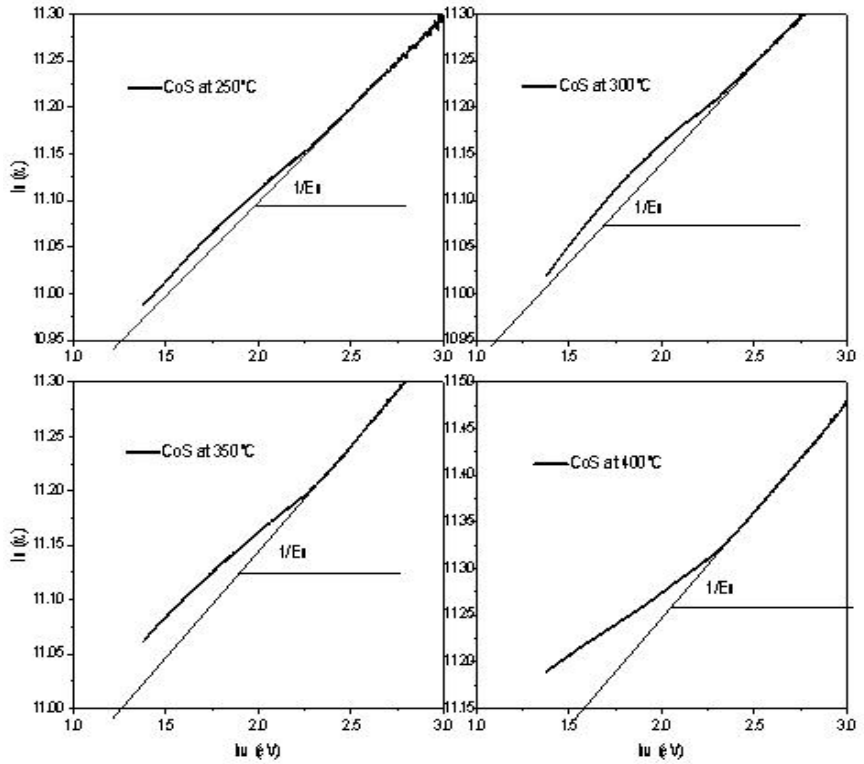
α_0: معامل االمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص الدنيا

Eu: طاقة أور باخ

يمكن تحديد قيمة طاقة أور باخ انطلاقا من المنحنى البياني من خلال حساب الميل (1/Eu)

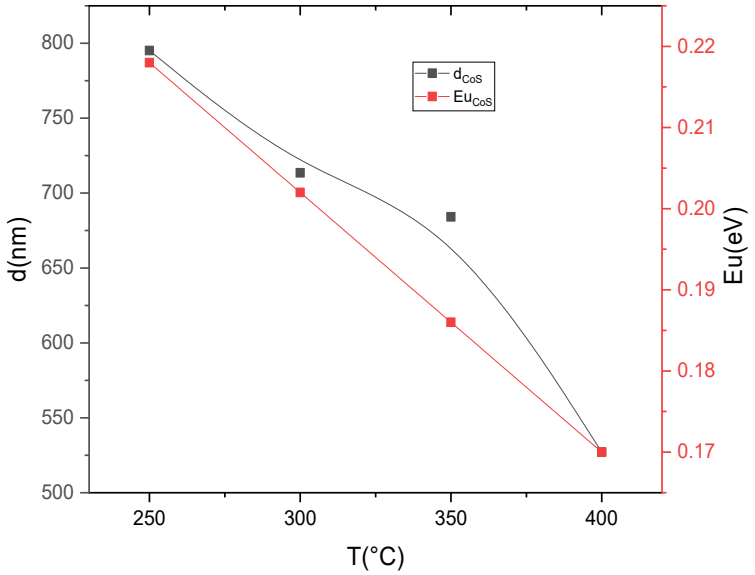
يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (Eu) انطلاقا من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ($\ln \alpha$) (بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hν) للأغشية المحضرة كما هو موضح في الشكل (III– 11). حيث طاقة أورباخ تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص.

يوضح الشكل (III– 11) قيم طاقة أورباخ لأغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجة حرارة الأرضية المختلفة ، حيث وجد أن قيمة طاقة أورباخ تنقص بزيادة درجة الحرارة، حيث تتراوح قيمتها مابين (0.2142-0.1743 eV) وذلك عند درجات الحرارة (250-400 C°) ، حيث عند درجة الحرارة (300 C°)تكون قيمة طاقة أورباخ (0.2013 eV) أما عند (350 C°) تنقص قيمة الطاقة لتصبح (0.1854 eV)، إن النقصان في قيمة طاقة أورباخ تدل على أن عرض المستويات الموضعية قد نقصت بزيادة درجة الحرارة، إذ أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب طردا للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي ولكافة الأغشية .



الشكل (III-11) : منحنى تغيرات(ln α) لأغشية كبريتيد الكوبالت بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة

من خلال النتائج المتحصل عليها لطاقة اورباخ للشرائح المحضرة عند درجات حرارة مختلفة (250,300,350,400 C°). أن لها علاقة طردية مع السمك كما يوضح الشكل (III-12).

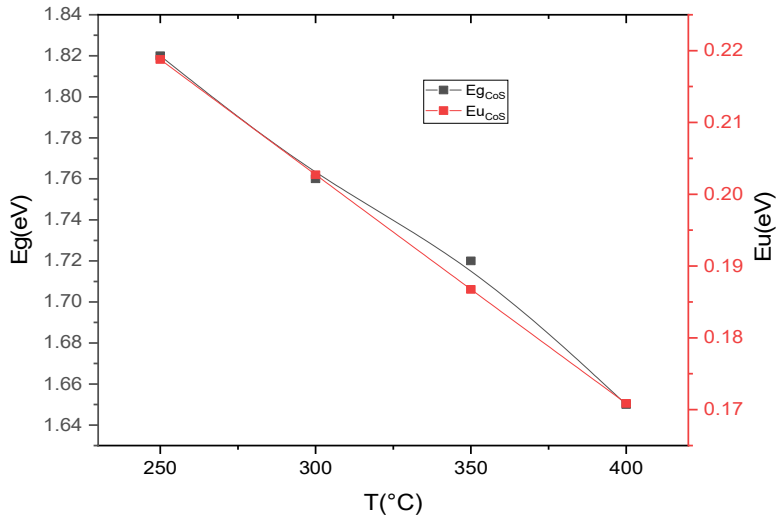


الشكل (III-12) :منحنى تغيرات طاقة اورباخ (Eu) والسمك (d) لأغشية كبريتيد الكوبالت حسب درجات الحرارة

منحنى تغيرات طاقة اورباخ (Eu) والسمك (d)لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضرة بطريقة الرش الكيميائي حسب درجات حرارة مختلفة (250,300,350,400 C°). حيث نلاحظ نقصان في قيم طاقة اورباخ وسمك الاغشية عند زيادة درجة الحرارة . مما يعني أن الزيادة في درجة الحرارة تعطي أغشية ذات خصائص أحسن .

يظهر الشكل (III -13) منحنى طاقة أورباخ والفجوة الطاقية لأغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجات حرارة الأرضية المختلفة (250,300,350,400 C°) ، من خلال المنحنى وجد أن قيم الفجوة الطاقية تزداد بانخفاض درجة الحرارة، حيث تتوافق فجوة الطاقية الطاقة الضوئية المباشرة التي تم الحصول عليها (1.82 eV) لأغشية كبريتيد الكوبالت وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة **[8]**.

يوضح الشكل (III-13) الفجوة الطاقية وطاقة اورباخ حسب درجات الحرارة ، من الواضح أن الفجوة الطاقية لها علاقة مع طاقة اورباخ ، وكلاهما يتناقص مع زيادة درجة الحرارة **[9]**.



الشكل (III-13) : الفجوة الطاقية وطاقة اورباخ لأغشية كبريتيد الكوبالت حسب درجات الحرارة

III-4 - دراسة نتائج الأشعة تحت الحمراء

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الاهتزاز للجزيئات و التي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكممة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزئ التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز**[10]**، حيث أن اهتزاز الجريئة يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه إلى حد ما سلوك النابض.

ان احدى المعادلات الأساسية التي توصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك من أجل حساب الاستطالة بين ذرتين **[11]** .و يعطي كالتالي

$$\vartheta = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \textbf{(11 -III)}$$

حيث:

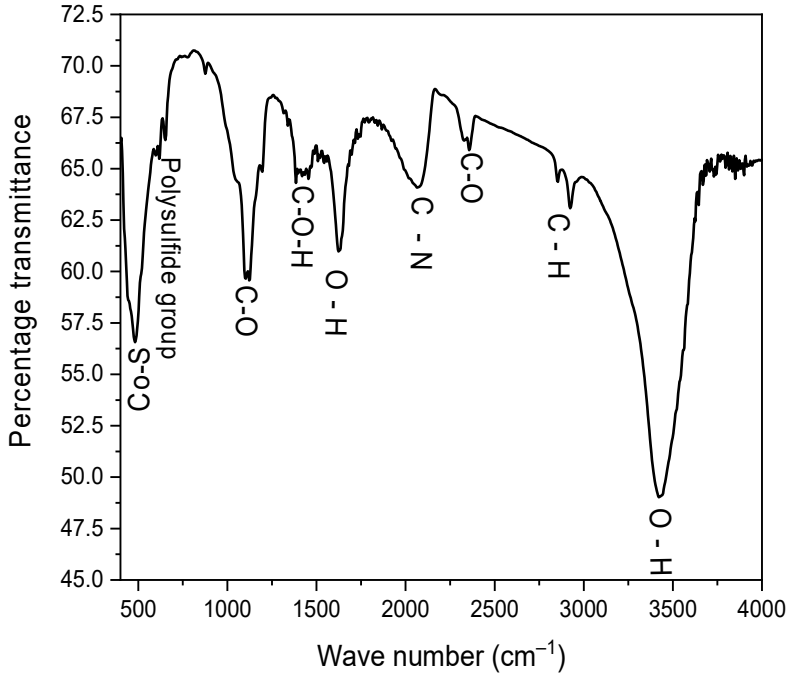
υ: تردد الاهتزاز

K :ثابت قوة الربط

μ :الكتلة المختزلة وتكتب بالعلاقة التالية

$$\mu = \frac{m_1.m_2}{m_1+m_2} \qquad \textbf{(12 -III)}$$

يحدث اهتزاز لذرات جزيء ما عند تعرضه لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث تنتج سلسلة من القمم التي تعتمد على عدد الذرات التي يتشكل منها الجزيء، حيث تم مسح مجال الترددات من ($400\text{-}4000cm^{-1}$) بواسطة SHIMADZU Model IR Affinity 1 وهذا في مخبر(VTRS) في جامعة الوادى، حيث أن أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المحضره، والشكل **(14-III)** يمثل أطياف الاشعة تحت الحمراء لأغشية كبريتيد الكوبالت .



الشكل(III -14) : طيفFTIR لأغشية كبريتيد الكوبالت

يتم استنتاج الرابطة الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الاشعة تحت الحمراء، حيث (III-2) .يوضح الجدول نوع الرابطة والتردد الموافق لها

الجدول (III- 2) : يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها

3421.72	2924.09	2357.01	2063.83	1624.06	1470.67	1122.57	482.20	التردد (cm^{-1})
O-H	C-H	C-O	C-N	O-H	C-O-H	C-O-C	Co-S	نوع الرابطة
[17]	[15]	[13]	[14]	[16]	[12]	[13]	[12]	المرجع

الخلاصة

في هذا الفصل تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية كبريتيد الكوبالت والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة بطريقة الرش الكيميائي الحراري حيث تم استخدام وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة أغلبها مصنوعة محليا، ثم تمت معاينة الأغشية المحضرة عن طريق جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) ،وقد تبين أن الزيادة في درجة حرارة الأرضية تؤثر على الخصائص الضوئية للأغشية بحيث تزايدت قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي مع زيادة درجة حرارة الترسيب ،بالإضافة إلى تناقص قيم الفاصل الطاقي تبعا لزيادة درجة حرارة الأرضية. حيث أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX) أن الشرائح المحصل عليها هي Co_3S_4 وCo_3O_4 ذلك حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 والتي تتميز ببنية بلورية مكعبة الشكل والاتجاه النمو التفضيلي لهذه الطبقة (440) . أوضحت المعاينة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء للأغشية المحضرة بروز الرابطة (Co-S) عند التردد $(482.2)cm^{-1}$.

مراجع الفصل الثالث

[1] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية(ZnO: Cu) المحضرة بطريقة APCVD،المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد.5 ،العدد.2 ،جامعة الموصل، العراق ،2012

[2] م. عيسى منصور، ي. حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnOالمرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) ، مجلة التربية والعلم، المجلد. 23 ،العدد. 2 ، جامعة الموصل، العراق، 2010

[3] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 1, (2016), p. 60-76.

[4]غ.ج.عبد السادة، س.عزارة حسين"تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك$ZnFe_2O_4$ ،مجلة جامعة بابل،للعلوم الصرفة والتطبيقية والعلوم الهنصية، المجلد (26) ، العدد (2)،(2018).

[5]ع. حبيب عمران،صالح حسون عبود"بناء منظومة رش الكيميائي الحراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة "مجلة الكوفا للفيزياء،المجلد2،ع2 ، جامعة الكوفة(2010) ،ص12

[6]أ. خليل إبراهيم، دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء $ZnIn_2S_4$

الرقيق، مجلة جامعة الأنبارللعلوم الصرفة، المجلد. 3 ،العدد. 2 ،(2009) ،ص1-7

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

[8]H.Kim, C.M.Gilmore, Appl. Phys. Lett. 76(2000)259

[9]J. Melsheimer, D. Ziegler, Thin Solid Films 129 (1985)35

[10]س. بوضياف ، مذكرة ماستر "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية. " فرع الفيزياء -جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[11]P. GALEZ, "Techniques spectroscopiques d'analyse spectrophotomètre UV/Visible", Mesures physiques AnnecyMPH2 SE ME3,page 01, (2011).

[12] S. Nandhini, A. Juliet Christina Mary, G. Muralidharan;'Facile microwavehydrothermal synthesis of CoS nanostructures for supercapacitor applications';- APSUSC-38163

[13]J. Mater. Chem.A electrodeposition of high capacitance 3d CoS\ graphene nanosheets on nickel supercapacitor VL-3 DO- 10.1039\C5TA04464B journal of materials science(2022)

[14] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).

[15]O.O. Balayeva, A.A. Azizov, M.B. Muradov, A.M. Maharramov, G.M. Eyvazova,R.M. Alosmanov, Z.Q. Mamiyev, Z.A. Aghamaliyev,_-CoS and CoNi2S4nanostructures: fabrication and characterization, Mater. Res. Bull. 75 (2016)155–161

[16] D. Lincot, R. Ortega- Borges, M. Froment, Phil. Mag. B. 68 (1993) 185

[17] M. A. Marselin, N. V. Java, Synthesis and characterization of pure and cobalt-doped NiO nanoparticles, J. International Journal of chemtech research, Vol. 7, No. 6, (2014-2015), p. 2654-2659.

.

الخاتمة

الخاتمة

لقد سعينا في مذكرتنا هذه الى دراسة تأثير درجة الحرارة على بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطبقات الرقيقة من كبريتيد الكوبالت المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

في سبيل ذلك قمنا أولا بعرض دراسة نظرية حول مركب كبريتيد الكوبالت وخصائصه الفيزيائية والكيميائية، كما تطرقنا إلى كيفية تحضير هذه الطبقات بتقنية الترسيب بالرش الكيميائي وتحديد خصائصها باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR ومطياف الأشعة الفوق البنفسجية المرئية(UV-VIS) .حيث بينت الدراسة أن تقنية الرش بالتحلل الكيميائي الحراري على بساطتها وقلة تكلفتها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية من كبريتيد الكوبالت ذات مواصفات جيدة

تم في هذا العمل تحضير شرائح من كبريتيد الكوبالت المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية عند درجات حرارة الترسيب المناسبة والتي تقدر ب (250–300–350– 400C°) لمدة 10 دقائق حيث استعملنا محلول نترات الكوبالت ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) (كمصدر للكوبالت Co) بتركيز مولي 0.01 mol/l ومحلول مادة ثوريا $CS(NH_2)_2$ (كمصدر للكبريت S) بتركيز مولي 0.03 mol/l .

أظهرت الدراسة الضوئية للأغشية من خلال منحنى طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (350 -900nm) وقد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة درجة الحرارة حتى تصل (1.45%) في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء عند درجة (C°400) و يعود ذلك إلى زيادة نعومة سطح للغشاء ،كما تعتمد الزيادة والنقصان في نفاذية الأغشية على التشوهات الشبيكية ومراكز الاستطارة وطاقة الفوتون الساقط ، كما تم تحديد الفاصل الطاقي لكافة الأغشية المحضرة من خلال علاقة (Tauc) وقد وجدنا أن قيمه تتناقص تبعا لزيادة درجة حرارة الأرضية فقد تراوحت مابين (1.65eV-1.82) كما تم إيجاد أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص وخاصة عند الطاقات العالية ويكمن السبب في ذلك إلى أن زيادة درجة الحرارة أدت إلى نقصان في الفاصل الطاقي مما أدى إلى زيادة قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وأن معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أكبر من (10^4 cm^{-1}) مما يرجح حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة. أما بالنسبة لطاقة أورباخ فقد تنقص قيمها مع زيادة درجة حرارة الترسيب حيث تراوحت قيمها ما بين (0.174eV -0.214) حيث نلاحظ وجود علاقة تناسب طردا بين طاقة أورباخ والفاصل الطاقي وهذا عند زيادة درجة حرارة الأرضية. كما اوضحت نتائج الاشعة تحت الحمراء بروز الرابطة الكيميائية Co-S وفق التردد $^{-1}$ 482.2cm مدعمة للنتائج الاشعة السينية . بينت نتائج انعراج

الاشعة السينية أن الاغشية المحضره تملك بنية بلورية مكعبة متعددة التبلور و بالاتجاه التفضيلى (440) للنمو البلوري وذلك حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 .

من خلال هذا العمل تبين أنه عند زيادة درجة حرارة الأرضية (درجة حرارة الترسيب) تتغير خواص المادة، فقد أدت هذه الزيادة إلى تحسين الخصائص الضوئية وذلك بزيادة شفافية أغشية كبريتيد الكوبالت ونقصان الفاصل الطاقي مما يعني أن درجة حرارة الترسيب العالية تعطي أغشية ذات خصائص أحسن.

بعد إتمام هذه الدراسة فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث ودراسة في المستقبل من اجل تحسين وتدعيم النتائج المتحصله عليه من أجل تطبيقها في المجال الكهروضوئي، لتمكننا من تقديم نتائج أفضل وذلك من خلال:

- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
- دراسة اثر المعالجة الحرارية على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد الكوبالت
- دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضره بطريقة الرش الكيميائي الحراري

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه ، حيث يبقى الأمل قائما في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة ، لما لها من خصائص عديدة وتطبيقات جد مغرية.

الملخص

الملخص:

تضمن هذا العمل تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكوبالت ، حيث تم ترسيب الأغشية المحضرة على ركائز زجاجية نظيفة عند درجات حرارة مختلفة الأرضية (250,300,350,400C°) بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري. تمت الدراسة في مدى الأطوال الموجية (350-900 nm) وذلك باستخدام جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV -VIS) ، فقد أظهرت النتائج تأثر جميع الخصائص البصرية للأغشية بزيادة درجة حرارة الأرضية حيث شهدت النفاذية تزايدا ملحوظا حتى وصلت إلى حوالي (1.50%) ضمن منطقة الطيف المرئي عند درجة الحرارة(400 C°) ، أيضا وجد أن الفاصل الطاقي قد تناقص من 1.82 eVإلى 1.65 eV بزيادة درجة الحرارة في حين أن قيمة طاقة أورباخ تناقصت من 0.214 eV إلى 0.174 eV بزيادة درجة الحرارة. أظهرت قياسات الاشعة تحت الحمراء FTIR بروز الرابطة Co-S الموافقه للتردد $482.2\ cm^{-1}$. أظهرت نتائج انعراج الاشعة السينية أن الاغشية المحضرة ذات تركيب مكعب حسب البطاقة الدولية للقياسات JCPDS 1703-073-01 والنمو المفضل للشريحة هو(440).

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، كبريتيد الكوبالت، درجة الحرارة، تقنية الرش الكيميائي الحراري، الخواص الضوئية، انعراج الاشعة السينية ، (UV-VIS)، FTIR.

Abstract:

This work included the preparation and study of optical properties of cobalt sulfide thin films, the prepared films were deposited on clean glass substrates at different temperatures (250, 300, 350, 400 °C) by chemical pyrolytic spray technique. The study is done in the range of wavelengths (350-900 nm) by using a spectroscopic apparatus for visible and ultraviolet rays (UV-VIS), the results showed that all the optical properties of the films were affected by the increase in temperature where the transmittance witnessed a remarkable increase until it reached about (1.50 %) within the region of the visible spectrum at temperature (400 °C). Also, the band gap was found to decrease from 1.82 to 1.65 eV by increasing the temperature , while the value of Urbach energy decreased from 0.214 eV to 0.174 eV by increasing the temperature. For FTIR infrared measurements the results showed Co-S bonding at the frequency of 482.2 cm^{-1} . The results of the X-ray diffraction showed that the prepared thin layer are cube according to the international standard of measurements JCPDS 1703-073-01 and the preferred growth of the slice is (440).

Keywords: thin films, cobalt sulfide, temperature , chemical pyrolytic spray technique, optical properties, X-ray diffraction, (UV-VIS),FTIR .