



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

رقم الترتيب:.....

كلية العلوم الدقيقة

رقم التسلسل:.....

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد : قادي معاذة - موساوي دنيا

الموضوع

دراسة تأثير زمن التلدين على الخواص البنيوية والضوئية  
لشرائح (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم: / / 2021.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا  
مناقشا  
مؤطرا

أستاذ محاضر - ب -  
أستاذ محاضر - أ -  
أستاذ محاضر - ب -

غوغالي مبروك  
بقاص عز الدين  
باقي محمد

الموسم الجامعي: 2021/2020

أنجز هذا العمل في مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

# إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد:

الحمد لله الذي وفقنا لإتمام هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته

تعالى مهداة إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله ورعاهما وأدامهما نور لدربي .

لكل العائلة الكريمة التي ساندتني ولا تزال من إخوة وأخوات إلى رقيقة الدرب التي قاسمتنا لحظاته

رعاها الله وحفظها : **سألته** إلى كل قسم الفيزياء

إلى كل من كان لهم أثر على حياتي ، وإلى كل من أحبهم قلبي

معاذة ورونا



# شكر وعرفان

في البداية، الشكر والحمد لله، جل في علاه، فإنه ينسب الفضل كله في إكمال هذا العمل:

وبعد الحمد لله، توجه بجزيل الشكر إلى أستاذنا المشرف: **بأقي محمد**

ولا يفوتنا في هذا المقام أن نتقدم بالشكر الجزيل إلى الأساتذة **مخوخالي مبروك ومراد مبرني**

**بناص عز الدين** على كل ما قدموه لنا من توجيهات علمية ومنهجية وجهد كبير.

كما نتقدم بالشكر والإمتنان إلى: المسؤولين على المخبر (LEVRES)

وأخيرا ندلي بالعرفان والجميل إلى كل من ساعدنا في هذا العمل.

معاذة ورونا



فهرس المحتويات

.....	الإهداء
.....	شكر وحرافه
III.....	فهرس المحتويات
VII.....	فهرس الجداول
VIII.....	فهرس الأشكال
IX.....	فهرس الرموز
2.....	المقدمة العامة:
4.....	مراجع المقدمة العامة:

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

6.....	تمهيد:
6.....	1-I- مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):
6.....	2-I- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:
7.....	1-2-I- الخصائص الضوئية:
10.....	2-2-I- الخصائص الكهربائية:
12.....	3-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:
12.....	1-3-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية:
13.....	2-3-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة:
15.....	4-I- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:
15.....	5-I- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:
16.....	6-I- أكسيد النحاس (CuO):
16.....	1-6-I- مفهوم أكسيد النحاس الثنائي (CuO):

16.....	2-6-I-البنية البلورية لأكسيد النحاس:
17.....	3-6-I-الفاصل الطاقوي لأكسيد النحاس:
18.....	4-6-I-الخصائص الضوئية:
19.....	5-6-I-الخصائص الكهربائية:
19.....	6-6-I-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس:
19.....	7-6-I-تطبيقات أغشية أكسيد النحاس:
20.....	الخلاصة:
21.....	مراجع الفصل الأول:
<b>الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة</b>	
26.....	تمهيد.....
26.....	1-II- مفهوم الطبقات الرقيقة:
26.....	2-II- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:
26.....	1-2-II- حالة وسط النقل الصلب:
27.....	2-2-II- حالة وسط النقل السائل:
27.....	3-2-II- حالة الوسط الناقل الغازي أو الفراغ:
28.....	3-II- طرق تحضير الطبقات الرقيقة:
28.....	1-3-II- الطرق الفيزيائية:
28.....	1-1-3-II- الترسيب الفيزيائي بالأبخرة (PVD):
28.....	1-1-1-3-II- التبخير في الفراغ:
29.....	2-1-1-3-II- تقنية الإقتلاع بالليزر:
29.....	3-1-1-3-II- الرش المهبطي:
30.....	2-3-II- الطرق الكيميائية:
30.....	1-2-3-II- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):
31.....	2-2-3-II- تقنية المحلول الهلامي:
31.....	3-2-3-II- تقنية رذاذ الإنحلال الحراري:

32.....	4-II-مراحل تشكل الأغشية الرقيقة:
32.....	II-4-1-مرحلة توضع الذرات:
33.....	II-4-2-مرحلة الإلتحام:
33.....	II-4-3-مرحلة النمو :
34.....	II-5-طرق معاينة(تشخيص) وتحليل الطبقات الرقيقة:
34.....	II-5-1الخصائص البنيوية:
34.....	II-5-1-1-الأشعة السينية:
34.....	II-5-1-1-1-مبدأ إنعراج الأشعة السينية (DRX) :
35.....	II-5-1-1-2-جهاز إنعراج الأشعة السينية :
37.....	II-5-1-1-3-المعلومات البنيوية :
38.....	II-5-2-الخصائص الضوئية:
39.....	II-5-2-1-مطيافية الأشعة فوق البنفسجية -المرئية (UV-VIS):
40.....	II-5-2-2-تحديد معامل الامتصاص:
41.....	II-5-2-3-تحديد عرض النطاق الممنوع Eg:
41.....	II-5-2-4-طاقة أورباخ:
42.....	II-5-3-مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) :
43.....	II-5-4-الخصائص الكهربائية:
43.....	II-5-4-1-تقنية المسابر الأربعة:
44.....	الخلاصة:
45.....	مراجع الفصل الثاني:

### الجزء التجريبي

#### الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها.

49.....	III-1-ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:
49.....	III-1-1 التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

50	2.1.III تحضير الأغشية الرقيقة :
50	1.2.1.III الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO) :
50	2.2.1.III تحضير الركائز الزجاجية :
51	3.2.1.III-3 تحضير المحاليل الكيميائية:
52	4.2.1.III-4 ترسيب الأغشية:
52	5.2.1.III-5 المعالجة الحرارية للأغشية:
53	2-III- الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:
53	1-2-III-1- إنعراج الأشعة السينية (DRX):
53	2.2.III-2- تحديد ثوابت الشبكة:
54	3.2.III-3- البعد $d_{hkl}$ بين المستويات:
55	4.2.III-4- الحجم الحبيبي:
55	5.2.III-5- كثافة الإنخلاعات:
56	6.3.III-6- المطاوعة المايكروية:
57	3.III-3- الخصائص الضوئية:
57	1.3.III-1- النفاذية (T):
57	2.3.III-2- تحديد سمك الأغشية المحضرة:
58	3.3.III-3- الفاصل الطاقوي $E_g$ :
59	4.3.III-4- طاقة أورباخ $E_u$ :
62	الخلاصة:
63	مراجع الفصل الثالث:
65	الخاتمة العامة:

## فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
<b>الفصل الأول</b>		
6	الأكاسيد البسيطة والمركبة.	(1.I)
6	يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(2.I)
10	جدول يبين عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد.	(3.I)
14	يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(4.I)
15	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(5.I)
18	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس $CuO$ .	(6.I)
19	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس $(CuO)$ .	(7.I)
<b>الفصل الثالث</b>		
54	تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة الزمن.	(1.III)
54	ملخص النتائج المتصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (DRX).	(2.III)
56	قيم كثافة الإنخلاعات ( $\delta$ ) و المطاوعة المايكروية (S).	(3.III)
58	قيم سمك الأغشية المحضرة والمعالجة حراريا بأزمنة مختلفة.	(4.III)
59	قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد النحاس المحضرة في أزمنة مختلفة.	(5.III)
60	قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة في أزمنة تليدين مختلفة.	(6.III)

## فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
<b>الفصل الأول</b>		
8	طيف النفاذ والانعكاس والإمتصاص لأكسيد موصل شفاف	(1.I)
13	رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة ( $E_C, E_V, E_F$ )	(2.I)
14	رسم تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b)	(3.I)
16	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(4.I)
17	البنية والبلورية لأكسيد النحاس (CuO).	(5.I)
17	تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل	(6.I)
18	بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس	(7.I)
18	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة	(8.I)
<b>الفصل الثاني</b>		
27	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.	(1.II)
29	طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ.	(2.II)
29	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الإقتلاع بالليزر.	(3.II)
30	رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي.	(4.II)
31	رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس ودوران الركيزة.	(5.II)
32	مخطط مبسط لتقنية رذاذ الإنحلال الحراري.	(6.II)
33	مخطط لمرحلة توضع الذرات لتشكل طبقة رقيقة.	(7.II)
33	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام.	(8.II)
34	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة.	(9.II)
35	مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية .	(10.II)
36	يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية.	(11.II)
36	جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم .	(12.II)
37	تحديد قيمة ( $\beta$ ) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.	(13.II)
39	رسم تخطيطي لمطياف UV-VIS	(14.II)
40	جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).	(15.II)
41	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ).	(16.II)
42	منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة ( $h\nu$ ).	(17.II)
43	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة	(18.II)
<b>الفصل الثالث</b>		
50	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي	(1.III)

	الحراري.	
51	الركائز الزجاجية المستعملة.	(2.III)
51	مادة كلوريد النحاس.	(3.III)
52	يوضح الفرن المستعمل في المعالجة الحرارية.	(4.III)
53	منحنيات إنعراج الأشعة السينية لأغشية (CuO) المعالجة حراريا بأزمنة مختلفة.	(5.III)
55	تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي بدلالة الزمن لشرائح أكسيد النحاس.	(6.III)
56	تغيرات كثافة الإنخلاعات لأغشية أكسيد النحاس بدلالة زمن التلدين.	(7.III)
56	المطاوعة المايكروية بدلالة زمن التلدين لشرائح أكسيد النحاس.	(8.III)
57	أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) الملدنة في أزمنة مختلفة.	(9.III)
58	تغيرات سمك الأغشية المحضرة بدلالة زمن التلدين.	(10.III)
59	منحنيات $(Ah\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية (CuO) المحضرة في أزمنة تلدين مختلفة.	(11.III)
60	منحنى تغيرات الدالة $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ .	(12.III)
61	منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقوي بدلالة زمن التلدين لأغشية أكسيد النحاس.	(13.III)

## فهرس الرموز

## 1- الحروف اللاتنية

الرمز	المصطلح
$E_g$	الفاصل الطاقوي (ev).
$R_s$	المقاومة السطحية ( $\Omega$ ).
$T$	النفاذية.
$n_o$	كثافة حاملات الشحنة.
$R$	الإنعكاسية.
$A$	الإمتصاصية.
$I_T$	شدة الإشعاع النافذ (%).
$I_0$	شدة الإشعاع الساقط (%).
$I_R$	شدة الإشعاع المنعكس (%).
$I_A$	شدة الإشعاع الممتص (%).
$d$	سمك الغشاء (nm).
$h$	ثابت بلانك (j.s).
$N_e$	تركيز الإلكترونات الحرة ( $cm^{-3}$ ).
$q$	الشحنة الكهربية العنصرية للإلكترون (c).
$m^*$	الكتلة الفعالة للإلكترون (kg).
$c$	سرعة الضوء في الفراغ (m/s).
$K$	معامل الخمود.
$n$	معامل الإنكسار.
$l$	المسار المتوسط الحر بين تصادمين ب (m).
$v_f$	سرعة فيرمي للإلكترون (m/s).
$E_F$	طاقة مستوي فيرمي.
$E_c$	طاقة مستوي النقل.
$E_v$	طاقو مستوي التكافؤ.
$E_g^0$	فاصل الطاقة الذاتية.
$F_{TC}$	عامل الجودة $\Omega^{-1}$ .
$d_{hkl}$	المسافة بين مستويات الشبكة البلورية ( $\text{Å}$ ).
$D$	الحجم الحبيبي (nm).
$Tc_{(hkl)}$	عامل التشكيل.
$S$	المطاوعة المايكروية.
$E_u$	طاقة أورباخ (ev).
$C$	التركيز المولي (mol/L).
$M$	الكتلة المولية (g/mol).
$V$	الحجم (L).

2- الحروف اليونانية:

الرمز	المصطلح
$\rho$	الناقلية الكهربائية (cm.Ω).
$\alpha$	معامل الامتصاص في المجال المرئي (cm <sup>-1</sup> ).
$\mu$	حركية حاملات الشحنة (cm <sup>2</sup> /V.s).
$\lambda$	يمثل الطول الموجي (nm).
$\lambda_g$	طول موجة إمتصاص الفاصل الطاقوي (nm).
$\lambda_p$	طول موجة إمتصاص بلازما الإلكترونات (nm).
$\lambda_0$	الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس.
$\epsilon_0$	السماحية الكهربائية في الفراغ.
$\epsilon_1$	السماحية الكهربائية للمادة.
$\epsilon_\infty$	السماحية في التردد العالي.
$\omega_p$	هما نبضات البلازما لطول موجي معين.
$\tau$	زمن الإسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) وحدته الثانية (s).
$\theta$	هي زاوية براغ (زاوية سقوط الأشعة) (°).
$\beta$	قيمة منتصف عرض أعلى قمة (قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية).
$\delta$	كثافة الإنخلاعات (m <sup>-2</sup> ).
$h\nu$	طاقة الفوتون.

المصطلح	الإختصار
الأكاسيد الناقلة الشفافة.	TCO
أكسيد النحاس.	CuO
الترسيب الفيزيائي بالأبخرة.	PVD
الترسيب الكيميائي بالأبخرة.	CVD
إنعراج الأشعة السينية.	DRX
الفوق بنفسجية.	UV
المرئية.	VIS
تحت الحمراء.	IR
قرائن ميلر.	hkl
عرض منتصف أعلى شدة.	FWHM

مقدمة

علمة

## مقدمة عامة

إن مجال علم المواد والمجتمع الهندسي قادر على تصنيع مواد جديدة من المزج الغير عادي للخصائص الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية الذي سوف يغيّر المجتمع الحديث. حيث أنه للتقدم التكنولوجي يتطلب أغشية رقيقة للتطبيقات المختلفة.

لقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في تطوير ودراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن خصائصها الكيميائية والفيزيائية، وتم إستخدامها في العديد من المجالات التقنية والعلمية [1].

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها مجال الالكترونيّات، الالكترونيّات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف والمحفزات الضوئية [2].

إن دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها عند شكلها الطبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة، ولا تزال هناك العديد من الإستحداثات والتحسينات التي تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوما بعد آخر [3,4].

لقد شهد مجال هذه الطبقات تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء.

\* عام 1852 مقام العالم (Bunsen and crove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي.

\* عام 1857 مقام العالم (faradal) بالحصول على طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير الحراري.

\* عام 1887 مقام العالم (kentt) بتحضير طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير في الفراغ.

\* عام 2010 قام العالم (wang et al) (بتحضير طبقات (ZnO:Ni) على شكل حبيبات نانوية بواسطة تقنية [5]. (bioassisted).

لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، وتوسع إستخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائص الأغشية ومجالات تطبيقاتها، فاستحدثت العديد من التقنيات [6]، منها طريقة الرش الكيميائي الحراري الذي سيتم التطرق إليه في هذا العمل البحثي، حيث سيتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) على شرائح زجاجية بطريقة الرش الكيميائي الحراري ثم نقوم بمعالجة تحت درجة حرارة (500°C) وفي أزمنة مختلفة (0h, 1h, 3h)، ولمعرفة أثر الحرارة على الأغشية المحضرة سوف ندرس بعض خصائصها البنيوية والضوئية وبذلك نستطيع الإجابة عن التساؤل التالي:

ما مدى تأثير زمن المعالجة الحرارية على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) ؟  
وللإجابة عن التساؤل أعلاه قسمنا هذا العمل إلى ثلاث فصول كالآتي:

### ✚ الفصل الأول:

تم التطرق فيه إلى دراسة نظرية شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من مفاهيم وخواص ومميزات، وكذلك تسليط الضوء على أكسيد النحاس والتطرق إلى أهم وخواصه المتعددة منها البنيوية، الضوئية والفيزيائية.

### ✚ الفصل الثاني:

قمنا فيه بعرض دراسة تعريفية على الأغشية الرقيقة عموما وأهم طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية، بالإضافة إلى التعرف على مختلف طرق المعاينة كالأشعة السينية و الأشعة فوق بنفسجية - المرئية-UV (VIS و الأشعة تحت الحمراء IR).

### ✚ الفصل الثالث:

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة نتائج الدراسة التجريبية لشرائح أكسيد النحاس النقية والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري عند أزمنة تليدين مختلفة.

مراجع المقدمة العامة:

✓ المراجع باللغة العربية:

[2] س.بن عمر، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2016).

✓ المراجع باللغة الأجنبية:

- [1] K.L. Chopra, "Tin films phenomena", Mc Graw-Hill, New York, (1969).
- [3] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", McGraw-Hill, (1975).
- [5] J. GAMIER," élaboration de couches minces d'oxydes trans-parents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", école doctorale n° 432 , (2009).
- [6] D. R. Juarez Perez, G. Delgado , Properties of ZnO: Al thin films obtained by the Sol-Gel method, Modern Physics Letters B, Vol. 15, Nos. 17, 18, 19, P. 730, 2001.

# الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة

الشفافة (TCO)

## تمهيد:

لقد إهتم العلماء والباحثون إهتماما كبيرا بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) نظرا لإمتلاكها خصائص وصفات فريدة تميزها عن باقي المواد، إذ تتمتع أغشية هذه الأكاسيد بنفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وإنعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [1]، وهذا ما جعلها من أهم المواد المستعملة بصفة كبيرة في المجالات الإلكترونية والبصرية كما أصبحت في العقود الأخيرة أصبح الحصول عليها يعتبر تحديا صناعيا كبيرا. حيث من خلال هذا الفصل سوف نتطرق إلى مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة و بنيتها، ونتعرف على أهم الخصائص البنيوية والضوئية. وفي الأخير سوف نخصص دراستنا حول أكسيد النحاس (CuO).

## I-1- مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)، أكسيد النحاس (CuO) [1]. حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد في الطبيعة الى ثلاث حالات كبرى: الموصلات والعوازل وأشباه الموصلات [2]، كما تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فاصل طاقي عريض ( $E_g \geq 3.1\text{ev}$ ) بالإضافة إلى أنها تتميز بخاصية مزدوجة على حد سواء شفافية عالية في المجال المرئي و ناقلية كهربائية تقارب ناقلية المعادن [3].

قد تكون أكاسيد المعادن بسيطة أي تحتوي على معدن واحد مثل CuO أو تحتوي على أكثر من معدن مثل BaTiO.

### الجدول (1.I): الأكاسيد البسيطة والمركبة [4].

SnO <sub>2</sub>	ZnO	NiO	CuO	الأكاسيد البسيطة
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BiTiO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	الأكاسيد المركبة

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

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص، مما يجعلها محل إهتمام لدى الباحثين للإستفادة منها وتطويرها، والجدول (2.I) يمثل بعضا من هذه الخصائص.

### الجدول (2.I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [5].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	الخصائص
10Ω	المقاومة السطحية R <sub>s</sub>
أقل من 0.1×10 <sup>-4</sup> Ω.cm	المقاومية ρ
أقل من 11.0×10 <sup>4</sup> cm	معامل الإمتصاص α
أكبر من 90%	النفاذية T
50cm <sup>2</sup> /V.s	الحركية μ
4-3.1	الفاصل الطاقي E <sub>g</sub>
أكبر من 1.0×10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	كثافة حاملات الشحنة n <sub>0</sub>

I-2-1- الخصائص الضوئية:

تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاثة ظواهر أساسية هي النفاذية، الإنعكاسية والإمتصاصية ويعبر عن هذه الظواهر بالمقادير التالية<sup>[6]</sup>.

- النفاذية أو معامل النفاذ T
- الإنعكاسية أو معامل الإنعكاس R
- الإمتصاصية A
- معامل الإمتصاص  $\alpha$

❖ النفاذية T

وهي النسبة بين شدة الإشعاع النافذ  $I_T$  عبر المادة وشدة الإشعاع الساقط  $I_0$  ويرمز لها بالرمز (T)<sup>[7]</sup>.

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (1-I)$$

يعتمد طيف النفاذية على عدة عوامل منها درجة الحرارة وسمك الشريحة والتطعيم.

❖ الإنعكاسية R:

وهي النسبة بين شدة الضوء المنعكس  $I_R$  على سطح المادة وشدة الضوء الساقط  $I_0$  وتعطي بالعلاقة<sup>[8]</sup>.

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \quad (2-I)$$

❖ الإمتصاصية A:

ويرمز لها بالرمز (A) وهي النسبة بين شدة الضوء الممتصة  $I_A$  وشدة الضوء الساقطة  $I_0$  وتعطي بالعلاقة التالية<sup>[9]</sup>.

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \quad (3-I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_A + I_R + I_T = I_0 \quad (4-I)$$

$$A + R + T = 1 \quad (5-I)$$

❖ معامل الإمتصاصية  $\alpha$ :

يسمح قانون Beer-Lambert بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل الإمتصاصية والذي تمثله العبارة التالية<sup>[10]</sup>:

$$T = (1-R)e^{-\alpha \cdot d} \quad (6-I)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الإمتصاصية.

T: النفاذية.

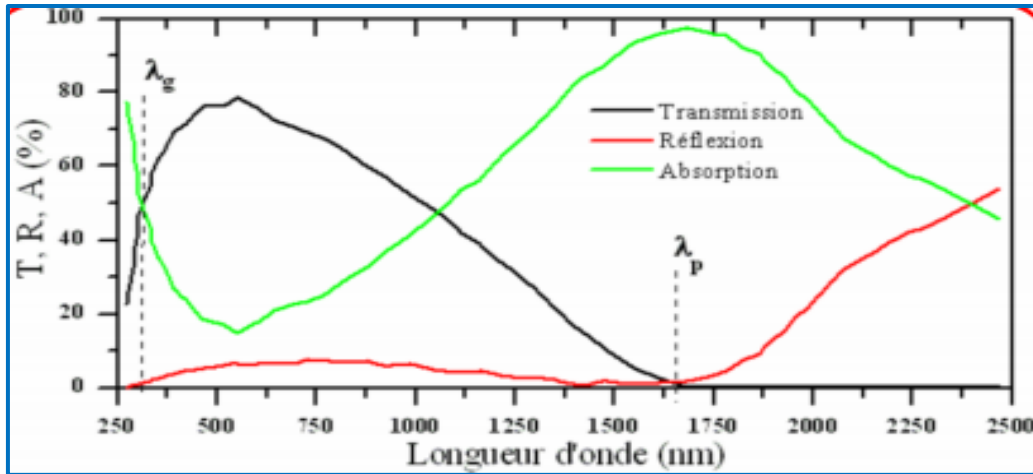
R: الإنعكاسية.

يرتبط معامل الامتصاص  $\alpha$  كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر الأشعة الممتصة من قبل المادة ويكتب بالشكل التالي [5]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (7-I)$$

حيث:

$\lambda$  يمثل الطول الموجي.



الشكل (1.I): طيف النفاذ و الإنعكاس و الإمتصاص لأكسيد موصل شفاف [11].

يمثل الشكل (1.I) تطور معاملات النفاذ و الإمتصاص و الإنعكاس بدلالة الطول الموجي لأكسيد موصل شفاف حيث هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan [11] ومساعديه، يظهر هذا المنحنى أن طيف الإنعكاس و النفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجة  $\lambda_g$  و  $\lambda_p$  بحيث هذا الأخير عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، ونسمي هذا المجال  $[\lambda_g, \lambda_p]$  بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

**المجال  $\lambda < \lambda_p$ :** يمثل هذا المجال أطوال الأمواج فوق بنفسجية، حيث تكون طاقات الفوتونات أكبر أو تساوي للفاصل الطاقي لهذا الأكسيد فتمتصها إلكترونات حزمة التكافؤ وتستغلها في الانتقال إلى حزمة التوصيل.

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فاصل طاقي ممنوع محصور بين 3ev و 4ev. حيث نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقي يتعلق بالفوتونات ذات الأطوال الموجية بين 300nm و 400nm (نطاق UV)، عندما تمتص طاقة هذه الفوتونات من طرف الإلكترونات تقوم بتحفيزها حيث تسمح بإنتقالها من حزمة

التكافؤ الي حزمة التوصيل. في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقى الضوئى بإستعمال العلاقة التالية<sup>[12]</sup>:

$$\alpha \propto (E_g - h\nu)^{1/2} \quad (8-I)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الإمتصاص.

$h$ : ثابت بلانك.

$\nu$ : تردد الموجات الضوئية.

$E_g$ : عرض الفاصل الطاقى.

المجال  $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$ : يكون الأكسيد الموصل الشفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي يشمل أطوال الموجات المرئية والقريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الموصل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس<sup>[13]</sup>.

المجال  $\lambda \geq \lambda_p$ : الأكسيد الموصل الشفاف في هذا المجال لا يصبح منفذا للضوء، كما يمتلك الأكسيد في هذا المجال خاصية إمتصاص قوية، الإنخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر والتي تعتبر الإلكترونات الحرة كبلازما إلكترونية مهتزة بالتواتر  $\nu_p$  والمرتبطة بالطول الموجى  $\lambda_p$  والذي يمكن أن نعبر عنه بالمعادلة التالية<sup>[13]</sup>:

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1}\right)^{1/2} \lambda_0 \quad (9-I)$$

حيث  $\epsilon$ : السماحية النسبية الكهربائية.

$\lambda_0$ : الطول الموجى الذي من أجله يمثل الإنعكاس إلى أقل قيمة له.

الزيادة في قيمة الإمتصاص عند الطول الموجى  $\lambda_p$  من قبل طبقة الأكسيد الموصل الشفاف يرجع إلى الإلكترونات الحرة.

تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (10-I) والذي يتعلق بتركيز الإلكترونات الحرة  $n_e$  والسماحية الكهربائية  $\epsilon_1$  للمادة وسماحية الفراغ  $\epsilon_0$  وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون كالتالى<sup>[13]</sup>:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (10-I)$$

وتعطى العلاقة بين الطول الموجى  $\lambda_p$  وتردد البلازما  $\nu_p$  كالتالى:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (11-I)$$

حيث :

c: سرعة الضوء في الفراغ.

تتغير السماحية الكهربائية  $\epsilon$  بمعامل الانكسار  $n$  والإخماد  $k$  بالمعادلة التالية [13]:

$$\epsilon = (n - i.k)^2 \quad (12-I)$$

إذا كان  $v_p > v$  أو  $\lambda > \lambda_p$  فإن الجزء التخيلي ل  $\epsilon$  يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالبا، هذا يعطي معامل إنكسار عالي.

إذا كان  $v_p < v$  أو  $\lambda < \lambda_p$  في هذه الحالة الجزء التخيلي ل  $\epsilon$  يؤول إلى الصفر بالإضافة إلى إمتصاص من قبل TCO يكون ضعيف ويعطى معامل الإنكسار بالعلاقة [13]:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (13-I)$$

حيث:  $\epsilon_{\infty}$  : السماحية في التردد العالي.

$\omega$  و  $\omega_p$  : هما تردد البلازما لطول موجي معين.

### 2-2-I- الخصائص الكهربائية:

إهتم العلماء منذ عام 1970 بدراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة، حيث يمكن تصنيف هذه الأكاسيد على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير حسب خواصها الكهربائية [5].

✓ عرض الشريط الممنوع  $E_g$  :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3ev إلى 4ev يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول وكذلك طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب [14].

الجدول (3.I) يعرض بعض الأكاسيد الناقلة مرفقة بقيمة الفجوة.

الجدول (3.I): جدول يبين عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد [15].

الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة
(3-1.58)	CuO
(4.2-3.6)	SnO <sub>2</sub>
$3 <$	Zn-Sn-O(ZTO)
(3.3-3.2)	ZnO
4.2	In-Sn-O(ITO)
(3.2-3)	TiO <sub>2</sub>

✓ الناقلية الكهربائية:

تصف فيزياء نصف الناقل ذات الفاصل الطاقي الكبير لنا الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة وتعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز  $\sigma$  ووحدتها  $(\Omega.cm)^{-1}$  ونظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحلة من نوع  $n$  فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة (14-I)<sup>[16]</sup>:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu \quad (14-I)$$

حيث:

$\sigma$ : الناقلية الكهربائية.

$n$ : تركيز حوامل الشحنة.

$q$ : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

$\mu$ : الحركة الكهربائية.

تعرف أيضا المقاومة  $\rho$  على أنها مقلوب الناقلية<sup>[17]</sup> بالعلاقة (15-I):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (15-I)$$

حيث:

$\rho$ : المقاومة الكهربائية  $(\Omega.cm)$ .

$\sigma$ : الناقلية الكهربائية  $(\Omega.cm)^{-1}$ .

✓ المقاومة السطحية  $R_s$ :

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية  $R_s$  يعبر عنها بالنسبة بين المقاومة على سمك الطبقة، ووحدتها  $(\Omega)$ <sup>[17]</sup>:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (16-I)$$

حيث:

$\rho$ : المقاومة  $(\Omega.cm)$ .

$d$ : سمك الطبقة  $(cm)$ .

✓ الحركة الكهربائية  $\mu$ :

يرمز لحركية حاملات الشحنة (الإلكترونات والثقوب) بـ  $(\mu)$ ، وهي عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة

الشفاف. وتعتمد الحركية أساساً على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة<sup>[18]</sup>، وتعرف الحركية بالعلاقة (17-I) :

$$\mu = \frac{q \tau}{m^*} = \frac{q l}{m^* v_f} \quad (17-I)$$

q: الشحنة العنصرية للإلكترون ووحدها (C).

$\tau$ : زمن الإسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) ووحده (s).

$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون ب(K<sub>g</sub>).

$v_f$ : سرعة فيرمي للإلكترون (m/s).

l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين ب(m).

### I-3- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

#### I-3-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية:

الخصائص الذاتية للأكاسيد الموصلة الشفافة تجعل منها غالباً عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n، حيث يكون شبه الناقل ذاتي أو نقي عندما لا توجد أي شوائب أو عيوب فيه.

في هذه الحالة يتحقق هذا التوازن،  $n = p = n_i$  ويمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بكثافة المطعمات أو مواقع الزرع، المانحات أو الآخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أو p<sup>[19]</sup>.

يقع مستوي فيرمي في شبه الناقل الذاتي في منتصف فاصل الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق كما في المعادلة (18-I)<sup>[20]</sup>، والشكل (2.I) يوضح سويات الطاقة.

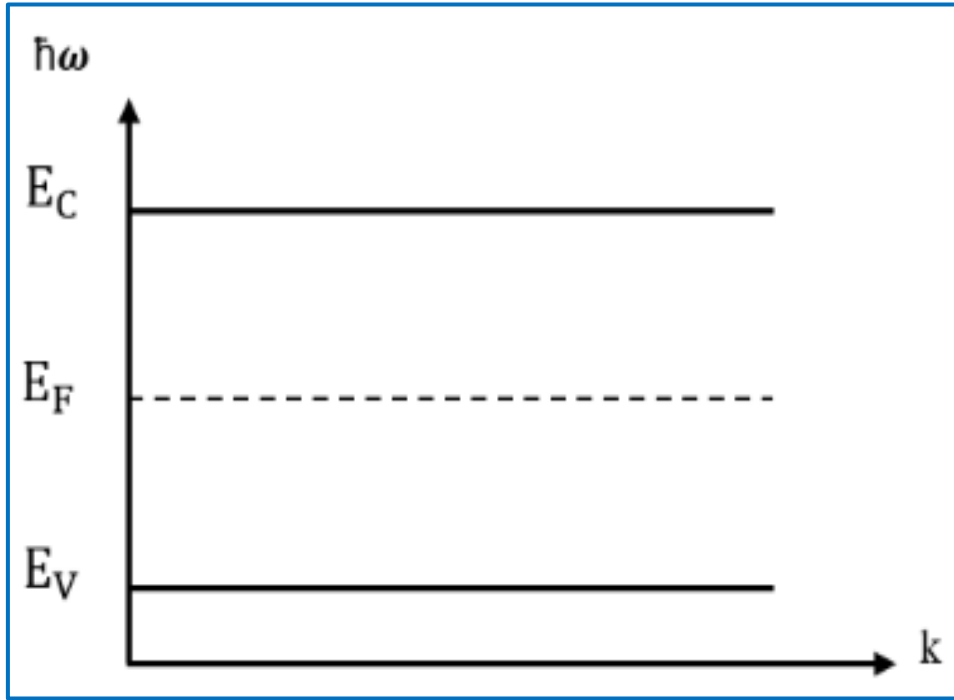
$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (18-I)$$

حيث:

$E_F$ : طاقة مستوي فيرمي.

$E_V$ : طاقتو مستوي التكافؤ.

$E_C$ : طاقة مستوي النقل.



الشكل (2.I): رسم تخطيطي يوضح مستويات الطاقة ( $E_C, E_V, E_F$ ).

### I-3-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة:

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة نصف ناقلة تدعى هذه العملية بالتطعيم، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والتكافؤ، وكذلك تم تصنيف شبه الناقل المطعم إلى نوعين رئيسيين حسب نوع الشوائب المضافة إليه [21]:

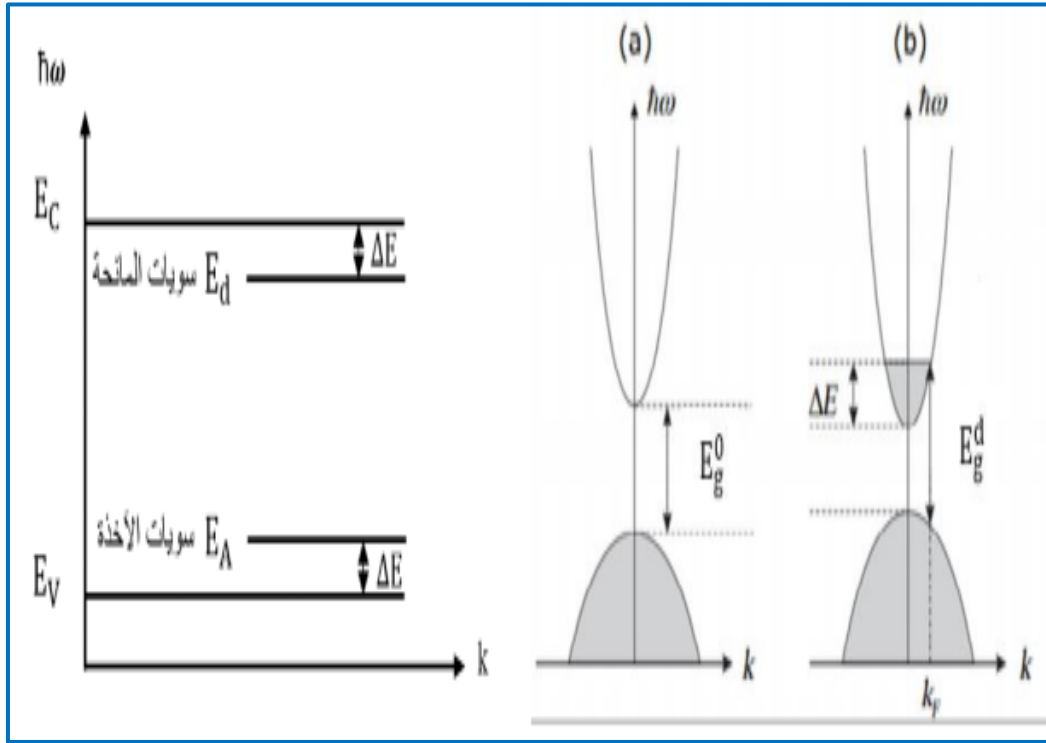
#### ✓ التطعيم من نوع n:

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل [20]. يعتمد هذا النوع من التطعيم على إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين. ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف [22]. فعلى سبيل المثال من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد النحاس نجد النيكل والألمنيوم.

#### ✓ التطعيم من نوع p:

التطعيم من نوع p لا يزال موضوع بحث في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويجري التطعيم عن طريق إستبدال الأكسجين بالنيتروجين (N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم-نيتروجين (Al-N) [23].

يوضح الشكل (3.I) حزمتي التكافؤ والنقل في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) [5].



الشكل (3.1): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b).

$$\Delta E = E_g - E_g^0 \quad (19-I)$$

حيث:

$E_g^0$ : الفاصل الطاقى في الحالة الذاتية.

$E_g$ : قيمة فاصل الطاقة بعد التطعيم .

$\Delta E$ : مقدار الإزاحة للفاصل الطاقى.

الجدول (4.1): يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [25-24].

Type of TCO		
Intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO, SnO <sub>2</sub> Z NO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , GaInO <sub>3</sub>	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO <sub>2</sub> : Sb, As, P, F, Cl CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> y	CuMO <sub>2</sub> (M- Al, Ga, Sr, and Ln - lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cu In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped)

### I-4- معايير الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في بعض التطبيقات من المستحسن إستعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة، أي ناقلة كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي<sup>[9]</sup>، إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة، السمك وكذلك التقنية المستعملة، إن كل هذه العوامل تؤثر على كيفية إختيار المواد في التطبيقات العملية<sup>[26]</sup>. لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و الإختيار بينها إقترح العالم (G.Ekcah) في سنة 1976م معامل سماه بمعامل الجودة، يربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقل الشفاف<sup>[27]</sup>.

يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية T والمقاومة السطحية  $R_s$  ويرمز له بالرمز  $F_{TC}$  ووحدته  $(\Omega^{-1})$  ويعطى بالعلاقة التالية :

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (20-I)$$

حيث:

$F_{TC}$ : عامل الجودة  $\Omega^{-1}$ .

T: النفاذية.

$R_s$ : المقاومة السطحية  $\Omega$ .

الجدول (5.I): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[5]</sup>.

المواد	معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO مطعم بF	7
SnO <sub>2</sub> مطعم بF	3
SnO <sub>2</sub> مطعم ب Sb	0.4
ZnO مطعم بIn	0.2

### I-5- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تستعمل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) في التطبيقات ومجالات عدة نذكر أهمها<sup>[28]</sup>:

- تجويف الليزر.
- الشاشات المسطحة.
- الحماية الكهرومغناطيسية.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
- المرايا الكهروضوئية والكهربائية.
- الخلايا الشمسية كالإتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية.



الشكل (4.I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[28]</sup>.

## 6-I- أكسيد النحاس CuO :

### 6-I-1- مفهوم أكسيد النحاس:

أكسيد النحاس (CuO) هو مادة صلبة شبه ناقلة، تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو اللون البني الغامق المائل للأسود، كما يتميز بكونه لا يذوب في الماء أو الوسيط القاعدي وعديم الرائحة<sup>[29]</sup>. إن الطول الموجي القاطع لمادة (CuO) هو 680nm، أما معامل الإمتصاصية وهو  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  عند الطول الموجي (500nm). وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في مجال الطاقة الشمسية.

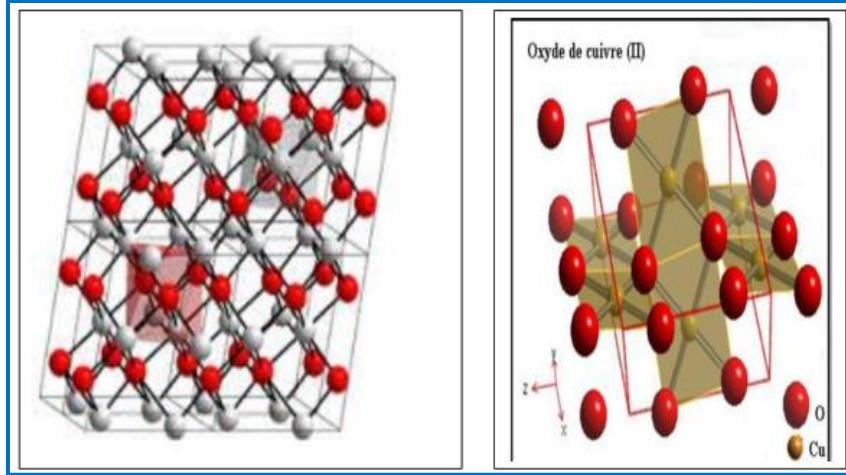
ويمكن الحصول عليه إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء إنتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من (Cu<sub>2</sub>O) خلال تغيير الطور، وذلك حسب درجة حرارة الطور ووقت الأكسدة وغيرها وفق التفاعلات الكيميائية التالية<sup>[30,31]</sup>:



### 6-I-2- البنية البلورية لأكسيد النحاس:

أكسيد النحاس هو مركب كيميائي صيغته (CuO)، بتركيبه البلوري أحادي الميل (Monoclinic) من نوع متمركز القاعدة (bcc)، حيث له زمرة فضائية C2/c و ثوابت شبكة

( $a=4.6837 \text{ \AA}$ ,  $b=3.4226 \text{ \AA}$ ,  $c=5.1288 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99.548^\circ$ ) تحتوي خلية الوحدة لأكسيد النحاس على 4 جزيئات (CuO)، حيث يحيط بكل ذرة Cu أو O أربع ذرات مجاورة من النوع الآخر (عند الجوار الأقرب  $Z=4$ )، على سبيل المثال في المستوى (110) تحاط كل ذرة Cu بأربع ذرات O التي تقع في زوايا متوازي سطوح (متوازي المستطيلات)، في حين تحاط كل ذرة O بأربع ذرات Cu والتي تقع عند زوايا رباعي سطوح مشوه، كما في الشكل (5-I) [32]:



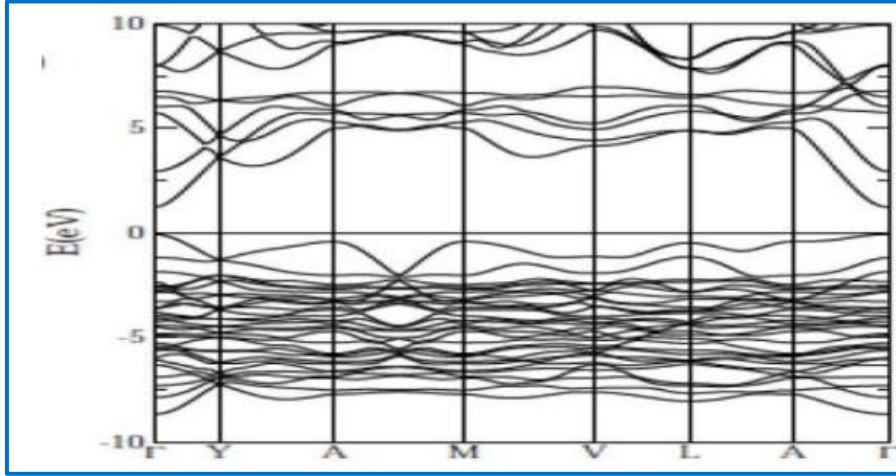
الشكل (5.I): البنية والبلورية لأكسيد النحاس (CuO). [33.34]

### I-3-6- الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس:

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقى مباشر يتراوح بين (3-1.5ev) حيث نلاحظ تباين في قيم الفاصل الطاقى، وذلك راجع إلى طرق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الغشاء [35].



الشكل (6.I): رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل [35].



الشكل (7.I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس [32].

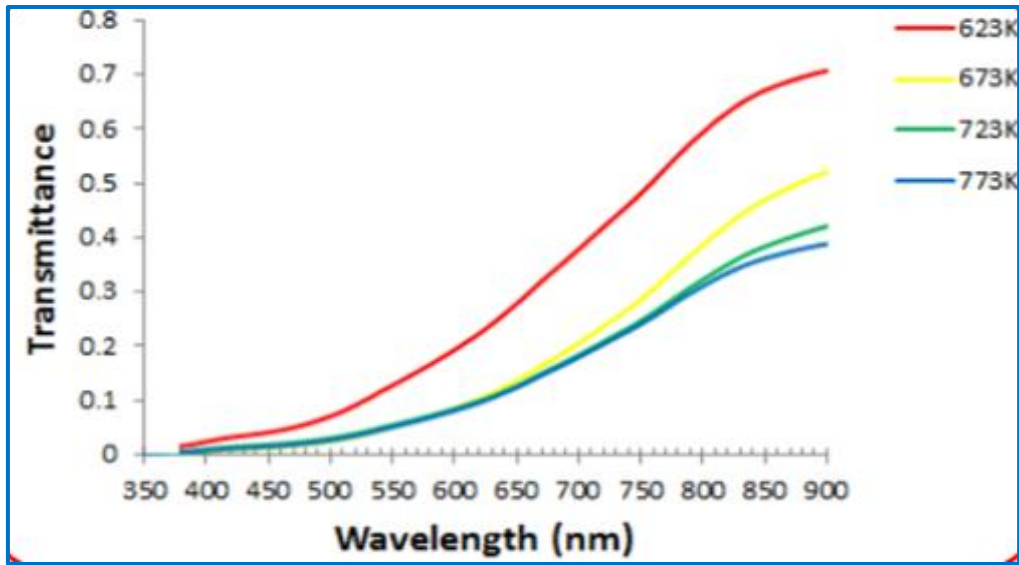
### I-6-3 الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس:

تعتبر الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) من أشباه الموصلات وتتميز بخصائص بصرية عديدة ميزتها عن باقي المواد وجعلتها محل إهتمام العلماء والباحثين. الجدول (6.I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس [37]:

الجدول (6.I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس CuO.

(1.20-3)	معامل الإنكسار
(0-80)	النفاذية %

كما أنها تختلف حسب درجة حرارة القاعدة، كما يوضح الشكل (8.I)، وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التشويب [36].



الشكل (8.I): النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة [36].

### I-6-4- الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس:

يعتبر أكسيد النحاس نصف ناقل من نوع P، كما أنه يعد مادة (Anti-ferromagnetic) فيرومغناطيسية مضادة وتمتلك الأغشية الرقيقة لـ: (CuO) عموماً ناقلية منخفضة، كما تعرف تبايناً في قيم المقاومة، وذلك حسب طريقة الترسيب [36].

### I-6-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس:

يعتبر أكسيد النحاس من المركبات الكيميائية المستقرة الذي لا يذوب في الماء أو القواعد، كما يتميز بكثافة  $d=6.31\text{g/cm}^3$  ودرجة إنصهار عالية عند  $1330\text{ }^\circ\text{C}$ . والجدول (7.I) يعرض بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لـ: (CuO) [32].

الجدول (7.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس (CuO).

المرجع	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (CuO)	
[ 32 ]	CuO	الصيغة الجزيئية
	79.545g/mol	الكتلة المولية
	مسحوق أسود	المظهر
	6.31g/mol	الكثافة
	1330°C	نقطة الإنصهار
	2000 °C	نقطة الغليان
	0.69 Å	نقطة القطر الأيوني
	P	نوع نصف ناقل
غير قابل للذوبان	الذوبان في الماء	
[ 36 ]	( 1.58-3)eV	الفصل الطاقوي

### I-6-6- تطبيقات أغشية أكسيد النحاس:

وأهمها [32,36]:

- ✓ متحسسات الغاز (GasSensors).
- ✓ النبائط الكهروضوئية (Opto electronic): وله تطبيقات مختلفة وواسعة في الأجهزة الكهروضوئية مثل الدايمودات الباعثة للضوء.
- ✓ بطاريات الليثيوم: استخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.
- ✓ صناعة نبائط فائقة الناقلية: يؤدي انخفاض درجة الحرارة لمادة أكسيد النحاس إلى مواد ذات توصيل فائق، كالنبائط المغناطيسية وأوساط التخزين المغناطيسية.
- ✓ تطبيقات الطاقة الشمسية: وبالأخص الخلايا الشمسية (Solarcell).

## الخلاصة:

في هذا الفصل تم تقديم دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز ما تتميز به عن غيرها من المواد سواء من مفهوم وبنية وخصائص ضوئية وكهربائية، بعدها خصص بالذكر أكسيد النحاس والذي هو محل دراسة هذا العمل، حيث تم التعرف من خلاله على خصائصه البنيوية والضوئية والكهربائية كما ذكر في الأخير أهم تطبيقاته ومجالات إستخداماته. ولتحسين من خصائص هذه الأكاسيد سيتم دراستها على شكل شرائح رقيقة والتي تعتمد على تقنيات ترسيب على شكل طبقات رقيقة واهم طرق معاينتها سيكون محل دراستنا في الفصل القادم.

مراجع الفصل الأول:

✓ المراجع باللغة العربية:

- [1] م.بن خليل، "دراسة بعض الخواص الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، جامعة بغداد، العراق، (2012).
- [5] ع.دقة، امصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).
- [7] ر. ص. ع. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، (2011).
- [8] أ. زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2012).
- [9] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية". مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [21] م. ن. الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (أكسيد الزنك-قصدير) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، ص 19، (2012).
- [22] س. ميسه، ر. حامدي، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) المطعم بالنحاس (Cu)". مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).
- [23] ب. حمصي "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) المطعم الانتمون (Sb) موضع بطريقة الأمواج فوق صوتية". مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [30] ص. جاسم محمد، ر. قاسم عبد الأمير "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CuO الرقيقة"، المجلد 12، العدد 1، مجلة كلية التربية، جامعة تكريت، العراق، (2016).
- [36] ز. محمد عبود، خ. عباس مشجل، آ. عبد الكريم جاسم، "تأثير درجة حرارة القاعدة عن الثوابت البصرية لأغشية (CuO) المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، العدد 1، جامعة المستنصرية، العراق، (2017).

✓ المراجع باللغة الأجنبية:

- [2] S.MENAKH, "contribution à Etude des propriétés de films ZnO", Mémoire de magister, Université de constantine, (2010).
- [3] M.G.Yousf, Solid state physics, vol.2, Baghdad university, (1989) .
- [4] N.BOUFAA, "Élaboration et caractérisation des nano poudre d'oxyde d'étain ( $Sn_2O$ ), Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).

- [6] J. M. Bekkers, "Transparent conducting oxides on polymeric substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph . D .thesis Netherlands, (2007).
- [10] O. Boussoum , "Etude de l'effet d'une couche mince de  $TiO_2$  Sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium". Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2011)
- [11] E. Elangovan, Applied Surface Science, A study ou low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, vol.249, N°.1-4, p.183-196, (2005).
- [12] J.M. Dekkers, "Transparent conducting oxide on polymeric substrates by pulsed laser Deposition", Ph.D. thesis University of twente ,Enschede, the Netherlands , (2007).
- [13] T.J .Coutts, D.L. young, and X. Li, "characterization of transparent conducting oxides", MRS Bulletin, vol.25, N.8, p.58-65, (2000).
- [14] E. Elangovan, K . Ramamurthi "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", Applied Surface Science, vol 249, pp(189-196),(2005).
- [15] A.RAHAL,"Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, Université D'El-oued, (2013).
- [16] S. Boulmelh, " Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc par Spray Pyrolyse", Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [17] El.H. CHAREF, "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par spray Ultrasonique", Center Université D'El-oued, (2012).
- [18] T.K. Subranyam ,B. Srinivasulu and S. Uthanna, "physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures", Crgstal Resrch Technology, vol35, P1193-1202, (2000).
- [19] C.G.FONSTAD, R.H.REDIKR, Electrical propreties of high. quaiity Stannics , vol42 N07, p2911.2918, (1971).
- [20] A. Khawwan Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of  $(Zn_{1-x}Fe_xO)$  Thin Films Prepared by chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M. Sc, Diyala University, Iraq,( 2014).

- [24] B.K Mohammed, "study of some optical Properties of Pbs thin deposited by chemical Spray Pyrolysis Method" , vol.30, N6,( 2012).
- [25] A.venter, Johannes R.Btha, "Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, Department of NiO fo possible dielectric applications", Department of physics, Nelson Mandela Metrolitan University, South Africa ,( 2011).
- [26] M.I .B. Bernardri, N. E Sohdade ,I.A Santos, E. R. Leite , E.Longo, J. A varela, "Influence of the concentration of Sb203 and the viscosity of the precursor Solution on the electrical and Optical prorreties of SnO<sub>2</sub> thin films produced the pechini method", Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233,( 2002).
- [27] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Meumann .Spallant, K. Y .Rajpure, "C.H. electrical structural and Optical properties of SnO<sub>2</sub><Sub> 2/Sub> : thin films effect of the substrate temperature" ,Journal of Alloys and compounds, vol.488, N°.1, P.350-355,( 2009).
- [28] A. Tabet , "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray" . Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider ,Biskra ,( 2013).
- [29] B. J. Thompson, "Optical Science And Engineering", These doctorat, Université of Rochster , New yoerk, America ,( 1964).
- [31] A.BEJAOU, "Capteurs à base des couches mince d'oxyde de cuivre (II) CuO: Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz " , thèse de doctorat , Université Aix Marseille et Université de Certhage ,( 2013).
- [32] M.LAMRIZEGGAR, "Cupric oxide thin films déposition for gaz señor application " , these de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine-1,( 2016).
- [33] B.RABIE, "la synthèse des nano particules des CuO avec la méthode de précipitations sol-gel, en utilisant le précurseur CuCl<sub>2</sub> et l'étude de leurs propriétés structural et optiques" , Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri,( 2015).
- [34] A. chapelle, "Élaboration et caractérisation de films minces nano composites obtenus par pulvérisation cathodiquence radiofréquence vue de leur application dans le domaine de capteurs CO<sub>2</sub>",thèse doctorat, Université DE Toulouse.
- [35] S. H.Jeong, J. W .Lee, S.B, Lee, J.H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural,

electrical and optical properties" Mémoire de Magister, Université de Constantine, vol.435, pp(78-82) ,( 2003).

[37] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan Materials Chemistry Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 38, pp. 266-271, 2005a. And Physics, 140-243,( 2013).

# الفصل الثاني

---

طرق الترسيب والمعاينة

**تمهيد:**

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي.

إن هذه التقنيات تختلف عن بعضها ويرجع ذلك إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، هناك نوعان من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة بعضها فيزيائية والأخرى كيميائية.

حيث سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق تحضيرها ومبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكسيد الناقلة الشفافة.

**II-1- مفهوم الطبقات الرقيقة:**

الطبقة الرقيقة لمادة معينة عبارة عن عناصر هذه المادة التي تترسب بسمك صغير جدا يعبر عنه بالميكرومترا واحدا ( $1\mu\text{m}$ ) او عدة نانومترات على حامل يسمى الركيزة حيث تسبب الفاصلة بين مستويات عناصر هذه المادة اضطراب لأغلبية الخصائص الفيزيائية لها ( الناقلية الكهربائية والشفافية ) في الواقع يكمن الاختلاف الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الطبقات الرقيقة إلى حقيقة أن في الحالة الصلبة نهمل دور المسافة الفاصلة بين مستويات هذه المادة في حين الطبقات الرقيقة تتأثر بهذه المستويات الفاصلة، وبالتالي كلما نقص سمك الطبقة زاد تأثير المسافة الفاصلة بين المستويات بوضوح، في المقابل عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فإن تأثير المسافة الفاصلة على هذه الطبقات يكون غير معتبر وبالتالي توول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة<sup>[1]</sup>.

ويتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقة الرقيقة أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تركيبها، يتم تكاثف طبقة رقيقة دائما على الركيزة. وبناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنوية للطبقة الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم Yusta وآخرين<sup>[2]</sup>. على تأثير تشكل وتكوين الركيزة التي بينت أكسيد القصدير الغير مشوب المترسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة جدا بالمقارنة مع ركيزة مكونة من السليسيوم<sup>[1]</sup>.

**II-2 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:**

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل حيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا، سائلا، غازا أو فراغا.

### II-2-1- حالة وسط النقل الصلب:

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعب جدا.

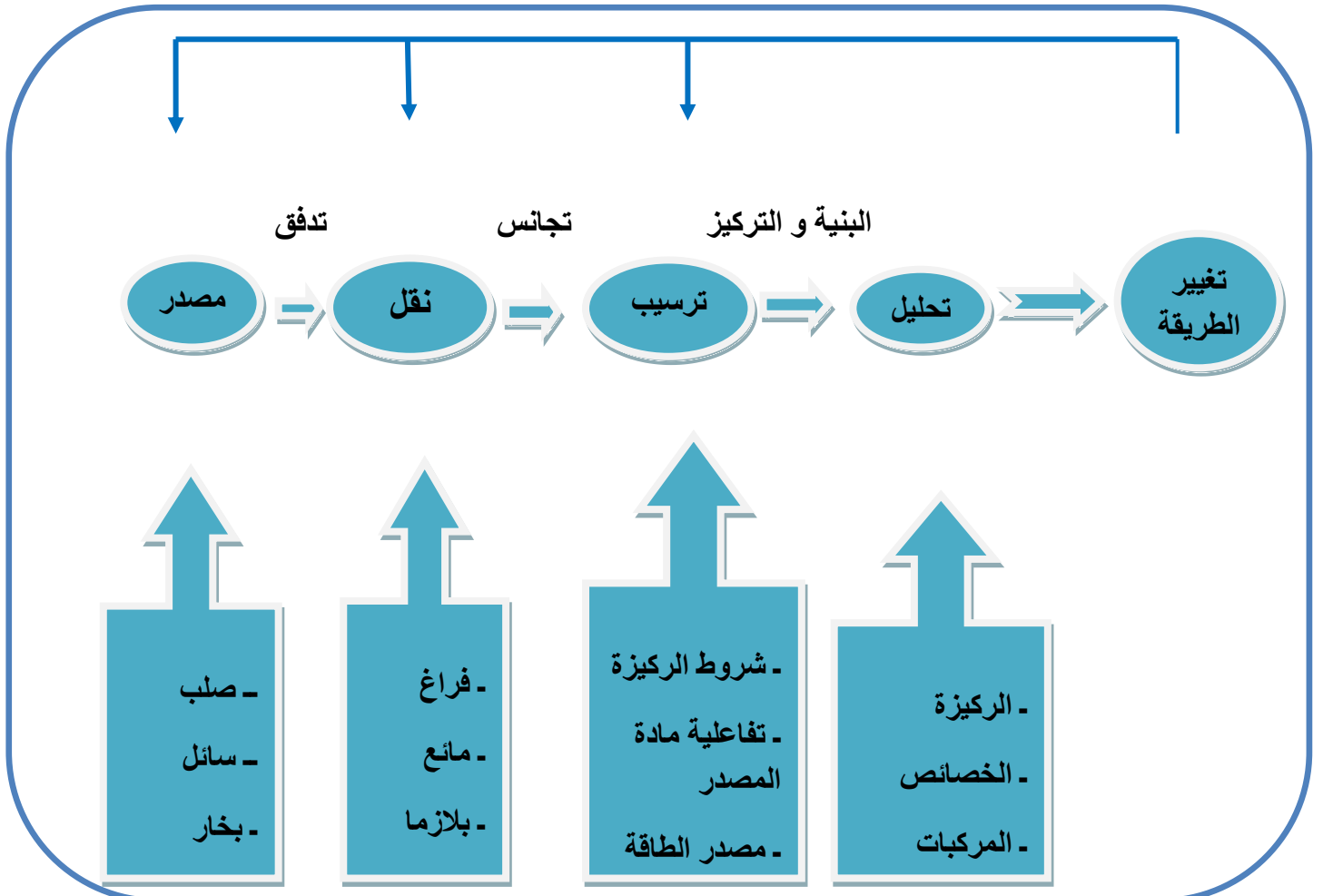
### II-2-2- حالة وسط النقل السائل:

تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة، كمثال على هذا نذكر طريقة محلول- هلام (SOL-GEL).

### II-2-3- حالة الوسط الناقل الغازي أو الفراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثلا الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين).

تجدر الإشارة إلى أنه لا يوجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة حيث تستخدم العديد من التقنيات والأساليب لهذه الأغراض<sup>[3]</sup>. الشكل الموالي يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



شكل (II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة<sup>[4]</sup>.

### II-3- طرق تحضير الطبقات الرقيقة:

نتيجة للتطبيقات الواسعة للأغشية الرقيقة وعلى إختلاف أنواع المواد ومواصفاتها، وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير جديدة تلائم الأغشية ومجالات تطبيقاتها، لذا تطورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وتعددت مع زيادة التقدم العلمي والتقني والتكنولوجي المعاصر، فاستحدثت العديد من الطرائق للتحضير، إذ أصبحت لكل طريقة خصوصيتها لتنجز العمل الذي أنشأت من أجله. تتضمن عملية الترسيب ثلاث خطوات أساسية هي :

- توليد النوع المناسب من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات .
- نقل هذه الأنواع إلى الركيزة خلال الوسط .
- تكثيفها على الركيزة إما مباشرة وإما كيميائيا وإما بعملية كهروكيميائية لتشكيل المادة الصلبة.

وقد تم التأكد من التجربة أن إختلاف الطرائق المستخدمة في التحضير تسبب إختلاف في بعض خواص الاغشية<sup>[5]</sup>. ومن الطرائق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة .

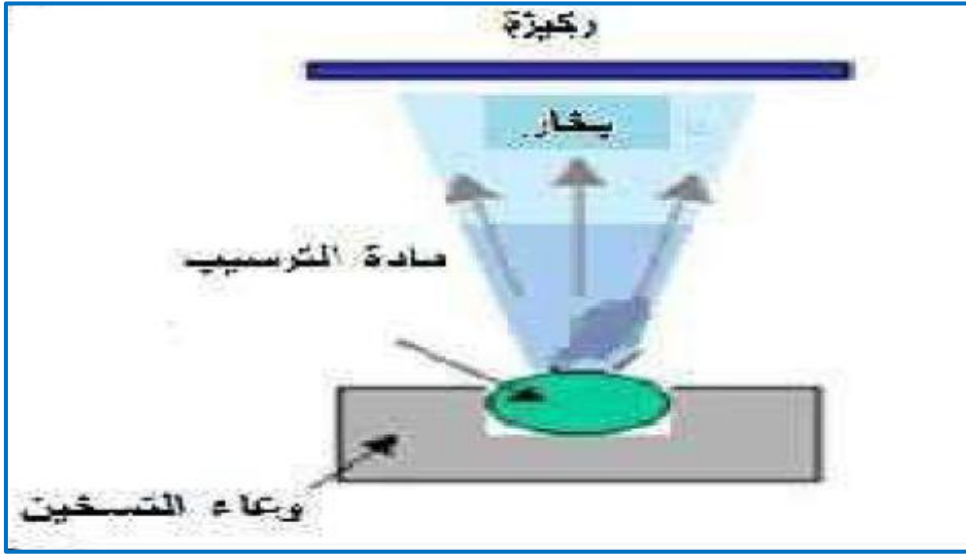
### II-3-1- الطرق الفيزيائية:

#### II-3-1-1- الترسيب الفيزيائي بالأبخرة (PVD) :

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، هي تعدد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر إستعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الإقتلاع بالليزر، الرش المهبطي<sup>[6]</sup>.

#### II-3-1-2- التبخير في الفراغ :

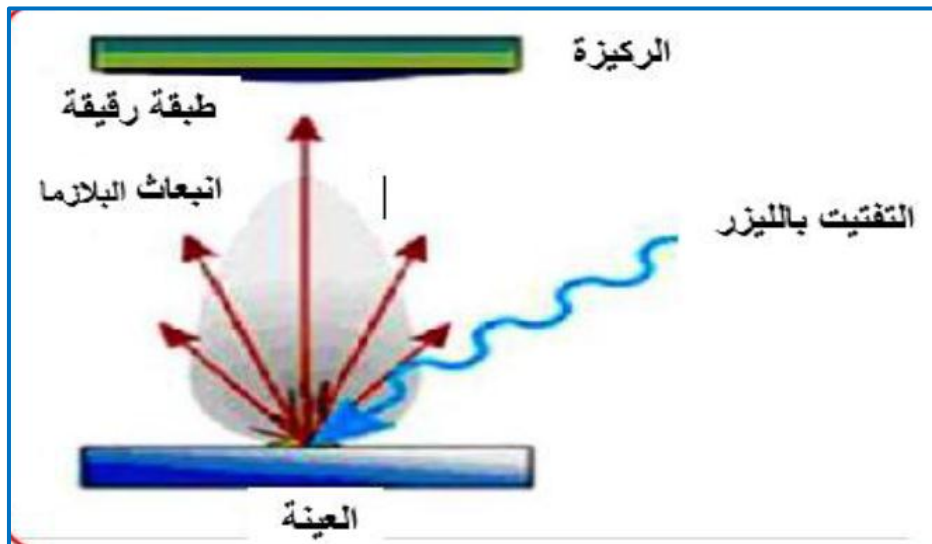
هذه التقنية تعتمد على التبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف والتي تشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة، حيث تختلف طرق التسخين منها التسخين بإستخدام فعل جول أو بإستخدام حزمة إلكترونات مكثفة عالية الطاقة من (5 إلى 10 KeV)، بحيث أن الطريقة الأولى تستخدم للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية تستخدم للمواد المقاومة للحرارة، سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة<sup>[7]</sup>.



الشكل (2.11): طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ [3].

### 3-1-3-II- تقنية الإقتلاع بالليزر :

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث أن الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) وتكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تنسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف [8]. كما هو مبين في الشكل (3-II):



الشكل (3.11): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الإقتلاع بالليزر [9].

### II-3-1-4- الرش المهبطي:

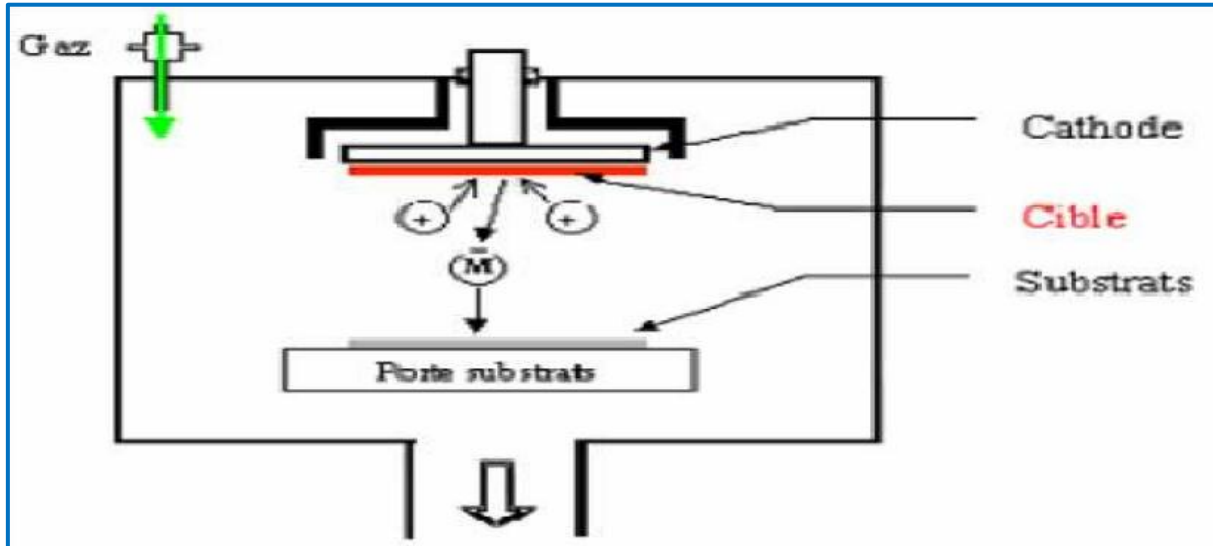
في هذه الطريقة الركيزة توضع داخل غرفة تحوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دورا في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة حيث الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها بحيث يسمى الكاثود الهدف [10].

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة ومن إيجابيات هذه الطريقة:

✓ الترسيب تحت أجواء المراقبة .

أما عيوبها فتتمثل في :

✓ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي [11].



الشكل (4.II):رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي.

### II-3-2- الطرق الكيميائية:

#### II-3-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

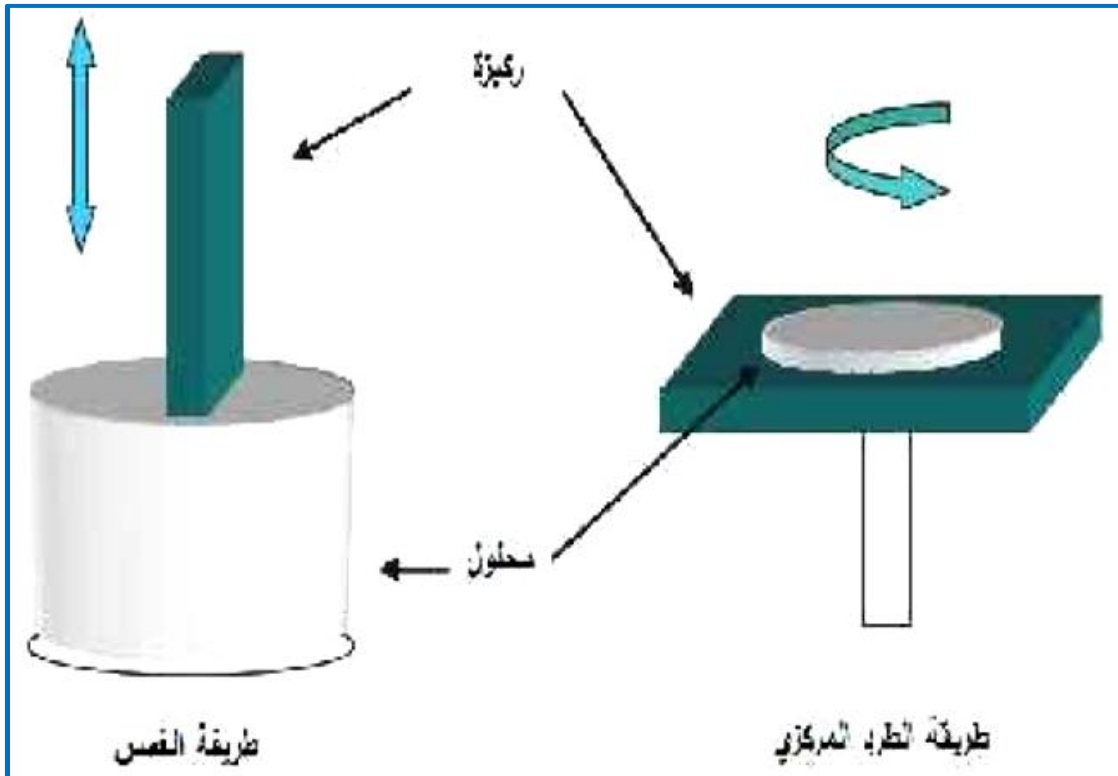
تستخدم طريقة (CVD) في عدد كبير من المجالات نذكر منها الإستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، حيث تمكن من تشكيل ترسب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة و التي تتفاعل كيميائيا مع سطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة، بحيث توفر درجة حرارة (أكبر من 300 °C) وطاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي [12].

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية إحتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الإحتياجات الصناعية تفضل درجات المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما.
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي.

### II-2-3-2-تقنية المحلول الهلامي:

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen ثم تطوير هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، إنطلاقا من محلول مكون من التفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، لكن إستخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة: إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة)، أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة)، حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة.



الشكل (5. II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس ودوران الركيزة [13].

وتتميز هذه التقنية بمزايا أساسية هي:

- ✓ درجة حرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة رقيقة تكون منخفضة.
- ✓ نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.
- ✓ التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.

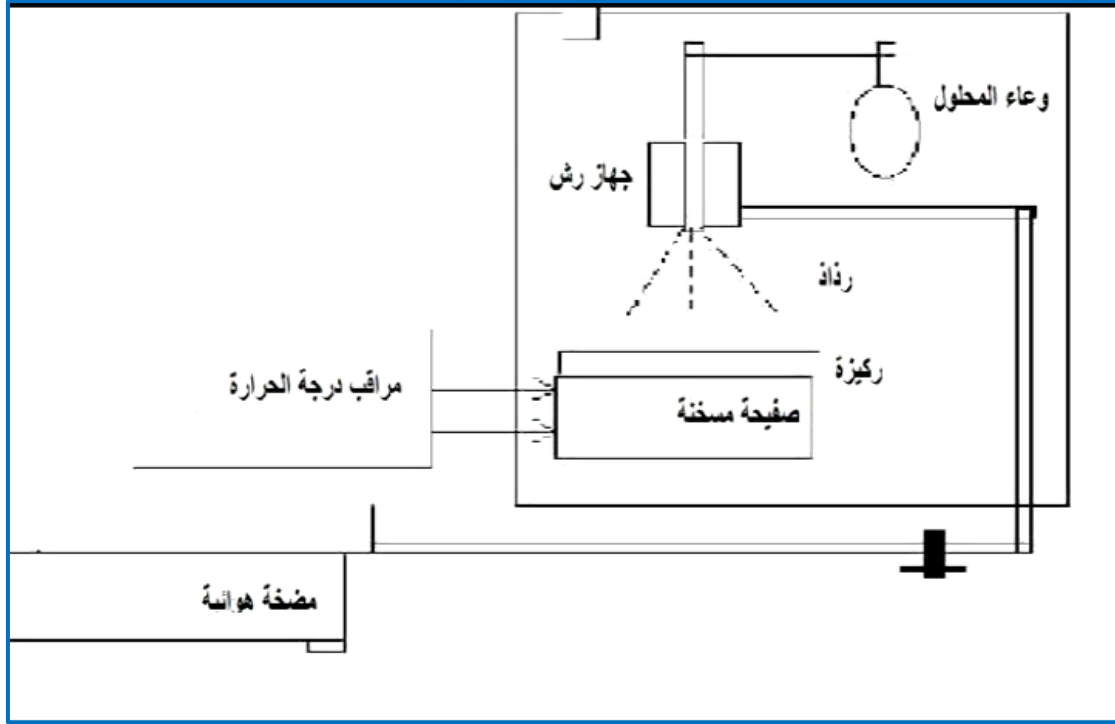
أما عيوبها فهي:

- ✓ تعد هذه التقنية معقدة إلى حد ما [14].

### II-3-2-3-3-تقنية رذاذ الإنحلال الحراري:

هي تقنية تعتمد على الرش بالمحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير الطبقة الرقيقة منها الإستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية المكونة من طبقة صلبة وتستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك. وتعتبر هذه الطريقة بسيطة وغير مكلفة [15].

وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه الطريقة المرنة لعدة عقود لإنتاج الزجاج و البطاريات الشمسية.



الشكل (6.II): مخطط مبسط لتقنية رذاذ الإنحلال الحراري [16].

### II-4-2-4-مراحل تشكل الأغشية الرقيقة:

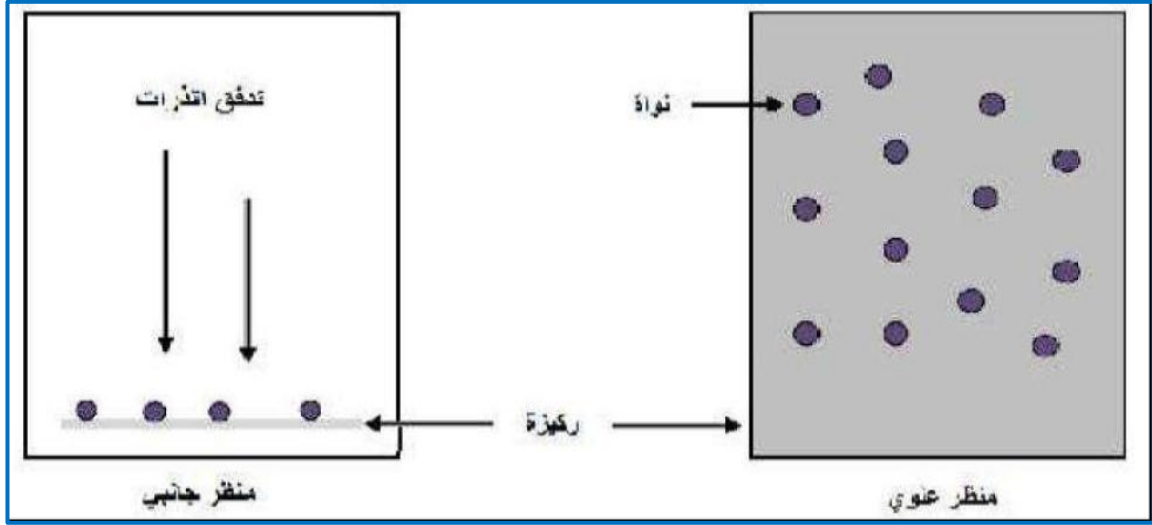
تخضع جميع طرق الترسيب إلى ثلاث مراحل وهي:

- إنتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات الجزيئات، الذرات).
- نقل المواد التي تم ترسيبها (الأيونات، الجزيئات، الذرات) إلى الركيزة.
- بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [17]، عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي:

#### II-4-2-4-1-مرحلة توضع الذرات:

ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، تتميز 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

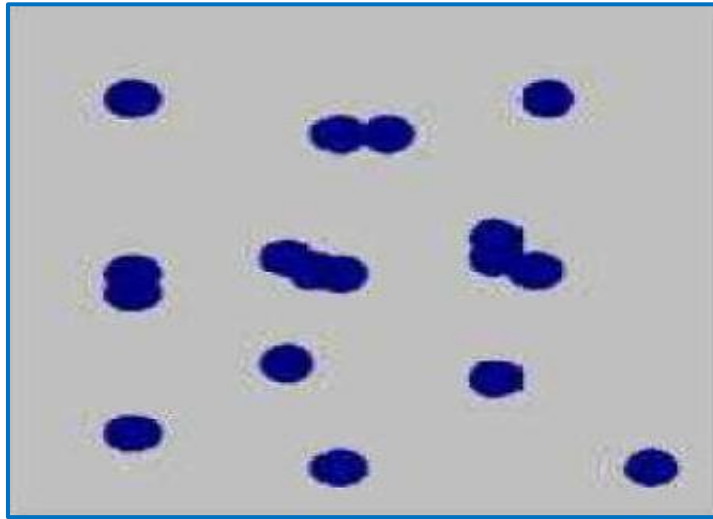
تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف بإسم المجموعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة، والشكل (7.II) يوضح مرحلة توزيع الذرات.



الشكل (7.II) : مخطط لمرحلة توزيع الذرات لتشكيل طبقة رقيقة [18].

#### II-4-2-مرحلة الإلتحام:

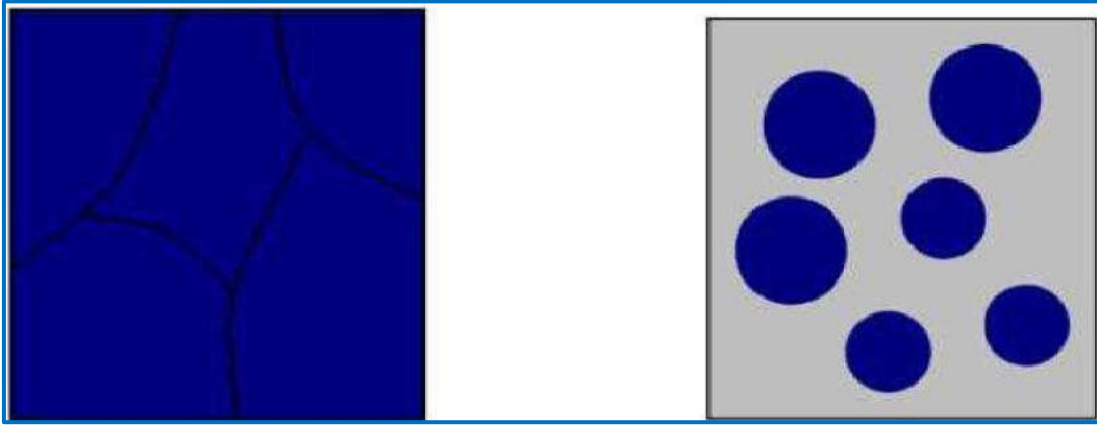
تتميز هذه المرحلة بالإلتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة .



الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام [18].

#### II-4-3-مرحلة النمو :

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم التشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة. و الشكل (9.II) يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة.



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة<sup>[18]</sup>.

## II-5-5 طرق معاينة (تشخيص) وتحليل الطبقات الرقيقة:

للحصول على أغشية مثالية ودقيقة يجب إختيار تقنية مناسبة لتحضيرها والتي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيف للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء...إلخ.

### II-5-1 الخصائص البنيوية:

تلعب دراسة الخواص البنيوية للطبقات دورا كبيرا في تحديد هوية الطبقات المتحصل عليها، من نوع المستويات البلورية وطبيعة ونظم رصفها التي تمتلكها الطبقة. وتساعد دراسة الخواص البنيوية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة المترافق تغير الخواص الكهربائية للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد الإشابة وغيرها من المؤثرات الأخرى<sup>[19]</sup>.

### II-5-1-1 الأشعة السينية:

تم إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم (Wilhelm Röntgen) سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة جاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين  $10^{-10}$  إلى  $10^{-8}$  أ. استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية و الإتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها<sup>[19]</sup>، تطور العلم وزادت طرق إستخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (x) إنطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين ذرات بواسطة هذه الأشعة .

### II-5-1-1-1 مبدأ إنعراج الأشعة السينية (DRX) :

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في إتجاهات معينة و بشدات مختلفة، وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الإنحراف (2θ) للشعاع، كما هو موضح في الشكل (10.II).

يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ بتطبيق العلاقة (1-II)<sup>[18]</sup>:

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

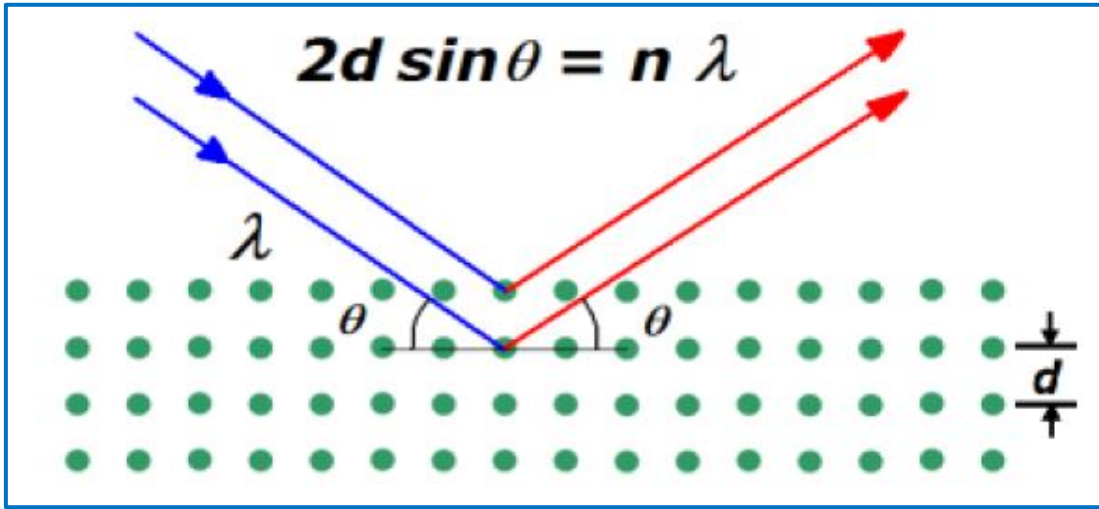
بحيث:

$d_{hkl}$ : هي المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين .

$\theta$ : هي زاوية براغ .

$n$ : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (1,2,3.....).

$\lambda$ : هو الطول الموجي للأشعة السينية .

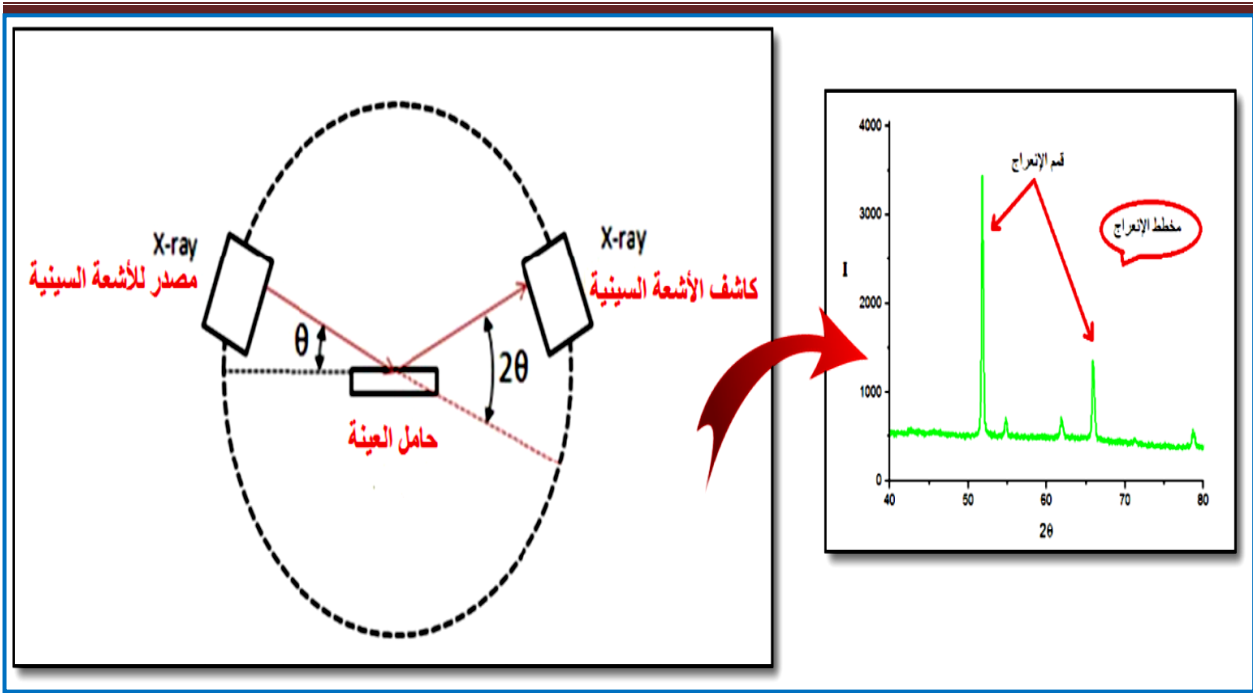


الشكل (10.II): مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية .

من خلال قانون براغ نستطيع إستنتاج الزاوية التي يحدث عندها الإنعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية  $d_{hkl}$ ، وبما أن قيمة  $(\sin \theta)$  لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فإن قانون براغ يوضح أن القيمة  $n\lambda$  لا بد أن تكون أقل من  $2d_{hkl}$ ، وبالإضافة إلى أن أقل قيمة للعدد  $n$  هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط واجب توافره للحدوث الحيود عند الزاوية  $(2\theta)$  (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ) هو  $\lambda \leq 2d_{hkl}$ <sup>[20]</sup>.

## II-5-1-1-2- جهاز إنعراج الأشعة السينية :

يمثل التركيب في الشكل (11.II) مخطط توضيحي لإنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية ، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة  $(2\theta)$  المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة  $(2\theta)$ ، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات<sup>[21]</sup>، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي.



الشكل (11.11): يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [21].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (12-11) وهو من نوع

(AXRD Benchtop Powder Diffraction System)

بإشعاع ذو طول موجي ( $\lambda=1.54251 \text{ \AA}/\text{Cu K}\alpha$ ) وفق الزاوية ( $2\theta$ ) محصورة في المجال

( $80^\circ-20^\circ$ ) يعمل عند توتر (30KV).



الشكل (12.11): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم .

II-5-1-1-3-المعلومات البنيوية :

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

❖ ثوابت الشبكة :

يمكن حساب ثوابت الشبكة بإستعمال طيف (XRD) بإستعمال الصيغة الآتية<sup>[22]</sup>:

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

❖ القد الحبيبي (D):

يتعلق القد الحبيبي للأغشية بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه بإستخدام عبارة شيرر التالية<sup>[23]</sup>:

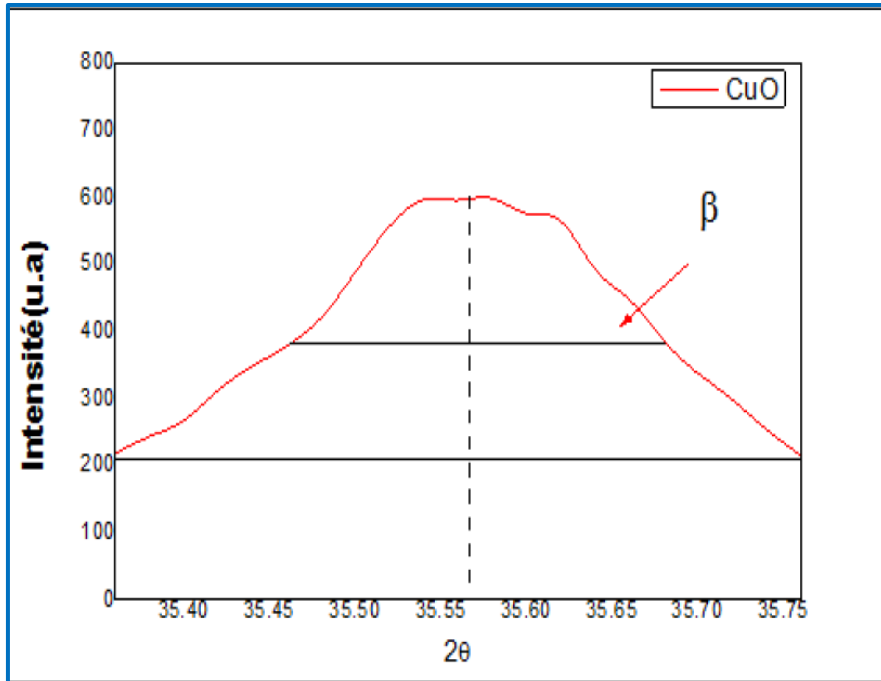
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-II)$$

يأخذ K كتابت قيمته 0.9.

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

$\beta$ : قيمة عرض نصف أعلى قمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية).

$\theta$ : تمثل الزاوية ذات الشدة الأعظمية.



الشكل (13.II): تحديد قيمة ( $\beta$ ) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.

❖ عامل التشكيل (TC):

يمكن وصف الإتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية المتعددة التبلور بمعادلة ( Joseph and Manoj ) والتي تعطى بالشكل التالي<sup>[23]</sup>:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/M \sum_M I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4-II)$$

حيث:

$I(hkl)$ : الشدة المقاسة.

$I_0(hkl)$ : الشدة في البطاقة القياسية (ASTM-5895).

$M$ : تمثل عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية.

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

❖ كثافة الإنخلاعات ( $\delta$ ):

وهي عدد خطوط الإنخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الإنخلاع وحجم البلورة، حيث يتم حسابها وفق العلاقة التالية<sup>[23]</sup>.

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \quad (5-II)$$

حيث:

$D_{av}$ : الحجم الحبيبي المتوسط.

❖ المطاوعة المايكروية (S) :

تحدث المطاوعة المايكروية خلال الأغشية إذ تنشأ من توسع أو إنضغاط (Compressing) الشبكة نتيجة التغير الحاصل في المسافة بين السطوح الذرية الذي يشير إلى وجود تشوه في البلورة وهذا يعني أن (d) قد لا تكون متساوية في كل جزء من أجزاء البلورة، حيث يمكن حساب المطاوعة المايكروية من العلاقة التالية<sup>[24]</sup>.

$$S = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (6-II)$$

II-5-2- الخصائص الضوئية:

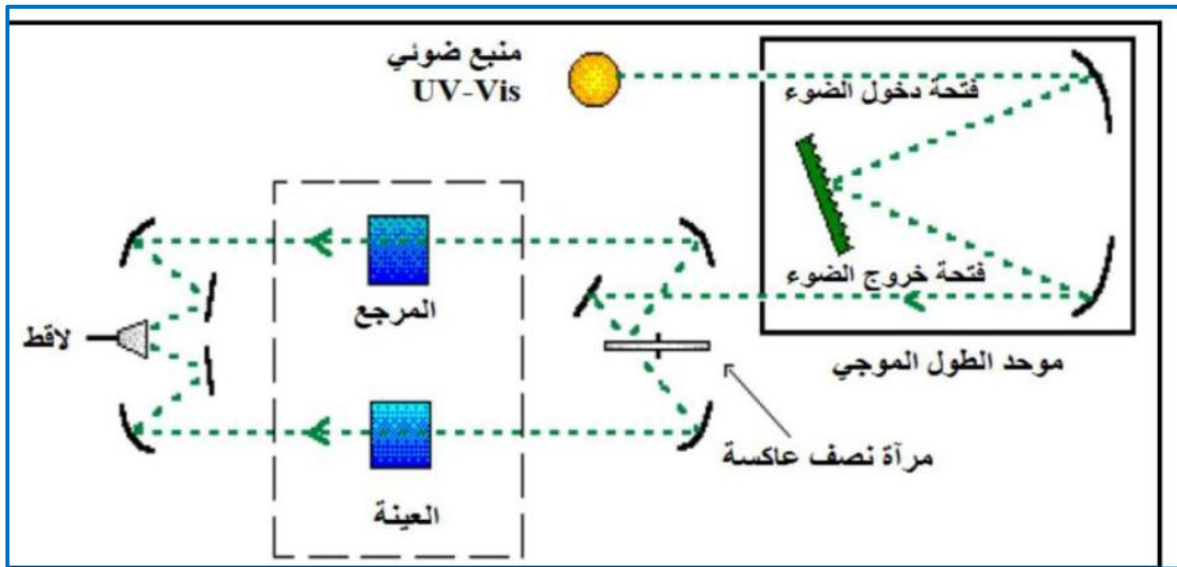
تعد تقنيات الأساليب الضوئية من أهم التقنيات التي تقوم بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية عن الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم إختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة منها، قياسات النفاذية والانعكاس، بحيث

تسمح هذه القياسات الطيفية والإنعكاس، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الإنكسار، سمك الطبقة الرقيقة، الفاصل الطاقى.

## II-5-2-1-مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS):

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة، مما ينتج عنها إنتقال الإلكترونات من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800)nm والأشعة فوق البنفسجية بين (200-350)nm<sup>[25]</sup>.

يعرض الشكل (14.II) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاته المطيافية، أين يتم توجيه طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء UV-Vis، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحدهما للعينة، بينما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين الناقتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي .



الشكل (14.II): رسم تخطيطي لمطياف (UV-VIS)<sup>[26]</sup>.

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

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز التحليل الطيفي من نوع (Shimadzu, Mode11800) في المنطقة الطيفية (200-900)nm من أجل الحصول على طيف النفاذية الخاص بالعينة المدروسة. والشكل (15.II) يمثل جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).



الشكل (II. 15): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

### II-2-2-5-2- تحديد معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة التالية<sup>[27]</sup>:

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

حيث:

T: النفاذية.

$\alpha$ : معامل الامتصاص.

d: سمك العينة.

كما يعطى معامل الإخماد بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (8-II)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (7-II) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

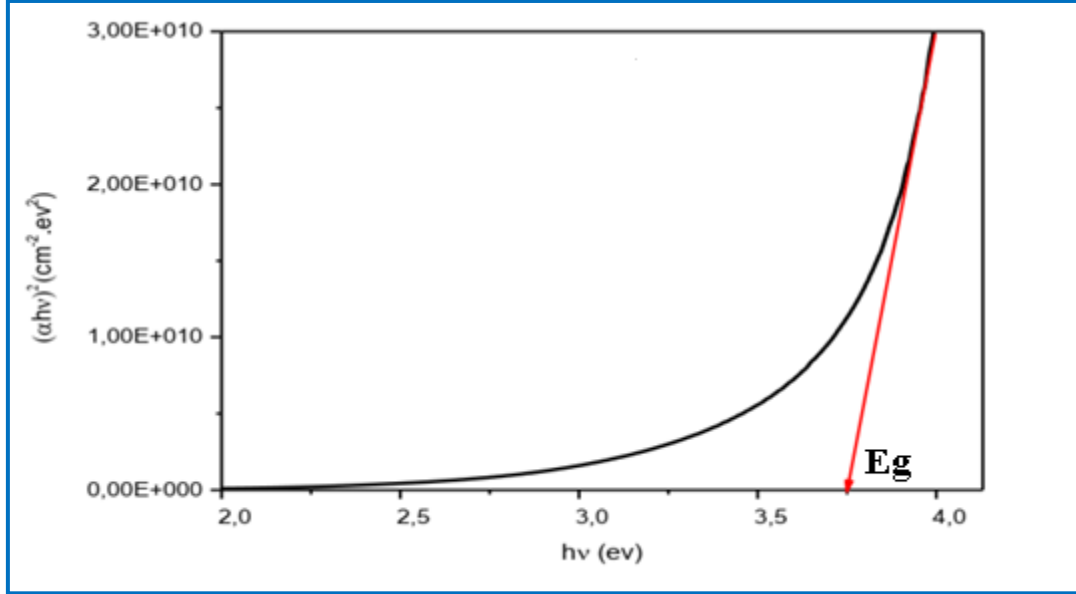
$$\alpha = \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \ln \frac{1}{d} \quad (9-II)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (10-II)$$

حيث: A: الامتصاصية.

II-5-2-3- تحديد عرض النطاق الممنوع  $E_g$  :

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة  $(hv)$  عبر كل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  لتنتج على بيان في الشكل (16.II).



الشكل (16.II): منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$ .

من منحنى مجال الإمتصاص الأعلى يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة يتم التعبير عن  $\alpha$  كدالة للنطاق الممنوع  $E_g$  وفقا للمعادلة التالية:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (11-II)$$

A: ثابت.

$E_g$  (eV): النطاق البصري .

$hv$  : طاقة الفوتون. A.

من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل، نقوم برسم  $(\alpha hv)^2$  كدالة للطاقة الفوتون  $(E=hv)$  مع العلم أن

$$hv[eV] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400(eV \cdot \text{\AA})}{\lambda(\text{\AA})} \quad (12 - II)$$

ونمدد الجزء الخطي  $(\alpha hv)^2$  إلى غاية محور الإحداثيات (أي من أجل  $(\alpha hv)^2=0$ ) نحصل على قيمة  $E_g$ .

II-5-2-4- طاقة أورباخ  $E_u$  :

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ وعامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية<sup>[28]</sup>.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (13-II)$$

كما يمكن أيضا التعبير على طاقة أورباخ وفقا لمعامل الإمتصاص بالعلاقة<sup>[29]</sup>:

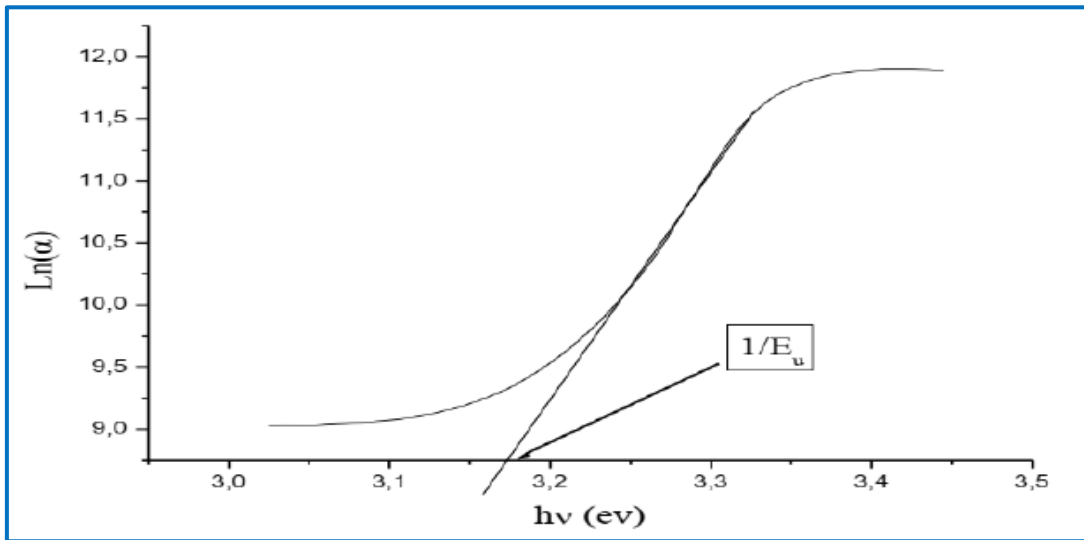
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left( \frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (14-II)$$

حيث:

$\alpha_0$ : معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا.

$E_u$ : طاقة أورباخ.

ويمكن حسابها عن طريق حساب ميل المنحنى  $\left( \frac{1}{E_u} \right)$  الناتج.



الشكل (17. II): منحنى تغيرات  $\ln(\alpha)$  بدلالة  $(h\nu)$ .

### II-5-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) :

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات (إمتطاط أو إنثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها إهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الإهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف<sup>[21]</sup>.

وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي :

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

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

## II-4-5-4- الخصائص الكهربائية:

### II-4-5-1- تقنية المسابر الأربعة:

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

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

حيث:

$\rho$ : مقاومة الغشاء الرقيق.

d: سمك الغشاء الرقيق.

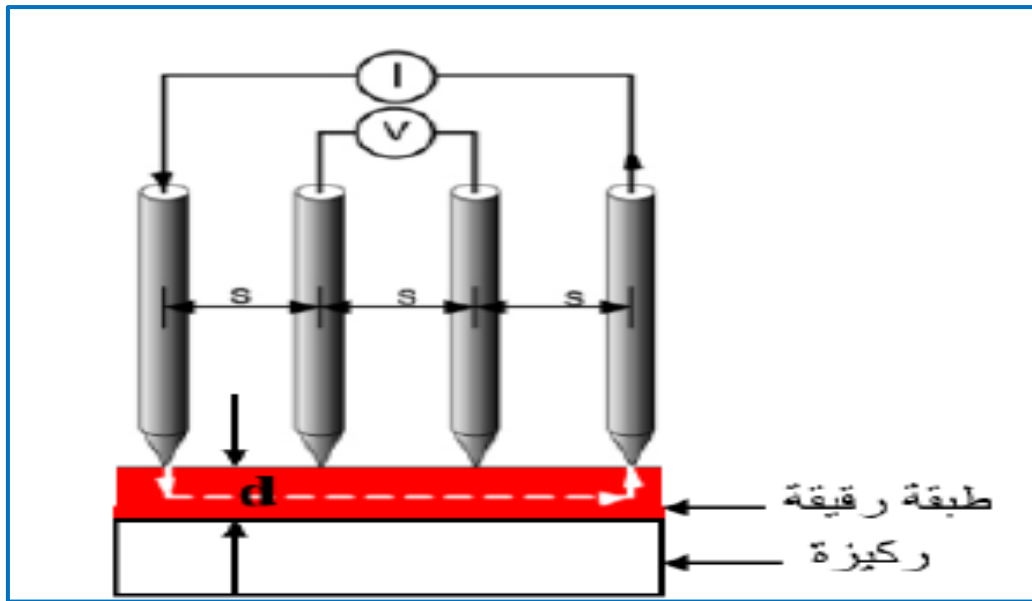
$\rho/d$ : تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها ( $\Omega$ ).

K: تمثل معامل التناسب من الشكل ( $\ln 2/\pi$ ).

وبتعويض قيمة K في العلاقة (14-II) نتحصل على العلاقة (15-II) التي تسمح بحساب المقاومة:

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

والشكل (18.II) يوضح تقنية المسابر الأربعة.



الشكل (18.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة<sup>[30]</sup>.

## الخلاصة

من خلال هذا الفصل تم التعرف على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، وأهم مميزات كل تقنية، حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة، وبالإضافة إلى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية، والأجهزة المستعملة في المعاينة وكيفية عملها. وتطبيق هذه الطرق و تحضير العينات سيتم إدراجها في الفصل التالي.

✓ المراجع باللغة العربية:

- [5] ع. حيدر حسين، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CdSe: Al) الرقيقة كدالة للنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين"، المجلد 12، العدد 1، مجلة كلية التربية، جامعة تكريت، العراق، (2016).
- [6] س. بن عمر "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد"، المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري " مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2016).
- [19] ر. ص. ع. الدليمي، "تحديد بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، (2011).
- [20] ع. دقة، ا. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).
- [21] س. خدري، ش. دروج، "دراسة وتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر، بسكرة، (2020).
- [23] ص. عليوي ضبع، ذ. عباس مشجل، "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية لأغشية CdO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة كلية التربية، العدد الأول (2013).
- [24] عبد الفاتح الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، مدينة النصر، (2003).
- [25] م. حريز بالقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [26] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي (2018).

✓ المراجع باللغة الأجنبية:

- [1]A. Moustaghfir, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", Université Blaise Pascal, p19, (novembre 2004).
- [2]Technologie des couches minces  
«<http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap-cm1>».
- [3]A. Rahal. "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires". Mémoire de Magister, Université d'El oued.(2013).
- [4]N.Attaf, "Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si:H", Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, Algeria, (2003).

- [7]W. Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructural de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>", thèse de doctorat, Université de limoges, (2009).
- [8]E. Charef, " Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique". Centre Universitaire d'EL-Oued, (2012).
- [9]S.MENAKH,"Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [10]Yan-mei Jiang, " Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [11]P.ROCA," Science des matériaux et techniques du réacteur dans le dépôt par procédé plasma RF de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogène", Thèse de doctorat, Paris 7, (1988).
- [12]H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et universitaires romands", Lausanne lére édition, (2003).
- [13] S.Menakh, "Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [14] H. Benelmadjat, " Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés", thèse de doctorat, Université de Constantine, (2011).
- [15] J-Wang, V.Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego, "Thin Solid Films", Vol.515, p. 8785-8788, (2007).
- [16] D. Paul joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, Philip Raja,C.Venkateswaran, "Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films" , Thin Solid Films , vol517 p.6130 ,(2009).
- [17] G. Huertas, "Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrode positive et d'électrolyte solid vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium", Thèse Doctorat, (2006).
- [18] O. DARANFAD, "élaboration et caractérisation des couches minces de la sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique" , Mémoire de magister, Université de Constantine , p. 14-24 (2010).
- [22] S. Belhamri, "Élaboration et caractérisation de couches minces Su trioxyde d'étain" école normal Supérieure de l'enseignement Technologie d'Oran, (2011).

[27] BoubrikNacer, "Comparation des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilises com couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction", Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2013).

[28] S. SQGADEVAN, J. PODDER, "Optical and Electric al properties of nano cristalline SnO<sub>2</sub> thin films synthesized by chemical bath deposition method", soft nano science letters, vol. 5, p.55-64, (2015).

[29] S .Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2009).

[30] S. Laghrib, "Synthèse des films minces de SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas- Setif.

# الفصل الثالث

---

تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

**تمهيد:**

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها و على التقنيات المستعملة في ترسيبها بالإضافة إلى الأجهزة و التقنيات الملائمة لتحديد خصائص هذه الطبقات (البنوية، الضوئية)، وعلى هذا الأساس سوف نتناول في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث سنقدم وصفا مختصرا لجهاز الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري المستعمل لتحضير وترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) ومعالجتها حراريا في أزمنة مختلفة (0h, 1h, 3h)، والتعرف على مختلف التغيرات التي تطرأ عليها ومدى تأثيرها بزمان التلدين. كما سيتم عرض نتائج المعاينة ومعرفة العديد من الخصائص الضوئية (النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ ...) و البنوية (ثوابت الشبكة، حجم الحبيبات ...).

ومن أهم هذه التقنيات والتجهيزات المستعملة في هذا العمل:

- ✓ جهاز إنعراج الأشعة السينية (DRX).
- ✓ جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS).

**1.III-ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:**

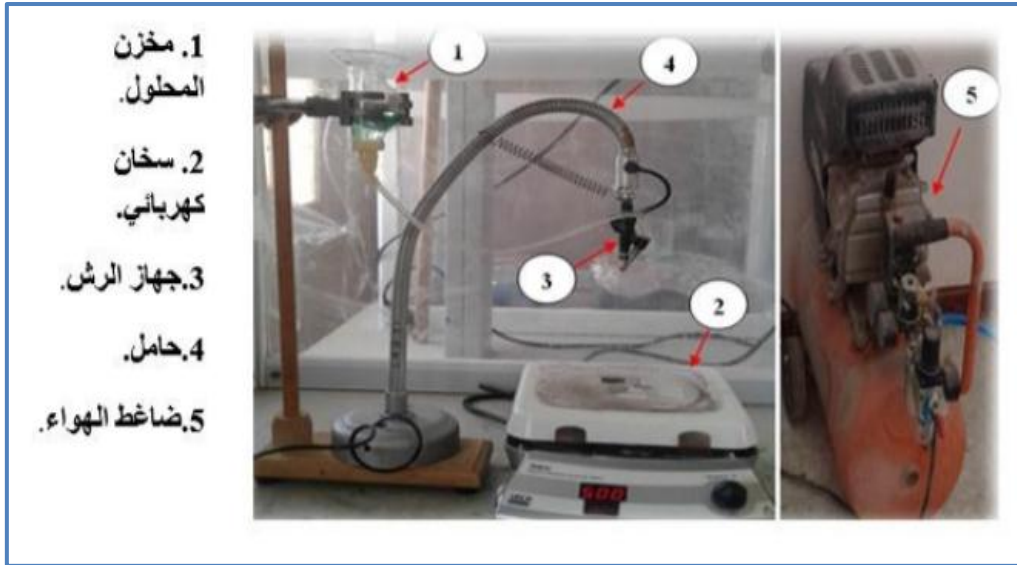
تم ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث يستعمل كلوريد النحاس ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) وهو مسحوق ذو لون أزرق مخضر كمصدر لـ (CuO).

كما تعتمد هذه التقنية في الرش على عدة عوامل منها:

- ✓ نوع المادة الأولية.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ نوع الركيزة الزجاجية.
- ✓ درجة حرارة الركيزة.
- ✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

**1.1.III-التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:**

إن العمل التجريبي المنجز في ترسيب أغشية أكسيد النحاس (CuO) تم القيام به على مستوى مخبر إستغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي، حيث التركيب التجريبي في الشكل (1.III) يوضح الأدوات المستعملة في تقنية الرش الكيميائي الحراري.



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

وظيفة العناصر الرئيسية في المنظومة:

- مخزن المحلول: يكون به المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
- جهاز الرش: يتم من خلاله رش المحلول على الركيزة.
- سخان كهربائي: يستعمل لتسخين الركيزة.
- الضاغط الهوائي: يحول المحلول إلى رذاذ.

### 2.1.III- تحضير الأغشية الرقيقة :

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

أعتمد في هذا العمل التجريبي على :

- ✓ كلوريد النحاس المميّه [CuCl<sub>2</sub> , 2H<sub>2</sub>O] كمصدر للنحاس (CuO) .
- ✓ درجة حرارة الركيزة 500 °C .
- ✓ الضغط 1 par .
- ✓ المسافة الفاصلة بين العينة وجهاز الرش 30cm .
- ✓ زمن الترسيب في حدود 10 دقائق تقريبا .

#### 2.2.1.III-تحضير الركائز الزجاجية :

أستعمل في هذه التجربة ركائز زجاجية من نوع (Glass slide Microscopi REF217102) ذات أبعاد (25.4×76.2)mm<sup>3</sup> الموضحة في الشكل (2.III) .

كما يتم تطهير هذه الركائز جيدا لتخلص من الشوائب والرواسب التي تؤثر سلبا في تحضير الطبقات الرقيقة، حيث تم غمس هذه الركائز في محلول (HCl) ثم غسلها بالماء المقطر ومسحها جيدا بالمناديل .



الشكل(2.III): الركائز الزجاجية المستعملة.

### 3.2.1.III-تحضير المحاليل الكيميائية:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) من محلول كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) كتلته المولية (170.48g/mol) بكثافة ( $d=2.51$ ) وبتركيز ( $C=0.1\text{mol/l}$ ) وحجم ( $V=20\text{ml}$ )، فنتحصل على كتلة قدرها ( $m=0.340\text{g}$ ) إنطلاقاً من العلاقة(1-III) :

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

حيث:

C: التركيز المولي (mol /L) .

M:الكتلة المولية (g /mol) .

V:حجم المحلول (L) .



الشكل(3.III): مادة كلوريد النحاس.

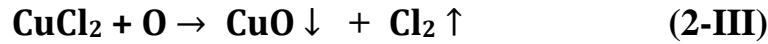
حيث تمر عملية تحضير محلول كلوريد النحاس على مراحل أهمها:

- ✓ وزن الكتلة اللازمة من مادة كلوريد النحاس (m=0.340g) .
- ✓ وضعها في بيشر يحتوي على حجم V=20ml من الماء المقطر.
- ✓ وضع المحلول المحضر فوق المخلاط المغناطيسي لمدة 10 دقائق تقريبا للتأكد من الذوبان الجيد للمحلول وعدم وجود رواسب.

### III.4.2.1-ترسيب الأغشية:

بعد الإنتهاء من تحضير المحلول ننقل مباشرة إلى مرحلة ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري، حيث تتكون بدورها من عدة مراحل تتمثل في :

- ✚ وضع الركيزة على منتصف المسخن الكهربائي في أسفل جهاز الرش ومنتظر حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة (500°C) .
- ✚ بدء الرش على الركيزة الساخنة بواسطة مرذاذ جهاز الرش وتأكد من ضمان سقوطه بصورة عمودية وعمامة على كل الركيزة، وتتشكل طبقة أكسيد النحاس وفقا للمعادلة التالية:



- ✚ بعد الإنتهاء من عملية الرش يتم إغلاق المسخن الكهربائي و الإنتظار حتى تبرد الركائز وتصل إلى درجة حرارة الغرفة قبل بدء بالعمل عليها لتجنب أي شقوق فيها.

### III.5.2.1- المعالجة الحرارية للأغشية:

إن عملية تعريض الغشاء لدرجات حرارة معينة لمدة من الزمن تدعى بالمعالجة الحرارية (Annealing) أو التلدين وقد تجري في الفراغ أو بوجود غاز معين، حيث تفيد المعالجة الحرارية في إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة وتقلل من العيوب البلورية الموجودة فيها<sup>[1]</sup> .

بعد الحصول على الأغشية الرقيقة المحضرة سابقا نقوم بمعالجة العينة الأولى لمدة ساعة (1h) والعينة الثانية لمدة ثلاث ساعات (3h) والعينة الثالثة نتركها دون معالجة حرارية. والمعالجة الحرارية في تجربتنا كانت بوجود الهواء الإعتيادي، وذلك في درجة حرارة ثابتة (450°C). والشكل (4.III) يوضح الفرن الكهربائي المستعمل في المعالجة الحرارية.



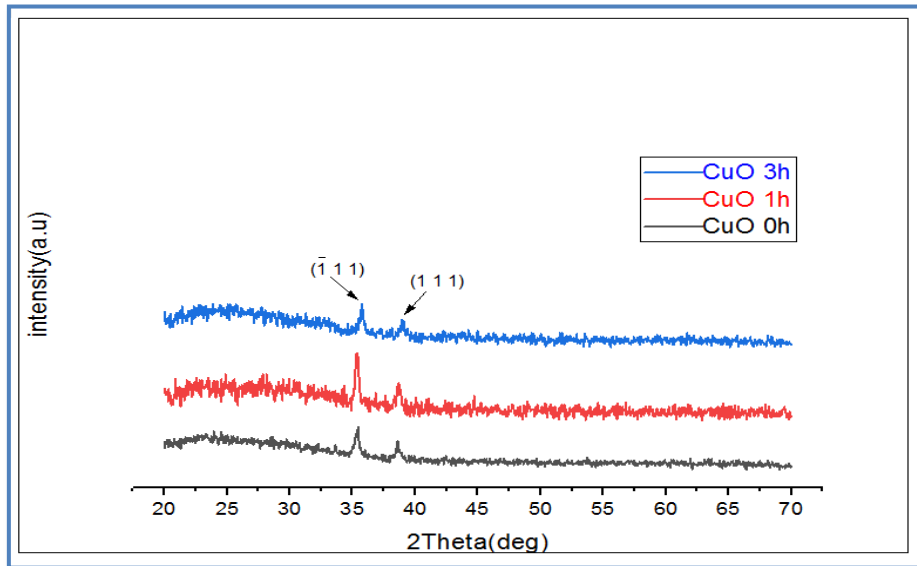
الشكل (4.III): يوضح الفرن المستعمل في المعالجة الحرارية.

## 2.III- الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:

## 1.2.III- إنعراج الأشعة السينية (DRX):

يتم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة بأزمنة تليدين مختلفة (0h, 1h, 3h)، ومن خلالها يتم التأكد من نوع تركيب المادة عن طريق مقارنة طيف الإنعراج الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة القياسية الخاصة بالمادة المحضرة (JCPDS. Card. No.(01-080-0076)).

الشكل (5.III) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية أكسيد النحاس المحضرة، حيث من خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة القمم (Peaks) والتي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها أن تتداخل عند توفر شروط براغ، حيث نلاحظ عند (0h, 1h, 3h) ظهور قمتين عند الزوايا ( $2\theta=38.8$ ;  $2\theta=35.5$ ) بمطابقتها مع البطاقة المذكورة سابقا والخاصة بمركب (CuO) فإن الشرائح المحضرة هي فعلا لمركب أكسيد النحاس (CuO) وان هذه القمم توافق المستويات ( $\bar{1}11$ ) و (111) على الترتيب إذن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور. إن عدم ظهور قمم أخرى يدل على عدم تشكل طور آخر (مثل  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) وبالتالي فإن الشرائح المحضرة هي لأكسيد النحاس (CuO) النقي.



الشكل (5.III): منحنيات إنعراج الأشعة السينية لأغشية (CuO) المعالجة حراريا بأزمنة مختلفة.

## 2.2.III- تحديد ثوابت الشبكة:

يتم حساب ثوابت الشبكة (a)، (b)، (c)، ( $\beta$ ) لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة والمعالجة حراريا في أزمنة مختلفة باستخدام العلاقة (2-II)، ونظرا لتعذر الحساب اليدوي لثوابت الشبكة باستخدام العلاقة فقد تم الاستعانة ببرنامج محاكاة (jana2006) للقيام بذلك.

يظهر الجدول (1-III) قيم ثوابت الشبكة (a)، (b)، (c)، ( $\beta$ ) بدلالة الزمن عند تركيز ثابت، بحيث نلاحظ من خلاله أن هناك تقارب كبير بين ثوابت الشبكة النظرية المتحصل عليها من بطاقة (JCPDS) القياسية والقيم المتحصل عليها تجريبيا في كل العينات مع زيادة طفيفة في قيمة  $\beta$  مما يعني أن المعالجة الحرارية لم تؤثر على ثوابت الشبكة أي أن المركب بقي في حالة جيدة.

الجدول(1.III): تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة الزمن.

$\beta(^{\circ})$	c(Å)	b(Å)	a(Å)	JCPDS: 01-080-0076
99.262	5.1362	3.4314	4.6797	
				العينات عند المعالجة الحرارية
99.2620	5.1362	3.4314	4.6797	0h
99.4700	5.1290	3.4250	4.6840	1h
99.4800	5.1080	3.4100	4.6530	3h

### 3.2.III- البعد $d_{hkl}$ بين المستويات:

تسمح لنا البيانات المعطاة من نتائج حيود الأشعة السينية بمعرفة مستويات الشبكة البلورية ( $hkl$ ) وشدتها، في تحديد البعد الفاصل بين المستويات البلورية بالإضافة إلى تعيين ثوابت الخلية حسب قانون براغ وفقا للعلاقة (1-II) .

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) في الاتجاه السائد ( $\bar{1}11$ ) مع الاتجاه ( $111$ ) في أزمنة مختلفة باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (1-II)، وجد أن قيم المسافة بين المستويات الذرية لأغشية أكسيد النحاس المعالجة حراريا في أزمنة مختلفة (0h, 1h, 3h) في الاتجاهين لم تتغير تقريبا بعد مقارنتها بقيم البطاقة القياسية (JCPDS) ماعدا تغير طفيف عند (3h).

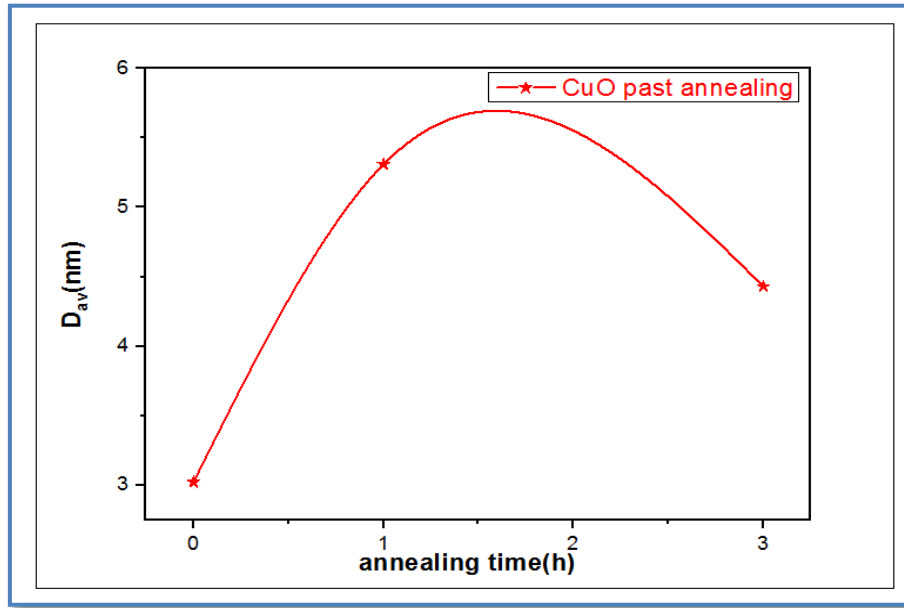
الجدول(2.III): ملخص النتائج المتصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية(DRX).

$D_{av}(nm)$	D(nm)	FWHM $\beta(^{\circ})$	$hkl$	$d_{hkl}(Å)$	$2\theta(^{\circ})$	
-----	-----	-----	$\bar{1}11$	-----	35.538	(JCPDS. Card. No. 01-080-0076)
-----	-----	-----	111	-----	38.730	
3.07	3.02	0.48	$\bar{1}11$	2.53	35.40	0h عند (CuO)
	3.13	0.22	111	2.32	38.66	
5.30	5.28	0.28	$\bar{1}11$	2.53	35.42	معالجة حرارية لمدة 1h بعد (CuO)
	5.33	0.44	111	2.32	38.77	
4.42	4.40	0.33	$\bar{1}11$	2.51	35.75	معالجة (CuO) بعد حرارية لمدة 3h
	4.44	0.66	111	2.31	38.67	

## III.4.2- الحجم الحبيبي:

تم حساب معدل حجم البلورات للأغشية المحضرة باستخدام نتائج حيود الأشعة السينية وتطبيق علاقة ديبيي شيرر (Scherrer) تبعا للعلاقة (II-3)، بعد حساب الحجم الحبيبي لكافة الأغشية المحضرة في الاتجاه التفضيلي (111) والاتجاه (111) حيث وجد أن قيمه تتغير بتغيير زمن التلدين وتقع ضمن المجال (3.02 – 5.33)nm المنحنى (III.6). يبين تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي بدلالة زمن التلدين لسرايح أكسيد النحاس.

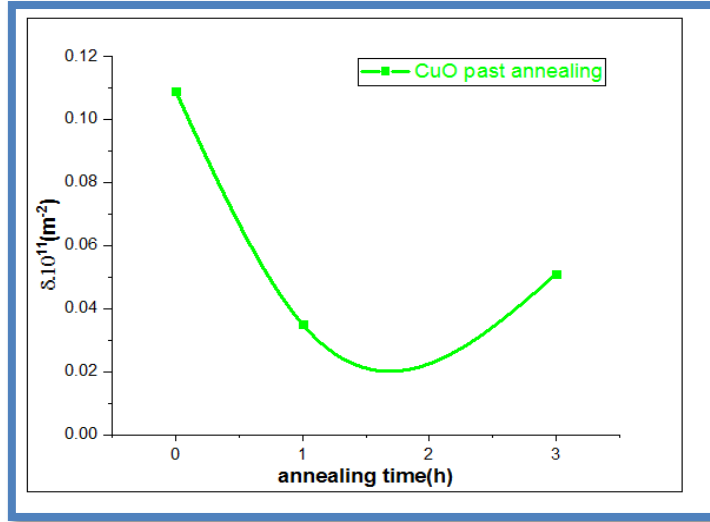
كما نلاحظ زيادة الحجم الحبيبي بعد التلدين لمدة (1h) ويعود ذلك إلى أن المعالجة الحرارية أدت إلى إلغاء بعض الحدود الحبيبية عند التحام الحبيبات لتكوين بلورات ذات حجم أكبر كذلك إلغاء العيوب الموجودة بعد حصول عملية نمو وإعادة ترتيب للحبيبات البلورية إذ تأخذ الحبيبات الطاقة الكافية للنمو والترتيب داخل الشبكة<sup>[2]</sup>. وعند زيادة زمن التلدين (3h) نلاحظ تراجع في قيمة الحجم الحبيبي وهذا يرجع إلى الزيادة في العيوب البلورية.



الشكل (III.6): تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي بدلالة الزمن لسرايح أكسيد النحاس.

## III.5.2- كثافة الإنخلاعات:

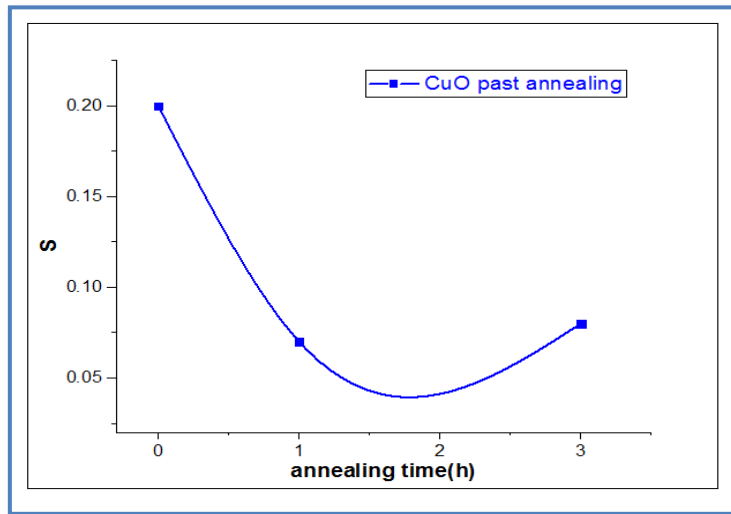
تم حساب قيم كثافة الإنخلاعات للأغشية المحضرة من خلال العلاقة (II-5) والنتائج المدرجة في الجدول (III.3) والتي من خلالها نلاحظ تناقص في قيم كثافة الإنخلاعات، حيث نلاحظ عند الزمن (1h) أنها تأخذ قيمة دنيا وهذا راجع إلي التحسن البلوري والتقليل من العيوب وعند الزمن (3h) نلاحظ تراجع في قيمة كثافة الإنخلاعات مما يعني رجوع بعض العيوب. والشكل (III.7) يبين تغيرات كثافة الإنخلاعات لأغشية أكسيد النحاس بدلالة زمن التلدين.



الشكل (7.III): تغيرات كثافة الإنخلاعات لأغشية أكسيد النحاس بدلالة زمن التلدين.

### 6.3.III - المطاوعة المايكروية:

تم التوصل إلى قيم المطاوعة المايكروية من خلال المعادلة (6-II) والموضحة في الشكل (8.III)، حيث نلاحظ تناقص قيم المطاوعة المايكروية بزيادة زمن التلدين خاصة عند الزمن (1h) وهذا مؤشر جيد لتحسن خصائص هذا الغشاء.



الشكل (8.III): المطاوعة المايكروية بدلالة زمن التلدين لشرائح أكسيد النحاس.

الجدول (3.III): قيم كثافة الإنخلاعات ( $\delta$ ) و المطاوعة المايكروية (S).

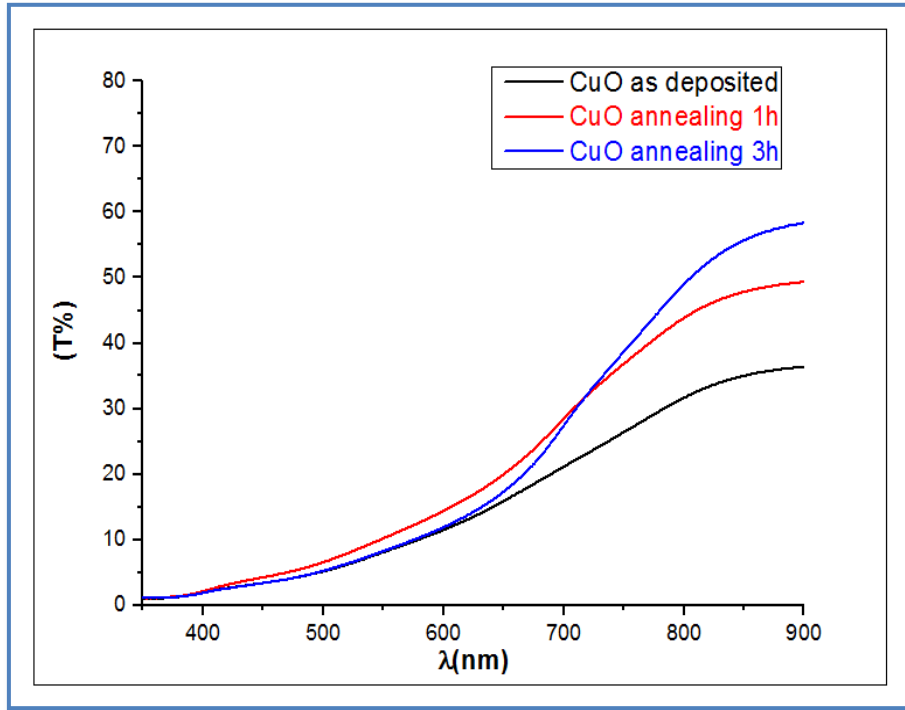
S	$\delta (m^{-2})$	العينات
0.2	0.1	(CuO) عند (0h)
0.07	0.03	(CuO) بعد معالجة حرارية لمدة (1h)
0.08	0.05	(CuO) بعد معالجة حرارية لمدة (3h)

**3.III- الخصائص الضوئية:**

تعد تقنيات الأساليب الضوئية من أهم التقنيات التي تقوم بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، حيث تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية في تحديد الخواص البصرية للطبقات الرقيقة منها: النفاذية، الفاصل الطاقوي وطاقة أورباخ.

**1.3.III- النفاذية (T):**

تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (400-900)nm لجميع أغشية أكسيد النحاس المحضرة و المدنة في الأزمنة (0h, 1h, 3h)، حيث نلاحظ عند الأطوال الموجية الأقل من 400 ( $\lambda < 400$ )، أن النفاذية معدومة تقريبا أي تم إمتصاص للإشعاع، أما عند المجال من 400 إلى 900 [900-400]nm نلاحظ أن النفاذية T تتزايد بزيادة الطول الموجي  $\lambda$  بالنسبة لكل الشرائح. إذن النفاذية T تتزايد بزيادة زمن التلدين. و الشكل(9.III): يوضح العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي.



الشكل(9.III):أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المدنة في أزمنة مختلفة.

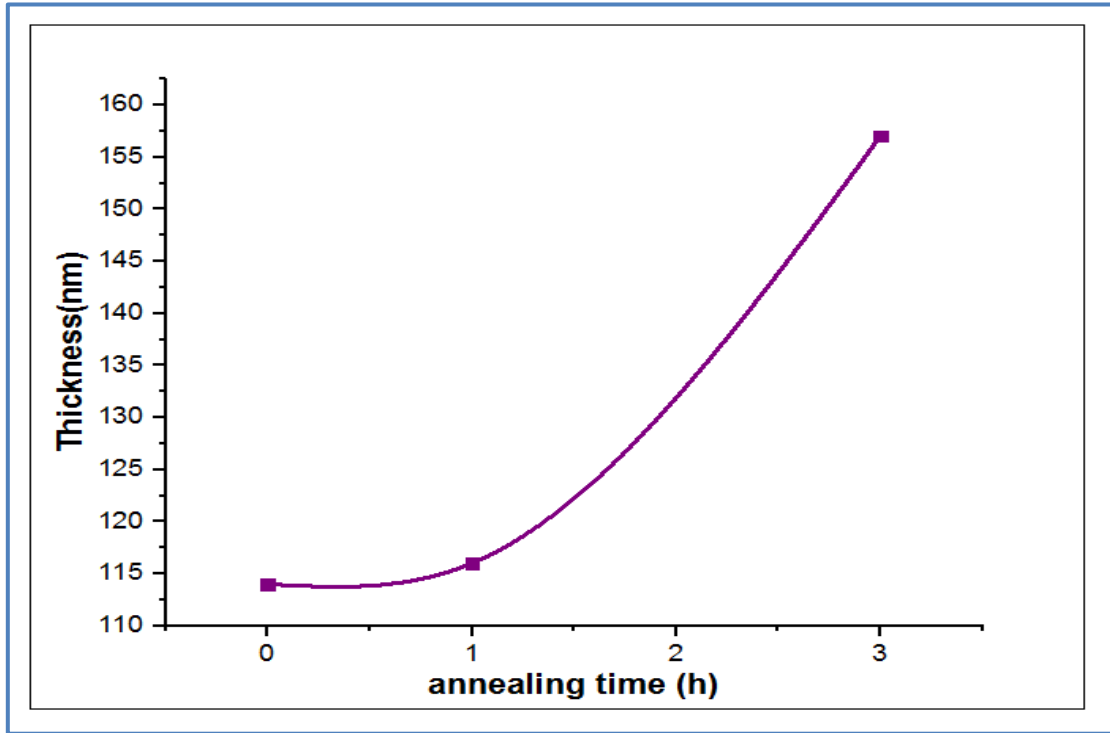
**2.3.III- تحديد سمك الأغشية المحضرة:**

تم تحديد سمك أغشية أكسيد النحاس المحضرة والمعالجة حراريا في الأزمنة (0h, 1h,3h) ، بإستعمال برنامج محاكاة يسمح بحساب سمك الأغشية بالإعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول (4.III) . حيث نلاحظ عند زيادة زمن التلدين في السمك لأغشية أكسيد النحاس وهذا راجع إلى نقصان في العيوب البلورية مما يعني تنظيم للشبكة بشكل أفضل<sup>[3]</sup>.

الجدول (4.III): قيم سمك الأغشية المحضرة والمعالجة حرارياً بأزمنة مختلفة.

العينات	السمك (nm)
(CuO) عند (0h)	114
(CuO) بعد معالجة حرارية لمدة (1h)	116
(CuO) بعد معالجة حرارية لمدة (3h)	157

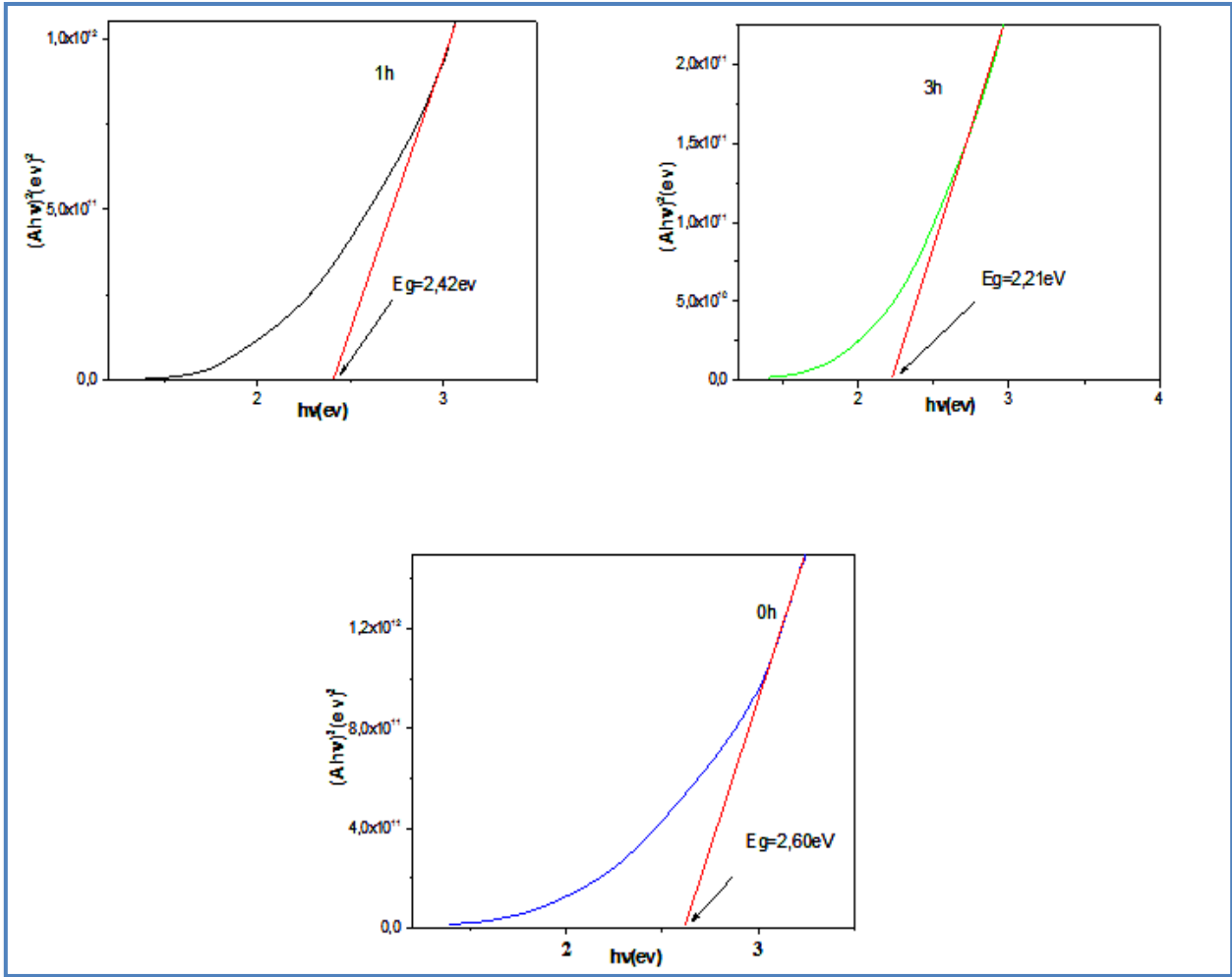
والشكل (10.III) يوضح تغيرات سمك الأغشية المحضرة والمعالجة حرارياً بأزمنة مختلفة.



الشكل (10.III): تغيرات سمك الأغشية المحضرة بدلالة زمن التلدين.

### 3.3.III- الفاصل الطاقي $E_g$ :

الفاصل الطاقي يعرف بأنه الطاقة اللازمة للإلكترون للانتقال من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، يتم حساب هذه الطاقة الإنتقالات المسموحة للأغشية من خلال رسم منحنى تغيرات  $(Ah\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$ ، ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون أي  $(Ah\nu)^2=0$  فتتمثل نقطة تقاطع قيمة الفاصل الطاقي الممنوع المباشر  $E_g$  [4]. يبين الشكل (11.III) الموالي منحنيات  $(Ah\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$  لأغشية أكسيد النحاس المحضرة في تركيز ثابت ودرجة حرارة ثابتة وأزمنة تلدين مختلفة موضحة عليهم قيم الفاصل الطاقي.



الشكل (11.III): منحنيات  $(Ah\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$  لأغشية  $(\text{CuO})$  المحضرة في أزمنة تليدين مختلفة.

يظهر الجدول (5-III) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس المحضرة في أزمنة تليدين مختلفة، حيث نلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص من القيمة  $(2.60 \text{ eV})$  إلى  $(2.21 \text{ eV})$  وذلك من الزمن  $(0\text{h})$  إلى  $(3\text{h})$ .

الجدول (5-III): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النحاس المحضرة في أزمنة مختلفة.

الزمن (h)	0	1	3
$E_g$ (eV)	2.60	2.40	2.21

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

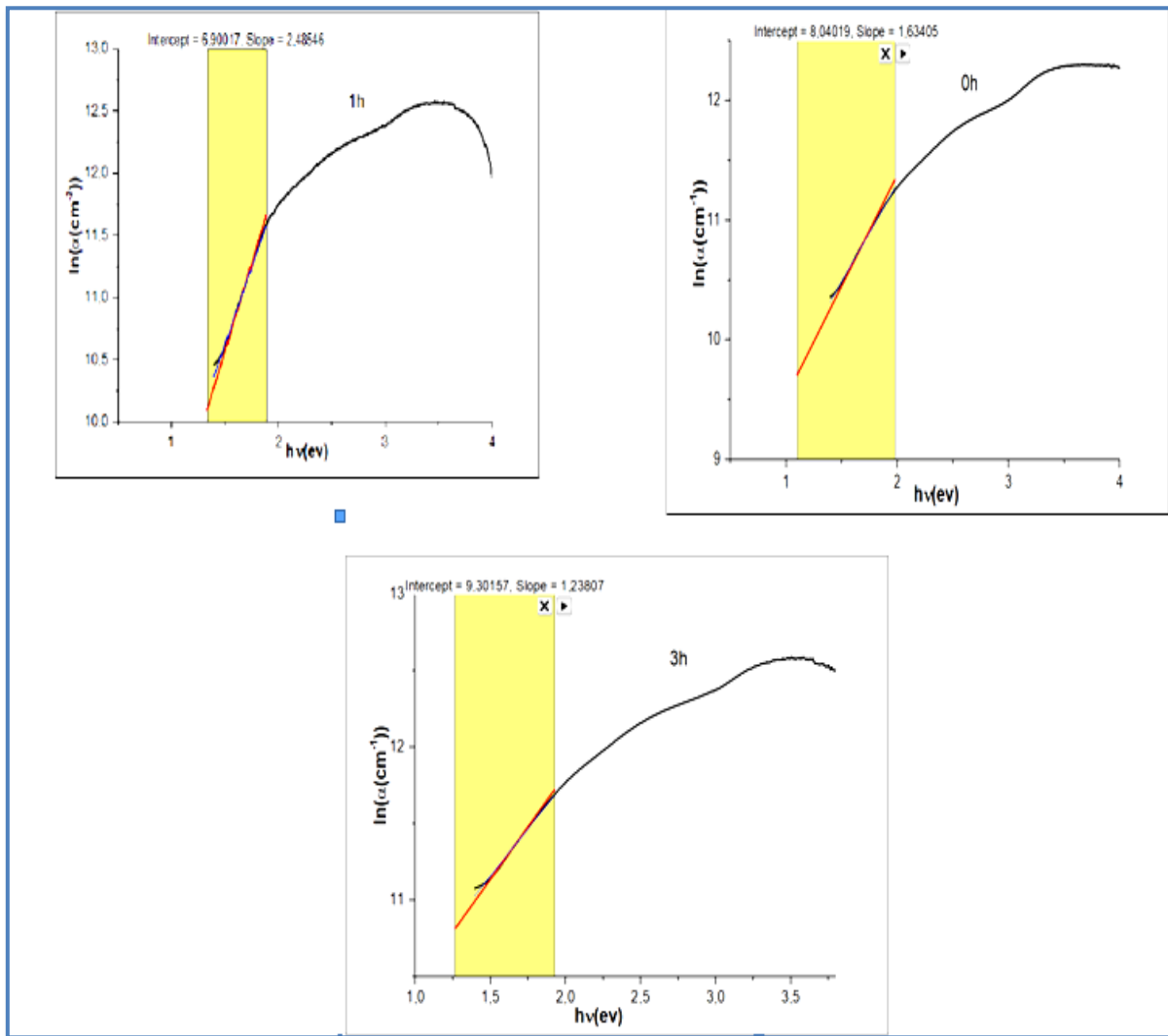
### 4.3.III- طاقة أورباخ $E_u$ :

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (12-II).

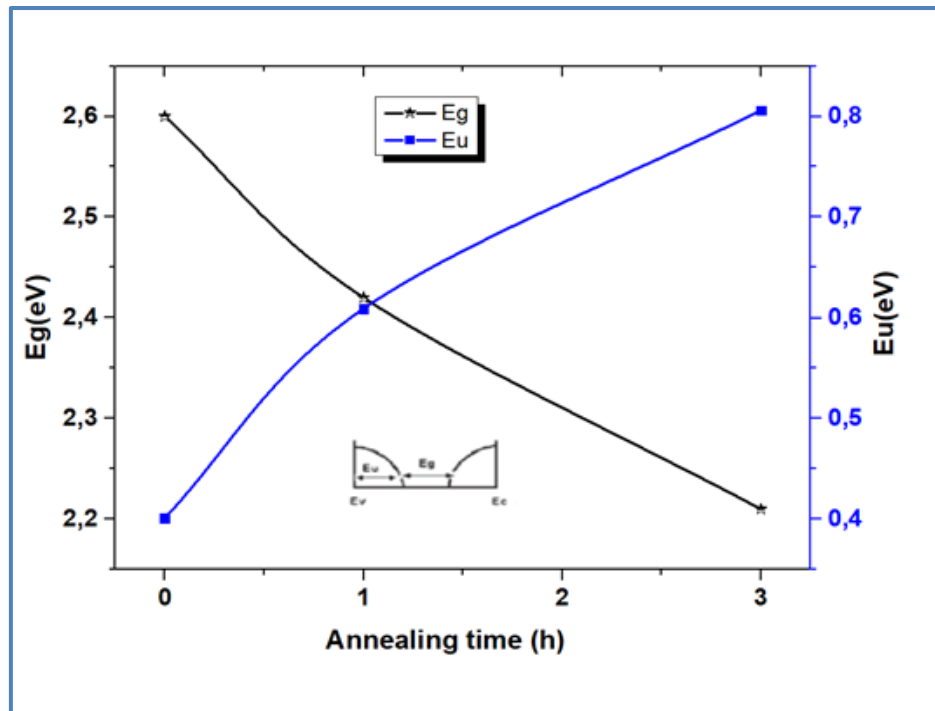
كما يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ ( $E_u$ ) من رسم منحنى تغيرات دالة ( $\ln(\alpha)$ ) بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) الموضحة في الأشكال (12.III) و (13.III)، إن طاقة أورباخ تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى، في حالة أغشية أكسيد النحاس ( $\text{CuO}$ ) المحضرة في أزمنة تليدين مختلفة يتضح أن قيمة طاقة أورباخ تناقصت من (0h) إلى (1h) وزادت عند التليدين لمدة (3h) أنظر الجدول (6-III). ويفسر النقصان في قيمة طاقة أورباخ مع زيادة الفاصل الطاقى بنقصان العيوب البلورية مما يؤدي إلى زيادة في قيمة الفاصل الطاقوي، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقوي كما يظهر في الشكل (13.III) والعكس بالعكس صحيح.

الجدول(6-III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النحاس المحضرة في أزمنة تليدين مختلفة.

3	1	0	زمن التليدين (h)
0.80	0.40	0.61	طاقة أورباخ ( $E_u$ (eV))



الشكل(12.III):منحنى تغيرات الدالة  $\ln(\alpha)$  بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ).



الشكل (13.III): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقوي بدلالة زمن التلدين لأغشية أكسيد النحاس.

## الخلاصة:

تم في هذا الفصل الجمع بين العمل التجريبي و النتائج المتحصل عليها لأغشية أكسيد النحاس المحضرة وفق تقنية الرش الكيميائي الحراري و الملدنة (المعالجة حراريا) في أزمنة مختلفة. فمن خلال دراستنا للخصائص البنيوية والمتمثلة في إنعراج الأشعة السينية تبين لنا أن أغشية أكسيد النحاس (CuO) مركب أحادي الميل ومتعدد التبلور، كما أبدى زمن التلدين تأثيرا على الحجم الحبيبي فيلاحظ أنه زاد بزيادة زمن التلدين.

أما بالنسبة للدراسة الضوئية فقد أظهرت أن النفاذية تزايدت بزيادة زمن التلدين وكذلك تناقص في الفاصل الطاقوي وتغير في طاقة أورباخ وفق علاقة عكسية بزيادة زمن التلدين.

إن قد أظهرت التجارب على العموم أن التلدين في زمن مناسب يقلل من العيوب البلورية ويساهم في بناء الأغشية وتحسين تبلورها.

## مراجع الفصل الثالث:

## ✓ المراجع باللغة العربية:

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

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

## ✓ المراجع باللغة الأجنبية:

[3] R. Singh ,L. Yadav, Shrey, S. Tripathi, Thin Solid Films 685 (2019) 195-203.

[4] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569.

الخاتمة

العامّة

## الخاتمة العامة:

تناول هذا البحث تطوير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس على مساند زجاجية بتركيز ثابت (0.1mol/l) ودرجة حرارة ثابتة (500°C)، حيث درسنا تأثير التلدين في أزمنة مختلفة (0h, 1h, 3h) للأغشية المحضرة وفق تقنية الرش الكيميائي الحراري على الخصائص البنيوية والضوئية الهدف منها معاينة الأغشية المرسبة ومن أجل ذلك تم الإستعانة بأجهزة مختلفة وهي : جهاز إنعراج الأشعة السينية (DRX)، جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-VIS).

أظهرت النتائج من خلال إنعراج الأشعة السينية (DRX) أن الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس ذات التركيب متعدد التبلور وبالالاتجاه التفضيلي (111) لجميع الأغشية المحضرة، وقد وجد أن هناك تقارب كبير بين قيم ثوابت الشبكة التجريبية والنظرية مما يعني أن المعالجة الحرارية لم تؤثر على ثوابت الشبكة وهذا دليل على أن المركب بقي في حالة جيدة، وأن الحجم الحبيبي يتزايد عند الزيادة في زمن التلدين وبعدها يتناقص وهذا راجع إلى الزيادة والنقصان في العيوب البلورية، كما اشتملت الدراسة على حساب المطاوعة المايكروية وكثافة الانخلاعات، إذ تتناسب هذه الأخيرة عكسيا مع مربع الحجم الحبيبي، كما يلاحظ أيضا تناقص في قيم المطاوعة المايكروية عموما بزيادة زمن التلدين.

سمحت الدراسة الضوئية بتسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (400-900)nm، وقد وجد أن النفاذية تزداد تدريجيا بزيادة الطول الموجي وهذا بزيادة زمن التلدين. كما مكنت من معرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقى ( $E_g$ )، وتكون بالنقصان من (2.60-2.21eV) وذلك ناتج عن اتساع عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة بزيادة زمن التلدين، وهذا ما تثبته زيادة طاقة أورباخ عموما وهذا نتيجة لتقليل العيوب البلورية للأغشية.

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائما في إستمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، ويمكن تقدين نتائج أفضل وذلك بإستعمال تقنيات جديد للتعرف على التأثير الذي يبديه زمن التلدين لأكسيد النحاس، في حين أنه يوجد عوامل أخرى يمكنها التأثير على خصائص هذه الأغشية كالتغيير في درجة حرارة الركيزة، التغيير في زمن الترسيب، أو إضافة عنصر تطعيم، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال قصد الحصول على أغشية رقيقة بمواصفات جيدة.

## المخلص:

في هذا العمل، تم تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) بطريقة الرش الكيميائي الحراري باستخدام تركيز ثابت (0.1mol/l) ودرجة حرارة ثابتة (500°) من المحلول المائي لملاح كلوريد النحاس (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) عند أزمنة تليدين مختلفة (0h, 1h, 3h)، حددت الخصائص التركيبية والبصرية باستخدام حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية، تبين من طيف حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات التركيب أحادي الميل ومتعدد التبلور عند الإتجاهية البلورية (111) و(111). إشمئلت البحث على دراسة طيف النفاذية للأغشية المحضرة وحساب السمك والحجم الحبيبي وفجوة الطاقة حيث أبدت النفاذية الضوئية تزايداً مع زيادة زمن التليدين وتناقصاً في قيم الفاصل الطاقوي إذ تتراوح ما بين (2.21-2.60eV). وقد تضمن البحث الحالي دراسة تأثير زمن التليدين على الخواص البنيوية والضوئية لهذه الأغشية وقد أظهرت النتائج أن التليدين أدى إلى زيادة في تبلور الغشاء وتحسنه خاصة عند العينة (1h).

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

## Abstract:

In this work, copper oxide (CuO) thin films were deposited by thermo-chemical spraying method onto glass substrates at deposition temperature of 500°C, aqueous solutions of 0.1 M Copper (II) chloride (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) was used. The obtained films were annealed at 450 °C for 0 h, 1h and 3 h, respectively. The effect of annealing time on the structural and optical properties of the deposited thin films has been investigated using x-ray diffraction, UV-vis spectrophotometer. The XRD results showed that the unannealed and annealed samples are polycrystalline and have a single CuO monoclinic crystal structure, and the entire samples showed two strong diffraction peak, which are related to (111) and (111) planes. It is observed that the crystallite size of the thin films increases with the increase in annealing time.

Furthermore, the thickness of the films and the transmittance are increased with the increase in the annealing time while, the optical band gap decreases from 2.60 eV to 2.21eV.

From the results obtained in the present work, it can be concluded that the annealing time has an impact on the structural and optical properties of the films. These results lead us to conclude that a moderate annealing time (1h) can remove some strains, enhance the stability of the lattice, and greatly improve the crystallinity of the CuO thin film.

**Key words:** Thin films, Transparent Carrier Oxides, Copper Oxide, Chemical Spraying Technique Thermal, X-ray Diffraction.