



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة جيجل



كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

قسم الفيزياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من اعداد:

عزوة أحلام

الموضوع

تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO)
والمطعم بالسترونتيوم (Sr)

المناقشة يوم: 2022/07/

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا.
مقررا.
ممتحنا.

أ. محاضر - ب- جامعة جيجل
أ. محاضر - ب- جامعة جيجل
أ. محاضر - أ - جامعة جيجل

○ برباج عز الدين
○ لبرش فيصل
○ لحر محمد علي

السنة الجامعية: 2022/2021.

الشكر والتقدير

الشكر لله تعالى الذي ألهمني الإرادة والسير والمثابرة لإتمام هذا العمل.
تعجز كلمات الشكر والإمتنان والتعبير عن مدى احترامي وتقديري للأستاذ
المشرف علي في هذا العمل:

"لبرش فيصل"

الذي لم يتوانى في تقديم الإرشادات والتوجيهات القيمة التي أثريت بها بحثي
فإليك مني أسمى عبارات التقدير والإحترام وأرقى معاني الإعتراف بالفضل
والإمتنان.

كما أتقدم بالشكر لكل من الأستاذ برباج عز الدين والأستاذ لحر محمد علي
لموافقته على تقييم هذا العمل.

وأخص بالشكر الجزيل للسيدة حلومي وهيبة أستاذة في جامعة قسنطينة 1

التي ساعدتني لإجراء تحاليل DRX.

أتقدم بالشكر أيضا لكل من ساعدني في مخبر الفيزياء جامعة جيجل وجميع

الأساتذة الذين مروا علي في مشواري الدراسي.

لا أنسى شكر والداي وعائلتي على مساهمتهم ودعمهم الدائم وصبرهم .

شكرا لكم جميعا



أهدي هذا العمل إلى:
إلى أغلى ما أملك في الوجود, إلى الشمس التي
تنير أيامي, إلى من تعب لأجل راحتي وسانداني في دراستي
إلى من أطمع في دعائهما و أسعى لنيل الرضا منهما إليكما:

أمي و أبي

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي ومن تقاسمت
الحياة معهم إخوتي أحسن, محمد, نور الدين والصديق وعائلاتهم وأخواتي :

شهرزاد و باية وعائلتهما الصغيرة

إلى شريك حياتي بحلوها و مرها : العايب لقمان

إلى كل الأهل والأقارب, إلى أعز صديقاتي مایسة, زهرة, أمينة وشبيبة.

إلى جميع أساتذة وطلبة التخرج دفعة 2022 تخصص فيزياء المواد.

إلى كل من علمني حرفا أو قدم لي نصيحة.



1..... مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

3..... 1-1- مقدمة

3..... 2-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

3..... 1-2-1- نبذة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

3..... 2-2-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

4..... 3-2-1- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

5..... 4-2-1- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

5..... 5-2-1- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

6..... 6-2-1- الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

11..... 7-2-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة

11..... 1-7-2-1- الحالة الذاتية

12..... 2-7-2-1- الحالة المطعمة

13..... 8-2-1- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

13..... 3-1- أكسيد النحاس

13..... 1-3-1- البنية البلورية لأكسيد النحاس

15..... 2-3-1- الخصائص الكهربائية لـ CuO

15..... 3-3-1- الخصائص الضوئية لـ CuO

16..... 4-3-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO

- 16..... 5-3-I الفاصل الطاقى لـ CuO
- 17..... 6-3-I تطبيقات أغشية CuO

الفصل الثانى: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

- 18..... تمهيد
- 18..... 1-II مفهوم الأغشية الرقيقة
- 18..... 2-II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
- 19..... 3-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
- 20..... 1-3-II الطرق الفيزيائية
- 20..... 1-1-3-II الترسيب الفيزيائى للأبخرة (PVD)
- 23..... 2-3-II الطرق الكيميائية
- 23..... 1-2-3-II الترسيب الكيميائى للأبخرة (CVD)
- 23..... 2-2-3-II طريقة الرش الكيميائى الحرارى
- 24..... 3-2-3-II تقنية المحلول الهلامى (sol-gel)
- 26..... 4-II أليات نمو الأغشية الرقيقة
- 26..... 1-4-II مرحلة التنويه
- 27..... 2-4-II مرحلة الالتحام
- 27..... 3-4-II مرحلة النمو
- 28..... 5-II تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة
- 28..... 1-5-II الخصائص البنيوية
- 28..... 1-1-5-II انعراج الأشعة السينية (DRX)
- 29..... 2-1-5-II مبدأ انعراج الأشعة السينية (DRX)
- 30..... 3-1-5-II جهاز انعراج الأشعة السينية
- 31..... 4-1-5-II المعلومات البنيوية
- 32..... 2-5-II الخصائص الضوئية

32.....	1-2-5-II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية
35.....	3-5-II الخصائص الكهربائية
35.....	1-3-5-II تقنية المسابر الأربعة
37.....	الخلاصة

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

38.....	1-III تمهيد
38.....	2-III تحضير الأغشية الرقيقة
38.....	1-2-III التحضير الكيميائي للمحلول
40.....	2-2-III تحضير الركائز
42.....	3-2-III ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة Spin-Coating
43.....	4-2-III المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة
44.....	3-III الخصائص البنيوية
49.....	4-III الخصائص الضوئية
56.....	5-III الخصائص الكهربائية
63.....	الخاتمة العامة

قائمة الأشكال:

الفصل الأول:

- الشكل (1-I) : البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO 14
- الشكل (2-I) : النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة 15
- الشكل (3-I) : رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير مباشرة في اشباه النواقل 17

الفصل الثاني:

- الشكل (1-II) : بنية الطبقة الرقيقة 18
- الشكل (2-II) : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة 20
- الشكل (3-II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير 21
- الشكل (4-II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش المهبطي 22
- الشكل (5-II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر 22
- الشكل (6-II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي 23
- الشكل (7-II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري 24
- الشكل (8-II) : رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس 25
- الشكل (9-II) : رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي 26
- الشكل (10-II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة تدفق وتوضع الذرات على الركيزة 27
- الشكل (11-II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام 27
- الشكل (12-II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة 28
- الشكل (13-II) : مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية 29
- الشكل (14-II) : مخطط جهاز انعراج الأشعة السينية 30
- الشكل (15-II) : جهاز انعراج الأشعة السينية 31
- الشكل (16-II) : تحديد قيمة β انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية 32
- الشكل (17-II) : رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية 33
- الشكل (18-II) : رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة 35

الفصل الثالث:

- الشكل (1-III) : صورة لأسيتات النحاس, صورة لنترات السترونتيوم.....38
- الشكل (2-III) : بروتوكول لطريقة تحضير محلول CuO النقي.....39
- الشكل (3-III) : بروتوكول لطريقة تحضير محلول CuO المطعم بـSr.....40
- الشكل (4-III) : جهاز تقنية الطرد المركزي (محلي الصنع).....42
- الشكل (5-III) : الفرن المستخدم في المعالجة الحرارية.....43
- الشكل (6-III) : البطاقة رقم 02-1041 من قاعدة البيانات المستخدمة JCPDS.....44
- الشكل (7-III) : طيف انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من CuO النقي.....45
- الشكل (8-III) : طيف انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من CuO النقي و المطعم بـSr.....46
- الشكل (9-III) : تناسب غوص لخط الحيود (110).....47
- الشكل (10-III) : منحنيات حجم البلورات و القيود بدلالة نسب التطعيم.....47
- الشكل (11-III) : أطيايف النفاذية للطبقات المحضرة بنسب التطعيم المختلفة.....49
- الشكل (12-III) : طريقة هامش التداخل لتحديد السماكة.....51
- الشكل (13-III) : معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة.....52
- الشكل (14-III) : معاملات الانقراض بدلالة طول الموجة.....53
- الشكل (15-III) : فجوة بصرية لأغشية CuO الرقيقة النقية والمخدرة.....54
- الشكل (16-III) : معامل انكسار أغشية CuO النقية والمطعمة.....56
- الشكل (17-III) : منحنى بياني للمقاومة المربعة بدلالة نسبة التطعيم (الركيزة الزجاج).....58
- الشكل (18-III) : منحنى بياني للمقاومة المربعة بدلالة نسبة التطعيم (الركيزة السليسيوم).....58
- الشكل (19-III) : منحنى بياني لـ ρ و σ بدلالة نسبة التطعيم بالسترونتيوم (الركيزة الزجاج).....59
- الشكل (20-III) : منحنى بياني لـ ρ و σ بدلالة نسبة التطعيم بالسترونتيوم (الركيزة السليسيوم).....60
- الشكل (21-III) : منحنى بياني لقيم معامل الجودة بدلالة نسبة التطعيم بالسترونتيوم (الركيزتين الزجاج و السليسيوم).....62

قائمة الجداول:

الفصل الأول:

- الجدول (1-I): الأكاسيد البسيطة والمركبة.....4
- الجدول (2-I): بعض أنواع الأكاسيد الشفافة.....5
- الجدول (3-I): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....6
- الجدول (4-I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....7
- الجدول (5-I): الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....8
- الجدول (6-I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.....12
- الجدول (7-I): جدول يوضح الخصائص البلورية لـ CuO.....14
- الجدول (8-I): جدول يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO.....16

الفصل الثالث:

- الجدول (1-III): يبين الجدول المصادر المستخدمة في بحثنا.....38
- الجدول (2-III): يبين الجدول قيم كل من δ , ϵ , D , β و.....48
- الجدول (3-III): يبين الجدول سمك الأغشية حسب نسبة التطعيم.....51
- الجدول (4-III): فجوة بصرية لأغشية CuO الرقيقة النقية والمخدرة.....54
- الجدول (5-III): معامل الانكسار لأغشية CuO النقية والمطعمة.....55
- الجدول (6-III): الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة لـ CuO (الركيزة زجاج).....57
- الجدول (7-III): الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة لـ CuO (الركيزة السليسيوم).....57
- الجدول (8-III): معامل الجودة بالنسبة لنسبة التطعيم لـ CuO.....61

تلعب المواد دوراً رئيسياً في حياتنا اليومية، حيث لا يمكن الاستغناء عنها، منتقلين من مادة إلى أخرى ومن استعمال إلى آخر، ولربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها، وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة، بخصائص متطورة ومعرفة كيفية التحكم في البنية الداخلية لها وإعادة صياغتها وتعديل هوية عناصرها عن طريق إضافة ذرات من عناصر أخرى إليها أو نزع ذرات مواد أخرى قد تكون متصلة داخل بنية المادة الأساسية. من بين أهم المواد يتم استخدامها ودراستها هي الأكاسيد المعدنية والتي تغطي مجال واسع من الخواص الفيزيائية والكيميائية التي تجعلها مفتاح أساسي للتطبيقات التكنولوجية والعلمية الحديثة في عدة مجالات أهمها: الإلكترونيات الدقيقة، البصريات، الميكانيكا [1]، دفع البشرية إلى تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى في تكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلعب به عصرنا الحالي [2].

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

لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، كما أن توسع استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائصها ومجالات تطبيقاتها، فاستحدثت العديد من التقنيات منها تقنية الترسيب بالطلاء المركزي التي سيتم التطرق إليها في هذا البحث حيث قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس CuO النقي والمطعم بالسترونيوم Sr بدرجة نسب مختلفة على ركائز من الزجاج ومن السليسيوم ثم قمنا بمعالجة العينات المحضرة حرارياً عند درجة الحرارة 500°C ثم درسنا بعض خصائصها البنيوية، الضوئية والكهربائية.

يتم عرض هذا العمل وتقسيمه إلى فصول على النحو التالي:

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

❖ الفصل الثاني: تم التطرق فيه إلى ما يعرف بالطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية المهمة، كذلك آلية نموها، كما تم التطرق إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص كالأشعة السينية، الأشعة فوق بنفسجية - المرئية (UV-VIS) وتقنية الأربع مسابر.

❖ الفصل الثالث: يعتبر محصلة للعمل التجريبي وأهم ما تم إنجازه، حيث ضمنا فيه مختلف محطات العمل التجريبي بداية بمراحل تحضير الطبقات الرقيقة بنسب مختلفة من التطعيم بتقنية الطرد المركزي ثم عرض تلك العينات على طرق المعاينة وتلخيص أهم النتائج المتحصل عليها وتحليلها واستخلاص أهم الاستنتاجات حول تأثير نسب التطعيم ونوع الركيزة على طبقات أكسيد النحاس.

I-1-1- مقدمة :

اهتم الباحثين بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) نظرا لأهميتها إذ تعد أحد أهم أشباه الموصلات وهي مختصر لمصطلح Transparent Conductive Oxides، تمتلك العديد من الخصائص منها الخصائص الكهربائية، البصرية والبنوية وهذا بعد تطعيمها بالعناصر الملائمة لها.

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين مثل: SnO_2 , CuO , ZnO . خصائصها جعلتها تتميز بصفات فريدة تميزها عن غيرها من المواد من حيث التنوع، الوفرة والبنية البلورية. [4]

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

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

ظهرت الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) لأول مرة في عام 1907 مع اكتشاف طبقات رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [5]. من عام 1930 إلى عام 1940 ظهرت تطورات في مجال TCO مع براءتي اختراع على وجه الخصوص تتعلقان بأكسيد القصدير (SnO_2) غير المشيع والمخدر تم إيداعهما في عامي 1931 و 1942 على التوالي [6]. وشهد العقد التالي تطوير TCO على أساس أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) في عام 1945 [7] نظرًا لشفافيتها العالية في المجال المرئي ومقاومتها الكهربائية المنخفضة [8].

في عام 1960، اعتبر أن الطبقات الرقيقة القائمة على ZnO , SnO_2 وسبائكها تعتبر أيضًا من الأكاسيد الناقلة الشفافة الجيدة [9]. في عام 1971، تم تطوير أفلام ZnO المطعمة بالألمنيوم ($\text{ZnO} : \text{Al}$)

I-2-2-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

هي عبارة عن أنصاف نواقل مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين مثل أكسيد النحاس CuO ، أو أكسيد النيكل NiO وأوكسيد الزنك ZnO [10] ، وهي مواد تجمع بين خاصيتين أساسيتين: الشفافية في

المجال المرئي والتوصيل الكهربائي، يتم تحديد أفضلها من خلال الموصلية الكهربائية العالية جنبًا إلى جنب مع امتصاص مرئي منخفض. بشكل عام ترتبط هاتان الخاصيتان بسماكة الطبقة المترسبة وعلى حجم الحبيبات التي عادة ما تزداد مع سماكة الفيلم. [11]

NiO	CuO	ZnO	الأكاسيد البسيطة
$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$	Cd_2SnO_4	الأكاسيد المركبة

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

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

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة حسب طبيعة ناقلات الشحنة الأكثرية إلى نوعين وهما n و p:

نوع n: تكون في هذا النوع من الأكاسيد الناقلة الشفافة الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية.

نوع p: من خصائص هذا النوع انه تكون فيه الثقوب هي حاملات للشحنة الأغلبية [12].

(TCO) من النوع n	(TCO) من النوع p
SnO_2	CuO
Ta_2OS_3	La_2O_3
Ln_2O_3	Ag_2O
TiO_2	$BaTiO_3$
ZnO	NiO
WO_3	PdO

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

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

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

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

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

في معظم التطبيقات من الأفضل استعمال الأكاسيد الناقلة الشفافة ذات الخصائص الكهربائية الجيدة، أي ناقلة كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي، هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة والسمك وكذلك التقنية المستعملة في تصنيعها [14].
لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة والاختيار بينها اقترح (G.haacke) سنة 1976 معامل سمي بمعامل الجودة، يجمع هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف ويرمز له Φ ويمثل النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400 – 800 nm) والمقاومة المربعة R_c وحدته Ω^{-1} يعطى بالعلاقة: [15]

$$(I-1) \quad \Phi = \frac{T^{10}}{R_c}$$

حيث Φ يمثل عامل الجودة

T النفاذية.

R_c المقاومة المربعة.

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

المواد	معامل الجودة
ZnO مطعم بـ F	7
Cd_2SnO_4	7
ZnO مطعم بـ Al	5
In_2O_3	4
SnO_2 مطعم بـ F	3
ZnO مطعم بـ Ga	3
ZnO مطعم بـ B	2
SnO_2 مطعم بـ Sb	0.4

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

I-2-6- الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة، هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط، يوضح الجدول التالي بعض هذه الخصائص: [16]

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الخصائص
[2 – 4,2]	الفاصل الطاقي E_g (eV)
أقل من $(1.0 \cdot 10^{-4})$	المقاومية ρ ($\Omega.cm$)
من 10 إلى بعض الآلاف	المقاومة السطحية R_s (Ω)
حوالي 50	الحركية μ ($\frac{cm^2}{V} . s$)
أكبر من $(1.0 \cdot 10^{20})$	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
أكبر من 90%	النفاذية T
أقل من $(1.1 \cdot 10^5)$	معامل الامتصاص α (c^{-1})

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

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

❖ الفاصل الطاقي E_g :

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

الفاصل الطاقى eV	الأكاسيد الناقلة الشفافة
[3.6 – 4.2]	SnO ₂
[3.2 – 3.3]	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 2	ZTO
[3 – 3.2]	TiO ₂
[3.6 – 4]	NiO

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

❖ الناقلية الكهربائية σ :

تعتبر من أهم الخصائص الكهربائية يرمز لها بـ σ وحدتها $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله تعطى بالعلاقة [18]:

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

حيث: σ الناقلية الكهربائية.

n تركيز حاملات الشحنة.

q الشحنة الكهربائية بـ (C).

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

❖ المقاومة السطحية R_s :

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

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

ρ : المقاومة الكهربائية.

d : سمك الطبقة.

$$R_s = c \frac{V}{I} \quad \text{تعطى أيضا بالعلاقة [19]:}$$

(I-4)

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532.

V : فرق الجهد.

I : شدة التيار.

❖ الحركة الكهربائية μ :

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

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

حيث: q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون)

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

V_F : سرعة فيرمي للإلكترون.

l : المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

❖ النفاذية:

هي النسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_T عبر المادة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط I_0 على المادة [20] يرمز لها بـ T وتعطى بالعلاقة [21]:

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

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

❖ الانعكاسية:

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

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

ترتبط الانعكاسية مع النفاذية بالعلاقة التالية [23]:

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

حيث: α تمثل معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d يمثل السمك (cm).

❖ الامتصاصية:

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

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

ترتبط الامتصاصية مع النفاذية بالعلاقة التالية:

$$(I-10) \quad A = \log \left(\frac{1}{T} \right)$$

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

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

❖ معامل الامتصاص α :

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

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

T : النفاذية.

d : سمك الشريحة.

I-2-7- الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة :

I-2-7-1- الحالة الذاتية :

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

I-2-7-2- الحالة المطعمة :

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

- ✓ **نوع n** : يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الثقوب ، يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى نصف الناقل النقي وتكون هذه الشوائب مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشر. [26]
 - ✓ **نوع p** : تكون غالبية الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) يبقي محل البحث والدراسة. في السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم هذه الأكاسيد من نوع (p) ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) هو الشائع والأكثر دراسة [2] .
- الجدول (6-1) يوضح بعض الأكاسيد الشفافة المطعمة:

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

الجدول (6-I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [27]

I-2-8- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

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

الشاشات المسطحة: شاشات البلازما للعرض.

نوافذ مضادة للتجمد.

المرايا والخلايا الكهروضوئية الكهربائية.

الحماية الكهرومغناطيسية.

النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).

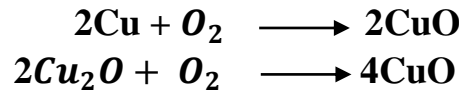
جهاز استشعار الغاز.

الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية.

شاشات التحكم التي تعمل باللمس.

I-3- أكسيد النحاس :

أكسيد النحاس الثنائي CuO هو مادة شبه موصلة تنتمي الى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p ويعتبر من الأكاسيد المستقرة، يتميز بكونه لا يذوب في الماء او الوسط القاعدي وعديم الرائحة، كما انه يمتلك طبيعة غير سامة وفجوة طاقة بصرية [3 – 1,5] eV ويمكن الحصول عليه إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من (Cu₂O) خلال تغيير الطور وهذا حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة وغيرها وفق التفاعلات الكيميائية التالية:



ان الطول الموجي القاطع لمادة CuO هو 680nm ، اما معامل الامتصاص فهو 10^4 cm^{-1} عند

الطول موجي 500nm وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في المجال الطاقة

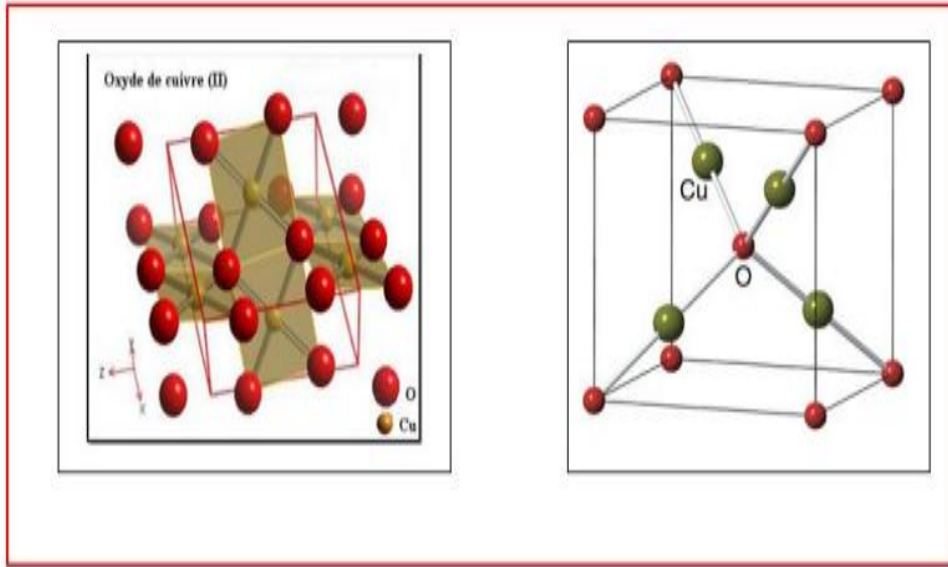
الشمسية. [29]

I-3-1- البنية البلورية لأكسيد النحاس :

يتميز أكسيد النحاس بتركيبه البلوري أحادي الميل (Monoclinic) من نوع متمركز القاعدة (bcc)

تحتوي كل خلية واحدة لأكسيد النحاس على 4 جزيئات CuO بحيث يحيط بكل ذرة Cu او O أربع ذرات

مجاورة من النوع الاخر حيث Z=4. [30]



الشكل (1-I) : البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO [30]

يمثل الجدول التالي الخصائص البلورية لأكسيد النحاس CuO:

الخصائص البلورية	
81,08A°	حجم الخلية
4	محتوى الخلية
1,96A°	طول الرابطة Cu - O
2,62A°	طول الرابطة Cu - Cu
2,90A°	طول الرابطة O - O
a = 4,683A° b = 3,422A° c = 5,1288A° β = 99,548°	ثوابت الشبكة

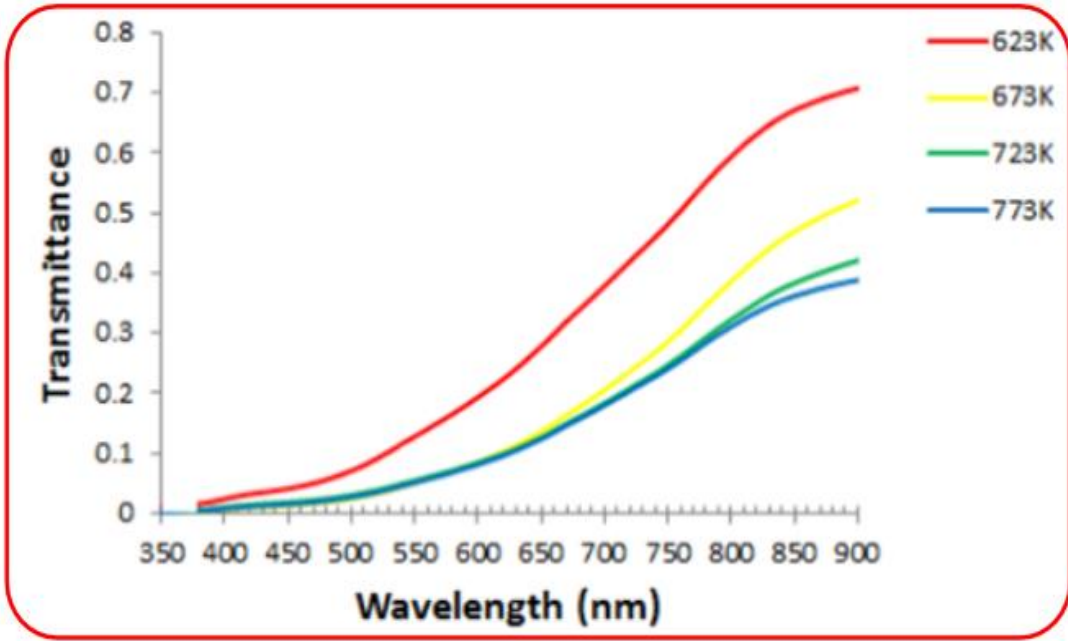
الجدول (7-I): جدول يوضح الخصائص البلورية لـCuO

I-3-2- الخصائص الكهربائية لـ CuO:

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

I-3-3- الخصائص الضوئية لـ CuO:

تتمتع الطبقات الرقيقة لـ CuO بخواص بصرية عديدة ميزتها عن غيرها من المواد وجعلتها محل اهتمام للعديد من العلماء والباحثين أهمها: النفاذية تتراوح بين % (0 – 80) كما أنها تختلف حسب درجة حرارة الوضع أو المعالجة الحرارية كما موضح في الشكل (I-2) وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التطعيم [32].



الشكل (I-2): النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة [32]

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

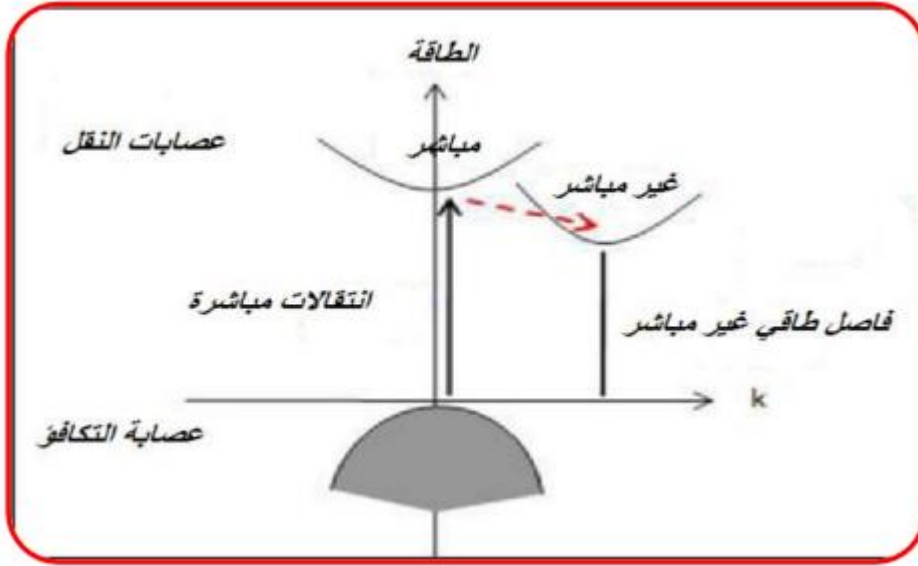
يعد أكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة وذلك لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية لا يذوب في الماء أو في الأسس، كما يتميز بكثافة $d = 6.31 \text{ g/cm}^3$ ودرجة حرارة انصهار كبيرة نسبياً عند 1330°C [33].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO	
CuO	الصيغة الجزيئية
p	نوع نصف ناقل
مسحوق اسود	المظهر
793,545 g/mol	الكتلة المولية
2000°C	درجة الغليان
1330°C	درجة الانصهار
0,69A°	نصف القطر الايوني
6,31 g/cm ³	الكثافة

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

I-3-5- الفاصل الطاقي لـ CuO:

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقي مباشر يتراوح بين $1.5 - 3 \text{ eV}$ حيث نلاحظ تباين في قيم الفاصل الطاقي وذلك راجع إلى طرق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الطبقات، إن مفهوم الفاصل الطاقي المباشر وغير مباشر (يعرف أيضاً بالعصاية الممنوعة) يرتبط بوضعية القمم القصوى لعصاية التكافؤ والقيم الدنيا لعصاية النقل. من خلال الشكل (I-2) تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي في حال ما إذا كانت كل من عصاية النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي (k) فإن انتقال الإلكترونات يكون عمودي، ويعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصاية النقل تتزاح حيث تختلف عن القيم القصوى لعصاية التكافؤ يكون عندها الانتقال غير مباشر [34].



الشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير مباشرة في اشباه النواقل [34]

6-3-I- تطبيقات أغشية CuO:

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

✚ تطبيقات الطاقة الشمسية: إذ يستخدم في المجمعات الضوئية – الحرارية وفي أجهزة تحويل الطاقة الشمسية.

✚ الأجهزة المغناطيسية وأوساط التخزين المغناطيسية.

✚ كواشف الغاز.

✚ صناعة الأجهزة فائقة الناقلية: حيث أن انخفاض درجة الحرارة لمادة CuO تؤدي إلى مواد ذات توصيل فائق.

✚ الأجهزة الكهروضوئية: حيث له تطبيقات واسعة ومختلفة في الأجهزة الكهروضوئية.

✚ بطاريات الليثيوم: استخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.

[1] : D-V.Laurence, Matériaux Nouveaux et théorie de l'innovation, Vie & sciences de l'entreprise, 3 (2006) 172.

[2]: م. عبد القادر, "دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية", مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة محمد بوضياف المسيلة, 2017.

[3] : S. R. Barnum. Biotechnology, An Introduction., 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).

[4]: ر. عبد هلا منيف، ر. عبد الوهاب اسماعيل، ص. جاسم محمد، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة المجلد 18، العدد 1، جامعة تكريت، العراق، 2013.

[5] : (K. Baedeker, Ann.Phys. 22 (1907) 749).

[6] : J.T. Littleton, US Patent, 2118795 (1933).

[7] : G. Rupprecht, Zeitschrift fur, Physik 139 (1954) 504.

[8] : H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey Appl.Phys. Lett. 74 (1999) 3444.

[9] : G. Haacke, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 73.

[10] : T. Minani : MRS Bull. 8 (2000) 38.

[11]: ر. عبد هلا منيف، ر. عبد الوهاب اسماعيل، ص. جاسم محمد، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، 2012.

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

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

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

[15] : M. I. B. Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, "Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the pechini method", Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.

- [16] : A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann- Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. Electrical structural and optical properties of SnO₂ /F thin films effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N^o.1, p.350-355 2009.
- [17] : Dr. David S. Ginley, Handbook of Transparent Conductors, Springer Science & Business Media, p 534, (2010).
- [18]: ح. منال، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، شهادة ماستر، جامعة الوادي، (2014).
- [19] : K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253 2006.
- [20]: م. عقون، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة أكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [21]: إ. بالطيب، "دراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2019.
- [22] : M.C.Graw-Haill , " thin film phenomena," chopra,1969.
- [23] : J.I.Pankove," optical processes in semiconductors" by prentice-Hall,Inc,1971.
- [24] : E. Chertora" physics of thin film", Ludmia Eckertora,1983.
- [25] : K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [26] : J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set : NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).
- [27]: س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد34، الجزء (b) العدد5، 2016.
- [28]: ر. صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.
- [29]: ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.

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

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

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

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

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

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

تمهيد:

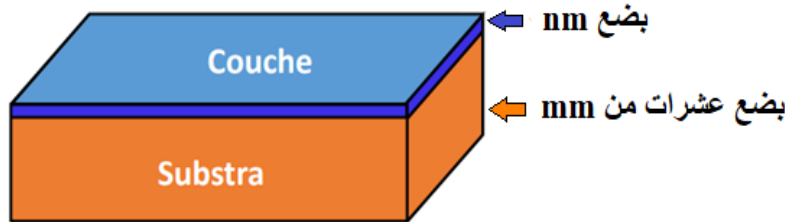
تعتبر تقنية الطبقات الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير التكنولوجيا بصفة عامة وأنصاف النواقل بصفة خاصة وقد تطورت طرق تحضيرها نتيجة التطور العلمي إذ أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها وهذا ما ساعد للوصول إلى عدة خصائص فيزيائية وكيميائية للمادة. [1]

في هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق تحضيرها ومبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية المستخدمة في تحليل ودراسة خصائصها.

II-1- مفهوم الأغشية الرقيقة:

الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي عبارة عن عناصر هذه المادة التي تترسب بسمك صغير جدا يعبر عنه بالنانومتر توضع على حامل يسمى الركيزة [2] ، هذه الأخيرة تكون من الزجاج أو السيليكون أو الألومنيوم أو الكوارتز.. الخ.

يكون سمك العينة صغير جدا ومهمل مقارنة بالأبعاد الأخرى ما يجعل خصائص الطبقات الرقيقة مختلفة تماما في الغالب عن الحالة ثلاثية الأبعاد. [3]



الشكل (II-1) : بنية الطبقة الرقيقة

II-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

لكي تكون لدينا طبقة رقيقة من مادة معينة متموضعة على الركيزة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة لهذه الطبقة عبر وسط ناقل له اتصال مباشر مع الركيزة، عند وصول هذه الجسيمات إلى السطح جزء منها يتفاعل معه أو تتمسك به من خلال قوى (Van der Waals). هذه الجسيمات تكون عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات ويكون الوسط الناقل إما صلب، سائل، غازي أو في الفراغ. [4]

1. وسط صلب: هنا تكون الركيزة والمادة المراد ترسيبها في تماس، لكن جسيمات المادة هي التي تشكل لنا الطبقة الرقيقة لأنها فقط ما ينتشر على الركيزة، وغالبا تكون طريقة التماس بين الجسيمات صعبة للغاية من أجل الحصول على شريحة رقيقة.

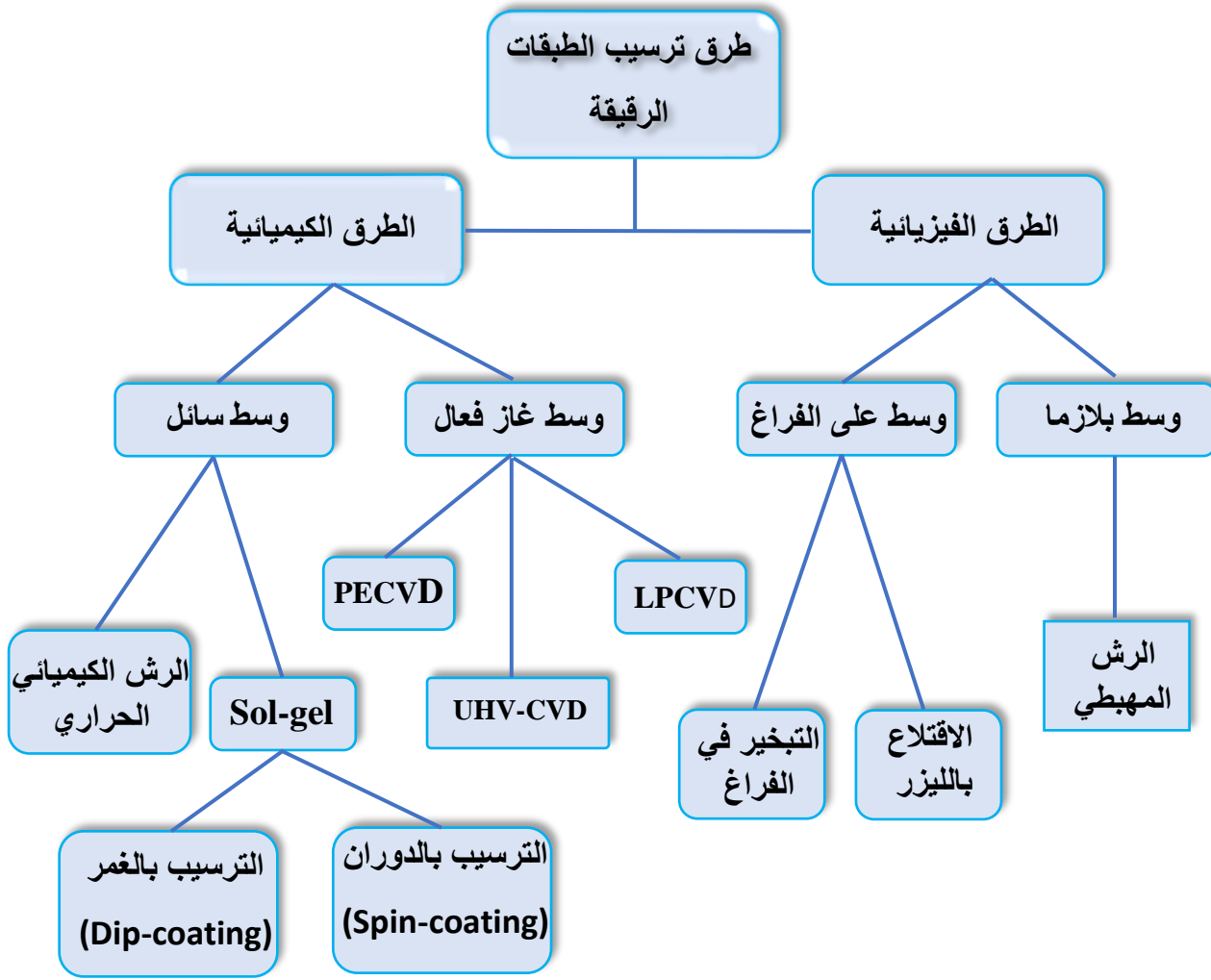
2. وسط سائل: من مميزات هذه الطريقة سهولة استخدامها وهذا نظرا لتنوع طرق الترسيب نذكر مثلا: طريقة المحلول الهلامي.

3. وسط غازي أو فراغ: هذا الوسط هو الأكثر استخداما في طرق الترسيب ويكمن الاختلاف بين الوسط الغازي ووسط الفراغ في قيمة المسار الحر للجزيئات. [5]

II-3- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

توجد مجموعة كبيرة ومتنوعة من التقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة وهذا راجع إلى تنوع تطبيقات المواد المترسبة، ويمكننا تصنيف طرق إنتاج الطبقات الرقيقة الى فئتين: الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. [6]

يتم تجميع تقنيات ترسيب الطبقة الرقيقة الأكثر استخدامًا الناتجة عن هاتين الفئتين معًا في الرسم البياني التالي (الشكل II-1):



الشكل (2-II) : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [6]

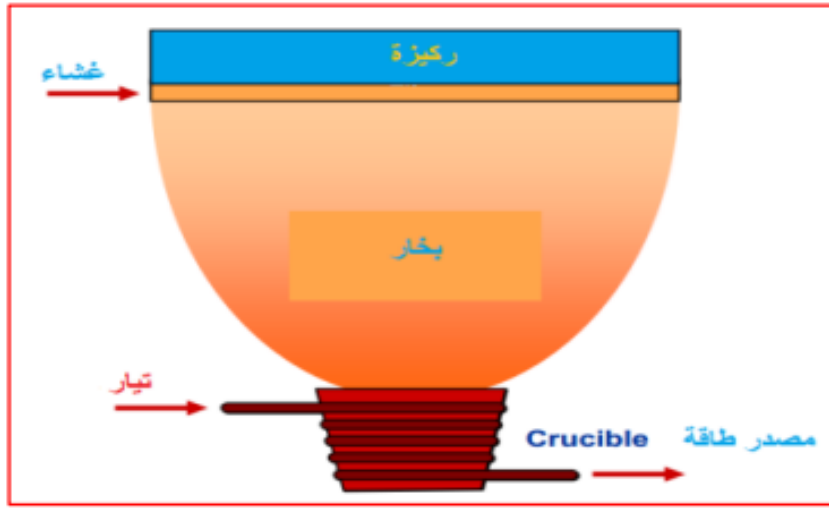
II-3-1- الطرق الفيزيائية:

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

تعد من التقنيات العالية، تكون الطبقات المترسبة الناتجة من خلالها كثيفة وسهلة المراقبة، كما أنها تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض ومن بين طرق الأكثر استخداماً: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع بالليزر. [7]

أ- التبخير الحراري في الفراغ: في هذه التقنية يتم تسخين المواد المراد ترسيبها تحت درجات حرارة عالية باستعمال عدة طرق وهذا حسب طبيعة المواد مثلا نستخدم فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة.[8]

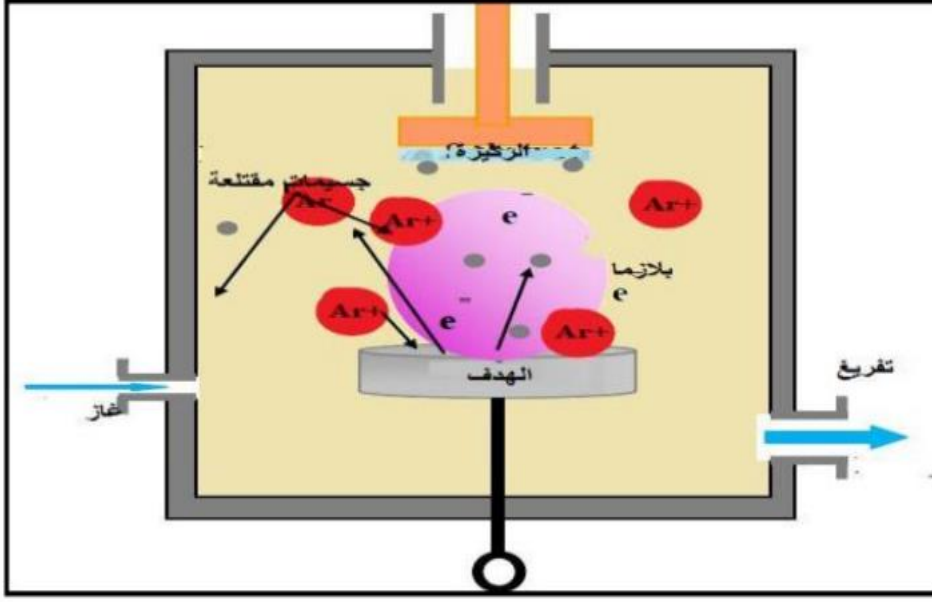
عند تبخر المادة يحدث لها تكاثف وترسب بذلك على سطح الركيزة في شكل طبقات الرقيقة، سرعة تشكل هذه الأخيرة مرتبطة بعاملين أساسيين هما درجة حرارة المصدر والمسافة بين المبخرة والركيزة. تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء وفي ضغط يتراوح بين 10^{-3} torr الى 10^{-9} torr .



الشكل (3-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير[9]

ب-الرش المهبطي: في هذه الطريقة، يتم وضع الركيزة في حاوية تحتوي على غاز (عادة الأرجون) عند ضغط منخفض، مما يؤدي إلى حدوث تفريغ كهربائي، هذا التفريغ له دور في تأين ذرات الغاز. يتم تسريع الأيونات التي تم الحصول بواسطة تطبيق فرق الجهد لتسقط على كاثود يتكون من المادة المراد ترسيبها (الهدف) تقتلع منه الذرات وتتوضع على سطح الركيزة[10]. في بعض الحالات يتم إدخال غازات أخرى مع الأرجون بحيث تتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة ليشكل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة.

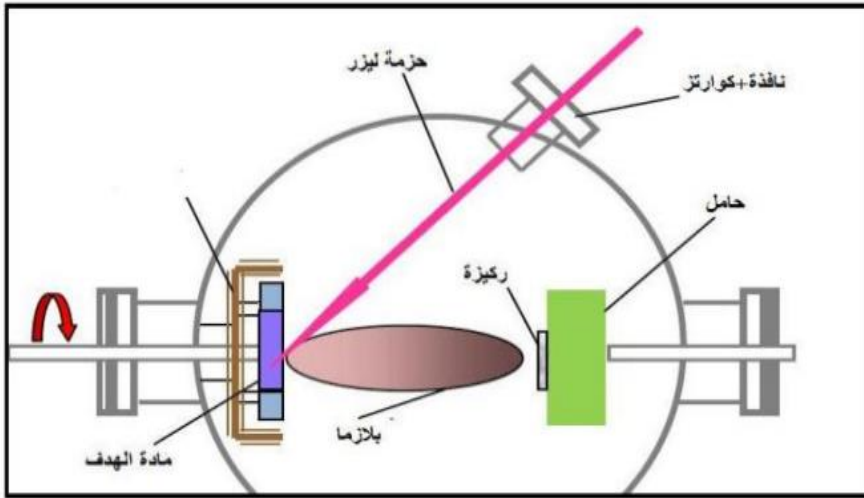
ومن بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، وبالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح.



الشكل (II-4): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش المهبطي [11]

ج- الاقتلاع بالليزر: تتكون هذه التقنية من قصف هدف صلب يتكون من المادة المراد ترسيبها بنبضات ضوئية مكثفة ناتجة عن شعاع ليزر عالي الطاقة. وفي ظل ظروف تفاعل معينة، يتم إخراج كمية من المواد الهدف حيث يتم جمعها على الركيزة التي تبعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له.

تعتمد طبيعة وجودة الرواسب على العديد من العوامل (طاقة الليزر، وطبيعة وضغط الغاز المتبقي في العلبه ودرجة حرارة الركيزة، وما إلى ذلك).



الشكل (II-5): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر [12]

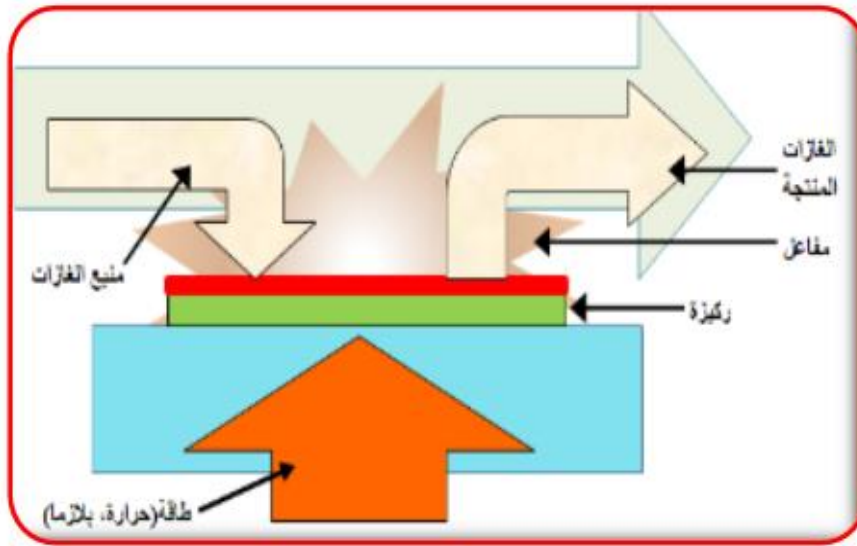
II-3-2- الطرق الكيميائية:

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

إنها عملية كيميائية لترسيب طبقات رقيقة من مواد مختلفة، تتطلب درجة حرارة عالية وفيها يتفاعل أو يتحلل واحد أو أكثر من المواد الأولية المتطايرة على سطح الركيزة لإنتاج الرواسب المرغوبة، غالبًا ما يتم أيضًا إنتاج منتجات ثانوية متطايرة والتي تتم إزالتها بواسطة تدفق الغاز عبر غرفة التفاعل [13].

ولأن الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، يتم حدوث تحسينات في هذه الطريقة لتخفيض درجة الحرارة منها:

- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما .
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي. [14]

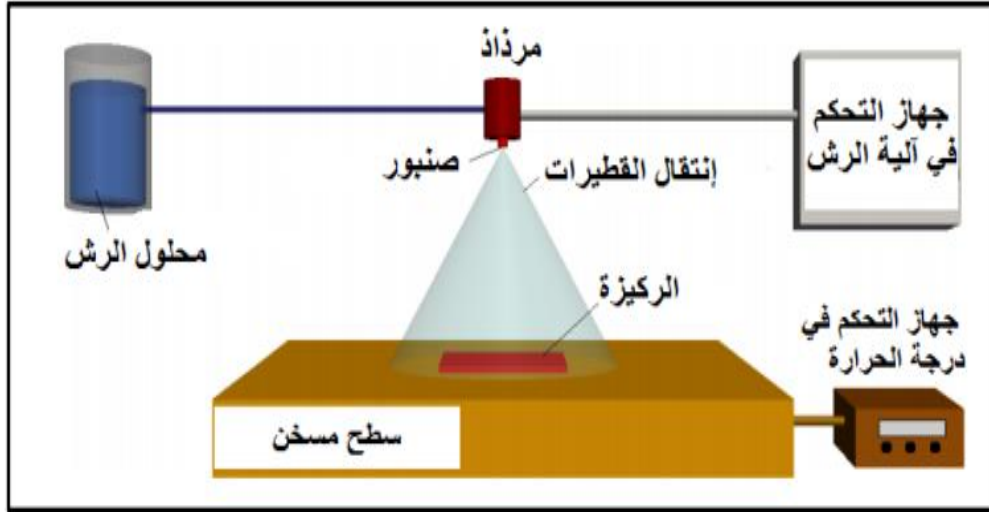


الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي [13]

II-3-2-2- طريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolyse):

تم رش المحلول الذي يحتوي على المكونات المختلفة للمادة المراد ترسيبها في قطرات دقيقة إما عن طريق نظام هوائي تقليدي أو بواسطة رذاذ باستخدام مولد فوق صوتي، تتيح هذه الأنظمة تحويل المحلول إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدًا التي يبلغ قطرها بضع عشرات من الميكرو مترات، يصل النفاث إلى

سطح الركائز الساخنة عند درجة حرارة كافية للسماح بتحلل المنتجات المذابة في المحلول وتنشيط التفاعلات التي من المحتمل أن تنتج المادة المطلوبة، عند هذه الدرجة من الحرارة سيتم التخلص من بعض نواتج التفاعلات على الفور (العناصر المتطايرة)، لذلك يبقى المركب فقط ليتم ترسيبه على الركيزة.



الشكل (7-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري [15]

3-2-3-II-3- تقنية المحلول الهلامي (sol-gel) :

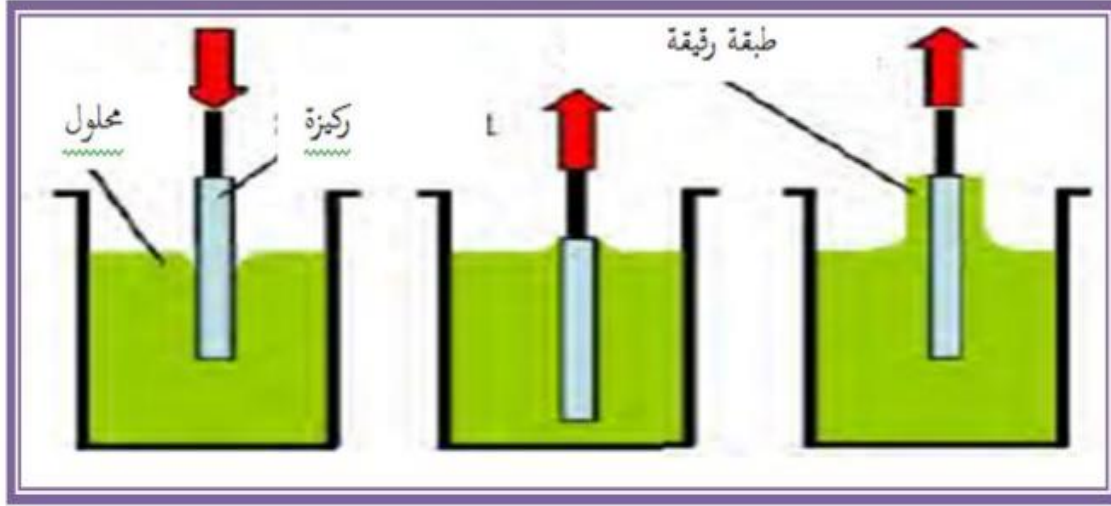
تعد من أكثر الطرق الكيميائية استخداماً، عرفت منذ أكثر من 150 عاماً بفضل العالم Ebelmen وتم تطويرها بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية. انطلاقاً من محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان.

استخدمت طريقة المحلول الهلامي بكثرة نظراً لما تملكه من صفات ميزتها عن الطرق الأخرى، وهناك أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بالغمس أو عن طريق اللف المركزي. [16]

❖ الترسيب بالغمس (Dip-coating) :

درست على نطاق واسع العملية الفيزيائية Dip-Coating من قبل Brinker و Scherer، مبدأها تغميس الركيزة في المحلول ويتم سحبها بسرعة ثابتة بدون اهتزاز وفي درجة حرارة محددة. لها ثلاث خطوات أساسية وهي تغميس الركيزة، سحب الركيزة، تبخر المركبات المتطايرة. يتحدد سمك الطبقة الرقيقة بواسطة سرعة السحب والمحلول المغمس فيه.

من إيجابيات هذه الطريقة الحصول على طبقة رقيقة وعالية الجودة كما أنه يمكننا التحكم في نسبة التطعيم ويكون العمل في درجة حرارة منخفضة أما سلبياتها غلاء المواد الأولية وضياع المحلول نتيجة تحضير كمية كبيرة واستخدام كميات قليلة. [17]



الشكل (8-II): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس

❖ الترسيب بالطلاء المركزي (Spin-coating):

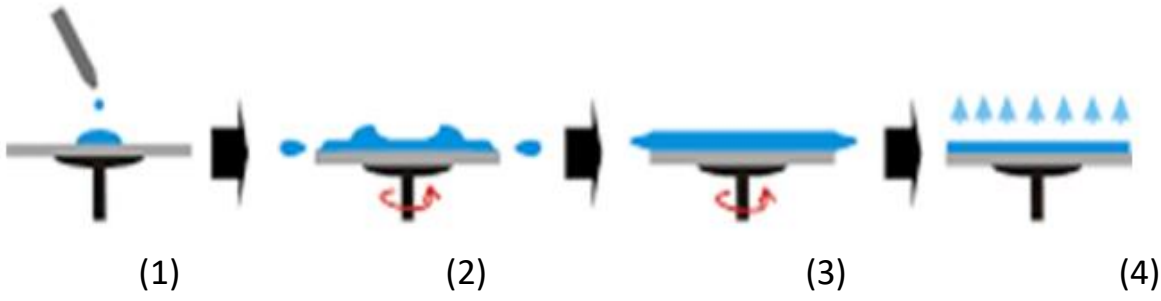
هذه هي التقنية المتبعة لتشكيل الطبقات الرقيقة في هذا البحث، تتكون هذه الطريقة من إنتاج محلول عن طريق الطلاء المركزي يتم ترسيبه بشكل زائد على الركيزة، يتميز بسهولة التنفيذ وإعطاء نتائج ممتازة على ركائز مسطحة.

يمكن تقسيم طريقة الترسيب هذه إلى أربع مراحل هي:

- وضع المحلول على الركيزة.
 - بداية الدوران: تسريع الركيزة بدوران حلزوني إلى غاية السرعة المطلوبة حتى يغطي المحلول كامل سطح الركيزة وقد تؤدي مرحلة التسارع إلى تدفق السائل الزائد إلى خارج الركيزة.
 - الدوران بسرعة ثابتة: يسمح الدوران بسرعة ثابتة بإخراج السائل الزائد على شكل قطرات وتقليل سماكة الفيلم وجعله شبه متجانس.
 - تبخر المذيبات المتطايرة مما يزيد من تقليل سمك الطبقة المترسبة. [18]
- من خصائص هذه التقنية أنها تمكن من الحصول على طبقة ذات سمك منتظم نسبياً وتعتبر طريقة مهمة في صناعة الطبقات الرقيقة في مجال الإلكترونيات الدقيقة والمدمجة.
من إيجابيات هذه الطريقة:

- ✓ كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة.
 - ✓ آلية الترسيب سريعة جدا.
 - ✓ سهولة الحصول على المعدات اللازمة.
 - ✓ درجة الحرارة المنخفضة والنقاوة العالية.
- أما سلبياتها:

- ✓ كيميائيا هذه الطريقة معقدة نوعا ما.
- ✓ غلاء المواد الأولية لصناعة المحاليل اللازمة.
- ✓ ظهور إشكالية انتظام السمك في الركائز الكبيرة. [19]



الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي [18]

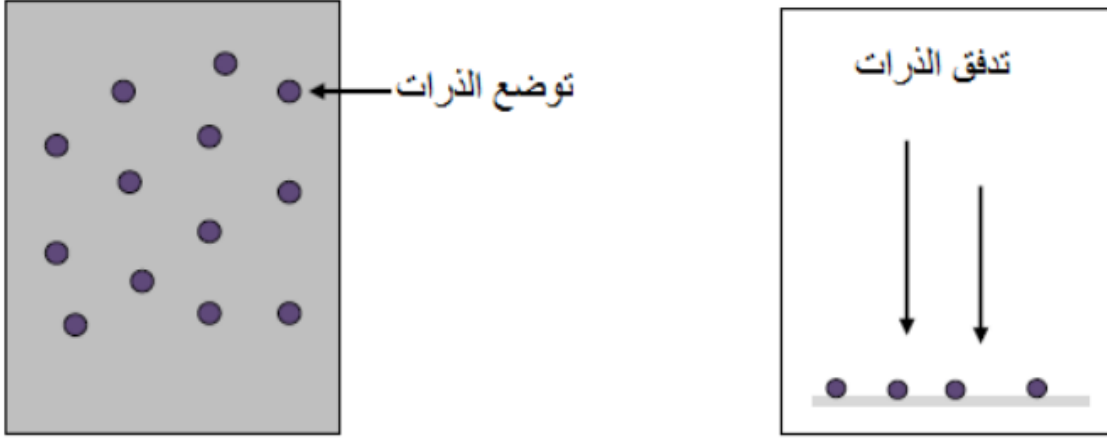
II-4-4- أليات نمو الأغشية الرقيقة:

تخضع جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث خطوات:

1. انشاء الأنواع أو المواد المراد ترسيبها.
2. نقل هذه الأنواع من المصدر إلى الركيزة.
3. ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة. [20]

II-4-4-1- مرحلة التنويه:

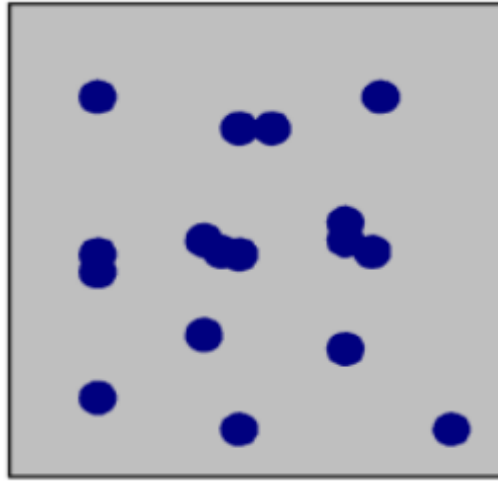
في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات وتكون ناتجة عن تحول المواد إلى رذاذ يرش على سطح الركيزة ويقوم سطح هذه الأخيرة بتكثيف هذه المواد فيزيائيا إذ تتفاعل ذراتها مع الركيزة فيتشكل ما يسمى بالمجموعات. [21]



الشكل (II-10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة تدفق وتوضع الذرات على الركيزة [21]

II-4-2-مرحلة الالتحام:

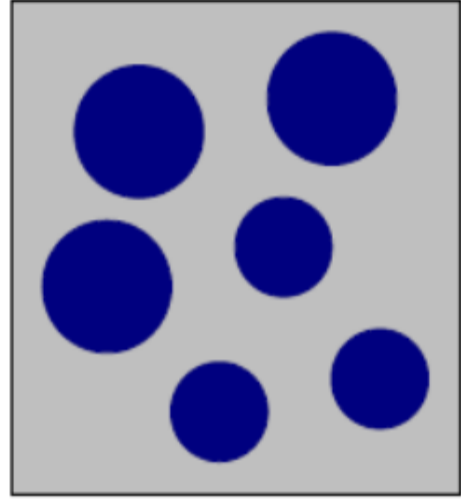
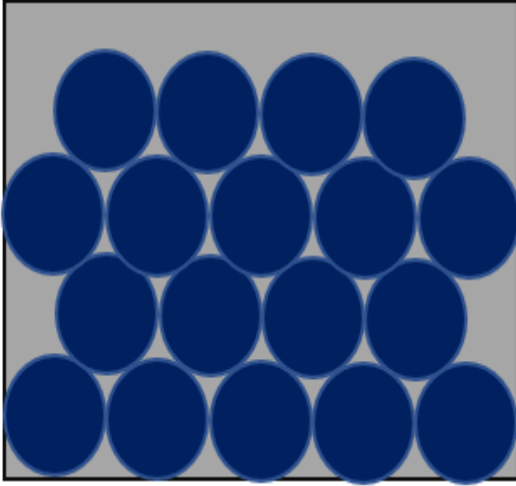
في هذه المرحلة تبدأ المجموعات والجزيئات في النمو والالتحام فيما بينها لتشكل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة. [22]



الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [22]

II-4-3-مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكل طبقات مستمرة فوق بعضها البعض لتشكل الطبقة النهائية. [23]



(b) : تمثل مرحلة نمو الطبقات.

(a) : تمثل الخطوة الأخيرة للالتحام.

الشكل (II-12) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [23]

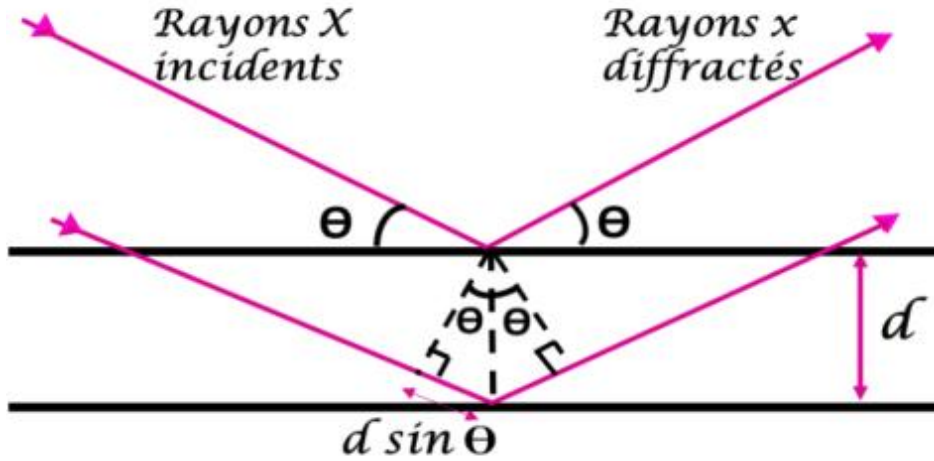
II-5- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة :

II-5-1- الخصائص البنيوية:

II-5-1-1- انعراج الأشعة السينية (DRX):

إن الأشعة السينية (x : المجهولة) هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما اكتشفت عام 1895م من قبل العالم رونتجن، تبلغ أطوالها الموجية بين $[10^4 \text{ \AA} - 0.1 \text{ \AA}]$. تستخدم الأشعة السينية في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار الرئيسية وكذلك الاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها.

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة إلى أشعة سينية احادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة، وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة (I) بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع X. [24]



الشكل (II-13): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [24]

II-1-5-2- مبدأ انعراج الأشعة السينية (DRX):

يستند مبدأ هذه التقنية إلى قانون براغ:

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

d_{hkl} : تمثل المسافة بين مستويين بلوريين متتاليين.

θ : زاوية براغ.

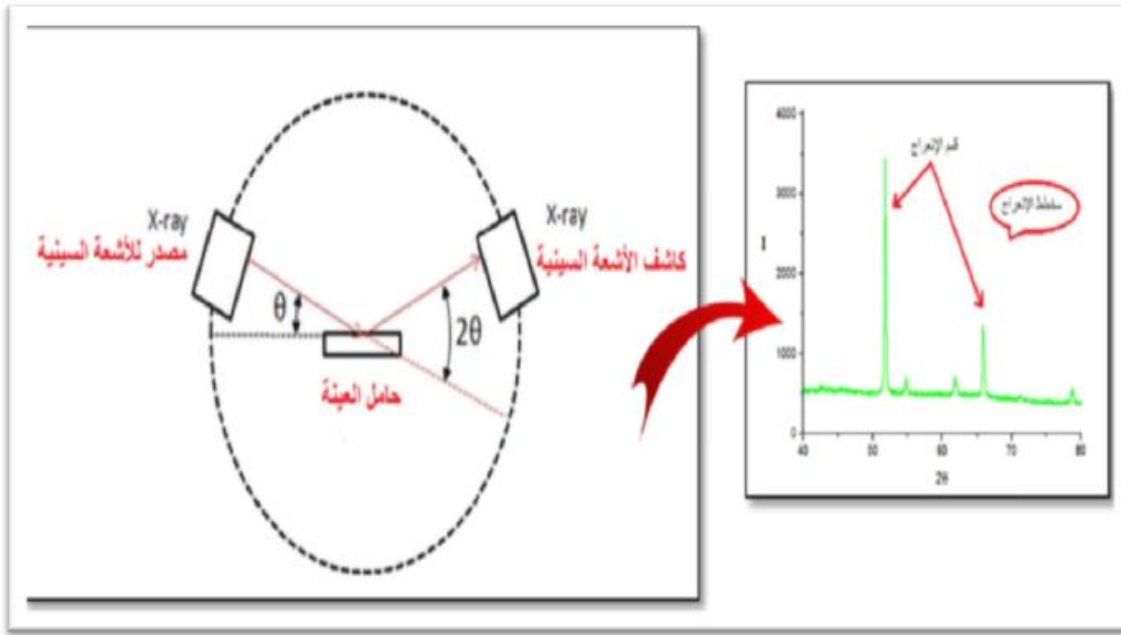
n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (1,2,3,...).

λ : هو الطول الموجي للأشعة السينية.

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية d_{hkl} ، وبما أن $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها أكثر من الواحد 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 ($n=1$) على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ) هو: $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [25].

II-3-1-5- جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية من حامل العينة، كاشف الأشعة السينية ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، يقوم جهاز الكاشف بتسجيل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة الزاوية، حيث تولد المواضع الزاوية (2θ) وشدات القمم المنعرجة مخططا ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، تمثل كل القمم على هذا المخطط حزمة الاشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية (hkl) ، و يعتبر هذا المخطط مميز وخاص بالمادة المدروسة.



الشكل (II-14): مخطط جهاز انعراج الأشعة السينية [26]

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 الموجة [26].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (II-16) بإشعاع $(\lambda=1.54056\text{Å}/\text{CuK}\alpha)$ وفق الزاوية 2θ محصورة في المجال $[20^\circ - 80^\circ]$ يعمل عند 30KV و 20 mA .



الشكل (II-15): جهاز انعراج الأشعة السينية Panalytical

II-4-1-5-المعلومات البنيوية:

تعتمد معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة على طيف حيود الأشعة السينية ويعد أمرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب متعدد التبلور من نمط احادي الميل (monoclinic) الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري CuO ويكون حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف الأشعة السينية باستعمال العلاقة التالية: [24]

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

يتعلق D الذي يمثل قطر الحبيبات للطبقات بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية: [24]

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

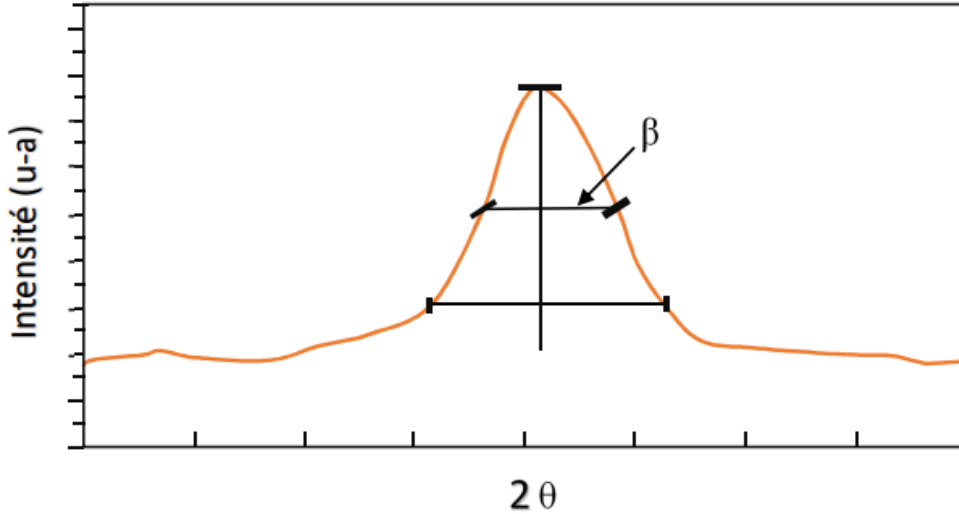
بحيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

β : قيمة العرض عند المنتصف ($FWHM$).

k : ثابت قيمته 0.9.

θ : زاوية براغ.



الشكل (II-16): تحديد قيمة β انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية [24]

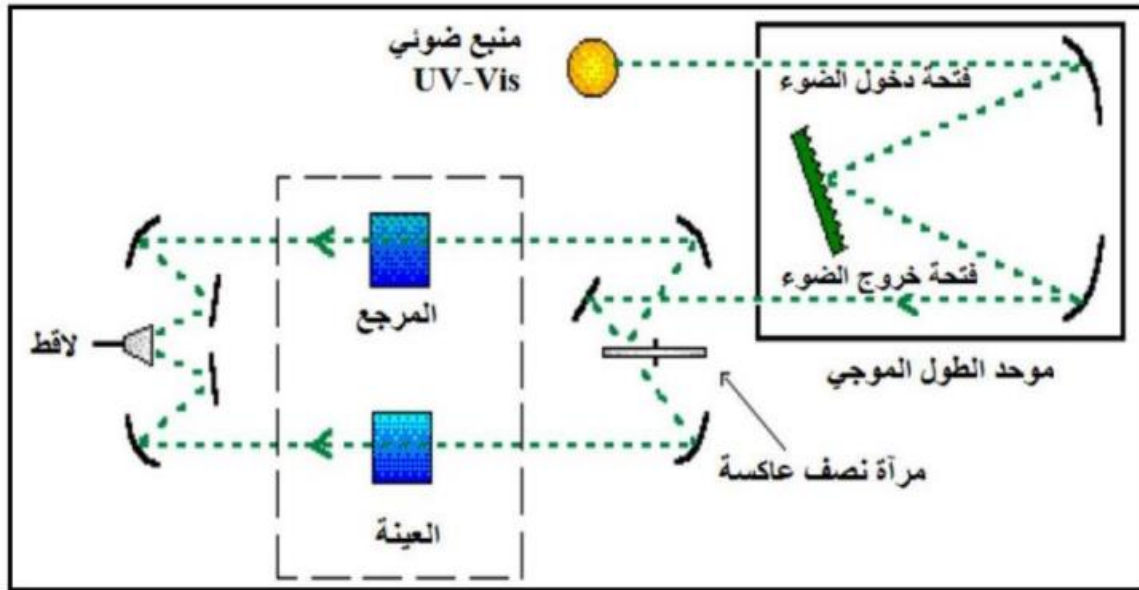
II-5-2- الخواص الضوئية:

II-5-2-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:

يقيس مقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية نفاذية عينة مشعة بالإشعاع الكهرومغناطيسي فهو يعتمد على تفاعل الأخير والمادة في النطاق الطيفي فوق بنفسجي-المرئي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء القريبة، تسمح هذه التقنية أيضاً بتحديد طاقة فجوة النطاق (Eg) للطبقة الرقيقة.

تمتد منطقة الأشعة فوق البنفسجية من 10 إلى 400 نانومتر، وتنقسم إلى منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة (10-200 نانومتر) والأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-400 نانومتر) في المقابل تمتد المنطقة المرئية من 400 إلى 800 نانومتر.

يؤدي امتصاص الإشعاع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المرئية بواسطة عينة إلى إثارة الإلكترون عن طريق إنتاج انتقالات إلى مستويات إلكترونية أعلى [27] ، في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء VIS-UV ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداها إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها الكاشف الحزمتين الناقتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها ورسمها عبر برنامج حاسوبي [28] .



الشكل (II-17): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [28]

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق نتمكن من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية والبصرية من بينها:

❖ تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α ومعامل الإخماد K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Beer – Lambert – Bouguer) التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$(II-4) \quad T = e^{-ad}$$

حيث: T تمثل النفاذية و d هي سمك الطبقة.

إذا أخذنا النفاذية (T%)، يتم إعطاء معاملات الامتصاص والإخماد بالعلاقة التالية: [29]

$$(II-5) \quad \alpha = \frac{1}{d} \times \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

و:

$$(II-6) \quad K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

❖ تحديد الفاصل الطاقى Eg :

يعرف الفاصل الطاقى Eg بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل، وقد سميت الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية وتتواجد فيها لفترة قصيرة في أشباه النواقل المطعمة. المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى Eg تعطى بعلاقة (Tauc) كالتالي: [30]

$$(II-7) \quad \alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n$$

حيث: $h\nu$ تمثل طاقة الفوتون.

Eg يمثل الفاصل الطاقى.

D ثابت.

من أجل نصف ناقل ذات فجوة مباشرة يكون $n = \frac{1}{2}$ ونصف ناقل ذات فجوة غير مباشرة يكون $n = 2$. [30]

❖ تحديد طاقة أورباخ Eu:

تعد هذه طاقة من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية والبنوية للطبقة الرقيقة وحسب علاقة أورباخ فإن العلاقة بين هذه الطاقة ومعامل الامتصاص هي: [31]

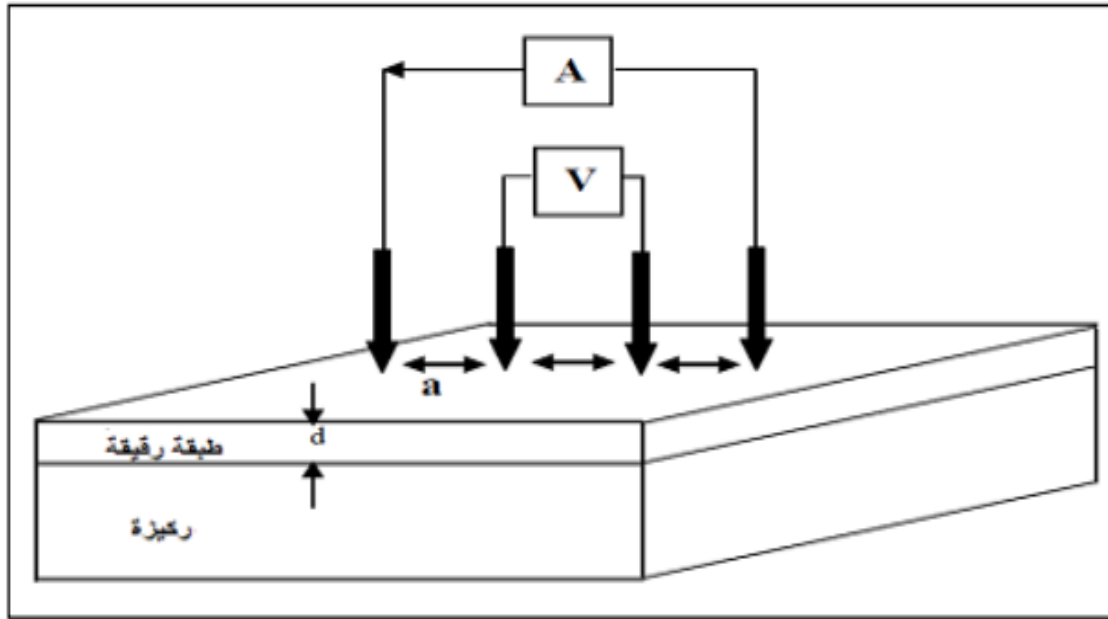
$$(II-8) \quad \alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{Eu}\right)$$

حيث: α_0 ثابت.

II-3-5- الخصاص الكهربية :

II-3-5-1- تقنية المسابر الأربعة :

تهدف هذه التقنية إلى معرفة المقاومة السطحية لطبقات الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية حيث يتكون الجهاز من أربع مسابر (عادة تكون مصنوعة من التنجستن) متصلة بالعينة، موضوعة بشكل مستقيم والمسافة بينها متساوية. توضع العينة على ركيزة عازلة لتفادي التفاعل مع الأغشية الرقيقة، يوفر مصدر للتيار I يمر عبر المسابرين الخارجيين ويقاس فرق الجهد V بين المسابرين الداخليين كما يوضحه الشكل (II-17).



الشكل (II-18): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة

من خاصية هذه التقنية أن المسافة a بين المسابر أكبر من سمك الطبقة الرقيقة d لذا تعتبر أبعاد الأطراف لا نهائية والعينة تعتبر نموذج ثنائية البعد بعد التوصيل، يكون توازن الجهد هنا عبارة عن أسطوانة، نحسب المقاومة R من خلال دمج المقاومات المتناهية الصغر في نصف أسطوانة:

$$(II-9) \quad R = \frac{\rho}{\pi d} \oint_a^{2a} \frac{dr}{r}$$

$$(II-10) \quad dR = \rho \frac{dr}{\pi r d} \quad \text{مع العلم أن:}$$

$$(II-11) \quad R = \frac{\rho}{\pi d} (\ln 2) \quad \text{وبعد التكامل نحصل على:}$$

$$(II-12) \quad \rho = \frac{\pi}{\ln 2} R \times d \quad \text{أو بعبارة أخرى:}$$

حيث : $\frac{\pi}{\ln 2} = 4.53$ ويسمى معامل التصحيح.

$$(II-13) \quad \rho = 4.53 R \times d \quad \text{إذن:}$$

يقاس سمك الطبقة d بجهاز يسمى: Prefilomètre. [32].

الخلاصة:

في هذا الفصل تعرفنا على مفهوم الطبقات الرقيقة وكيفية انشائها، وكذلك طرق ترسيبها المختلفة الفيزيائية والكيميائية، إذ أنها مختلفة كلياً ولكل واحدة منها محاسنها وسلبياتها وكلها تشكل شرائح ذات خصائص جيدة إذا توفرت الشروط المناسبة لكل طريقة، وتطرقنا أيضاً إلى الطريقة المتبعة في بحثنا عن مبدأها، خصائصها، محاسنها وسلبياتها أضف إلى ذلك أليات نمو الطبقات الرقيقة بالإضافة إلى أننا تكلمنا في هذا الفصل على طرق التحليل المختلفة المستخدمة في هذا العمل.

- [1] :مدخل عبد العالي، "ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة التريز البلازمي المغناطيسي المستمر"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).
- [2] :شراحي محمد العيد، " الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (ZnO/CuO) بالغمس"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).
- [3] :س.قنفوذ، ع.سعيدان، " دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)", مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2020).
- [4] : ش.دروج، س.خذري، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2021).
- [5] : فرحات نصرالدين، شلالى لخضر، " دراسة بنيوية وضوئية لشرائح أكسيد النحاس (CuO) المطعم بالنيكل (Ni)", مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).
- [6] : M.Bekkouche, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Zno pures et dopées en Bi par voie Sol-gel", memoire de master, université de biskra, (2014).
- [7] :ع. صالح حسن، ن. بخيت حسن، ع. جمعة حيدر، "دراسة تأثير التطعيم بالمغنيز Mn على الخصائص الطبوغرافية وبعض الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الخارصين ZnS المحضر بتقنية الترسيب بالليزر النبضي"، مجلة جامعة كربلاء المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم، الحجم 1، (2013).
- [8] : A. Benzagouta, "Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Moléculaire ", Thèse De Doctorat , Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Université De Constantine, (2004).
- [9] : D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [10] : S.Wafa, "Etude des couches minces SnO₂ pures et dopées au Bismuth", memoire de master, université de jijel,(2018).
- [11] : ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (CO)", مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2018).
- [12] : F Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur.Labrèche, " et dopes Nd et Ag", thèse Doctorat, université de jijel,(2018).
- [13] : N.Moures, "Elaboration ey caractérisation d'alliages du Cu-Se dopes par Sn et In", memoire de master, université de jijel, (2018).
- [14] : L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).
- [15] : A. Bouraiou, "élaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe₂ par électrodéposition", Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2009).

- [16] : بن عمر سارة، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد، المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [17] : زنو إيمان، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـTiO₂ المحضرة بطريقة الـSol-Gel"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [18] : S.Labed, "Elaboration des couches minces de ZnO pur et CO- dopée Bismuth-étain par voie sol-gel", memoire de master, université de jijel, (2020).
- [19] : سماحي ايمان، "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO₂ المرسبة على مساند من الزجاج"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).
- [20] : K.H.Hidalgo, "Dépot chimique en phase de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde", thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [21] : A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", mémoire de magister, Université d'El oued, (2013).
- [22] : A. Benzagouta, "Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles ,Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire", Thèse De Doctorat , Université De Constantine, (2004).
- [23] :] A. Douayar , "Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé (Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme)", Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, (2013).
- [24] : ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Zn_xO Ni_(1-x) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي العراق، (2011).
- [25] : ج. بولص الزكيمي، "تحضير و توصيف طلاء من أكسيد الألومنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية محلول-هلام"، رسالة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا، جامعة العراق، (2014).
- [26] : ع. دقة، ط. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [27] : L. D. S. Yadav, Organic Spectroscopy, Springer, Netherlands, (2005).
- [28] : Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).
- [29] : S. Sagadevan, J. Podder, "optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method", soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, (2015).
- [30] : D. Wojcieszak et al, Journal of Nano Research, 18-19, 2012, 187-193.
- [31] : A. Tibrewala, "Piezoresistive Effect in Diamond-like Carbon Films", Cuvillier, Germany, (2006).

[32] : N.Merarsi,Y.Tamine, "Etude des couches minces d'oxyde de cuivre nanostructurées obtenues par la voie sol-gel : application à laphotocatalyse", memoire de master, Université de Blida1, (2020).

III-1- تمهيد :

سنقوم في هذا الفصل بتحليل النتائج التجريبية للطبقات الرقيقة المحضرة بطريقة محلول-هلام وبتقنية الطلاء المركزي حيث عملنا على ترسيب عينات لطبقات أكسيد النحاس النقي والمطعم بالسترونتيوم بنسب مختلفة (1% , 3% , 5% و 7%) بالإضافة إلى شرح وتحليل الخصائص البنيوية لهذه الطبقات باستعمال نتائج فحص العينات بواسطة جهاز (DRX) والخصائص الضوئية باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis).

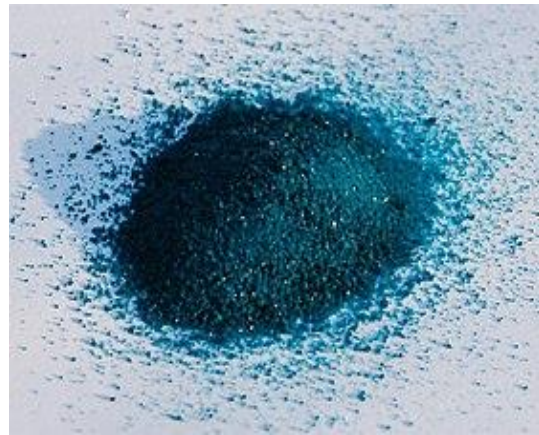
III-2- تحضير الأغشية الرقيقة :

III-1-2- التحضير الكيميائي للمحلول :

أ- المصادر المستخدمة: يبين الجدول أسفله المواد الكيميائية المستخدمة لإنجاز المحاليل.

الكتلة المولية (g/mol)	الصيغة	الإسم
199.65	$Cu_2(CH_3COO)_4$	أسيتات النحاس الثنائي
214.63	$Sr(NO_3)_2$	نترات السترونتيوم
63.01	NH_3	حمض النيتريك
32.04	$CH_3 - OH$	الميثانول

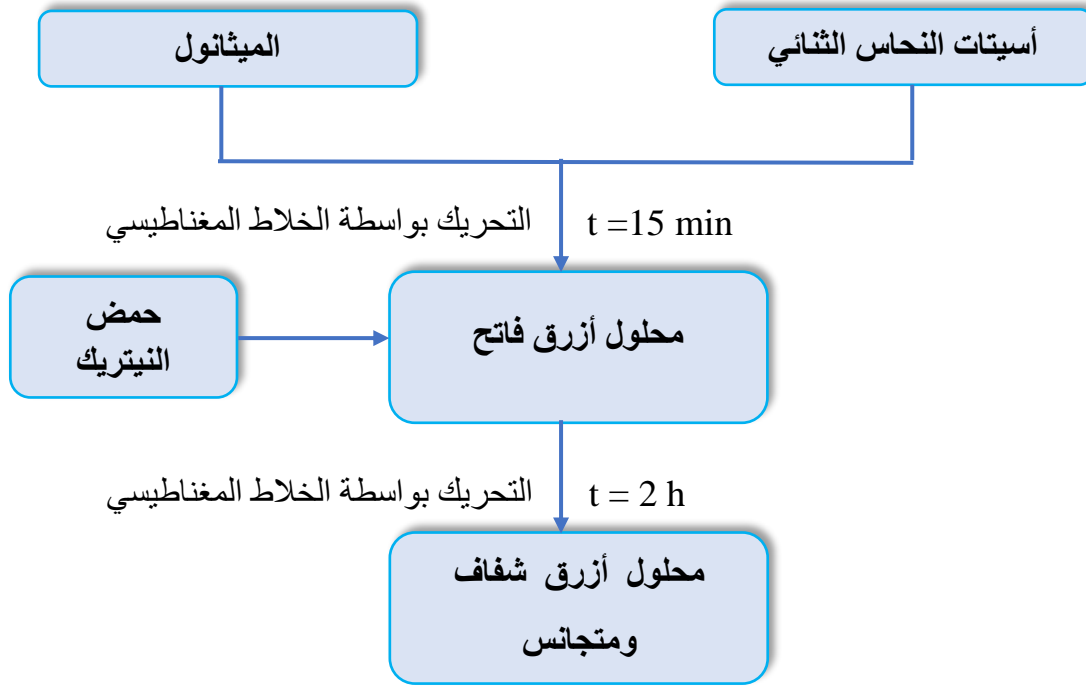
الجدول (III-1): يبين الجدول المصادر المستخدمة في بحثنا



الشكل (III-1): (أ) صورة لأسيتات النحاس ؛ (ب) صورة نترات السترونتيوم

ب- تحضير محلول أكسيد النحاس النقي:

لتحضير محلول CuO النقي، يتم إذابة كمية معينة من أسيتات النحاس الثنائي في كمية من الميثانول داخل بيشر. في البداية يكون لونه أزرق مخضر غامق وبواسطة الخلاط المغناطيسي يتم التحريك لمدة 10 min, التركيز المولي لهذا المحلول هو 1 مول/لتر. بعدها نضيف حجما من حمض النيتريك بحيث $\frac{V_{acnit}}{V_{meth}} = \frac{1}{12}$ بواسطة ماصة قطرة بقطرة، هذه الحظة يصبح لونه أزرق فاتح ويترك المحلول على الخلاط المغناطيسي لمدة ساعتين على الأقل. تم تلخيص الخطوات في المخطط التالي:



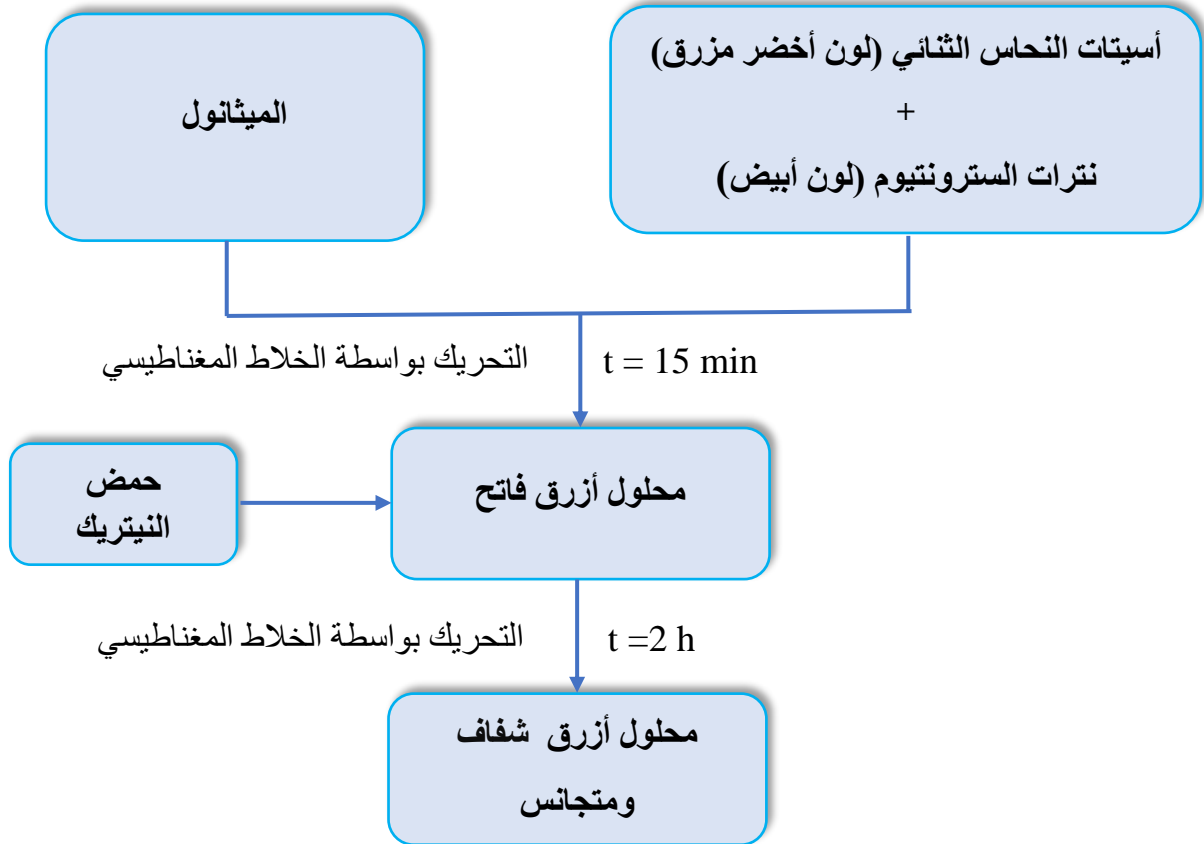
الشكل (III-2): بروتوكول تحضير محلول CuO النقي

ج- تحضير محلول أكسيد النحاس المطعم بالسترونتيوم:

لتحضير محلول CuO المطعم بتراكيز مختلفة من السترونتيوم يتم حساب كتل نترات السترونتيوم المناسبة لمستويات التطعيم المختلفة (1%, 3%, 5% و 7%) بعد ذلك يتم وضع كمية من أسيتات النحاس الثنائي مع كتلة من السترونتيوم الموافقة الذي يكون لونه أبيض في بيشر ونضيف كمية من الميثانول ثم نضعه على الخلاط المغناطيسي بتركيز قدره 1 مول/لتر، بعدها نضيف حجما من حمض النيتريك حيث

($\frac{V_{acnit}}{V_{meth}} = \frac{1}{12}$) فيصبح لونه أزرق فاتح، نتركه على الخلاط مدة ساعتين على الأقل. تم تلخيص الخطوات في الشكل (3-III).

من الأفضل تغطية البيشر أثناء وضعه على الخلاط الكهربائي لتجنب تلوث المحلول وتبخره.



الشكل (3-III): بروتوكول لطريقة تحضير محلول CuO المطعم بـ Sr

III-2-2- تحضير الركائز :

أ- اختيار الركائز:

الركائز هي ما تحمل عليها الطبقات الرقيقة، عند اختيارها يجب مراعاة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمحلول الترسيب لتجنب أي تفاعلات قد تحدث وبالتالي ضمان الالتصاق المثالي للطبقة مع الركيزة. في هذا العمل، قمنا بالعمل على الركائز من الزجاج والسليسيوم.

■ الركائز الزجاجية: (ركائز شفافة)

- الركائز المستخدمة هي "علامة Bail" مستطيلة الشكل (75 * 25 مم) وسمكها 1 مم تم تقطيعها إلى مربعات (25 * 25 مم) باستخدام قلم فولاذي ذي رأس ماسي للحصول على ركائز من الأشكال مربع.
- ركائز السليسيوم: ركائز نصف ناقلة تم تقطيعها إلى مربعات بأبعاد (10 * 10 مم).

ب- تنظيف الركائز:

يعتبر تنظيف الركائز عملية أساسية حتى يكون العمل ناجحاً تماماً. لذا فإن تنظيفها ضروري لإزالة آثار الغبار والشوائب ولضمان عدم وجود شوائب أو عيوب تسطيح على سطح الركائز. يتم اختيار بروتوكول (خطوات العملية) التنظيف وفقاً لنوع الركائز المستخدمة.

■ الركائز الزجاجية:

تخضع الركائز لعملية تنظيف لإزالة الشوائب وفقاً للخطوات التالية:

- ❖ التنظيف يدوياً لمدة 10 دقائق في الماء والصابون الخاص بالزجاج.
- ❖ تغسل بالماء المقطر.
- ❖ تنقع وتحرك في المحلول من الأسيتون لمدة 10 دقائق.
- ❖ تغسل ثانية بالماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- ❖ تنقع مرة أخرى في محلول مزيج بين الماء المقطر والميثانول.
- ❖ تجفف وتحفظ في ورق خاص.

■ ركائز السليسيوم:

بالنسبة لركائز السليسيوم، يتم اتباع الإجراءات التالية:

- ❖ جرد السطح بالورق الزجاجي 1500 و 2500.
- ❖ تنقع في المزيج من الماء المقطر وحمض الستريك وحمض النيتريك لمدة 10 دقائق.
- ❖ توضع وتحرك في وعاء من الماء المقطر المضاف له الايثانول لمدة 10 دقائق.
- ❖ توضع في إناء من الأسيتون مع التحريك لمدة 5 دقائق.
- ❖ توضع وتحرك في وعاء من الماء المقطر.
- ❖ تجفف ويتم تحضير العينات لوضع الطبقات عليها مباشرة.

III-2-3- ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة Spin-Coating :

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة، استخدمنا جهاز " طلاء-الدوران "، تحتوي هذه العملية على عدة خطوات:

أولاً: يتم تثبيت الركيزة على الحامل.

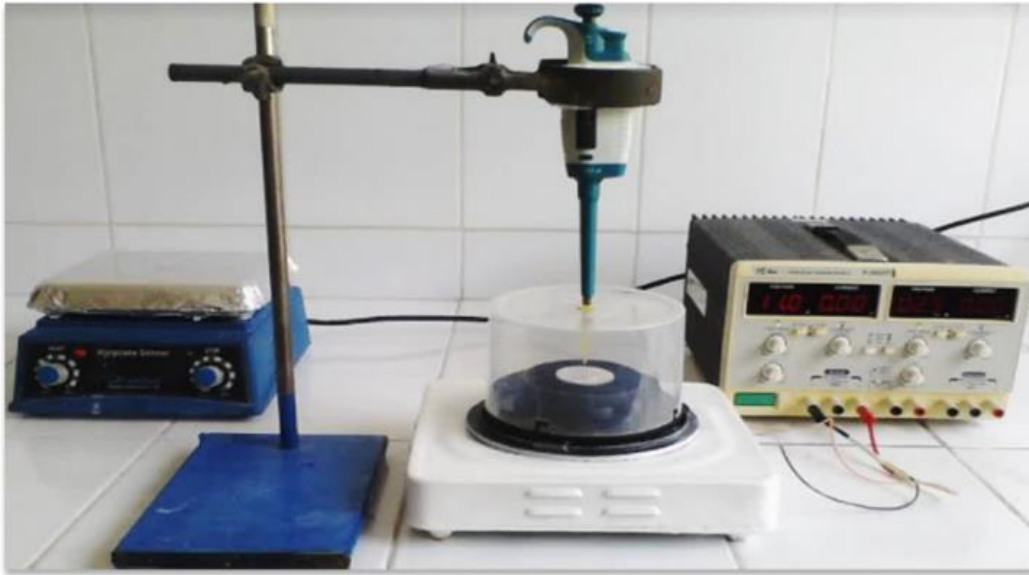
ثانياً: يتم وضع حجم معين (100 ميكرو لتر) من المحلول الذي تم تحضيره في منتصف الركيزة باستخدام ماصة (micropipete).

ثالثاً: تخضع العينة لدوران لبضع ثواني بسرعة 3000 دورة/دقيقة.

رابعاً: يسمح تجفيف العينة لمدة 10 دقائق عند درجة 300 بتبخير المذيب، ثم يُترك ليبرد في الهواء الطلق وفي نهاية هذه الخطوة، تتكون طبقة رقيقة.

من أجل ترسيب ناجح، يجب أن تكون حالة سطح الركيزة، درجة حرارة ورطوبة غرفة الترسيب وتركيز المحلول، سرعة دوران الركيزة وكذلك وقت الترسيب هي الأمثل، يتم قياس سرعة الدوران بواسطة جهاز الإضاءة المتقطعة.

قبل أي عملية ترسيب يتم تجريب و اختيار الوسائط المناسبة لترسيب الطبقات.



الشكل (III-4): جهاز تقنية الترسيب بالطلاء الدوراني

III-2-4- المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة :

تتكون من خطوتين هما التجفيف والتلدين، الخطوة الأولى تكلمنا عليها في طريقة ترسيب الطبقات الرقيقة أما الخطوة الثانية وهي التلدين الذي يعتبر ضروري لتقوية الطبقة وتقليل العيوب المتبقية وجعل الطبقة أكثر تجانساً وللحصول على الطور المراد [1].

تم إجراء هذه المعالجة الحرارية في فرن من نوع NABERTHERM GMBH بدرجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين سواء لركائز السليسيوم أو الركائز الزجاجية، والتي تم ضبطها بحيث يزداد تدرج درجة الحرارة تدريجياً بخطوة 3 درجات مئوية / دقيقة. بمجرد الانتهاء من التلدين، تبرد العينات ألياً بنفس التدرج في درجة الحرارة حتى تصل إلى 25 درجة مئوية بعدها يتم إخراج العينات من الفرن. الشكل (III-5) يوضح الفرن المستخدم في المعالجة الحرارية.



الشكل (III-5): الفرن المستخدم في المعالجة الحرارية من نوع NABERTHERM GMBH

III-3- الخصائص البنيوية : التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية:

كجزء من هذه الدراسة، تم إنتاج الأشعة السينية الحادثة من مصدر إشعاع $Cu_{K\alpha}$ ، طوله الموجي

$$\lambda = 1.541 \text{ \AA}$$

يتم تحديد أطيف DRX التي تم الحصول عليها باستخدام قاعدة البيانات (JCPDS) باستخدام الملف

رقم 02-1041.

الشكل (6-III) يمثل البطاقة رقم 02-1041 من قاعدة البيانات المستخدمة .

02-1041		Wavelength= 1.54056								
CuO	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Copper Oxide	10.715	40				111.840	10	4	0	4
	32.411	60	1	1	0	113.704	20			
	35.597	100	0	0	2	115.658	10	3	3	0
Tenorite	39.133	90	2	0	0					
Rad.: CuKa	λ : 1.541	Filter:	d-sp:							
Cut off:	Int.:	I/lor.:								
Ref: Tunell, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 90, 138 (1935)	46.534	40	1	1	2					
	49.211	70	2	0	2					
	53.886	50	0	2	0					
	58.355	60	2	0	2					
	61.797	70	1	1	3					
	66.227	10	0	2	2					
	66.761	30	3	1	1					
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/c (15)									
a: 4.65	b: 3.41	c: 5.11	A: 1.3636	C: 1.4985						
α :	β : 99.48	γ :	Z: 4	mp:						
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.	68.423	80	2	2	0					
	72.673	50	3	1	1					
	75.372	60	0	0	4					
	80.676	20	2	0	4					
	82.350	60								
	84.105	10	3	1	2					
	85.015	60								
	86.905	20	2	2	3					
Dx: 6.611	Dm: 5.800	SS/FOM: F ₂₄ = 2(0.184 , 55)								
$\epsilon\alpha$:	$\eta\beta$: 2.63	$\epsilon\gamma$:	Sign: 2V: 70(15)°							
Ref: Ibid.	89.931	60	1	3	1					
	92.090	40	1	3	1					
	95.574	40								
	98.082	70								
	100.758	60	3	1	3					
	102.167	5								
Color: Iron gray to black	103.627	30	1	1	5					
C.D. Cell: a=5.110, b=3.410, c=4.650, β =99.48,	108.352	10	4	2	0					
a/b=1.4985, c/b=1.3636, S.G.=A2/a(15). PSC: mC8. Deleted by	110.059	20	1	3	3					
NBS. Mwt: 79.55. Volume[CD]: 79.92.										

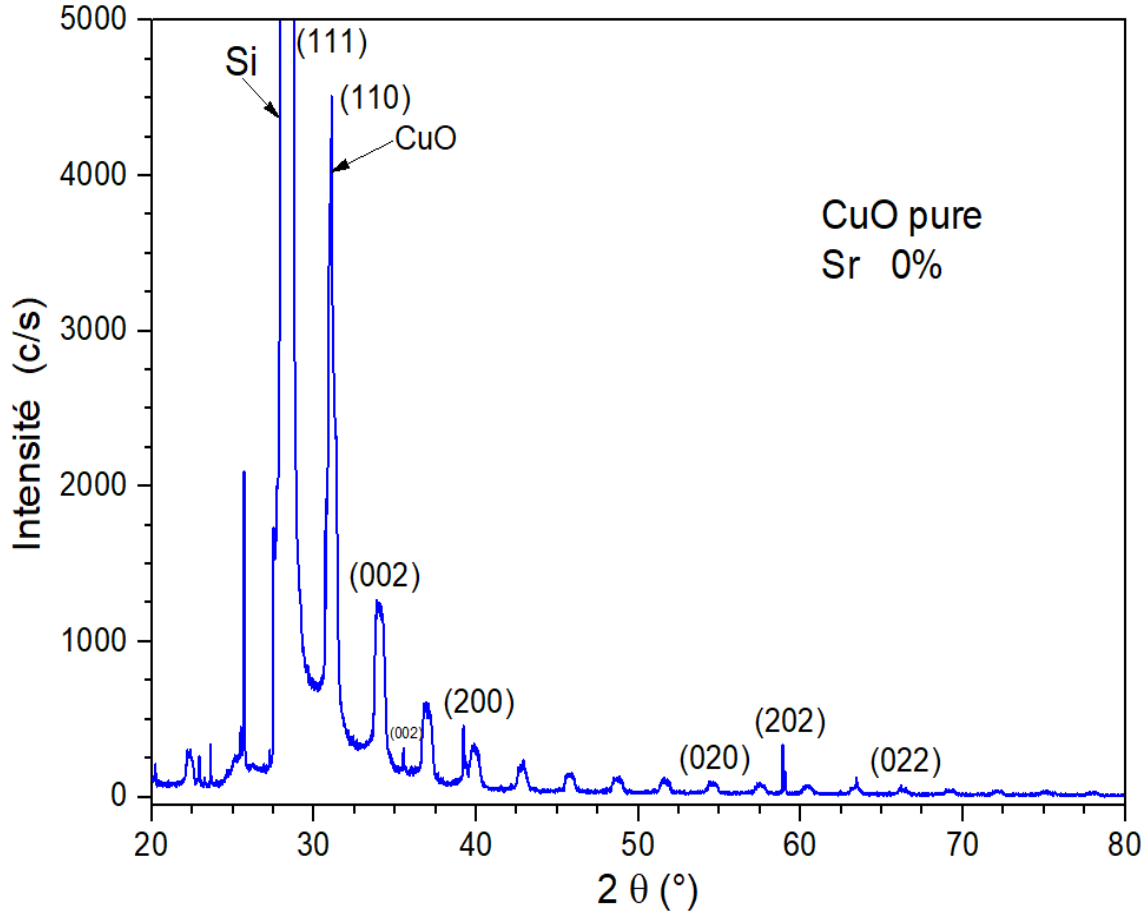


© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

الشكل (6-III) :البطاقة رقم 02-1041 من قاعدة البيانات المستخدمة JCPDS

الشكل (7-III) يمثل طيف إنعراج الأشعة السينية للطبقات الغير مطعمة لأكسيد النحاس الأحادي CuO

في المجال الزاوي [20° , 80°] الموضوع على ركائز السليسيوم.



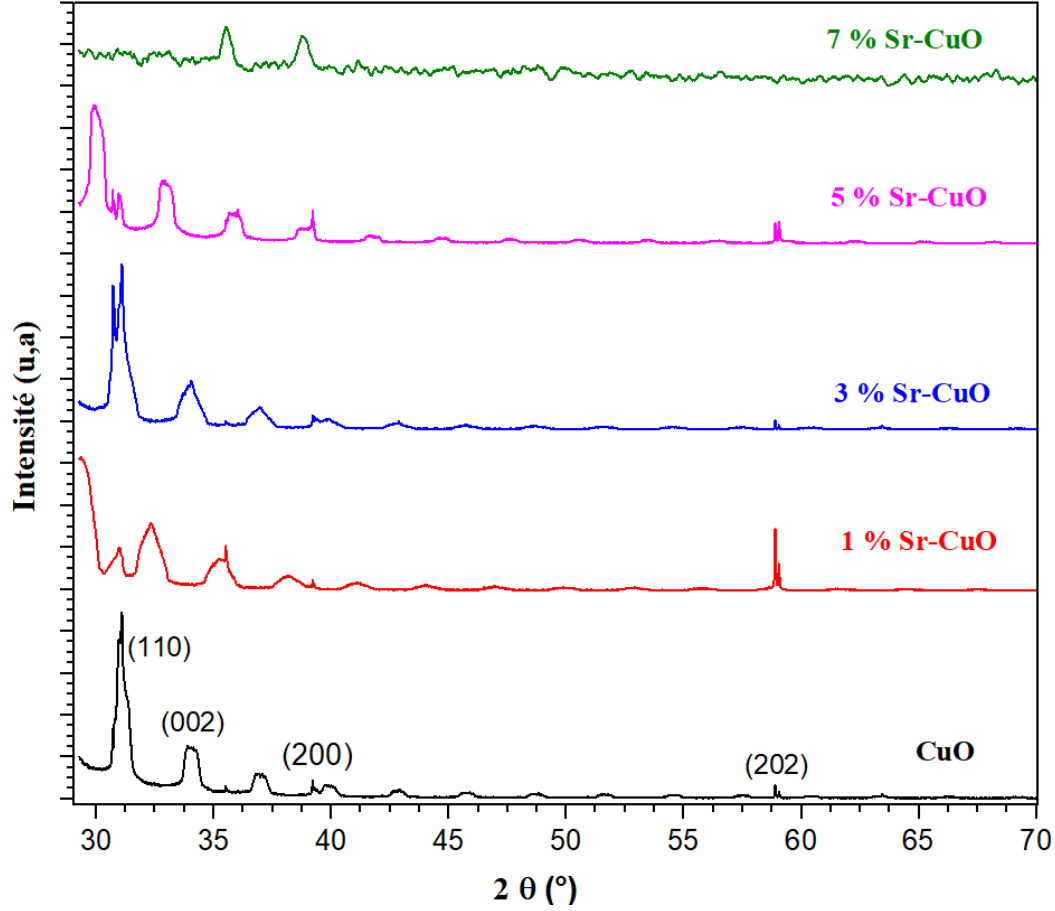
الشكل (7-III): طيف انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من CuO النقي

يُظهر تحليل مخطط الحيود وجود العديد من قمم الحيود (المستويات) والتي تمثل بصمة لطور أكسيد النحاس الأحادي، بالإضافة إلى قمة منسوبة إلى السليسيوم المستخدم كركيزة (111).

يتوافق الحد الأقصى مع المستوى (110) الموجود عند 31.072° ، المستوى (002) عند 32.30° ،

قمة المستوى (200) عند 39.20° وقمة المستوى (202) عند 59.40° .

يوضح الشكل (8-III) أطراف حيود الأشعة السينية للعينات بنسب مختلفة من التطعيم.

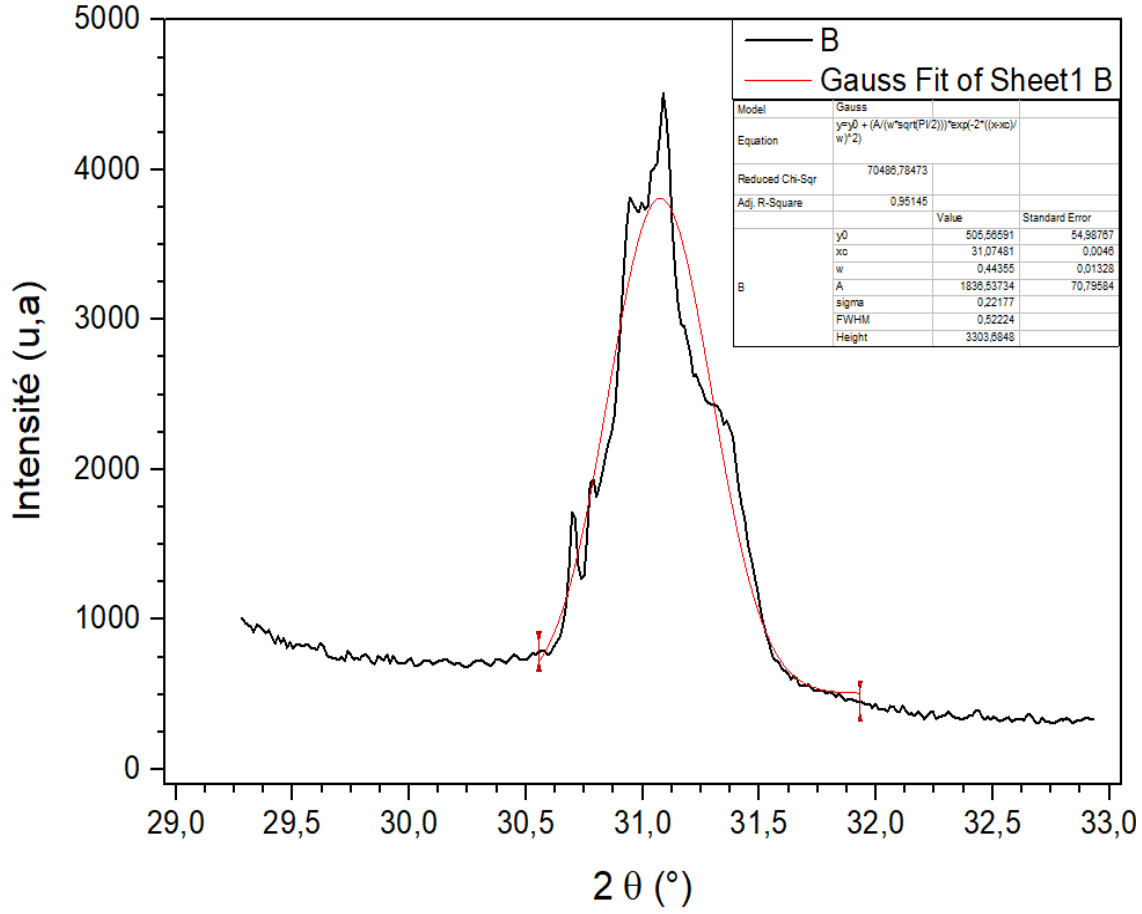


الشكل (III-8): طيف انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من CuO النقي و المطعم بـ Sr

نلاحظ أن جميع الطبقات التي تم الحصول عليها هي متعددة البلورات مع اتجاه تفضيلي على طول المستوى (110).

بالإضافة إلى ذلك، لا توجد سوى القمم المتعلقة بهيكل CuO ، مما يؤكد التشنت الجيد للمطعم Sr للتركيزات المختلفة وتموضعه في المصفوفة. بهدف القيام بحساب مختلف القيم لأقطار الحبيبات، تم إجراء التقريب القوسي للقمم الكبرى لمختلف الأطياف.

يوضح التقريب القوسي للقمم الأعلى (110) باستخدام Origin Pro V8.5.



الشكل (9-III): تقريب غوص لخط الانعراج (110)

من أطيف DRX قمنا بحساب:

1. قطر الحبيبات باستخدام صيغة شيرر (3-II).
2. تم تقدير كثافة الانخلاعات بالعلاقة التالية: [2]

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

وكذلك الاجهاد بالعبارة:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

حيث: β العرض الزاوي عند منتصف القمة.

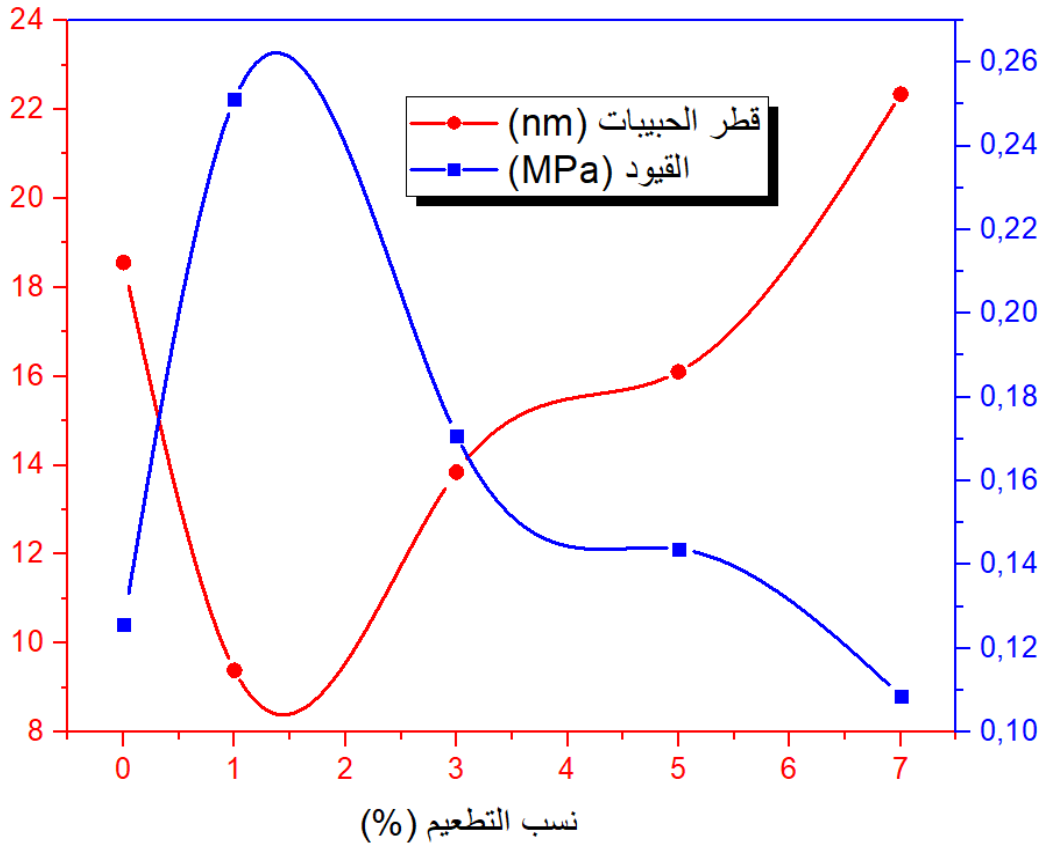
D تمثل قطر الحبيبات.

النتائج التي تم الحصول عليها مدرجة في الجدول التالي:

$\delta * 10^{-1}$ (nm^{-2})	$\varepsilon * 10^{-1}$ (MPa)	D (nm)	FWHM β ($^{\circ}$)	2θ	نسبة التطعيم
315.1	1.2577	18.5562	0.5222	31.074	0%
5.248	2.5117	9.3873	1.0460	32.302	1%
2.428	1.7087	13.8434	0.7093	31.006	3%
1.718	1.4374	16.1005	0.5953	30.012	5%
0.982	1.0868	22.3422	0.4565	35.537	7%

الجدول (III-2): قيم كل من δ , ε , D, β .

قمنا برسم قطر الحبيبات والقيود بدلالة نسبة التطعيم كما هو مبين في الشكل (III-10)



الشكل (III-10): منحنيات حجم البلورات و القيود بدلالة نسب التطعيم

قطر الحبيبات الأكبر كان للطبقات المطعمة بنسبة 7%، بينما كانت للطبقات المطعمة بنسبة 1% هي ذات الحجم الأدنى.

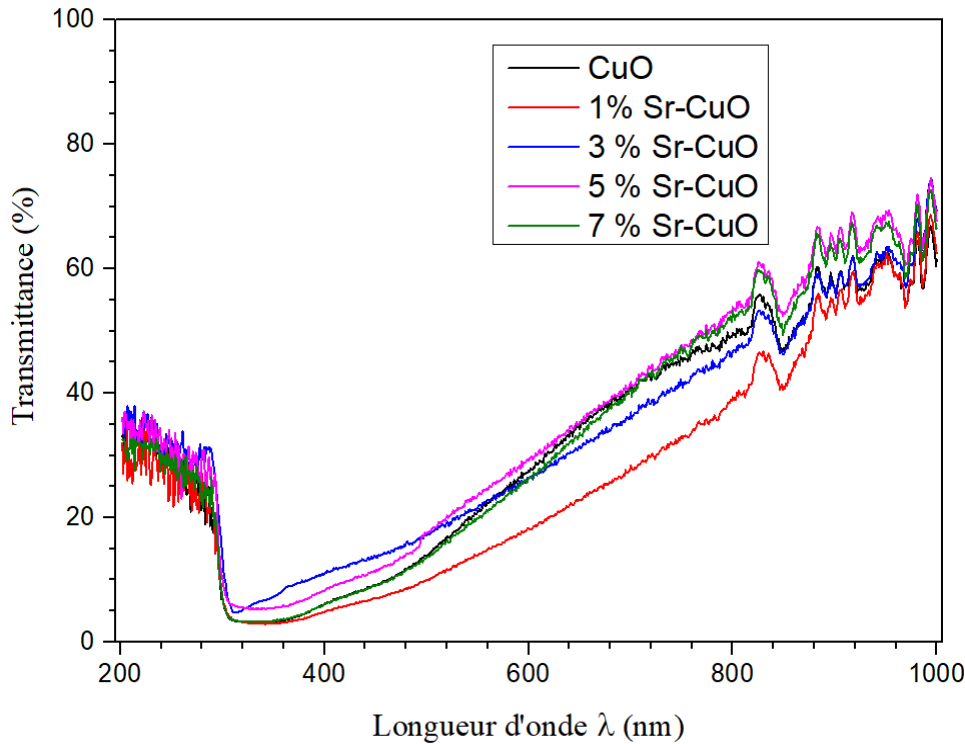
كما يتضح من الشكل السابق، فإن التطعيم بنسب ضعيفة من Sr ينقص من حجم البلورات بينما يؤدي ارتفاع نسبة التطعيم ($\geq 7\%$) إلى زيادة حجمها، مع العلم أن أدنى قيمة هي المسجلة من أجل التطعيم 1%.

III-4- الخصائص الضوئية : مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:

تم إجراء التوصيف البصري للطبقات الرقيقة CuO باستخدام مقياس الطيف الضوئي JENWAY7315 الذي يتم التحكم فيه ألياً بواسطة الكمبيوتر والذي يعمل في نطاق UV-Visible من 200 نانومتر إلى 1000 نانومتر.

❖ طيف النفاذية:

أطياف النفاذية التي تم الحصول عليها للطبقات المنتجة بنسب تطعيم مختلفة من السترونتيوم (0، 1، 3، 5، 7%) موضحة في الشكل (III-11)



الشكل (III-11): أطياف النفاذية للطبقات المحضرة بنسب التطعيم المختلفة

تتميز منطقة الأشعة فوق البنفسجية الأولى (200 نانومتر - 550 نانومتر) بامتصاص عالي. يرجع هذا الامتصاص إلى الانتقال بين النطاق الإلكتروني، والذي يبرر استخدامه لتحديد الفجوة الضوئية للعينات.

المنطقة الثانية (550 نانومتر - 1000 نانومتر) تتميز بنفاذية عالية نسبياً وتقع في نطاق الأشعة المرئية تحت الحمراء القريبة.

نفاذية جميع العينات أكبر من 50% وقيمها المتوسطة تتجاوز 65%، وهو ما يعتبر إيجابياً مقارنة مع الطريقة المستخدمة والمراجع الموجودة.[3]

تكون نفاذية الأفلام المطعمة أعلى من تلك الموجودة في أفلام CuO النقية وتختلف قليلاً مع التباين في نسب التطعيم بحيث تكون العينة المطعمة بنسبة 5% هي الأكثر شفافية والمطعمة بنسبة 1% هي الأقل شفافية.

❖ حساب سمك الطبقات:

يتم تحديد سماكة الطبقات بالعلاقة التالية[4]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

λ_2, λ_1 : يمثلان أطوال الموجات لأكثر قيمتين لنفاذية T_1 و T_2 على التوالي.

n_2, n_1 : يمثلان معاملان الانكسار للطبقة عند الأطوال الموجية λ_2, λ_1 .

يتم تحديد معامل الانكسار n_2 و n_1 للفيلم من خلال العلاقات التالية:

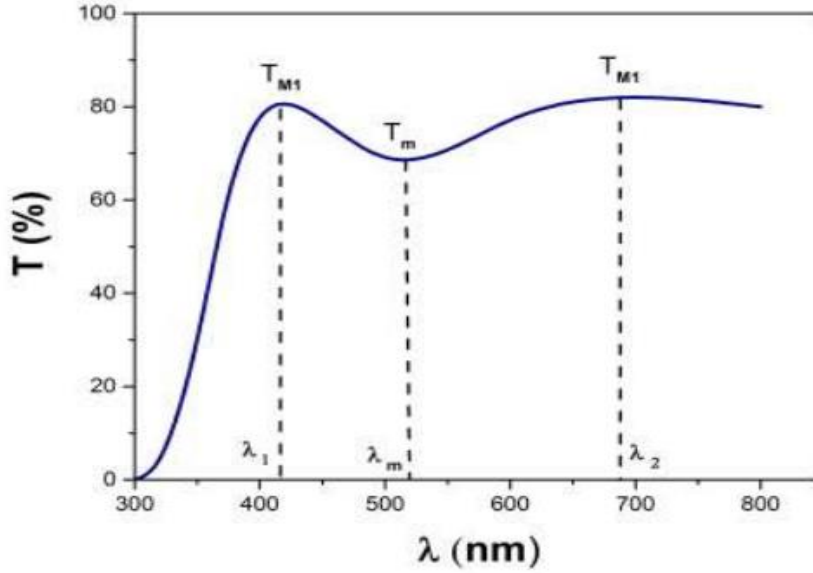
$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}$$

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad \text{حيث:}$$

حيث: S هو معامل الانكسار للركيزة الزجاجية ($S = 1.45$).

T_{max} هو أقصى نفاذية.

T_{min} هو الحد الأدنى من النفاذية.



الشكل (III-12): طريقة التداخل لتحديد سماك الطبقات.

نسبة التطعيم (%)	7%	5%	3%	1%	0%
d (nm)	471.0	492.6	467.1	369.1	467.1

الجدول (III-3): يبين الجدول سماك الأغشية حسب نسبة التطعيم

سماك العينة المطعمة بنسبة 1% هو الأصغر وربما هذا ما يفسر القيمة المنخفضة للقطر التقريبي للحبيبات المحسوبة سابقاً.

❖ معامل الامتصاص:

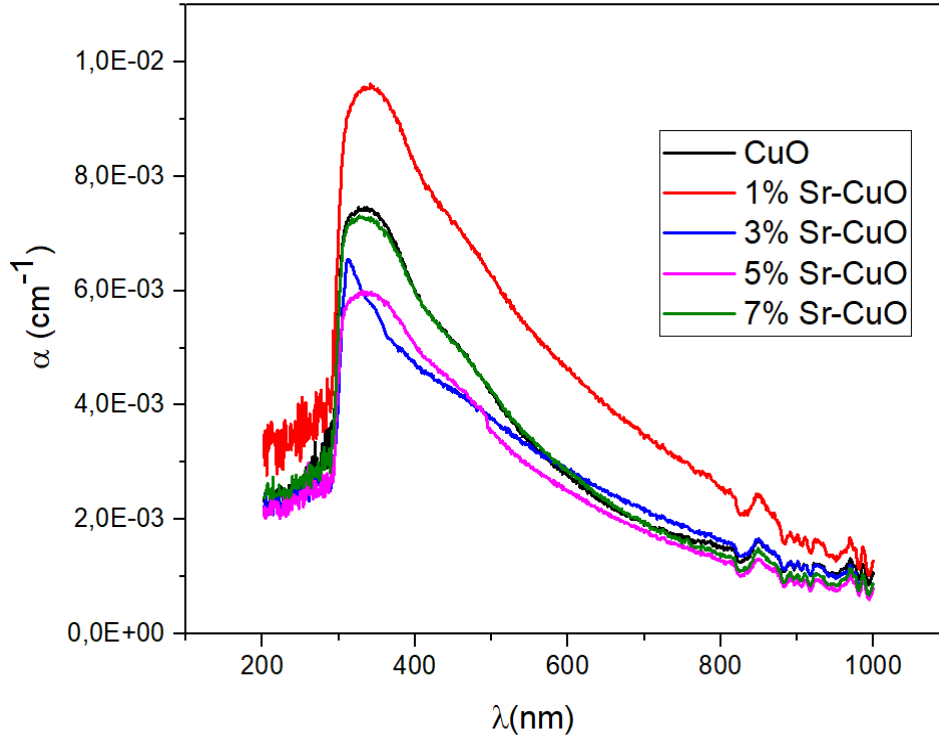
يُعطى معامل الامتصاص α بالصيغة التالية [5]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

حيث: d سماك الطبقة.

و: T نفاذية الطبقة.

الشكل (12-III) يمثل تغيرات معامل الإمتصاص بدلالة طول الموجة لمختلف العينات المدروسة.



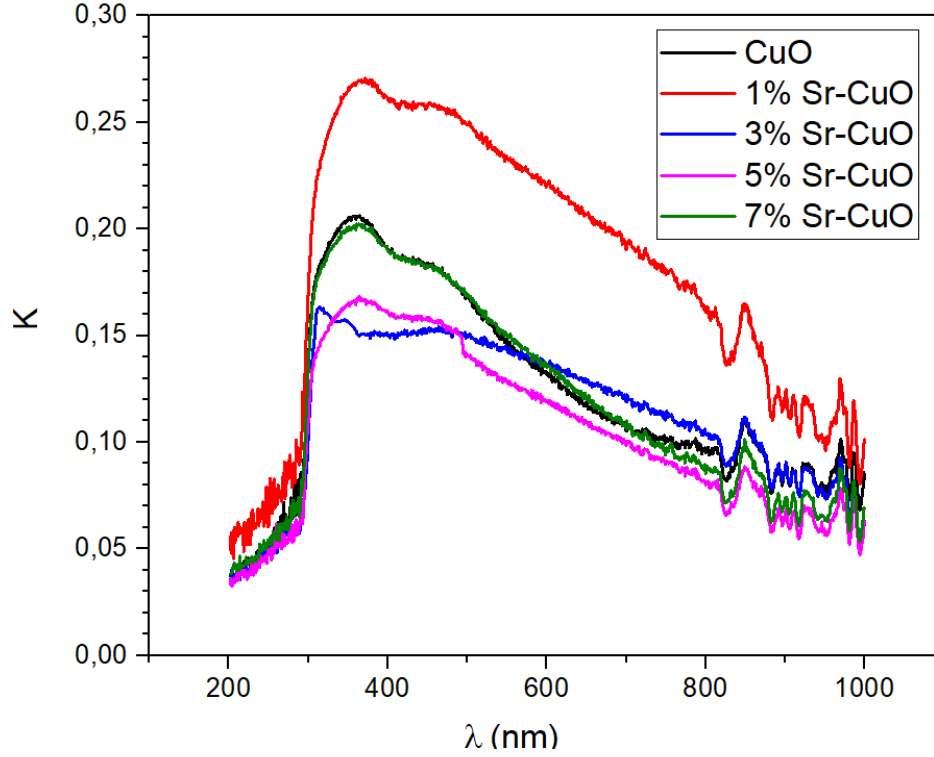
الشكل (13-III): معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة

نلاحظ أن العينة المطعمة بنسبة 1% تمثل أكبر معامل في المنطقة المرئية، حيث تصل القيمة إلى $0,00821 \text{ cm}^{-1}$ عند 400 nm أما في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، تمتلك قيم المعامل حدًا أقصى قدره $0,00253 \text{ cm}^{-1}$ عند 800 nm مما يشير إلى الامتصاص الكبير للفوتونات.

❖ معامل التخماد :

يعرف معامل التخماد K بأنه جزء من الطاقة الانتشار والامتصاص لكل وحدة سمك في وسط معين، ويتم حسابه بالصيغة التالية: [6]

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

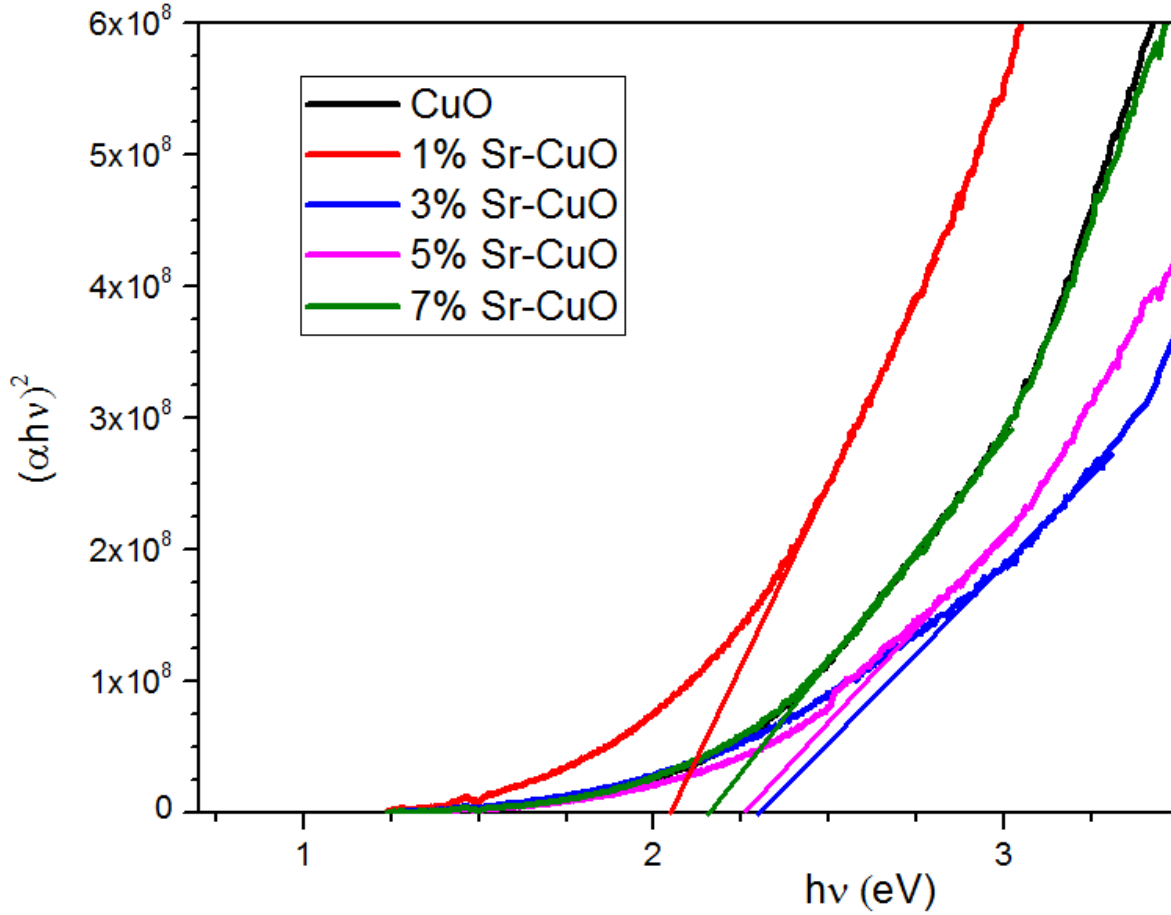


الشكل (III-14): معاملات الانقراض بدلالة طول الموجة

وفقا للشكل (III-14) في المنطقة المرئية (400-800)، ينخفض المعامل K من 0,26121 لـ 400 نانومتر إلى 0,16088 لـ 800 نانومتر من العينة المطعمة بنسبة 1% التي تقدم أكبر معامل .

❖ الفجوة البصرية:

تعد معرفة قيمة فجوة النطاق أمرًا ضروريًا في أي دراسة للخصائص البصرية لأشباه الموصلات، تم تحديد حساب الفجوة باستخدام طريقة T_{auc} . الشكل (III-15) يمثل منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لحساب الفجوات بطريقة T_{auc} .



الشكل (III-15): فجوة بصرية لأغشية CuO الرقيقة النقية والمخدرة

انطلاقاً من الشكل (III-15), قمنا بحساب قيم الفجوات الضوئية للعينات المطعمة بنسب مختلفة .
النتائج موضحة في الجدول التالي:

نسبة التطعيم (%)	0	1	3	5	7
Eg	2.17	2.05	2.30	2.26	2.16

الجدول (III-4): فجوة بصرية لأغشية CuO الرقيقة النقية والمخدرة

كما هو متوقع، أدى التطعيم بنسبة 1% إلى نقصان في قيمة الفجوة وهذا لأن ذرات السترونتيوم أضافت قيم طاقة جديدة في عصابة الطاقة.

لوحظ زيادة معتبرة نسبيا في قيم الفجوة البصرية مع نسب التطعيم الأخرى، هذه القيم كانت محصورة بين [2.16- 2.30] ، ترجع هذه الزيادة إلى زيادة تشتت الإلكترونات في الحبيبات ما يؤدي إلى تشبع الحالات القريبة من نطاق التوصيل وبالتالي زيادة الفجوة الطاقوية البصرية.

❖ معامل الانكسار:

قمنا بحساب معامل الانكسار بثلاثة نماذج مختلفة، ومن ثم نأخذ القيمة المتوسطة ومنه توجد ثلاث علاقات لحسابه [7]:

$$n_1 = 4.084 - 0.62 E_g$$

$$n_2 = \sqrt{\frac{12.417}{E_g - 0.365}}$$

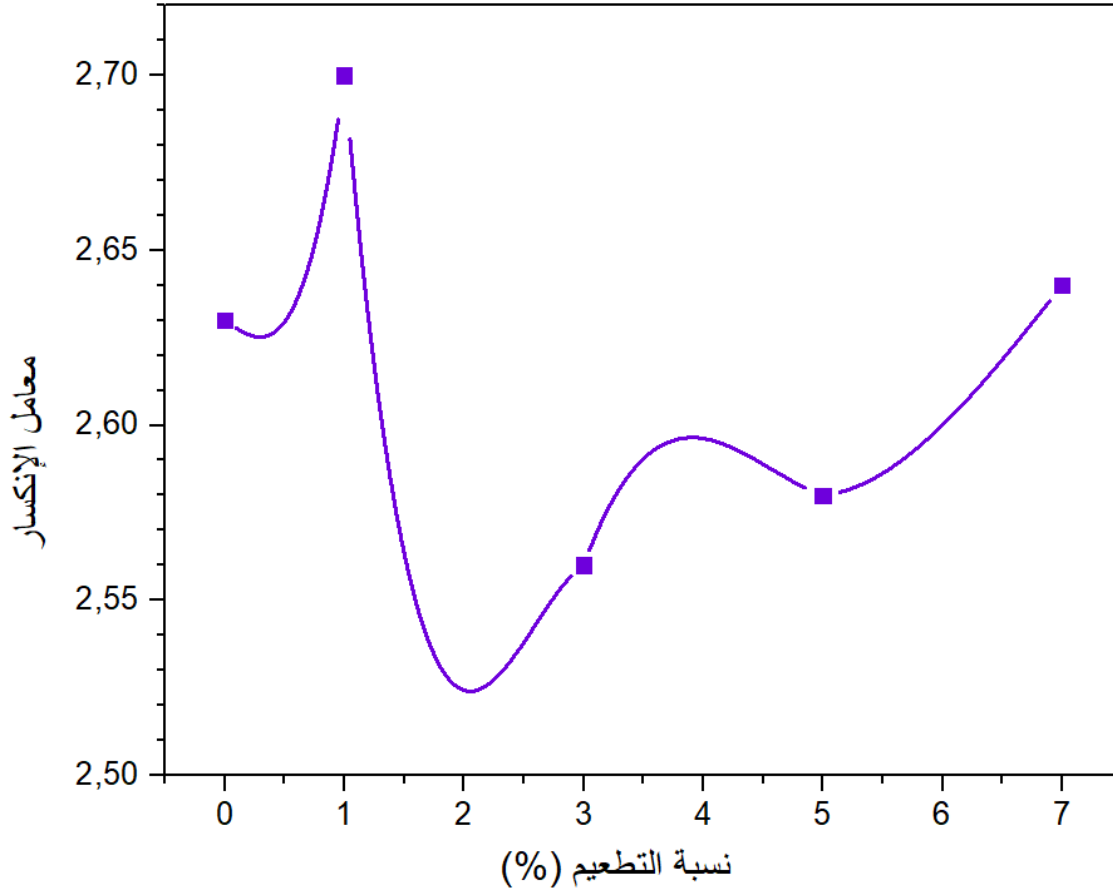
$$n_3 = \sqrt{1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.6}\right)^2}$$

يتضمن الجدول (5-III) قيم معامل الانكسار بالإضافة إلى متوسط القيمة للعينات بدلالة نسبة التطعيم المختلفة:

7	5	3	1	0	نسب التطعيم (%)
2.74	2.68	2.65	2.81	2.73	n (1)
2.63	2.55	2.53	2.71	2.62	n (2)
2.56	2.52	2.51	2.60	2.56	n (3)
2.64	2.58	2.56	2.70	2.63	n_{moy}

الجدول (5-III): معامل الانكسار لأغشية CuO النقية والمطعمة بـ Sr

حسب الجدول السابق لوحظ انخفاض في معامل الانكسار بعد التطعيم. تظهر هذه النتائج أن العينة المطعمة بنسبة 1% هي الأكثر كثافة هذا ما يوضح أن سمكها أقل من سمك الطبقات الأخرى.



الشكل (III-16): معامل انكسار أغشية CuO النقية والمطعمة بـ Sr

III-5- الخصائص الكهربائية : طريقة المسابر الأربعة :

تم إجراء دراسة كهربائية على سطح الطبقات الرقيقة من CuO النقية والمطعمة المترسبة على ركائز الزجاج وركائز السليسيوم باستخدام جهاز من أربع نقاط من النوع N-0272086 في مختبر دراسة المواد (LEM) بجامعة جيجل.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R_c d$$

يتم حساب المقاومة بالعلاقة التالية [8] :

جميع النتائج المتحصل عليها ملخصة في الجدولين التاليين:

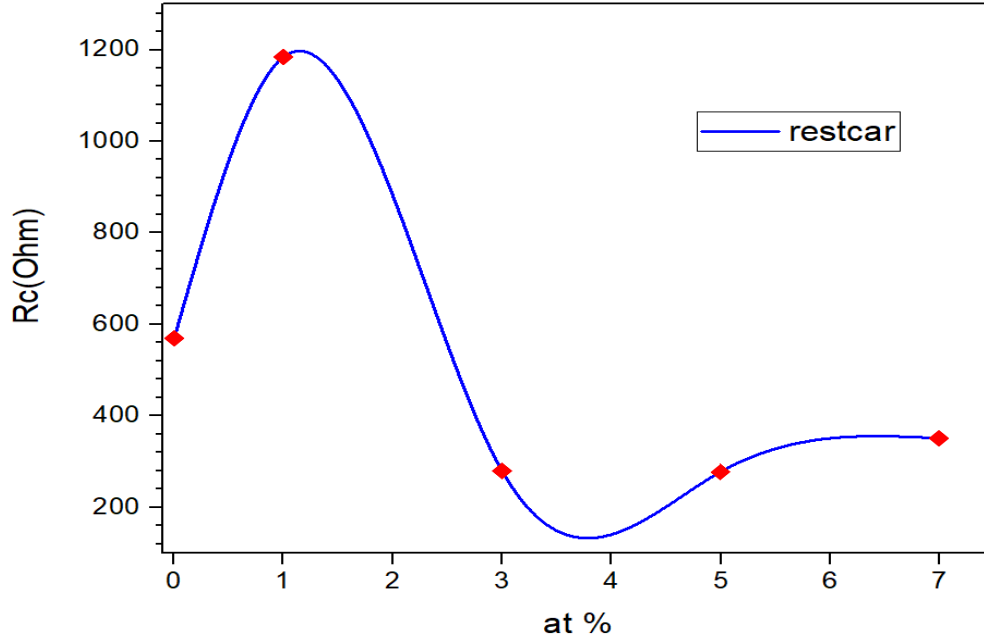
نسبة التطعيم (%)	0%	1%	3%	5%	7%
R_c (Ω)	569,646	1185,667	270,019	276,391	350,342
$\rho * 10^{-2}$ ($\Omega.cm$)	2.66	4.376	1.261	1.361	1.650
σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	37.59	22.85	79.30	73.67	60.60

الجدول (III-6): الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة لـ CuO (الركيزة زجاج).

نسبة التطعيم (%)	0%	1%	3%	5%	7%
R_c (Ω)	137,558	658,867	4,189	17,938	495,118
$\rho * 10^{-2}$ ($\Omega.cm$)	6.425	2.4318	0.0195	0.0883	2.3320
σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	15.564	41.12	511.69	113.50	42.88

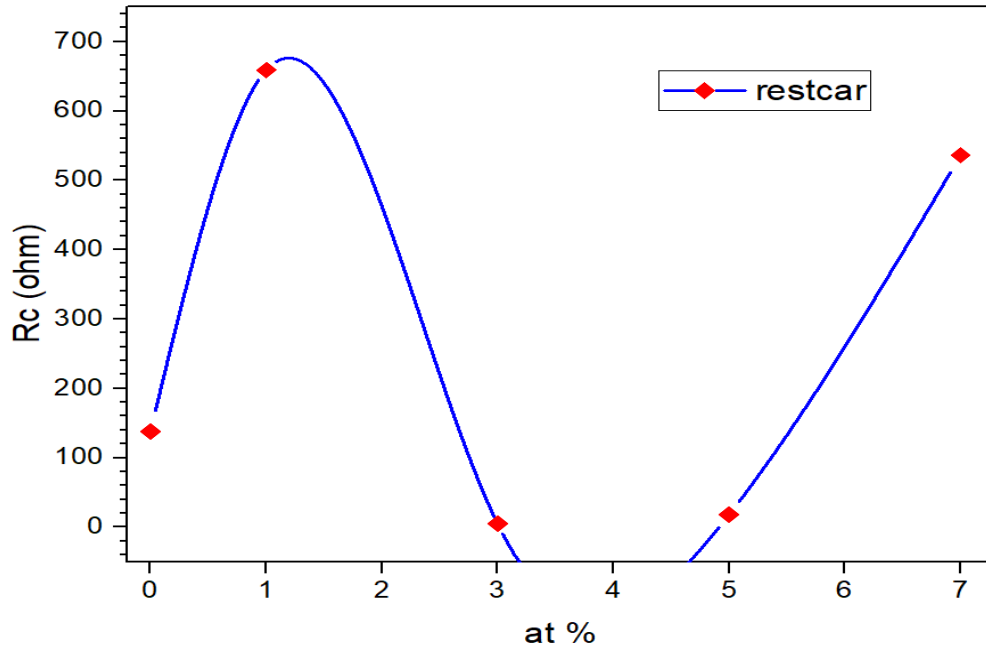
الجدول (III-7): الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة لـ CuO (الركيزة السليسيوم).

الشكلان (III-17) و (III-18) يمثلان منحى قيم المقاومة المربعة بدلالة نسب التطعيم لركيزتين الزجاج والسليسيوم على التوالي.



الشكل (III-17): منحنى بياني للمقاومة المربعة بدلالة نسبة التطعيم (الركيزة الزجاج).

نلاحظ من المنحنى (III-17) أن المقاومة المربعة للعينات تزداد قليلا عند التطعيم بـ 1% ثم تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم وتصل إلى الحد الأدنى لقيمتها $270,019\Omega$ عند النسبة 3% ثم تزداد قليلا عند النسبة 7%.



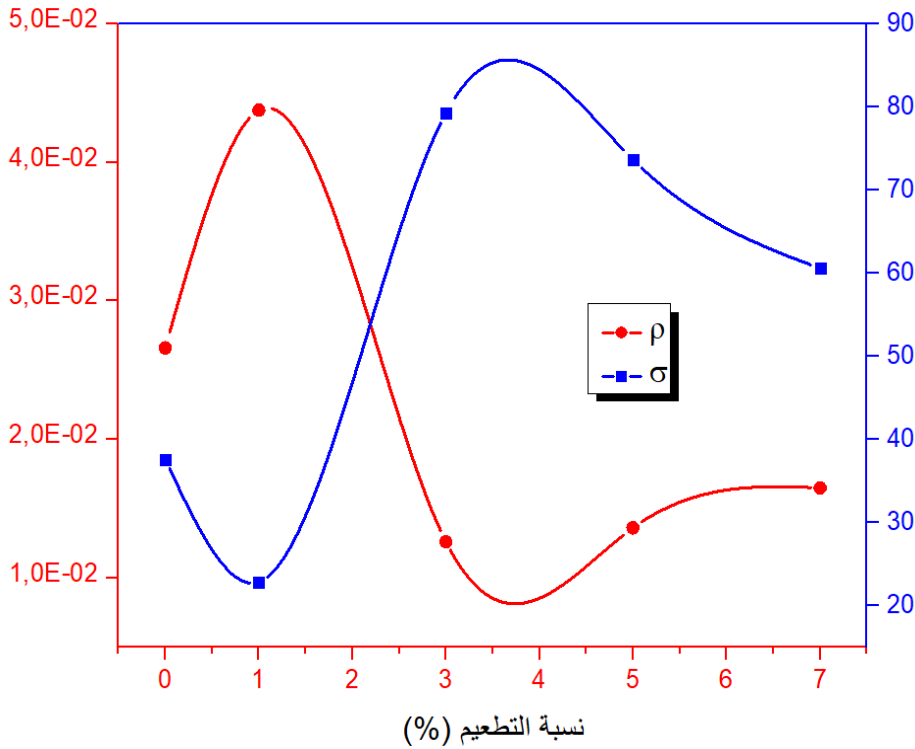
الشكل (III-18): منحنى بياني للمقاومة المربعة بدلالة نسبة التطعيم (الركيزة السليسيوم).

نلاحظ من المنحنى (III-18) أن المقاومة المربعة للعينات تأخذ نفس المنحنى، وتصل إلى الحد الأدنى لقيمتها $4,189\Omega$ عند النسبة 3% وتعاود الارتفاع عند النسبة 7%.

نلاحظ كذلك أن المقاومة المربعة للعينات المتوضعة على السليسيوم أصغر من قيم مقاومة العينات الموجودة على ركيزة الزجاج وهذا نظرا لتأثير مقاومة الزجاج على مقاومة أكسيد النحاس، ورغم هذا فكلاهما منخفض مقارنة بتلك الموجودة في المراجع وهذا راجع إلى فجوات الأكسجين الناتجة عن عملية Sol-Gel.

المقاومة المحسوبة بالنسبة للطبقات الموضوعة على السليسيوم هي الأقرب للقيمة الحقيقية ولقد قمنا بحساب معامل الجودة كذلك لهذه القيم.

الشكل التالي يمثل منحنى قيمتي ρ و σ بدلالة نسبة التطعيم بالسترونتيوم بالنسبة لركيزة الزجاج:

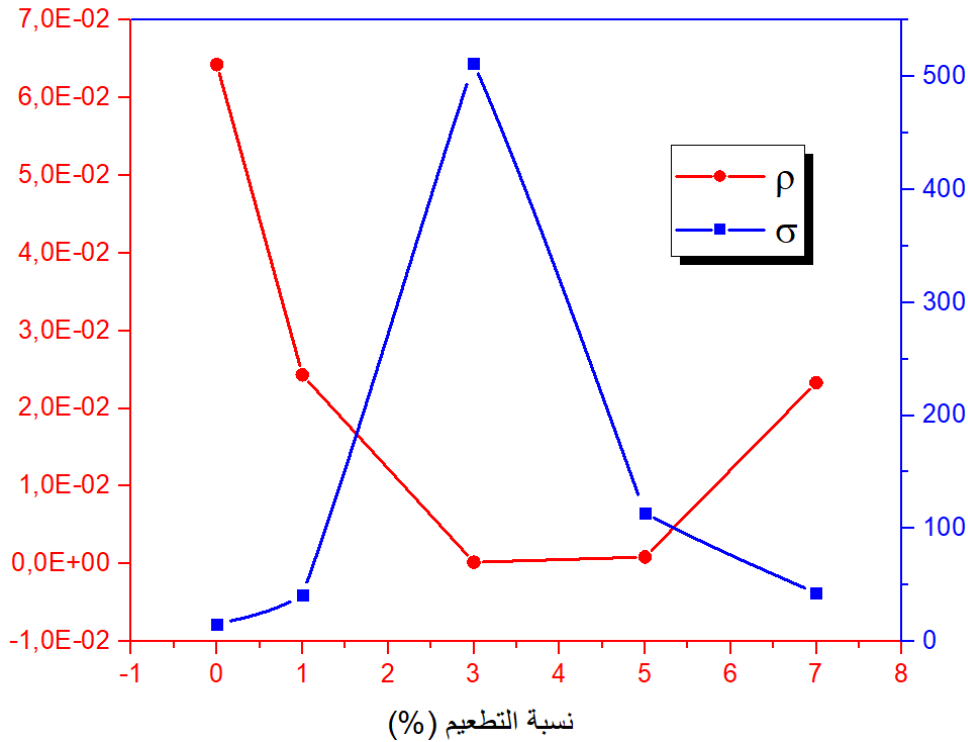


الشكل (III-19): منحنى بياني يمثل الناقلية والمقاومية بدلالة نسبة التطعيم بالسترونتيوم (الركيزة الزجاج).

نلاحظ أن مقاومة العينات ρ تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم وتصل إلى الحد الأدنى لقيمتها $1.26 \cdot 10^{-2} \Omega.cm$ بمعدل 3% في Sr كما نلاحظ زيادة في قيمة σ تصل إلى الحد الأعلى 30.79 $(\Omega.cm)^{-1}$ عند النسبة 3% ثم تتناقص.

حسب العلاقة (2-I) يفسر تناقص قيم ρ إما بزيادة تركيز الشحنات وبالتالي نقص الحركية لعدم وجود مساحات فارغة أو العكس.

الشكل (20-III) يمثل قيمتي ρ و σ بكدالة بدلالة نسبة التطعيم بالستروننتيوم (الركيزة السليسيوم)



الشكل (20-III): منحنى بياني لـ ρ و σ بدلالة نسبة التطعيم بالستروننتيوم (الركيزة السليسيوم).

نلاحظ في الشكل (20-III) أن مقاومة العينات ρ تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم وتصل إلى الحد الأدنى لقيمتها $195000.0 \Omega.cm$ بمعدل 3% في Sr ، كما نلاحظ زيادة في قيمة σ تصل إلى الحد الأعلى $511.69 (\Omega.cm)^{-1}$ عند النسبة 3% ثم تتناقص.

يمكن ملاحظة أن التطعيم قد غير مقاومة الأغشية الرقيقة إذ أنها تنقص مع زيادة نسب التطعيم ، ومن ناحية أخرى الموصلية الكهربائية تزداد. من المحتمل أن يكون هذا النقص ناتج عن زيادة حركة الشحنتات في الطبقات بسبب العيوب الناتجة عن التطعيم.

❖ معامل الجودة :

من أجل تحديد التركيبة المثلى، استخدمنا علاقة Haacke الخاصة بمعامل الجودة. هذا العامل هو الأكثر استخدامًا لمقارنة أداء TCO (أكسيد موصل شفاف) ويعطى بالعلاقة: [9]

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_c}$$

حيث: T تمثل النفاذية المتوسطة عند 550nm.

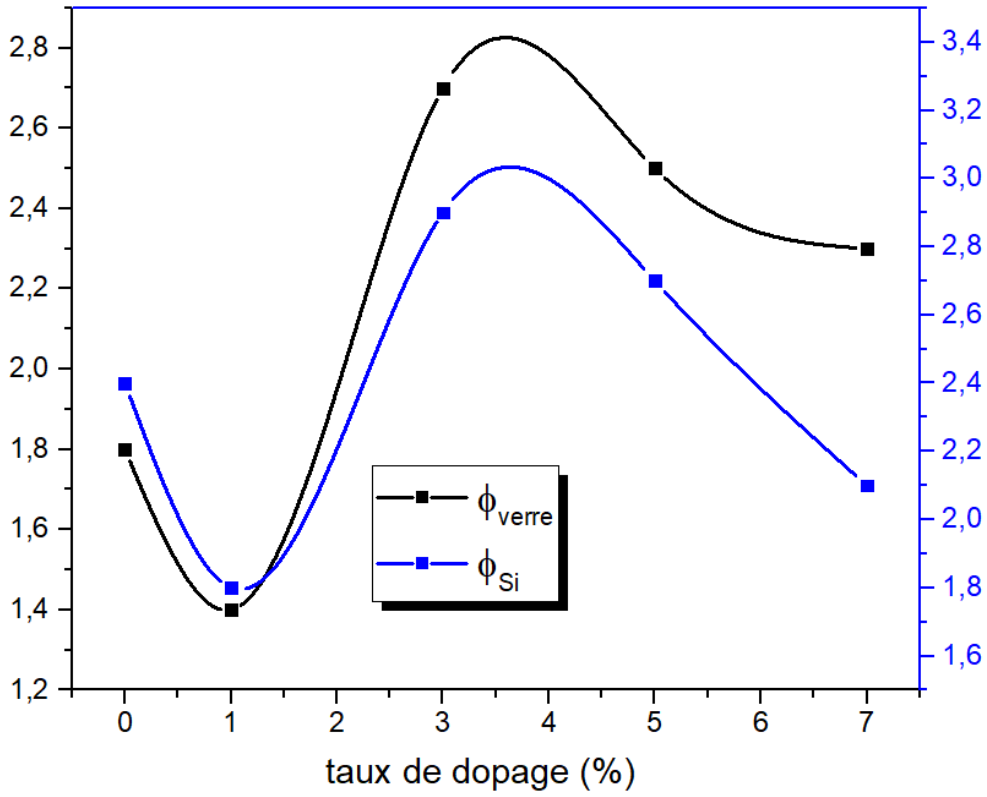
R_c المقاومة المربعة لغشاء الرقيق.

النتائج مدونة في الجدولين (7-III) و(8-III):

نسبة التطعيم (%)	0%	1%	3%	5%	7%
$\Phi_{verre} * 10^{-5}$	1.8	1.4	2.7	2.5	2.3
$\Phi_{Si} * 10^{-5}$	2.4	1.8	2.9	2.7	2.1

الجدول (8-III): معامل الجودة بالنسبة لنسبة التطعيم لـ CuO

منحنى الشكل التالي يمثل تغيرات قيم معامل الجودة بدلالة نسبة التطعيم بالسترونيتيوم:



الشكل (III-21): منحنى بياني لقيم معامل الجودة بدلالة نسبة التطعيم بالسترونتيوم (الركيزتين الزجاج والسليسيوم).

يلاحظ أن الخيار الجيد الذي يجمع بين مقاومة الطبقات والشفافية هو العينة المطعمة بنسبة 3% لكلتا الركيزتين، إذ يكون معامل الجودة بالنسبة لركائز الزجاجية (2.7) بينما يصل إلى (2.9) للركائز السليسيوم.

- [1] :A.Hojabri, F.Hajakbari, N.Soltanpoor and M-S. Hedayati, Annealing temperature effect on the properties of untreated and treated copper films with oxygen plasma, J Theor Appl Phys (2014) 8 :132.
- [2] : R. Kripal, A.K. Gupta, S. K. Mishra, R.K.Srivastava ,A. C. Pandey, S.G. Prakash, Spectrochimica Acta Part A 76(2010)523-530
- [3] : Al-Maiyaly, Bushra K.H.& H.Hussein, Bushra & Hassun, Hanan, GROWTH AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF p-CuO :Al/n-Si HETERROJUNCTION. Journal of Ovonic Research.16(2020)267-271.
- [4] : H.Adel, calcul de la résistivité des semi-conducteurs irradiés, mémoire de magister, université de Biskra, 2005.
- [5] : A. Gultekin, material science, vol 20 (1), 2014, 10-14.
- [6] : M.I.Khan et al, results in physics, 6, 2016, 156-160
- [7] : V. Kumar¹, J.K. Singh, Model for calculating the refractive index of different materials Journal of Pure & Applied Physics Vol. 48, August 2010, pp. 571-574.
- [8] : P.P.Tsai and R.R. Bresse, journal of applied polymer science, 82 (11), 2001, 2856-2862
- [9] : N.Manjula and al, international journal of chimTech research, vol 6(1), 2014, 705-718

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية للأكسيد الناقلة الشفافة بصفة عامة وأوكسيد النحاس بصفة خاصة، وقمنا بتوضيح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة بنوعها الفيزيائية والكيميائية ثم تطرقنا كذلك إلى طرق التحليل المستخدمة للحصول لمميزات هذه الطبقات والتي كانت من ضمنها مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، مطيافية الأشعة السينية وتقنية الأربع نقاط ومن ثم إعطاء نتائج التجربة ومناقشتها.

قمنا بتحضير طبقات من أكسيد النحاس النقي CuO والمطعم بنسب مختلف من السترونتيوم Sr (1%, 3%, 5% و 7%) باستعمال طريقة الطلاء المركزي التي تمت معالجتها حراريا لمدة ساعتين عند درجة الحرارة 500°C وقد تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية للطبقات المحضرة وحساب معامل الجودة.

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي:

○ حيود الأشعة السينية:

أظهر التحليل أن الطبقات تتبلور في بنية أحادي الطور monoclinique لأكسيد النحاس وقد أدى التطعيم إلى نقصان في قطر الحبيبات ماعدا عند التطعيم بالنسبة 7% حيث يتراوح ما بين 9.38 و 22.34 نانومتر.

○ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية:

أظهرت المطيافية أن جميع الطبقات لها نفاذية ضوئية أكبر من أو تساوي 60% في المنطقة المرئية والحمراء القريبة حيث تصل إلى 70% للطبقة المطعمة بنسبة 3% من السترونتيوم، من جهة أخرى تؤدي إضافة السترونتيوم للطبقات الرقيقة من CuO إلى اتساع الفجوة الضوئية اذ تصل أقصى قيمة لها 2.21eV عند العينة المطعمة بنسبة 5% كما نلاحظ أيضا أن التطعيم خفض من معامل الانكسار من 2.69 للعينة النقية إلى 2.61 للعينة المطعمة بنسبة 5%.

○ طريقة الأربع نقاط:

أظهرت القياسات الكهربائية أن المقاومة الكهربائية للأغشية الرقيقة من رتبة $10^{-2} \Omega \cdot cm$ حيث أدنى قيمة لها تعود للعينة ذات التطعيم بنسبة 3% لكلتا الركيزتين. أفضل اختيار ما بين النفاذية ومقاومة العينة هو الخاص بالعينة المطعمة بنسبة 3% بالسترونتيوم وهذا باستخدام معيار haacke لحساب معامل الجودة.

ملخص:

قمنا في هذا العمل تحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد النحاس النقي والمطعم بالسترونتيوم باستعمال طريقة محلول -هلام على ركائز من السليسيوم وكذلك على ركائز زجاجية بتقنية الطلاء الدوراني. تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية على التوالي عن طريق حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية وطريقة الأربع نقاط.

أظهرت دراسة انعراج الأشعة السينية أن الطبقات متعددة البلورات ذات بنية أحادية الميل والاتجاه المفضل وفق المستوى (110) وأن التطعيم قد أدى إلى نقصان في قطر الحبيبات كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية ان تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس بالسترونتيوم أدى الى تحسين شفافيتها حيث ان متوسط نفاذية العينة المطعمة 5% يصل الى 70% وظهرت النتائج المحصل عليها بطريقة الأربع نقاط أن المقاومة الكهربائية تتغير اعتمادا على تركيز التطعيم وكانت أخفض قيمة للعينة المطعمة بـ 3% اذ تقدر بـ $1.26 \times 10^{-2} \Omega. cm$.

Abstrat :

In this work, thin films of CuO and Sr-CuO were prepared by the sol-gel method and deposited on silicon and glass substrates by the spin-coating technique. The structural, optical and electrical properties were studied respectively by X-ray diffraction, UV-Visible spectroscopy and the four-point method.

The X-ray diffraction study showed that the layers have polycrystalline a monoclinic structure and a preferential orientation along the plane (110). The study by UV-visible spectroscopy shows that strontium doping improved the transparency of the layers and the average transmittance of the doped sample at 5% Sr is in the range of 70%. The study by the 4-point method shows that the resistivity varies according to the doping concentration and the lowest value for the doped sample was 3% which take the value of $1.26 \times 10^{-2} \Omega. cm$.

Key Words : thin films, copper oxide, sol-gel, strontium, doping.