

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء تطبيقية

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: 2023/.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): قبقوب هارون الرشيد

تحت عنوان

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص البنيوية
والضوئية لطبقات أكسيد النحاس المحضر بواسطة الرش
الكيميائي للمحلول

تمت المناقشة يوم 21 / 06 / 2023 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا و مقررا
مساعد مشرف
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

الدكتور بري سعدي
البروفيسور ابرير ميلود
الدكتور محمدي عبد القادر
الدكتور مقلالي عمر

السنة الجامعية: 2023/2022

شكر وتقدير

باسم الله وكفى، الصلاة والسلام على النبي المصطفى، وعلى أهله وصحبه ومن سار سيره

واتبع هديه و اقتفى.

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ومن كتبت عليه خطوات مشاها

ها نحن نصل الى ضوء اخر من النفق، الى خاتمة المشوار ونهاية المطاف، وعندما نكون عند عتبات مسك
الختام يعجز اللسان عن الكلام، لكن الواجب يقتضي أن ننزل الناس منازلهم، ونقول للمحسن أحسنت
وللمسيء غفر الله لك، ونحن لن يضع الله في طريقنا الا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل
غاية نبيلة وهدف عظيم كريم.

و بمناسبة تخرجنا هذا لا يسعنا الا أن نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا ووقف الى جانبنا معلما وناصحا
ومرشدا نهدي باسمي تشكراتنا وأعلى عبارات الاعتراف والامتنان لما قدموه لنا من مجهودات، ونخص بالذكر
الأستاذ المشرف "ابير ميلود" والدكتور مساعد المشرف "محمدي عبد القادر" ودون أن ننسى
الدكتور "مقلالي عمار" وألف شكر للجنة المناقشة.

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها، إلى نبع الحنان التي أسع إلى رضاها إلى
أمي الغالية حفظها الله.

إلى من فطرني على حبه والاحسان إليه، إلى من ساهم في تربيتي وسعى جاهدا من أجل أن أكون في أعلى
المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم، أبي الغالي رعاه الله.

إلى أصدقائي نايلي بدر الدين، ديسي محمد الأمين وكل من تقاسمت الحياة معهم الكل باسمه ومقامه.

إلى اخوتي الهاشمي الذي كان وراء كل شيء فعلته والصغير ادم عبد الحي حفظه الله والأخت الكبرى رقيقة،
منيرة، خولة، شمس وأسماء.

إلى كل الأصدقاء وأساتذة قسم الفيزياء.

الفهرس

التشكرات والتقديرات

1

المقدمة العامة

5

الفصل الاول I : دراسة حول الأوكاسيد الناقلة الشفافة

6

1.I المقدمة

6

2.I الأوكاسيد الناقلة الشفافة

6

1.2.I. نبذة تاريخية حول الأوكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

6

2.2.I. تعريف الأوكاسيد الناقلة الشفافة

7

3.2.I. أنواع الأوكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

8

4.2.I. الخصائص الضوئية والكهربائية للأوكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

11

5.2.I. الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة

11

1.5.2.I. الحالة الذاتية

12

2.5.2.I. الحالة المطعمة

12

6.2.I. تطبيقات الأوكاسيد الناقلة الشفافة

13

3.I أكسيد النحاس

13

1.3.I. البنية البلورية لأكسيد النحاس

14

2.3.I. فجوة عصابة الطاقة لأكسيد النحاس

15

3.3.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس CuO

15

4.3.I. الخصائص الضوئية ل CuO

16

5.3.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس

17

4.I. عموميات حول الطبقات الرقيقة

17

1.4.I. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

18

2.4.I. اليات نمو الأغشية الرقيقة

19	5.1. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
20	1.5.I. الترسيب بالطرق الفيزيائية
20	1.1.5.I. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
21	2.5.I. الترسيب بالطرق الكيميائية
21	1.2.5.I. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)
25	7.1. تطبيقات اكسيد النحاس
25	8.1. الخاتمة
26	المراجع
29	الفصل الثاني II : تحضير الطبقات الرقيقة وتقنيات التوصيف
30	1.II. المقدمة
30	2.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس بتقنية رش المحلول
30	1.2.II. التركيب التجريبي لرش المحلول (Spray Pyrolyses)
31	2.2.II. تحضير الأغشية الرقيقة
31	1.2.2.II. الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس (Cu)
32	2.2.2.II. تحضير الركائز الزجاجية
32	3.2.2.II. تحضير المحلول الكيميائي
32	4.2.2.II. ترسيب الطبقات
33	5.2.2.II. التلدين
34	3.II. تقنيات التحليل
34	1.3.II. الخصائص البنيوية
34	2.3.II. تقنية حيود الأشعة السينية (DRX)
35	1.2.3.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية

36	2.2.3.II. جهاز إنعراج الأشعة السينية
36	3.2.3.II. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال تقنية الأشعة السينية
37	3.3.II. الخصائص الضوئية
37	1.3.3.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-VIS)
40	4.II. الخاتمة
41	المراجع
42	الفصل الثالث III : النتائج والمناقشات
43	1.III. مقدمة
43	2.III. الخصائص البنيوية والضوئية
43	1.2.III. الخصائص البنيوية
47	2.2.III. الخصائص الضوئية
50	4.III. الخاتمة
51	المراجع
52	الخاتمة العامة
	الملخصات

قائمة الأشكال

الشكل(1.I): مخطط بياني يمثل طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف

الشكل(2.I): البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO

الشكل(3.I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة والغير مباشرة في أشباه النواقل

الشكل (4.I) : : النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة

الشكل(5.I) : : بنية الطبقة الرقيقة

الشكل(6.I): طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

الشكل(7.I): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري

الشكل(8.I): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة

الشكل(9.I): أنماط نمو الطبقات الرقيقة

الشكل(1.II): التركيب التجريبي لترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

الشكل(2.II): صورة لمادة لكلوريد النحاس

الشكل(3.II): رسم تخطيطي يوضح انعراج الأشعة السينية والمستويات البلورية

الشكل (4.II): صورة حقيقية لجهاز الأشعة السينية المستخدم و رسم تخطيطي له

الشكل(5.II): تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية

الشكل(6.II): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة

الشكل(1.III): منحنيات انعراج الأشعة السينية للطبقة الرقيقة ذات درجات حرارة مختلفة

الشكل (2.III): أطيف النفاذية لطبقة أكسيد النحاس (CuO) المحضرة

الشكل (3.III): منحنيات $(Ah\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لطبقات أكسيد النحاس المحضرة

الشكل(4-III): تغيرات فجوة عصابة الطاقة لطبقات أكسيد النحاس بدلالة درجة حرارة التلدين

قائمة الجداول

الجدول (1.I): الأكاسيد البسيطة والمركبة

الجدول (2.I): بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (3.I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (4.I): الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (5.I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (6.I): الخصائص البلورية لـ CuO

الجدول (7.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO

الجدول (1.III): تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة درجة حرارة التلدين

الجدول (2.III): يوضح ملخص النتائج المتحصل عليها (D_{av} و δ)

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تعمل المخابر العالمية اليوم لانتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تتدخل للهيمنة على البنية الداخلية لها وإعادة صياغتها وتعديل خصائصها عن طريق إضافة ذرات من عناصر أخرى إليها أو نزع ذرات مواد أخرى قد تكون متأصلة داخل بنية المادة الأساسية ، لذا فقد تم إدراك منذ اللحظة الأولى مدى الدور المهم الذي يؤدي إلى مثل هذه التدخلات لتحسين المواد وتحسين خصائصها ومزاياها لإيجاد آفاق جديدة للتطبيق. وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى إنتاج مواد جديدة اتسعت وتباينت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات ،الاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلعب به قرننا هذا، هذه الأخيرة قدمت الكثير من التقنيات والطرق الميسرة التي تمكنا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ايجاد أنواع جديدة من المواد غير النمطية التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية. ومن بين الأنواع الجديدة نجد الطبقات الرقيقة، ويشترط في هذه الفئة من المواد أن تكون لها بعدين أما البعد الثالث فهو السمك الذي يكون صغيرا جدا أمام البعدين الآخرين، وقد أنجزت دراسات كثيرة واكتشافات مثيرة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد كالحواص المورفولوجية، التركيب التحليلي، البنيوية، المغناطيسية، الضوئية والكهربائية^[1]...إلخ. ولم يكن غريبا أن ترشح الطبقات الرقيقة للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لاستخدامها في عدد كبير من التطبيقات، خاصة في الصناعة الإلكترونية الضوئية مثل النوافذ منخفضة الانبعاثية، أجهزة الاستشعار الضوئية، الاتصالات الكهربائية الشفافة في الخلايا الشمسية، الشاشات المسطحة، شاشات الكريستال السائل وشاشات اللمس. كمواد في صناعة الإلكترونيات^[2]، مجالات الطاقة، الخلايا الشمسية^[3]، أجهزة الاستشعار^[4]، تخزين المعلومات...^[5] بدلا من المواد التقليدية ثلاثية الأبعاد والتي يكون إنتاجها مكلف مقارنة بالطبقات الرقيقة والتي توفر لنا سهولة التحضير والاقتصاد في المادة . وعلى الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في ترسيب الطبقات الرقيقة بمختلف أنواعها ودرجات حرارة مختلفة^[6] ونوعية جودتها ، فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت اثنين من الأساليب التقنية يعرفان باسم الطرق الفيزيائية^[7] والطرق الكيميائية^[8]. ومن أهم الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات الرقيقة هي طريقة الرش الكيميائي للمحلول. فكيف يمكن اختيار الأكسيد الناقل الشفاف من أجل

التطبيق وما هي الخطوات الواجب اتباعها ؟ وأهم هذه المؤشرات هي النفاذية العالية جدا في المنطقة الضوئية المرئية والمقاومة الكهربائية . هذان المؤشران مهمان للغاية لتحديد الجودة ، فهما يعتمدان على عدة عوامل : الحالة المورفولوجية للركيزة، والعيوب المرتبطة بشواغر الأكسجين بالإضافة إلى العناصر البينية للمعدن، والعوامل الخارجية المرتبطة بالتطعيم مثلا، وعوامل أخرى. وقد اخترنا تقنية الرش الكيميائي للمحلول لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد النحاس باختلاف درجة حرارة التلدين نظرا لمرونتها وسهولة خطواتها. إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير وينتج من خلالها طبقات رقيقة عند درجات حرارة منخفضة نسبيا تركز على أجهزة منخفضة السعر ومواد أولية سابقة التحضير ومتوفرة في السوق المحلية.

تم الاهتمام في هذا العمل بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس و الهدف من هذا لتحسين الخصائص البنيوية والضوئية، وهذه المذكرة مقسمة الى ثلاث فصول أساسية:

- تقدم في الفصل الأول مفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و خصائص أكسيد النحاس CuO، وكذا طرق الترسيب المختلفة مع تفصيل الطريقة المتبعة في هذا الموضوع، تقنية الرش الكيميائي للمحلول وعرض أهم تطبيقات أكسيد النحاس.

- سنهتم في الفصل الثاني بالعمل التجريبي حيث نتطرق إلى طريقة تحضير مختلف العينات وكذلك طرق التوصيف.

- نخصص الفصل الثالث لمناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها، والتفسير العلمي الدقيق لها ومقارنتها مع النتائج المنشورة سابقا والواردة بالجزء النظري.

- نختتم هذا العمل بملخص عامة نذكر فيها أهم النتائج المتحصل عليها.

المراجع

- [1]. O. Morales-Saavedra, L. Castaneda, J. Banuelos, R. Ortega-Martinez, Morphological, optical, and nonlinear optical properties of fluorine-indium-doped zinc oxide thin films, *Laser physics*, 18 (2008) 283-291.
- [2]. F. Baig, M.W. Ashraf, A. Asif, M. Imran ,A comparative analysis for effects of solvents on optical properties of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications, *Optik*, 208 (2020) 164534.
- [3]. G. Zheng, J. Song, J. Zhang, J. Li, B. Han, X. Meng, F. Yang, Y. Zhao, Y. Wang, Investigation of physical properties of F-and-Ga co-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering for perovskite solar cells applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 112 (2020) 105016.
- [4]. J. Jaiswal, P. Singh, R. Chandra, Low-temperature highly selective and sensitive NO₂ gas sensors using CdTe-functionalized ZnO filled porous Si hybrid hierarchical nanostructured thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 327 (2021) 128862.
- [5]. A. Ahmad, A. Alsaad, Q.M. Al-Bataineh, M.-A.H. Al-Akhras, Z .Albataineh, K.A. Alizzy, N.S. Daoud, Synthesis and characterization of ZnO NPs-doped PMMA-BDK-MR polymer-coated thin films with UV curing for optical data storage applications, *Polymer Bulletin*, (2020) 1-23.
- [6]. F. Otieno, M. Airo, R.M. Erasmus, A. Quandt, D.G. Billing, D. Wamwangi, Annealing effect on the structural and optical behavior of ZnO: Eu³⁺ thin film grown using RF magnetron sputtering technique and application to dye sensitized solar cells, *Scientific reports*, 10 (2020) 1-10.
- [7]. S. Blackwell, R. Smith, S.D. Kenny, J.M. Walls, C.F. Sanz-Navarro, Modelling the growth of ZnO thin films by PVD methods and the effects of post-annealing, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 (2013) 135002.
- [8]. M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M.a. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films*, 403 (2002) 485-488.

الفصل الأول I :
عموميات حول الأكاسيد الناقلة
الشفافة

1.1. المقدمة

تعتمد كفاءة المركبات الإلكترونية الحديثة على تطور المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها، وعادة ما تكون الطبقات الرقيقة، وخاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مثل: أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد الانديوم ... إلخ [1-3]. حظيت هذه المواد مؤخراً باهتمام كبير من طرف الباحثين نظراً لأهميتها من حيث التنوع والوفرة والتركيب، وقد تم اقتراح أن تكون هذه العائلة من بين أفضل العائلات المدروسة، لاحتوائها على خواص فيزيائية متنوعة مثل: المورفولوجية، التركيب التحليلي، البنيوية، الضوئية (الخطية واللاخطية) والكهربائية بعد تطعيم هذه الأكاسيد بالعناصر المناسبة.

في هذا الفصل نركز على الأكاسيد الناقلة الشفافة وبالضبط أكسيد النحاس، الطبقات الرقيقة والية نموها وختاماً بتطبيقات أكسيد النحاس كطبقات رقيقة ومسحوق.

2.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة

1.2.1. نبذة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مصنوعة من أكاسيد معدنية لعناصر فردية وثنائية ومتعددة. تم استعمالها كطبقات رقيقة باستخدام العديد من تقنيات الترسيب. و في عام 1907 اكتشف (Karl Baedeker) أكسيد الكاديوم (CdO) [4]، حيث كانت أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث ويعتبر أول ناقل ويعتبر أول أكسيد ناقل شفاف، تم تطويره في أوائل عام 1950، وظل من بين المواد التي تقدم أفضل تطبيق ضوئي وكهربائي [5, 6]. كانت TCO المختارة على مدار الخمسين عاماً الماضية مخصصة للتطبيقات التي تتطلب ناقلية عالية وشفافية في المنطقة المرئية.

2.2.1. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة

هي عبارة عن أنصاف نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين مثل أكسيد النحاس CuO ، أكسيد النيكل NiO وأكسيد الزنك ZnO [7]، وهي مواد تجمع بين خاصيتين أساسيتين: الشفافية في المجال المرئي والتوصيل الكهربائي.

الجدول (1-I): الأكاسيد البسيطة والمركبة.

NiO	CuO	ZnO	الأكاسيد البسيطة
BaTiO ₃	Cd ₂ N ₂ O ₄	Cd ₂ SnO ₄	الأكاسيد المركبة

3.2.I أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة حسب طبيعة ناقلات الشحنة 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 أنه تكون فيه الثغوب هي حاملات للشحنة الأغلبية [8].

الجدول (2-I): بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة

(TCO) من نوع n	(TCO) من نوع p
SnO ₂	CuO
Ta ₂ O ₅	LaO ₃
Ln ₂ O ₃	Ag ₂ O
TiO ₂	BaTiO ₃
ZnO	NiO
WO ₃	PdO

4.2.I. الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

للأكاسيد الموصلة الشفافة خواص كهربائية وبصرية مهمة، وهو ما ركز عليه الباحثون، يتم تطبيقه واستخدامه بسبب شفافيته العالية في الإضاءة والتوصيل الكهربائي الجيد. هذه الخصائص و هناك فرق كبير في معدل الترسيب المستخدم لأنه مستقل عن التركيب الكيميائي، يوضح الجدول التالي بعض هذه الخصائص: [9].

الجدول (3-I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الخصائص
[2-4,2]	الفاصل الطاقى Eg(eV)
أقل من (1.010^{-4})	المقاومية $\rho(\Omega.cm)$
من 10 الى بعض الألاف	المقاومة السطحية $R_s(\Omega)$
حوالي 50	الحركية $\mu(\frac{cm^2}{V}.s)$
أكبر من (1.010^{-20})	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
أكبر من 90%	النفاذية T
أقل من (1.010^5)	معامل الإمتصاص $\alpha(Cm^{-1})$

• النفاذية T تعطى بالعلاقة : $T\% = \frac{I_t}{I_0} .100 \dots \dots \dots (1 - I)$

• الانعكاسية R تعطى بالعلاقة : $R\% = \frac{I_R}{I_0} .100 \dots \dots \dots (2 - I)$

• الامتصاصية A تعطى بالعلاقة : $A\% = \frac{I_A}{I_0} .100 \dots \dots \dots (3 - I)$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب :

$$I_A + I_R + I_T = I_0 \dots \dots \dots (3 - I)$$

$$A + R + T = 1 \dots \dots \dots (4 - I)$$

- علاقة (Beer-Lambert) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \dots \dots \dots (5 - I)$$

- معامل الخمود k هي كمية المادة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة كهرومغناطيسية

ويمكن حسابه بالعلاقة التالية: [10]

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (6 - I)$$

حيث λ هو الطول الموجي للأشعة الساقطة

- يعرف معامل الانكسار بالعلاقة التالية [11]:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots \dots \dots (7 - I)$$

حيث:

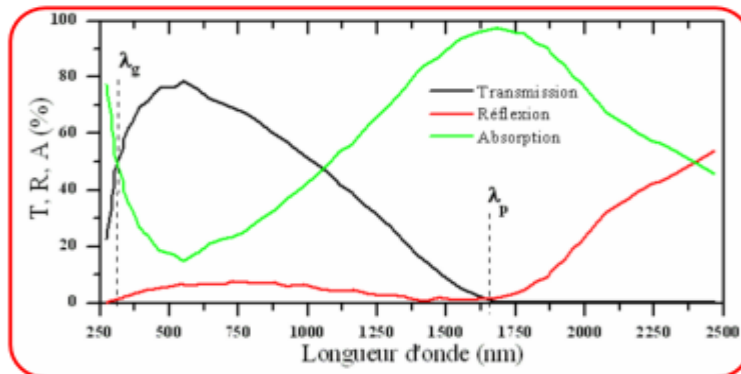
K: معامل الخمود

R: الانعكاسية

الشكل التالي يمثل منحنى من أعمال (E.Elangovan) الذي يعبر عن تطور معاملات النفاذ ، الانعكاس

والامتصاص دلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور ، ذات سمك 1.4nm ويؤخذ هذا

الطيف كمرجع [12].



الشكل (I-1): يمثل طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.

نلاحظ في هذا المنحنى أن طيف النفاذ والانعكاس لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طول موجي

إن الأكاسيد الموصلة الشفافة تمتلك فاصل طاقي يتراوح بين 3eV و 4eV نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقي يتعلق بالفوتونات ذات الأطول الموجية بين 300nm و 400nm (نطاق UV).

• الفاصل الطاقي E_g

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بوجود فاصل طاقي يتراوح بين [2-4.6]eV ويتغير حسب التقنية المستعملة في ترسيب والشروط التجريبية كما يعتمد على نوع المركب المستعمل، يمثل الجدول التالي الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [13].

الجدول (I-4): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقي eV
SnO ₂	[3.6 – 4.2]
ZnO	[3.2 – 3.3]
ITO	4.2
TiO ₂	[3 - 3.2]
NiO	[3.6 – 4]

• الناقلية الكهربائية تعد الناقلية الكهربائية من أهم الخصائص الكهربائية يرمز لها ب σ

وحدها $(\Omega \cdot Cm)^{-1}$ وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله

تعطى بالعلاقة [14]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \cdot q \cdot \mu + p q \mu_n \dots \dots \dots (8 - I)$$

حيث: σ الناقلية الكهربائية

n تركيز حاملات الشحنة

q الشحنة الكهربائية ب (C)

μ حركة حاملات الشحنة ($\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

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

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots (9 - I)$$

ρ المقاومة السطحية

d سمك الطبقة

تعطى أيضا بالعلاقة [15]:

$$R_s = c \frac{V}{I} \dots \dots \dots (10 - I)$$

5.2.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة

1.5.2.I. الحالة الذاتية : هو عبارة عن شبه موصل خالي من الشوائب والعيوب ، ويمتلك أعدادًا متساوية

من ناقلات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والثقوب) ، مما يمثل حالة توازن في أشباه الموصلات ، مما يعني أنه في هذه المواد ، تمتلئ جيوب التكافؤ بالإلكترونات بالكامل ، في حين أن الحزمة الموصلة لا تحتوي على إلكترونات على الإطلاق عند درجة حرارة الصفر المطلق، وهذا هو السبب في أن مواد أشباه الموصلات تكون عازلة عند درجة الحرارة هذه [16].

2.5.2.I الحالة المطعمة : تُعرّف عملية التطعيم بأنها الإضافة المتعمدة لشوائب معينة في شبه موصل نقي تزيد من موصلية المادة إلى الحد الذي يصبح فيه نوع واحد من حامل الشحنة هو المسيطر مما يؤدي إلى اختفاء نوع واحد من حامل الشحنة، ويوجد نوعان من التطعيم كما هو موضح في الجدول التالي [17]:

الجدول (5-I) : جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.

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

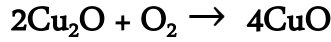
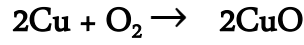
6.2.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

من أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر مايلي [18] :

- الشاشات المسطحة: شاشات البلازما للعرض
- نوافذ مضادة للتجمد
- المرايا والخلايا الكهروضوئية الكهربية
- الحماية الكهرومغناطيسية
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران)
- جهاز استشعار الغاز
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس

3.I. أكسيد النحاس

أكسيد النحاس الثنائي CuO هو مادة شبه موصلة تنتمي الى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع P ، ويعتبر من الأكاسيد المستقرة ، يتميز بكونه لا يذوب في الماء أو الوسط القاعدي وعدم الرائحة كما أنه يمتلك طبيعة غير سامة وفجوة طاقة بصرية eV [3 - 1.5] ويمكن الحصول عليه مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية الى حالة أكسيد أو من (Cu₂O) خلال تغيير الطور و هذا حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة وغيرها وفق التغييرات الكيميائية التالية:

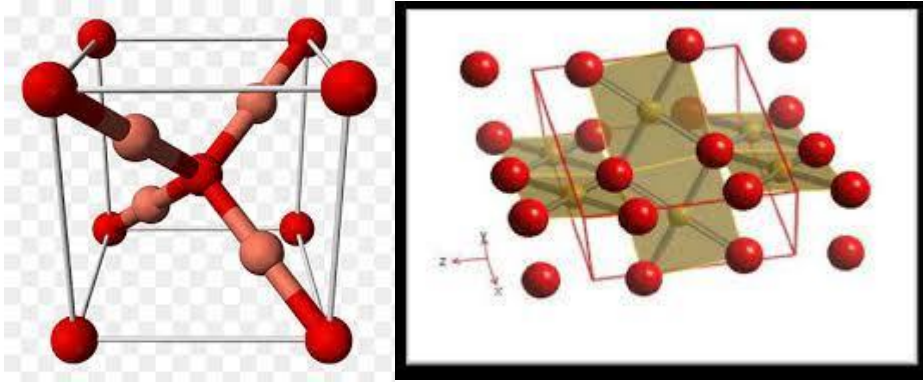


إن الطول الموجي القاطع لمادة CuO هو 680nm ، أما معامل الامتصاص هو 10^4cm^{-1} عند الطول الموجي

500nm، وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات وخاصة في مجال الطاقة الشمسية. [19]

1.3.I. البنية البلورية لأكسيد النحاس

إن أكسيد النحاس البلوري أحادي الميل (Monoclinic) من نوع متركز القاعدة (bcc) و تحتوي كل خلية على 4 من جزيئات CuO حيث يحيط بكل ذرة Cu أو O أربع ذرات من النوع الآخر حيث $Z = 4$ كما هو موضح في الشكل التالي: [20].



الشكل (2-I): البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO.

الجدول التالي يبين الخصائص البلورية لأكسيد النحاس CuO :

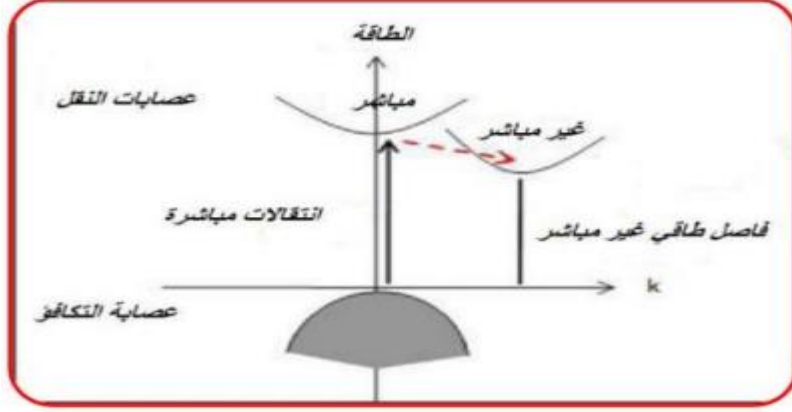
الجدول (6-I): يوضح الخصائص البلورية ل CuO.

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

2.3.I فجوة عصابة الطاقة لأكسيد النحاس

تمتلك طبقات أكسيد النحاس فجوة عصابة الطاقة مباشر يتراوح بين (3 - 1.5) eV حيث نلاحظ تباين في قيم الفاصل الطاقي وذلك راجع الى طرق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الطبقات، ويعرف أيضا مفهوم الفاصل الطاقي المباشر وغير المباشر (بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القمم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل. [21]

من خلال الشكل تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل وعصابة التكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي (k) فإن انتقال الإلكترونات يكون عمودي، ويعرف عندها بالفصل الطاقى المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تتزاح حيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ يكون عندها الانتقال غير المباشر.



الشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير مباشرة في أشباه النواقل.

3.3.I الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس CuO

يعتبر أكسيد النحاس من أشباه الموصلات الشفافة من نوع P بشكل طبيعي وهو معروف كمادة وفيرة ومغناطيسية مضادة ذات عزم مغناطيسي يبلغ $0,06\mu B$ وتمتلك الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس عموماً ناقلية منخفضة كما أنه يعرف التغير في المقاومة وذلك حسب طريقة الترسيب فعلى سبيل المثال تكون الطبقات الرقيقة المحضرة بطريقة الرذاذ او بطريقة الترسيب الكيميائي لأبخرة البلازما ذات مقاومة منخفضة $10\Omega.Cm$ و $[0.5 - 5] \Omega.Cm$. [22]

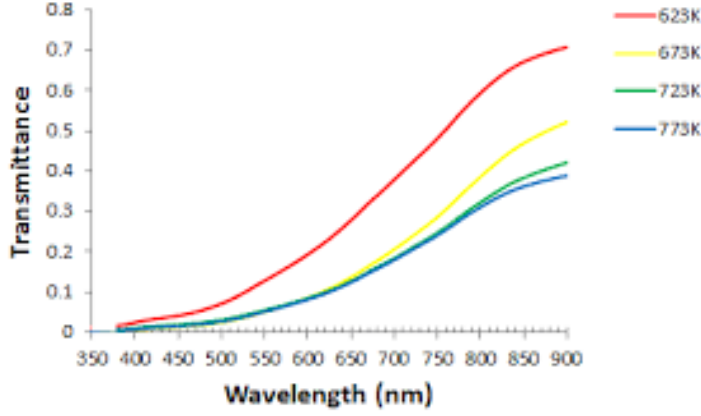
4.3.I الخصائص الضوئية لـ CuO

تتميز الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس CuO بخواص بصرية عديدة مقارنة بغيرها من المواد جعلتها محل اهتمام العديد من العلماء والباحثين في مجال التطبيقات البصرية أهمها :

قرينة الانكسار (3 - 1,20). [23]

النفذية تتراوح بين % (0 – 80) كما أنها تختلف حسب درجة حرارة الوضع أو المعالجة الحرارية كما هو موضح

في الشكل التالي ، وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التطعيم. [24]



الشكل (4-1): النفذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة.

5.3.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس

يعتبر أكسيد النحاس من المواد النصف ناقلة ويعد من أحد المركبات الكيميائية التي لا تذوب في الماء والأسس ويتميز بخصائص عديدة نذكر أهمها في الجدول التالي: [25].

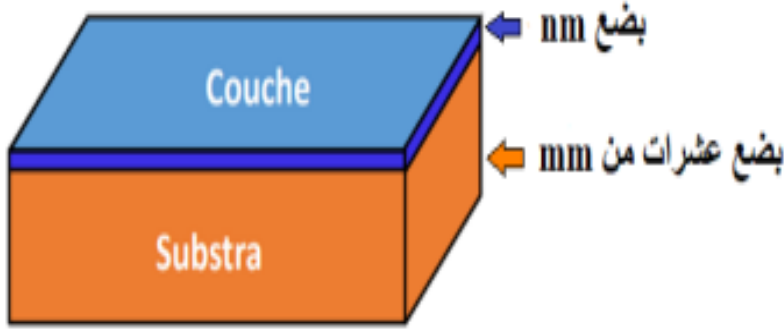
الجدول (6-I): يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس.

الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل CuO	
P	نوع نصف ناقل
793,545 g/mol	الكتلة المولية
2000°C	درجة الغليان
1330°C	درجة الانصهار
6,31 g/cm ³	الكثافة

4.I. عموميات حول الطبقات الرقيقة

الطبقات الرقيقة من مادة معينة هي عناصر من تلك المادة تترسب بسمكات صغيرة جدًا، يتم قياسه بالنانومتر ، ويتم وضعه على دعامة تسمى الركيزة [26]، وهي مصنوعة من الزجاج أو السيليكون أو الألومنيوم. أو الكوارتز .. الخ .

سمك العينة صغير جدًا ، ولا يكاد يُذكر مقارنة بالأبعاد الأخرى ، مما يجعل توصيف الطبقات الرقيقة أمرًا صعبًا مختلفة تمامًا عن العلبة ثلاثية الأبعاد. [27].



الشكل (I-5): بنية الطبقة الرقيقة.

1.4.I. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة ، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها تمسك بالسطح من خلال قوى Van der Waals أو التفاعل كيميائيًا معها بحيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فراغ:

حالة وسط صلب: في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات

فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبًا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبًا للغاية.

حالة وسط النقل سائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً. وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هلام سائل.

حالة وسط النقل غازي أو فراغ: يعتبر هذا الوسط أكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثلًا لترسيب الكيميائي للأبخر، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين التصادمات). تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات التصاق جيد بالركيزة) وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض. [28]

2.4.I. اليات نمو 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 [29]، عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي:

التنويه (Nucléation)

في هذه المرحلة، لاحظنا أن مجموعات من الذرات تسمى مجموعات تظهر على سطح الركيزة وهذه المجموعات غير مستقرة وتوسع إلى الاستقرار تحت شروط معينة.

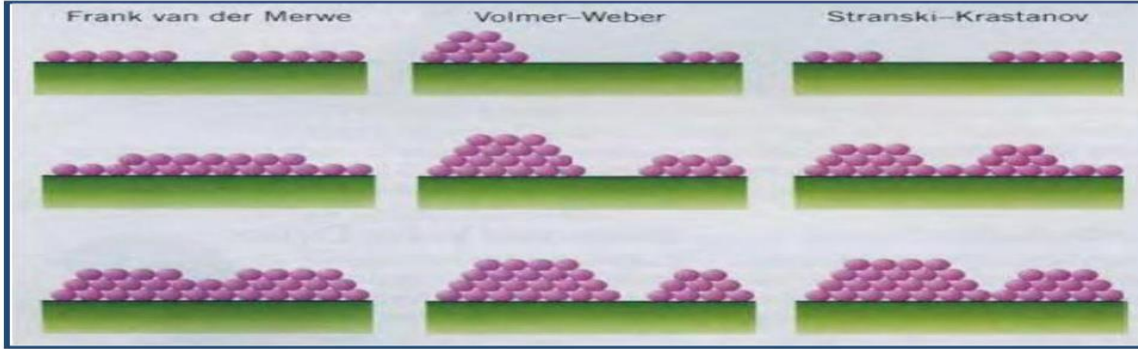
الإلتحام (Aggregation)

في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الإلتحام لتشكيل طبقة تغطي الركيزة.

النمو (Croissance)

- نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة على طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط-Frank (Van der Merwe)
- نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عمودياً على سطح الركيزة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer-Webr)

- نمط المختلط ويسمى عادة نمط (Stanski-krastanov) ، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل هذه الأنماط في الشكل التالي :



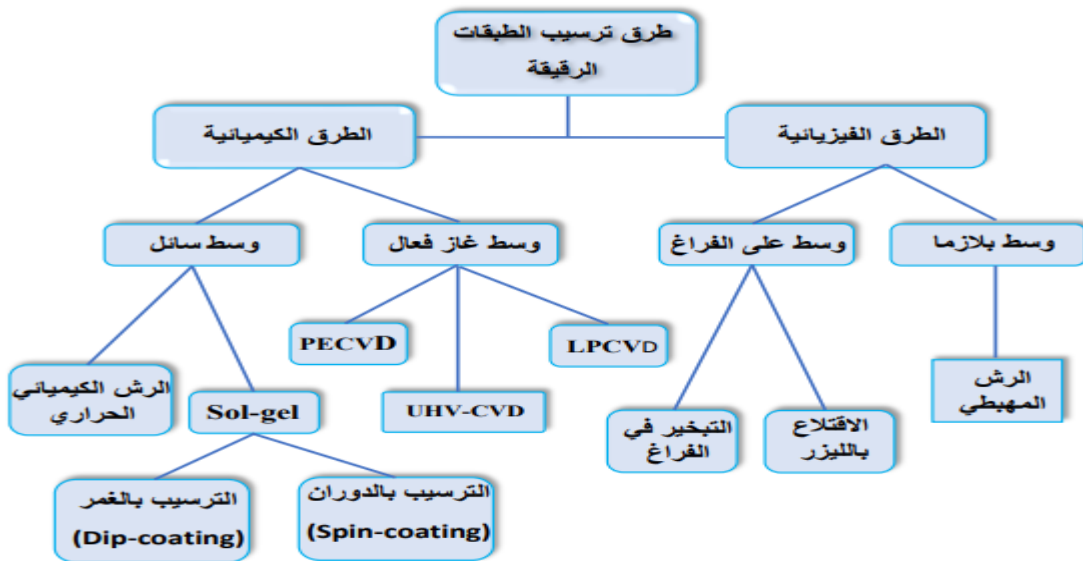
الشكل (9-I): أنماط نمو الطبقات الرقيقة.

5.I. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

دفع النطاق الواسع للتطبيقات ومهمة الطبقات الرقيقة الباحثين إلى استخدام طرق مختلفة لإعدادها ، وبسبب تطور العلم تطور تحضير الطبقات الرقيقة، وأصبحت دقيقة جدًا في تحديد سمك اللوحة. . يمكن تقسيم الطرق إلى نوعين أساسيين ، طرق فيزيائية وكيميائية. [30]

يتم تجميع تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة الأكثر استخدامًا الناتجة عن هاتين الفئتين معًا في الرسم التخطيطي

أدناه



الشكل (6-I): طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

1.5.I. الترسيب بالطرق الفيزيائية

1.1.5.I. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

تعتبر من التقنيات العالية و تعد الطبقات المترسبة الناتجة كثيفة ويسهل ملاحظتها تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد عند ضغط منخفض وهي واحدة من أكثر الطرق استخدامًا: الطريقة التبخير بالفراغ ، الرش المهبطي ، الاستئصال بالليزر. [31]

التبخير الحراري في الفراغ

تتم عملية الترسيب عن طريق التبخر ، حيث يتم الحصول على بخار المادة المراد ترسيبها عن طريق التسخين باستخدام وسائل مختلفة: تأثير جول ، أو الحث (مقترن بمولد عالي التردد) ، أو مدفع إلكتروني ، أو شعاع ليزر ، أو كهربائي يحدث التبخر في ظل فراغ عالٍ ، وإذا كان الضغط منخفضًا ، فإن الرواسب لها التصاق ضعيف وتميل إلى أن تكون غير متبلورة. [32].

الرش المهبطي تعتبر هذه الطريقة كأول ظهور لها في عام 1852 من طرف العالم Grove ثم Plucker [33] حيث يتم وضع الركيزة في حاوية تحتوي على غاز الأرجون مثلا (كونه أكبر حجما ومتعادل كهربائيا) [34] تحت ضغط منخفض وتعتمد هذه الطريقة على التفريغ الكهربائي بين إلكترودين ناقلين (المصعد والمهبط) بينها غاز حامل ، هذا التفريغ له دور في تأين ذرات الغاز ، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي لتسقط على كاثود يتكون من المادة المراد ترسيبها (الهدف) [35] تقتلع الذرات منه وتتوضع على سطح الركيزة ، في بعض الحالات يتم ادخال غازات أخرى مع الأرجون حيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات الأخرى المقتلعة لتتشكل مركبات مرغوبة معها لتتوضع على الركيزة . [36]

تسمح هذه الآلية بترسيب كل أنواع المواد الصلبة وتعد من أسهل الطرق لسهولة تنفيذها .

الإقتلاع بالليزر تعد هذه التقنية من أصعب الطرق لكونها تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر ومكلفة حيث تتكون هذه الآلية من قصف هدف صلب يتكون من المادة المراد ترسيبها بنبضات ضوئية ناتجة عن شعاع الليزر ذو الشدة العالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف حيث يتم جمعها على الركيزة التي تبعد بضع سنتيمترات عن الهدف وموازية له ،

تتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية حيث تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة ، كما يمكن تسخين الركيزة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة. [37]

تعتمد طبيعة وجودة الرواسب على عوامل عدة (طاقة الليزر، ضغط الغاز المتبقي في العلبه ودرجة حرارة الركيزة) .

2.5.I. الترسيب بالطرق الكيميائية

1.2.5.I الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)

إنها عملية كيميائية لترسيب طبقات رقيقة من مواد مختلفة تتطلب درجات حرارة عالية حيث يحدث تفاعل تتحلل واحدة أو أكثر من المواد الخام المتطيرة على سطح الركيزة لإنتاج المادة المترسبة المرغوبة ، عادةً كما أنه ينتج منتجات ثانوية متطيرة يتم إزالتها بواسطة تدفق الغاز عبر غرفة التفاعل يتم إجراء تحسينات على هذه الطريقة بسبب الطلب الصناعي لصالح درجات الحرارة المنخفضة لحفض درجة حرارته. [38].

تقنية المحلول الهلامي (sol-gel)

تقنية محلول هلامي هي إحدى التقنيات التي تم اكتشافها في الماضي ، لكن بحثها بدأ في ستينيات القرن الماضي [39]. يتم استخدام هذه التقنية أكثر فأكثر بسبب مزاياها على الطرق الأخرى. هذه تقنية كيميائية رطبة تستخدم فيها السوائل في عملية التحضير لإنتاج أكسيد لمجموعة واسعة من المواد العضوية وغير العضوية والمعدنية (المعادن)، و المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول الى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام اسلوبيين لتشكل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة). [40]

الترسيب بالغمس تعتمد على غمس الركيزة في المحلول الهلامي و سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فنتحصل

على طبقة ذات طبيعة هلامية ، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس ، و أخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة ، يوضح طريقة الترسيب بالغمس ، و يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي :

غمس الركيزة، سحب الركيزة بسرعة، تبخر المركبات المتطيرة.

الترسيب بالطرد المركزي تعتمد هذه الطريقة على الدوران عالي السرعة للركيزة ، وفي نفس الوقت

تقطر محلول الهلام ، بحيث يتم توزيع الرواسب على الركيزة تحت تأثير قوة الطرد المركزي. يمكن التحكم في سماكة الطبقة عن طريق التحكم في سرعة الدوران ، تسريع ولزوجة محلول الهلام. في كلتا الحالتين ، يتبخر المذيب. كلاهما سريع جدًا والخطوة النهائية لكلا الطريقتين هي نفسها ، بحيث يتم معالجة الطبقة حراريًا لضمان الإزالة الكاملة للمذيب ، وهو المذيب الرئيسي تأثير هذا العلاج هو تقليل عيوب التبلور ، وبالتالي تحسين خصائص الغشاء من حيث النفاذية والتبلور . [41]

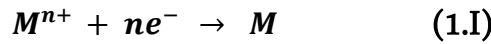
من إيجابياتها:

● درجة الحرارة المنخفضة.

● النقاوة العالية.

الكهروكيميائية (Electrodéposition)

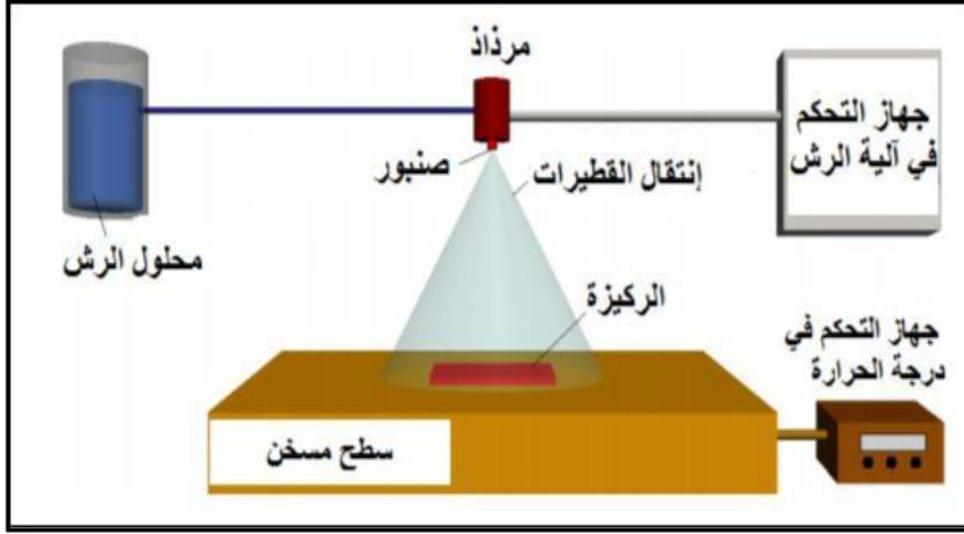
تعتمد التقنيات الكهروكيميائية الموضحة في الشكل لترسيب الطبقات الرقيقة على وجود أو عدم وجود ركيزة موصلة مثل (ITO ، FTO). لإيداع طبقة عليها والعمل ككاثود والسباحة في محلول يتكون من أيونات معدنية مشحونة بالموجات من خلال تطبيق تيار كهربائي ، تهاجر الأيونات إلى القطب السالب ، نحو الركيزة ، حيث تحييد الأيونات بواسطة الإلكترونات يتم توفيرها بواسطة المعدنة ترسب بواسطة الكاثود على شكل معدن كما هو موضح في العلاقة التالية :



الرش بالانحلال الحراري Spray pyrolyse

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية ، و قد تطورت في السبعينيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتوفولطية بحيث أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Hotle و Auger سنة 1959)، اذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحًا انتقائيًا. [42]

و هي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز حامل ، أما في حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأوكسجين نستخدم غاز الأوكسجين لضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (شريحة) مع الركيزة كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (I-7) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري.

العناصر الرئيسية للتركيب هي

ضاغط: يسمح بضغط الغاز الحامل (في حالتنا الهواء)، تحت ضغط يمكن التحكم فيه ، هذا يدفع المحلول للفوهة.

الحامل: على شكل علبة تتكون من فتحتين ، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء و الآخر عبارة عن جامع

متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ.

يتم وضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة و الركيزة.

البخاخة : التي تحت تأثير الضغط ، تسمح بتحويل محلول البداية الى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا ، و يتم من خلالها

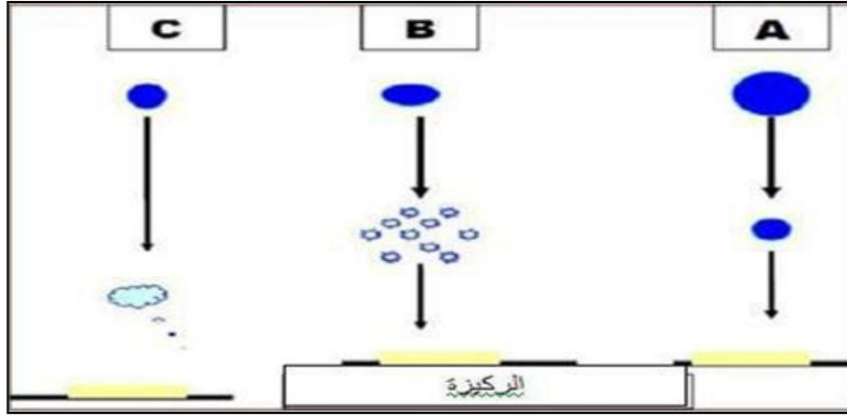
رش الركيزة بالمحلول.

مقياس حرارة : يقيس درجة الحرارة.

منظم الحرارة : يحدد درجة حرارة العمل.

حامل الركيزة: يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة و الحرارة

حيث يلعب حجم القطرة دورًا رئيسيًا في تكوين الطبقة الرقيقة، إذا كان حجم القطرة كبيرًا نسبيًا، فإن الحرارة الممتصة لا تكفي لتبخير المحلول، فعند اصطدام القطرة بالركيزة تتكون طبقة غير متجانسة و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A)، أما إذا كان حجم القطرة صغير جدًا فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة (الحالة C)، أما إذا كان حجمها متوسط و هي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل وصوله إلى القاعدة و بالتالي يصل إلى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء. [43]



الشكل (I-8): حالات الترسيب المختلفة اعتمادًا اعتمادًا على حجم القطرة المتكونة.

من إيجابيات هذه الطريقة:

- تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقه جيدة و استقراره عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية و الضوئية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق

أخرى. [44]

من سلبيات هذه الطريقة

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على طبقات متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر. [45]

7.I. تطبيقات اكسيد النحاس

يعتبر أكسيد النحاس من المواد المهمة بها الأبحاث العلمية في وقتنا الحالي وذلك لوفرة مكوناته وانخفاض تكلفة انتاجه وكذلك خواصه الجيدة الكهربائية والضوئية التي جعلت من الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس CuO محل اهتمام كثير من العلماء والباحثين في هذا المجال ، ومن أهم تطبيقاتها نذكر ما يلي.

- تطبيقات الطاقة الشمسية أجهزة تحويل الطاقة الشمسية ويستخدم في المجمعات الضوئية والحرارية.
- الأجهزة المغناطيسية واطاسات التخزين المغناطيسية
- كواشف الغاز
- الأجهزة الكهروضوئية
- بطاريات الليثيوم استخدامها لقدرة التخزين العالية.

8.I. الخاتمة

في هذا الفصل ، ناقشنا الأكاسيد الموصلة الشفافة تمامًا ، حيث ان أكسيد النحاس ينتمي إلى هذه الفئة وله الخصائص عديدة إلى جانب كونه مادة كهروضغطية وغير سامة وغير مكلفة ، فإنه يستخدم في العديد من المكونات الصناعية. يستخدم على نطاق واسع ومتوفر مما دفعنا للبحث عن خصائص جديدة واعدة لهذا المركب وذلك بإضافة عناصر أخرى إليه (التطعيم).

المراجع

- [1]. S. Alamdari, M.J. Tafreshi, M.S. Ghamsari, The effects of indium precursors on the structural, optical and electrical properties of nanostructured thin ZnO films, *Materials Letters*, 197 (2017) 94-97.
- [2]. S.M. Al-Jawad, Influence of multilayer deposition on characteristics of nanocrystalline SnO₂ thin films produce by sol-gel technique for gas sensor application, *Optik*, 146 (2017) 17-26.
- [3]. Y. Veeraswami, R. Choudhary, D. Phase, A. Jana, S.U. Bhaskar, M.R. Reddy, Structural and electrical properties of In₂O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2018, pp. 080032.
- [4]. M. Grundmann, Karl Bädeker (1877–1914) and the discovery of transparent conductive materials, *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 1409-1426.
- [5]. K. Chopra, S. Major, D. Pandya, Transparent conductors—a status review, *Thin solid films*, 102 (1983) 1-46.
- [6]. R.G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, *MRS bulletin*, 25 (2000) 52-57.
- [7] : T. Minani : *MRS Bull.* 8 (2000) 38.
- [8] : D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de ITO / semiconducteurs organiques", thèses de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [9] : A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann- Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. Electrical structural and optical properties of SnO₂ < Sub > 2 /Sub >:F thin films effect of the substrate temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.488, N°.1, p.350-355 2009.
- [10] X. Huat, "synthesis of highly conductive and transparent ZnO Nano whisker film using aqueous solution "journal of the cerami society of japan ,vol 116,2008.
- [11] ع. ردينه صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مذكرة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.
- [12] E.Elangovan, " Applied surface science ,A Study on low cost-high conducting fluorine and antimony doped tin oxide thin film",vol.249,N°.1-4 ,P.183- (2005).
- [13] : Dr. David S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer Science & Business Media,p 534, (2010).
- [14] ح. منال، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، شهادة ماستر، جامعة الوادي،(2014).
- [15]:سمحي إيمان، "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة المرسبة على مساند من الزجاج"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).
- [16] : K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [17]:س. الجواد، أ. صبر، ع. اللطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية و التحسيسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد34، الجزء (b) العدد5، 2016.
- [18] M. Lalane "Étude de phase delafossite CuFe1-xCr_xO :vers de nouveaux TCO de type p" université Toulouse III-Paul Sabatier,2010.
- [19]:ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Sn : ZnO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى،. العراق، 2012.
- [20] : 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).

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

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

[23]: 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 Carthage, 2013.

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

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

[26]: شراحي محمد العبد، " الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك CuO/ZnO بالغمس"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).

[27]: س. قنفوذ، ع. سعيدان، " دراسة الخصائص البصرية الأغشية أكسيد النيكل NiO المشوب بالمغنيسيوم Mg"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2020).

[28] A. Rahal. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires . Université d'El oued . 2013.

[29] G.Abd elouahab,"Etudes et élaboration des couche Minces ZnO dopée en aluminium par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, université de Constantine pp(16), 2010.

[30] : 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).

[31]: ع. صالح حسن، ن. بخيت حسن، ع. جمعة حيدر، "دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص الطوبوغرافية وبعض الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الخارصين ZnS المحضر بتقنية الترسيب بالليزر النبضي"، مجلة جامعة كربلاء المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم، الحجم 1، 2013.

[32]: N. Bouhssira, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation, (2005).

[33] P. M. Bellan, " Fundamentals Of Plasma Physics " , Pasadena; Califonia , (2004).

[34] : C. Pedenssat, Doctorat Es Sience, Uni. Pan Sabbatines Tolons ,(1999).

[35] : F. O. Hassani, " Couches Mines D'oxydes Spinelles Et Nano Composites Spinelles-Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz", Thèse De Doctorat, Université De Toulouse, (2009).

[36]: Y –M. Jiang, "Pulvérisation Cathodique Assistées Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud, (1992).

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

[38] : N.Moures, "Elaboration ey caractérisation d'alliages du Cu-Se dopes par Sn et In", memoire de master, université de jijel, (2018).

[39]: J.Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat ,l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[40]: ع. ج. الدين ، أ.حسان ، س.س.س. سعد، " توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلة شفافة محضرة بطريقة المحلول الهلامي، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد34، الجزء(B)، العدد6، العراق، 2012.

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

[42] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).

[43] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)", Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).

الفصل الأول I: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

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

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

الفصل الثاني II:
تحضير الطبقات الرقيقة وتقنيات
التوصيف

1.II. المقدمة

سنهتم في هذا الفصل بكيفية تحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد النحاس بواسطة تقنية رش المحلول وبتغير درجة حرارة التلدين، حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستعملة في قياس وتحليل مختلف خصائص الطبقات الرقيقة كالخصائص البنيوية، الضوئية.

2.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس بتقنية رش المحلول

تم ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (Cu) النقي على ركائز زجاجية باستخدام نظام الطلاء الرش الكيميائي للمحلول، حيث يستخدم كلوريد النحاس ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) على شكل مسحوق ذو لون أزرق مخضر كصدر للنحاس (Cu).

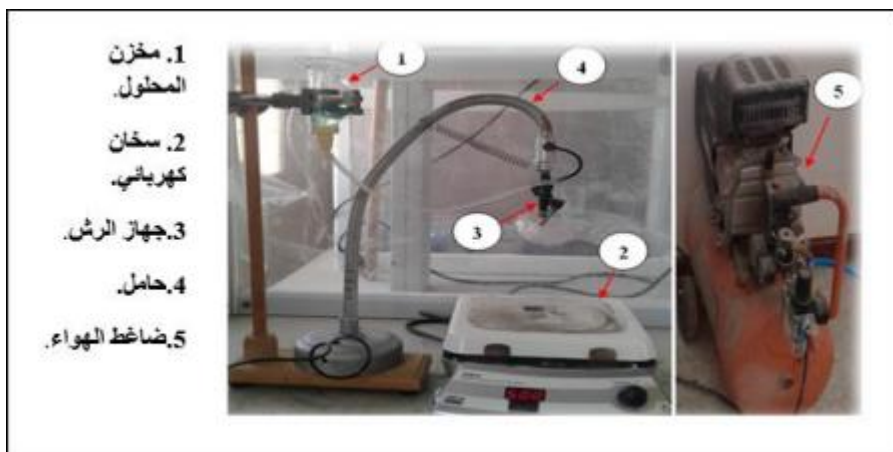
تعتمد طريقة الرش هذه الى عدة عوامل منها:

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

الآلية التي تستخدمها هذه التقنية لتشكيل طبقة رقيقة هي ربط أيونات النحاس بأيونات الأكسجين. ثم يترسب الأكسجين الموجود في الهواء على سطح الركيزة الزجاجية، والتي تعتمد بدورها على درجة الحرارة وهكذا يتم ترسيب الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية.

1.2.II. التركيب التجريبي لرش المحلول (Spray Pyrolyses)

إن التركيب التجريبي المستعمل في ترسيب طبقات أكسيد النحاس تم إنجازه في المخبر، حيث تتكون منظومة الرش الكيميائي للمحلول المستعملة من أدوات بسيطة ومتوفرة محليا كما هو موضح في الشكل:



الشكل (II-1): التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

II.2.2. تحضير الأغشية الرقيقة

II.2.2.1. الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO)

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) وحجم المحلول الإبتدائي (10ml) ذو تركيز ($C=0,2\text{mol/l}$) كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة وهي كالتالي:

- درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 380°C .
- درجة حرارة التلدين ($^\circ\text{C}$): 380، 450، 550.
- زمن الرش 10 دقائق.
- المسافة الفاصلة بين جهاز الرش والعينة 10cm.



الشكل (II-2): صورة لمادة كلوريد النحاس.

II.2.2.2. تحضير الركائز الزجاجية

❖ اختيار الركيزة

قمنا باستعمال قواعد زجاجية (الركيزة) من نوع [Glase slide Microscopic]، حيث تعد اختيار الركيزة من أهم العوامل التي تساهم في انجاح عملية الترسيب، سبب اختياره راجع لوفرة الزجاج وقيمه المنخفضة، ويمتلك شفافية عالية التي تساهم في الحفاظ على الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة [1].

تعتبر خطوة تنظيف الركيزة واحدة من المراحل المهمة حيث أن أي رواسب موجودة على سطح الركيزة ستؤثر سلبًا على الركيزة من حيث جودة الطبقات المحضرة تتم عملية التنظيف على عدة مراحل لضمان جودة التنظيف وتمثل في :

- غمر الركائز في بيشر يحتوي على (HCl).
- غسلها بالأسيتون والميثانول ثم الماء المقطر.
- تجفيف الركيزة بمجفف كهربائي وتجنب لمسها باليد مباشرة لعدم تلوثها .

II.3.2.2. تحضير المحلول الكيميائي

تمر عملية تحضير محلول كلوريد النحاس ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) بمراحل أهمها :

- وزن كتلة كلوريد النحاس $m = 0.34096g$

انطلاقًا من العلاقة التالية:

$$m=C.V.M$$

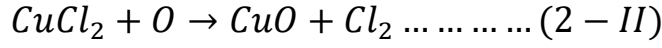
$$(1-II)$$

- وضعها في بيشر يحتوي على 10ml من الماء المقطر.
- وضع المحاليل فوق مخلوط مغناطيسي لضمان الذوبان التام للمحلول والتأكد من عدم وجود رواسب.

II.4.2.2. ترسيب الطبقات

بعد الانتهاء من تحضير المحلول وتهيئة الركيزة نبدأ مباشرة بمرحلة ترسيب الأغشية الرقيقة بواسطة الرش بالانحلال الحراري والتي تمر بعدة مراحل حيث يتم وضع الركيزة على المسخن الكهربائي في المنتصف أسفل جهاز الرش مباشرة وتسخن تدريجياً حتى تصل الى درجة حرارة ($380^{\circ}C$)، ثم باستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا

على الركيزة وذلك بعد التأكد أن المحلول يسقط على جميع أنحاء القاعدة الزجاجية وهذا يسمح بالتنشيط الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة التسخين العالي للركيزة وتشكل طبقة أكسيد النحاس على سطح الركيزة وفق المعادلة التالية :



بعد الإنتهاء من عملية الرش تترك الركيزة على السخان الكهربائي بعد توقيفه حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري، وتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي الى كسر الزجاج أو تشققه.

5.2.2.II. التلدين

إن عملية تعريض الأغشية الرقيقة لدرجات حرارة مختلفة لمدة من الزمن تدعى بالمعالجة الحرارية (التلدين) وقد تجرى في الفراغ و بوجود غاز معين، حيث أن المعالجة الحرارية مفيدة لإعادة البناء، يعدل التركيب البلوري للمادة ويقلل من العيوب البلورية الموجودة فيه حيث يوفر الطاقة الحركية لذرات المادة لذلك ، قد ينتج عن ذلك حالتان ، الأولى هو تكوين أو إزالة مستويات الطاقة المحلية داخل فجوة الطاقة ، والثاني هو يعيد ترتيب ذراته في التركيب البلوري. يختلف تأثير عملية التلدين على المادة حسب نوع المادة .درجة حرارة ونوع الغاز المحيط وظروف الملامنات لوقت التلدين ، وتستخدم أحيانا لتحويل غشاء رقيق مكون من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية الى الحالة المتبلورة[2].

3.II. تقنيات التحليل

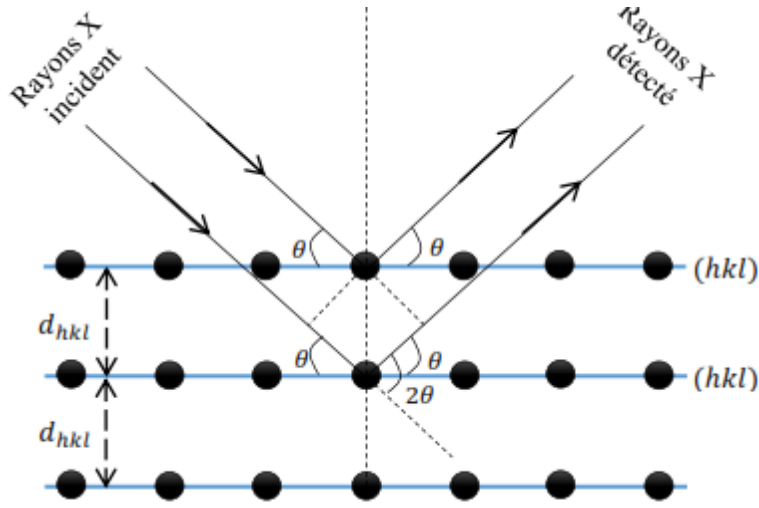
1.3.II الخصائص البنيوية

تساعد دراسة الخصائص التركيبية للأغشية على تحديد خصائص الأغشية المتحصل عليها من حيث خواصها وأنظمتها و وصفها ونوع مستوى التبلور الذي يحتوي عليه الفيلم. تساعد دراسات الخصائص الهيكلية أيضًا في التوضيح تختلف نتائج الأغشية ، اعتمادًا على التغيرات في ظروف التحضير والتأثيرات الأخرى. أين عادة ما يتم تحديد التركيب الهيكلية للمواد البلورية بإحدى تقنيات حيود الأشعة السينية المختلفة [3].

2.3.II. تقنية حيود الأشعة السينية (DRX)

يستخدم حيود الأشعة السينية لمعرفة التركيب البلوري ، والمرحلة البلورية ، والتوجه البلوري للطبقات المحضرة عند ظروف معينة، إذ يمكن التعرف على تركيب المواد البلورية و إعطاء معلومات ضمن جدول محدد يبين زاوية الحيود و المسافة بين المستويات البلورية، و أقصى عرض عند منتصف الارتفاع (Full Width at Half Maximum, FWHM) مع الشدات النسبية لكل ذروة، وهذا من خلال برنامج ملحق (PCPDFWIN) كونه يزودنا ببطاقة (JCPDS card) والتي تشبه من حيث المبدأ بطاقة (ASTM) ولكنها أحدث وأدق وتحتوي على عدد أوفر من المعلومات التي تحتاجها في عمليات التحليل، ومن خلال هذه المعلومات المهمة أمكن إجراء الكثير من الحسابات الفيزيائية في دراستنا الحالية.

فعند توجيه حزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة العينة، جزء من هذه الحزمة تنعرج بواسطة المستويات الذرية للعينة في اتجاهات معينة وبشدات مختلفة، وهذا تبعًا لتوجيه المستويات و عددها، في الواقع الأشعة المنعرجة عن نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء لتعطي أكبر شدة الشكل (3-II).



الشكل (II-3): رسم تخطيطي يوضح انعراج الأشعة السينية والمستويات البلورية.

1.2.3.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية

يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ [4]:

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

بحيث:

d_{hkl} : هي مسافة بين مستويين بلورين متتاليين .

θ : هي زاوية براغ.

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

λ : هو الطول الموجي للأشعة السينية .

بموجب قانون Bragg يمكننا استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لجميع الطبقات مفصولة بمسافة فحوة ،

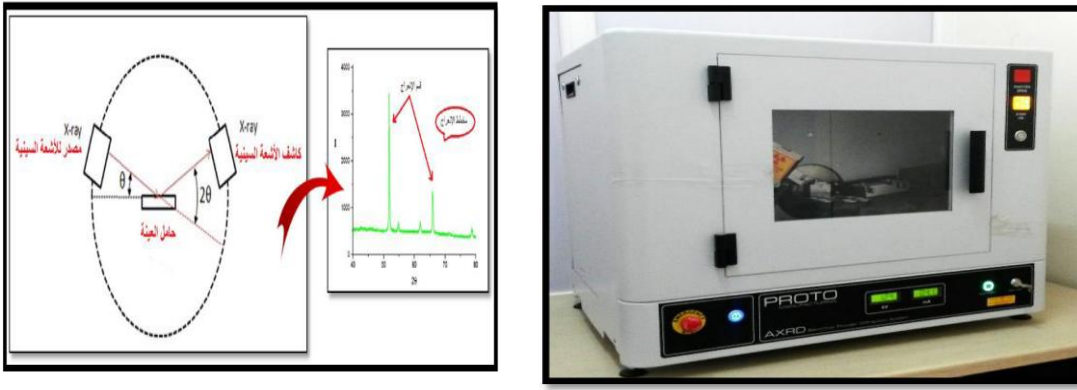
نظرًا لأن قيمتها لا تتجاوز عددًا صحيحًا ، ينص قانون Bragg على أن قيمة $n\lambda$ يجب أن تكون أقل من $2d_{hkl}$ ،

بالإضافة إلى الحد الأدنى لقيمة الرقم n صحيح. لذلك ، الشرط الذي يجب استيفاءه لحدوث الانعراج هو الزاوية 2θ

بين الشعاع المنكسر والشعاع المرسل) هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [5].

II.2.2.3. جهاز إنعراج الأشعة السينية

يتكون مقياس حيود الأشعة السينية أحادي اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية ومقياس الزوايا يتحرك الكاشف فوقه ، وتنحرف الأشعة السينية من المصدر أثناء مرورها عبر العينة ، وبالتالي فإن الكاشف يقوم بقياس شدة الانعراج حسب الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الاشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffractogramme) و التي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) ، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول الى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [6].



الشكل (II-4): يوضح صورة حقيقية لجهاز الأشعة السينية المستخدم و رسم تخطيطي له.

II.3.2.3. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال تقنية الأشعة السينية

تعتمد معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة على طيف انعراج الأشعة السينية و يعد أمراً مهماً 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: [31].

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

يمثل D حجم حبيبات الطبقة، والذي يرتبط بالهيكل والخصائص الميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة

شير التالية [3]:

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

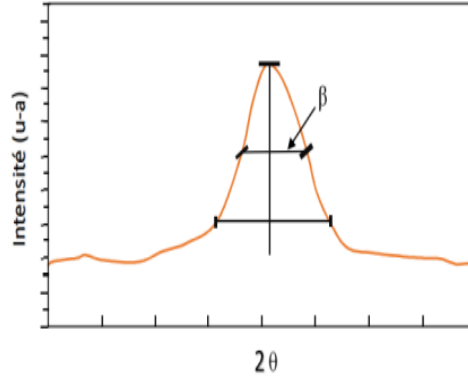
بجيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

K: ثابت قيمته 0,9.

β : قيمة العرض عند المنتصف (FWHM).

θ : تمثل زاوية الشدة الأعظمية (زاوية براغ).



الشكل (5-II): تحديد قيمة β انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية

3.3.II الخصائص الضوئية

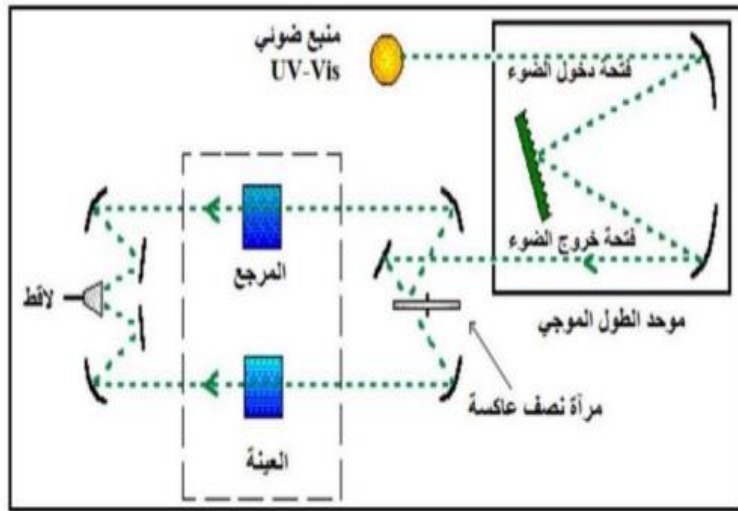
تسمح الطرق البصرية بوصف عدد كبير من الخصائص الثابتة للأغشية الرقيقة، وتختلف الطرق الضوئية عن الطرق الكهربائية لأنها غير مدمرة وحساسة، لذلك يتم اختيارها لتحليل الأغشية الرقيقة وتوفير قياسات النفاذية، لذلك يمكن لهذه القياسات الطيفية تحديد معامل الانكسار، سمك الغشاء، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ.

1.3.3.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-VIS)

يعتمد مقياس الطيف الضوئي UV-Vis لقياس نفاذية العينات المشعة بالإشعاع الكهرومغناطيسي وهو يعتمد على تفاعل هذه الأخيرة مع المواد الموجودة في النطاق الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية وفوق البنفسجية في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة، تسمح التقنية أيضاً بتحديد طاقات فجوة الحزمة (Eg) للطبقة الرقيقة.

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

يؤدي امتصاص الإشعاع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المرئية بواسطة العينة إلى إثارة إلكترونية من خلال إنشاء انتقال إلى مستوى طاقة إلكتروني أعلى في هذه التقنية ، يكون الطول الموجي هو يتم بعد ذلك تقسيم الضوء من مصدر ضوء UV-VIS إلى شعاعين بواسطة مرآة ، أحدهما موجه نحو الشعاع تمرر عينة واحدة والأخرى المرجع المحتمل بالعينة ، وبعد ذلك يستقبل الكاشف الحزمتين المرسلتين ويكملها تم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها ورسمها بواسطة برنامج كمبيوتر [6].



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية للفيلم ، يمكننا أن نستنتج ذلك منحني يمثل النفاذية كدالة لطول الموجة في النطاق المرئي والأشعة فوق البنفسجية ، حيث يمكن استخدام هذه المنحنيات لتحديد العديد من الخصائص البصرية والضوئية من بينها :

1. تحديد معامل الامتصاص :

يسمح لنا التحليل الطيفي للارسال بتحديد معامل الامتصاص α ومعامل الاخذ K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Beer-Lambert-Bouguer) التي تعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث T تمثل النفاذية و d هي سمك الطبقة

إذا أخذنا النفاذية (T%)، يتم إعطاء معاملات الامتصاص والاختلاف بالعلاقة التالية [7]:

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

و:

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

2. تحديد الفاصل الطاقي (Eg) :

يعرف فاصل الطاقة بأنه الطاقة المطلوبة لنقل الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق النقل ، حيث تزداد قيمته في بعض أشباه الموصلات وتقل في البعض الآخر ، وتُحسب الطاقة لانتقالات الإلكترون المسموح بها بواسطة الفيلم المُجهز من خلال علاقة (Tauc) [8]:

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

حيث: $h\nu$: تمثل طاقة الفوتون.

E_g : الفاصل الطاقي.

D : ثابت.

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

3. تحديد طاقة أورباخ Eu:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتعد هذه الطاقة من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية والبنوية للطبقات الرقيقة، وتتعلق هذه الطاقة بطيف الامتصاص وفق العلاقة التالية [9]:

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

حيث: α_0 ثابت.

يُمكن تحديد طاقة أورباخ (Eu) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)

وهذه عن طريق حساب ميل المنحنى ($\frac{1}{Eu}$) الناتج.

II.4. الخاتمة

في هذا الفصل قمنا بتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس وبتغير درجة حرارة التلدين بطريقة الرش بالمحلول، وتطرقنا أيضا إلى التوصيف، والمتمثلة في الخصائص البنيوية والضوئية ((XRD)، (UV-VIS)) التي من خلالها نبين المعاملات التي يمكن حسابها وهذا ماسنبيته في الفصل الثالث الذي يحتوي على النتائج والمناقشات.

المراجع

- [1] م.ع. القادر, دراسة الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الشفافة ذات البنى النانوية, *in, Université de M'sila, 2022*.
- [2] ف. هشام أحمد, "دراسة تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية تيتانيوم الـباريوم الرقيقة", رسالة ماجستير, الجامعة المستنصرية, (2003).
- [3] ر. الدليمي, "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", رسالة ماجستير, جامعة ديالى العراق, (2011).
- [4] ج. بولص الزكيمي, "تحضير وتوصيف طلاء من أكسيد الألمنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية محلول هلام", رسالة ماجستير, المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا, جامعة العراق, (2014).
- [5] ع.دقة, ط.مصباحي, "تحديد بعض خصائص أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد(Fe)" مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الوادي, (2017).
- [6] : L. D. S. Yadav, Organic Spectroscopy, Springer, Netherlands, (2005).
- [7] : 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).
- [8] : D. Wojcieszak et al, Journal of Nano Research, 18-19, 2012, 187-193.
- [9] : A. Tibrewala, "Piezoresistive Effect in Diamond-like Carbon Films", Cuvillier, Germany, (2006).

الفصل الثالث III:

النتائج والمناقشة

1.III. مقدمة

في هذا الفصل نقوم بتحليل النتائج التجريبية للطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس وبتغير درجة حرارة التلدين والمحضرة بطريقة الرش بالانحلال الحراري، إلى جانب شرح وتحليل الخصائص التركيبية لهذه الطبقات المدروسة بواسطة جهاز (DRX)، والخصائص الضوئية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS).

2.III. الخصائص البنيوية والضوئية

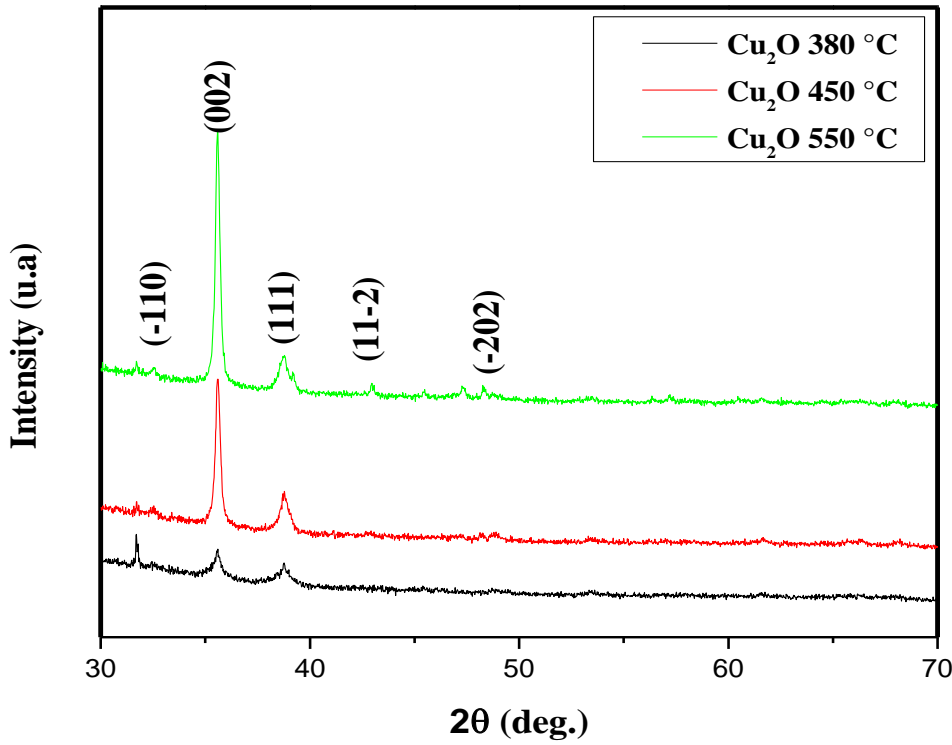
1.2.III. الخصائص البنيوية

يتم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة لأكسيد النحاس CuO باختلاف المعالجة الحرارية (التلدين)، ومن خلالها يتم التأكد من نوع تركيب المادة عن طريق مقارنة مخطط الانعراج الناتج من فحص الطبقات مع البطاقة ASTM القياسية الخاصة بالمادة المحضرة [1].

يبين الشكل (1.III) منحنيات انعراج الأشعة السينية للطبقات المحضرة لأكسيد النحاس قبل وبعد المعالجة الحرارية (التلدين)، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة على الطبقات المحضرة بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخل بناء عند توفر شروط براغ، حيث نلاحظ ظهور قمم (-110)، (002)، (111) الموافقة للعينة عند درجة حرارة (380°C) و بعد الزيادة في درجة حرارة التلدين °C (450.550) نلاحظ اختفاء بعض القمم (110) ونقصان في شدة قمم بعض المستويات الأخرى وظهور قمم أخرى جديدة (2-11)، (20-2) وزيادة في قمة (002) للعينة ويتبين بقاء هذه الأخيرة في نفس الاتجاه، وهو الاتجاه السائد للطبقات بعد المعالجة الحرارية [2].

تشير الزيادة في شدة القمم بعد الزيادة في درجة حرارة التلدين بالنسبة للعينة ذات التركيز (0.2) الى أن درجة حرارة التلدين قد أدت الى إعادة تبلور الطبقات الرقيقة وذلك بمنح ذرات المادة الطاقة الكافية لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية وبالتالي حدوث انماء في بعض الاتجاهات دون الأخرى وهو ما يتسبب في ظهور واختفاء بعض المستويات، كما وتعزى الزيادة في شدة الانعراج الى تحسن التركيب البلوري نتيجة نقصان العيوب التركيبية الناتجة أثناء تكوين الطبقات الرقيقة.

من خلال دراسة نمط انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة المحضرة بعد الزيادة في درجة حرارة التلدين تبين أنها ذات تركيب متعدد التبلور ومن نوع أحادي الميل (Cubic) وهذا ما يتفق مع البحوث السابقة، كما تتفق أيضا هذه النتائج مع بطاقة (ASTM) (American standard of Testing Materials) المرقمة (96-901-2955) [3] لكن هناك وجود ازاحة للقمم وهذا راجع الى وجود عيوب كالإجهادات المجهرية الميكانيكية الناتجة عن مصادر مختلفة، الفراغات الكامنة في الطبقة [4].



الشكل (III-1): منحنيات انعراج الأشعة السينية للطبقة الرقيقة ذات درجات حرارة مختلفة.

تحديد ثوابت الشبكة

يتم حساب قيم ثوابت الشبكة (a)، (b)، (c)، و (β) لطبقة أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بدرجة حرارة التلدين بواسطة الحساب اليدوي باستخدام العلاقة (2.II).

يبين الجدول (1.III) قيم ثوابت الشبكة (a)، (b)، (c)، و (β) بدلالة درجة حرارة التلدين (380)، (450)

و (550)، بحيث يلاحظ من خلاله أن هناك تقارب كبير بين ثوابت الشبكة النظرية المتحصل عليها من بطاقة

(ASTM) والمتحصل عليها تجريبيا في العينة، حيث تتغير قيم (a)، (b)، (c)، و(β) بعد المعالجة بدرجة حرارة التلدين ويعود ذلك الى الزيادة في درجة حرارة التلدين.

Substrat Température, T, (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	c/b
380	4.6845	3.5425	4.7874	1.322371	1.351418
450	4.6845	3.4586	5.0605	1.35445	1.463164
550	4.6845	3.3236	5.2949	1.409466	1.593122

الجدول (1.III): تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة درجة حرارة التلدين.

البعد بين المستويات d_{hkl}

يتم تحديد المسافة البينية (d_{hkl}) بين المستويات البلورية باستعمال الإتجاه المفضل (002) مع الإتجاهين الأكثر شدة (111) و(-110)، وبتطبيق قانون براغ من خلال العلاقة (1.II)، تم الحصول على المسافات البينية في الطبقة الرقيقة، والموضحة في الجدول (1.III)، حيث تتغير قيمة d_{hkl} في الإتجاه المفضل (002)، حيث يتبين تغير قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) وهذا يدل على أن درجة حرارة التلدين تؤثر على المسافة البينية بين الذرات وهذا ما يظهر من خلال نتائج الجدول (1.III).

الحجم الحبيبي

يلعب حجم جسيم المادة دورا مهما في تحديد خصائصها حيث يتم حسابه انطلاقا من العلاقة (3.II)، بعد حساب الحجم الحبيبي للطبقة الرقيقة والنتائج الموضحة في الجدول (2-III)، حيث يزداد الحجم الحبيبي بزيادة درجة حرارة التلدين ويعزو ذلك الى أن درجة حرارة التلدين ادت الى إلغاء بعض الحدود الحبيبية عند التحام الحبيبات لتشكيل بلورات أكبر كذلك الغاء العيوب الموجودة بعد حدوث عملية نمو وإعادة ترتيب الحبيبات البلورية، اذ تأخذ الحبيبات الطاقة الكافية للنمو والترتيب داخل الشبكة [5].

كثافة الانخلاع

كثافة الانخلاعات (δ) وهي عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة، يتم حسابها وفق العلاقة في الفصل الثاني [5]:

حيث D_{av} الحجم الحبيبي المتوسط.

تم حساب كثافة الانخلاعات (δ) انطلاقاً من العلاقة القبلية (1-III) والنتائج مدرجة في الجدول (2-III) والتي توضح تناقص في كثافة الانخلاعات للطبقة الرقيقة بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا مؤشر لتحسين البنية البلورية، مما يعني أن درجة حرارة التلدين زادت في تجانس الطبقة من خلال إعادة تبلورها.

Substrate temperature, T_s (°C)	Crystallite Size, D (nm)	Microstrain, $\epsilon \times 10^{-3}$	Dislocation Density, δ ($10^3 / \text{nm}^2$)
380	7.37	6.20	18.37
450	7.90	4.58	16.01
550	18.12	1.99	3.04

الجدول (2-III): يوضح ملخص النتائج المتحصل عليها (δ و D_{av}).

2.2.III. الخصائص الضوئية

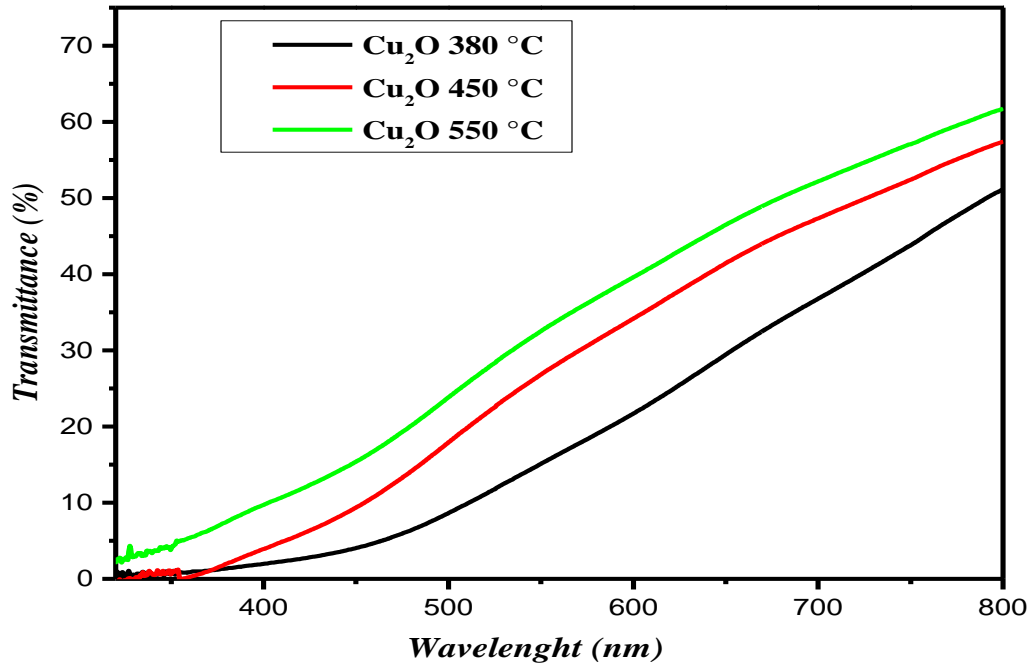
تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي، تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بفهم التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات، ومن أهم هذه الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة: النفاذية، فجوة عصابة الطاقة.

النفاذية (T)

تم اجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-800nm) لطبقات أكسيد النحاس المحضرة قبل وبعد اجراء عملية التلدين، ورسمت العلاقة البيانية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (2-III) وأوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي، كما تظهر أن قيم النفاذية تكون أقل في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من

الطيف ضمن المدى (300-400nm) وتزداد بشكل سريع في المنطقة المرئية (450-700nm) الى أن تصل الى أعلى قيمة (65%) في المنطقة ضمن المدى (700-800nm)، كما يلاحظ أن قيم النفاذية تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين.

يمكن القول أن طيف النفاذية مرتبط بدرجة حرارة التلدين، لأن النفاذية تتناسب طردياً مع زيادة درجة حرارة التلدين، حيث تسمح الزيادة في درجة حرارة التلدين العالية بفرص أكبر لحدوث عمليات امتصاص الضوء، وبالتالي فإن الأسطح المختلفة في الطبقة تخفف معظم الإشعاع الساقط على الطبقة، فضلاً عن وجود التضاريس وعيوب السطح، علاوة على ذلك تؤدي الحشونة العالية للسطح إلى زيادة تشتت الإشعاع الساقط [6].



الشكل (III-2): أطيايف النفاذية لطبقة أكسيد النحاس (CuO) المحضرة.

فجوة عصابة الطاقة

إن فجوة عصابة الطاقة تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص الضوئي حيث تكون الطبقة شفافة للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي ($h\nu < E_g$) وماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ($E_g < h\nu$).

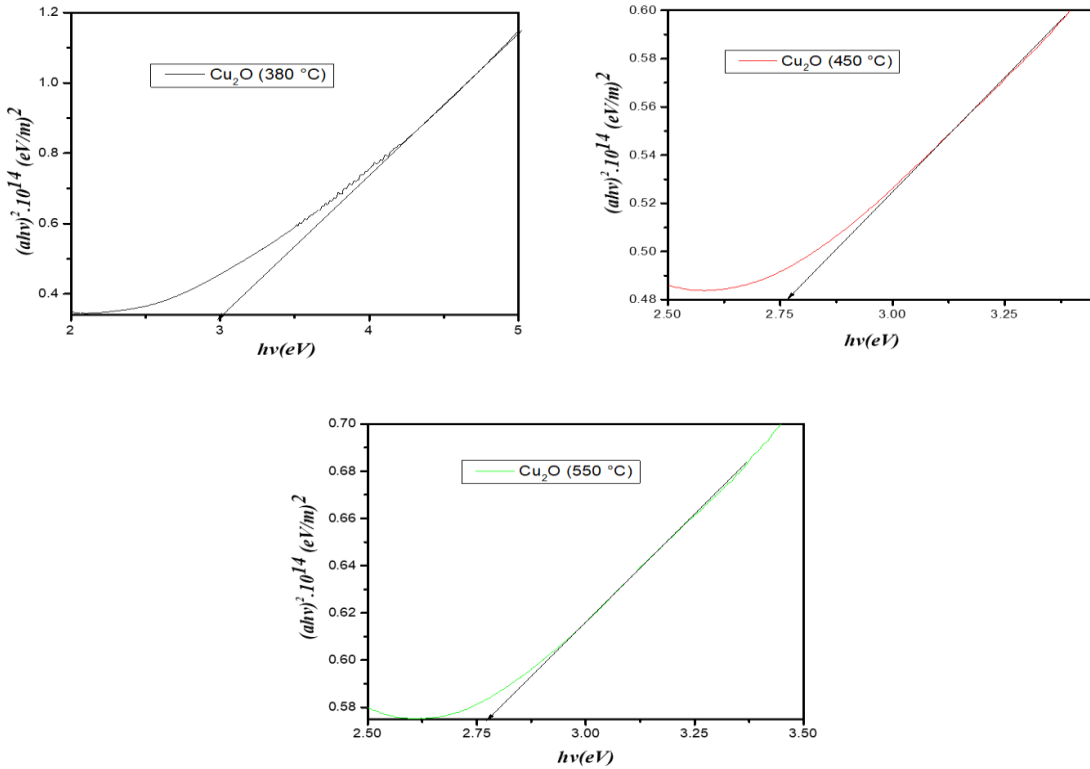
يتم تحديد فجوة عصابة الطاقة للطبقات الرقيقة من خلال علاقة Tauc التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقاً لتغير ($h\nu$) برسم منحني تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) وتمديد المستقيم أو

المماس للمنحنى (للجزء المستقيم من المنحنى) ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(ahv)^2 = 0$ ، نحصل على قيمة الفاصل الطاقوي.

يبين الشكل (3.III) الموالي منحنيات $(ahv)^2$ بدلالة (hv) لطبقات أكسيد النحاس المحضرة والمعالجة بدرجة حرارة التلدين والموضحة عليهم درجات حرارة التلدين.

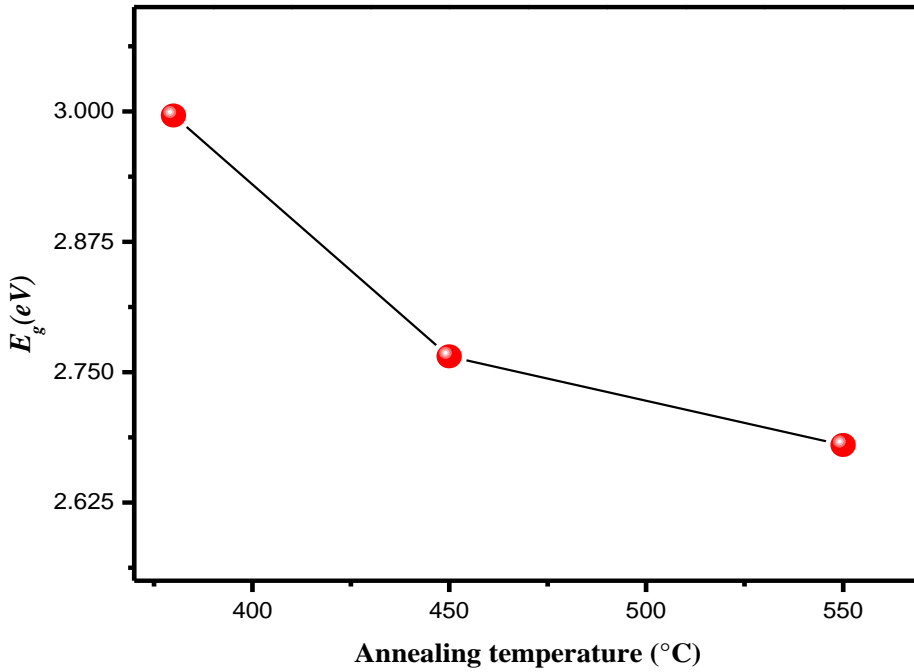
نلاحظ من خلال الشكل قيم فجوة عصابة الطاقة المتحصل عليها بعد المعالجة بدرجة حرارة التلدين .

يكون هذا التناقص في فجوة عصابة الطاقة ناتج عن زيادة حجم الحبيبات لأن هذه الزيادة تؤدي الى تناقص في الفجوة البصرية، كما يمكن أن تكون ناتجة عن اتساع عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة، ويعود أيضا أن معالجة بدرجة التلدين تؤدي الى التخلص من بعض المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة التي قد تكون متأتية من عيوب التركيب البلوري.



الشكل (3-III): منحنيات $(ahv)^2$ بدلالة (hv) لطبقات أكسيد النحاس المحضرة.

الشكل (4.III) يبين تغيرات فجوة عصابة الطاقة بدلالة درجة حرارة التلدين حيث نلاحظ تناقص في فجوة عصابة الطاقة بزيادة درجة حرارة التلدين، وهذا راجع الى أن الزيادة في درجة حرارة التلدين يزيد مستوى الطاقة الحرارية في المادة وهذا يؤدي الى اهتزاز الذرات والجزيئات المكونة للمادة، هذه الاهتزازات تؤثر على فجوة عصابة الطاقة. عند زيادة في درجة حرارة التلدين يؤدي الاهتزاز المتزايد للذرات الى زيادة احتمالية التداخل والتفاعل بين الالكترونات، هذا التداخل يؤدي الى تناقص فجوة عصابة الطاقة، حيث يصبح من الاسهل للإلكترونات القفز من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل، وهذا ما يوافق النتائج التجريبية السابقة [7].



الشكل (4-III): تغيرات فجوة عصابة الطاقة لطبقات أكسيد النحاس بدلالة درجة حرارة التلدين.

4.III الخاتمة

تم من خلال هذا الفصل الجمع بين مجريات العمل التجريبي لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس والمحضرة بدرجة حرارة التلدين وفق تقنية الرش بالانحلال الحراري والنتائج المتحصل عليها، من خلال دراستنا البنيوية والمتمثلة في انعراج الأشعة السينية من خلال الأطياف المتحصل عليها تبيين لنا الطبقة المتحصل عليها ذات تركيب متعدد التبلور.

كما ظهر أثر درجة حرارة التلدين على الطبقة الرقيقة إذ تبين أنها تعمل على تحسين خصائص الطبقات الرقيقة مثل الزيادة في قيم النفاذية وبقصان فجوة عصابة الطاقة من خلال هذه النتائج يمكن القول ان درجة حرارة التلدين حسنت في الخصائص البنيوية والضوئية ويكون لها امانية استعمالها في مختلف التطبيقات الكهروضوئية والاصحمة الخلايا الشمسية.

المراجع

- [1] ه. ضاري عواد المفرجي، ع.رحيم مهدي الصراف، ر. أحمد محمد الانصاري، ن. فاضل حبوبي، "تأثير التلدين في الخواص التركيبية والبصرية لأغشية SnS الرقيقة"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 28 العدد (1)، 2015.
- [2] أ. ضياء نصيف، "تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخصائص التركيبية لأغشية الأنتموان الرقيقة"، مجلة علوم المستنصرية، المجلد (23) العدد (1)، 2012.
- [3]A. Hajnorouzi, Two ultrasonic applications for the synthesis of nanostructured copper oxide (II), Ultrasonics Sonochemistry, 64 (2020) 105020.
- [4] Khawla s. khashan, Dr. jehan A. Saimon, Dr. Azhar I. Hassan, "optical Properties of CuO Thin Films With Different Concentration by Spray Pyrolysis Method", Eng.&Tech. journal , vol.32, part (B), No.1.2014.
- [5] ع. حيدر حسين، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CdSe:AL) الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، العراق، 2015.
- [6] ص. عليوي ضبع، ذ.عباس مشجل، "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية لأغشية CdO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة كلية التربية، العدد الأول (2013).
- [7] ر. اسماعيل مهدي، "دراسة تأثير التلدين الحراري على بعض الخواص البصرية لغشاء ZnSe"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة 16 (2)، 2011.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

شهدت تطبيقات الطبقات الرقيقة تقدماً ملحوظاً في ميدان الصناعة وخاصة مجال الإلكترونيات، وذلك من خلال تنامي الأبحاث والدراسات على هذه المواد.

ويرجع الفضل في كل ذلك إلى الخصائص المتميزة والجيدة التي تتمتع بها من جهة وإلى تعدد وبساطة تقنيات الترسيب المستعملة من بينها طريقة الرش الكيميائي للمحلول المستعملة في موضوع بحثنا هذا من جهة أخرى.

في هذا العمل قمنا بدراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس النقي باختلاف درجة حرارة التلدين بتقنية الرش الكيميائي للمحلول المرسبة على ركائز الزجاج. من خلال دراسة النتائج التجريبية المتحصل عليها إذ قمنا بتحليل الخصائص البنيوية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، الخصائص الضوئية (UV-Vis) من خلال هذه النتائج لم نستطع إكمال دراسة الخصائص الأخرى مثل الخصائص المغناطيسية وكذلك الخصائص الكهربائية باستعمال تأثير هول بسبب عدم تأمين التلامس الأومي للطبقات الرقيقة وهذا لنقص بعض المواد والأجهزة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية أن الطبقة المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور، وأن الحجم الحبيبي يتزايد بزيادة درجة حرارة التلدين مع تغيير قليل في قيم ثوابت الشبكة وزوايا الحيود، كما اشتملت دراستنا على حساب كثافة الانخلاع واتضح أن قيم كثافة الانخلاع تتناقص عموماً بزيادة درجة حرارة التلدين نتيجة زيادة الحجم الحبيبي.

تمت دراسة الخصائص الضوئية أيضاً للطبقات الرقيقة من خلال طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (400-800nm) وقد وجد أن النفاذية تزداد تدريجياً بزيادة الطول الموجي وبزيادة درجة حرارة التلدين، وقيم الفاصل الطاقى تتناقص وهذا راجع إلى زيادة في الحجم الحبيبي كما يمكن أن تكون ناتجة عن تقليل في المستويات البلورية وبالتالي تقليل العيوب البلورية في الطبقة.

من خلال هذا العمل تبين أن الطبقة المحظرة ذات نفاذية عالية مما يسمح باستعمالها في التطبيقات الكهروضوئية.

ان مجريات هذا العمل اقتصرت فقط على معرفة مدى تأثير درجة حرارة التلدين على خصائص طبقات أكسيد النحاس، في حين تجدر الاشارة أنه يوجد عوامل أخرى يمكنها تأثير على خصائص هذه الطبقات كالتغيير في درجة الحرارة، زمن الترسيب، أو اضافة عنصر تطعيم، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

الملخص

في هذا البحث، تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس بطريقة الرش بالانحلال الحراري، ذات تركيز 0.2 من المحلول المائي لملح كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، قصد دراسة تغيرات درجة حرارة التلدين على الخصائص البنيوية والضوئية للطبقة المحضرة باستخدام انعراج الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية، تبين من خلال نموذج انعراج الأشعة السينية أن الطبقة المحضرة ذات تركيب أحادي الميل ومتعدد التبلور. يتضمن أيضا بحثا هذا كذلك على اختلاف درجة حرارة التلدين بدرجة حرارة (380، 450 و 550 درجة مئوية) واستغرقت مدة ساعة ونصف حيث أثر التلدين على الخواص التركيبية والضوئية للطبقة المحضرة، وقد أظهرت النتائج أن درجة حرارة التلدين أدى الى زيادة تبلور الطبقة الرقيقة، كذلك أدى تزايد درجة حرارة التلدين الى زيادة النفاذية حيث وصلت الى (60%) بالنسبة للطبقات المحضرة، وتناقص في قيمة فجوة عصابة الطاقة قصد التطبيقات المختلفة.

Résumé

Dans cette recherche, des couches minces d'oxyde de cuivre ont été préparées par la méthode de pulvérisation par pyrolyse, avec une concentration de 0,2 d'une solution aqueuse de sel de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), afin d'étudier les changements de température de recuit sur les propriétés structurales et optiques de la couche préparée en utilisant la diffraction et la spectroscopie des rayons X. Visible et ultraviolet, il a été montré à travers le modèle de diffraction des rayons X que la couche préparée a une structure monoclinique et polycristalline. Cette recherche comprend également les différentes températures de recuit à (380, 450 et 550 degrés Celsius) et a duré une heure et demie, car le recuit a affecté les propriétés structurales et optiques de la couche préparée, et les résultats ont montré que la température de recuit a conduit à une augmentation de la cristallisation de la couche mince, ainsi qu'une augmentation de la température de recuit ont entraîné une augmentation de la transmittance, qui a atteint (60%) pour les couches préparées, et une diminution de la valeur de la bande interdite d'énergie pour différentes applications .

Abstract

In this research, thin layers of copper oxide were prepared by the pyrolysis spray method, with a concentration of 0.2 of an aqueous solution of copper chloride salt ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), in order to study the annealing temperature changes on the structural and optical properties of the prepared layer using X-ray diffraction and spectroscopy. Visible and ultraviolet, it was shown through the X-ray diffraction model that the prepared layer has a monoclinic and polycrystalline structure. This research also includes the different annealing temperatures at (380, 450 and 550 degrees Celsius) and took 1.5 hours, as the annealing affected the structural and optical properties of the prepared layer, and the results showed that the temperature of annealing led to an increase in the crystallization of the thin layer, as well as an increase in the annealing temperature led to an increase in the transmittance, which reached (60%) for the prepared layers, and a decrease in the energy bandgap value for different applications.