

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة -

ميدان علوم المادة

فرع الفيزياء

تخصص فيزياء تطبيقية



جامعة محمد بوضياف - المسيلة  
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

كلية العلوم

قسم الفيزياء

رقم Ph/APP/04/2022

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة موساوي فريدة

تحت عنوان

دراسة التحفيز الضوئي المرئي صبغة أزرق المثليين  
باستعمال طبقات رقيقة من CuO

تمت مناقشة أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	جامعة المسيلة	مناق نفيسة
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	إبرير ميلود
مناقشا	جامعة المسيلة	سعدى بري

السنة الجامعية: 2022/2021



## الإهداء

الحمد لله رب العالمين و الصلاة السلام على خاتم الأنبياء و المرسلين أما بعد  
إلى من مرحلوا عني ولم يرحلوا مني ، وليسوا معي و لكنهم في قلبي و دعائي و في كل  
تفاصيل حياتي  
إلى أول من رأت عيني و نطق لساني و نبع حناني و بر أمانتي ، إلى من ساهموا في  
تربيتي و سعوا جاهدين من أجل أن أكون في أعلى و أفضل المراتب و كانوا وراء  
كل خطوة خطوتها في حياتي  
أمي الحنون و أبي الغالي رحمة الله عليهم و أسكنهم الله درجات العلى من الجنة مع  
المؤمنين و الصديقين يا رب العالمين  
إلى من تحمّلون في أعينهم ذكريات طفولتي و شبابي ، و تقاسمت معهم حلول الحياة و مرها  
أخواتي و أولادهم ، أنا و الله و منهم  
إلى من تذكروا معهم أجمل اللحظات ، إلى رفقات درسي في مشوارتي الجامعي كل  
واحدة باسمها أدام الله المحبة بيننا .

فريفة

## شكر وعرفان

الحمد لله الذي تشر بنعمته الصالحات اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد بعد الرضى ولك الحمد إذا مرضيت لحمد الله عز وجل على توفيقه لنا في إعداد هذه المذكرة وبتحقيقه آمالنا في إكمال مشوارنا والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد ﷺ وعلى آله وصحبه الطاهرين .

أولا وقبل كل شيء أقدم بأسمى عبارات الشكر والإيمان والتقدير إلى أساتذنا الفاضل **إبراهيم الميلود** لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه طيبة عملنا وهذا يعامله الطيبة لنا فكلما زاد علما إزداد توحنا ووقرا ورجاحة عقل، نسأل الله له دوام الصحة العافية وأن تحفظه في خدمة العلم .

كما أقدم بفائق الشكر والعرفان للأساذ الخلق **محمد عبد القادر** في مساعدته لنا في إنجاز هذا العمل سألت المولى عز وجل له التوفيق في مشواره العملي والعلمي . كما نشكر الجزيل لكل من أسهم في تقديم يد العون لإنجاز هذا العمل البعشي، وإلى الذين كانوا عوننا ودعمنا ونخص بالذكر الأساذ الفاضل **حرايز مناد** على تشجيعه ودعمه الدائم نسأل الله له دوام الصحة والعافية، ولا ننسى بالذكر حسن المعاملة وتسهيلات فريق الإدارة وكل أساتذة الفيزياء حفظهم الله .

فريدة

## فهرس المحتويات

I ..... الإهداء

II ..... شكر وعرفان

## قائمة الفهارس

III..... فهرس المحتويات

V ..... قائمة الأشكال والصور

VII ..... قائمة الجداول

1 ..... مقدمة العامة

3 ..... مراجع المقدمة العامة

## الفصل الأول

### الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها و توصيفها

07..... 1-1 مقدمة

07 ..... 2- I مفهوم الأغشية الرقيقة

07 ..... 3-I مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

08 ..... 1-3-I شروط الترسيب على الركيزة

08 ..... 4-I آليات نمو الأغشية الرقيقة

09..... 1-4-I نقل المواد المرسبة إلى الركيزة

09 ..... 2-4-I مرحلة توضع الأيونات

10 ..... 3-4-I مرحلة الالتحام

10 ..... 4-4-I مرحلة النمو

11 ..... 5-I تقنيات الترسيب

12 ..... 6-I الطرق الفيزيائية

13 ..... 1-6-I وسط عالي الفراغ

16 ..... 2-6-I وسط بلازما

19 ..... 7-I الطرق الكيميائية

19	1-7-I وسط غاز فعال
20	2-7-I وسط سائل
27	9-I تقنيات التحليل
27	1-9-I الخصائص البنيوية
27	1-1-9-I انعراج الأشعة السينية (DRX)
29	2-10-I الخصائص الضوئية
29	1-2-10-I المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
30	2-2-10-I مطيافية الأشعة تحت الحمراء
33	3-2-10-I التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
36	11-I أكسيد النحاس
36	1-11-I البنية البلورية لأكسيد النحاس
38	2-11-I الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس
38	3-11-I الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس
39	4-11-I الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس
39	5-11-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس
40	6-11-I تطبيقات أغشية أكسيد النحاس
41	الخلاصة الفصل
42	قائمة المراجع

## الفصل الثاني

### العمل التجريبي و النتائج

46	1-II مقدمة
46	2-II ترسيب الأغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري
47	3-II التركيب التجريبي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري
48	4-II تحضير الأغشية الرقيقة
48	1-4-II الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس

48.....	2-4-II تنظيف الركيزة.....
49.....	3-4-II تحضير المحلول المستخدم.....
49.....	4-4-II ترسيب الأغشية الرقيقة.....
50.....	5- II تقنيات دراسة الخصائص الضوئية.....
50.....	1-5-II البروتوكول التجريبي.....
51.....	2-5-II مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية على أغشية أكسيد النحاس (CuO).....
52.....	خلاصة الفصل الثاني.....
53.....	قائمة المراجع.....

### الفصل الثالث

#### مناقشة النتائج

55.....	1-III- تمهيد.....
56.....	2- III- تدرج صبغة ازرق المثلين.....
58.....	3-III- حساب معاملات تدرج صبغة ازرق المثلين.....
60.....	الخلاصة.....
62.....	قائمة المراجع.....
65.....	الخاتمة العامة.....

#### قائمة الأشكال و الصور

08.....	الشكل (1- I) يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.....
09.....	الشكل (2- I) مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.....
10.....	الشكل (3- I) مرحلة الالتحام.....
10.....	الشكل (4- I) مرحلة النمو.....
11.....	الشكل (5- I) أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....

- الشكل (I-6) تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.....12
- الشكل (I-7) مخطط تقنية التبخير الحراري .....13
- الشكل (I-8) مخطط تقنية التبخير بواسطة المدفع الإلكتروني .....14
- الشكل (I-9) مقطع عرضي لجهاز التبخير بتقنية القوس الكهربائي .....15
- الشكل (I-10) مخطط يوضح تقنية الإقتلاع بالليزر.....16
- الشكل (I-11) مخططا توضيحيًا لمنظومة بالبلازما لترسيب بالتيار المستمر.....17
- الشكل (I-12) مخططا توضيحيًا لمنظومة بالبلازما لترسيب بالتيار المتناوب.....18
- الشكل (I-13) مخططا توضيحيًا لمنظومة بالبلازما لترسيب المغناطيسي .....18
- الشكل (I-14) مبدأ تقنية ترسيب الكيميائي في طور البخار CVD.....19
- الشكل (I-15) المراحل الأساسية لآلية SOL-GEL.....21
- الشكل (I-16) رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.....22
- الشكل (I-17) رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطرد المركزي .....23
- الشكل (I-18) رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.....24
- الشكل (I-19) مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.....27
- الشكل (I-20) رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية.....28
- الشكل (I-21) طريقة تحديد عرض منتصف القمة  $\beta$  .....29
- الشكل (I-22) رسم تخطيطي يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح.....30
- الشكل (I-23) رسم تخطيطي يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....31
- الشكل (I-24) جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه.....32
- الشكل (I-25) رسم تخطيطي لأحد نماذج مطياف IR الحديثة.....32
- الشكل (I-26) جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).....33
- الشكل (I-27) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.....34
- الشكل (I-28) البنية البلورية لأكسيد النحاس .....37
- الشكل (I-29) يبين بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النحاس .....38
- الشكل (II-1) التركيب التجريبي لمنظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري.....47
- الشكل (II-2) تنظيف الركيزة في جهاز Ultrason .....49

- الشكل (3-II) يمثل البروتوكول التجريبي للتحفيز الضوئي المرئي لصبغة الميثيلين الزرقاء بواسطة طبقات أكسيد النحاس بتغير درجة حرارة التلدين ..... 50.....
- الشكل (4-II) (a) رسم التحليل الطيفي المرئي- فوق البنفسجي (b) الجهاز المستعمل تجريبياً لتقنية..... 51.....
- الشكل (1-III) حركية التحلل الضوئي لصبغة MB بواسطة طبقات أكسيد النحاس باختلاف درجة حرارة التلدين ..... 56.....
- الشكل (2- III) المخططات الخطية من الدرجة الأولى لـ  $\ln (C/C_0)$  مقابل وقت التشعيع لحركية تحلل الجزيء تحت محتويات مختلفة من النحاس والإشعاع فوق البنفسجي..... 57.....

### قائمة الجداول

- جدول (1-I) الخصائص البنيوية لأكسيد النحاس ..... 37.....
- جدول (2-I) الفاصل الطاقى للأكاسيد..... 38.....
- جدول (3-I) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس  $CuO$ ..... 39.....
- جدول (4-I) بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس  $CuO$ ..... 39.....
- جدول (5-I) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس  $CuO$ ..... 40.....
- جدول (1-III) تغيرات معدل التفكك لصبغة الميثيلين الزرقاء للطبقات أكسيد النحاس بتغير درجة حرارة التلدين ..... 60.....

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

إن فرضية إعادة ترتيب ذرات المادة أو عدة مواد بشكل بلوري متناسق يختلف تماما عن تموضعها الأصلي كان ضربا من الخيال ، فقد إستحال تصورهم عن إمكانية تحريك ذرات أي مادة تنتهي أبعاد أقطارها إلى رتبة ما دون النانومتر الواحد بكسر روابطها الذرية و خاصة في حالة المواد الصلبة ، كان هذا الإعتقاد النظري دافعا لظهور مبادئ و أفكار علم و تقنية أعطت تصورا ثاقبا ينبئ عن إمكانية التلاعب بخواص وبنية المادة نفسها أو عدة مواد عن طريق إعادة ترتيب هيكلها الذري حيث أكتشف بعدها الإرتباط الوثيق و المباشر بين خواص المادة وبنيتها [1] .

لم يكن الأمر سهلا في البداية ، نظرا لغياب الوسائل و الأدوات البالغة الدقة و الصغر التي تتيح إلتقاط ذرات المادة وترسيبها من جديد بشكل طبقات رقيقة وخاصة أن هذه الطبقات ستكون هشة و سهولة الكسر، حيث بدأ العمل في مجال ترسيب الأغشية الرقيقة في منتصف القرن التاسع عشر، ففي عام 1852 توصل كل من بنزن و كروف ( Bunsen and Grove) إلى تحضير أغشية رقيقة بإستخدام تقنية التفاعل الكيميائي ، وكذلك تقنية التزديد بالتفريغ التوهجي وصولا إلى تقنية التبخير الثنائي المشترك في الفراغ و التي تم إكتشافها من قبل العالم هوكارث (Hogarth) عام 1968 [2]، ونتيجة لتغيرات الناجمة عن مخرجات الفكر البشري المتمثلة في الإبتكار والإبداع التكنولوجي و الصناعي الذي وافقته عدة ثورات علمية وعملية في تطوير الأجهزة الدقيقة و المنظومات الفعالة و المعقدة التي ساهمت بشكل كبير في تثبيت أسس هذه التقنيات مثل أجهزة التبخير الحراري كمدفع الإلكترونات وأنظمة الرش و أجهزة الإسقاط الحراري وغيرها ، بالإضافة أجهزة توصيف و دراسة الأغشية الرقيقة مثل الميكروسكوبات كالميكروسكوب النفقي الماسح وميكروسكوب القوة الذرية وأجهزة الإنبعث الضوئي مثل الأشعة السينية و أجهزة الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء ، حيث فتحت مجالا لا محدود من الإبداع في ترسيبها وتشكيلها لظهور خواص فائقة الجودة و الدقة مثل أشباه الموصلات و الأكاسيد ، التي دفعت بعالمنا لأن يكون أرق و أدق من السابق والتي كان نتاجها ثورة تكنولوجية جديدة وحيوية تعرف بثورة الأغشية الرقيقة .

الغشاء الرقيق هو غشاء من مادة ترسب على مادة أخرى تسمى بالركيزة ، هذه الأغشية لها ثلاثة أبعاد أحدها يسمى بالسمك والذي تم تقليبه بشكل كبير إلى رتبة الميكرومتر أو حتى رتبة النانومتر، تؤدي هذه المسافة الصغيرة بين السطحين الحديين إلى خلق إضطراب في الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المرسبة [3] .

إن تقنيات السيطرة على السمك وتجانسه أكسبت الأغشية الرقيقة ميزة وخصوصية تفرد بها و مواصفات مثيرة للإهتمام من نقاوة و دقة ممدت الطريق للإستفادة المثلث منها من خلال إدراجها في مختلف ميادين التكنولوجيا وتكنولوجيا النانو و الإلكترونيات الدقيقة وفي الطب و الميدان العسكري و الطيران و في البصريات و الهندسة و الميكانيك و الفضاء وغيرها من المجالات حيث لعبت دورا متزايدا في السعي اللامتناهي لتصغير المادة ورقمتها ، و فتحت المجال للباحثين للغوص في أعماق هذه المواد و إخراج ما فيها من خصائص فيزيائية مثل : الخصائص الضوئية و الكهربائية و المغناطيسية و الكيميائية مثل و الميكانيكية لتنمية الإلكترونيات الدقيقة ولتوليد الطاقة الكهربائية

لقد ساهمت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بصفة كبيرة في دراسة مواد الشبه ناقلة وترسيبها بشكل رقائق ، وذلك بفضل خصائصها الكهربائية و الضوئية و كذلك البنية المتميزة و المختلفة والتي تختلف حسب تقنيات ترسيبها و دراستها، وهي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيديه مثل (  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$  ) ،  $\text{CuO}$  ) و المحضرة بطرق مختلفة حيث تمتلك هذه الأكاسيد إزدواجية على حد سواء شفافية عالية للضوء المرئي و ناقلة جيدة للكهرباء بالإضافة إلى الإنعكاسية في منطقة تحت الحمراء [4] ، هذه الميزات الجيدة سهلت من إستغلالها في مجالات توليد الطاقة الكهربائية مثل الخلايا الشمسية ، و المتحسسات الغازية و الصمامات الباعثة للضوء ، و الإلكترونيات ، و مجال البطاريات و الكواشف و المحفزات الضوئية . وغيرها من الخصائص التي تبهرننا كل يوم .

يعد أكسيد النحاس ( $\text{CuO}$ ) من أبرز هذه الأكاسيد التي تعتبر من أشباه الموصلات المهمة ، نظرا لإملاكه فجوة طاقة صغيرة نسبيا و كذلك معامل إمتصاص عالي في منطقة الفوق البنفسجية و المنطقة المرئية لذلك فهو يستخدم في التطبيقات الكهروضوئية و خاصة المجمعات الضوئية الحرارية الشمسية حيث تتطلب هذه التطبيقات امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي [5] .

نظرا للخصائص المميزة و المثيرة لأكسيد النحاس ( $\text{CuO}$ ) التي سننتظر لها في هذا العمل البحثي ، حيث سيتم تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النحاس على شرائح زجاجية تحت درجات حرارة مختلفة ، وذلك بواسطة تقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري ثم تقوم بمعالجة العينات المحضرة في وعاء به محلول أزرق الميثيلين يكون معزول عن الضوء المرئي ، ثم تقوم بالتحفيز الضوئي المرئي و تعريضه للأشعة الفوق البنفسجية ، بعدها تقوم بقياس درجات إمتصاصها لمحلول أزرق الميثيلين لفترات زمنية معينة ، فما مدى تأثير المعالجة الحرارية على بعض الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد النحاس؟

للإجابة على هذا التساؤل قسمنا عملنا هذا إلى ثلاثة فصول كالآتي :

## الفصل الأول

تم فيه دراسة نظرية تعريفية للأغشية الرقيقة ، و شرح موجز لأهم طرق ترسيبها الفيزيائية و الكيميائية ، كما تم التطرق لشرح مبسط لطرق التنوي و النمو لهذه الأغشية على الركائز وكذا طرق توصيفها ، في أخير نعود لتركيز الإهتمام على أكسيد النحاس وخصائصه البنيوية ، و الضوئية و الكهربائية و مجال تطبيقاته .

## الفصل الثاني

يعتبر محصلة للعمل التجريبي و أهم ما تم إنجازه ، حيث يقدم أهم النتائج البصرية التي تم الحصول عليها ، وبالتالي التحصل على مجموعة من الإستنتاجات المهمة حول تأثير درجة حرارة التلدين لأكسيد النحاس (CuO) .

## الفصل الثالث

مناقشة أهم النتائج التي تم الوصول إليها من عملية ترسيب لأكسيد النحاس على شكل طبقات رقيقة في درجات حرارة مختلفة ، ثم معالجتها الضوئية عن طريق تعريضها للأشعة فوق البنفسجية بوجود محلول أزرق الميثيلين .

## قائمة المراجع

- [1] ع. هاشم ، التطورات في تقانة المواد المركبة ، إصدار إدارة العلوم و البحث العلمي ، جامعة شيفيلد هالام ، بريطانيا، 2011 .
- [2] ب ، وردة ، ب ، صبرين ، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) ، ماجستير أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2018 .
- [3] د. شياء ، خ . سمية ، تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة التركيز و عدد الطبقات ، مذكرة ماجستير ، جامعة بسكرة ، 2021 .
- [4] ع . مريم ، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية ، ماجستير أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .
- [5] ش. محمد العيد ، الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس ، ماجستير أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .

# الفصل الأول

## الأغشية الرقيقة وطرق

### ترسيبها وتوصيفها

## 1.1.1 مقدمة

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة وقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات و الأكاسيد ، لذلك أثارت الأغشية الرقيقة في تحضيرها ثورة في مجال التطبيقات ، هذه الميزات الفريدة دفعت لأن تصبح فيزياء الأغشية الرقيقة فرع من الفروع المهمة في فيزياء علوم المادة والتي تبلورت وأصبحت منهجا قائما بذاته ، فقد أصبحت في الوقت الراهن دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى أهم الوسائل المناسبة لمعرفة الخصائص التي يصعب الحصول عليها وتحديدها في حالة المواد على هيئتها الطبيعية، و وقد تم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية و الكيميائية لها بهدف تسهيل إستخدامتها في مجالات الحياة المختلفة [1] .

وبالتالي سنتعرف على الأغشية الرقيقة و بعض تقنيات ترسيبها وتوصيفها ، و ما هي مميزاتها كما سنذكر التقنية المتبعة مع شرح مبسط

## 2.1 تعريف الأغشية الرقيقة

تصنع الأغشية الرقيقة من مادة معينة أو عدة مواد مختلفة التي يتم تحضيرها بشكل طبقة واحدة أو عدة طبقات بسمك متناهي في الصغر لتموضع عدة ذرات من رتبة الميكرومتر الواحد أو عدة نانومتترات، مقارنة بالبعدين الآخرين بشكل مستوي يحدد شكل الفيلم، هذه الأبعاد لها تأثير على خصائص الفيزيائية و الكيميائية للشريحة الرقيقة [2] .

## 3.1 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

بغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة ، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة و التي تتفاعل كيميائيا معها ، ويمكن أن تكون جزء منها بحيث تتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) [3] الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات ، وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد الصلبة، أو السائلة، الغازية أو في الفراغ الشكل (I-1).

### • حالة وسط النقل الصلب

في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية [1] .

## ● حالة وسط النقل السائل

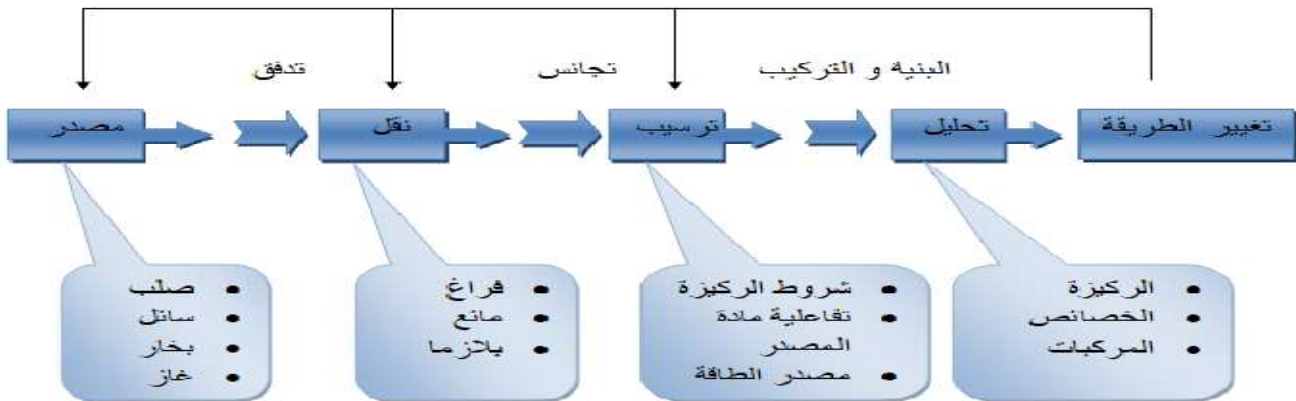
تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل : طريقة المحلول الهلامي [1].

## ● حالة وسط غازي أو فراغ

وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات ( المسار بين تصادمين ) تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الرقيقة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [4].

### 1.3.I. شروط الترسيب على الرقيقة

يعد اختيار نوعية الرقيقة من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة ، بحيث اعتمدنا في دراستنا هذه على استخدام ركائز زجاجية في تحقيق هذه الطبقات ، و ذلك إلى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما أنه يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي للرقيقة ميزات أخرى في خصائص التصنيع الجيد للأفلام الرقيقة مثل إن ارتفاع درجة حرارة الرقيقة يسبب أحيانا بإعادة تبخير الغشاء بعد أن يتشكل ، و أحيانا يكون أملس الرقيقة الباردة تسبب تكاثف البخار الساخن على سطحها فتتوزع السماكة بشكل غير متساو لذلك يجب أن تكون درجة حرارتها مكيفة بشكل ملائم لأن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الرقيقة بحيث تتوزع بشكل متجانس . الشكل (I-1) يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة .



الشكل (I-1) يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [4].

#### 4.I. آليات نمو الأغشية الرقيقة

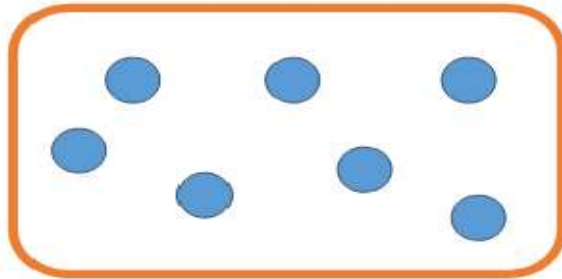
تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك أن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية لترسيب، ومن هذه العوامل نذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي إنتاج المواد المرسبة المناسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات...) [5].

##### 1.4.I. نقل المواد المرسبة إلى الركيزة

ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتوضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية :

##### 2.4.I. مرحلة توضع الأيونات

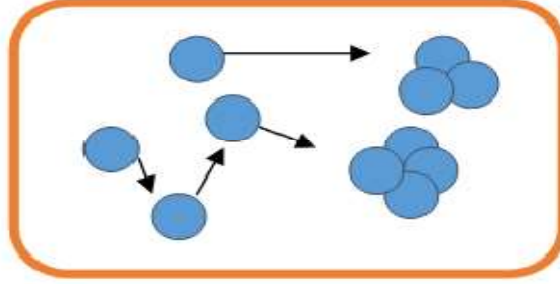
هذه الظاهرة ترافق التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ وتلتصق على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل أيونات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة، الشكل (I-2) يوضح مرحلة توضع الأيونات [7].



الشكل (I-2) مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة [7].

### 3.4.I. مرحلة الالتحام

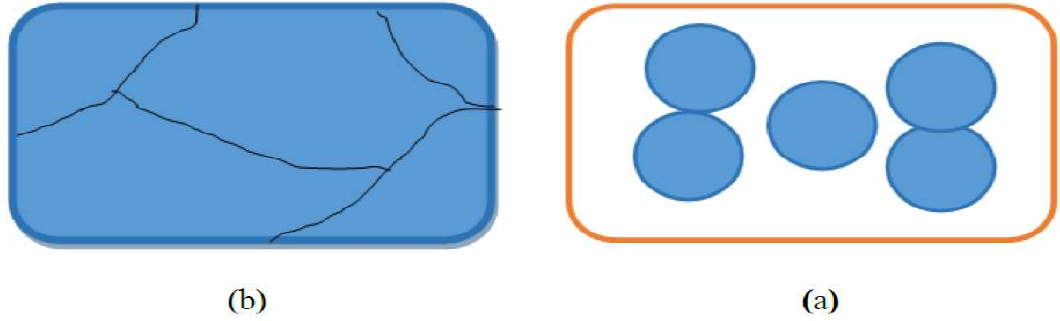
تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيبة الشكل (I-3) يوضح هذه المرحلة [6].



الشكل (I-3) مرحلة الالتحام [6].

### 4.4.I. مرحلة النمو

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) [6] وذلك بزيادة درجة حرارة الركيبة الشكل (I-4) يوضح مرحلة النمو.



الشكل (I-4) مرحلة النمو [6].

و قد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة كما هو موضح في الشكل (I-4).

#### • نمو للطبقة

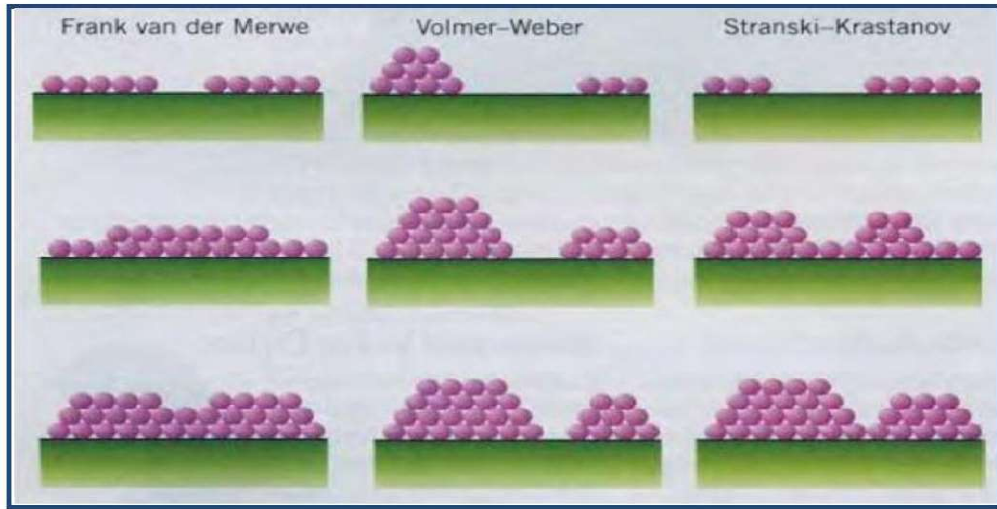
نمو ثنائي الأبعاد يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيبة ، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيبة .

## • نمو للجزر

نمو ثلاثي الأبعاد في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات .

## • نمو مختلط

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين ، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل الى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر [5] .



الشكل (I-5) أنماط نمو الطبقات الرقيقة [5] .

## 5.1. تقنيات الترسيب

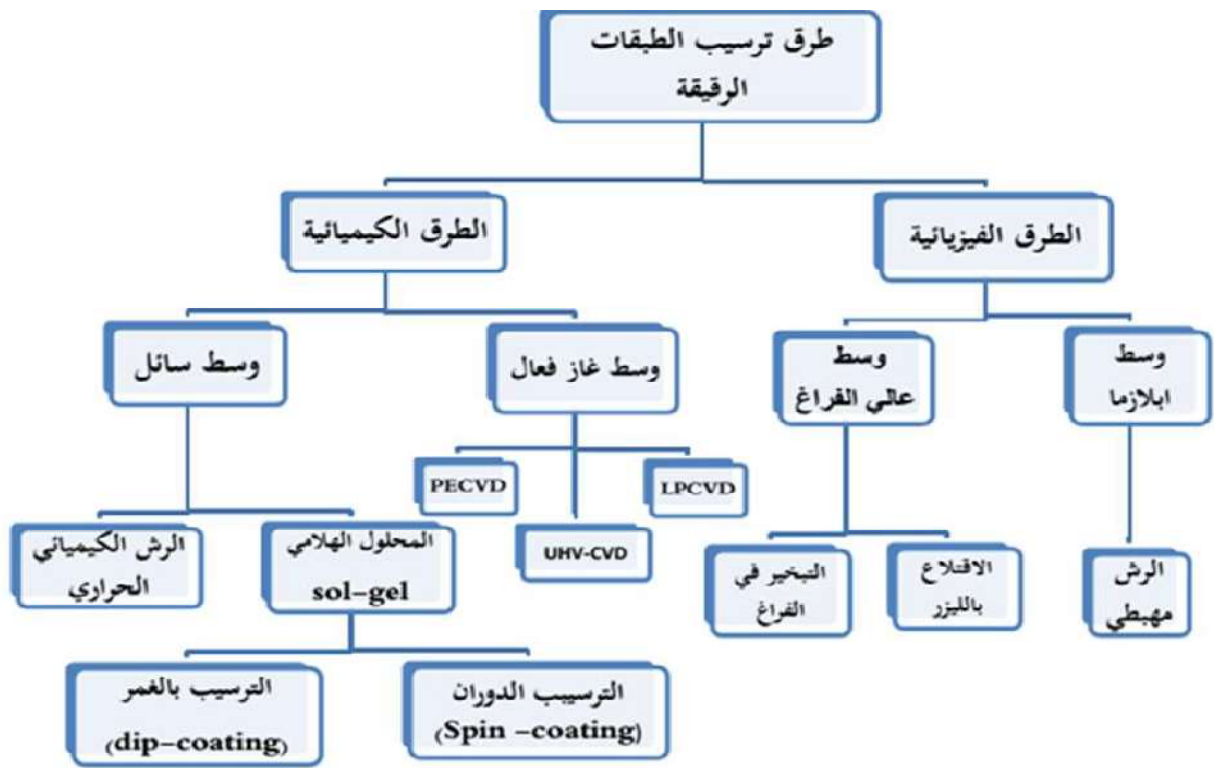
في هذا الفصل سنحاول عرض بعض المعلومات حول تقنيات الترسيب للأغشية الرقيقة و نخص بالذكر تقنية الرش بالإنحلال الحراري مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير كما هو موضح في الشكل (I-6) ، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة ، وإنسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلفة للمواد ومواصفاتها، مما دفعت الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية ، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل أهمها :

## • نوع المادة المستخدمة

● مجال استخدام الطبقات المحضرة

● طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الإستعمال و بعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفر تصنف هذه الطرق الى صنفين اساسيين حسب طرق الترسيب : تقنيات فيزيائية و كيميائية يوضح المخطط بعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [1] .



الشكل (6-I) تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [1] .

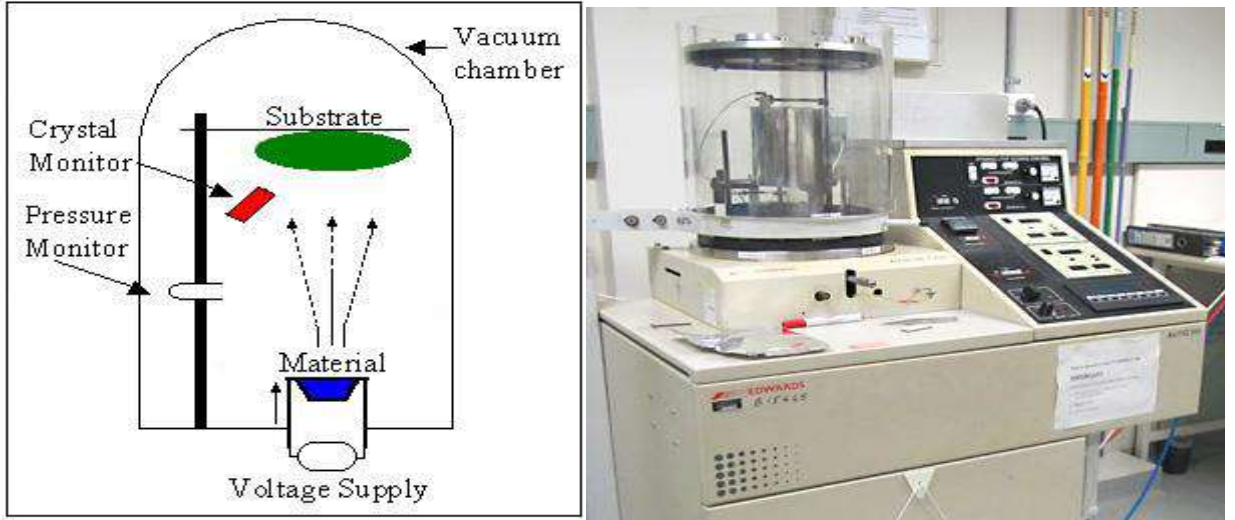
## 6.I الطرق الفيزيائية

الأفلام التي يتم الحصول عليها عن طريق الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) تكون أكثر كثافة حيث تعتمد هذه الطرق على تبخير أو طرد المواد من الأهداف مباشرة خلال حالتها الغازية لترسب على الركيزة بشكل جيد ، ويتم التحكم في عملية التوضع بسهولة كما أنها لا تسبب التلوث الجوي مقارنة بتقنية CVD .

## 1.6.I وسط عالي الفراغ

### 1.1.6.I تقنية التبخير الحراري

تعد من الطرق المهمة للحصول على خواص جيدة لطبقة المترسبة ، حيث تحضر هذه الطبقات بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض صغير وتحت ضغط نموذجي قدره من 4 إلى 10 باسكال ، يختلف الضغط حسب المادة المستعملة لتحضير الأغشية بحيث لكل عنصر ضغط خاص به لذلك يختلف التركيب الكيميائي لرواسب عن تكوين المصدر، حيث يزداد معدل التبخر للاختلاف الموجود بين ضغط بخار المصدر و الضغط الجوي ، تسخن المادة في درجة حرارة عالية لدرجة الإنصهار فتتبخر الذرات إلى السطح ، لنتشر هذه الأبخرة في الفراغ فوق المصدر فيترسب جزء كبير من الذرات على الركيزة لتشكل بذلك طبقات رقيقة بالمواصفات المطلوبة ، تعد هذه التقنية الأكثر ملاءمة لتبخير المعادن و أشباه الموصلات .



الشكل (7-I) مخطط تقنية التبخير الحراري .

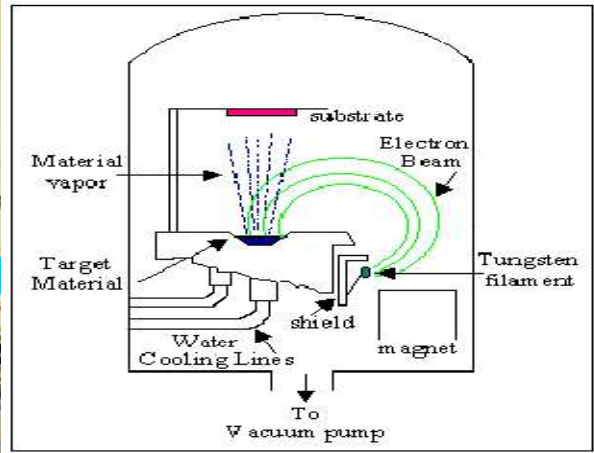
تتفرع عن هذه التقنية طرق عديدة لتبخير الحراري حسب نوع مصدر التسخين : مثل التسخين بتأثير جول و التسخين بالقصف الإلكتروني ، وتسخين بالقوس الكهربائي ، سنستعرض بإختصار هذه التقنيات المهمة في الترسيب الفيزيائي .

### 2.1.6.I. التبخير بتأثير جول

يتم تنفيذ تسخين جول بتمرير تيار قوي الشدة عبر أسلاك معدنية مقاومة لصهر في حدود A 20 – A 500 ، توضع هذه المواد في حوض أو قارب مكون من صفائح معدنية أو أوعية من السيراميك ، فيتم تسخينها عند درجات حرارة مرتفعة تصل  $1000^{\circ}\text{C}$  وتبخر المعادن لتترسب على الركيزة بشكل فيلم رقيق يختلف عن تركيب المصدر .

### 3.1.6.I. التبخير بواسطة المدفع الإلكتروني

يكون التسخين بواسطة مدفع إلكتروني حيث يتم توليد هذه الإلكترونات بواسطة مسدسات حرارية أو مدافع البلازما فعند تسخين المادة ووصولها درجة الإنصهار يتم إنشاء قصف إلكتروني يركز فيه على عينة من هذه المادة فتترسب على ركيزة تحت فراغ عالي ، مميزات هذه الطريقة كثافة طاقة عالية ناتجة عن سهولة تركيز الحزمة الإلكترونية على مساحة صغيرة من المادة و التي تعطي معدل تبخر عالي بالإضافة إلى غياب مخاطر تلوث المصدر بواسطة الحاوية التي تظل مبردة بالماء .



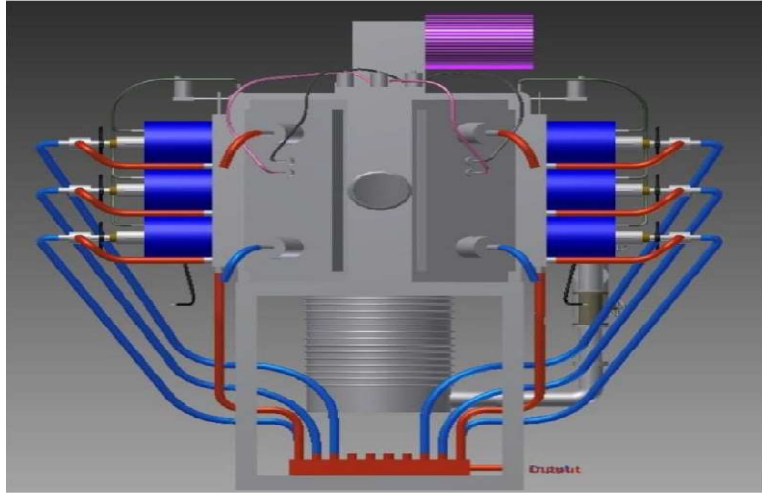
الشكل (I- 8) مخطط تقنية التبخير بواسطة المدفع الإلكتروني .

### 4.1.6.I. التبخير بتقنية القوس الكهربائي

تم هذه التقنية بإنتاج قوس بين قطبين كهربائيين بفارق جهد كاف داخل فرن كهربائي حيث يتم نقل الحرارة المتولدة عن القوس الكهربائي إلى المادة المراد ترسيبها فيتم تبخيرها في درجات حرارة عالية ويتم التسخين بطريقتين :

\* التسخين المباشر بالقوس الكهربائي عن طريق قطبين من نفس الشحنة

\* التسخين غير المباشر بالقوس الكهربائي بتطبيق قطبين كهربائيين إلى شحنة معروفة باسم فرن القوس غير المباشر



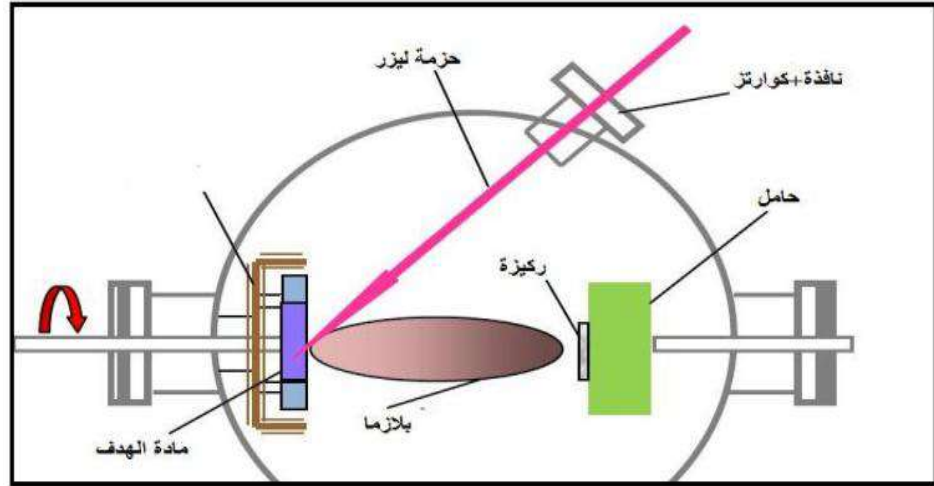
الشكل (I-9) مقطع عرضي لجهاز التبخير بتقنية القوس الكهربائي .

#### 5.1.6.I الإقتلاع بالليزر

يتمثل في تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على مساحة صغيرة من الهدف (المادة المراد ترسيبها) ، تكون كثافة الإستطاعة الليزرية الممتصة من قبل المادة كافية لكسر روابطها الكيميائية ، حيث يكون عمق الإختراق يعتمد على الطول الموجي لليزر ومدة النبض وزاوية القذف ، التي تؤدي إلى حدوث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من ذرات المادة و الإلكترونات و الأيونات المحايدة التي تتوسع في الفراغ المحيط بها بشكل عمود فتتشكل سحابة ( بلازما ) بها العديد من الأنواع الحيوية التي تساعد على ترسيبها على ركيزة عادة تكون ساخنة تبعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية لها ، لتساهم في تنوي تكاثف المواد عليها ، حيث نتحصل على طبقة متساوية القياسات بعد عدة نبضات متتالية ، هذه الخطوات تكون حاسمة في بناء البلورة من عناصر متكافئة للفيلم الناتج ، و أكثر الطرق إستخداما هي تقنية مونت كارلو .

من إيجابيات هذه الطريقة :بساطة تنفيذها ، الالتصاق الجيد ، إمكانية استخدام أهداف صغيرة ، لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة .

أما سلبياتها : تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر .



الشكل (10-I) مخطط يوضح تقنية الإقتلاع بالليزر [5].

## 2.6.I وسط بلازما

### 1.2.6.I تقنية الرش المهبطي (الكاثوديك)

مبدأ هذه التقنية يتم بإنشاء بلازما بين قطبين من غاز محايد (الأرجون) تحت ضغط الفراغ من Toor 100-1

القطبين هما : - الكاثود قطب كهربائي سالب توضع عليه المادة المراد ترسيبها تسمى بالهدف

- الأنود قطب كهربائي موجب توضع عليه الركيْزَة

هذه الأقطاب الكهربائية لها دور كذلك في تنظيف الموقع قبل الترسيب عن طريق عكس الأقطاب يختلف وضع التشغيل

حسب نوع المادة المستهدفة، حيث إذا كانت المادة من معدن عازل يكون وضع التشغيل لتيار المتناوب في حدود

(13,5 MHz) (الترددات العالية) ، وعند تشغيلها على الوضع يكون المناسب للمواد الناقلة حيث يختلف جهد الترسيب

ما بين (2 - 5) A ، يتم قصف المادة المراد ترسيبها بواسطة أيونات الأرجون ، تقوم هذه الأيونات بمزيق سطح المادة حيث

يكون عمق الإختراق حسب طاقة الأيونات والتي تكون عالية تصل إلى (3 - 10) Kev ونوع المادة المستهدفة قد تكون من

معادن ناقلة أو عازلة أو أكاسيد ، يتم حقن الأوكسجين من نفس مورد حقن أيونات الأرجون ، حيث ترتبط المادة المستهدفة

مع الأوكسجين لتشكيل أوكسيد في بلازما مكونة تقريبا من نفس عدد الإلكترونات و أيونات الأرجون بالإضافة إلى ذرات

الأرجون المحايدة ، البلازما هنا ضرورية لجعل الغاز موصولا و الذي يمكن من تسريع الأيونات المتولدة للوصول إلى الهدف ، إن

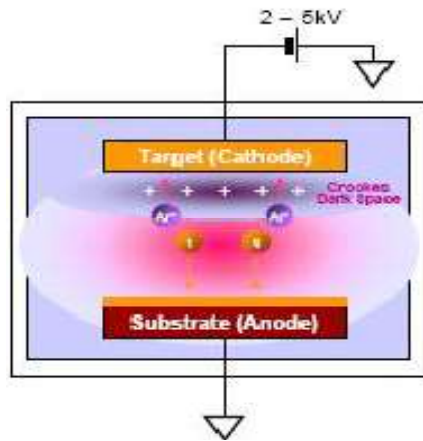
المعالجة بالرش الكاثوديكية بسرعة عالية تتطلب تقنيات تبريد فعالة لمنع التلف الناتج عن إرتفاع درجة الحرارة ، لكنها تعتبر الأنسب لترسيب مجموعة كبيرة من المعادن و أشباه الموصلات و العوازل و السبائك و المركبات ، بالإضافة إلى جودة الفيلم تتفرع عن هذا النوع من الرش الحراري أربعة أنواع إعتادا عن وضع تكوين البلازما أو طبيعة الهدف وكذا حسب وضع التشغيل.

#### 1.1.2.6.I. الرش التفاعلي

هي تقنية رش يتم فيها إدخال غاز تفاعلي عن طريق مضخة غاز لتفعيل الوسط التفاعلي بغازي الأوكسجين والأرجون في غرفة تفرغ تتفاعل فيها المادة المسحوقة كيميائيا مع الغاز فيتسبب المركب الناتج على الركيزة الموضوعة في الأسفل ، يمكن في هذه التقنية إستخدام خليط من الغازات الحاملة المتفاعلة كالأوكسيدات و النترات و الكربوهيدرات .

#### 2.1.2.6.I. الرش بالتيار المستمر

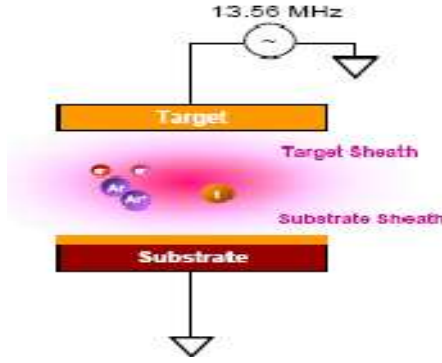
هي الطريقة الأبسط و الأكثر إستخداما للمواد الناقلة مثل المعادن ، فمن السهل مراقبته و السيطرة عليه ، حيث توضع المادة المراد تبخيرها على سطح الهدف الذي يمثل قطب الكاثود السالب (-) ، وتوضع الركيزة كقطب موجب (+) الأنود ، في غرفة غنية بغاز الأرجون يطبق بين القطبين فرق جهد كبير جدا ما بين 2 Kv إلى 5 Kv من مصدر ثابت عبر الدايمود ، حيث تتأين ذرات الأرجون نتيجة لتسارع الإلكترونات الحرة بفعل فرق جهد هذه الإثارة تعمل على تبخير ذرات المادة المستهدفة لترسب على شريحة بشكل فيلم رقيق .



الشكل (I - 11) مخططا توضيحيا لمنظومة بالبلازما لترسيب بالتيار المستمر .

### 3.1.2.6.I. طريقة الترسيب بتيار المتناوب

تتكون هذه التقنية من تزويد النظام بصمام ثنائي لتيار متناوب على ترددات عالية في هذا النظام ، حيث يكون مصدر للجهد من ذروة إلى ذروة تزيد عن (1000°C) ، و تردد غالبا ما يتم تعيينه على (13,56 MHz) وهي قيمة قياسية لكنها تختلف من مادة إلى مادة من تكوين المادة المستهدفة ، يتم إنشاء البلازما في هذا النظام عن طريق الإقتران السعوي (السعة) .



الشكل (I-12) مخططا توضيحيا لمنظومة بالبلازما لترسيب بالتيار المتناوب .

### 4.1.2.6.I. الرش المغناطيسي

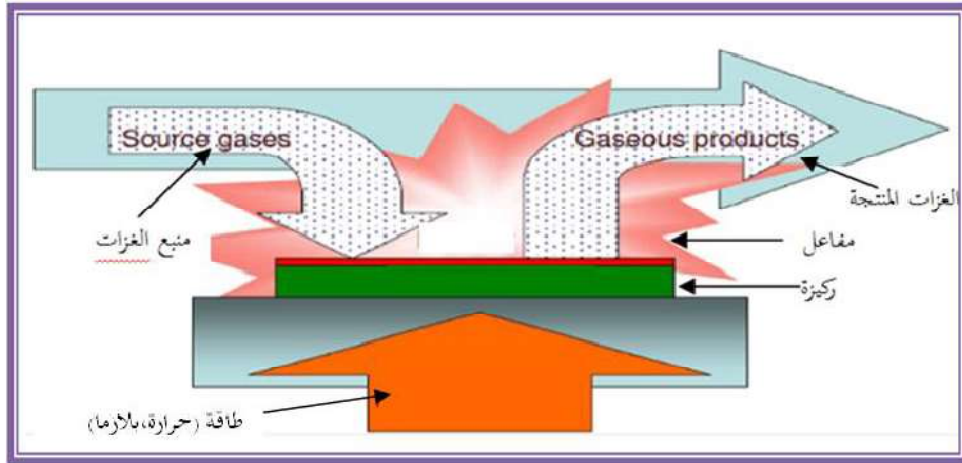
هي تقنية رش محبطي يتم فيها وضع مغناطيس خلف الكاثود (الهدف) يتم إنشاء مجال مغناطيسي عمودي تكون فيه الإلكترونات محاصرة بالقرب من الهدف ، وجود الإلكترونات يزيد من احتمال وجود ذرات غاز مؤينة متاحة بشكل كبير لتزيد من معدل تآكل المادة المستهدفة و ترسيبها على الركيزة .



الشكل (I-13) مخططا توضيحيا لمنظومة بالبلازما لترسيب المغناطيسي .

## 7.I. الطرق الكيميائية

أول إستخدام لهذه التقنية كان سنة 1983 (لتوضع التنغستين من أجل المصابيح التوهج) [8] ، في هذه التقنيات تكون التفاعلات كيميائية بين عناصر الغازات المكونة للبخار ، و التي تترسب على سطح الركيزة عادة تكون ساخنة .



الشكل (I-14) مبدأ تقنية ترسيب الكيمائي في طور البخار CVD [8] .

تتضمن هذه المنظومة ثلاث أجزاء رئيسية هي :

\* جهاز تغذية المكونات الغازية .

\* مفاعل الترسيب ( وهو نوعان مفاعلات الجدار الساخن و مفاعلات الجدار البارد) .

\* جهاز الإسترجاع لإعادة تدوير الغاز.

ومن بين شروط الحصول على فيلم رقيق و متجانس أن تكون المواد المكونة للطبقة عالية التطاير لتساعد على الترسيب الجيد ويتم تنشيط هذا التفاعل عن طريق عدة تقنيات نذكر منها :

### 1.7.I. وسط غاز فعال

#### 1.1.7.I. الترسيب الكيميائي للأبخرة

وجدت عمليات الترسيب بالبخار ذات درجات الحرارة العالية بين (500 – 2000) C° حسب طبيعة المادة المرسبة

لإنتاج الأغشية الرقيقة والطلاءات ، لها تطبيقات متزايدة في تقنيات متنوعة مثل تصنيع الأجهزة الإلكترونية [1] .

### 2.1.7.I. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما ( PACVD )

تستخدم هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي و هذا يسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا ( أقل من 300°C ) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد ، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة و بالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة [1] .

### 3.1.7.I. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD)

تستخدم هذه الطريقة البلازما لتنشيط التفاعل الكيميائي ، كما أن هذا التفاعل يتم في درجة الحرارة المنخفضة ، لأن درجات الحرارة العالية تؤدي إلى ظهور شوائب على مستوى الطبقة المتوضعة، غير أن لتحسين جودة الطبقات المتوضعة فمن الضروري تسخين ركائز قليلا [1] .

### 4.1.7.I. الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض ( LPCVD )

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط من، الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون يتراوح بين  $10^{-3}$  Pa (10<sup>-3</sup> Pa) [8].

### 5.1.7.I. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD)

يتم استخدام أشعة الليزر إما لتفعيل المواد الغازية وإما لتسخين الركيزة لزيادة التفاعل على سطحها .

### 6.1.7.I. الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي ( UHV-CVD )

في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa [1].

## 2.7.I. وسط سائل

### 1.2.7.I. ترسيب الكهروكيميائي

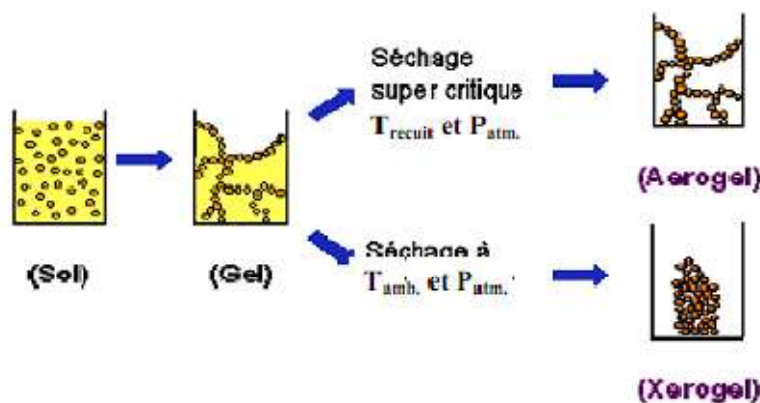
يستخدم الترسيب الكهروكيميائي بشكل عام لنمو المعادن و تحضير الأكاسيد المعدنية ، حيث يمكن التحكم بدقة في سماكة الأغشية و التي تكون موحدة على الطول الركيزة حتى و إن كانت ذات أشكال معقدة عن طريق ضبط الإعدادات حيث يعمل الجزء المراد تغطيته كهبط ( قطب كهربائي سالب ) في خلية التحليل الكهربائي ، ويكون وسط التفاعل عبارة عن محلول ملحي من المعدن المراد ترسيبه ، أما المصعد (القطب الموجب ) عادة ما يكون كتلة من هذا المعدن أو من مادة صلبة خاملة

موصلة ، ويتم توفير التيار من مصدر خارجي لتيار المستمر و الذي بوجود زوجي الأكسدة و الإرجاع تتم عملية ترسيب الغشاء أو الطلاء ، حيث تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في صناعة الخزف و لتحسين الصفات السطحية للأشياء مثل الأسطح لمقاومة الإحتكاك و التآكل و التزيت و الإنعكاسية ، وموصلية الكهربائية و لتصنيع الصفائح المعدنية ذات الشكل المعقد ، وكما يستخدم لتنقية المعادن مثل معدن النحاس .

### 2.2.7.1 تقنية المحلول الهلامي (Sol-gel)

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام ، بفضل أعمال العالم ، و هي إحدى التقنيات المستخدمة بكثرة لتصنيع مواد النانوية، تطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية و المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام، تعتمد هذه التقنية على تشكيل معلق غروي جيلاتيني يدعى باسم Sol ، حيث وجد أن الجزيئات الغروية أكبر بكثير من الجزيئات العادية ، والتي تظهر بحجم كبير عند مزجها مع المواد الغروية السائلة لتبدو الجزيئات واضحة ذلك من أجل تحويل الشبكات إلى ثلاثية الأبعاد ضمن الطور السائل المستمر لتكونها على شكل مادة هلامية هي Gel [1] .

يمكن استخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الرقيقة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الرقيقة) .



الشكل (I-15) المراحل الأساسية لآلية SOL-GEL [9] .

## • الترسيب بالغمس ( Dip-coating )

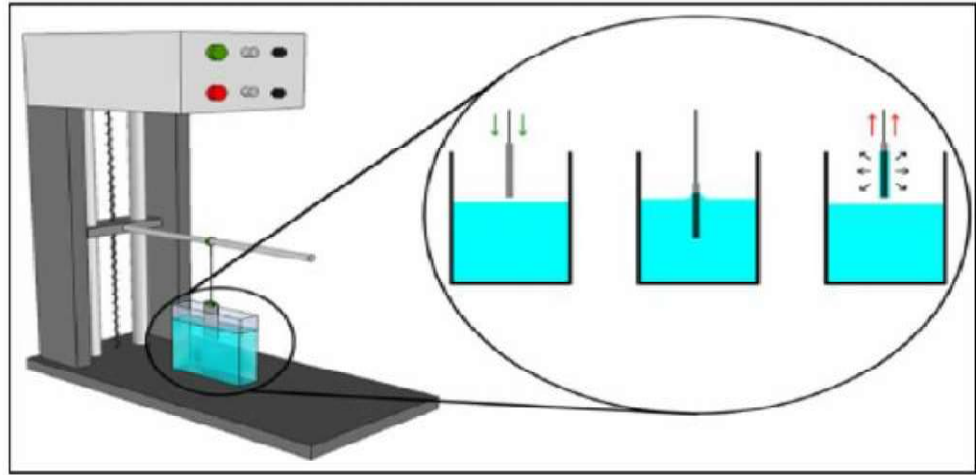
هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي تعتمد على غمس الركيزة في المحلول الهلامي و سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية ، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس و أخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة ، يوضح طريقة الترسيب بالغمس بالشكل (I-16) .

و يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي :

\* غمر الركيزة .

\* سحب الركيزة بسرعة .

\* تبخر المركبات المتطايرة .



الشكل (I-16) رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس [1] .

## • الترسيب بالطرد المركزي (Sol-gel)

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة معينة مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فنتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا

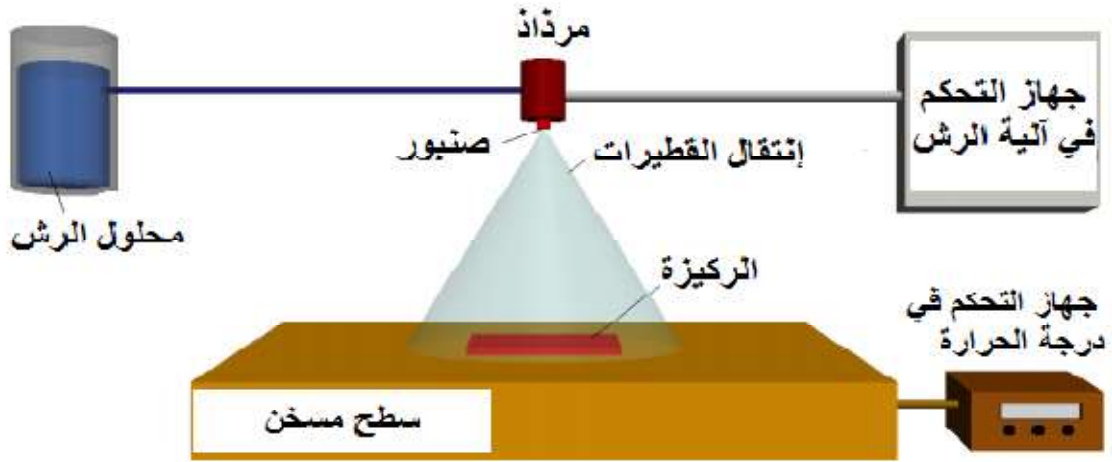
الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية و التبلور .



الشكل (I-17) رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطرد المركزي [1] .

### 3.2.7.I تقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري (Spray pyrolyse)

هي الطريقة الأكثر شيوعا في تحضير الأغشية الرقيقة لكونها تتميز بالبساطة و قلة تكلفتها ، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hottle) وذلك عام (1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم . وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية لتحضير النباتات ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة و تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية ، التي تحضير فيها الأغشية من المحاليل المائية للمواد، وتم في الظروف الجوية الإعتيادية ، حيث تتكون منظومة الرش الحراري من جهاز الرش الموصل بوعاء به محلول المادة المراد ترسيبها ، ومضخة هوائية التي تحت الضغط معين تسمح للمرذاذ برش المحلول على الركيزة المقابلة للبخاخ بمسافة معينة ، و بقطرات دقيقة يتم تحلل هذه المركبات المذابة على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة ، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة، كنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق في هذا التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ،أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك تعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة تحت درجة حرارة معينة وذلك حسب نوع المادة المستخدمة ، ومن ميزات هذه التقنية أنها ذات معدلات ترسيب عالية وأغشيتها ذات إتصاقية جيدة بالقاعدة ، كما أنها تمكننا من مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء ، وهي من الطرق المناسبة لترسيب أغشية الأكاسيد و كبريتيدات و كلوريدات [11] .



الشكل (I-18) رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [10].

### 1.3.2.7.I العناصر الرئيسية للتركيب هي

**الضاغط:** يسمح بضغط الغاز الحامل (في حالتنا الهواء)، تحت ضغط يمكن التحكم فيه ، هذا يدفع المحلول للفوهة .  
**الحامل:** على شكل علبه 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 الحرارية ، حيث يعتبر حجم القطرة له دورا كبيرا في تشكيل الطبقة الرقيقة ، ففي حالة ما إذا كان حجم القطرة كبيرا، نسبيا فان الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول ، فعند اصطدام القطرة بالركيزة تتكون طبقة غير متجانسة و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية ، أما إذا كان حجم القطرة صغير جدا فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة [1] .

وتتماز هذه التقنية بإيجابيات تتمثل في :

- تقنية اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة .
  - يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة وإستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن .
  - يمكن تغيير عوامل التسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة .
  - يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب بتحضيرها بطرائق الأخرى .
- أما عيوب هذه التقنية هي
- أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة .
  - تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو بإستخدام السبائك .

#### 4.8.I تطبيقات الأغشية الرقيقة

ساهمت تقنيات الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية، وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في تطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجالات الأتمار الصناعية و الإتصالات وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي ليزرات أشباه الموصلات كما تستخدم كمتسعات وثنائيات ومقاومات في الدوائر الكهربائية هذا فضلا عن استخدامها في دوائر الفتح والغلق والذاكرة وكمرشحات ومرايا عالية الكفاءة إلى غير ذلك من استخدامات الواسعة ومن بين هذه التطبيقات :

#### (1) التطبيقات الضوئية *Optical applications*

في المجالات الضوئية تم إستعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الضوئية، وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والإتصالات والكواشف الضوئية، كما استخدمت في عمليات التداخل التي وظيفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الإستنساخ، وقد إستخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية (*Optical filters*) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الإنعكاس (*Antireflection*) إضافة إلى المرايا والمرشحات القطعية (*Edg Filters*).

## (2) التطبيقات الإلكترونية *Electronic applications*

تم إستثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (*Capacitor*) ، الثنائيات (*Diode*) و الثنائيات العضوية الباعثة للضوء ، الدارات المتكاملة، المقاومات وفي الترانزستورات، إضافة إلى الإستعانة بها في الوصلة (PN)، أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق كما أستخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (*LEDs*) ، ولوحات العرض البلازمية ، إضافة إلى الحاسبات الرقمية (*Digital compute*) ، أجهزة الإستشعار الكهروضغطية ، أشباه الموصلات و الموصلات الفائقة .

## (3) التطبيقات المغناطيسية *Magnetic applications*

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية مثل ذاكرة الكمبيوتر (*Magnetic memory Devices*) ، المضخات (*Amplifiers*) ، والكواشف (*Detectors*) ، كما تم إستعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدججة وفي أجهزة الأمان .

## (4) التطبيقات الكيميائية *Applications chemical*

تستعمل في الطلاءات لمقاومة التآكل و الطلاءات التحفيزية ، أجهزة إستشعار الغاز، الدهانات الواقية .

## (5) التطبيقات البيولوجية *Biological applications*

أجهزة الإستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية، المواد المتوافقة حيويًا .

## (6) التطبيقات في المجالات الحرارية *Applications in thermal areas*

أستخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري ، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية ، وذلك بإستخدام طبقة أو حاجز ليققل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية) .

## (7) التطبيقات الطبية *medical applications*

مكونات المواد الحيوية ، صمام القلب، العضو الإصطناعي، حماية الأجزاء المزروعة في جسم الإنسان، أجهزة الإستشعار العصبية .

## 9.I تقنيات التحليل

تكن أهمية تقنيات التحليل في تحديد خصائص المواد و معرفة العديد من الثوابت المميزة لها ، لذلك سنتطرق الى ذكر

التقنيات المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة

### 1.9.I الخصائص البنيوية

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الاغشية المتحصل عليها ، من طبيعة و نظم وصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء ، كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير و غيرها من المؤثرات الأخرى، حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة احدى التقنيات المختلفة لحيود الاشعة السينية .

#### 1.1.9.I. انعراج الاشعة السينية ( DRX )

تعد 95 % من المواد الصلبة عبارة عن بلورات، فعندما تتفاعل الأشعة السينية (RX) مع المادة البلورية نحصل على

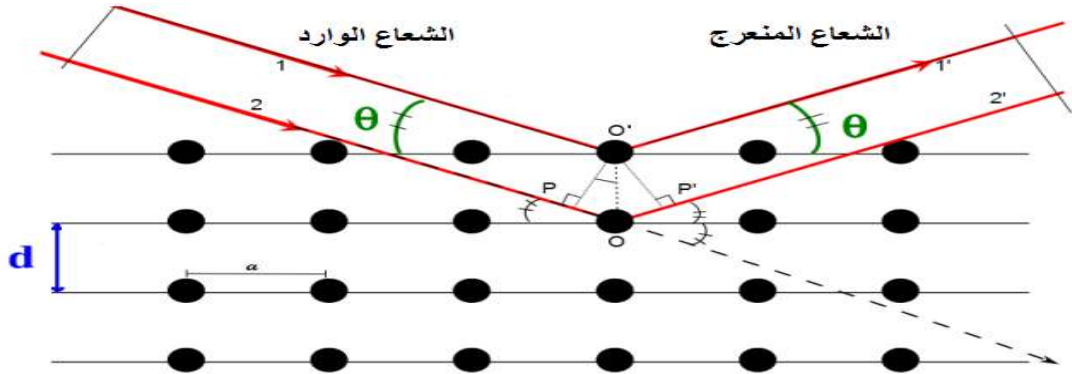
نمط إنعراج، نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة ، تهدف طريقة الإنعراج المستعملة

لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور ( polycrystalline ) إن سهولة الوصول إلى إنعراج الأشعة السينية تجعلها

طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية . هذه التقنية صالحة للمواد

الصلبة أو الأغشية ، تمثيل الطور والحجم البلوري ، المواضع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات [12]، ويمكن

تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل (I-19) .



الشكل (I-19) مخطط يوضح انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية [10].

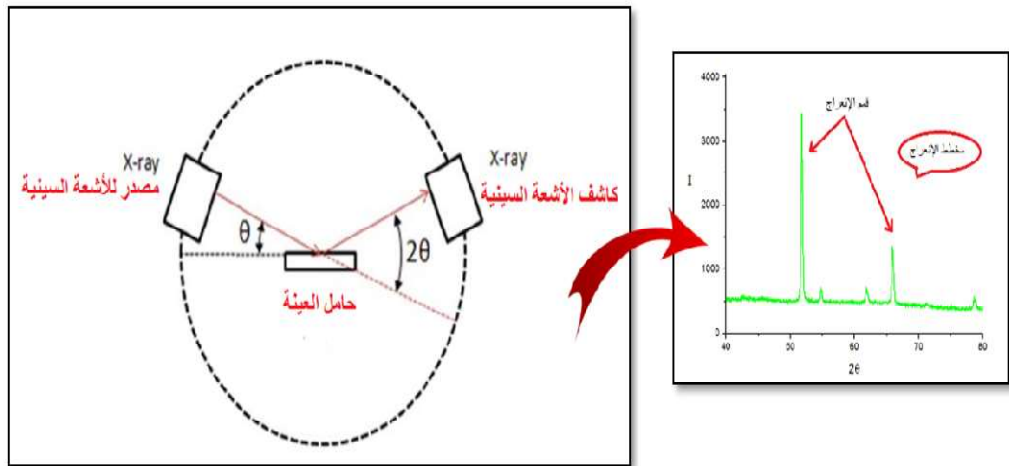
### 1.1.1.9.I مبدأ انعراج الأشعة السينية

(1. I)  $n\lambda=2d_{hkl} \sin \theta$  يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ :

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية .

$\theta$  : زاوية انعراج الأشعة السينية .

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



الشكل (I-20) رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية [12] .

### 2.1.1.9.I الخصائص البنيوية

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من

الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد للتركيب بنية أكسيد النحاس بنية (مكعبة) ،

بحيث ان العلاقة بين المسافات الذرية للسطوح ( hkl ) والثوابت البلورية تكون كالتالي [12] :

$$(2. I) \quad dhkl = a_0 / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

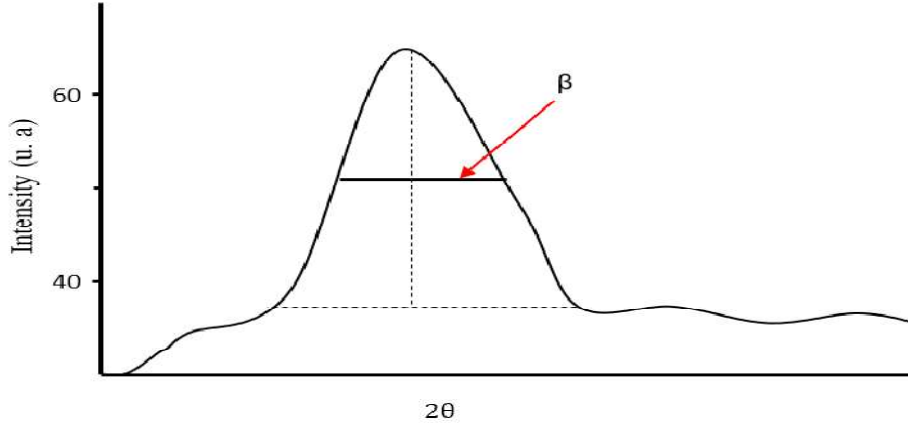
إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة . ويعبر عنه بإستخدام عبارة شيرر التالية :

$$(3. I) \quad D = k\lambda / \beta \cos\theta$$

يأخذ  $k$  كتابت قيمته 0,9 .

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

$\beta$ : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة .

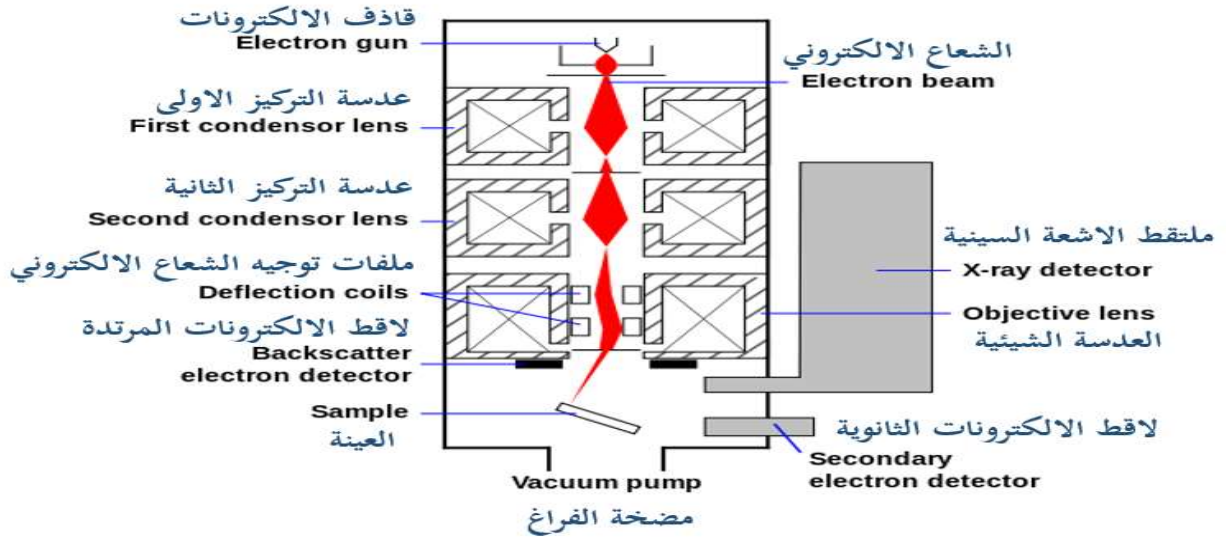


الشكل (I-21) طريقة تحديد عرض منتصف القمة  $\beta$  [6].

### 1.10.I الخصائص الضوئية

#### 1.1.10.I المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

المجهر الإلكتروني الماسح هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينية عن طريق مسح ذلك السطح مع شعاع مركز من الإلكترونات، تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتكوينه ، يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستخدام المسح النقطي ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة ، كما يمكن الحصول على صور من رتبة 1 نانومتر، ويمكن مشاهدة العينات في فراغ عالي، في فراغ منخفض، وفي مجموعة واسعة من درجات الحرارة المنخفضة جدا أو المرتفعة ، إن أسلوب المجهر الإلكتروني الماسح الأكثر شيوعا هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات مثارة بواسطة شعاع الإلكترون ثم يتم إنشاء صورة تعرض تضاريس السطح [5].



الشكل (I- 22) رسم تخطيطي يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح [5] .

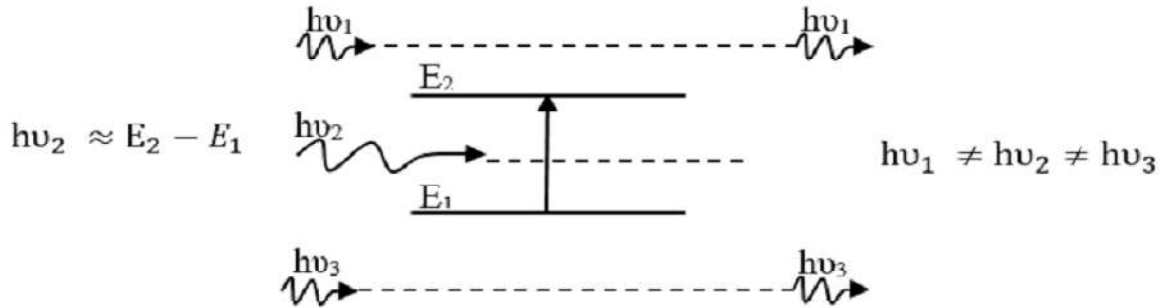
تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منه قياسات النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الأغشية الرقيقة و الفاصل الطاقى .

### 2.1.10.I مطيافية الأشعة تحت الحمراء

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات (امتطاط أو إنشاء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها إهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (4000 - 14000 cm<sup>-1</sup>) .
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (650 - 4000 cm<sup>-1</sup>)
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (20 - 650 cm<sup>-1</sup>)

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [10].

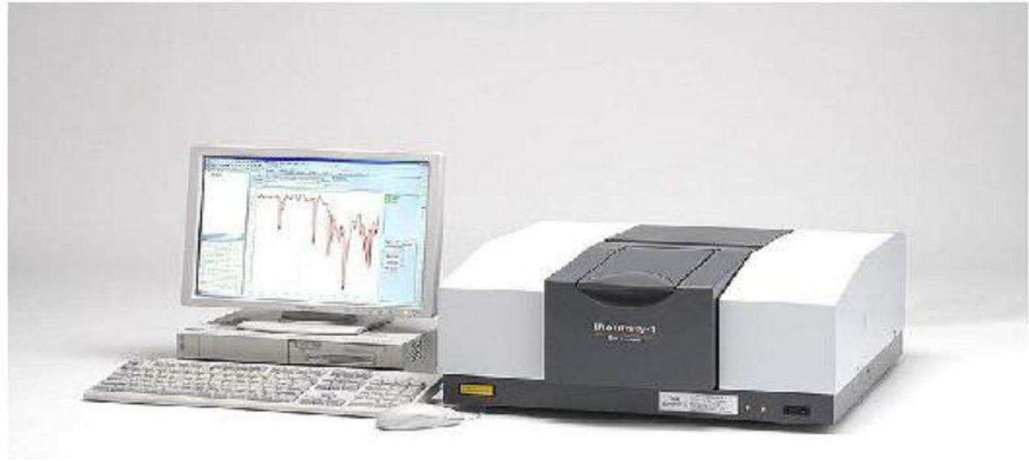


الشكل (I-23) رسم تخطيطي يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء [10].

الفوتون الذي طاقته ( $h\nu$ ) المساوية لفارق الطاقة ( $E_2 - E_1$ ) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [10].

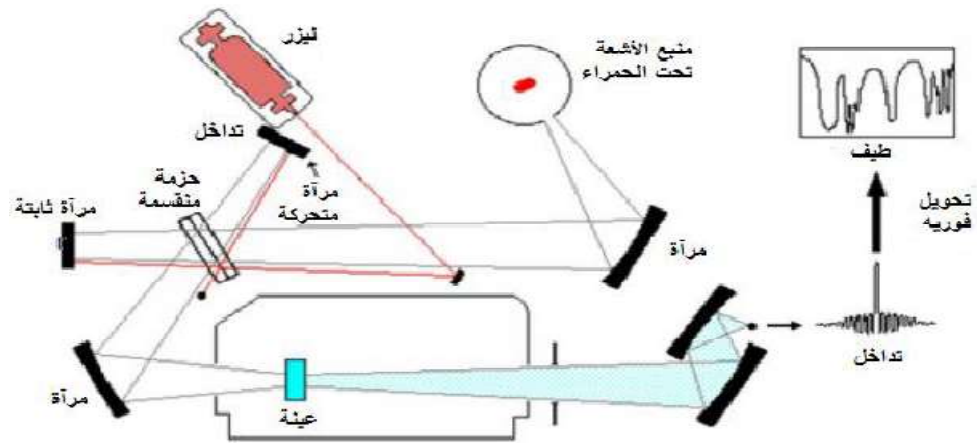
#### 1.2.1.10.I كيفية عمل جهاز مطيافية ( IR )

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (IRAffinity-1) يستخدم من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات، ثم يتم مقارنة نمط الامتصاص مع أطيف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة [13].



الشكل (I-24) جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه [13].

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآة العتبة، يمكن لوحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحني، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف عادة يكون حراري يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [13].



الشكل (I-25) رسم تخطيطي لأحد نماذج مطياف IR الحديثة.

### 3.1.10.I. التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة تستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، حيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي ( 50 - 800 nm ) ، الأشعة فوق البنفسجية مجالها بين

( 200 - 350 nm ) لتحقيق هذه الدراسة نستخدم جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer)

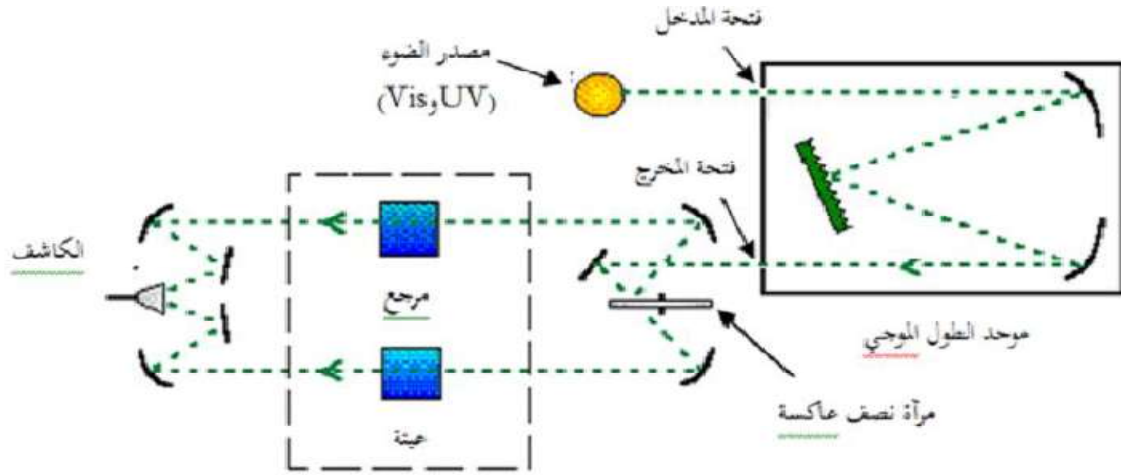
يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين ( التنغستن- الديتيريوم ) [1] كما هو موضح في الشكل (I- 26) .



الشكل (I- 26) جهاز التحليل الطيفي ( UV-VIS ) .

حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي. بعد عملية معالجة الموجة تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسّم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة ( زجاج مرسب عليه شريحة من المادة ) والأخرى عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج ( كونه يمتص الضوء المرئي )، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها يوضح الشكل من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في

مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقي، معامل الإنكسار...إلخ [6].



الشكل (I-27) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [6]

#### 4.1.10.I. تحديد معامل الإمتصاص

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) وكذلك معامل الخمود ( $k$ ) للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) وتسمى اختصارا بعلاقة (Beer) [14] ويعطى بالعلاقة :

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

$d$ : سمك الغشاء الرقيق .

في حالة أخذنا النفاذية ( $T(\%)$ ) يعطى معامل الإمتصاص بالعلاقة :

$$(5.I) \quad \alpha = 1/d \ln(100/T)$$

أما معامل الخمود يعطى بالعلاقة :

$$(6.I) \quad K = \alpha \lambda / 4\pi$$

### 5.1.10.I. تحديد الفاصل الطاقي

يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر يعرف الفاصل الطاقي  $E_g$  بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالحضورة أو المنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستق فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص  $(\alpha)$  والفاصل الطاقي  $E_g$  تعطى بعلاقة (Tauc) [10] كالآتي :

$$(7.I) \quad (\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

A : ثابت .

$E_g$  : الفاصل الطاقي ووحدته (eV).

$h\nu$  : طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحنى بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) وبمد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ) التي تمثل قيمة الفاصل الطاقي وهذا ما يحقق المعادلة :

$$(8.I) \quad (E_g = h\nu)$$

ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للإنتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي للإنتقال المباشر المسموح

### 6.1.10.I. تحديد طاقة أورباخ

عند تغير البنية الإلكترونية لمادة فإنها تسبب اضطراب في مستويات طاقتها فينجبر عنها تذبذب في قيمة عرض الفجوة الطاقية ( $E_g$ ) ما يمكن تفسيره ووصفه عبر طاقة أورباخ ( $E_u$ ) [10] حسب العلاقة الآتية :

$$(9.I) \quad \alpha = \alpha_0 e^{(h\nu/E_u)}$$

$\alpha_0$  : ثابت .

بتبسيط العلاقة الأخيرة يظهر أن  $(1/E_u)$  ماهو إلا ميل للمنحنى  $(\ln\alpha)$  بدلالة ( $h\nu$ ) :

$$(11.I) \quad \ln\alpha = \ln\alpha_0 + (h\nu/E_u)$$

$E_u$  : طاقة أورباخ .

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

## 11.I. أكسيد النحاس

### \* معدن النحاس

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ ( $Cu^{+2}$ ) وكذلك النحاس ثلاثي التكافؤ ( $Cu^{+3}$ ) ، يتبلور كذلك في بنية مكعبة مركزية الوجوه [17].

### \* أكسيد النحاس (CuO)

أكسيد النحاس الثنائي (CuO) هو مادة صلبة شبه ناقلة من نوع p ، تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من (p-type)، لا يذوب في الماء أو القواعد، ويمكن الحصول عليه إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء إنتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من ( $Cu_2O$ ) خلال تغيير الطور، وذلك حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة وغيرها وفق التفاعلات الكيميائية التالية [15].



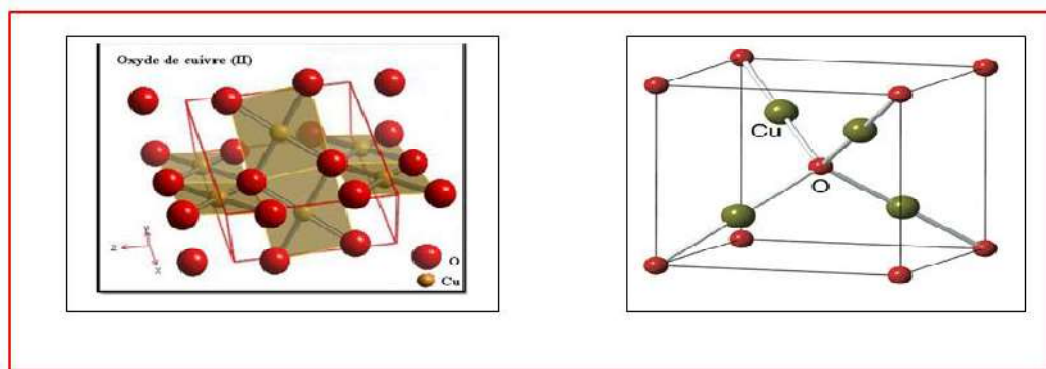
الأسماء العلمية له (*ténorite*) و (*cupric*) ويعتبر من أكاسيد النحاس المستقرة ، كما يتميز (CuO) بكونه عديم الرائحة ، يمتلك طبيعة غير سامة ، إمكانية توفره ، انخفاض تكلفة إنتاجه إذ يكون في الطبيعة شكل مسحوق بلوري ذو لون البني الغامق المائل للسواد، كما أنه يمتلك فجوة طاقة بصرية تقدر بـ (3 – 1.5) eV .

إن الطول الموجي القاطع لمادة (CuO) هو (680nm) أما معامل الإمتصاص فهو ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) عند طول موجة (500nm) ، وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في مجال الطاقة الشمسية و إستخداماته في المحفزات الصناعية و الكيميائية و الكهربائية [10] .

### 1.10.I. البنية البلورية لأكسيد النحاس

النحاس معدن متعدد التكافؤ متاح كثيرا ويتفاعل بسهولة مع الأكسجين ليشكل بدوره ثلاث أنواع من الأكاسيد هم أكسيد النحاس الأحادي ( $Cu_2O$ ) ، أكسيد النحاس الثنائي (CuO) و ( $Cu_3O_4$ ) ، ويعتبر أكسيد النحاس الأحادي ( $Cu_2O$ ) أكثر انتشار أكسيد النحاس هو مركب كيميائي صيغته (CuO) ، بتركيبه البلوري أحادي الميل (Monoclin) من نوع متمرکز القاعدة (bcc) ، وثابت شبكة ( $a = 4.6837 \text{ \AA}$ ) تحتوي خلية الوحدة لأكسيد النحاس على 4 جزيئات (CuO)

، حيث يحيط بكل ذرة (Cu) أو (O) أربع ذرات مجاورة من النوع الآخر (عدد الجوار الأقرب) ، على سبيل المثال في المستوي (110) تحاط كل ذرة (Cu) بأربع ذرات (O) التي تقع في زوايا متوازي  $Z=4$  سطوح (متوازي مستطيلات) ، في حين تحاط كل ذرة (O) بأربع ذرات (Cu) والتي تقع عند زوايا رباعي سطوح مشوه، له قدرة على امتصاص نسبيا [15]، كما يبين الشكل (I-28) ، بالإضافة إلى بعض الخصائص البلورية موضح جدول (I-2) [15].



الشكل (I-28) البنية البلورية لأكسيد النحاس [15].

الخصائص البلورية	
C2/c	الزمرة الفضائية
a=4.6837 Å° b=3.4226 Å° c=5.1288 Å° (أحادية الميل) $\gamma = \alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.548^\circ$	البنية البلورية
81.08 Å°	حجم الخلية
4[CuO]	محتوى خلية الوحدة
1.96 Å°	طول الرابطة Cu-O
2.62 Å°	طول الرابطة Cu-Cu
2.90 Å°	طول الرابطة O-O

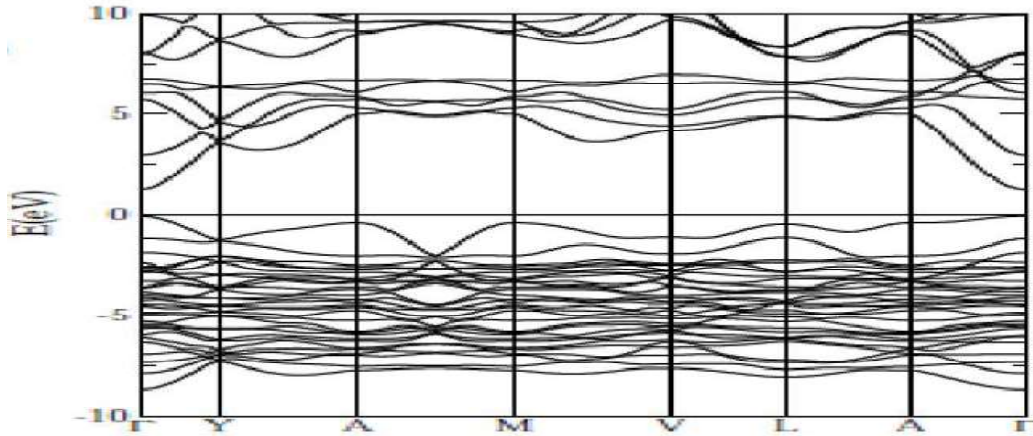
جدول (I-1) الخصائص البلورية لأكسيد النحاس [15].

## 10.I.2. الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس

تمتلك أغشية أكسيد النحاس فاصل طاقي مباشر يختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة، جدول (2-I) يوضح الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس [15].

(1.5 – 3)ev	الفاصل الطاقي
2.09 ev	طاقة النطاق الممنوع في درجة حرارة المحيط (Eg)

جدول (2-I) الفاصل الطاقي للأكسيد [15].



الشكل (29-I) يبين بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس [10].

## 11.I.3. الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس

يعتبر أكسيد النحاس نصف ناقل من نوع P، كما أنه يعد مادة فيرومغناطيسية مضادة وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها مع مقاومة جيدة [1,6]، بالإضافة إلى تغير بعض الخصائص الكهربائية مثل المقاومة، وذلك حسب طرق الترسيب، على سبيل المثال تكون الأغشية المحضرة بطريقة التريز أو بطريقة الترسيب الكيميائي لأجخرة البلازما ذات مقاومة منخفضة  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  و  $(0.5 - 5) \Omega \cdot \text{cm}$  على الترتيب [21]، جدول (3-I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس.

نوع P	نوع نصف الناقل
$(10-100) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$	الحركية $\mu$
$10^{10}-10^{16} \text{ cm}^3$	تركيز حاملات الشحنة N
0.98 $m_e$	كتلة الإلكترون عند نطاق التوصيل
0.58 $m_e$	كتلة الثقب عند نطاق التكافؤ
7.5	ثابت العزل النسبي
0.60 $\mu\text{B}$	عزم مغناطيسي

جدول (3-I) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس CuO [1,15]

#### 4.10.I. الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس

يعتبر أكسيد النحاس من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريب ، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص ، أهمها إمتصاصيته العالية في مجال المرئي حيث يبلغ معامل الإمتصاص ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) عند طول موجة (500nm) بالإضافة إلى بعض الخصائص الموضحة بـ جدول (4-I) ، كما أنها تختلف حسب درجة حرارة القاعدة وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التشويب [22] .

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

جدول (4-I) بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس CuO [22] .

#### 5.11.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية أكسيد النحاس

يعد أكسيد النحاس من الأكاسيد المستقرة كيميائياً، جدول (5-I) يوضح أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس [15].

CuO	الصيغة الجزيئية
29	العدد الذري
أسود	اللون
79.545 g/mol	الكتلة المولية
1201 C°	درجة الانصهار
2000 C°	درجة الغليان
1273 C°	درجة التبخر
6.32 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة

6.4 g cm <sup>-3</sup>	الكتلة الحجمية
70j / ( kg K)	السعة الحرارية
5.5 W/ k	الناقلية الحرارية
0.015 cm <sup>2</sup> / s	الانتشار الحراري ( $\alpha$ )

جدول (I-5) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس [15].

### 6.11.I. تطبيقات أغشية أكسيد النحاس

لقيت أغشية (CuO) اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الفريدة ونطاق تطبيقاتها الواسع في المجالات المتنوعة حيث استخدمت في تطبيقات الطاقة الشمسية الضوئية التي جعلت منها محلا للعديد من التطبيقات أهمها [21]:

- تطبيقات الطاقة الشمسية: إذ يستخدم في المجمعات الضوئية – الحرارية وفي نبائط تحويل الطاقة الشمسية (Solar cell).
- النبائط المغناطيسية (Magnetic Devices) وأوساط التخزين المغناطيسية (Magnetic Storage Media).
- متحسسات الغاز (Gas Sensors).
- كصناعة نبائط فائقة الناقلية: حيث أن إنخفاض درجة الحرارة لمادة (CuO) تؤدي إلى مواد ذات توصيل فائق.
- النبائط الكهروضوئية (Optoelectronic Devices): حيث له تطبيقات واسعة و مختلفة في الأجهزة الكهروضوئية مثل الديودات الباعثة للضوء (Field Emission) والترانزستورات.
- بطاريات الليثيوم: استخدام الليثيوم لوقت طويل و قدرة تخزين عالية [10،15].

## 12.I. الخلاصة

لقد تعرفنا في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة بالإضافة إلى طرق ترسيبها ، كذلك آليات نموها ، حيث اتضح لنا من خلال هذا العمل أن طرق التوضع عديدة و مختلفة اختلافا كليا حيث لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث أن لكل طريقة محاسن وسلبيات ، حيث أن كل منها مناسبة دون غيرها لترسيب شرائح بميزات معينة ، كذلك يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها وتوفير شروط مناسبة لعملها ، حيث خصصنا بذكر أهم طريقة في الترسيب والتي هي محل دراستنا تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري ، بالإضافة إلى ذكر بعض طرق معاينة وتوصيف الأغشية الرقيقة كالأشعة المرئية فوق البنفسجية ( UV-VIS ) ، التي تمكن بصفة عامة من معرفة الخصائص البنيوية، الضوئية، المورفولوجي ، للأغشية الرقيقة المحضرة ، كما قمنا بدراسة عامة حول التعرف على أكسيد النحاس من حيث خصائص الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة .

## قائمة المراجع

- [1] د. شياء ، خ . سمية ، تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات ، مذكرة ماجستير ، جامعة بسكرة ، 2021 .
- [2] F. J. YUSTA , M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and caractérisation of tin dioxide films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem. Vol17, p1424,(1997).
- [3] ح ، إكرام ، دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس ، ماجستير أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2021 .
- [4] ب ، وردة ، ب ، صبرين ، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المترسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) ، ماجستير أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2018 .
- [5] ر.سلمية ، ط. أميرة عالية ، تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، ماجستير أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2020 .
- [6] ع. دقة ، ط. مصباحي ، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ، ماجستير أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2017 .
- [7] م. عدائكة ، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co) ، ماجستير أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2019 .
- [8] ع . مريم ، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية ، ماجستير أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .

- [9] ز. إيمان ، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـ  $TiO_2$  المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2016 .
- [10] م ، عبد العالي ، ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس ( $Cu_xO_y$ ) المحضرة بطريقة التريزيد البلازمي المغناطيسي المستمر ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2019 .
- [11] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير ( $SnO$ ) المطعم بالحديد ( $Fe$ ) مذكرة ماستر، أكاديمي، جامعة الوادي، 2016
- [12] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni(1-x)ZnxO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011 .
- [13] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة، 2016 .
- [14] و. أمينة ، ب. زهرة ، دراسة تأثير طريقة التلدين على الخصائص البنيوية و الضوئية لجزيئات أكسيد النحاس النانوية ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، 2019 .
- [15] ح ، رجاء ، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد النحاس ( $CuO$ ) ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2019
- [16] ح ، إكرام ، دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس ، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة ، 2021 .
- [17] ش ، محمد العيد ، الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك ( $CuO/ZnO$ ) بالغمس ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .
- [18] م . حميد حسوني ، دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة المشوبة بالفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري، ماجستير، جامعة المستنصرية ، العراق، 2003 .

[19] أ. طيب ، الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي ، ماستر أكاديمي ، جامعة المسيلة ، 2018 .

[20] أ. أنس ، ع . بسام تحضير أغشية رقيقة من تتريد الألمنيوم بطريقة التذرية الليزرية و دراسة خصائصها الفيزيائية ، دكتوراه ، جامعة سوريا ، 2017 .

[21] م . حميد حسوني ، دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة بالمنغنيز و تطبيقاتها في تحسس الغازات ، ماجستير ، جامعة المستنصرة ، العراق ، 2004 .

[22] M.LAMRIZEGGAR, "Cupric oxide thin films déposition for gaz seño application " , thèse de doctorat, Université FRERES; MENTOURI Constantine, 2016.

[23] B.RABIE, "la synthèse des nano particules des CuO avec la méthode de précipitations sol-gel, en utilisant le précurseur CuCl et l'étude de leurs propriétés structural et optiques", Thèse de magister, Université MENTOURI CONSTANTINE, 2015.

[24] ص . جاسم محمد ، ر . قاسم عبد الأمير ، دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية CuO الرقيقة ، المجلد (12) ، العدد (1) ، مجلة كلية التربية ، جامعة تكريت ، العراق ، 2016 .

[25] F. J. YUSTA , M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD préparation and caractérisation of tin dioxyde films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem. Vol17, p1424,(1997).

# الفصل الثاني

## العمل التجريبي والنتائج

## 1-II مقدمة

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على إختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وكذا على التقنية المستعملة في ترسيبها ، وعلى هذا الأساس سوف يتم التطرق في هذا الفصل إلى تقديم وصفا موجزا لنظام الرش الكيميائي الحراري المستعمل لتحضير أغشية أكسيد النحاس النقية (CuO) والمحضرة تحت درجات حرارة مختلفة ( 650°C, 550°C, 380°C ) ، كما يتضمن هذا الفصل عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصائص الضوئية ( الإمتصاصية و معامل الإمتصاص ) لهذه الأغشية باستعمال جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) .

## 2-II ترسيب الأغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري

يهدف دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس النقية (CuO) يتم ترسيب هذه الأخيرة على قواعد زجاجية بإستخدام منظومة الرش الكيميائي الحراري الموضحة في (الشكل-1) ، حيث نستعمل المحلول المائي لملح كلوريد النحاس (CuCl<sub>2</sub> , 2H<sub>2</sub>O) يكون على شكل مسحوق ذو لون فيروزي (أزرق مخضر) كمصدر للنحاس (Cu) .

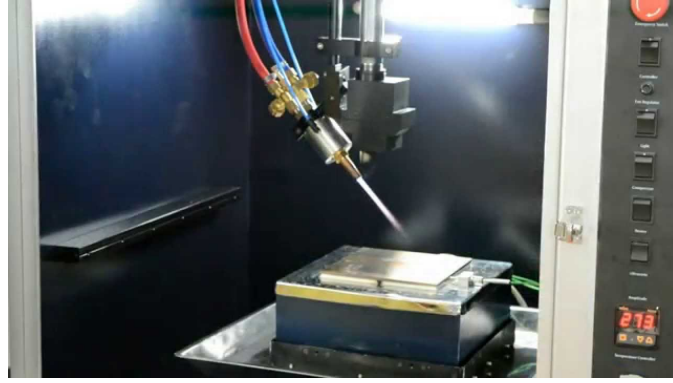
تعتمد منظومة الرش الكيميائي الحراري على عدة عوامل أهمها :

- نوع المواد الأولية.
- نوعية الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الأرضية ( أي درجة حرارة الركيزة).
- الضغط.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

إن مبدأ ترسيب الأغشية يعتمد على تفاعل شوارد النحاس المتواجدة في المحلول مع الأكسجين الذي مصدره الهواء مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) .

## 3-II التركيب التجريبي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري ( Spray Pyrolysis )

يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري المستعمل، حيث تستخدم وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة أغلبها مصنوعة محليا. للعمل على ترسيب أغشية أكسيد النحاس النقية (CuO)، كما هو موضح في (الشكل-1).



(الشكل-1) التركيب التجريبي لمنظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري .

حيث يحوي التركيب على العناصر الأساسية التالية:

- 1- **خزان المحلول** : وهو عبارة عن خزان زجاجي بسعة ( 100 mL ) مفتوح من الأعلى توضع فيه المواد المراد رشها .
- 2- **السخان الكهربائي** : يستعمل لغرض رفع درجة حرارة الركيزة التي يرسب عليها الغشاء الرقيق ، به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة .
- 3- **جهاز الرش**: هو جهاز به ثلاث فتحات الفتحة الأولى هي فتحة المحلول و تكون موصولة بالخزان عن طريق أنبوب رقيق، والفتحة الثانية للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية ، يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام به فتحة المحلول .
- 4- **حامل جهاز الرش** : هو عبارة عن أنبوب معدني يثبت عليه جهاز الرش، مما يسمح بالتحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته .
- 5- **ضاغط الهواء**: يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء داخل جهاز الرش الذي بدوره يحول المحلول إلى رذاذ .

## 4-II تحضير الأغشية الرقيقة

### 1-4-II الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النحاس

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال المحلول المائي لمالح كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) كمصدر النحاس (Cu)، ومن أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة جيدة تم تطبيق عدة شروط تجريبية أهمها :

- ضبط درجة حرارة الركيزة في كل مرة على أحد الدرجات المبرمجة في هذا العمل ( $650^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $380^\circ\text{C}$ ).
- معدل رش المحلول (6 mL/min).
- الرش لمدة 10 دقائق متقطعة، حيث لا يمكن الرش على القواعد دفعة واحدة تجنباً لبرودتها.
- المسافة العمودية بين نهاية جهاز الرش والقاعدة الزجاجية تقريبا (15 cm).
- ضغط الهواء (2.5 bar).

### 2-4-II تنظيف الركيزة

تم استعمال ركيزة زجاجية من النوع المقاوم للحرارة وتعتبر عامل مهم لترسيب الطبقات الرقيقة من أجل الحصول على خصائص ممتدة ومتميزة مثل الخصائص الضوئية والكهربائية وتحافظ عليها مثل الشفافية العالية للضوء في المجال المرئي، من أجل الترسيب الجيد يجب تنظيف الركيزة بعدة مراحل هي:

- يوضع المحلول في حمام حمضي لمدة خمس دقائق .
- يوضع في الماء المقطر .
- يوضع في سائل الالاسيتون .
- يوضع في جهاز Ultrason في الشكل التالي.
- يوضع في الماء المقطر.
- يسحب ويجفف في ورق ضوئي .



(الشكل-4) تنظيف الركيزة في جهاز Ultrason.

### 3-4-II تحضير المحلول المستخدم

تم ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس ( $CuO$ ) انطلاقاً من كلور النحاس المذاب في الماء وبإضافة حمض الكلور والايثانول وتركيز المحلول النهائي ( $C_T=0.2M$ ) والحجم النهائي ( $V_T=10\text{ ml}$ ). وتم تحضير المحلول بواسطة العلاقة (I- II) :

$$m=CVM \quad (I- II)$$

C: التركيز المولي ( $\text{mol/L}$ ) .

V : حجم المحلول (L) .

M : الكتلة المولية ( $\text{g/mol}$ ) .

ولضمان ذوبان المحلول بشكل جيداً تم استعمال خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة زمنية كافية (30 min) تضمن عدم وجود رواسب .

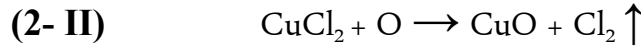
### 4-4-II ترسيب الأغشية الرقيقة

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

● توضع الركائز فوق السخان الكهربائي وتسخن تدريجياً انطلاقاً من درجة حرارة الغرفة وصولاً لدرجة الحرارة المطلوبة

وهذا لتجنب تأثر الركائز بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة .

- بعدما يتم التسخين، بإستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النحاس على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية :

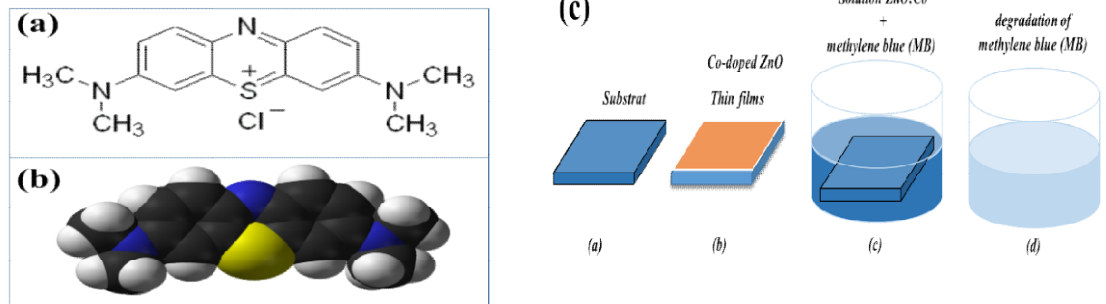


- لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنباً لبرودتها بل تترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة وذلك لتجنب كسرها، وهكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب .
- بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري وعدم انكسارها بسبب الفرق في درجة الحرارة .
- تكرر نفس الخطوات مع بقية درجات الحرارة ( 650°C, 550°C, 380°C ).

## 5-II تقنيات دراسة الخصائص الضوئية

### 1-5-II البروتوكول التجريبي

حيث بعد تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) المرسبة في درجات حرارة مختلفة نقوم بوضئها في أوعية زجاجية بها محلول أزرق الميثيلين MB ، حيث توضع ثلاث عينات المرسبة في درجات الحرارة التالية ( 650°C, 550°C, 380°C ) مع بقاء وعاء به محلول أزرق الميثيلين MB كما هو موضح في (الشكل-3) ، لدراسة نسبة الإمتصاصية ومعامل التفكك للمحلول عن طريق تعريضها لتحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية .



(الشكل-3) يمثل البروتوكول التجريبي للتحفيز الضوئي المرئي لصبغة الميثيلين الزرقاء بواسطة طبقات أكسيد النحاس بتغير درجة

حرارة التلدين.

## II-5-2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية على أغشية أكسيد النحاس (CuO)

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية ، التي تسمح لنا

بتحديد عدد كبير من الثوابت الجوهرية المميزة للطبقة الرقيقة الناتجة من خلال طيف النفاذية والامتصاصية والانعكاسية

يتكون جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر للأشعة، حيث تسلط هذه الأشعة على محلول أزرق

المثيلين في وعاء العينة (الأغشية الرقيقة) تمر حزمة الأشعة عبر موحد للطول الموجي ( Monochromator ) وهذا من أجل

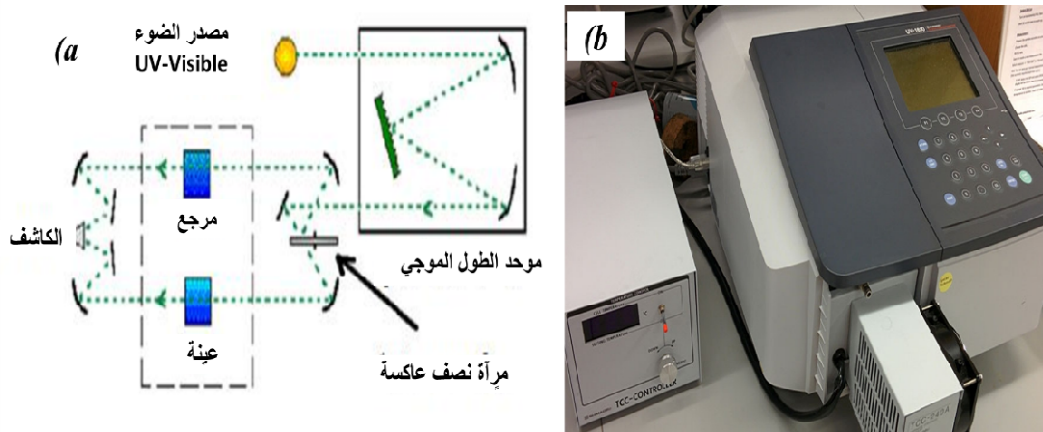
تحديد هذا الأخير ، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه

هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة كما هو موضح في (الشكل-4) لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة

(غشاء رقيق لأكسيد النحاس (CuO)) تكون في وعاء به محلول أزرق المثيلين MB والأخرى تمر عبر مرجع من وعاء به أزرق

المثيلين MB ، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها ، حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف

الإمتصاصية تبعا لزمان .



(الشكل-4) (a) رسم تجريبي لتقنية التحليل الطيفي المرئي- فوق البنفسجي (b) الجهاز المستعمل.

## خلاصة الفصل

لقد إشمئل هذا الفصل على شرح مفصل للعمل التجريبي الخاص بترسيب أعشوية أكسيد النحاس الرقيقة CuO إعتادًا على طريقة الرش الإنحلال الحراري الكيمياء، إضافة إلى تقديم عرض حول طرق معاينة الأعشوية المتحصل عليها وذلك إبتغاء تحديد مختلف الخواص الضوئية الخاصة بها عن طريق جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية ، وذلك من خلال الإستعانة بنتائج التجارب وتعويضها في علاقات رياضية .

## قائمة المراجع

- [1] و. أمينة ، ب. زهرة ، دراسة تأثير طريقة التلدين على الخصائص البنيوية و الضوئية لجزيئات أكسيد النحاس النانوية ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، 2019 .
- [2] ر.سليمة ، ط. أميرة عالية ، تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشراخ أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2020 .
- [3] ح ، رجاء ، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2019
- [4] ح ، إكرام ، دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2021 .
- [5] ش ، محمد العيد ، الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .
- [6] د. شفاء ، خ . سمية ، تحضير ودراسة الشراخ الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عدد الطبقات ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، 2021 .

# الفصل الثالث :

## مناقشة النتائج

### III-1- تمهيد

يعتمد مبدأ التحفيز الضوئي على تنشيط أشباه النواقل بالضوء [2]. تعتبر أشباه النواقل عاملاً مساعداً أساسياً، حيث يحدث تفاعل الأكسدة والإرجاع على سطح المحفز. بحيث يتم امتصاص الفوتون ، الذي تكون طاقته أكبر من الفجوة بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل ، والذي سيشكل زوجاً من الثقوب والإلكترونات في أنصاف النواقل. بحيث يوجد انبعاث للإلكترون على مستوى شريط التوصيل وتشكيل ثقب في شريط التكافؤ. يسمح زوج ثقب الإلكترون هذا بتكوين الجذور الحرة 1 التي تتفاعل إما مع المركبات الموجودة في الوسط، أو تتحد وفقاً لآليات مختلفة. كل أنصاف النواقل لها فرق في الطاقة بين شريط التوصيل الخاص بها وشريط التكافؤ الخاص بها. تم اقتراح آليات تفاعل مختلفة ولكن تم إثبات أن وجود الماء كان ضرورياً لإجراء تفاعل التحفيز الضوئي. بشكل عام ، الغرض من هذا التفاعل هو أكسدة المركبات للحصول على ثاني أكسيد الكربون والماء. من الممكن أيضاً وجود أكسدة وسيطة لنواتج البداية إذا لم يكن التفاعل كاملاً. لتعزيز رد فعل كامل ، هناك ما يبرر التجارب لإعادة التركيب البطيء بين زوج ثقب إلكترون تعتمد الأكسدة التحفيزية الضوئية على التآزر بين عدة عوامل: عمر حاملات الشحنة ، ومعدل امتزاز / امتزاز المركبات على سطح أنصاف النواقل. تعتبر أنصاف النواقل المحفزات الضوئية الأكثر استخداماً التي له شريط طاقتي ممنوع أو فجوة كبيرة ممنوعة. غالباً ما تكون من الأكاسيد أو كبريتيدات (  $\text{SnO}_2$  ،  $\text{ZrO}_2$  ،  $\text{CeO}_2$  ،  $\text{ZnO}$  ،  $\text{TiO}_2$  ) ،  $\text{ZnS}$  ،  $\text{CdS}$  ، إلخ [6]. تُظهر الإمكانيات الكهروكيميائية لأنصاف النواقل وأزواج الأكسدة والإرجاع  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  أن التفاعل بينهما ممكن. في الواقع ، تتشكل الأنواع الجذرية من  $\text{O}_2$  (الأكسدة) و  $\text{H}_2\text{O}$  (الإرجاع) [3].

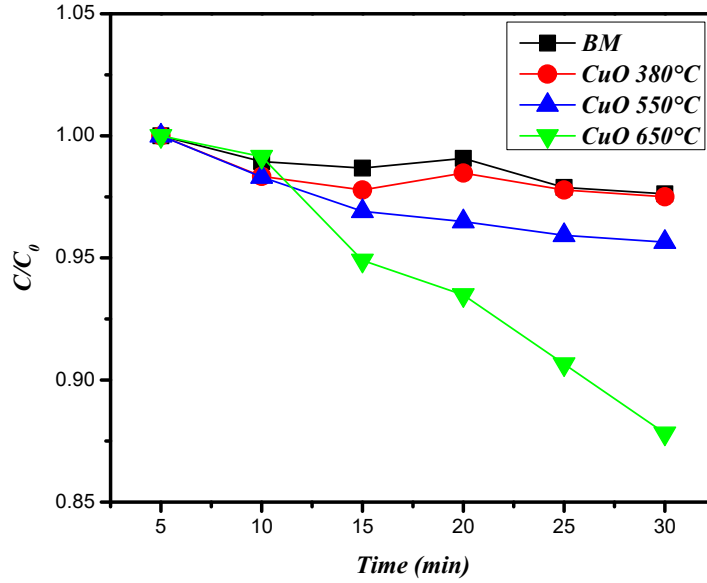
سوف نتطرق في هذا الفصل إلى تطبيق الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس المحضر بواسطة الرش الكيماوي الحراري على صبغة أزرق المثلين MB تحت تأثير الضوء فوق البنفسجي وهذا عن طريق قياس تدرج صبغة أزرق المثلين عن طريق القياسات الضوئية لهذه الأخيرة. كما تم تحليل النتائج المتحصل عليها ومناقشتها ودراسة مدى تأثير كل من درجات الحرارة لتلدين الأغشية الرقيقة وكذلك زمن تعرض أزرق المثلين للضوء فوق البنفسجي في وجود الأغشية الرقيقة على تدرج لون أزرق المثلين، إضافة إلى عرض الاستنتاجات العلمية المنبثقة من مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها.

### III -2- تدرج صبغة أزرق المثلين

تمت دراسة قياسات حركية التحلل الضوئي لصبغة (MB) بوجود طبقات أكسيد النحاس (CuO) باختلاف درجة حرارة التلدين (380°C, 550°C, 650°C) وبعد ذلك معالجتها بالتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) على طومولوجيا nm (200-1100) خلال فترات زمنية معينة، بالإضافة إلى هذه العينات الثلاث نستدل في دراستنا بأنبوب محلول أزرق المثلين (MB) المعرض كذلك للمعالجة الضوئية.

يوضح (الشكل-1) العلاقة البيانية لحركية التحلل الضوئي لصبغة MB كدالة زمنية، حيث تبين النتائج المتحصل عليها

- أن التحلل الضوئي لصبغة أزرق المثلين MB يكون في ذروته بعد فترة زمنية تقدر بـ 5 دقائق من المعالجة لجميع الأغشية المدروسة في درجات حرارة مختلفة، حيث تكون أعظم ما يمكن عند حافة الإمتصاص الأساسية للأغشية و التي تصل لأعلى نسبة 1.00، و الذي يدل على بقاء صبغة أزرق المثلين MB وعدم تحللها في بداية عملية التحفيز الضوئي .
- من خلال مقارنة قيم التحلل الضوئي لصبغة أزرق المثلين MB نلاحظ أنها تتناقص مع زيادة درجة حرارة الترسيد حيث تتراوح قيمها تقريبا ما بين (0.875– 0.98) وذلك عند درجات الحرارة مختلفة (380°C, 550°C, 650°C)
- حيث بمقارنة نسب التحلل الضوئي لصبغة أزرق المثلين MB نلاحظ تقارب في النسب بين شريحة أكسيد النحاس (CuO) المعالجة في درجة حرارة (380°C) ، و بوعاء أزرق المثلين MB حيث بعد مدة زمنية من المعالجة الضوئية تصل إلى 30 دقيقة تتطابق هذه النسب إلى قيمة (0.98) ، هذا التغير الطفيف لنسبة تحلل صبغة أزرق المثلين MB والتي تقدر بـ (0.02) دليل على قلة التحفيز الضوئي للغشاء.
- في حين عند درجة الحرارة تلدين (550°C) نتحصل على قيمة وسطية من نسبة الامتصاص و تفكك صبغة أزرق المثلين MB تصل تقريبا إلى نسبة (0.96) .
- بينما يتسارع اختفاء وتحلل صبغة أزرق المثلين MB عند شريحة أكسيد النحاس (CuO) المرسبة والمعالجة في درجة حرارة عالية تصل إلى (650°C) تقترب من نسبة (0.875) نتيجة للامتصاصية العالية للغشاء ومنه نجد أن لزمن المعالجة الضوئية و درجة حرارة التلدين دور كبير في عملية التحفيز الضوئي.



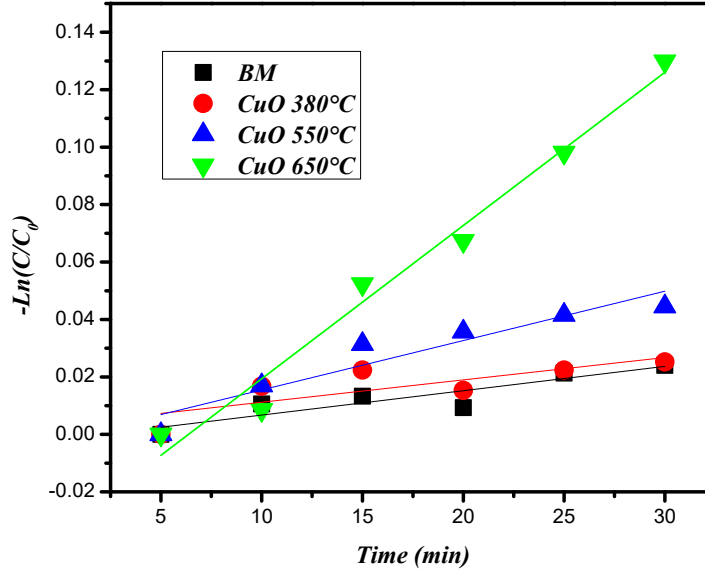
(الشكل-1) حركة التحلل الضوئي لصبغة MB بواسطة طبقات أكسيد النحاس باختلاف درجة حرارة التلدين.

أن التحفيز الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) يؤدي إلى اصطدام الفوتونات ذات الطاقة العالية ( $h\nu$ ) بالذرات الغشاء الرقيق لأكسيد النحاس (CuO)، ما ينتج عنه تبادل طاقي مع الإلكترونات التي تصبح حرة و منه الانتقال من طبقة التكافؤ إلى طبقة التوصيل تاركنا وراءها فجوات أو ثغوب، و هذا التحفيز الآني يسمح للإلكترونات بتفكيك الروابط الكيميائية لأزرق الميثيلين MB و بالتالي تحلله ، حيث نجد كلما زادت درجة حرارة التلدين كلما زاد تولد الإلكترونات الحرة و بالتالي دليل على زيادة التحفيز للغشاء المرسب في درجة حرارة (650°C) ( الشكل 1) ، و مع مرور وقت المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) يتحلل كليا ليصبح أزرق الميثيلين MB بلون شفاف نتيجة لتحفيز الضوئي للأغشية و إمتصاصيتها العالية ، وهذا ما أكدته دراسات سابقة للخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) المرسبة في درجات حرارة مختلفة عن طريق التشخيص البنيوي باستخدام انعراج الأشعة السينية (DRX) ، حيث ساهمت درجة حرارة التلدين العالية في الحصول على شبكة بلورية متناسقة بشكل جيد، نتيجة زيادة حجم الحبيبات وتناقص في كثافة التشوهات والإخلعات الذي يؤثر إيجابيا على التناسق البلوري بنقصان العيوب و الفراغات بين الحبيبات ، ما يزيد من تناقص قيم فجوة الطاقة Eg بزيادة درجة الحرارة في مجال طاقي يقدر بـ (2.74 – 3.56eV) تنسبا مع مجال حراري يقدر بـ (300°C - 500°C) [1] ، ما يسهل مرور الإلكترونات الحرة بسهولة أثناء عملية الامتصاص بدون عراقيل.

### III-3- حساب معاملات تدرج صبغة أزرق الميثيلين

يوضح (الشكل-2) دراسة مخططات لحرية التحلل الجزئيء تحت درجات حرارة مختلفة لترسيب أكسيد النحاس

(CuO) مقابل وقت التشعيع للإشعاع فوق البنفسجي (UV-Visible).



(الشكل-2) المخططات الخطية من الدرجة الأولى لـ  $\ln(C/C_0)$  مقابل وقت التشعيع لحرية التحلل الجزئيء تحت

محتويات مختلفة من النحاس والإشعاع فوق البنفسجي.

إن لزمن المعالجة الضوئية تأثير على حرية التحلل الجزئيء لمحلول أزرق الميثيلين (MB) وكذا درجة الحرارة التي بدورها تؤثر على

قوة الإمتصاصية للعينات المدروسة من أكسيد النحاس المرسبة في درجات حرارة مختلفة (  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$ ,  $380^{\circ}\text{C}$  )

● حيث نجد التقارب بين العينات في بداية المعالجة الضوئية والتي تصل تقريبا إلى ما بين ( 0.00 – 0.009 ) تكون نسبة

الإمتصاص قليلة في البداية بعد مدة زمنية قدرها 5 دقائق ، يكون محلول أزرق الميثيلين في بداية تفاعله و تحلله نتيجة

التحفيز الضوئي لمختلف العينات .

● تمر بعدها قيم كلا من غشاء أكسيد النحاس (CuO) المرسبة في درجة حرارة (  $380^{\circ}\text{C}$  ) الموضوعة بمحلول أزرق

الميثيلين مقارنة بقيم وعاء محلول أزرق الميثيلين لوحده ، بتوازي أثناء المعالجة الضوئية بأشعة فوق البنفسجية التي تتزايد

مع مرور الزمن لتصل إلى قيمة تقريبية (0.029) حيث تكون سرعة عملية الإمتصاص في هذه الحالة ضعيفة .

• بينما غشاء أكسيد النحاس (CuO) المرسبة في درجة حرارة (550°C) تأخذ قيمة وسطية من نسبة الإمتصاصية تصل تقريبا إلى قيمة ( 0.05 ) .

• في حين تتسارع قيم التفكك لصبغة أزرق المثلين MB للغشاء المرسب في درجة حرارة ( 650°C ) حيث تأخذ قيمة أعظمية من نسبة الإمتصاصية مع مرور الوقت لتصل بعد نصف ساعة إلى قيمة ( 0.13 ) .

يفسر بالتناسق الجيد لذرات المادة التي تبلورت في درجة حرارة تالدين عالية بإضافة إلى أن المدة الزمنية لتشعيع ساعدت على زيادة توليد الإلكترونات الحرة التي تدل على زيادة الإمتصاصية للفوتونات الضوئية والتي بدورها تزيد من شفافية المحلول كما ذكرنا سابقا

هذا يقودنا لحساب معدلات التفكك لصبغة أزرق المثلين MB لأغشية أكسيد النحاس بتغير درجة حرارة التالدين من خلال مخططات (الشكل-2) ، والذي يعبر أيضا عن معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) للطبقات الرقيقة عن طريق طيف النفاذية وذلك باستخدام علاقة بيير لامبير (Beer-Lambert's) [6] والذي يعبر عنه بالعلاقة التالية :

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

$\alpha$  : معامل الامتصاص .

T : النفاذية .

d : سمك الطبقة الرقيقة .

ولتسهيل عملية حساب معامل التفكك أو الامتصاص نقوم بحساب ميل المستقيمت المتحصل عليها من خلال مخططات

$$(2- III) \quad \tan \beta = \frac{\Delta(-\ln \frac{C}{C_0})}{\Delta t} \quad \text{(الشكل-2) بالعلاقة التالية :}$$

$\Delta(-\ln \frac{C}{C_0})$  : تغير في لوغاريتم نسبة الامتصاصية .

$\Delta t$  : التغير في وقت التشعيع الضوئي .

نتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (1) التالي :

جدول (III - 1) تغيرات معدل التفكك لصبغة الميثيلين الزرقاء للطبقات أكسيد النحاس بتغير درجة حرارة التلدين.

<i>Sample</i>	<i>Rate constant</i> $K \times 10^{-4} (min^{-1})$
<i>BM</i>	0.65
<i>CuO 380°C</i>	1.53
<i>CuO 550°C</i>	1.41
<i>CuO 650°C</i>	2.55

من خلال القيم المدونة في الجدول (1) نلاحظ أن معامل التفكك لصبغة أزرق الميثيلين يزداد كلما زادت درجة حرارة الترسيب لأغشية أكسيد النحاس (CuO) وكذا زمن المعالجة الضوئية بالأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) ، حيث تتغير قيمها في مجال ( 0.65 ، 1.53 ، 1.41 ، 2.55 ) الموافقة لدرجات الحرارة ( 380°C ، 550°C ، 650°C ) ما يؤكد زيادة المستويات المانحة بالقرب من عصابة النقل و بالتالي زيادة عدد الإلكترونات الحرة كما ذكرنا سابقا التي تعمل على امتصاص الفوتونات .

## الخلاصة :

تم خلال هذا الفصل مناقشة و تحليل نتائج العمل التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO)، و المحضرة عند درجات حرارة مختلفة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، وتحديد خواصها الضوئية من خلال المعالجة بتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية(UV-Visible) ، حيث وجدنا أن لحرية التحلل الضوئي لصبغة أزرق المثلين تتناقص قيمها تقريبا ما بين (0.875 – 0.98) وذلك عند درجات الحرارة مختلفة (650°C, 550°C, 380°C) من الترسيب خلال زمن 30 دقيقة حيث تزداد نسبة الامتصاصية إلى قيمة ( 0.13) عند الغشاء أكسيد النحاس (CuO) المرسب في درجة حرارة عالية تقدر بـ (650°C) ، كما توصلنا أن لهذه الطبقات معاملات تفكك جيدة لصبغة أزرق المثلين تزداد بزيادة درجة حرارة الترسيب وزمن المعالجة الضوئية ( $2.55 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ )

ومنه نستطيع القول أن أنسب درجة حرارة ترسيب في التجربة هي (650°C) وخلال مدة معالجة ضوئية مناسبة تقدر بـ 30 دقيقة ، للحصول على خصائص بصرية جيدة من الامتصاصية ومعامل تفكك جيد لمحلول أزرق المثلين ، وهذا ما يدل على أن أغشية أكسيد النحاس (CuO) هي مادة شبه موصلة ذات فجوة طاقة صغيرة نسبيا حيث لعبت دور وسيط في عملية التحلل الضوئي لصبغة أزرق المثلين ، و أنه كلما زادت درجة حرارة الترسيب وزمن المعالجة الضوئية زادت سرعة التفكك و بالتالي دليل على زيادة امتصاصية الأغشية .

## قائمة المراجع

- [1] و. أمينة ، ب. زهرة ، دراسة تأثير طريقة التلدين على الخصائص البنيوية و الضوئية لجزيئات أكسيد النحاس النانوية ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، 2019 .
- [2] ر.سليمة ، ط. أميرة عالية ، تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشراخ أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2020 .
- [3] ح ، رجاء ، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2019
- [4] ح ، إكرام ، دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2021 .
- [5] ع . مريم ، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .
- [6] م ، عبد العالي ، ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس ( $Cu_xO_y$ ) المحضرة بطريقة التريزيد البلازمي المغناطيسي المستمر ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2019 .
- [7] ز .إيمان ، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـ  $TiO_2$  المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2016 .
- [8] ش ، محمد العيد ، الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس ، ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، 2017 .
- [9] ب ، وردة ، ب ، صبرين ، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) ، ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2018 .
- [10] د. شفاء ، خ . سمية ، تحضير ودراسة الشراخ الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عدد الطبقات ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، 2021 .

[11] أ. طيب ، الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي ، ماستر أكاديمي ، جامعة المسيلة ، 2018 .

# الخاتمة العامة

إن تطبيقات الأغشية الرقيقة وخاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة شهدت تقدماً ملحوظاً في جميع الميادين خاصة مجالاً الإلكترونيك والإلكتروصوي، ويعود ذلك إلى خواصها الجيدة والمتميزة التي تتمتع بها كخواص الحرارية و الميكانيكية و كذا البصرية و الكهربائية جعلت منها محط إهتمام الباحثين لتطور التكنولوجيا و مواكبة متطلبات العصر ، حيث أنجزت عدة دراسات في هذا المجال للبحث عن أسهل الطرق التي تمكن من التحضير الجيد لهذه المركبات بخصائص تفتح مجالاً واسعاً للتطبيقات التكنولوجية .

قمنا خلال هذا العمل التجريبي بتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO) بإستخدام درجات حرارة مختلفة لترسيب

(650°C, 550°C, 380°C) من المحلول المائي للملح كلوريد النحاس (CuCl<sub>2</sub> , 2H<sub>2</sub>O) بطريقة الرش بالإخلال الحراري على قواعد زجاجية. أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المعالجة في درجات حرارة مختلفة (650°C, 550°C, 380°C) خلال مدة زمنية تقدر بـ 30 دقيقة ، وجدنا أن من خلال قياس نسبة حركة التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين MB تتناقص بزيادة درجة حرارة الترسيب لأغشية أكسيد النحاس (CuO) تصل أدنى قيمة لها (0.875) عند أعلى درجة حرارة ترسيب (650°C) ، هذا التناقص دليل على زيادة إمتصاصية أغشية أكسيد النحاس (CuO) كلما زادت درجة حرارة ترسيبها وزمن معالجتها الضوئية وهذا ما أثبتته حساب معامل التفكك لأزرق الميثيلين MB الذي تصل قيمته إلى  $(min^{-1}) 2.55 \times 10^{-4}$  لتتصل بعد المعالجة الضوئية عللون شفاف.

وكخلاصة لهذا العمل فقد بينت هذه النتائج أن لدرجة حرارة التلدين العالية و كذا زمن التشخيص بالأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) أثر كبير في تحسن الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO)، في رفع قيمة الامتصاصية لهذه الطبقات وخفض قيم فجوات الطاقة ما يعني زيادة سرعة التفكك لمحلول أزرق الميثيلين .

وعليه فعندما يمتص أكسيد النحاس الأشعة فوق البنفسجية من الشمس أي مصدر آخر يعمل في مدى الأشعة فوق البنفسجية فإن طاقة هذه الأشعة كافية لتحرير إلكترون سالب وفجوة موجبة، حيث يصبح إلكترون e- شريط التكافؤ في أكسيد النحاس مثاراً عند امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية وينتقل إلى شريط التوصيل تاركاً خلفه فجوة موجبة في شريط التكافؤ +h في هذه الحالة أكسيد النحاس في حالة إثارة. تعمل الفجوة الموجبة على تحويل جزئي الماء إلى هيدروجين وهيدروكسيل، بينما يتفاعل الإلكترون مع جزئي الأكسجين ليعطي أيون مؤكسد قوي. تستمر هذه العملية طالما هناك ضوء متوفر حتى يختفي اللون الأزرق للمحلول الأزرق المثلين.