

جامعة محمد خيضر بسكرة
العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

الورقلي نجية

يوم: 10/06/2024

دراسة تأثير السُمك على خصائص طبقات CuO المترسبة على طبقة SnO2

لجنة المناقشة:

رئيس	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	بن ناصر خيرة
مقرر	أ. ت. ع.	جامعة محمد خيضر بسكرة	وهاب عبد الوهاب
مناقش	أ. مس أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	ختار عائشة

السنة الجامعية: 2023\2024

الإهداء

لم تكن الرحلة قصيرة لا ينبغي لها أن تكون، لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوفا بالتسهيلات،
لكنني فعلتها ونلتها.

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا، الذي بفضلها ها أنا اليوم أنظر إلى حلما طال انتظاره وقد أصبح واقعا أفخر
به.

وبكل حب اهدي ثمرة نجاحي وتخرجي

إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل إلى من علمني أن الدنيا كفاح
وسلاحها العلم والمعرفة داعمي الأول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي بعد الله فخري واعتزازي

(أبي الغالي الورقلي خالد)

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها، واحتضني قلبها قبل يديها وسهلت لي

الشدائد بدعائها، إلى القلب الحنون والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات سر قوتي ونجاحي جنتي

(أمي جنتي مهيريس زينب)

إلى ملائكة رزقني الله بهن لأعرف من خلالهن طعم الحياة الجميلة، تلك الملائكة التي غيرن مفاهيم الحب
والصداقة والسند في حياتي اخواتي

(أمال - فاطمة الزهراء)

إلى جميع من أمدوني بالقوة والتوجيه وأمن بي ودعمني في الأوقات الصعبة لأصل إلى ما انا عليه الآن
زملائي وزميلاتي وفقهم الله

نريمان، أسماء، فريدة، فريال، أمينة، شروق، فطيمة، لطيفة، جهاد، عبلة

إلى أفراد عائلتي كل باسمه ومقامه

وأخيراً من قال أنا لها "نالها" وأنا "لها" إن أبت رغما عنها أتيت بها

"فالحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات "

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والحمد لله والشكر لله، والسلام على سيد المرسلين وشفيع يوم الدين وحبیب رب العالمین (محمد) ﷺ وعلى آله وصحبه الميامین.

يسرني أن أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل الى أستاذ المشرف الدكتور وهاب عبد الوهاب

لاقتراحه موضوع البحث ولما قدم لي من نصح وإرشاد وتوجيه ولدعمه المتواصل لي طيلة مدة البحث وأخص بالشكر الموصول الى الأستاذة ختار عائشة لتوجيهاتها القيمة ودعمها الدائم ولقبولها مناقشة هذه المذكرة كما أتقدم بالشكر للأستاذة بن ناصر خيرة لقبولها ترؤس لجنة المناقشة، كما أشكر الأستاذ ساعد رحمان وأتمنى أن يفيدوني بأرائهم القيمة والبناءة، كما اشكر كل أعضاء فريق البحث بمخبر الشرائح الرقيقة بجامعة محمد خيضر بسكرة أخص بالذكر المهندسين تو. ح وقاسمي ب.

وأشكر طالبة الدكتوراه ليندا على النصائح والمساعدة

أخص بالشكر لعائلتي التي لا طالما كانت الداعم الأكبر لي

أتقدم بجزيل الشكر لصديقاتي الذين كانوا دائما داعمي الأساسي في مسيرتي شكرا لكم

شكرا لكل من ساعدني لأنجز هذه المذكرة من قريب ومن بعيد

الفهرس

2..... مقدمة عامة

5..... مراجع المقدمة

الفصل الاول:أكاسيد الناقلّة الشفافة (TCO)

7..... 1-I تمهيد

7..... 2-I تعريف أكسيدات المعادن

8..... 1-I الاكاسيد الناقلّة الشفافة (TCO)

9..... 3- I خصائص الأكاسيد الناقلّة الشفافةTCO

10..... 4-I معايير إختيار TCO

11..... 5-I تطبيقات الأكاسيد الناقلّة الشفافة (TCO)

12..... 6-I النحاسCu

12..... 1.6-I معدن النحاس

12..... 2.6-I أكسيد النحاسCuO

13..... 3.6-I خصائص أكسيد النحاس CuO

15..... 7-I القصدير Sn

15..... 1.7-I معدن القصدير

16..... 2.7-I أكسيد القصديرSnO₂

16..... 3.7-I خصائص أكسيد القصدير

18..... 3.3.7-I الخصائص الكهربائية

19..... مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق توصيف الطبقات الرقيقة

22..... الجزء الأول: تقنيات الترسيب

22..... 1.1- II تمهيد

22..... 2.1-II مفهوم الطبقة الرقيقة

23..... 1.2.1 -II خطوات ترسيب الطبقات الرقيقة و تحليلها

23..... 3.1-II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

24..... 4.1-II اليات نمو الطبقات الرقيقة

26..... 5.1-II تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة

27..... 1.5.1-II الترسيب الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis Deposition

32	الجزء الثاني: طرق التوصيف.....
32	1.2-II اختبار الالتصاق.....
32	2.2-II قياس سمك الطبقات الرقيقة.....
33	3.2-II انعراج الأشعة السينية (DRX).....
36	4.2-II التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis.....
42	4.2-II الماسح الإلكتروني الضوئي (SEM) scanning electro microscope.....
44	مراجع الفصل الثاني.....

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

50	1-III تمهيد.....
50	2-III الخطوات التجريبية المتبعة.....
50	1.2-III تحضير المساند.....
51	2.2-III تحضير المحلول ومراحل التجربة.....
52	3.2-III ترسيب الطبقات الرقيقة.....
53	3-III قياس سمك الطبقات الرقيقة المحضرة.....
54	4-III الخواص البنيوية.....
54	1.4-III التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX.....
59	5-III الخواص الضوئية.....
59	1.5-III أطيايف النفاذية.....
60	2.5-III معامل الامتصاصية α
61	3.5-III طاقة النطاق الممنوع Eg.....
64	4.5-III طاقة ذبول أورباخ (EU).....
65	4.5-III أطيايف الانعكاسية.....
66	5.5-III معامل الخمود (k).....
67	6.5-III معامل الانكسار (n).....
68	7.5-III ثابت العزل الكهربائي الضوئي.....
69	6-III الخصائص البنيوية.....
73	قائمة المراجع.....
75	خلاصة عامة.....

قائمة الأشكال

• أشكال الفصل الأول

- الشكل I-1: مخطط مبدئي لأنصاف النواقل (نوع n و p) 9
الشكل I-2: تطبيقات الأكاسيد الشفافة. 11
الشكل I-3: تمثيل تخطيطي للتركيب البلوري لأكسيد النحاس (CuO). 13
الشكل I-4: هيكل الروتيل الخلية الأساسية لأكسيد القصدير SnO₂. 16

• أشكال الفصل الثاني

- الشكل II-1: خطوات ترسيب الطبقات الرقيقة. 23
الشكل II-2: رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الايونات للطبقات الرقيقة. 25
الشكل II-3: رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام. 25
الشكل II-4: رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b). 25
الشكل II-5: أنماط النمو الثلاثة للطبقة الرقيقة. 26
الشكل II-6: يمثل مخططا لبعض تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة. 27
الشكل II-7: رسم تخطيطي يمثل منظومة الرش الكيميائي الحراري. 29
الشكل II-8: رسم تخطيطي لطريقة اختبار الشريط. 32
الشكل II-9: انعكاس براغ في المستويات الذرية. 34
الشكل II-10: رسم بياني يمثل العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) β 35
الشكل II-11: رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (DRX). 36
الشكل II-12: رسم تخطيطي لقياس الطيف الضوئي UV-Visible. 37
الشكل II-13: طيف النفاذية و الانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف 38
الشكل II-14: منحى يمثل الدالة $f(h\nu) = (\alpha h\nu)^2$ 40
الشكل II-15: نظام ذيل أورباخ. 41
الشكل II-16: تحديد طاقة أورباخ. 42
الشكل II-17: مخطط وصفي للمجهر الإلكتروني الماسح الضوئي ، الشكل II-18: صورة لجهاز (MEB) و تقنية EDS. 43

• أشكال الفصل الثالث

- الشكل III-1: الخطوات المستخدمة لتنظيف المسند. 51
الشكل III-2: عملية تحضير المحلول. 52
الشكل III-3: منحني بياني يمثل تغير سمك طبقات أكسيد النحاس بدلالة الزمن. 54
الشكل III-4: أطيايف انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من CuO المرسبة على طبقة من SnO₂ لأزمنة رش مختلفة. 56

- الشكل III-5 القمم (111) لانعراج أشعة X على طبقات أكسيد النحاس المرسبة فوق مساند SnO₂ في أزمنة رش مختلفة. 57.....
- الشكل III-6: تغيرات حجم البلورة والإجهاد كدالة لزمن الرش. 59.....
- الشكل III-7: أطيف النفاذية لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 60.....
- الشكل III-9: $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 62.....
- الشكل III-10: منحى تغيرات فجوة الطاقة E_g كدالة لزمن الرش. 63.....
- الشكل III-11: تباين طاقة الفجوة وطاقة أورباخ لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 65.....
- الشكل III-12: أطيف الانعكاسية لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 66.....
- الشكل III-13: يوضح تباين معامل الخمود لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 67.....
- الشكل III-14: يوضح تباين معامل الانكسار لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 68.....
- الشكل III-15: الجزء الحقيقي (a) والجزء التخيلي (b) لثابت العزل الكهربائي لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. 69.....
- الشكل III-16: صور المجهر الإلكتروني الماسح لعينات CuO المرسبة فوق SnO₂ لأزمنة رش (5، 10، 15، 20) دقيقة. 71.....

قائمة الجداول

• جداول الفصل الأول

- الجدول I-1: الأكاسيد المعدنية البسيطة و المعقدة.....8
- الجدول I-2: خصائص (TCO).....10
- الجدول I-3: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس.....12
- الجدول I-4 ملخص الخواص الفيزيائية و البنيوية لأكسيد النحاس.....14
- الجدول I-5: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للقصدير.....15
- الجدول I-6: ملخص الخواص الفيزيائية و البلورية لأكسيد القصدير SnO₂.....17

• جداول الفصل الثالث

- الجدول III-1: تطور السُمك بدلالة الزمن لطبقات الرقيقة من CuO المرسبة على طبقة من SnO₂ لأزمنة رش مختلفة.....53
- الجدول III-2: المعطيات الشبكية للعينات.....58
- الجدول III-3: قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها لطبقات (CuO) المرسبة على SnO₂.....63
- الجدول III-4: قيم طاقة أرباخ لطبقات CuO المرسبة على طبقات SnO₂.....64
- الجدول III-5: تغير التركيز الذري ل Sn، Cu و O بتغير زمن الترسيب.....72

مقدمة عامة

تُعد الأكاسيد الموصلية الشفافة (Transparent Conducting Oxides TCOs) مواد ذات تطبيقات مهمة في العديد من المجالات. خصائصها المزوجة المتمثلة في التوصيل الكهربائي والشفافية في الضوء المرئي تجعلها مرشحة مثالية للتطبيقات في مجال الخلايا الكهروضوئية والإلكترونيات الضوئية.

تشير الدراسات التي أجريت في السنوات الأخيرة على تطبيقات أنصاف النواقل إلى اتجاه عام نحو التصغير. وفي هذا الصدد، تعتبر الطبقات الرقيقة ذات أهمية خاصة في حل المشاكل الحالية، حيث أنها تتيح إمكانية الجمع بين التوفير في المواد ومتطلبات المساحة والمرونة الكبيرة في الاستخدام. وقد بُذلت جهود كبيرة في مجال الطبقات الرقيقة نصف الناقل الشفافة، خاصة بسبب خصائصها الكهربائية والضوئية المميزة. تكتسب هذه المواد أهمية كبيرة من وجهة نظر تكنولوجية، حيث أن مجال تطبيقها واسع للغاية؛ ويمكن العثور عليها في مجموعة واسعة من المجالات مثل الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية والتحويل الضوئي الحراري والتحويل الضوئي الكهروضوئي، إلى... [1].

تعتبر فيزياء الطبقات الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع طبقات تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً قد لا يتعدى $(1\mu\text{m})$ [2].

تُعتبر تقنية الترسيب المفتاح الأساسي لتكوين مواد جديدة بطبقات رقيقة لتلبية الطلب المتزايد باستمرار من الصناعات على المواد متعددة الاستخدامات، إذ تحدد تقنيات الترسيب جميع خصائص الطبقات الرقيقة تقريباً ويمكن استخدامها أيضاً لتعديل الخصائص الموجودة [3].

أكسيد النحاس (CuO) هو مادة نصف ناقلة من النوع P تتميز بنطاق يتراوح من 1.21-2.6 إلكترون فولط [4]. وانبعثت حراري منخفض كما أنها معروفة بخصائصها الكهربائية والبصرية الجيدة مثل ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار ومعامل امتصاص. نظراً لمزاياه، جذب أكسيد النحاس الانتباه لمختلف المجالات التكنولوجية [5]، مثل وسائط التخزين المغناطيسية، والخلايا الكهروكيميائية [6] وأجهزة استشعار للغاز، وكطبقة ماصة في الخلايا الشمسية، كما يظهر كذلك عدداً من الخصائص المثيرة للاهتمام مثل الموصلية الفائقة في درجات الحرارة العالية، وتأثيرات الارتباط الإلكتروني. أدى ذلك إلى توسع بحثي سريع في الدراسات النظرية والتصنيع والتوصيف والتطبيقات للأجهزة القائمة على أكسيد النحاس [7].

من بين طرق ترسيب هذه الأكاسيد، نجد التقنيات الكيميائية، ومنها تقنية الرش بالانحلال الحراري (Chemical Spray Pyrolysis deposition)، وهي من التقنيات غير المكلفة والمنتجة لطبقات ذات جودة معتبرة.

جرت العادة أن ترسب هذه الطبقات لغرض البحث على مساند زجاجية شفافة لسهولة دراستها ضوئياً وبنويًا. الكثير من التطبيقات تتطلب ترسيب هذه الطبقات على طبقات رقيقة أخرى كما هو الحال في المركبات الالكترونية التي تحتوي طبقتين نصف ناقلتين مختلفتين n و p .

يهدف هذا العمل إلى البحث في تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد النحاس على طبقات رقيقة من أكسيد القصدير المحمولة على مساند زجاجية بتقنية الرش بالانحلال الحراري. باستخدام محلول كلوريد النحاس كمصدر. رسبنا بهذه التقنية سلسلة من العينات في أزمنة رش مختلفة، وقمنا بعد ذلك بتوصيف خصائصها البنيوية والضوئية والالكترونية.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول مختلفة:

الفصل الأول

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

الفصل الثاني

تم التطرق فيه إلى مفهوم الطبقات الرقيقة ومبدأ ترسيبها وآلية نموها، وطرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية المهمة، بالخصوص تقنية الرش بالانحلال الحراري من حيث مبدأ العمل ومميزاتها كذا الى طرق التحليل الطيفي المستعملة كمطيافية تحليل انعراج الاشعة السينية (DRX) والاشعة فوق بنفسجية – المرئية (UV-vis) والماصح الالكتروني الضوئي (SEM) وتحليل تشتت الطاقة EDS، إذ أن هذه الطرق تسمح بتشخيص بنية المادة المدروسة ومكوناتها الكيميائية.

الفصل الثالث

هذا الفصل يتعلق بالعمل التجريبي الذي أنجز على مستوى مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة، ويتضمن كيفية اختيار المسند وطريقة تنظيفه بالإضافة إلى الشروط التجريبية المعتمدة، كما تم توضيح كيفية تحضير محلول ترسيب أكسيد النحاس، وأخيرا يستعرض الفصل أهم النتائج التجريبية المحصل عليها والتي تخص الخصائص البنيوية، البصرية لطبقات أكسيد النحاس CuO ومحاولة تفسير النتائج بغية التعرف على مدى تأثير زمن الترسيب على هذه الطبقات.

أخيراً، ننهي هذا التقرير بخلاصة عامة نحدد فيها جميع النتائج المهمة التي حصلنا عليها خلال هذا العمل وبعض اقتراحاتنا المكملة لبحث هذا الموضوع مستقبلاً.

- [1] K. Farid, “Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO Je dédie ce travail A mes chers parents pour leurs affections et amours . A ma femme et mes frères et sœurs pour leurs encouragements,” thèse doctorat, Université Larbi Tebessi - Tébessa, 2022.
- [2] S. R. Barnum. Biotechnology, An Introduction., 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Das Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).
- [3] O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, and A. U. Ude, “Overew of thin film deposition techniques,” AIMS Mater. Sci., vol. 6, no. 2, pp. 174–199, 2019, doi: 10.3934/MATERSCI.2019.2.174.
- [4] S. Hacène, “Élaboration Et Caractérisation De Couches Minces À Base D ’ Oxydes,” thèse doctorat, UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1, 2019.
- [5] O. Ben Messaoud et al., “Optoelectronic and Dielectric Properties of Tenorite CuO Thin Films Sprayed at Various Molar Concentrations,” Period. Polytech. Chem. Eng., vol. 68, no. 1, pp. 93–105, 2024.
- [6] A. El-Trass, H. Elshamy, I. El-Mehasseb, and M. El-Kemary, “CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids,” Appl. Surf. Sci., vol. 258, no. 7, pp. 2997–3001, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.025.
- [7] Mecheter Imane, “Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films; Sol concentration effect,” mémoire de Master ,Mohamed Boudiaf University - M’sila Faculty, 2019.

الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة

(TCO)

1-I تمهيد

على مدى العقود القليلة الماضية، ساعد تطوير المواد في شكل طبقات رقيقة على زيادة أداء الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية، لاسيما من خلال تقليل تكلفة المكونات لتطبيقات الإنتاج الضخم. يمكن أن تكون الطبقات الرقيقة مصنوعة من مواد غير عضوية أو عضوية أو بوليمرية ويمكن أن تكون ناقلة أو عازلة أو نصف ناقلة. يمكن أن تكون الطبقات المودعة أحادية أو متعددة الطبقات بسمك يتراوح بين مستوى من الذرات (بضع أنجستروم) إلى عدة مئات من النانومترات. وترتبط خواصها الفيزيائية ارتباطاً وثيقاً بمعايير الترسيب، مثل درجة الحرارة، وتركيز التطعيم، ووقت الترسيب، وطبيعة المادة الناقلة وما إلى ذلك. وقد جذبت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) قدراً كبيراً من الاهتمام منذ اكتشافها، وذلك بفضل خصائصها التي تجمع بين الناقلية الكهربائية العالية والنفذية الضوئية العالية [1].

سننظر في هذا الفصل الي تعريف اكاسيد المعادن والأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وتطبيقاتها وبعدها مباشرة إلى تعريف أكسيد النحاس CuO وأكسيد القصدير SnO₂ بالإضافة إلى خصائصهم (البنوية والكهربائية والضوئية).

2-I تعريف أكاسيد المعادن

يُعتبر أكسيد المعدن عموماً مادة تتألف من ذرات معدنية وذرات أكسجين ($M_{1x}M_{2y}O_z$)، حيث تمثل M الرمز الكيميائي للذرة المعدنية المعنية، وتمثل O الرمز لذرة الأكسجين، وتمثل x و y و z أعداداً صحيحة. أمثلة:

- أكسيد الألومنيوم: Al₂O₃، الألومينا.
- أكسيد الزنك: ZnO.
- أكاسيد النحاس: CuO، أكسيد النحاس الثنائي.
- أكسيد الحديد: Fe₂O₃، أكسيد الحديد الثنائي.
- أكسيد القصدير: SnO₂، ثنائي أكسيد القصدير.
- تيتانات الباريوم: BaTiO₃.

يمكننا تصنيف أكاسيد المعادن إما حسب طبيعة التوصيل عبر الإلكترونات أو الثقوب، أو حسب ما إذا كانت الأكاسيد المعدنية بسيطة أو معقدة [2].

يمثل الشكل بعض الأكاسيد المعدنية البسيطة والمعقدة.

الجدول I-1: الأكاسيد المعدنية البسيطة و المعقدة [3].

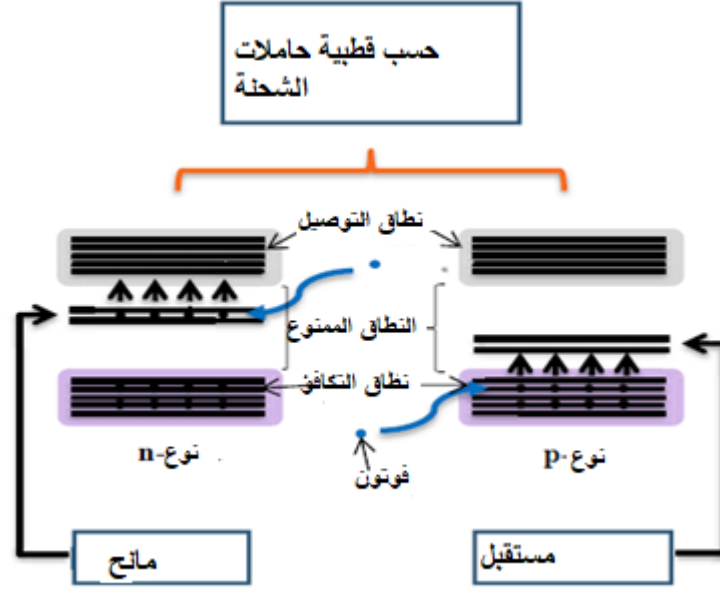
Cd_2SnO_4	$CdIn_2O_4$	$BaTiO_3$	الأكاسيد المركبة
ZnO	NiO	CuO	الأكاسيد البسيطة

I-1 الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تُعرف هذه الأكاسيد باسم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs). هي عائلة من الأكاسيد التي بالإضافة إلى كونها شفافة، لديها القدرة على أن تصبح ناقلة عندما تحتوي على زيادة في عدد الإلكترونات في شبكتها الذرية الخارجية. يمكن إنشاء زيادة في الإلكترونات إما عن طريق عيوب في الهيكل تؤدي إلى عدم توازن في تركيب الأكسيد، أو عن طريق تأثير الشوائب (التطعيم) المناسبة [4]. وتتميز هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة بفجوة عالية وهي في الواقع أنصاف نواقل منحطة، أي أن مستوى فيرمي لها قريب جداً من نطاق التوصيل (BC)، أو حتى داخل هذا النطاق في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة بشكل كبير. وهذا يعني أن نطاق التوصيل (BC) ممتلئ بالفعل بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، ما يجعل ال TCOs ناقلة. وبالإضافة إلى ذلك، تمنع الفجوة العالية ل TCOs (3-4 eV) من امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الأقل من الفجوة، مما يجعلها شفافة للضوء المرئي [5].

من أجل تحقيق شفافية عالية وناقلية كافية، يجب اختيار مواد ذات فجوة نطاق مناسبة. ووفقاً لنظرية النطاق، فإن فجوة النطاق الكبيرة ($3.0 < eV$) ضرورية للسماح للضوء المرئي بالنفاذ دون إثارة حاملات الشحنة خلال هذه العملية. ومع ذلك، فإن معظم هذه المواد عوازل. ومن أجل جعل المواد ناقلة للضوء، يجب أن يتعايش مستوى مستقبل أو مانح عند فجوة النطاق. وفي هذه الحالة، لا يمكن للفوتونات المرئية ذات الطاقات التي تتراوح طاقاتها من حوالي 1.6 إلى 3.2 إلكترون فولت أن تثير الإلكترونات لتقفز من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. وعلى الرغم من ذلك، يمكن لهذه الطاقات أن تثير الإلكترونات من مستوى المانح إلى نطاق التوصيل (أنصاف النواقل من النوع n) أو من نطاق التكافؤ إلى مستوى المستقبل. وتؤدي هذه

الظاهرة الأخيرة إلى توليد ثقب في نطاق التكافؤ، ونتيجة لذلك، تصبح المواد ناقلة (أنصاف نواقل من النوع p). يوضح الشكل التالي الرسم التخطيطي لأنصاف النواقل (النوع n والنوع p) [6].



الشكل I-1: مخطط مبني لأنصاف النواقل (نوع n و p) [6].

I-3 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة، هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [7].

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل والأكاسيد. و يدفع إلى دراسة العلاقة بين البنية المجهرية وخصائص النقل الكهربائي في المواد الناقلة الشفافة وخاصة تلك التي تعتمد على الأمورفية والبلورية منها SnO_2 و In_2O_3 و ZnO ، وتعتبر هذه المواد حالياً الأكثر أهمية في تطبيقات الأقطاب الكهربائية الشفافة والتي تشكل مجالاً واسعاً في طبقات الأكاسيد الرقيقة للترانزستورات الإلكترونية [8].

الجدول I-2: خصائص (TCO) [9].

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	أكبر من 3.1 eV (380 nm)
الشفافية (550nm)	أكبر من 90 % (نوع n) وأكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (نوع n) و $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من 10^{-20}cm^{-3} (لكل من النوع n و p)
الحركية	أكبر من $40 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (نوع n) وأكبر من $20 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (نوع p)
مقاومة السطح	أقل من $10\text{K} \Omega/\text{s}$ (من أجل سمك 20 nm)

4-I معايير إختيار TCO

يجب أن تتمتع TCO بناقلية كهربائية عالية وامتصاص مرئي منخفض. معامل الجودة يشار إليه بـ Φ_{TC} معبراً عنه بـ Ω^{-1} هو العلاقة بين معامل النفاذية T ومقاومة السطح R_s ، وفقاً للعلاقة. يسمح معامل الجودة هذا بإجراء مقارنة بين مختلف [10] TCOs.

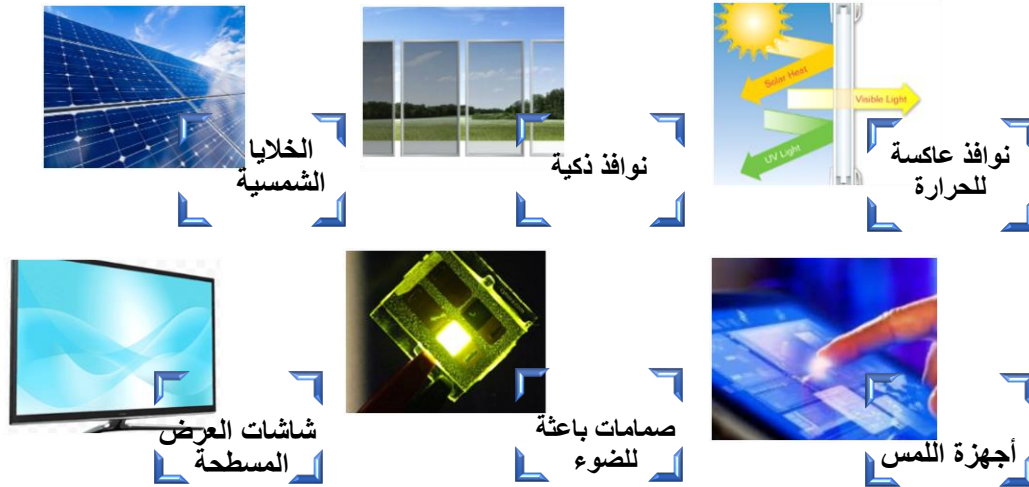
$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{I-1})$$

وإلى جانب الخواص الكهربائية والضوئية، هناك معايير أخرى تؤثر على إختيار المواد وطريقة ترسيبها. يتوافق تنوع TCO وتطبيقاتها مع حقيقة أن معيار إختيار TCO لا يعتمد فقط على عامل الجودة. يجب أن تؤخذ في الاعتبار معايير أخرى تتعلق بالمادة، وخصائص الحفر وتكاليف إنتاجها. وفي مجال الطبقات الرقيقة، فإن معدل حرية البلازما، وتجانس الترسبات وخشونة السطح، والثبات الحراري والكيميائي والميكانيكي، والالتصاق بالمسند، والحد الأدنى من متطلبات المعالجة الحرارية هي أيضاً من المتطلبات المهمة [11].

5-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تظهر خصائص TCOs التي تمت مناقشتها سابقًا إمكانية استخدامها في العديد من التطبيقات. وتشمل الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد:

1. شاشات مسطحة.
 2. نوافذ مضادة للتجمد.
 3. نوافذ تعكس الحرارة (للمباني، الأفران، إلخ).
 4. الحماية الكهرومغناطيسية.
 5. الخلايا الشمسية كجهات اتصال أمامية تسمح بمرور الضوء إلى الخلية.
- يتم اختيار TCO المناسب لكل تطبيق بناءً على متطلبات التصنيع والخصائص اللازمة للتطبيق مثل الاستقرار ضد بعض العناصر الضارة [12].



تطبيقات TCO

الشكل I-2: تطبيقات الأكاسيد الشفافة.

6-I النحاس Cu**1.6-I معدن النحاس****1.1.6-I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس (Cu)**

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه [13].

الجدول I-3: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس [13].

خصائص النحاس (Cu)	
Cu	الصيغة الكيميائية
63.54 g/mol	الكتلة المولية
1273 °C	درجة التبخر
2855 °C	درجة الغليان
8.93 g/cm ³	الكتلة الحجمية
a=0.2866 nm	البعد البلوري

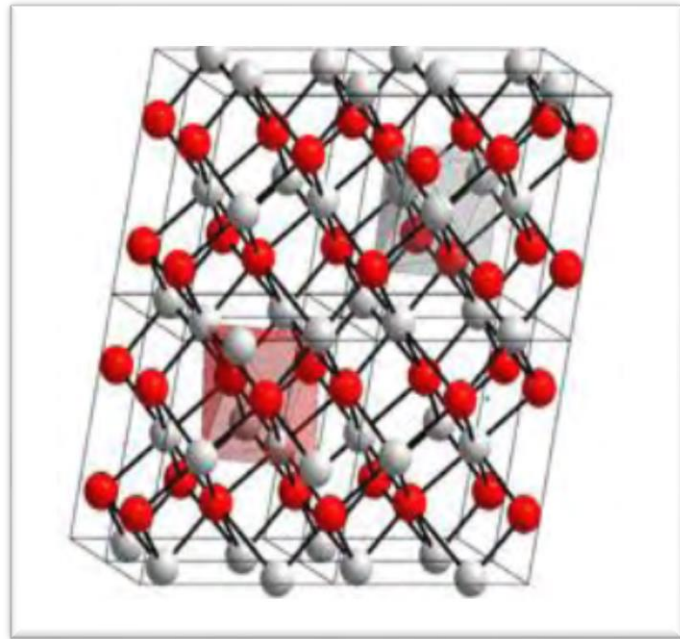
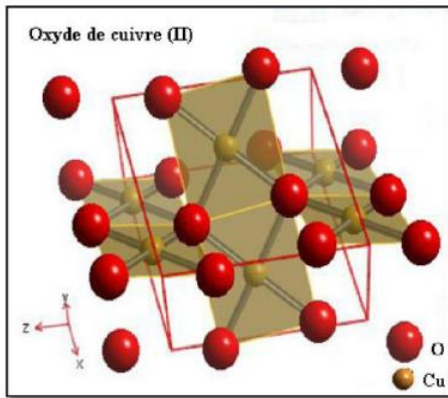
I-2.6 أكسيد النحاس CuO

تم دراسة الطبقات الرقيقة من أكسيد النحاس لفترة طويلة. وقد حدثت أول فترة نمو ملحوظة تنير اهتمامًا في البحث عن أكسيد النحاس في منتصف الثمانينات 1980 مع سلسلة من الأبحاث المشهورة بشدة. تتمحور الدراسات حول الطبقات الرقيقة من النحاس المزيد في استخدامها كطبقة امتصاصية من النوع p في الخلايا الشمسية [4].

3.6-I خصائص أكسيد النحاس CuO

1.3.6-I الخصائص البنيوية

أكسيد النحاس (CuO) هو من أنصاف نواقل المعادن الانتقالية من النوع (P-type) أي ان حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (Holes). ونلاحظ ان قيم فجوة الطاقة مختلفة ويرجع ذلك الى نوع طريقة التحضير والمواد المستخدمة والمعلومات والظروف المحيطة داخل المختبر أثناء تحضير الطبقة. ويمتاز اوكسيد النحاس (CuO) بكونه عديم الرائحة وغير سام ، وإمكانية توفره بسهولة، وكلفة إنتاجه منخفضة وتركيبه البلوري أحادي الميل (Monoclinic). ومن نوع متمركز القاعدة (bcc) ويظهر في الطبيعة باللون البني الغامق المائل للسواد Black (powder) [14].



الشكل I-3: تمثيل تخطيطي للتركيب البلوري لأكسيد النحاس (CuO) [9، 16].

يمثل الجدول التالي الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس.

الجدول I-4 ملخص الخواص الفيزيائية و البنيوية لأكسيد النحاس [17،18].

CuO	الصيغة الجزيئية
a = 0.468 nm, b = 0.342 nm, c = 0.513nm $\alpha = 90^\circ, \beta = 99.54^\circ, \gamma = 90^\circ$	ثوابت الشبكة
أحادي الميل	الركيب البلوري
C2/c	مجموعة الفضاء
79.545 g/mol	الكتلة المولية
6,315 g / cm ³	الكثافة
2000 ° C	درجة الغليان
1326 ° C	درجة الانصهار
1.2 eV	طاقة النطاق الممنوع
2.63	معامل الانكسار
غير قابل للذوبان	الذوبان في الماء
أسود	اللون

2.1.6-I الخصائص الكهربائية

يُعتبر أكسيد النحاس CuO نصف ناقل من النوع p بناقلية ضعيفة، وهو يعرف بأنه مادة وفيرة ومغناطيسية مضادة حيث يبلغ الحقل المغناطيسي لها 0.60μB. تتراوح قيم المقاومة بشكل كبير بين 1.0 و 10 (Ω·cm²) تبعًا لطريقة التحضير. تُظهر الطبقات المحضرة بالرش أو PECVD مقاومات ضعيفة،

تتراوح بين 10 و [5-0.5] $\Omega \cdot \text{cm}^2$ على التوالي، وقد تم ربط هذه القيم إما بعدم التناسق الكيميائي أو التوصيل عبر حدود الحبيبات. ومن الأسباب المحتملة لهذا السلوك: كمية قليلة من الشوائب في المركب واستقراره في درجات حرارة منخفضة في جو ضغط أكسجين منخفض [19].

3.1.6-I الخصائص الضوئية

يُعتبر أكسيد النحاس من أنصاف النواقل الشفافة في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات الضوئية لما يمتلكه من خصائص [17]. يُعتبر أكسيد النحاس CuO نصف ناقل من النوع p بسبب وجود مستويات مقبولة تنسب إلى فجوات النحاس، ويظهر فجوة طاقة ممنوعة يمكن أن تتراوح بين (1-2) eV تبعًا لطريقة التحضير. ومع ذلك، لم يتم تحديد القيمة الدقيقة للفجوة الطاقوية وطبيعة الانتقال من الفجوة بشكل مباشر أو غير مباشر بشكل قطعي بعد تجريبيًا. معامل الانكسار لـ CuO في شكل طبقة رقيقة ومعامل الامتصاص يتغيران تبعًا لظروف التحضير. يتراوح معامل الانكسار بين (1.9 - 3) بحسب طريقة الترسيب [20]. وتتراوح النفاذية بين (0-80) % [17].

7-I القصدير Sn

1.7-I معدن القصدير

1.1.7-I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للقصدير

يمثل الجدول التالي الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمعدن القصدير.

الجدول I-5: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للقصدير [21].

خصائص القصدير	
Sn	الصيغة الجزيئية
2270 ° C	درجة الغليان
231.9681 ° C	درجة الانصهار
7.29 g.cm ⁻³	الكتلة الحجمية
118.71g.mol ⁻¹	الكتلة المولية

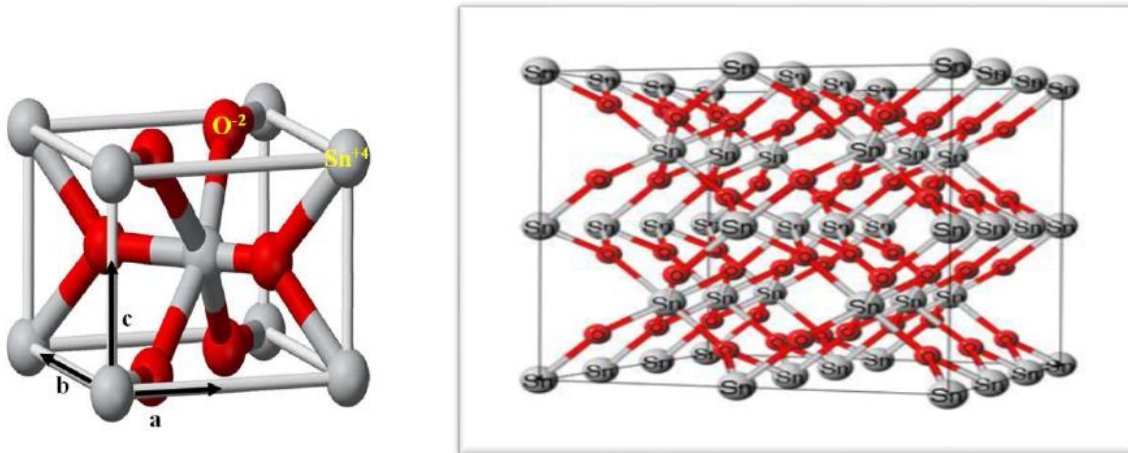
2.7-I أكسيد القصدير SnO_2

يوجد أكسيد القصدير أو "أكسيد ستانيك" بشكل طبيعي في شكل معدن الكاسيتيريت. والكاسيتيريت هو أكسيد يختلف لونه من الأصفر إلى الأسود، وقد عُرف وتم تعدينه منذ العصور القديمة. واسمه (من اليونانية كاسيتيروس "القصدير") أطلقه عليه عالم المعادن الفرنسي بودانت في عام 1832. ومع ذلك، فإن حجر القصدير معروف منذ أكثر من 5000 عام. ويتميز ببريقه اللامع ويمكن أن يكون شفافاً. ويتميز بانشقاق غير كامل، وهو صلب وثقيل. أكسيد القصدير حراري نسبياً ويذوب عند درجة حرارة 1620 درجة مئوية [12].

3.7-I خصائص أكسيد القصدير

1.3.7-I الخصائص البنيوية

الكاسيتيريت هو اسم المعدن لثاني أكسيد القصدير الطبيعي. يتشكل ببنية رباعي الميل (Tetragonal rutile) مع ترتيب مجموعة فضائية $P4_2/nmm$ ، وشبكة مربعة ($a=b=0.474 \text{ nm}$ و $c=0.319 \text{ nm}$) تحتوي على ستة ذرات. يحيط كل ذرة قصدير بستة ذرات أكسجين تشكل مكعباً تقريبياً منتظماً، وأربع ذرات أكسجين، حيث يحيط كل ذرة أكسجين بثلاث ذرات قصدير تشكل مثلثاً متساوي الساقين. يوجد ذرات الأكسجين في $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ ، $(1-u, 1-u, 0)$ ، $(u, u, 0)$ و $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$ ، وتوجد ذرة القصدير في $(1/2, 1/2, 1/2)$ و $(0, 0, 0)$ بقيمة $u=0.31$ [22]. تبلغ أنصاف الأقطار الأيونية لأيونات Sn^{+4} و O^{2-} 0.071 و 0.14 نانومتر على الترتيب [23].



الشكل I-4: هيكل الروتيل الخلية الأساسية لأكسيد القصدير SnO_2 [22:12].

الجدول I-6: ملخص الخواص الفيزيائية و البلورية لأكسيد القصدير SnO₂ [24، 25].

خصائص أكسيد القصدير	
SnO ₂	الصيغة الجزيئية
a = b = 0,475 nm c = 0,318 nm	ثوابت الشبكة
رباعي الزوايا	التركيب البلوري
P42/nmm	مجموعة الفضاء
150,70 g/mol	الكتلة المولية
6,915 g / cm ³	الكثافة
2330° C	درجة الغليان
1630 ° C	درجة الانصهار
2,093	معامل الانكسار
3,5-3,8 eV	طاقة النطاق الممنوع
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
غير قابل للذوبان في الماء (قابل للذوبان في حمض الكبريت المركز)	الذوبان في الماء

2.3.7-I الخصائص الضوئية ل SnO₂

تعتمد الخواص الضوئية لمادة SnO₂ على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في شبه الناقل فالموجة الكهرومغناطيسية التي تتفاعل مع هذه المادة سوف تمتصها بالكامل إذا كانت الطاقة المصاحبة

عند قدرة على نقل الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، أي أنها تساوي على الأقل عرض فجوة النطاق.

لذا، إذا كان يراد للمادة أن تكون شفافة في جميع أنحاء الطيف المرئي، فيجب أن تكون الفجوة على الأقل بعرض أكبر الطاقات المرتبطة بالترددات في الطيف المرئي (400 نانومتر إلى 800 نانومتر). وبالتالي، سيتم ضمان شفافية جيدة في جميع أنحاء الطيف المرئي من خلال قيمة فجوة نطاق لا تقل عن 3.1 eV. ولذلك، كطبقة رقيقة، فإن SnO₂ مع فجوة 3.8 eV هي مادة شفافة جيدة في النطاق البصري المرئي [26].

3.3.7-I الخصائص الكهربائية

أكسيد القصدير هو نصف ناقل من النوع n، ويتميز بمقاومية منخفضة. وترتبط هذه المقاومة بتركيز عالٍ لحوامل الشحنة نظرًا لقرب مستوى فيرمي من فجوة النقل. وتسبب الانحلال بشكل رئيسي بوجود فجوات الأكسجين في حالة توازن SnO₂. ويتم زيادة الناقلية عند تطعيم SnO₂ بالفلور وبعض العناصر الأخرى. ويمكن أن تنخفض مقاومة طبقات SnO₂ إلى 10⁻⁴ (cm.Ω) وفقًا لطريقة الترسيب حيث قيمة طاقة العمل تبلغ 4.85 eV يتأرجح تركيز حوامل الشحنة عمومًا بين 10²⁰ و 10²¹ (cm⁻³) [27].

مراجع الفصل الأول

- [1] Y. A. Hichem, "Fabrication et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs SnO₂ et ZnSnO₃," thèse doctorat, UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI-BEL-ABBES, 2020.
- [2] M. SARA, "La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode THEME précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques," mémoire de Magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2015.
- [3] G. Haacke, "TRANSPARENT CONDUCTING COATINGS," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, pp. 73–94, 1977.
- [4] M. Raya , C. Noureddine, "Etude ab-initio du dopage de CuO par des éléments non métalliques," mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida 1, 2020.
- [5] A. Hafdallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique," mémoire de Magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2016. doi: 10.13140/RG.2.2.31372.10883.
- [6] H. SUN, "Synthèse par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisation de revêtements d'oxydes conducteurs transparents à base de CuCrO₂ de structure délafossite," thèse doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM), 2016.
- [7] ع. أحلام، "تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO) و المطعم بالسنترونيتيوم (Sr) ، "مذكرة ماستر، جامعة جيجل، 2022.
- [8] س. ليلي، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالحديد (Fe) ، "مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمدة لخضر -الوادي-، 2016.
- [9] M. MEHDI, "Thème Etude d ' une électrode tri -couches à base de TCO / Métal / TCO pour une cellule solaire organique," mémoire de Magistère, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [10] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d ' oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ," thèse doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [11] K. Yousra, "Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Properties Elaborated By SILAR on the Number of Cycles," mémoire de master, Mohamed Khider University of Biskra, 2023.
- [12] Allag Abdlekrim, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray," thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, 2016.
- [13] ع. ا. بليلة، ن. ا. حمروني، "الدراسة البنيوية والضوئية و الكهربائية لشرائح اكسيد القصدير المطعم بالنحاس،" جامعة الشهيد حمه لخضر -بالوادي-، 2017.
- [14] آ. ع. ا. جاسم، ز. م. عبود ، خ. ع. مشجل، "تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة بتقنية التخلل الكيميائي الحراري،" *J. Coll. Educ.*, 2017، pp. 1–12.

- [15] B. Rabie, “La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol_ gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l’étude de leurs propriétés structurales et optiques,” mémoire de Magistère, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE-1-, 2015.
- [16] I. YOUNSI, “Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂,” thèse doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2015.
- [17] مدخل عبد العالي، “ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة التريز البلازمي المغناطيسي المستمر،” ميموار ماستر، جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي، 2019.
- [18] T. BARIZA, “Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides: Oxydes métalliques/polymères,” thèse doctorat, UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1, 2017.
- [19] N. RIMA, “Synthèse électrochimique, caractérisation et application d’oxyde de cuivre CuO de type « p », ” mémoire de Master, Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi-Bordj Bou Arreridj, 2020.
- [20] A. Ouardia, “Elaboration d ’ oxyde cuivreux (Cu₂ O) sur l ’ acier par voie électrochimique et Application électrocatalytique sur les ions nitrites,” mémoire de Master ,Université A. MIRA - Bejaïa, 2022.
- [21] J. Smith, “*Chemistry of Tin*”, SECOND EDI. Chapman & Hall, 2017, DOI 10.1007/978-94-011-4938-9.
- [22] H. ZOUBIR, “Performance des TCO (SnO₂, In₂O₃, ZnO) en applications technologiques,” thèse doctorat, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2021.
- [23] H. SOUMIA, “Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques,” thèse doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2018.
- [24] A. ADJIMI, “ELABORATION DES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS PAR VOIE SOL-GEL,” thèse doctorat, UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE1, 2022.
- [25] M. MAHMOUDI, “Détermination spectroscopique des grandeurs Optoélectroniques du SnO₂ codopé élaboré par spray pyrolysis à nozzle mouvant,” thèse doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2021.
- [26] H. MECHICHE, “Etude du structure à multicouches d’oxydes transparents conducteurs pour application photovoltaïque,” mémoire de Master Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, 2017.
- [27] T.-I. Razika ZAIR, “ETUDE ET REALISATION D’UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A HETEROSTRUCTURE AVEC CONTACT SERIGRAPHIE,” thèse doctorat, Université M’hamed Bougara-Boumerdes, 2007.

الفصل الثاني

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الطبقات الرقيقة

الجزء الأول: تقنيات الترسيب

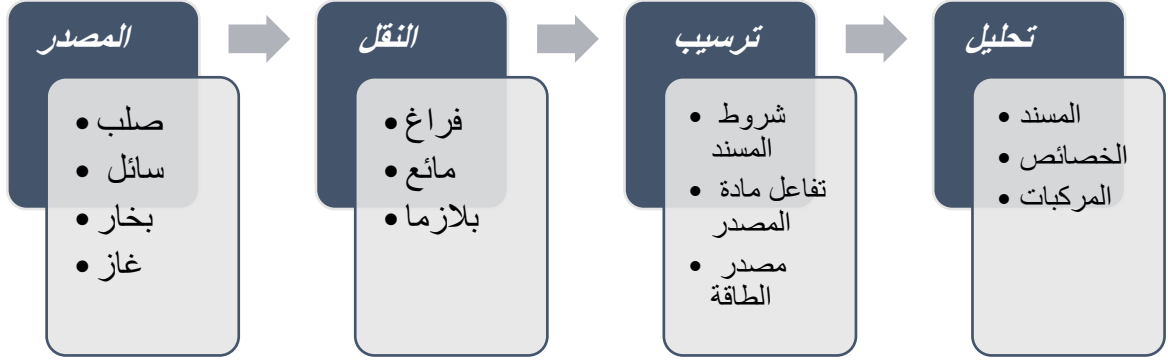
II- 1.1 تمهيد

إن مجال دراسة الطبقات الرقيقة مجال قديم لكنه يكتسي أهمية بالغة حتى الآن حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتتجلى أهميته في توجه العديد من الجهود البحثية إلى هذا التخصص في السنوات الأخيرة، حيث أدت هذه البحوث إلى غزو الطبقات عديدة المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية، حيث اثبتت الطبقات الرقيقة جدارتها. سنشرح في هذا الجزء إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة ومبدأ ترسيبها، وأنواعها بالإضافة إلى التقنيات الفيزيائية والكيميائية لتشكيلها متطرقين الى الطريقة المستخدمة للترسيب.

II- 2.1 مفهوم الطبقة الرقيقة

تعرف الطبقة الرقيقة (Thin films) لمادة معينة بأنها ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) يكون البعد الثالث (السُمك) صغير جداً [1]. إن موضوع الطبقات الرقيقة يتعلق بدراسة طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتجاوز سمكها ميكرو مترا واحداً $1 \mu\text{m}$ او عدة نانومترات، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات والتي تمتلك خواص فريدة وهامة، حيث تتميز هذه الطبقات بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها، والفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنها في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السُمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية. تتم عملية الترسيب على سطح المسند ليتم تشكيل الطبقة الرقيقة ويمكن أن يكون المسند: زجاج أو سيراميك أو معدن إلخ... ويعتمد نوع المسند على طبيعة الاستخدام والدراسة [2]. يتم ترسيب الطبقات الرقيقة بعدة طرق تتركز على أربع خطوات أساسية:

II- 1.2.1 خطوات ترسيب الطبقات الرقيقة و تحليلها



الشكل II- 1: خطوات ترسيب الطبقات الرقيقة.

• المصدر: Source

يتم اختيار مصدر بحيث يكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية ليكون بمثابة هدف أثناء عملية الترسيب.

• النقل: Transport

يتم نقل ذرات المصدر عبر وسط إلى المسند ويمكن أن يكون هذا الوسط سائل، غاز أو فراغ وذلك اعتمادا على المواد وتقنية الترسيب المستخدمة والخصائص المطلوبة.

• الترسيب: Deposition

يتم ترسيب ذرات المصدر على المسند ويتم تشكيل طبقة رقيقة. تمر هذه المرحلة من خلال مراحل التنوية والالتحام.

• التحليل: Analysis

تخضع الطبقات الرقيقة لعمليات المعالجة الحرارية اعتمادا على ما إذا كان ذلك ضروريا لتحقيق خصائص الطبقات المطلوبة، ويتم توصيف خصائص الطبقة إذا لزم الأمر، من أجل إجراء التعديلات المطلوبة يمكن دمج التوصيف مع الترسيب لمراقبة عملية الترسيب [1].

II- 3.1 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

لغرض ترسيب طبقة رقيقة على سطح مسند صلب يجب أن تلامس جسيمات المادة المكونة للطبقة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع المسند بمجرد وصول الجسيمات لسطح المسند جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Van der waals أو تتفاعل كيميائيا معها ويمكن أن تكون هذه

الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى المسند اما عن طريق صلب، سائل، غاز أو في الفراغ [3].

- **وسط صلب:** هنا يكون المسند والمادة المراد ترسيبها في تماس، لكن جسيمات المادة هي التي تشكل لنا الطبقة الرقيقة لأنها فقط ما ينتشر على المسند، وغالبا تكون طريقة التماس بين الجسيمات صعبة للغاية من أجل الحصول على طبقة رقيقة.
- **وسط سائل:** من مميزات هذه الطريقة سهولة استخدامها وهذا نظرا لتنوع طرق الترسيب نذكر مثلا: طريقة المحلول الهلامي.
- **وسط غازي أو فراغ:** هذا الوسط هو الأكثر استخداما في طرق الترسيب ويكمن الاختلاف بين الوسط الغازي ووسط الفراغ في قيمة المسار الحر للجزيئات [4].

4.1-II اليات نمو الطبقات الرقيقة

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك لأن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب، ومن هذه العوامل نذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة المسند، في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة، تخضع مجمل طرق تحضير الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

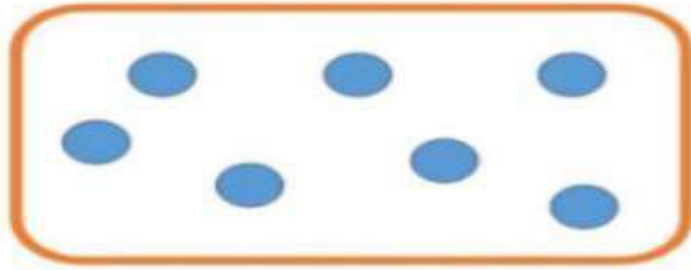
➤ إنتاج المواد المرسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات...) المناسبة.

➤ نقل المواد المرسبة إلى المسند.

➤ ترسيب ونمو الطبقة على المسند إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذا المسند ، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتضوع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الأتية [5]:

• مرحلة التنويه nucleation:

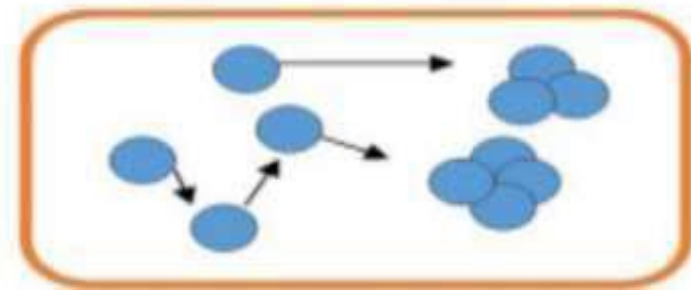
في هذه المرحلة تظهر على الواجهة العلوية للمسند تجمعات أو جزر عناصر صغيرة من المادة المرسبة، أي تصطدم الذرات مع بعضها البعض عندما تصل حجم معين تصبح جزر مستقرة ديناميكيا حراريا [6].



الشكل II-2: رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الايونات للطبقات الرقيقة [5].

• مرحلة الالتحام **coalescence**:

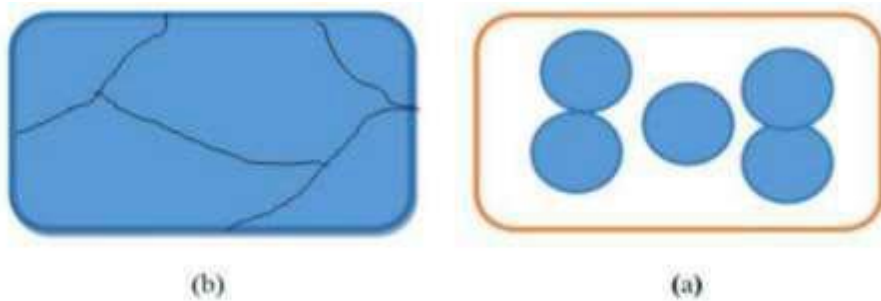
تتميز هذه المرحلة بالتحام الجزر مع بعضها البعض تاركة فجوات أو فراغات صغيرة بينهما ومن العوامل التي تسرع الالتحام وتكثل الجزر مع بعضها البعض زيادة درجة حرارة المسند [6].



الشكل II-3: رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [5].

• مرحلة النمو **growth**:

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكيل الطبقات الرقيقة. يتم تشكيل طبقة مستمرة عن طريق تجمع جزر بحيث تزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها مشكلة طبقة رقيقة على سطح المسند ويفصل بينهما ما يسمى بحدود الحبيبات [6].



الشكل II-4: رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة [5].

وقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة انماط لنمو الطبقات الرقيقة:

• نمو للطبقة: (Frank-Vander Merwe)

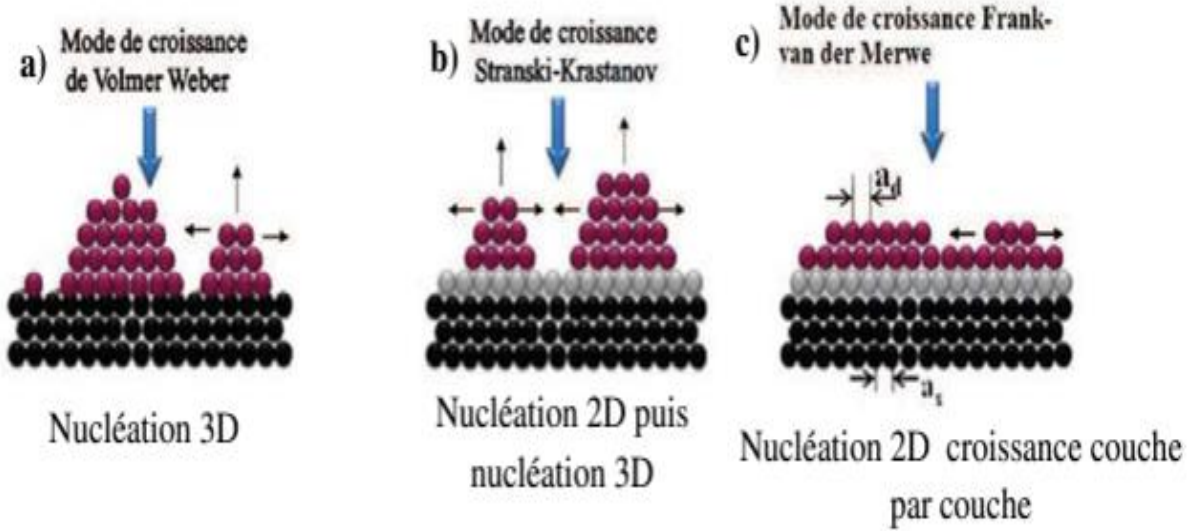
يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على المسند، يحدث هذا النمو عند (2D) نمو ثنائي الأبعاد تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والمسند.

• نمو للجزر: (Weber-Volmer)

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات.

• نمو مختلط: (Stranski-Krastanov)

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح المسند يميل الى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر [7].



الشكل II-5: أنماط النمو الثلاثة للطبقة الرقيقة [8].

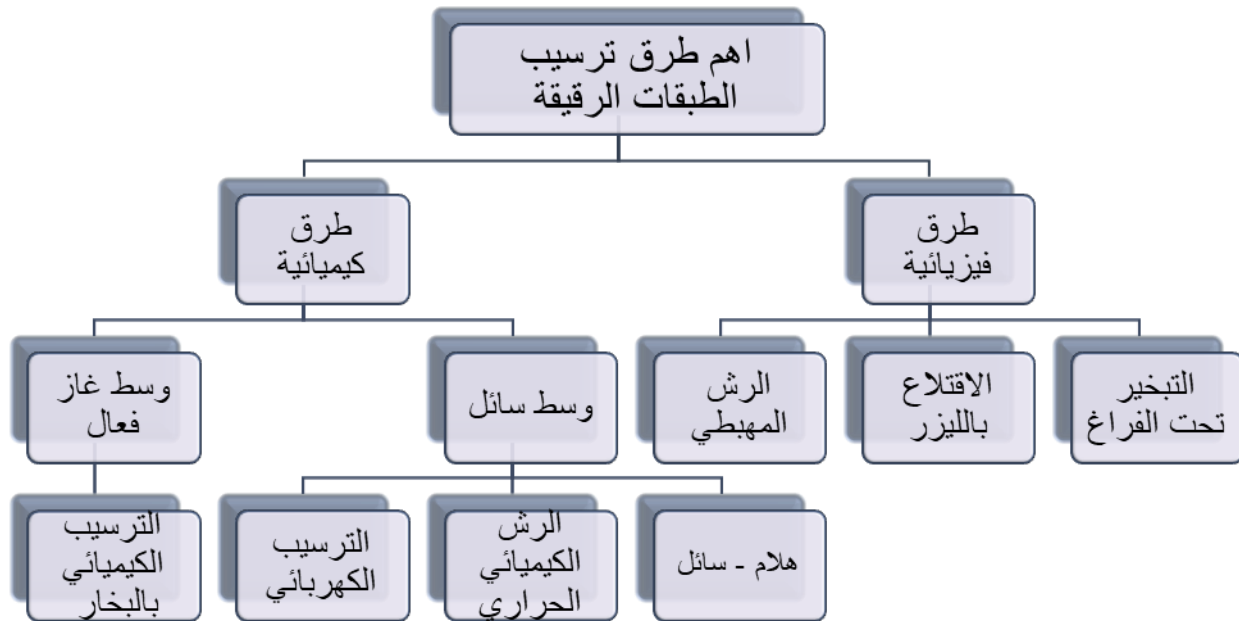
5.1-II تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة

إن لطريقة تحضير الطبقات الرقيقة أهمية كبيرة لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للطبقة، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها، ولكل طريقة مميزاتها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله وإن تحدد الطريقة

المناسبة لتحضير الطبقة من خلال عدة خصائص، مثل طبيعة التطبيق ونوعه، وكلفة التحضير، وسهولته، وسرعته، بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير.

تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية، الشكل يوضح مخططاً لبعض تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة [9].

الشكل II-6: يمثل مخططاً لبعض تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة.



في هذا الفصل، سنقوم بدراسة طريقة رئيسية للترسيب الكيميائي، وهي الرش بالانحلال الحراري Chemical Spray Pyrolysis Deposition. وذلك باعتماد معايير متعددة مثل طبيعة التطبيق ونوعه وكلفة التحضير وسهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير.

1.5.1-II الترسيب الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis Deposition

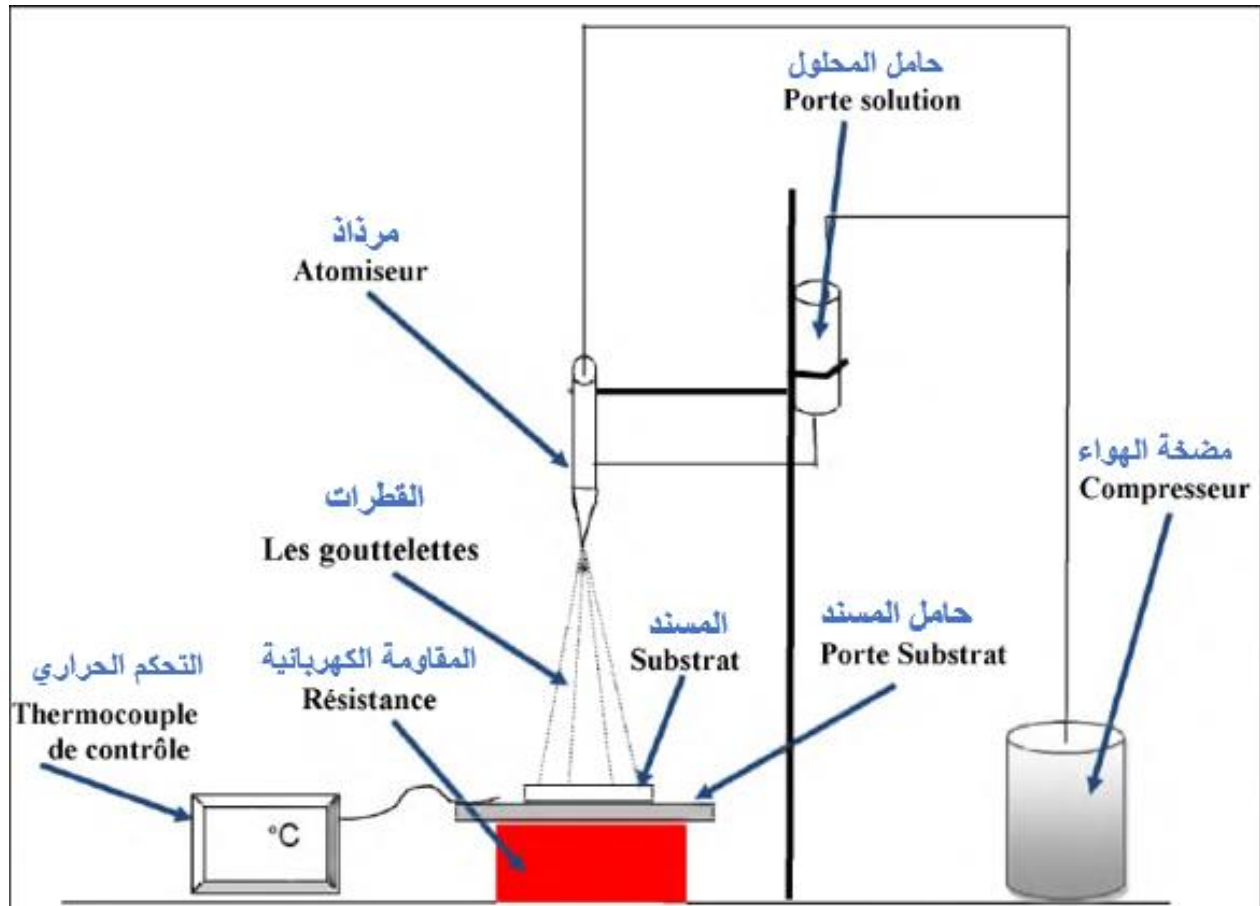
سيتم إنتاج الطبقة الرقيقة المستخدمة في هذه الدراسة عن طريق التحلل الحراري بالرش. ويبدو أن هذه التقنية، وهي تقنية وسيطة بين الرش الهوائي والترسيب بالبخار الكيميائي، بسيطة للغاية وفعالة من حيث التكلفة نسبياً، خاصة من حيث تكاليف المعدات [10].

في هذه الطريقة يتم ترسيب محلول المادة المراد تحضير الطبقة منها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستعملة، ومن خلال التفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة (المسند) الساخنة تتكون الطبقة الرقيقة. إن الطبقات المحضرة بهذه الطريقة ذات مواصفات جيدة تمكننا من استعمالها في تطبيقات الخلايا الشمسية والكواشف، فضلاً عن استعمالها في دراسة العديد من الصفات الفيزيائية، وكان أول من أستعمل هذه الطريقة الباحثان (Hottel and Hnger) واللذان حضرا طبقة من النحاس الأسود على مسند الألمنيوم عام (1959).

وتمتاز هذه الطريقة بالميزات الآتية:

- بساطة وقلّة تكاليف الأجهزة المستعملة.
- يمكن استعمالها في الظروف الجوية الاعتيادية.
- يمكن تحضير طبقات رقيقة من مواد ذات درجات انصهار عالية.
- يمكن تحضير طبقات رقيقة من مواد ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- تُعتبر طريقة ملائمة لتحضير طبقات أكاسيد وكبريتات المواد [11].

1.1.5.1-II منظومة التحلل الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis System



الشكل II-7: رسم تخطيطي يمثل منظومة الرش الكيميائي الحراري [12].

2.1.5.1-II أجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري

لأجل تسيير منسجم تتألف منظومة الرش الكيميائي الحراري من عدة أجهزة متكاملة مع بعضها البعض للمنظومة بهدف تحضير طبقات رقيقة ذو جودة عالية وهي:

- جهاز الرش.
- حامل جهاز الرش.
- حامل المسند.
- السخان الكهربائي.

- المزدوج الحراري.
- مضخة الهواء [13].
- وظائف عناصر التركيب التجريبي :
- جهاز الرش: وبه يتم رش المحلول على المسند.
- حامل المسند: هو عبارة عن صفيحة مسخنة بمقاومة كهربائية.
- خزان للمحلول: يوجد فيه المحلول المراد ترسيبه على المسند الزجاجية .
- الضاغط الهوائي: تستخدم مضخة الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل الأنبوبة بحيث يخرج تيار هوائي بضغط معين يجعل المحلول يخرج بشكل رذاذ (قطرات ذات سمك صغير جدا).
- المزدوج الحراري: يستخدم لقياس درجة حرارة المسند.

✓ نظام التسخين

يتكون هذا النظام من لوح حديدي موضوع فوق مقاومة مدرجة في حوض من المعدن تكون درجة حرارتها متجانسة نسبيا وتقاس بواسطة المزدوج الحراري حيث يتم توزيع الحرارة على سطح المسند ويمكن التحكم في درجة الحرارة تكون ثابتة بين درجة حرارة الغرفة درجة حرارة المسند.

✓ نظام الرش

يسمح هذا النظام بتحويل السائل إلى قطرات دقيقة جدا وله شكل مخروطي هذا الشكل يسمح للوحة بشكل منتظم ويتألف من جزئين فوهة تسمح بتفريق المحلول باستخدام حقنة وتدعم الفوهة بتوصيل غاز. الفوهة في نظام الرش تقوم بتحويل وإسقاط المحلول المتكون من (سائل – غاز) على المسند حيث نحول المحلول السائل إلى رذاذ يمكن السيطرة على حجم القطيرات من خلال فتحة الفوهة.

✓ **المحلول:** وهو عبارة على المحاليل أو المواد المراد ترسيبها على المسند [14].

3.1.5.1-II مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري

تقنية الانحلال الحراري بالرش تعتمد على استخدام محلول معدني يتم رشه بشكل رذاذ دقيق على سطح ساخن. يتم تسخين المسند بدرجة حرارة محددة، ثم يتم رش المحلول المعدني على السطح الساخن باستخدام جهاز مرذاذ. تتفاعل قطرات المحلول مع المسند الساخن لتكوين طبقة رقيقة بعد التحلل والتفاعل الكيميائي. يستخدم الرش في هذه العملية لتحقيق تفتيت دقيق للمحلول [15] (قطرات دقيقة جدا بضع عشرات

الميكرومتر للقطرة الواحدة [16]) وتوجيهه نحو المسند بدقة. يتم تنظيم درجة حرارة المسند ومعدل الرش بشكل دقيق للسيطرة على سمك الطبقة المكونة وخصائصها النهائية [15].

II-4.1.5 العوامل المؤثرة في تحديد الطبقات المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

• درجة حرارة المسند:

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

• المسافة بين فتحة الرش وحامل المسند:

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

• معدل الرش:

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

• زمن الترسيب:

إن عملية رش المحلول على المساند الزجاجية لا تتم دفعة واحدة وذلك تجنباً لبرودتها بل نتركها لمدة دقيقة واحدة حتى يستعيد المسند درجة حرارته الأصلية، وذلك لتجنب الكسر ومن ثم نضمن حصول إنماء بلوري للمادة المرسبة.

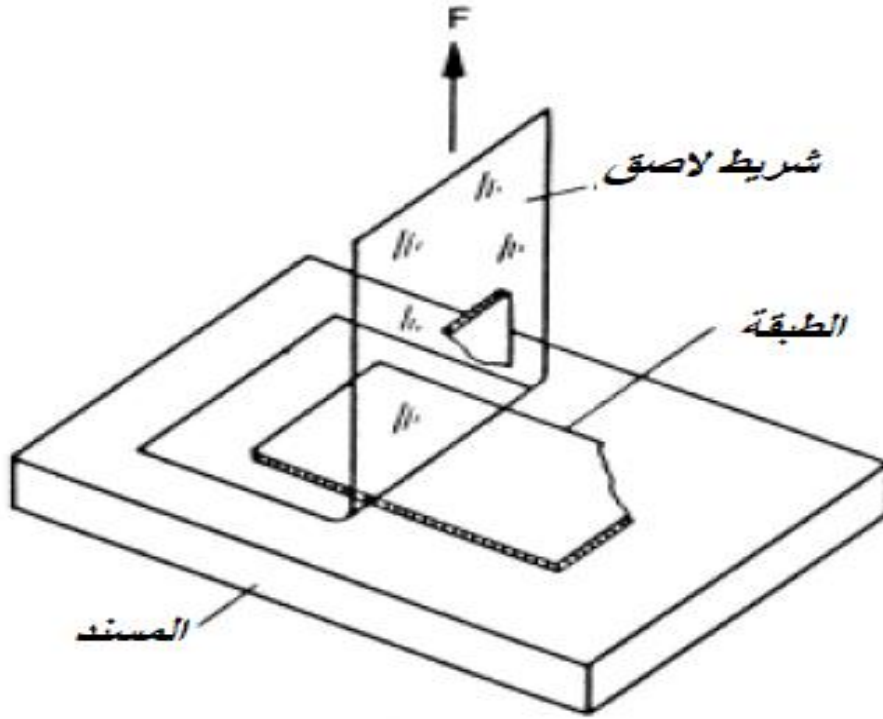
• ضغط الهواء:

إن الضغط المناسب يجعل المحلول يخرج بشكل رذاذ حتى لا يتسبب في برودة المساند الزجاجية وبالتالي عدم الحصول على الطبقة المطلوبة [2].

الجزء الثاني: طرق التوصيف

1.2-II اختبار الالتصاق

قبل إجراء أي توصيف للطبقة المحضرة، يتم تقييم قوة الالتصاق بين الطبقة والمسند عن طريق تطبيق اختبار الشريط اللاصق على الطبقة المترسب. وبوجه عام، إذا التصقت الطبقة بالمسند ولم ينتزع من المسند، فإن قوة الالتصاق تعتبر "جيدة" [17].



الشكل II-8: رسم تخطيطي لطريقة اختبار الشريط [18].

2.2-II قياس سمك الطبقات الرقيقة [19]

هنالك العديد من الطرق لقياس سمك الطبقات الرقيقة من بينها الطريقة الوزنية عن طريق وزن المسند بميزان كهربائي حساس، حيث أن وزن المسند قبل ترسيب المحلول عليها (m_1) وبعده (m_2) ويكون الفرق في الوزن هو (Δm) وهو عبارة عن وزن المادة المرسبة على المسند. ويمكن حساب سمك الطبقة (d) حسب العلاقة التالية:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (1-II)$$

ρ : كثافة المادة المرسبة بوحدة g/cm^3 .

S : مساحة المسند cm^2 .

3.2-II انعراج الأشعة السينية (DRX)

تستخدم تقنية الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري والاطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للطبقات المحضرة عند ظروف معينة ودراسة الترتيب الذري لها [7].

تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين (0.1 – 10) Å، استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والاطوار البلورية الرئيسية، تطور العمل وازدادت الاتجاهات السائدة لطبقات المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة [20]. رغم الجهود المبذولة من طرف العالم رونتجن وغيره من العلماء في أوائل القرن التاسع عشر إلا أن الطبيعة الكهرومغناطيسية للأشعة السينية لم تعرف إلا بعد 1912 إذ اقترح فون لاو استخدام بلورة مفردة كمحززة حيود (انعراج) للأشعة السينية وكان ذلك بعد أن تبين له بأن أبعاد البلورة المفردة لا تختلف كثيرا عن الطول الموجي المتوقع للأشعة السينية (في حدود الانجستروم) وقام فريدريش ونيينج تحت إشراف لاو نفسه بتسليط حزمة من الأشعة اكس على بلورة مفردة ثم اسقطت الأشعة بعد مرورها خلال البلورة على لوح تصوير وتم الحصول ولأول مرة على نموذج حيود مميز يتكون من مجموعة من النقاط المضيئة المترتبة بصورة منتظمة ويعرف بنموذج لاوي وقد تمكن براغ من تطوير وتبسيط هذه الطريقة فيما بعد [21].

✓ قانون براغ

وجد براغ انه يمكن بيان موضع الحزم المحادة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد أن الأشعة الحادة توجد فقط عند مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بنائيا كما في (الشكل 9-II) [21].

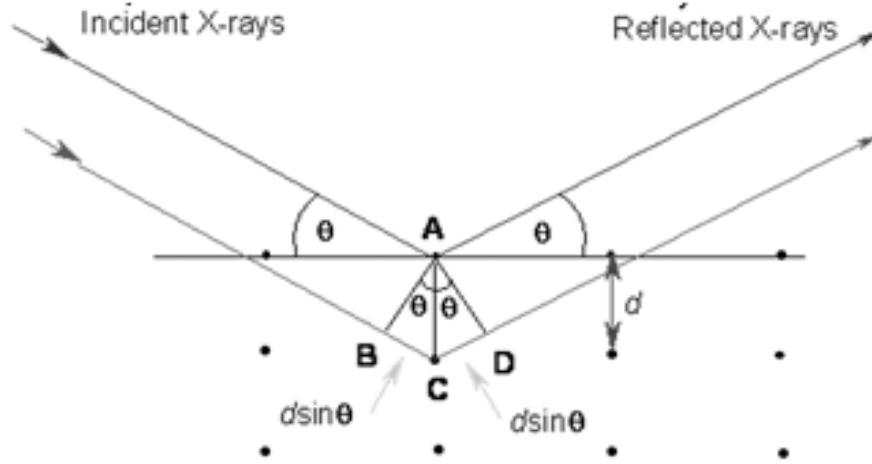
يعرف قانون براغ بالعلاقة التالية:

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

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.



الشكل II- 9: انعكاس براغ في المستويات الذرية [21].

تعتمد معرفة العوامل البنوية الخاصة بأى مادة على طيف حيود الأشعة السينية ويعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب متعدد التبلور من نمط احادي ويكون حساب ثوابت الشبكة CuO الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري (monoclinic) الميل باستعمال طيف الأشعة السينية باستعمال العلاقة التالية [4]:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (\text{II- 3})$$

✓ الخصائص البنوية

التوصيف باستعمال انعراج الاشعة السينية يسمح لنا بالحصول على العديد من المعلومات الخاصة بشكل ونوع البنية للمادة وهي كالتالي:

• أبعاد البلورة:

يتعلق بعد البلورة D للشريحة الرقيقة بالخواص البنوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام علاقة ديبياي شيرر التالية [19].

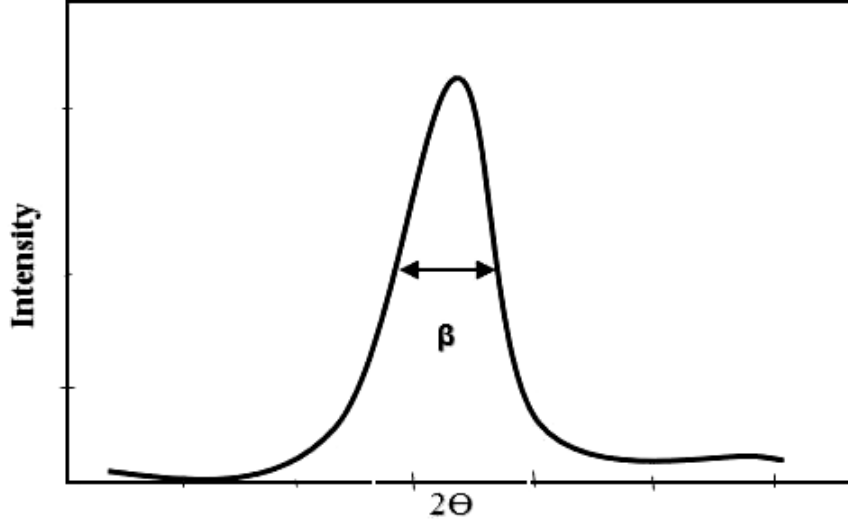
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II- 4})$$

حيث:

D: حجم البلورة (nm).

λ : طول الموجي للشعاع.

β : لعرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) كما يوضح الشكل المقابل.



الشكل II- 10: رسم بياني يمثل العرض عند منتصف الارتفاع [1] (FWHM) β .

K: ثابت يتعلق بشكل البلورة يأخذ قيمة 0.9.

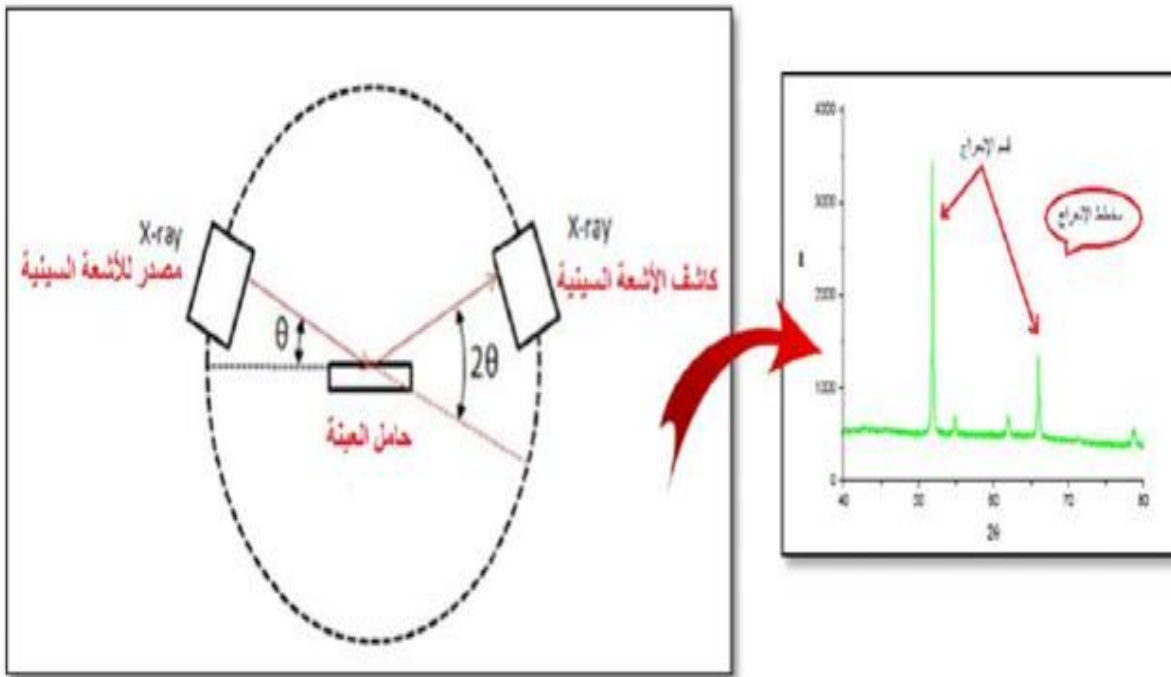
θ : زاوية الانعراج [1].

- كثافة الانخلاعات δ باستخدام العلاقة التالية [22]:

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

- التشوه باستخدام العلاقة التالية [22]:

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

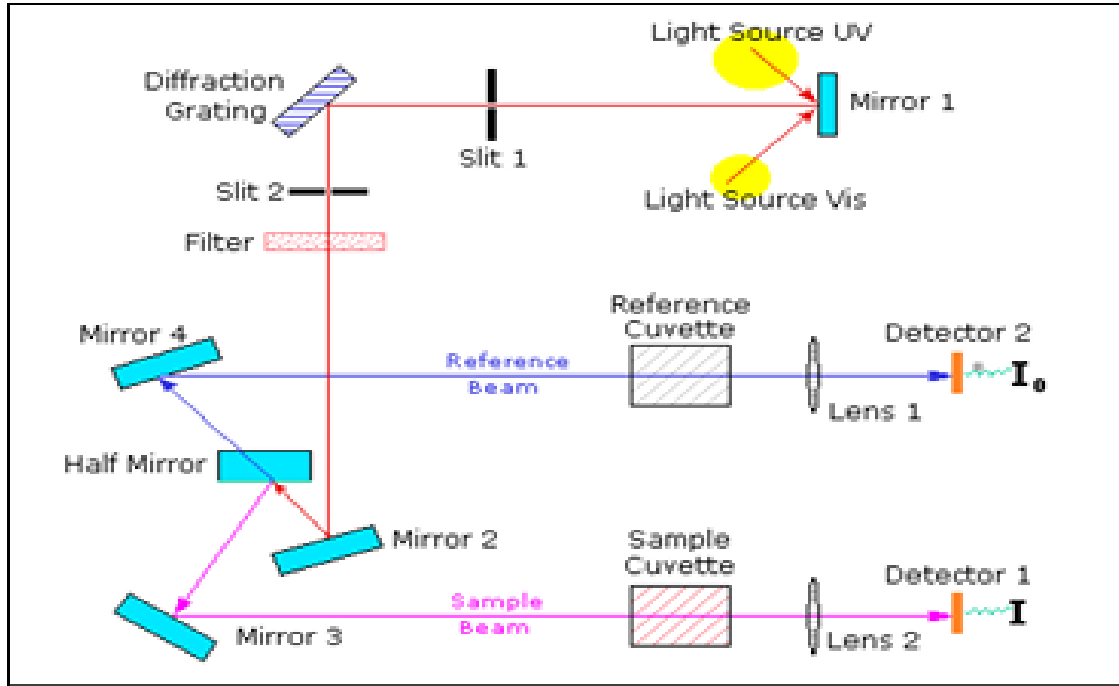


الشكل II-11: رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (DRX) [23].

4.2-II التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis

يتم تمييز مجالات التحليل الطيفي عمومًا وفقًا لنطاق الطول الموجي الذي تُجرى فيه القياسات. وهي: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، والأشعة تحت الحمراء، والموجات الدقيقة. في حالتنا، استخدمنا مقياس طيف تسجيلي مزدوج الشعاع، يظهر مبدأ تشغيله في الشكل، والذي تمكنا من خلاله من رسم منحنيات تمثل التباين في الإرسال كدالة للطول الموجي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة (200-800 نانومتر). باستخدام هذه المنحنيات. من الممكن تقدير سمك الطبقة وتحديد خصائصه الضوئية: عتبة الامتصاص الضوئي، ومعامل الامتصاص، وعرض نطاق التكافؤ ومعامل الانكسار.

يوضح الشكل مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاتاه المطيافية أين يتم توجيه طول موجة الاشعاع الصادر من منبع الضوء UV-Vis، ثم ينقسم الى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه احدهما للعينة، أما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين الناقتين، كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي [22].



الشكل II- 12: رسم تخطيطي لقياس الطيف الضوئي UV-Visible [22].

✓ الخصائص الضوئية

• أطياف النفاذية T

يُعرّف معامل الإرسال، أو معامل النفاذية T، بأنه نسبة شدة الضوء المرسل إلى شدة الضوء الساقط [12] وفقاً للمعادلة التالية:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{II- 7})$$

حيث α هو معامل الامتصاص المرتبط بالطول الموجي.

R هو الانعكاس و d هو سمك الطبقة [22].

• أطياف الامتصاصية A[7]:

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد.

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (\text{II- 8})$$

و

$$A\% = A \cdot 100 \quad (\text{II- 9})$$

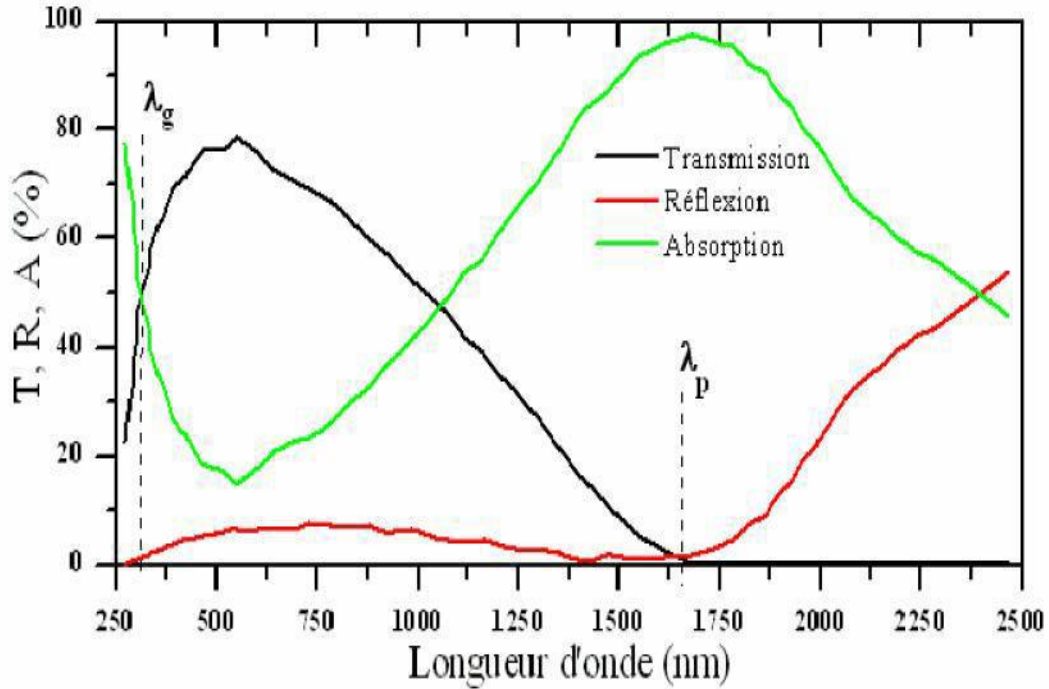
• أطيف الانعكاسية R:

إن انعكاسية المادة هي شدة الضوء المنعكس على سطحها الذي يعمل بالأشعة تحت الحمراء بالنسبة لشدة الضوء الساقط عليها [12].

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (\text{II- 10})$$

و

$$R(\%) = R \cdot 100 \quad (\text{II- 11})$$



الشكل II- 13: طيف النفاذية و الانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [7].

تتمركز النفاذة الضوئية بين طولين موجيين مميزين حيث لا ينتقل الضوء، مع حدوث ظاهرة مختلفة في كل منطقة. عند الأطوال الموجية القصيرة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية القريبة ($\lambda < \lambda_g$)، يهيمن على الامتصاص الانتقال من نطاق إلى نطاق. فالفوتونات الساقطة التي لها طاقة تساوي طاقة الفجوة أو أكبر منها

ستمتمصها الإلكترونات في نطاق التكافؤ، مما يسمح لها بالانتقال إلى نطاق التوصيل. وعند الأطوال الموجية العالية في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة ($\lambda > \lambda_p$). ينعكس الضوء الساقط على المادة. يمكن وصف هذه الظاهرة بنظرية الإلكترون الحر الكلاسيكية لدرود.

في نموذج الإلكترون الحر، يمكن النظر إلى الإلكترونات على أنها بلازما تتحرك فيها الإلكترونات بواسطة المكون الكهربائي للمجال الكهرومغناطيسي الساقط. تتأرجح البلازما عند تردد رنين طبيعي ω_p يناظر الطول الموجي [24] λ_p .

• معامل الامتصاص α Absorption Coefficient :

يمكننا تقدير معامل الامتصاص (α) بالاعتماد على الطيف الضوئي الممتص وسُمْك الطبقة. هذا يتم عبر تحديد قيمة معامل الامتصاص لكل قيمة من قيم النفاذية (%T) [25]. باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يطلق عليه ببساطة قانون Beer Lambert.

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II- 12})$$

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (\text{II- 13})$$

باستخدام علاقة تقريبية تُنشأ بإهمال الانعكاسات على جميع الواجهات ؛ مثل الهواء/المسند، والهواء/الطبقة [25،26].

• معامل الخمود (k) Extinction Coefficient :

يعتبر معامل الخمود الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المركب ، وهو الانحلال الأسي يمكن حساب معامل الخمود من المعادلة [25]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II- 14})$$

• ثابت العزل الكهربائي [26] ϵ Dielectric Constant :

دراسة خصائص العازل للمواد ضرورية لتقنيات الأجهزة الإلكترونية المختلفة، حيث ترتبط هذه الخصائص بقدرة هذه المواد على عرقلة انتقال الإلكترونات عند تأثرها بحقل كهربائي خارجي. يتم تعريف ثابت العازل المركب بواسطة المعادلة:

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad (\text{II- 15})$$

يمكن إيجاد قيمة الأجزاء الحقيقي ϵ_r والتخيلية ϵ_i لثوبت العزل الكهربائي من قيمتي n و k باستخدام المعادلتين:

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (\text{II- 16})$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (\text{II- 17})$$

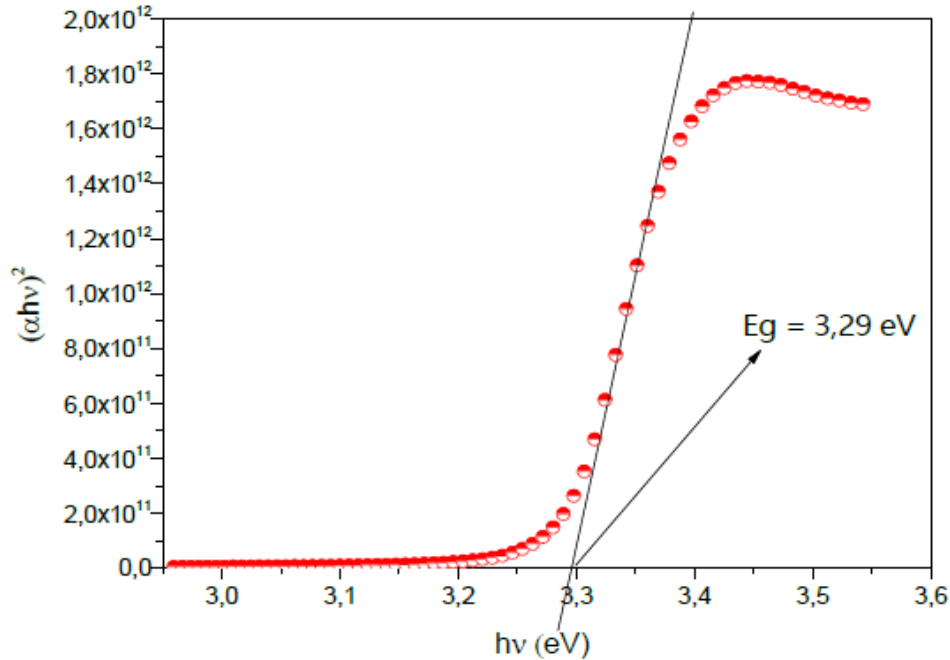
• عرض النطاق الممنوع (الفجوة الضوئية) E_g :

في مجال الامتصاص العالي، تتوافق قيمة الفجوة E_g مع التحولات المباشرة داخل المواد المتبلورة [12].
يتم حساب عرض النطاق الممنوع الضوئي للطبقة الرقيقة بالمعادلة التالية:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II- 18})$$

حيث (A) هو ثابت مستقل عن طاقة الفوتون $(h\nu)$ ، و (h) ثابت بلانك و (E_g) فجوة نطاق الطاقة نصف الناقل. يمكن إيجاد قيمة فجوة الحزمة الضوئية عن طريق الاستقراء الاستقرائي للمنطقة الخطية إلى

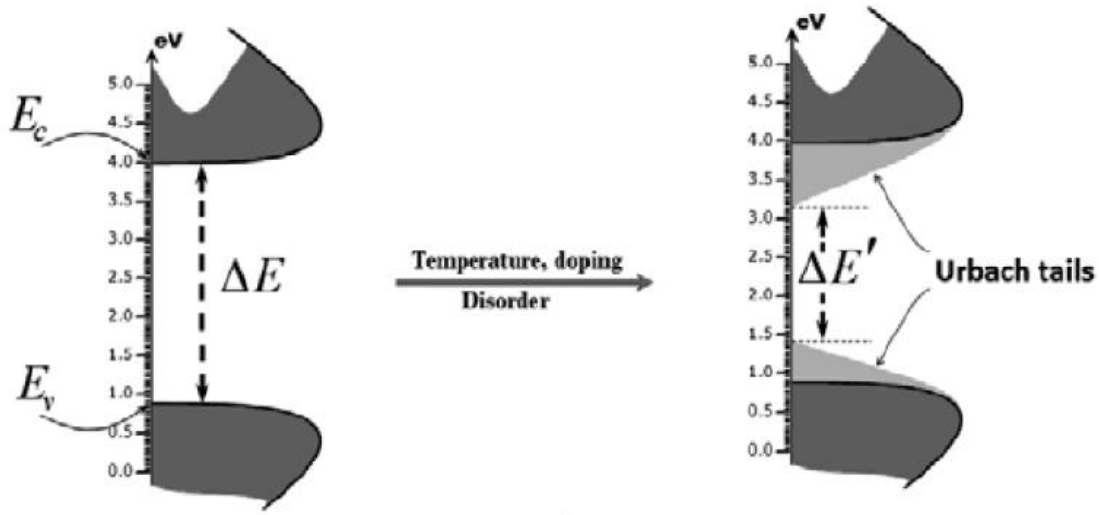
$((\alpha h\nu)^2 = 0)$ [27] انظر الشكل II-14.



الشكل II-14: منحى يمثل الدالة $f(h\nu) = (\alpha h\nu)^2$ [28].

• طاقة أورباخ Urbach:

عندما توجد في مادة ما اختلافات في المسافات بين الذرات أو أطوال الروابط أو الزوايا، يحدث ما يسمى العشوائية البنيوية. في هذه الحالة، يمكن أن تختفي حواف النطاقات الموصوفة في حالة الشبكات البلورية والمحددة بواسطة E_c و E_v . نلاحظ ما يسمى بالحالات الموضعية التي تتشكل في ذيول النطاقات عند حدود النطاق الممنوع في نطاقات التكافؤ والتوصيل، بالنسبة للطاقات الأكبر من E_c وأقل من E_v ، توجد حالات ممتدة [28].



الشكل II- 15: نظام ذيل أورباخ [28].

تُعتبر طاقة أورباخ أحد الثوابت الرئيسية التي تميز الخصائص الضوئية لطبقة الرقيقة، ووفقاً لقانونها، يُعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص بالصيغة التالية [29]:

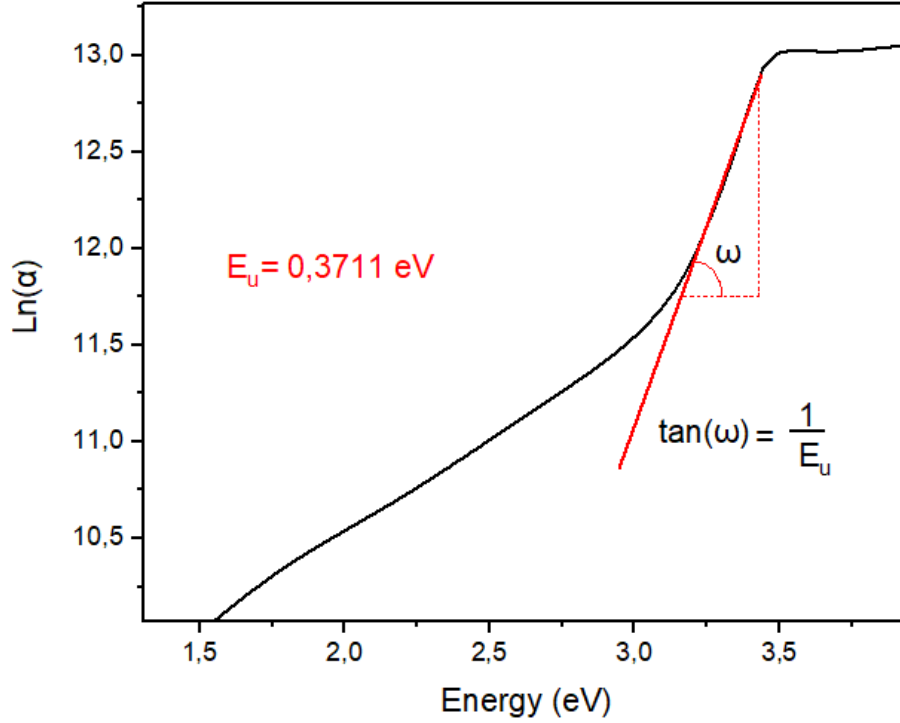
$$\alpha = \alpha_0 \text{Exp} \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (\text{II- 19})$$

يُمكن أيضاً التعبير عن طاقة أورباخ بناءً على معامل الامتصاص من خلال العلاقة التالية [29]:

$$\text{Ln} \alpha = \text{Ln} \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (\text{II- 20})$$

يُمكن حساب الطاقة من خلال أخذ مقلوب الميل داخل نطاق الطاقة الأقل من حلقة الامتصاص [29]:

$$Eu = \left(\frac{\text{Ln}\alpha}{hv}\right)^{-1} \quad (\text{II- 21})$$



الشكل II- 16: تحديد طاقة أوريباخ [29].

4.2-II الماسح الإلكتروني الضوئي (SEM) scanning electron microscope

تعتمد تقنية المجهر الإلكتروني الماسح على تفاعل شعاع إلكتروني ساقط أحادي السقوط تبلغ قوته بضعة كيلوفولت مع المادة المراد تحليلها.

يتم إنتاج شعاع الإلكترون في الجزء العلوي من الجهاز باستخدام مسدس إلكترون. يوضع هذا المسدس في عمود محفوظ تحت التفريغ ويتم الحصول على الإلكترونات عن طريق تسخين فتيل.

ويؤدي التفاعل بين الإلكترونات والعينة إلى انبعاث إلكترونات ثانوية (يوفر اكتشافها، إلى جانب جهاز المسح الضوئي، معلومات عن التشكل السطحي للعينة التي يجري تحليلها)، وإلكترونات التدفق الخلفي، وإلكترونات Auger وفوتونات الضوء وفوتونات الأشعة السينية و هي ما يعرف بالتحليل الطيفي للطاقة المشتتة .Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)[30]



(b)

(a)

الشكل II-17: (a) مخطط وصفي للمجهر الإلكتروني الماسح الضوئي [31] ، الشكل II-18 : (b) صورة لجهاز (SEM) و تقنية [23] EDS .

مراجع الفصل الثاني

- [1] غ. بسمة، "تأثير عدد الطبقات على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضرة بتقنية سائل - هلام (طلاء بالدوران)، مذكرة ماستر اكايمي"، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.
- [2] تامة دلال، "تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية كبريتيد النيكل (NiS) المرسبة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي، 2019.
- [3] مدخل عبد العالي، "ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة التريذ البلازمي المغناطيسي المستمر، مذكرة ماستر اكايمي"، جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي، 2019.
- [4] ع. أحلام، "تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO) و المطعم بالسترونسيوم (Sr)، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة جيجل، 2022.
- [5] فيحان و داد حمود، "الأغشية الرقيقة"، جامعة بابل، 2023.
- [6] ب. دنيا، م. منية، "تأثير مذيبات مختلفة على الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة العربي التبسي - تبسة، 2020.
- [7] ق. إيمان، "تحضير و توصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية و المطعمة بالحديد بتقنية الرش بالإنحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة محمد خيضر - بسكرة، 2021.
- [8] K. ZAOUI, C. Chahra, "Effet de la nature de solvant sur les propriétés d'électrodépôts de l'alliage Co-Ni Préparé," mémoire de master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj, 2018.
- [9] ز. إيمان، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة ل TiO_2 المحضرة بطريقة ال Sol- Gel"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [10] G. Souhir, "Elaboration des couches minces semi-conductrices pour des applications optoélectronique," mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla Faculté, 2021.
- [11] م. ح. عبد الله، ص. ج. حسن، م. ح. سهيل، "الخواص البصرية لمنظومة ($Pb_{1-x}Sn_x$) المحضرة بطريقة الترسيب الحراري"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، 2020.
- [12] Allag Abdlekrim, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray," thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, 2016.
- [13] M. BOUDIAF, "Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO / ZnS / CIS," mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF », 2011.
- [14] س. عويشات، "دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، 2020.
- [15] H. MOUALKIA, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) Remerciements," thèse doctorat, UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE, 2010.
- [16] ا. مريم، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، 2017.

- [17] A.GHERBI, N .MESTAFAOUI, “Study Of The Mechanical Properties of Cu Thin Films Deposited on SnO 2,” mémoire de master ,University Echahid Hamma Lakhdar of EL-OUED, 2021.
- [18] T. Abdelaziz, “Optimisation des conditions d’élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray,” mémoire de Magistère, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2013.
- [19] R. Saâd, “Elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron,” thèse doctorat,Universite Mohamed Kheider - Biskra, 2008.
- [20] ص.ب. جهينة ، ل. صفاء، “دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)،” مذكرة ماستر ،جامعة الشهيد حمة لخضر، 2018.
- [21] ع. أ. الخير، “دراسة التفاعل بين طبقات رقيقة من معدن انتقالي مرسبة على مساند فولاذية بانعراج الأشعة السينية،” مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.
- [22] B. Youcef, “Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications,” thèse doctorat, University Mohamed Khider of Biskra, 2019.
- [23] M. MAHMOUDI, “Détermination spectroscopique des grandeurs Optoélectroniques du SnO2 codopé élaboré par spray pyrolysis à nozzle mouvant,” thèse doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2021.
- [24] J. Garnier, “ELABORATION DE COUCHES MINCES D’OXYDES TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS PAR SPRAY CVD ASSISTE PAR RADIATION INFRAROUGE POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES,” thèse doctorat, l’École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2010.
- [25] Y. A. Memdough, “Elaboration Et Caractérisation des Couches Minces CuInSe2 par Electrodeposition (Effet De Recuit),” mémoire de Magistère, Université ZIANE ACHOUR-DJELFA, 2015.
- [26] O. Ben Messaoud, A.Oahab,S.Rahmane, “Optoelectronic and Dielectric Properties of Tenorite CuO Thin Films Sprayed at Various Molar Concentrations,” vol. 68, no. 1, pp. 93–105, 2024.
- [27] B. Youcef, “L’effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique,” mémoire de master ,Université Med Khider Biskra, 2013.
- [28] K. Yousra, “Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Properties Elaborated By SILAR on the Number of Cycles,” mémoire de master, Mohamed Khider University of Biskra, 2023.
- [29] ف. ا. منال، “تحضير ودراسة تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO2) على بعض الخصائص الفيزيائية،” مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2023.
- [30] N. BOUHSSIRA, “ELABORATION DES FILMS MINCES D’OXYDE DE ZINC PAR EVAPORATION ET PAR PULVERISATION MAGNETRON ET ETUDE DE LEURS PROPRIETES,” thèse doctorat ,UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 2013.

- [31] Z. Kheira, “Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol-gel Présenté,” mémoire de master, Université Saad Dahlab - Blida 1, 2021.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1-III تمهيد

يتضمن هذا الفصل الأخير خطوات العمل التجريبي لتحضير طبقات أكسيد النحاس المترسبة على طبقة أكسيد القصدير المحضرة ب تقنية الرش بالانحلال الحراري وأهم العوامل المؤثرة في تحضيرها ،ابتداء من طريقة قياس سمك الطبقات المحضرة إضافة إلى عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصائص التركيبية والضوئية لطبقات الأكسيد ، ومن التقنيات المستخدمة في توصيف نتائج هذا العمل هي انعراج الأشعة السينية (DRX) و التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis وكذلك المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) التي من خلالها يتم التوصل إلى الخصائص البنيوية و الضوئية و الالكترونية للطبقات الرقيقة المحضرة.

2-III الخطوات التجريبية المتبعة**1.2-III تحضير المساند**

يُحث على الانتباه إلى ضرورة تنظيف المساند بعناية والعمل ضمن بيئة معقمة عند تجهيز طبقات رقيقة عليها. بالإضافة إلى ذلك، يتعين اختيار نوعية المسند بعناية، حيث يمكن أن يؤثر هذا الاختيار على نجاح عملية ترسيب المحلول بشكل فعال للحصول على طبقات رقيقة ومتجانسة. حيث اعتمدنا في بحثنا هذا على مساند زجاجية مطلية بطبقة رقيقة من أكسيد القصدير SnO_2 ذات الأبعاد $1.5\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 1\text{mm}$ حيث تم تنظيف المسند للتخلص من الشوائب لضمان التصاق وخواص جيدة للطبقة المحضرة. يتم وضع المسند لمدة 10 دقائق في وعاء يحتوي على الأسييتون ثم تشطف بالماء المقطر ثم تجفف.



الشكل III-1: الخطوات المستخدمة لتنظيف المسند.

III-2.2 تحضير المحلول ومراحل التجربة

○ المركب الكيميائي المستخدم

المادة الأولية الجزيئية المستخدمة في هذه الدراسة هي كلوريد النحاس المميه (Copper chloride II) (dehydrate) وهو مركب كيميائي صلب ذو الصيغة التالية ($\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) والذي يستخدم لتحضير المحلول من أجل الحصول على ايونات النحاس. -الماء المقطر.

○ طريقة التحضير

ت حسب الكتلة المستخدمة في تحضير المحلول باستخدام العلاقة الآتية :

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

حيث

M: الكتلة المولية

C: تركيز المحلول

V: حجم الملول المراد تحضيره

يتم تحضير المحلول وذلك بإذابة كتلة قدرها $m=0.8524\text{g}$ من كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$) الكتلة المولية لها تقدر ب $M_{\text{CuCl}_2} = 170.48(\text{g/mol})$ فيحجم $v=100\text{ ml}$ من الماء المقطر. بعد وضع الكتلة مباشرة نلاحظ ظهور اللون الأزرق الدالة على شوارد النحاس ومن ثم يوضع المحلول فوق الخلاط الكهرومغناطيسي لمزج المحلول لمدة 30 دقيقة مع تسخين في درجة حرارة $60\text{ }^\circ\text{C}$ بعدها يستخدم للترسيب الشكل المقابل يوضح عملية التحضير.



الشكل III-2: عملية تحضير المحلول.

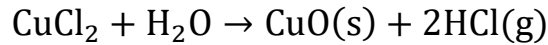
III-3.2 ترسيب الطبقات الرقيقة

تم ترسيب العينات في مخبر الشرائح الرقيقة بجامعة محمد خيضر باستخدام جهاز الترسيب الموصوف في الفقرة II-1.5.1، الموضح في الشكل وذلك بضبط الشروط التجريبية التالية:

- التركيز 0.05 mol/l .
- ضغط الغاز 0.02 bar .
- زمن الترسيب (5،10،20،15) دقائق.
- تدفق المحلول 3 ml /min .
- المسافة العمودية 30 cm .
- درجة حرارة المسند $350\text{ }^\circ\text{C}$.

تم تحضير العينات بإتباع الخطوات التالية:

نضع المساند على المسخن الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة لضمان عدم تشقق المسند ثم تسخن إلى غاية $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ بينما نضع المحلول المحضر في الخزان. نقوم بتشغيل الضاغط الهوائي ليتم رش المسند نلاحظ بمجرد تلامس القطرات مع المسند الساخن يتم تشكل أكسيد النحاس CuO وفقا للمعادلة التالية [1]:



في كل تجربة بعد الانتهاء من عملية الرش حسب الزمن المعين، نطفأ المسخن وتترك المساند حتى تصل درجة حرارة الغرفة. تم الحصول على طبقات رقيقة متجانسة ومتفاوتة في درجة اللون الأسود حسب زمن الترسيب.

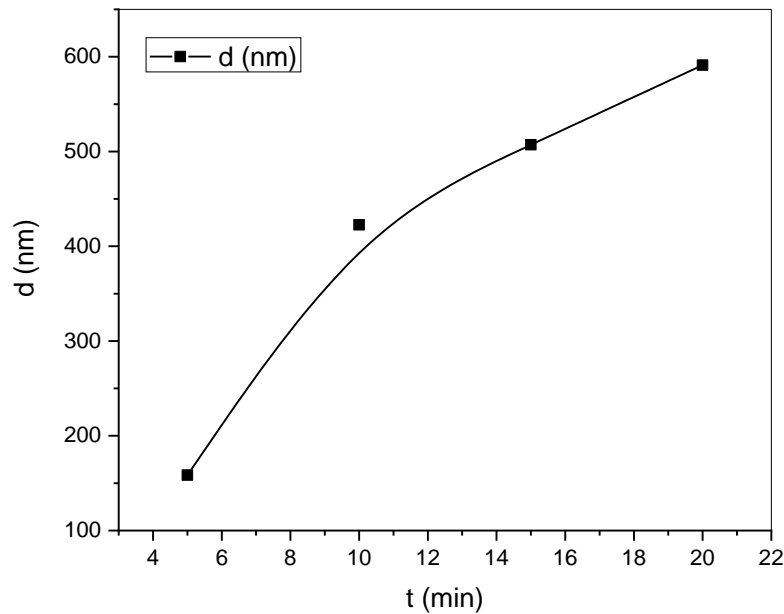
III-3 قياس سمك الطبقات الرقيقة المحضرة

○ طريقة الوزن:

تحديد الخواص الفيزيائية للطبقة يعتمد بشكل كبير على سمك الطبقة الرقيقة، وهناك طرق متنوعة لقياس سمك الشرائح الرقيقة، وفي هذا البحث تم استخدام الطريقة الوزنية لقياس سمك الطبقات الزجاجية باستخدام ميزان إلكتروني حساس حيث يتم وزن المسند (قاعدة زجاجية +طبقة رقيقة من أكسيد القصدير SnO_2) ويكون وزن المسند قبل الترسيب m_1 ووزنها بعد الترسيب m_2 . يتم حساب فرق الوزن Δm وهو ما يعتبر وزن الطبقة المترسبة على المسند وبالتالي يتم حساب سمك الطبقة d المحضرة بالعلاقة (II-1) قيم السمك للطبقات الرقيقة المحضرة مدرجة في الجدول التالي:

الجدول III-1: تطور السمك بدلالة الزمن للطبقات الرقيقة من CuO المترسبة على طبقة من SnO_2 لأزمنة رش مختلفة.

5	10	15	20	زمن الترسيب (min)
158.479	422.61	507.132	591.165	السمك (nm)



الشكل III-3: منحنى بياني يمثل تغير سمك طبقات أكسيد النحاس بدلالة الزمن.

من خلال الجدول والمنحنى البياني نلاحظ أن قيم سمك الطبقات المحضرة لأكسيد النحاس يزداد مع زيادة الزمن، من 158.5 نانومتر بالنسبة للعينة المحضرة لمدة 5 دقائق إلى 591.2 نانومتر بالنسبة للعينة المحضرة لمدة 20 دقيقة، وهذا راجع إلى زيادة حجم محلول المادة المترسبة فوق المسند. بلغت سرعة النمو في الظروف الموصوفة أعلاه حوالي 35 nm/min.

III-4 الخصائص البنيوية

لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استخدمنا جهاز انعراج الأشعة السينية في مخبر الشرائح الرقيقة (DRX) من النوع Rigaku Mini Flex 600، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقاً من مصدر الإشعاع $\text{CuK}\alpha$ ذات الطول الموجي $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

III-1.4 التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX

تم تحديد الخصائص البنيوية لطبقات أكسيد النحاس الرقيقة CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO_2 لأزمنة رش مختلفة (5، 10، 15، 20) دقيقة. كما هو موضح في الشكل III-4. نلاحظ

وجود قمم الانعراج عند $2\theta = 38.687^\circ, 35.50^\circ, 38.687^\circ, 38.76^\circ$ والتي تقابل المستويات البلورية التالية (111)، (111)، (-111)، (111) على التوالي.

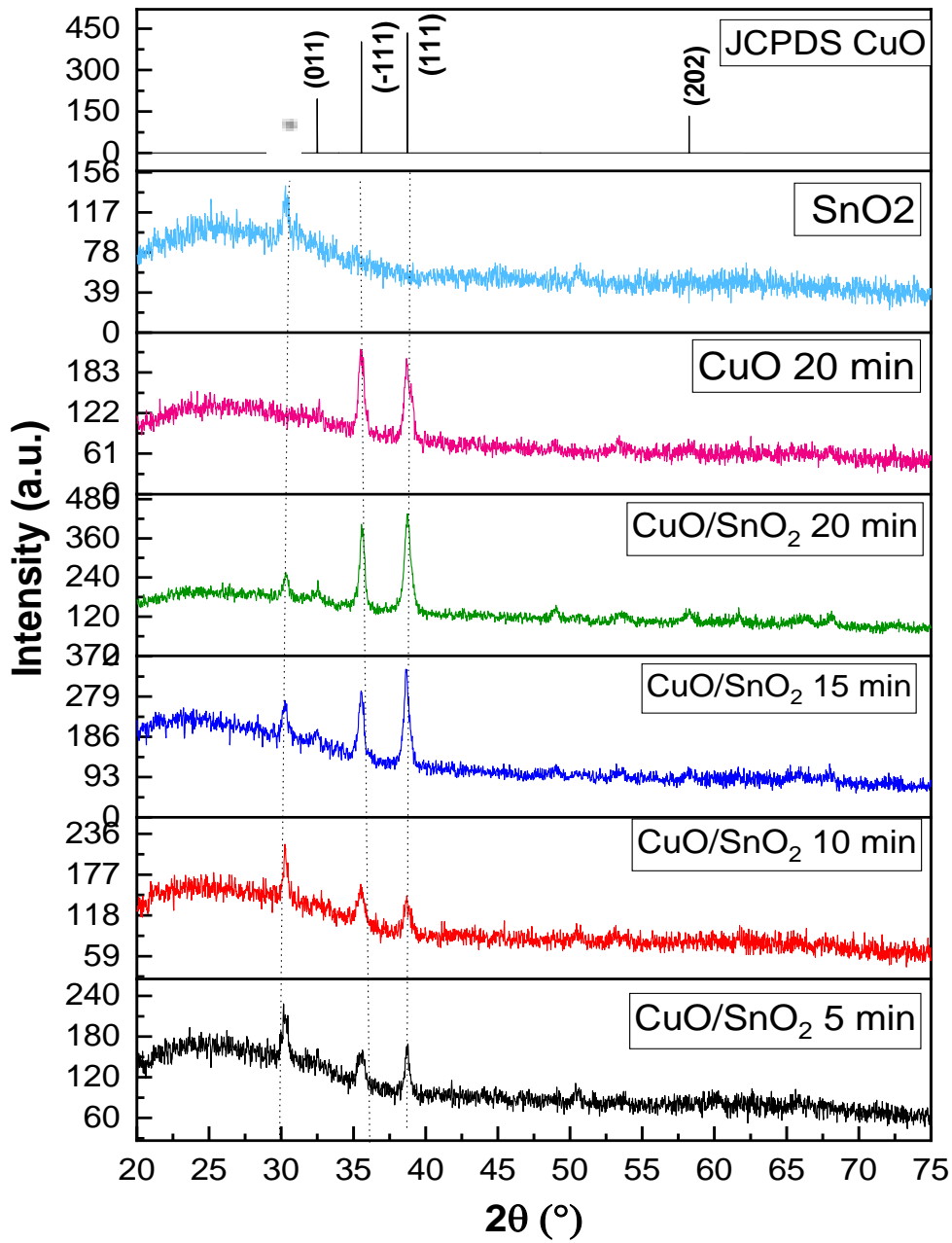
القمة التي لها $2\theta = 30.26^\circ$ تخص طبقة أكسيد القصدير والتي تأكدها أنها متطابقة مع قمة عينة SnO_2 .

تتفق هذه النتائج بشكل جيد مع JCPDS لأكسيد النحاس رقم 1548-048-00 الذي يبين تكوين طور التنورايت tenorite الذي يتبلور وفق بنية أحادية الميل. يشير هذا إلى أن البنية البلورية لجميع العينات للطبقات التي تم ترسيبها هي بنية متعددة البلورات. نلاحظ أن الاتجاه التفضيلي للعينات عند أزمنة رش (5، 15، 20) دقيقة هو الاتجاه (111) اما بالنسبة للعينة التي عند زمن رش 10 دقائق فقد اتبعت الاتجاه التفضيلي (-111). تتفق هذه النتيجة مع Moumen الذي لاحظ اتجاهين تفضيليين (111) و (-111) لأكسيد النحاس المطعم بتراكيز مختلفة المرسب على مساند زجاجية [2]. تتوافق القمة الأكثر كثافة مع المستوي (111). نلاحظ أيضا أن كلما زاد زمن رش كلوريد النحاس نرى أن كثافة القمتين الرئيسيتين تزداد وظهور قمم أخرى للطبقة المرسبة خلال 20 دقيقة مما يدل على تحسين نمو وتبلور بلورات هذه الطبقات.

بالمقارنة بين أطراف طبقة أكسيد النحاس المرسبة على طبقة أكسيد القصدير وطبقة النحاس المرسبة على الزجاج في زمن رش 20 دقيقة لاحظنا أن الاتجاه التفضيلي للقمة للعينة المرسبة فوق أكسيد القصدير كان (111) اما بالنسبة للعينة المرسبة على الزجاج فكان الاتجاه التفضيلي (-111) بالتالي نستنتج أن طبقة SnO_2 غيرت الاتجاه التفضيلي للقمة.

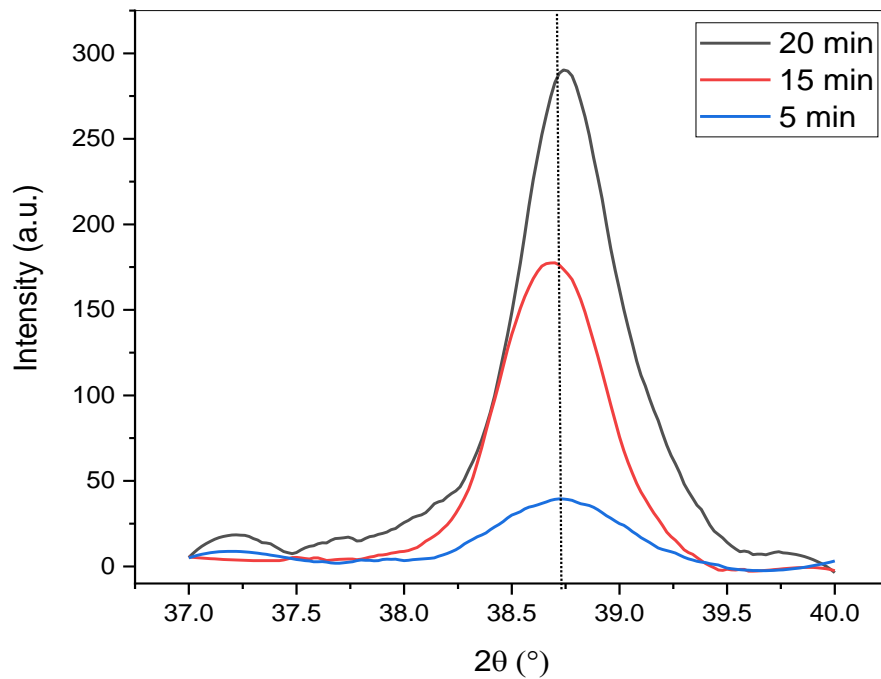
نلاحظ أن ارتفاع شدة القمم يزداد بزيادة زمن الرش وهذا مؤشر على كمية المادة المتبلورة حسب الاتجاه البلوري المفضل مع الزيادة في حجم البليرات حسب ما نستشفه من الجدول III-2 وبالتالي يكمن القول بأن زيادة السُمك يحسن تبلور طبقات أكسيد النحاس المرسبة فوق طبقات أكسيد القصدير.

نلاحظ أن القمة عند العينة المرسبة خلال 20 دقيقة من الرش تنزاح نحو اليمين بالمقارنة لقمة CuO النقي بالتالي نقصان d_{hkl} مما يدل على وجود تشوه انضغاطي الذي يؤشر على التحام الحبيبات.



الشكل III-4: أطياف انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من CuO المرسبة على طبقة من SnO₂ لأزمنة رش مختلفة.

وقم العينات المرسبة عند 5 و15 دقيقة من الرش تنزاح نحو اليسار بالنسبة لقمة CuO النقي أي زيادة في d_{hkl} مما يدل الى وجود التشوه الشدي أي وجود الفراغات بين الحبيبات والذي يسمح للقوى بين الذرية أن تشد الحبيبات إلى بعضها، لكنها لا تلتحم كونها لازالت في طور النمو.



الشكل III-5: القمم (111) لانعراج أشعة X على طبقات أكسيد النحاس المرسبة فوق مساند SnO_2 في أزمنة رش مختلفة.

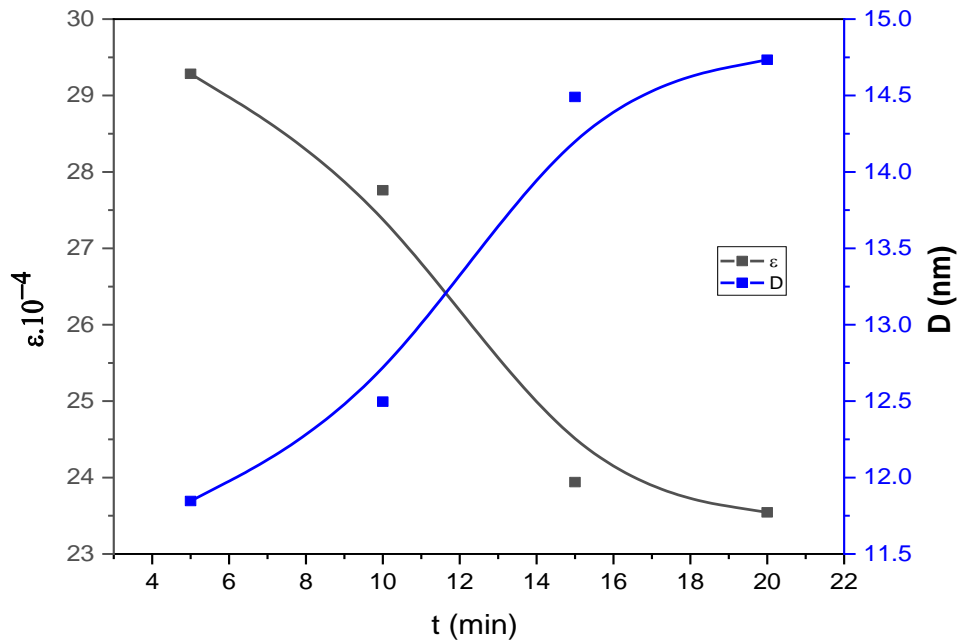
حساب المعلومات البلورية

- الحجم الحبيبي (D (nm): تم حساب الحجم الحبيبي باستخدام علاقة ديبياي شيرر المذكورة في الفصل الثاني (6-II).
- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}): تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ ووجدنا أن (d_{hkl}) تتفق (JCPDS) لأكسيد النحاس.
- التشوه: تم حساب التشوه باستخدام العلاقة (6-II) المذكورة في الفصل الثاني.

الجدول III-2: المعطيات الشبكية للعينات

زمن الرش (دقيقة)	الاتجاهات البلورية hkl	2θ (°)	FHWM β (°)	D (nm)	ε (10 ⁻⁴)	d _{hkl} (Å)	δ 10 ⁻³ (nm) ⁻²
5	(111)	38.687	0.711	11.85	29.28	2.33	7.13
10	(-111)	35.5	0.673	12.22	28.38	2.53	6.67
15	(111)	38.687	0.582	14.49	23.94	2.33	4.76
20	(111)	38.76	0.572	14.73	23.54	2.32	4.60

يمثل الشكل III-6 منحني تباين التشوه وحجم البلورات كدالة لزمن الرش ونلاحظ وجود علاقة عكسية بين حجم البلورات وعيوب الشبكة البلورية حيث تنخفض كثافة العيوب في الشبكة على طول حدود الحبيبات بازدياد حجم البلورات (الحبيبات)، مما يؤدي إلى تقليل الإجهاد الجزئي وكثافة الخلع في الشبكة البلورية للطبقة أكسيد النحاس [3]. يزداد حجم البلورات من 11.85 إلى 14.73nm بزيادة زمن الرش بسبب توفر وقت كاف لنموها. في حين انخفضت قيم الإجهاد من 29.28×10^{-4} إلى 23.54×10^{-4} اعتماداً على زمن الرش. من الجدول وجد أن القيم الدنيا للإجهاد ε و δ هي 23.54×10^{-4} و $4.60 \times 10^{-3} \text{ (nm)}^{-2}$ على التوالي للعينات المرسبة عند زمن رش 20 دقيقة. تشير هذه الملاحظات إلى التبلور الجيد لطبقة CuO.



الشكل III-6: تغيرات حجم البلورة والإجهاد كدالة لزمن الرش.

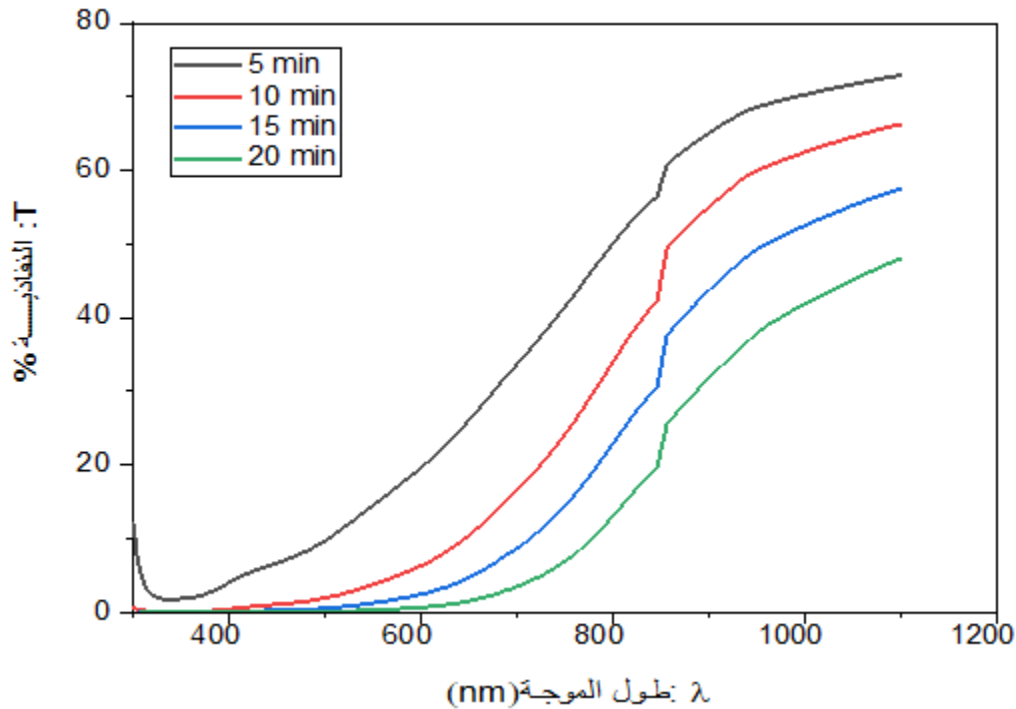
III-5 الخواص الضوئية

تم قياس النفاذية T والانعكاسية R للعينات المحضرة باستعمال جهاز قياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية JASCO V-770 UV-Vis في مخبر الشرائح الرقيقة في جامعة بسكرة.

III-1.5 أطياف النفاذية

يمثل الشكل III-7 أطياف النفاذية التي تم الحصول عليها لطبقات CuO المترسبة على طبقة أكسيد القصدير في أزمنة رش مختلفة (5، 10، 15، 20) دقائق في نطاق الطول الموجي (300 نانومتر - 1100 نانومتر). نلاحظ أن النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي وتنخفض مع زيادة سمك الطبقة نظرا لأن الطبقات الأكثر سمكا أقل شفافية [4]. نفاذية جميع العينات تتراوح بين (47% - 73%) وقيمها المتوسطة تتجاوز 61% كما ورد في [5]. هذا الانخفاض في النفاذية الضوئية يعود لزيادة التشتت الضوئي عند حدود الحبيبات [6]. أيضا يمكننا ربط هذا السلوك بقيم الامتصاص وتأثير السمك وفقا لقانون Beer

Lambert الموضح في العلاقة (II-12). من خلال المعادلة تتناقص النفاذية أسياً مع زيادة السمك d ومعامل الامتصاص α .



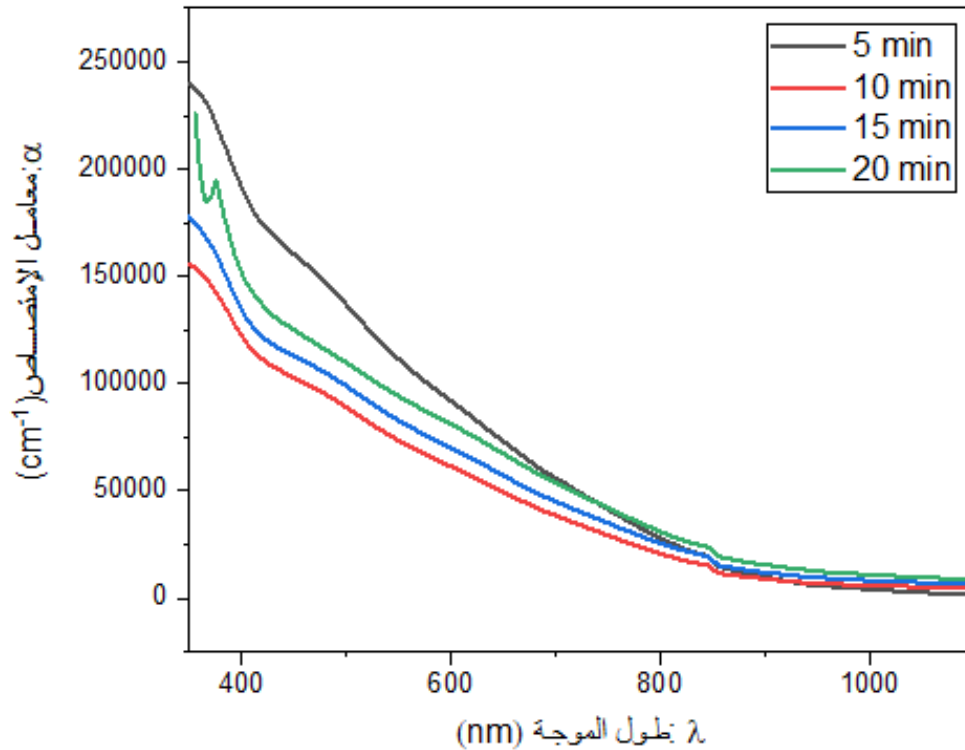
الشكل III-7: أطيف النفاذية لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-2.5 معامل الامتصاصية α

يوضح الشكل تغيرات معامل الامتصاص للطبقات CuO المدروسة. جميع الطبقات لديها معامل امتصاص أكبر من $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ في النطاق المرئي، أما بالنسبة للمنطقة تحت الحمراء القريبة NIR نلاحظ أن معامل الامتصاص يتناقص إلى الصفر وهذا ما لوحظ أيضاً عند [1] Ben Messaoud. مما يشير إلى شفافية العينات [7]، وهذه النتيجة تتوافق مع أطيف النفاذية الشكل III-5.

كما نلاحظ أن كلما زاد زمن الترسيب زاد معامل الامتصاص بالنسبة للطبقات التي زمن ترسيبها (10-15-20) دقيقة أما بالنسبة للعينات التي زمن ترسيبها 5 دقائق لوحظ أن لها أعلى امتصاص في المجال من (350 – 700) nm ثم تغير السلوك إلى أقل معامل امتصاص وهذا السلوك ربما راجع إلى عدم تجانس

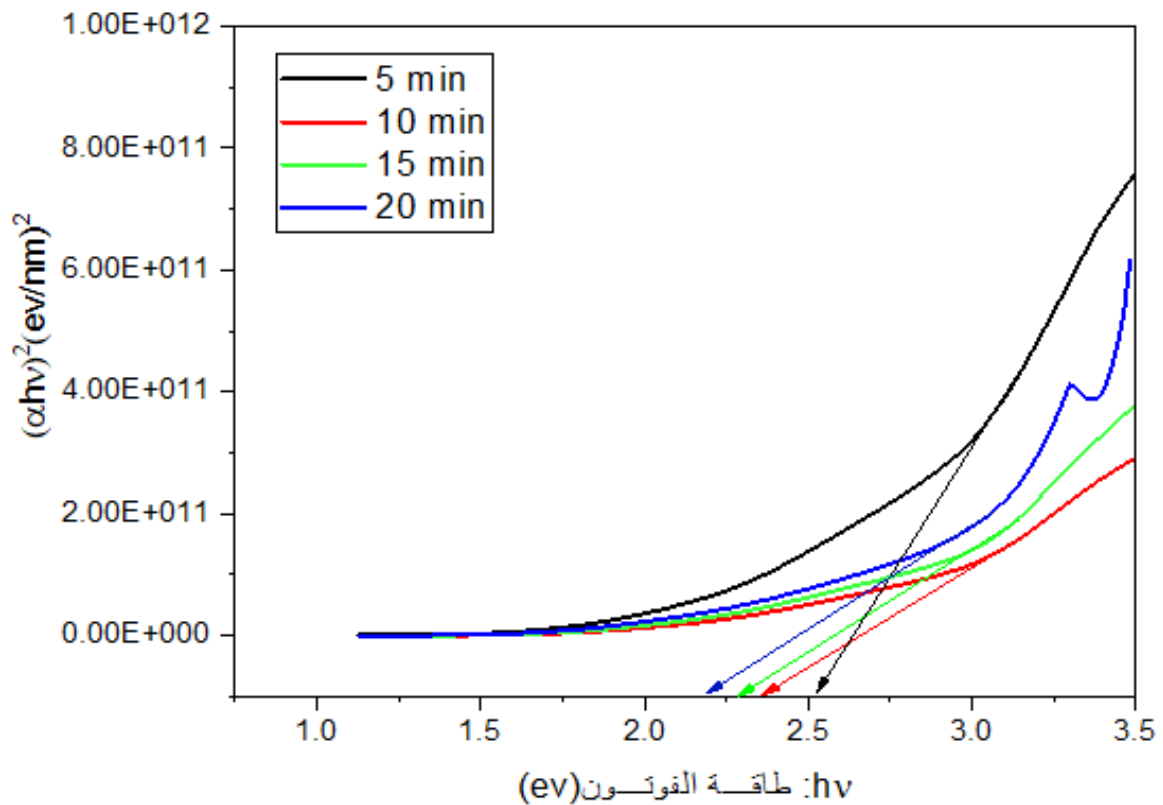
الطبقة (عدم اكتمال النمو الافقي للطبقة مما يؤدي الى ظواهر تزيد من الامتصاص كزيادة السطح النوعي الذي يزيد من عدد الروابط غير المشبعة).



الشكل III-8: معامل الامتصاص الضوئي لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-3.5 طاقة النطاق الممنوع E_g

يعرف الفاصل الطاقى بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. يتم تحديد الفاصل الطاقى للطبقات الرقيقة من خلال رسم التمثيل البياني ل $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفتون $h\nu$ وبطريقة الاستقراء $(\alpha h\nu)^2 = 0$ حددنا قيمة الفجوة الضوئية E_g. حيث يمثل الشكل III-6 التمثيل البياني ل $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفتون $h\nu$.

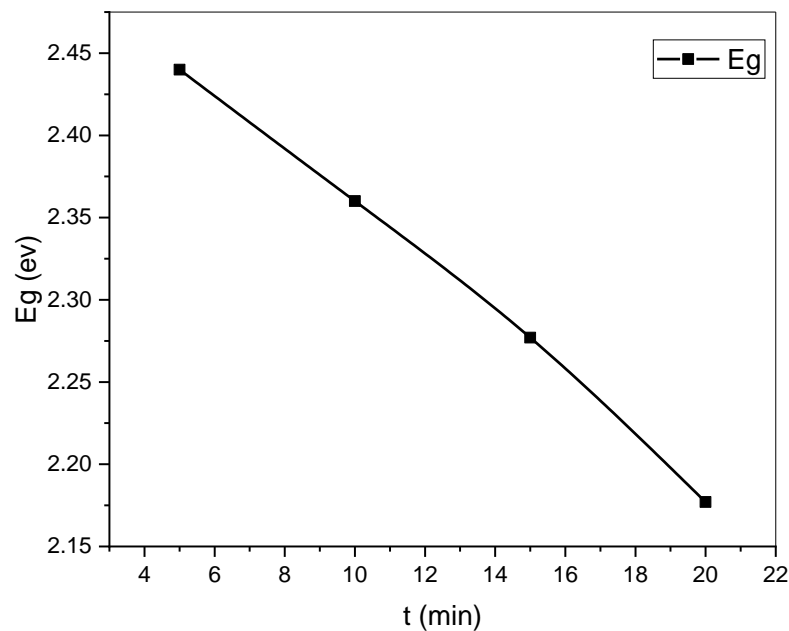


الشكل III-9: كدالة لطاقة الفوتون لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

يبين الشكل III-9 تباين طاقة الفجوة كدالة لزمن الرش. نلاحظ أن هناك علاقة عكسية لطاقة الفجوة مع زمن الرش، كلما زاد زمن الرش نلاحظ انخفاضاً في طاقة الفجوة حيث تراوحت بين 2.44 و 2.17 إلكترون فولط، يمثل زمن الرش 20 دقيقة أقل طاقة فجوة. يمكن تفسير هذا بالتبلور الجيد للطبقة بسبب زيادة سمكها الذي يسمح بالتحام جيد للحبيبات واستمرارية الطبقة، وهذا ما يفسر أن حجم البلورات كبير لهذه العينة، وهذا ما يتفق أيضاً مع ما وجدته Zerouali [7].

الجدول III-3: قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها لطبقات (CuO) المرسبة على SnO_2 .

الفاصل الطاقى (eV)	زمن الرش (دقائق)
2.44	5
2.36	10
2.27	15
2.17	20



الشكل III-10: منحنى تغيرات فجوة الطاقة E_g كدالة لزمن الرش.

III-4.5 طاقة ذبول أورباخ (Eu)

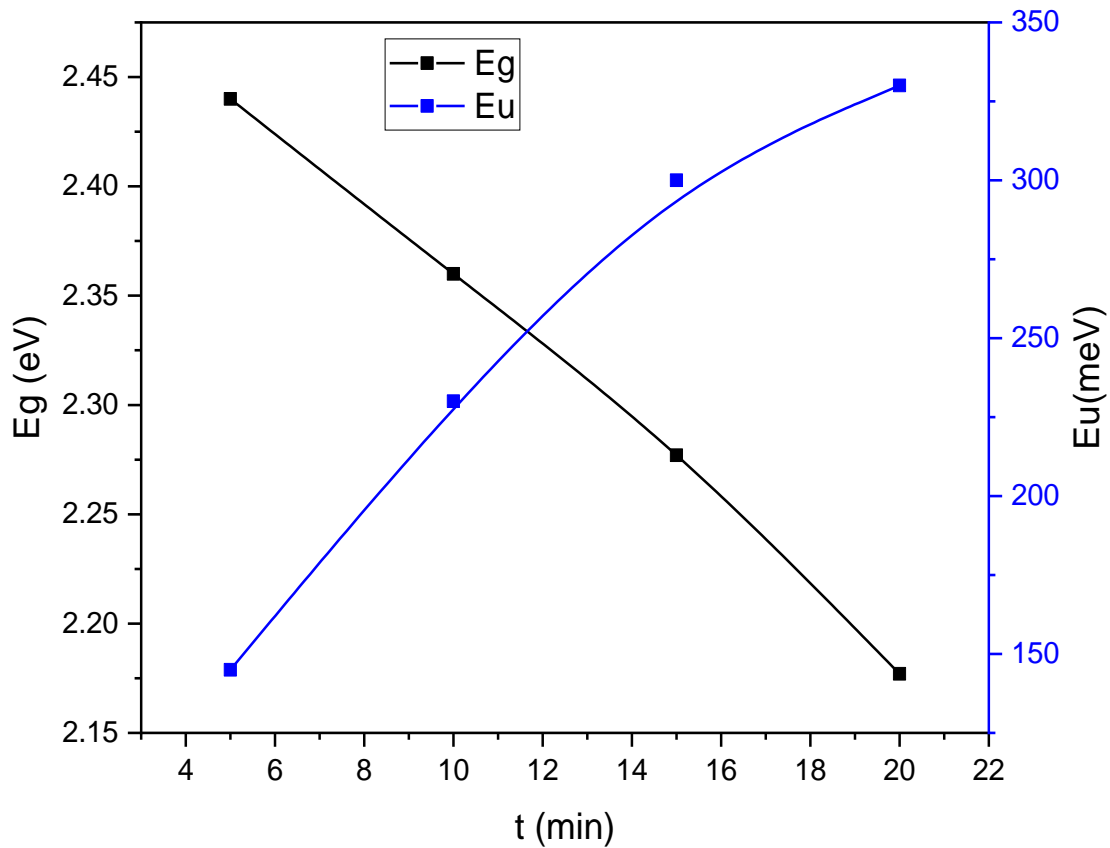
في المواد البلورية، عندما تحدث اختلافات في المسافة بين الذرات أو أطوال الروابط أو زواياها في المادة، تظهر مستويات الكترونية متراصة في حواف عصاباتي التكافؤ والتوصيل تسمى بذبول العصابات (band tails). عرض هذه العصابة يعرف بطاقة أورباخ Urbach وهي مميزة للعشوائية في المادة نصف الناقل [14].

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ من رسم منحى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفتون ($h\nu$) حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (Eu). الجدول التالي يوضح قيم طاقة أورباخ لطبقات CuO المرسبة على طبقات SnO₂ لأزمنة رش مختلفة.

الجدول III-4: قيم طاقة أورباخ لطبقات CuO المرسبة على طبقات SnO₂.

طاقة أورباخ (Eu)	زمن الرش (دقائق)
0.145	5
0.23	10
0.30	15
0.33	20

يمثل الشكل III-11 تغيرات طاقة الفجوة وطاقة أورباخ كدالة لزمن الرش لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂. نلاحظ أن هناك علاقة عكسية بين طاقة أورباخ وطاقة الفجوة حيث النقصان في طاقة الفجوة يقابلها الزيادة في طاقة أورباخ. والزيادة في طاقة أورباخ تعني الزيادة في العشوائية في البنية الذرية للطبقة الرقيقة [8]. هذه الزيادة تتناسب مع تركيز العيوب في مادة الطبقة الرقيقة.

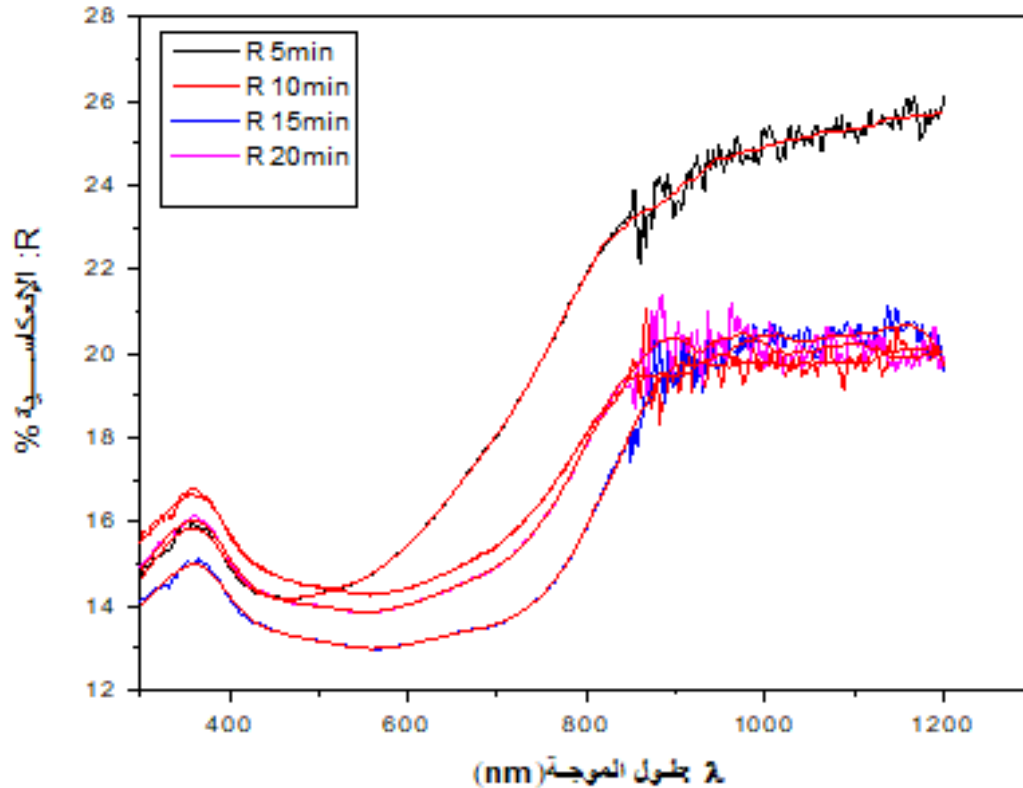


الشكل III-11: تباين طاقة الفجوة وطاقة أورباخ لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-4.5 أطياف الانعكاسية

تمثل المنحنيات أطياف الانعكاسية الضوئية للطبقات الرقيقة من CuO المرسبة فوق طبقة من أكسيد القصدير الموضحة في الشكل III-12. والتي تعطي معلومات عن شدة الأمواج الكهرومغناطيسية المنعكسة على سطح الطبقات المحضرة في أزمنة رش مختلفة. يمكن أن نلاحظ من الرسوم البيانية أن انعكاسية الطبقات الرقيقة لها نفس المسار، فهي تتناقص في المجال (350-500) نانومتر، ثم تزداد مع زيادة الأطوال الموجية في النطاق المرئي (500-800) نانومتر ثم تثبت تقريباً في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة حتى 1100 نانومتر. يبلغ متوسط الانعكاس أقل من 30% للأطوال الموجية في نطاق (300-1100) نانومتر وهذا ما يتفق مع ما وجدته Mugwang'a الذي لاحظ قيمًا أقل من 45% للأطياف الرقيقة من أكسيد النحاس المرسبة

فوق مساند زجاجية [9]. نلاحظ كذلك أنه كلما زاد زمن الترسيب لطبقات أكسيد النحاس انخفض انعكاس الطبقات وهذا راجع إلى امتصاص الطبقة مع احتمال زيادة خشونة السطح كما تأكدها نتائج صور المجهر الإلكتروني في الفقرة III-6. عند مقارنة أطيف النفاذية بأطيف الانعكاسية نرى أن لأكسيد النحاس معامل امتصاص عال مما يجعلها مادة جيدة لتطبيقات الخلايا الشمسية (طبقات ماصة لالتقاط الفوتونات و تحويلها إلى تيار كهربائي) [10].



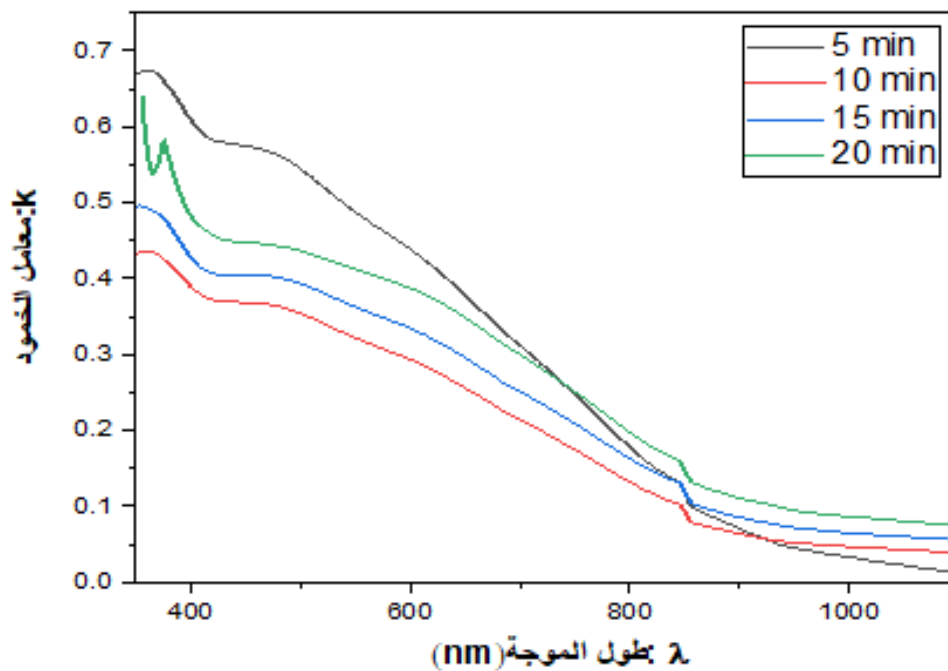
الشكل III-12: أطيف الانعكاسية لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-5.5 معامل الخمود (k)

يمثل الشكل III-13 تغير معامل الخمود لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ بدلالة الطول الموجي لأزمنة رش مختلفة (5، 10، 15، 20) دقيقة، تظهر المنحنيات تناقص معامل الخمود مع زيادة الطول الموجي، نلاحظ أن في المنطقة المرئية للطول الموجي ($\lambda < 80\text{nm}$) قيمة k تتراوح بين 0.13 و 0.7، بينما كانت في منطقة الأشعة تحت الحمراء ($\lambda > 800\text{ nm}$) تتناقص إلى

الصفير مما يدل على أن جميع العينات شفافة في هذه المنطقة من الطول الموجي وهذه النتيجة تتوافق مع نتائج أطياف النفاذية [7] ، نلاحظ أيضا أن معامل الخمود يسلك نفس سلوك معامل الامتصاص لارتباطهما وفق المعادلة (II-14). قيمة معامل الخمود المنخفضة من المحتمل أنها بسبب نقصان الامتصاص نتيجة الفراغات بين الحبيبات الموزعة على سطح الطبقة و مظهره غير المنتظم [11].

تظهر الطبقة المرسبة لزمن رش 20 دقيقة قيمة معامل خمود كبيرة على كامل المجال الموجي المدروس بالمقارنة مع الطبقات الأخرى. تدعم هذه النتيجة جودة الامتصاص العالية لطبقة أكسيد النحاس المرسبة فوق طبقة من أكسيد القصدير كما ذهب إليه Nefzi [12].

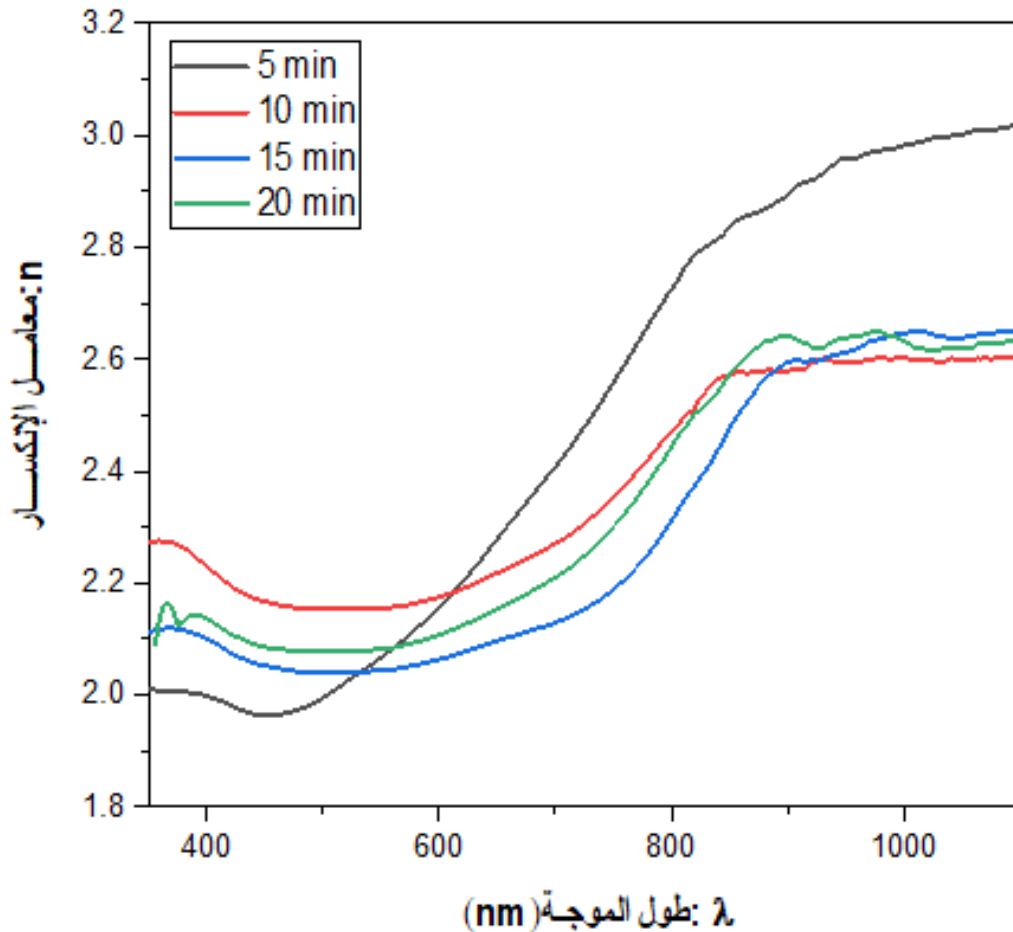


الشكل III-13: يوضح تباين معامل الخمود لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-6.5 معامل الانكسار (n)

الشكل III-14: تغير معامل الانكسار لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ بدلالة الطول الموجي لأزمنة رش مختلفة (5، 10، 15، 20) دقيقة. نلاحظ انخفاض طفيف لمعامل الانكسار للأطوال الموجية ($\lambda < 450$ nm) ثم يبدأ بالزيادة في الـ ($\lambda < 900$ nm) ثم تثبت تقريبا في الأطوال الموجية ($\lambda < 900$ nm). قد يرجع هذا السلوك الى تباين توزيع حجم الحبيبات كما

استنتجنا ذلك من دراسة العينات بانعراج أشعة X. تراوحت قيم معامل الانكسار بين 2.01 و3، كلما كان معامل الانكسار أقل كلما قلت الكثافة الضوئية للمادة [11].

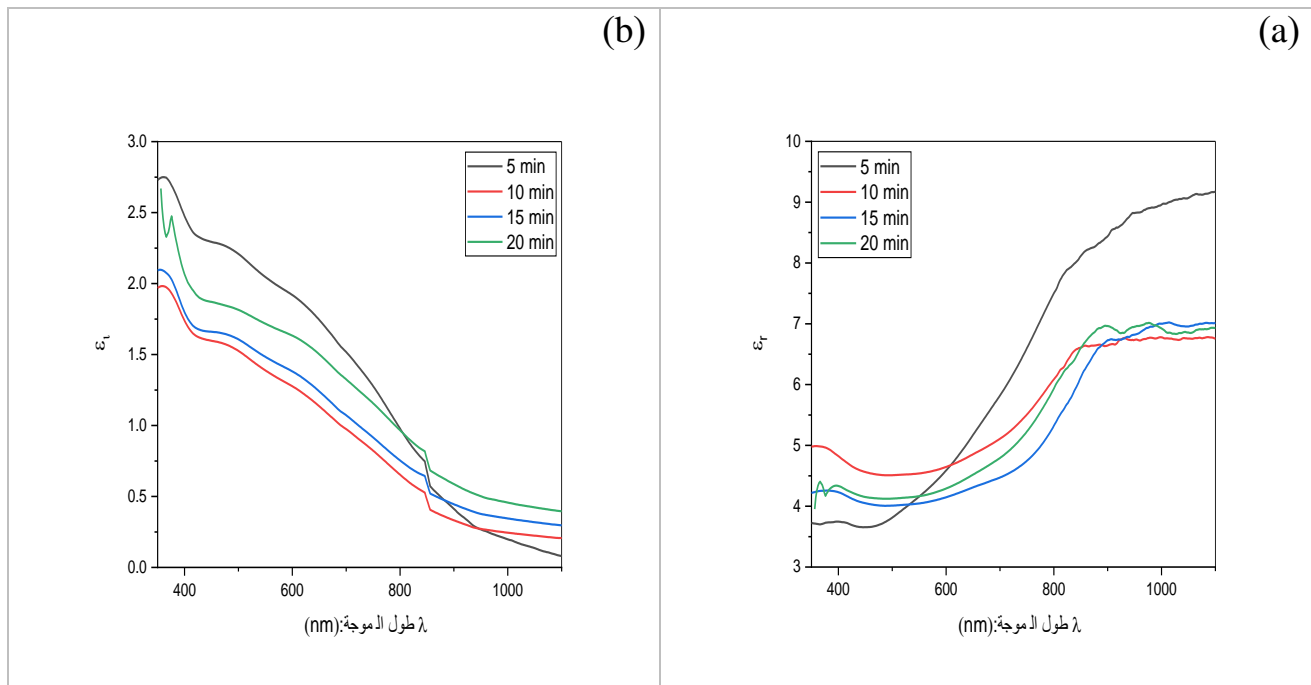


الشكل III-14: يوضح تباين معامل الانكسار لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-7.5 ثابت العزل الكهربائي الضوئي

يبين الشكل III-15 الجزء الحقيقي (a) والجزء التخيلي (b) لثابت العزل الكهربائي لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة. الحد الأول هو الجزء الحقيقي من ثابت العزل الكهربائي ويصف الطاقة المخزنة، بينما الحد الثاني هو الجزء التخيلي من ثابت العزل الكهربائي، الذي يصف الفقد في المادة [13].

نلاحظ أن قيم ϵ_r و ϵ_i تتراوح من 3.65 إلى 9.17 و 2.74 إلى 0.08 كدالة للطول الموجي على التوالي مما يدل على أن فقدان الطاقة للإشعاع الكهرومغناطيسي داخل الطبقة يكون ضعيفا [12]. يمكن تفسير هذا السلوك بزيادة حجم البليرات ، مما يؤدي إلى انخفاض عدد حدود حبيبات، وبالتالي زيادة قابلية الاستقطاب (ϵ_r) و تقليل الفقد الضوئي [12]. يظهر أيضا كل من الجزء الحقيقي والجزء التخيلي من ثابت العزل سلوكا متشابه ل n و k لارتباطهما بالعلاقتين (II- 16) و (II- 17).



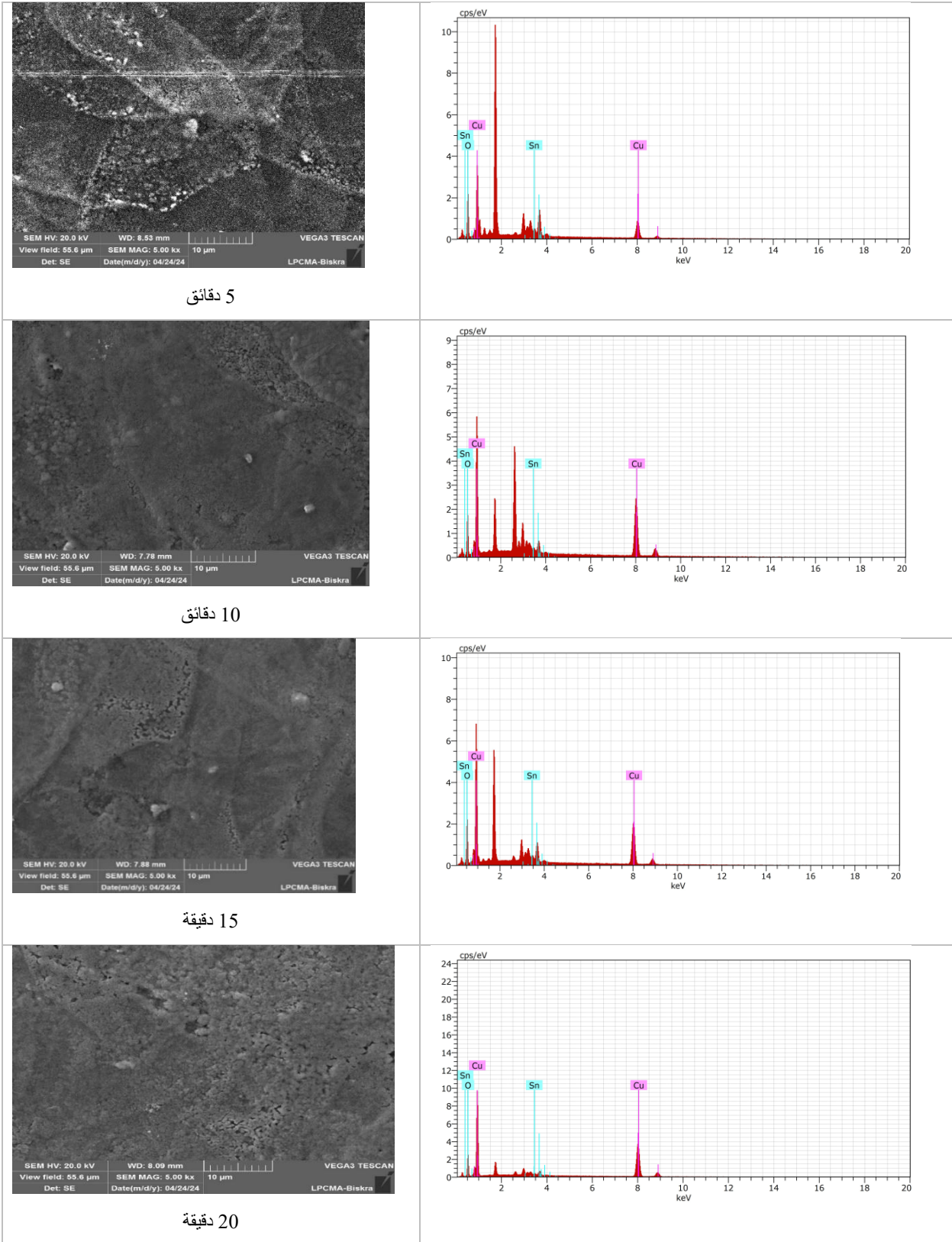
الشكل III- 15: الجزء الحقيقي (a) والجزء التخيلي (b) لثابت العزل الكهربائي لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ في أوقات رش مختلفة.

III-6 الخصائص البنيوية

تم تحليل المورفولوجيا السطحية لطبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقات أكسيد القصدير SnO₂ الموضوعة فوق مساند زجاجية بهذا العمل بالمجهر الإلكتروني (SEM) نوع Tescan Vega 3 في مخبر الشرائح الرقيقة في جامعة بسكرة.

تمثل الصور الملتقطة بالمجهر الإلكتروني سطوح طبقات أكسيد النحاس CuO المرسبة على طبقة من أكسيد القصدير SnO₂ عند أزمنة رش مختلفة (5، 10، 15، و20) دقيقة. عند الطبقة المحضرة في مدة 5 دقائق من الرش، يمكن ملاحظة بداية تكوين حبيبات CuO صغيرة ومتفرقة بشكل غير منتظم نسبياً على سطح SnO₂، مما يشير إلى مرحلة مبكرة من الترسيب حيث تكون البنية السطحية غير متجانسة ذات طبيعة مسامية وغياب التحام الحبيبات. أما بالنسبة للعيينة المرسبة في مدة دقائق 10 من الرش، تبدأ الحبيبات بالتماس وتزداد في الحجم، مما يعزز تغطية سطح SnO₂ الأساسي ويظهر تحسناً في تجانس الطبقة المرسبة. في هذه المرحلة، تبدأ الحبيبات بالتقارب والاندماج بشكل أكبر، مع بقاء بعض الأجزاء من طبقة SnO₂ الأساسية ظاهرة، حيث نلاحظ العينة المرسبة في زمن 15 دقيقة من الرش، تصبح الحبيبات فيها أكبر وأكثر تماسكاً وتحسن تغطية سطح المسند، مما يؤدي إلى تكوين طبقة CuO أكثر كثافة وتجانساً مع انخفاض واضح في الفجوات بين الحبيبات. العينة الأخيرة المرسبة في مدة 20 دقيقة من الرش، تصبح طبقة CuO مكتملة ومتجانسة بشكل كبير، حيث نلاحظ أن الحبيبات ذات حجم كبير مع سابقاتها و ظهور حدود بين الحبيبات مما يشير إلى أن خشونة سطحها أكبر من تلك الملاحظة عند أزمنة الترسيب 10 و 15 دقيقة، وذات تغطية كاملة لطبقة المسند SnO₂. تشير نتائج الدراسة إلى أن زيادة زمن الرش تؤدي إلى تحسين تجانس واكتمال النمو الأفقي لطبقة CuO المرسبة على SnO₂، مما يعزز من جودة الترسيب ويزيد بالتالي من كفاءتها في التطبيقات العملية.

التحليل بمطيافية EDS أظهرت أن قمم O،Cu،Sn أي أن جميع العناصر المدروسة متواجدة وكما زادت زمن الرش نلاحظ أن قمم Cu تزداد مما يعزز من استنتاج زيادة كمية الأكسيد المترسبة.



الشكل III-16: صور المجهر الالكتروني الماسح لعينات CuO المرسبة فوق SnO2 لأزمنة رش (5، 10، 15، 20 دقيقة)

الجدول III-5: تغير التركيز الذري ل Cu،Sn و O بتغير زمن الترسيب.

العينات	Sn	O	Cu
5	6.43	68.82	24.74
10	2.60	40.98	56.43
15	4.06	50.92	45.03
20	1.73	39.72	58.55

قائمة المراجع

- [1] O. Ben Messaoud *et al.*, “Optoelectronic and Dielectric Properties of Tenorite CuO Thin Films Sprayed at Various Molar Concentrations,” *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 68, no. 1, pp. 93–105, 2024.
- [2] A. Moumen, B. Hartiti, and P. Thevenin, “Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis,” *Opt. Quantum Electron.*, pp.49-70, 2017, doi: 10.1007/s11082-017-0910-1.
- [3] M. P. Sarma and G. Wary, “Effect of Molarity on Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Nanocrystalline PbS Thin Film,” *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 74, pp. 22–35, 2017, doi: 10.56431/p-845mhd.
- [4] H. Abdalbari and K. H. Al-mayalee, “Study the Effect of Thickness on the Optical Properties of Copper Oxide Thin Films by FDTD Method,” *Turkish J. Comput. Math. Educ.*, vol. 12, no. 12, pp. 3865–3870, 2021.
- [5] ع. أحلام، “تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO) و المطعم بالسترونتيوم(Sr)،” ميموار ماجستير، جامعة جيجل، 2022.
- [6] S. G. Schafer and U. Femfert, “Tin-A Toxic Heavy Metal? A Reew of the Literature,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 4, pp. 57–69, 1984.
- [7] A. Jrad, W. Naffouti, T. Ben Nasr, and T. Najoua, “Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition,” *J. Lumin.*, pp. 135-140, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.01.016.
- [8] L. Nadia, “Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique,” thèse doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, 2021.
- [9] N. W. . F.K Mugwang’a, Karimi P.K, “Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering for solar cell applications,” *Int. J. Thin Film Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp,15-24, 2013.
- [10] O. A. A A Ogwu, E Bouquerel, “The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron,” *Phys. Publ.*, vol. 38, pp. 266–271, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/2/011.
- [11] P. Datta, M. Sharmin, J. Podder, and S. Choudhury, “Influence of substrate temperature on the morphological, structural, optical and electrical properties of nanostructured CuO thin films synthesized by spray pyrolysis technique,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 23, no. 1–2, pp. 35–42, 2021.
- [12] C. Nefzi, M. Souli, Y. Cuminal, and N. Kamoun-turki, “Effect of sulfur concentration on structural, optical and electrical properties of Cu₂FeSnS₄ thin films for solar cells and photocatalysis applications,” *Superlattices Microstruct.*, pp,17-29, 2018, doi: 10.1016/j.spmi.2018.09.033.
- [13] A. M. M. Farea, S. Kumar, K. Mujasam, A. Yousef, and C. Gyu, “Structure and electrical properties of Co_{0.5}Cd_xFe_{2.5-x}O₄ ferrites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 464, pp. 361–369, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.09.126.

- [14] A.OUAHAB, "Effet de la temperature de substrat sur les propriétés du silicium Amorphe hydrogéné déposé par la pulvérisation cathodique", Thèse de magister, Université de Constantine, 1997.

خلاصة عامة

شهدت تطبيقات الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تطورًا كبيرًا في الصناعة، لا سيما في مجال الإلكترونيات والإلكترونيات، نتيجة للبحوث والدراسات المستمرة على هذه المواد. يعود هذا التقدم إلى خصائصها الفريدة والمتفوقة، بالإضافة إلى تنوع طرق الترسيب، ومنها طريقة الانحلال بالرش الكيميائي التي اعتمدها في بحثنا.

هذا البحث تناولنا ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النحاس CuO على مساند من أكسيد القصدير باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري، حيث اشتملت الدراسة أولاً على دراسة نظرية حول الأكاسيد الشفافة وخصائص أكسيد النحاس، وكذا أكسيد القصدير وكيفية تحضير الطبقات الرقيقة كما تطرقنا إلى طرق المعاينة التي تصف مميزات هذه الطبقات والتي كانت من ضمنها مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) وحيود الأشعة السينية (DRX) و الماسح الإلكتروني الضوئي (MEB)، بالإضافة إلى التركيب التجريبي المعتمد في عملنا ومن ثَمَّ إعطاء نتائج التجربة ومناقشتها.

لقد أكدت الدراسة على بساطة تقنية الرش بالانحلال الحراري وقلة تكاليفها وأنها تقنية ناجحة في تحضير طبقة رقيقة لأكاسيد المعادن تتصف بمواصفات تركيبية جيدة لمختلف التطبيقات، حيث تم ترسيب الطبقات بدرجة حرارة 350°C ، و درسنا تأثير زمن الرش (5 دقائق، 10 دقائق، 15 دقيقة، 20 دقيقة) على الخصائص البنيوية والضوئية، حيث تبين تماسك الطبقات على مساند SnO_2 باختبار الشريط اللاصق.

أظهرت نتائج قياسات الأشعة السينية أن طبقات المحضرة لأكسيد النحاس ذات تركيب أحادي الميل Monoclinic واتبعت الاتجاهين التفضيليين (111) و(-111)، وقد وجد أن الزيادة في سمك العينات يؤدي إلى الزيادة في طول القمة التفضيلية مصحوبة بزيادة في حجم الحبيبات من 11.85 إلى 14.73nm ونقصان في الإجهاد داخل الحبيبات و كثافة الانخلاعات فيها حيث تراوحت قيمها من 29.28×10^4 إلى 4×10^4 و 23.54 و من 7.13 إلى 4.60 (nm)^{-2} على التوالي، مما يؤشر على زيادة تحسن التنظيم البلوري داخل الطبقات.

أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي أن كلما زاد زمن الرش ازداد حجم الحبيبات وزيادة التحام بين الحبيبات و الزيادة في كثافة طبقة CuO المرسبة مع نقصان في حدود الحبيبات، كلما زاد زمن الرش يؤدي الى تحسين تجانس واكتمال النمو الأفقي لطبقة CuO المرسبة على SnO_2 . لاحظنا استثنائياً زيادة خشونة سطح العينة المرسبة في 20 دقيقة.

أظهرت نتائج EDS أن جميع العناصر المدروسة موجودة وكلما زاد زمن الرش زاد تركيز Cu مؤكدة تزايد سمك طبقة أكسيد النحاس.

سمحت دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة من خلال دراسة منحنيات النفاذية T في مجال الأطوال الموجية (300-1100 nm) وقد وجد أنها تتناقص بزيادة زمن الترسيب على طول المجال وأقل قيمة للنفاذية كانت للعينة المرسبة في 20 دقيقة من الرش حيث تصل إلى 47%. تتناسب طاقة الفجوة الضوئية E_g عكسيا مع زمن الرشم تناقصا من 2.44 إلى 2.17 eV وهذا ما يعزز تحسن التبلور للطبقات بزيادة سمكها، وجدنا أن طاقة أورباخ (Urbach Energy) تتزايد بزيادة زمن الرش من 0.145 إلكترون فولت للعينة المرسبة في 5 دقائق إلى 0.33 إلكترون فولت للعينة المرسبة في 20 دقيقة. دالاً على زيادة العشوائية في البنية الذرية للطبقة الرقيقة رغم تحسن البنية البلورية.

لاحظنا تناقص الانعكاسية R المجال (500-350) نانومتر، ثم زيادتها مع ازدياد الأطوال الموجية في النطاق المرئي (500-800) نانومتر. بلغ متوسط الانعكاسية أقل من 30% للأطوال الموجية في نطاق (300-1100) نانومتر مما يؤشر على الطبيعة الماصة للطبقات. ومن جهة أخرى تؤدي الزيادة في زمن الرش إلى انخفاض انعكاسية الطبقات وتطرقنا كذلك إلى حساب معامل الامتصاص انطلاقاً من النفاذية والانعكاسية حيث لاحظنا جميع الطبقات لديها معامل امتصاص أكبر من $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ في النطاق المرئي، أما بالنسبة للمنطقة تحت الحمراء القريبة NIR لاحظنا أن معامل الامتصاص يتناقص إلى الصفر.

ومن دراسة ثابت العزل الكهربائي نجد أن قيم ϵ_r و ϵ_i تتراوح من 3.65 إلى 9.17 و 2.74 إلى 0.08 كدالة للطول الموجي ويسلكان سلوك n و k على التوالي. يتناقص معامل الخمود k مع زيادة الطول الموجي وتتراوح بين 0.13 و 0.7 في المنطقة المرئية للطول الموجي ($\lambda < 800 \text{ nm}$) أما بالنسبة للمنطقة تحت الحمراء من الطول الموجي قيم k تتناقص إلى الصفر حيث بينت الطبقة المرسبة خلال 20 دقيقة من الرش أن لديها معامل خمود كبير على طول المجال المدروس مقارنة بالطبقات الأخرى. كذلك تم التطرق إلى حساب معامل الانكسار حيث لاحظنا انخفاض طفيف لمعامل الانكسار للأطوال الموجية ($\lambda < 450 \text{ nm}$) ثم يبدأ بالزيادة في الغاية ($\lambda < 900 \text{ nm}$) ثم تثبت تقريبا في الأطوال الموجية ($\lambda < 900 \text{ nm}$) وأن قيم معامل الانكسار تراوحت بين 2.01 و 3.

خلاصة عامة

من خلال هذه الدراسة والنتائج التي تم التوصل إليها وجد أن أفضل طبقة تمتاز بخصائص ضوئية وبنوية جيدة للتطبيقات الضوء-إلكترونية هي العينة المرسبة عند زمن رش 20 دقيقة. ولكن يمكن اعتبار العينات المرسبة خلال الأزمنة الأخرى جيدة حسب مجال استعمال هذه الطبقات.

يمكن أن تستمر هذه الدراسة في اتجاهات مختلفة في مجال البحث والتطبيقات العملية. نقترح مثلاً زيادة أزمنة الرش واخضاع العينات المحضرة للمعالجة الحرارية، والتغيير في درجة الحرارة المسند قصد وكذلك تطعيم الطبقات لتحسين خصائصها من أجل الحصول على شرائح رقيقة بمواصفات جيدة للتطبيقات الضوء-إلكترونية.

في هذه الدراسة تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس CuO بطريقة الرش بالانحلال الحراري على طبقات من أكسيد القصدير SnO₂ المحمولة على مساند زجاجية عند 350°C لأزمنة ترسيب مختلفة (5 دقائق، 10 دقائق، 15 دقيقة، 20 دقيقة) حيث استعملنا كلوريد النحاس (CuCl₂+2H₂O) كمصدر للنحاس بتركيز 0.05mol/l. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الطبقات متعددة البلورات ذات بنية أحادية الميل وفق الاتجاهين المفضلين (111) و(-111)، كما أن زيادة زمن الترسيب أدى إلي زيادة حجم الحبيبات من 11.85 إلى 14.73 nm. دراسة سطوح الشرائح بالمجهر الإلكتروني الماسح بينت تحسن تجانس واكتمال النمو الأفقي لشرائح CuO مع زيادة خشونتها عند زمن الترسيب 20 دقيقة. قياسات الأشعة المرئية وفوق البنفسجية أظهرت تناقص النفاذية في المجال 73% - 47 % لمدى الأطوال الموجية (300-1100 nm) بزيادة زمن الترسيب، مصحوبة بانخفاض انعكاسية الطبقات. فجوة الطاقة الممنوعة E_g تغيرت متناقصة في المجال (2.17-2.44 eV)، أما طاقة أورباخ ازدادت بزيادة زمن الرش بين 0.145 و 0.33 eV. الطبقات المحضرة لها معامل امتصاص أكبر من 5×10⁴cm⁻¹ في النطاق المرئي ويتلاشى في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة. معامل الانكسار تراوح بين 2.01 و 3 وثابت العزل الكهربائي ε_r تزيد من 3.65 إلى 9.17.

الكلمات المفتاحية: شرائح رقيقة، أكسيد النحاس CuO، أكسيد القصدير SnO₂، تقنية الرش بالانحلال الحراري، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، الخواص الإلكترونية.

Abstract

In this study, thin films of copper oxide (CuO) were deposited on tin oxide (SnO₂) layers supported on glass substrates using the spray pyrolysis technique at 350°C for different deposition times (5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 20 minutes). Copper chloride (CuCl₂+2H₂O) was used as copper source with a concentration of 0.05 mol/l. X-ray diffraction patterns showed that the films were polycrystalline with a monoclinic structure in the preferred directions (111) and (-111). Increasing the deposition time led to an increase in grain size from 11.85 to 14.73 nm. Surface analysis using scanning electron microscope indicated improved uniformity and horizontal growth completion of the CuO films with an increase of roughness at the deposition time of 20 minutes. UV-Visible measurements showed a decrease in transmittance from 73% to 47% for the wavelength range (300-1100 nm) with increased deposition time, accompanied by a decrease in reflectance of the films. The energy gap (E_g) decreased in the range (2.17-2.44 eV), while the Urbach energy increased with increased spray time between 0.145 and 0.33 eV. The prepared films had an absorption coefficient greater than 5×10⁴cm⁻¹ in the visible range which diminishes in the near-infrared range. The refractive index ranged between 2.01 and 3, while the dielectric constant (ε_r) increased from 3.65 to 9.17.

Keywords: Thin films, Copper oxide (CuO), Tin oxide (SnO₂), Spray pyrolysis technique, Structural properties, Optical properties, electronic properties.

Name and formula

Reference code: 1548-048-00
Mineral name: Tenorite, syn
Compound name: Copper Oxide
PDF index name: Copper Oxide
Empirical formula: CuO
Chemical formula: CuO

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: C2/c
Space group number: 15

a:(?) 4,6883
b(?): 3,4229
c(?): 5,1319
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 99,5060
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,51
Volume of cell (10⁶ pm³): 81,22
Z: 4,00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Corrosion
Forensic
Inorganic
Mineral
Superconducting Material
Quality: Star (S)

Comments

Creation Date: 1970/01/01
Modification Date: 1970/01/01
Sample Preparation: Cu₂OH₃(NO₃)₂ was thermally decomposed to form CuO. This was annealed at 1000 C in air for 5 hours
Additional Patterns: To replace 00-005-0661 .

References

Primary reference: Langford, J., Louer, D ..*J. Appl. Crystallogr*(1991) .149 .24 ..

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]	
13,0		32,509		2,75201	0	1	1	
37,0		35,418		2,53236	2	0	2	
100,0		35,544		2,52367	1-	1	3	
99,0		38,709		2,32429	1	1	4	
21,0		38,903		2,31315	0	0	5	
3,0		46,260		1,96095	2-	1	6	
30,0		48,717		1,86764	2-	0	7	
1,0		51,344		1,77808	2	1	8	
7,0		53,487		1,71179	0	2	9	
1,0		56,743		1,62105	1	2	10	
10,0		58,265		1,58227	2	0	11	
20,0		61,526		1,50600	3-	1	12	
10,0		65,813		1,41789	2	2	13	
15,0		66,222		1,41013	1-	1	3	14
1,0		66,449		1,40586	0	1	3	15
6,0		67,905		1,37922	3	1	1	16
14,0		68,125		1,37530	0	2	2	17
1,0		68,907		1,36158	1-	2	2	18
1,0		71,683		1,31552	2-	1	3	19
5,0		72,373		1,30467	1	1	3	20
1,0		72,944		1,29586	1	2	2	21
6,0		74,978		1,26567	4	0	0	22
5,0		75,245		1,26184	2-	2	2	23
1,0		79,733		1,20171	3	2	0	24
2,0		80,157		1,19642	4-	0	2	25
1,0		80,241		1,19538	4-	1	1	26
4,0		82,362		1,16989	3-	1	3	27
2,0		83,065		1,16176	2	2	2	28
2,0		83,568		1,15604	2	1	3	29
1,0		86,533		1,12388	2-	0	4	30
1,0		86,775		1,12137	3-	2	2	31
1,0		87,968		1,10921	4	1	1	32
1,0		88,054		1,10835	0	3	1	33
3,0		89,790		1,09137	1-	3	1	34
1,0		91,729		1,07330	1	3	1	35
1,0		95,565		1,04010	4	0	2	36
1,0		98,392		1,01764	3	2	2	37
2,0		99,684		1,00789	3	1	3	38
1,0		101,935		0,99164	2	0	4	39
2,0		103,357		0,98184	5-	1	1	40
2,0		103,565		0,98044	4-	2	2	41
2,0		107,049		0,95795	0	2	4	42
1,0		109,519		0,94314	3-	3	1	43
3,0		110,170		0,93939	2-	2	4	44
1,0		111,191		0,93362	4-	0	4	45
2,0		113,489		0,92115	5	1	1	46

JCPDS

1,0	114,060	0,91816	1	2	4	47
1,0	115,744	0,90959	3	3	1	48
1,0	116,838	0,90421	1-	1	5	49
1,0	120,221	0,88848	4	2	2	50
3,0	120,509	0,88720	1	3	3	51

Stick Pattern

