جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة والحياة
قسم: علوم المادة

مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء طاقوية وطاقات متجددة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
بدر البدور لوصيف

يوم: 02/06/2025

تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح رقيقة لأكسيد النحاس (CuO) المطعم بالغاليوم (Ga)

لجنة المناقشة:

بلحسن عقبة	أ.د.	جامعة محمد خيضر بسكرة	رئيسا
العاقل السعيد	أ.د	جامعة محمد خيضر بسكرة	مشرفا
سعدة سارة	أ.مح ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	ممتحنا

السنة الجامعية : 2024-2025

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des SE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة

Département des Sciences de la matière

قسم :علوم المادة

Filière: Physique

شعبة :الفيزياء

جامعة محمد خيضر بسكرة
قسم علوم المادة
كلية العلوم الدقيقة

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): بدر الدين لوصيف

تخصص: فيزياء طاقوية وطاقات متجددة الصفة: طالب سنة ثانية ماستر

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 201979521 الصادرة بتاريخ: 2017.10.29

المسجل بكلية: علوم الدقيقة قسم: علوم المادة

والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة

عنوانها: تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) المطعم بالغاليوم (Ga)

أصرح بشرفي أني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2025/05/25

إمضاء المعني بالأمر

شكر وعرفان

بسم الله والصلاة والسلام على المصطفى الهادي الكريم وعلى أله وصحبه أجمعين

الحمدالله الذي تتم بنعمته الصالحات اللهم لك الحمد حتى الرضى ولك الحمد بعد الرضى ولك الحمد إذا رضيت الحمدالله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا إلى إنجاز عمل هذه المذكرة

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

وبمناسبة تخرجنا هذا لا يسعنا إلا أن نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا وأنار طريقنا ووقف إلى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا، أتقدم بوافر الشكر والامتنان إلى أستاذي الفاضل الدكتور "العاقل السعيد" لإشرافه على المذكرة ومتابعته لي والدعم المتواصل طيلة فترة البحث أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه خدمة للعل م

كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ "عقبة بلحسن" رئيسا و الأستاذة "أعراب لويزة" ممتحنا لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة، كما أتقدم إلى الزميلة 'بومزراق ماريا نور اليقين' بجزيل الشكر والتقدير

على دعم القيّم ومساهمتها الفعّالة في إعداد هذه المذكرة.

وفي الأخير لا ننسى أساتذة الفيزياء فلهم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود في مشوارنا الدراسي

أيضا شكر لكل من قدم لنا يد العون والمساعدة وكل من دعمنا ودعا لنا

الإهداء

إلى من كانت لهم بصمة نور في دربي...

إلى والديّ العزيزين، اللذين كانا لي نعم العون والملاذ، إلى والدتي الحنونة، التي غرست في قلبي حبّ العلم، وإلى والدي، صاحب القلب الكبير والدعاء الصادق

إلى عمّاتي العزيزات، أمهات القلب، ورفيقات الروح، كنتنّ دومًا الحضن الدافئ والكلمة الطيبة والدعاء الصادق...

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي اخوتي وأخواتي فأنتم فخري الدائم

إلى رفيقي الصغير الذي غادر هذا العالم، لكنه لم يغادر قلبي... رغم رحيلك، ستبقى ذكراك حيّة في قلبي،وفي زوايا البيت، وفي لحظات الكتابة والسكون.

إلى أصدقائي الذين رافقوني في درب العلم والكفاح، شكراً لصدقكم، لضحكاتكم في وقت الضيق، ولوقوفكم بجانبي في كل مرحلة.

أهدي إليكم ثمرة جهدي، عرفانًا وتقديرًا وامتنانًا

الفصل الأول راجعة للأغشية الرقيقة وخصائص أكسيد النحاس وتطبيقاته

الفصل الثاني طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشة

قائمة الأشكال

الفصل الأول:

الفصل الثاني:

الفصل الثالث:

قائمة الأشكال

المقدمة العامة

رغم أن تقنية الأغشية الرقيقة تُعد من المواضيع القديمة نسبيًا في مجال علوم المواد، فإنها شهدت في السنوات الأخيرة طفرة نوعية في مجالات متعددة كالإلكترونيات، الطاقة، وأجهزة الاستشعار، بفعل الحاجة المتزايدة لمواد ذات أداء وظيفي محسّن وكفاءة عالية .وتعد الأكاسيد المعدنية من أبرز هذه المواد، نظرًا لتنوع خصائصها وملاءمتها لتطبيقات النطاق النانومتري، خاصة في تصميم أشباه الموصلات، الخلايا الشمسية، والمكونات الإلكترونية الدقيقة[1–2] .

من بين هذه الأكاسيد، يبرز أكسيد النحاس (CuO) كخيار واعد وفعّال، بفضل خصائصه الفريدة مثل كونه شبه موصل من النوع p–type، وامتلاكه فجوة طاقية ضيقة eV (1.2–1.9)، إلى جانب استقراره الكيميائي، توفره الطبيعي، وسهولة تصنيعه [3].وتفيد الإحصائيات الحديثة بأن CuO يُستخدم في أكثر من 35% من أجهزة الاستشعار الغازي التجارية المعتمدة على الأكاسيد المعدنية، نظرًا لقدرته العالية على كشف غازات سامة مثل NO_2و CO و H_2S [4]. وفي مجال الطاقة الشمسية، أظهرت تجارب حديثة أن دمج CuO في خلايا شمسية هجينة أدى إلى رفع كفاءة التحويل الضوئي بنسبة تصل إلى 28%، خاصة عند استخدامه كطبقة ماصة أو ناقلة للشحنات. مما يعزز من قيمته التقنية في مجال الطاقة المتجددة. كما يُستخدم CuOفي تصنيع بطاريات ليثيوم–أيون كمادة كاثودية، وقد ساهم إدخاله في تحسين كثافة الطاقة بنسبة تُقدّر بـ 20%–15%في بعض النماذج المخبرية [5–6].

رغم هذه الإمكانيات، إلا أن أداء CuO لا يزال محدودًا في بعض التطبيقات بسبب عوامل مثل ارتفاع كثافة العيوب البنيوية، انخفاض الحركية الحاملة، وضعف الانتقال الإلكتروني، وهي مشاكل تؤثر سلبًا على الخصائص الوظيفية للغشاء الرقيق. ولهذا، يتجه الباحثون إلى استخدام تقنيات التطعيم (Doping)التي تُعد من أنجع الطرق لتحسين الخواص البنيوية والبصرية والكهربائية للمادة، وذلك عبر

إدخال عناصر غريبة بنسب محسوبة بدقة بهدف تحسين التنظيم البلوري والتحكم في التركيب الإلكتروني للمادة.

ضمن هذا السياق، يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير تطعيم أكسيد النحاس بعنصر الغاليوم (Ga^{3+})بنسب مختلفة3% ، 6%، 9%، 12%على خصائصه الفيزيائية، من خلال تحضير أغشية رقيقة بطريقة Sol–Gel على ركائز زجاجية، ودراسة تطور بنيتها البلورية، شفافيتها الطيفية، فجوتها الطاقية، وسلوكها الكهربائي .بغرض اجراء تحسينات في البنية البلورية، إلى جانب زيادة النفاذية الضوئية وتعديل فجوة الطاقة، ما يفتح آفاقًا واسعة لاستخدام هذه الأغشية في تطبيقات مثل الخلايا الشمسية، المستشعرات الضوئية، والنوافذ الذكية.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول أساسية:

- **الفصل الأول** :تناولنا فيه المفاهيم العامة حول الأغشية الرقيقة وطرق نموها، إضافة إلى عرض نظري لأهم خصائص أكسيد النحاس والغاليوم من حيث البنية، التوصيلية، والخواص البصرية.
- **الفصل الثاني** :ركّز على طرق التحضير المختلفة للأغشية الرقيقة، مع عرض للتقنيات التحليلية المستعملة في توصيف العينات، كحيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي UV-Vis
- وقياسات التوصيلية.
- **الفصل الثالث** :استعرض الجانب التجريبي ونتائج تحليل العينات المحضّرة بتقنية الطلاء الدوراني، متبوعة بمناقشة مفصلة لأثر نسب التطعيم المختلفة على خواص CuO، وانتهى الفصل بعرض لأبرز الاستنتاجات المستخلصة.

من خلال هذا العمل، نأمل في تقديم مساهمة علمية فعالة في مجال تحسين أداء CuO كمادة وظيفية متعددة الاستخدامات، وتعزيز قابليته للتطبيق في تقنيات المستقبل.

[1]: Boumezrag, M. E., Almi, K., Lakel, S., & Touhami, H. (2024). A Mini Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Some Properties and Pot ential Applications. Russian Journal of Physical Chemistry B, 18(4), 873-894.

[2]: Zeggar, M. L., & Aida, M. S. (2016). Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application. University Freres Mentouri Constantine.

[3]: Balamurugan, B., & Mehta, B. R. (2001). Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. Thin solid films, 396(1-2), 90-96.

[4]: Rydosz, A. (2018). The use of copper oxide thin films in gas-sensing applications. Coatings, 8(12), 425.

[5]: Prabhu, R. R., Saritha, A. C., Shijeesh, M. R., & Jayaraj, M. K. (2017). Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique. Materials Science and Engineering: B, 220, 82-90.

[6]: Masudy-Panah, S., Dalapati, G. K., Radhakrishnan, K., Kumar, A., Tan, H. R., Naveen Kumar, E., ... & Chi, D. (2015). p-CuO/n-Si heterojunction solar cells with high open circuit voltage and photocurrent through interfacial engineering. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 23(5), 637-645.

الفصل الأول

عموميات حول الأغشية الرقيقة و أكسيد النحاس وتطبيقاته

I-1- مقدمة

يتناول هذا الفصل عرضًا نظريًا عامًا حول الأغشية الرقيقة، من حيث خصائصها الفيزيائية وأهم أنماط نموها، نظرًا لما تمثله هذه المواد من أهمية متزايدة في التطبيقات الإلكترونية والكهروضوئية الدقيقة .كما يسلّط الضوء على الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية لأكسيد النحاس(CuO) ، الذي يُعد من بين أهم الأكاسيد المعدنية المستخدمة في مجال أشباه الموصلات من النوع p، بفضل توفره، وانخفاض تكلفته، وفجوة طاقته المناسبة .ويُختتم الفصل بتقديم لمحة عن عنصر الغاليوم (Ga)وأهمية استخدامه كعنصر مطعِّم لأكسيد النحاس، وذلك بهدف تحسين خصائصه الوظيفية وتوسيع آفاق استخدامه في التطبيقات التقنية المتقدمة، كالحساسات والخلايا الشمسية [1].

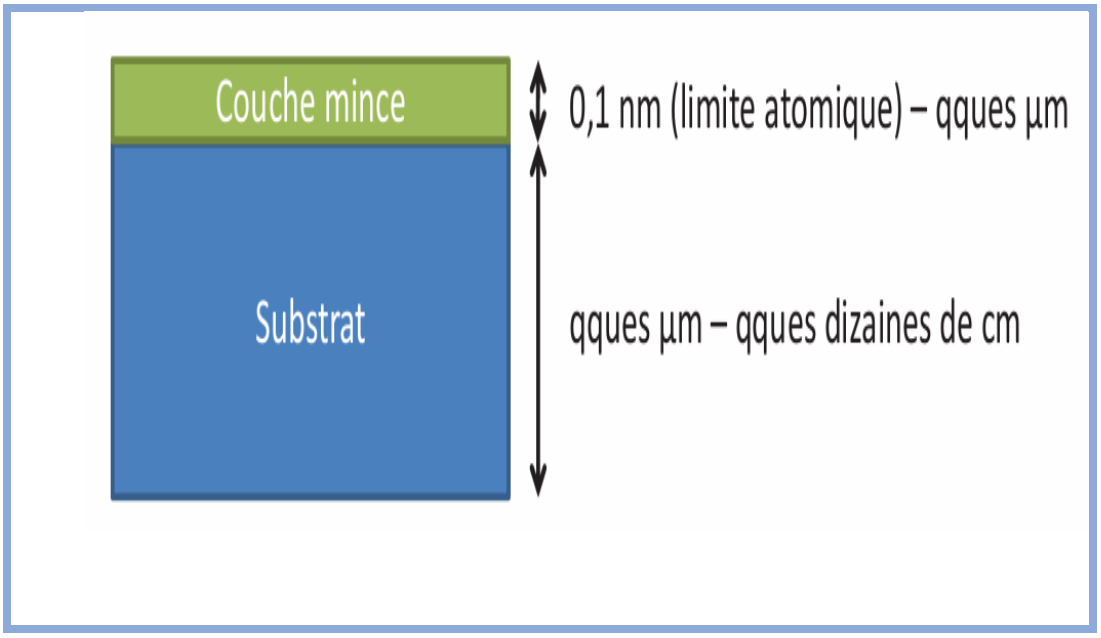
I -2- مفهوم الأغشية الرقيقة

تعرف الاغشية الرقيقة بأنها طبقات رقيقة تتراوح سماكها من بضع نانومترات إلى عدة ميكرو مترات. وكما يمكن تعريفها على أنها طبقات من المواد التي تتمدد في اتجاهين ولكنها محدودة في الاتجاه الثالث حيث توصف هذه الطبقات بأنها ذات سماكة أقل من 1 ميكرو متر، وبالتالي فهي تُعتبر مواد نانوية (ذات بنية حبيبية نانوية) وتظهر خصائص مختلفة عن المواد ذات الحجم الأكبر ويتم تصنيع هذه المواد من خلال "تركيب" الوحدات الأساسية الأصغر مثل الذرات أو الأيونات أو الجزيئات[2] .

فتعتبر الأغشية الرقيقة من العناصر الأساسية للتقدم التكنولوجي المستمر في مجالات الأجهزة البصرية والإلكترونية والمغناطيسية ولقد أدت دراسات الأفلام الرقيقة بشكل مباشر أو غير مباشر إلى

تقدم العديد من المجالات البحثية الجديدة في فيزياء وكيمياء الحالة الصلبة، والتي تعتمد على ظواهر فريدة تتعلق بسماكة وهيكل الفيلم. يسمح تحويل المواد إلى أفلام رقيقة بالدمج السهل في أنواع مختلفة من الأجهزة، حيث أنها مستقرة حرارياً للغاية وصلبة إلى حد ما، لكنها هشة، وتكون دائمًا مرتبطة بالركيزة (substrate) يتم بناؤها عليها حيث هذه الأخيرة عادة ما تكون من الزجاج أو السيلكون[3] .

قد تتأثر خصائص الأغشية الرقيقة بخصائص الركيزة التي تترسب عليها. على سبيل المثال، يمكن أن يظهر الغشاء الرقيق المصنوع من نفس المادة وبنفس السماكة واختلافات كبيرة في خصائصه الفيزيائية عند ترسيبه على ركيزة عازلة غير متبلورة مثل الزجاج مقارنةً بركيزة شبه موصلة أحادية البلورة مثل السيليكون[4] . يوضح الشكل (1.I) بنية الأغشية الرقيقة.



الشكل(I .1) يوضح بنية الأغشية الرقيقة [5] .

I -3- عملية نمو الأغشية الرقيقة

تشمل أي عملية ترسيب للأغشية الرقيقة ثلاث مراحل رئيسية

1. **إنتاج** الأنواع الذرية أو الجزيئية أو الأيونية المناسبة.
2. **نقلها** إلى الركيزة عبر وسط معين.
3. **تكثيفها** على سطح الركيزة إما بشكل مباشر أو من خلال تفاعل كيميائي و/أو كهروكيميائي، مما يؤدي إلى تكوين الطبقة الصلبة. تمر هذه المرحلة بثلاث خطوات رئيسية **التبلور الأولي (النواة)، التكتل (التحام الجزر)، ثم النمو النهائئ** [6].

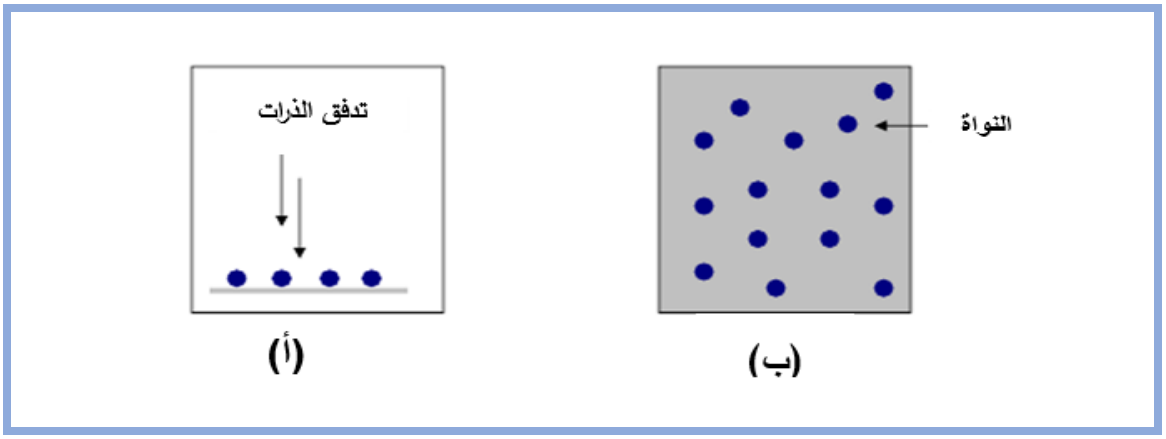
I-3-1-التنوية (Nucleation)

التنوية هي ظاهرة ترافق التغيرات في حالة المادة، حيث تظهر داخل وسط معين **نقاط تحول** تبدأ منها بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة.

عند وصول الجسيمات المتناثرة إلى سطح الركيزة، تفقد مكوناتها الطبيعية من السرعة في الاتجاه العمودي على السطح، ثم يتم **امتصاصها فيزيائيًا** على سطح الركيزة. في هذه المرحلة، لا تكون هذه الجسيمات في حالة **توازن حراري** مع الركيزة، مما يسمح لها **بالتنقل فوق سطحها** والتفاعل مع بعضها البعض، مما يؤدي إلى تكوين **تجمعات ذرية صغيرة تعرف بالعناقيد (Clusters)**.

هذه العناقيد، التي تُعرف أيضًا بـ "**النوى**" تكون غير مستقرة وتميل إلى الانفصال عن السطح. ومع ذلك، تحت ظروف ترسيب مناسبة، تتصادم هذه العناقيد مع جسيمات أخرى ممتصة، مما يؤدي

إلى نموها التدريجي. عندما تصل هذه العناقيد إلى حجم حرج معين، تصبح مستقرة حراريًا، مما يعني أن حاجز التنوية قد تم تجاوزه، فتبدأ عملية تكوين الطبقة الرقيقة بشكل مستقر. يوضح الشكل هذه المرحلة من التنوية [7] .



الشكل (I .2) يوضح مراحل التبلور الأولي للأغشية الرقيقة (أ) وصول الذرات الى الركيزة

(ب) شكل الركيزة (مورفولوجيا الركيزة) والمراحل الأولى من التبلور[7] .

I-3-2- التكتل (التحام الجزر Coalescence)

بعد أن تتشكل النوى الأولية، تبدأ في النمو ليس فقط من حيث الحجم، ولكن أيضًا من حيث العدد حتى تصل إلى كثافة تشبع معينة تُعرف باسم "**الكثافة القصوى للتبلور الأولي**" **وتعتمد** هذه الكثافة بالإضافة إلى الحجم المتوسط لهذه النوى، والتي تُعرف أيضًا **بالجزر (Îlots)** على عدة عوامل، منها

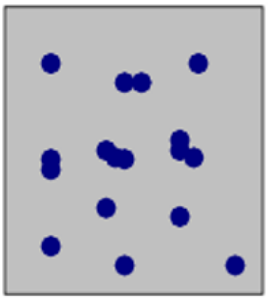
- **طاقة الجسيمات المتناثرة**
- **معدل الترسيب**
- **طاقة التنشيط**
- **عمليات الامتصاص والانفصال**

- **الانتشار الحراري**
- **درجة حرارة الركيزة**
- **طبوغرافيا الركيزة**
- **الخصائص الكيميائية للركيزة**

يمكن للنوى أن تنمو بطريقتين

1. **أفقياً (موازياً للركيزة)** عن طريق انتشار الذرات الممتزة على السطح.
2. **عمودياً (عمودياً على الركيزة)** من خلال تراكم الذرات المنبعثة مباشرة عليها.

ولكن في هذه المرحلة، يكون معدل **النمو الأفقي أكبر بكثير من النمو العمودي**، مما يؤدي إلى تكوين بنية طبقية منتشرة على سطح الركيزة . الشكل يوضح مرحلة **التكتل** خلال عملية نمو الطبقات الرقيقة [8].



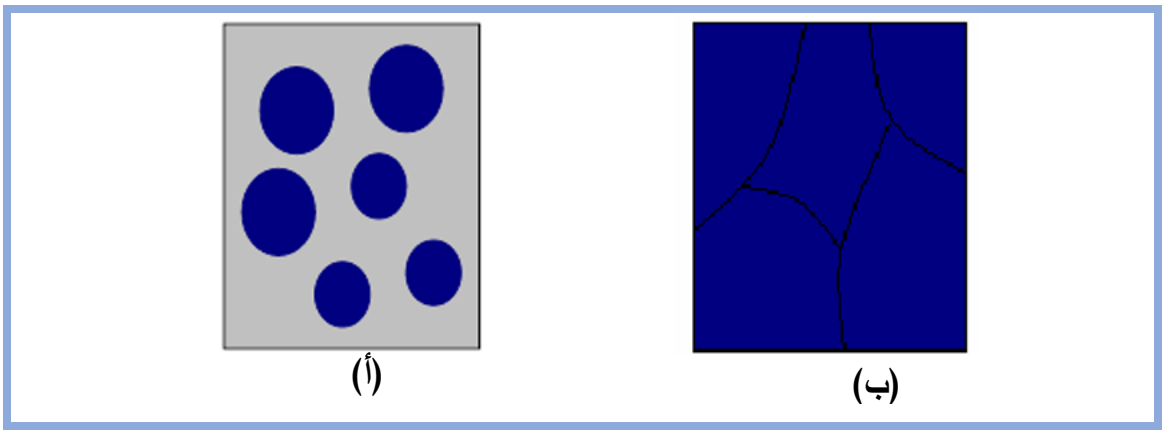
الشكل (3.I) مخطط يوضح عملية التكتل [8].

I-3-3- النمو (Growth)

في المرحلة الأخيرة من تكوين الأغشـية، تسـتمر الجزر الصـغيرة في الالتحام مع بعضـها البعض لتشـكيل جزر أكبر، وهي عملية تُعرف بـــــ "**بالتكتل**" يتم تعزيز هذه العملية عن طريق زيادة حركة الأنواع الممتزة على السطح، والتي يمكن تحقيقها عن طريق رفع درجة حرارة الركيزة.

مع استمرار الجزر الكبيرة في النمو، فإنها تترك وراءها **قنوات وفراغات** على سطح الركيزة. وعند هذه النقطة، **تتغير بنية الغشاء** من كونها مجموعة من الجزر المنفصلة إلى **شبكة مسامية**.

يستمر الغشاء في النمو حتى **تمتلئ القنوات والفراغات تمامًا**، مما يؤدي إلى تكوين غشاء متماسك ومستمر يغطي الركيزة بشكل كامل [9].



الشكل (I.4) نمو الأغشية الرقيقة. (أ) المرحلة بعد التكتل (ب) مرحلة النمو [9].

I -4- انماط نمو الأغشية الرقيقة

في المراحل الأولى من البحث حول الأغشية الرقيقة، أصبح من الواضح أنه من الضروري **فهم الآليات التي تتحكم وتحدد كيفية نمو الأغشية الرقيقة** من أجل تحقيق تحكم جيد في هذه المواد الجديدة. لهذا السبب، بذل المجتمع العلمي جهودًا كبيرة في توصيف وتحسين وفهم عملية نمو الأغشية.

تتكون الأغشية الرقيقة من ذرات، والتي تُعد **الوحدات البنائية** لها عند البعد الصفري. وبالاستناد إلى هذا المفهوم، يمكن اعتبار الجسيمات النانوية (المعروفة أيضًا باسم "البلورات النانوية") بمثابة وحدات بنائية صفرية الأبعاد، والتي يمكنها من خلال عمليات التجميع الذاتي أن تشكل أغشية ثنائية الأبعاد أو بلورات ثلاثية الأبعاد تُعرف بـ "الشبكات الفائقة للجسيمات النانوية"، بطريقة مماثلة للأغشية الذرية والشبكات البلورية [10] .

يحدث نمو الأغشية الذرية وفقًا لثلاثة أنماط أساسية، تنشأ نتيجة التفاعل بين عدة عوامل طاقية أثناء ترسيب الفيلم، وهي

1) **نمط فرانك–فان دير ميروي (Frank–van–der–Merwe)**

- يتميز بنمو **طبقة تلو الأخرى(Layer–by–layer growth)**
- يحدث عندما تكون **طاقة التفاعل بين الجسيمات النانوية والركيزة (Es)** هي المسيطرة.
- بعد تكوين **نواة مستقرة** من الجسيمات النانوية، تفضل الجسيمات التالية **الارتباط عند حواف النواة** الملامسة للركيزة، مما يؤدي إلى تقدم نمو الفيلم بشكل مسطح.

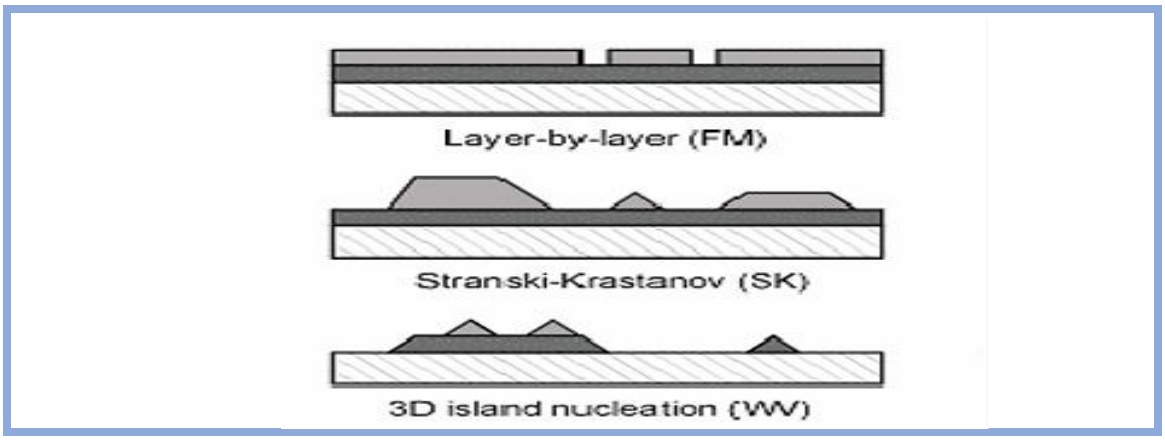
2) **نمط سترانسكي–كرستانوف(Stranski–Krastanov)**

- يجمع بين نمو **طبقة مسطحة** في البداية، يليها تكوين **جزر ثلاثية الأبعاد** فوق هذه الطبقة.

3) **نمط فولمر–ويبر (Volmer–Weber)**

يتميز بتكوين جزر ثلاثية الأبعاد مباشرةً على الركيزة دون الحاجة لتكوين طبقة مسطحة أولاً [10].

يوضح الشكل المقابل الأنماط الثلاثة الأساسية



الشكل(5.I) الأنماط الثلاث لنمو الأغشية الرقيقة [5].

عند وصول الذرات إلى الركيزة خلال نمو الفيلم، تمر بعدة عمليات متزامنة تشمل الامتزاز، والانفصال، والانتشار، والبحث عن مواقع توازن أو مغادرتها، تحدث هذه العمليات بشكل متزامن ومتوسط على مستوى مجموعة الذرات أو الجسيمات النانوية الواصلة إلى السطح.

وكما هو الحال مع الذرات، فإن الطريقة التي تنمو بها الأغشية المكونة من الجسيمات النانوية (NPs)تحددها عدة عوامل تتعلق بطاقة التفاعل. تشمل هذه العوامل

- **مساهمة إنتروبية(ETS)**

تصف التغيرات في العشوائية أو الاضطراب داخل النظام.

- **وطاقة التفاعل بين الجسيمات(Ep)**

التي تشمل جميع أشكال التفاعلات بينها

- **طاقة التفاعل بين الجسيمات النانوية والركيزة (Es)**

تحدد مدى قوة التصاق الجسيمات النانوية بالركيزة

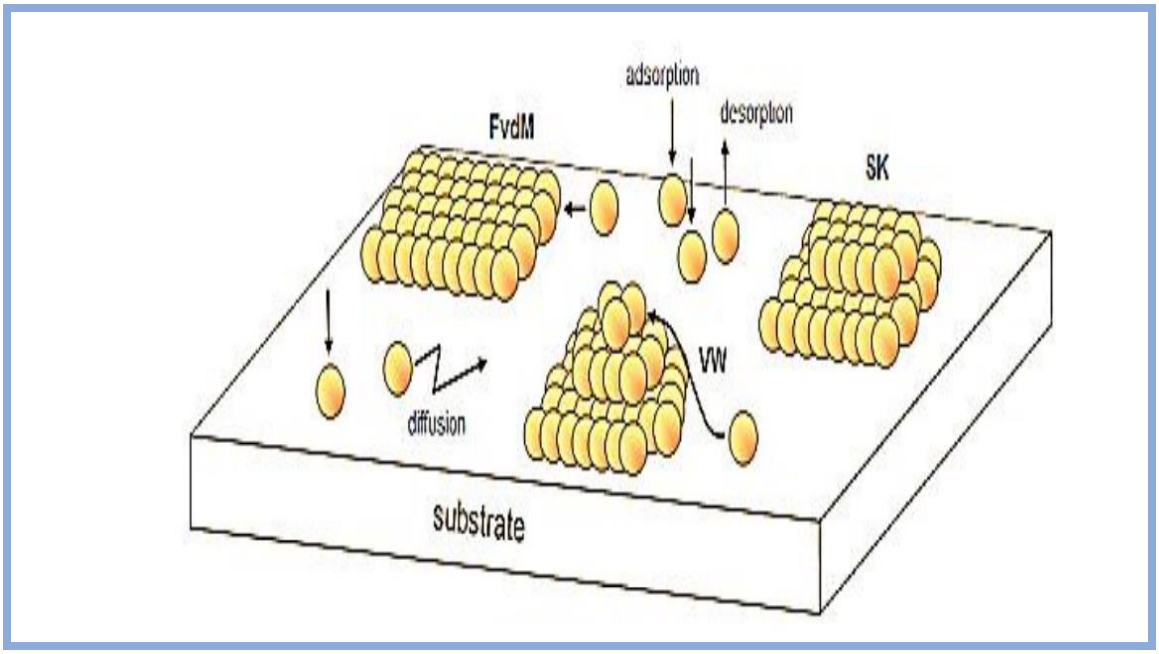
- **طاقة حاجز الانتشار (Ed)**

يمثل مقدار الطاقة اللازمة لتحريك الجسيم النانوي عبر السطح

- **الطاقة الحرارية(kBTs)**

حيث يمثل Ts قيمة مكافئة لدرجة حرارة الركيزة، وتؤثر على حركة وانتشار الجسيمات النانوية[11].

ويعتمد تكوين الأغشية على نسبة حاجز الانتشار (Ed) إلى الطاقة الحرارية (kBTs) فإذا كانت **Edكبيرة مقارنةً بـ kBTs**، فإن الجسيمات النانوية **تبقى ثابتة** في مكانها بعد التصاقها بالركيزة، مما يؤدي إلى تكوين بنى متعددة البلورات وأما إذا ك انت **Edصغيرة مقارنةً بـ kBTs** ، فإن الجسيمات النانوية **تتحرك بحرية** بحثًا عن مواقع أكثر استقرارًا من الناحية الطاقية، مما يعزز تكوين **بلورات أحادية** [11].



الشكل (6.I) تمثيل تخططي لأنماط نمو الأغشية الثلاثة المعروفة [12].

I -5- تطبيقات الأغشية الرقيقة

تُستخدم الأغشية الرقيقة في العديد من المجالات لتحسين الأداء وتعزيز الخصائص التقنية للمواد. تشمل تطبيقاتها

- **الصناعات المختلفة** تساهم في تحسين كفاءة وجودة المكونات في قطاعات مثل السيارات، الطيران، الإلكترونيات، والدفاع.
- **البصريات** تُستخدم في تصنيع الفلاتر الضوئية، الطلاءات المضادة للانعكاس على النظارات والعدسات، والخلايا الكهروضوئية
- **الإلكترونيات** تدخل في تصنيع الثنائيات الباعثة للضوء(OLED) ، الموصلات الكهربائية، العوازل، وأشباه الموصلات، المستشعرات الغاز والترانزستورات
- **الميكانيكا** تُطبق في طلاءات مقاومة للتآكل والاحتكاك والحواجز المضادة للانتشار.
- **المغناطيسية** تُستخدم في تخزين البيانات مثل الأقراص الصلبة وذاكرة الحية (RAM).
- **الكيمياء** تدخل في إنتاج الطبقات المضادة للتآكل والطلاءات المحفزة لتحسين التفاعلات الكيميائية. [13].

I -5- أكسيد النحاس(CuO)

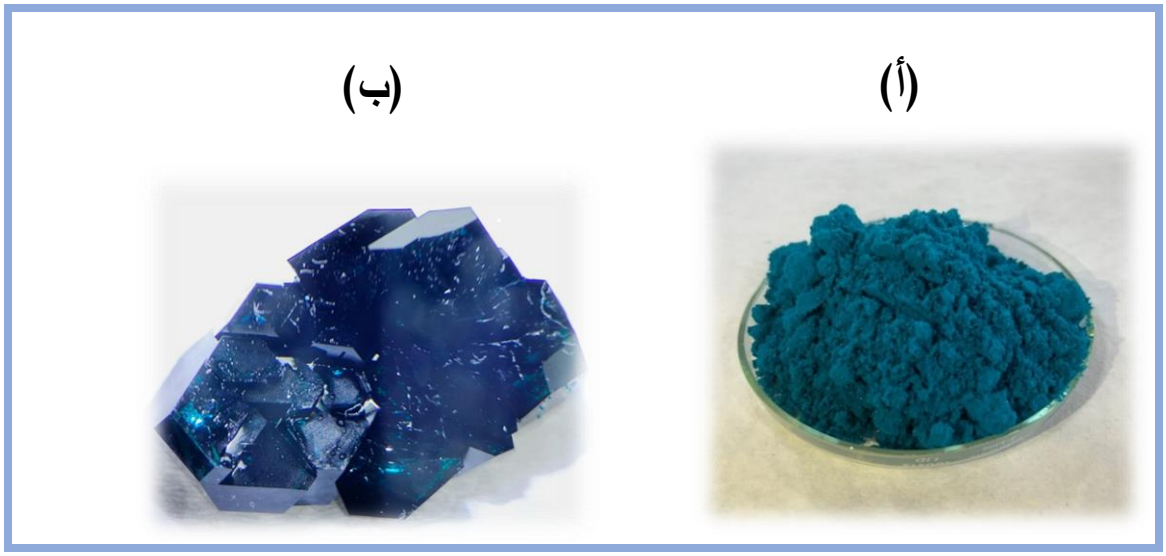
يُعتبر أكسيد النحاس (CuO) مركبًا شبه موصل من نوع P فهو عبارة عن مسحوق أزرق يتميز ببنية بلورية أحادية الميل وقد حظي هذا المركب باهتمام واسع نظرًا لكونه أبسط مركبات النحاس، إضافةً إلى امتلاكه مجموعة من الخصائص الفيزيائية الهامة، مثل الموصلية الفائقة عند درجات الحرارة المرتفعة، وتأثيرات الترابط الإلكتروني، وديناميكيات الدوران(spin dynamics) .

وكما يتميز CuO بتكلفته المنخفضة وسهولة دمجه مع السوائل المستقطبة مثل الماء والبوليمرات [14] ، ومعامل امتصاص بصري عالٍ، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات حصاد الطاقة وتخزينها، مثل الخلايا الشمسية، والخلايا الكهروكيميائية الضوئية، والمحفزات الضوئية.

يمكن الحصول علية بسهولة عن طريق تسخين (Cu_2O) أو تسخين النحاس في الهواء عند درجات حرارة تتراوح بين 1273 و1373 كلفن، حيث يتكوّن CuO وفقًا للتفاعل التالي [15–16].

$$Cu2O + ½\ O2 \longrightarrow 2CuO$$

$$2Cu + 2\ O \longrightarrow 2CuO$$



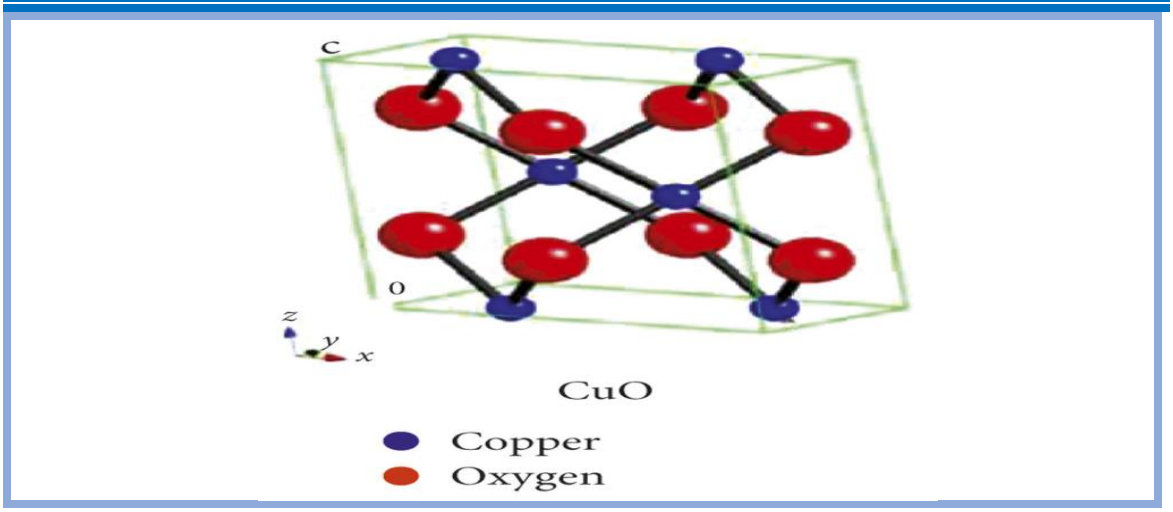
الشكل (I.7) (أ) مسحوق أكسيد النحاس وشكل (ب) صورة لأكسيد النحاس

I –6– البنية البلورية لأكسيد النحاس(CuO)

يمتاز أكســـيد النحاس على تركيب بلوري أحادي الميل من نوع متمركز القاعدة bbc وينتمي الى الزمرة الفضـائية **(C2/c)**، حيث Z=4 ويحتوي على أربع جزيئاتCuO ، ويتم تنسيقه على أن كل ذرة من Cu أو O لديها أربعة ذرات مجاورة من النوع الآخر. تتمركز أيونات Cu^{2+} في مراكز التناظر العكســـي عند الموقع الرباعي 4c (0، 1/4، 1/4) بينما تحتل أيونات O^{2-} الموقع 4e (0، y ، 1/4) بقيمة y=0.416[17].

تم تحديد البنية البلورية الأصـلية لـــــ CuO لأول مرة بواسـطة Tunnel في عام 1933، ثم تم تحسينها باسـتخدام طرق الأشـعة السـينية أحادية البلورة في عام 1970 [18]. ظهرت قياسـات حيود الأشــعة الســينية (XRD) لبعض عينات جســيمات CuO النانوية التي تم تصــنيعها وتلدينها عند درجات حرارة مختلفة [19]. أنه لم يتم رصـــد أي انتقالات في الطور البلوري خلال عملية التلدين بأكملها. ومع ذلك، لوحظ أن معلمات الشــبكة وحجم الجســيمات لهذه العينات زادت مع زيادة درجة حرارة التلدين.

أكد فيدياســاغار وآخرون نفس النتائج [20]، حيث أشــاروا إلى عدم حدوث أي انتقالات طورية أثناء عمليات التلدين والتبريد لـ CuO ومن جهة أخرى، حصــل بالكار وآخرون [17]، على أحجام عينات مختلفة باسـتخدام طريقتين هما التجفيف السريع للسائل والترسيب، حيث تم التحكم في حجم البلورات من خلال تغيير تركيز المحلول وظروف التكليس.



الشكل(8.I) البنية البلورية لأكسيد النحاس(CuO)[21] .

الجدول(1.I) الخصائص البلورية لأكسيد النحاس(CuO) [22] .

الخصائص البلورية	
حجم الخلية	81.08 $Å^3$
محتوى الخلية	4 [CuO]
مجموعة الفضاء	(C2/c)

ثوابت الخلية	a=4.6837Å b= 3.4226 Å c= 5.1288 Å β = 99.54° α ,γ = 90°
المسافات Cu–O Cu–Cu O–O	 1.96Å 2.62Å 2.90Å

I –7– الخصائص الفيزيائية والكيميائية

يُعرف أكسيد النحاس على أنه مادة صلبة سوداء نقية ذات كثافة تبلغ $6.32\ g/cm^3$. ينصهر عند درجة حرارة تتجاوز 1134°C مع فقدان جزئي للأكسجين [16].

يستعرض **الجدول (2.I) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس**[16، 23–24].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية	
المظهر	مسحوق اسود
الكثافة	$6.51\ g/cm^3$

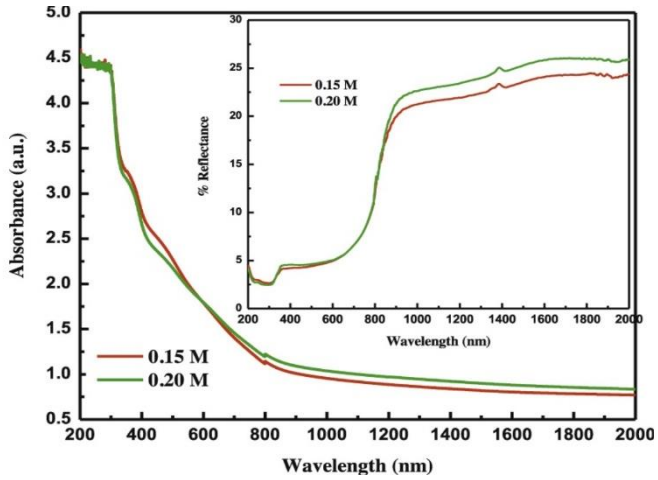
نوع نصف ناقل	P
الصيغة الجزيئية	CuO
درجة الانصهار	1134 $°C$
درجة الغليان	2000 $°C$
الكتلة الجزيئة	79.55 g/mol
السماحية النسبية	12
معامل الانكسار	1.4
الكتلة الحجمية	$6.32 gcm^{-3}$
ثابت العزل الكهربائي	18.1
السعة الحرارية النوعية C_p	$460 \pm 10\ J\ kg^{-1}\ k^{-1}$
ثابت العزل الكهربائي	18.1
نصف القطر الأيوني	0.72Å

I -8- الخصائص الضوئية

تتمتع أغشية CuO الرقيقة بخصائص ضوئية مميزة تجعلها محل اهتمام الباحثين. من بين هذه الخصائص فجوة نطاق مباشرة حوالي eV [1.2-2.1] [25] ، ومعامل انكسار عالي تتراوح قيمته (1,90-3) حسب طريقة الترسيب [26] ، و امتصاصية عالية ($10^4\ Cm^{-1}$) في المجال المرئي عند طول موجة ($500\ nm$). نظرًا لأن تقنية الترسيب والمعلمات التجريبية تؤثر على الخصائص

الهيكلية، وكذلك على مورفولوجيا سطح الفيلم، فإن الخصائص الضوئية تتغير أيضًا حسب ظروف التحضير [16].

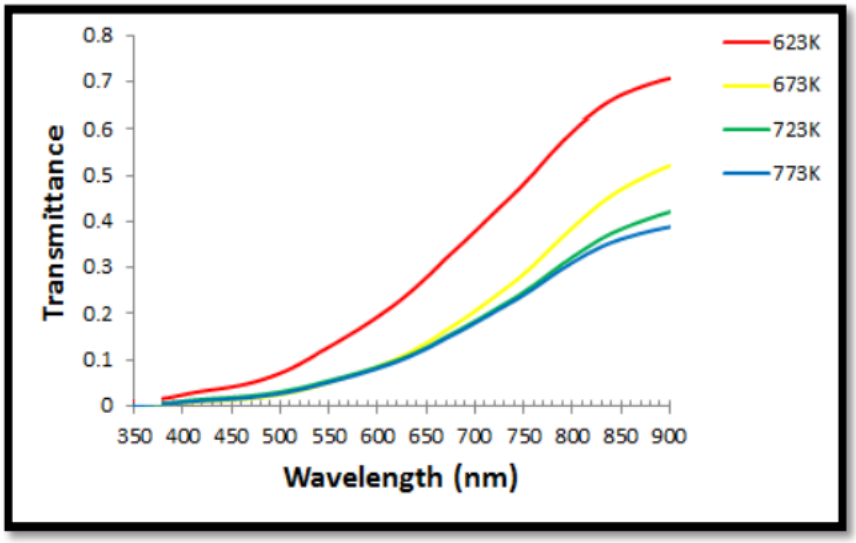
تُظهر الأفلام الرقيقة من CuO التي تم ترسيبها باستخدام مواد أولية بتركيزات مختلفة امتصاصًا عاليًا في نطاق الطيف الشمسي $(0.2–0.8)\mu m$، بينما يكون الانعكاس منخفضًا جدًا ويقترب من 0% في بعض المناطق. أما في نطاق الأشعة تحت الحمراء $(0.8–2.5)\mu m$، فيكون الانعكاس مرتفعًا نسبيًا[27] .



الشكل (I.9) الامتصاص والانعكاس بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس [27].

أما بالنسبة نفاذية غشاء اكسيد النحاس فهي تتراوح بين $(0–80)\%$ و تزداد بشكل سريع عند مدى الطول الموجيnm $(600–900)$ وهذا السلوك يبدو معاكس لسلوك الامتصاصية.

كذلك نجد أنه بزيادة درجة الحرارة القاعدة سوف تقل نفاذية أكسيد النحاس ويتضح ذلك في الشكل الموالي [28].



الشكل (I.10) النفاذية كدالة لمطول الموجي لأغشية اكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة [28].

I -9- الخصائص الكهربائية

يُعد أكسيد النحاس (CuO) شبه موصل من النوع "p" وذلك بسبب وجود فراغات النحاس كمستقبلات مسؤولة عن توصيل الثقوب. تعتمد الخصائص الكهربائية لـ CuO النقي في الغالب على العيوب الجوهرية السائدة مثل فراغات النحاس و/أو الأوكسجين. ومن المعروف أن فراغات النحاس هي العيوب الأكثر شيوعًا في أكسيد النحاس غير المتوازن بسبب تطاير النحاس. أما بالنسبة لتركيز الناقلات الحرة وحركية الثقوب، فتتراوح القيم بين $(10^{10}$ إلى $10^{16}\ S^{-1}V^{-1})$ cm^{-3} $(10$ إلى $100)$ cm^2 على التوالي[16] .

في الواقع، أي تغييرات بنيوية في الأغشية الرقيقة تؤثر على خصائصها الكهربائية. تشمل هذه التغييرات تغييرات في الطور، والتشويب، وتضخم حجم البلورات، وحدود الحبيبات والانحراف في النسبة المولية. تؤدي هذه التغيرات إلى تغيير عدد حاملات الشحنة وحركتها وآلية النقل، مما يؤثر بشكل مباشر على مقاومة الأغشية CuO

علاوة على ذلك، أظهرت الدراسات أن درجة حرارة المعالجة الحرارية تحسن من موصلية الأفلام. أجرى سارا فانان وآخرون دراسة على تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية على الخصائص الكهربائية، ووجدوا أن المقاومة تنخفض بمقدار مرتين عند زيادة درجة حرارة المعالجة من K (523 إلى 723) . [16]

كما يعرف أكسيد النحاس كمادة مضادة للمغناطيسية ذات عزم مغناطيسي محلي الذي يبلغ (0.60μB) ويتميز كذلك بمقاومة منخفضة حوالي $(0.05\Omega.cm)$ [26].

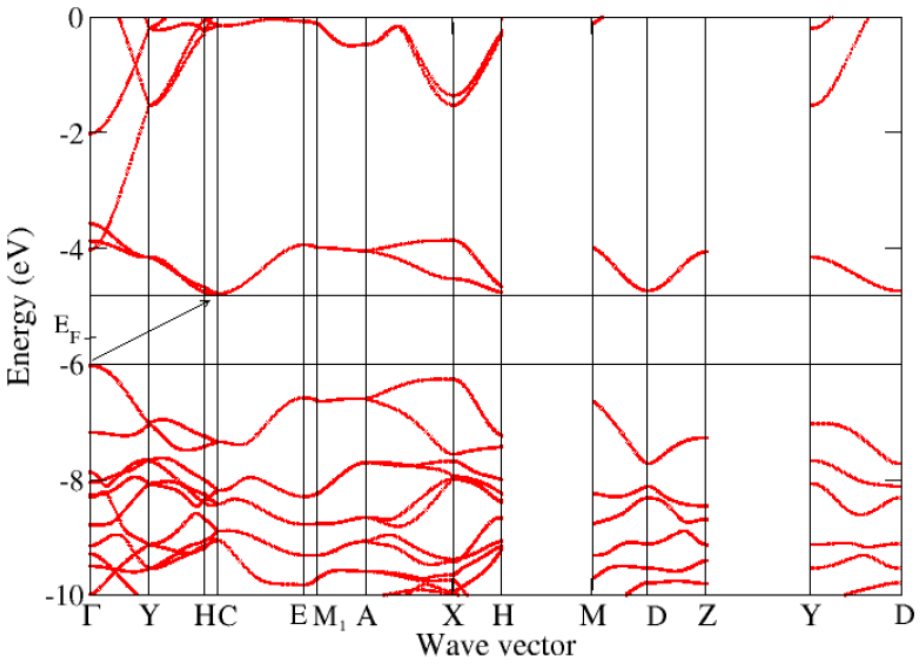
يمكن التحكم في موصلية CuO ضمن بيئة ذات ضغط جزئي منخفض أثناء تكوينه. بالإضافة إلى ذلك، يتميز CuO بحساسية عالية تجاه وجود الجزيئات الممتصة، مما يشير إلى إمكاناته الكبيرة في الكشف الكيميائي والبيئي. وتظهر هذه الحساسية حتى مع وجود كميات صغيرة من الشوائب في المركب، مما يؤكد استقراره الحراري.

I -10- نطاق الطاقة لأكسيد النحاس

أكسيد النحاس الثنائي (CuO) هو شبه موصل ذو بنية أحادية الميل وفجوة نطاق مباشرة، حيث تكون أصـــغر قيمة لفجوة النطاق عند مركز منطقة بريليون، حيث أشـــارت حســـابات بنية النطاق

باستخدام طريقة تقريب الكثافة الغزلية الموضعية (LSDA) إلى أن CuO يُظهر سلوك شبه موصل بفجوة نطاق غير مباشرة تبلغ حوالي 1.0 إلكترون فولت [16].

من خلال حسابات تعتمد على نظرية دالة الكثافة(DFT) ، أظهرت الدراسات أن CuO يمتلك فجوة طاقة غير مباشرة بين النقطتين (0, 0, 0) Γ و.(0, ½, ½) C حيث يمثل الشكل بنية النطاق الإلكتروني وكثافة حالات أكسيد النحاس.



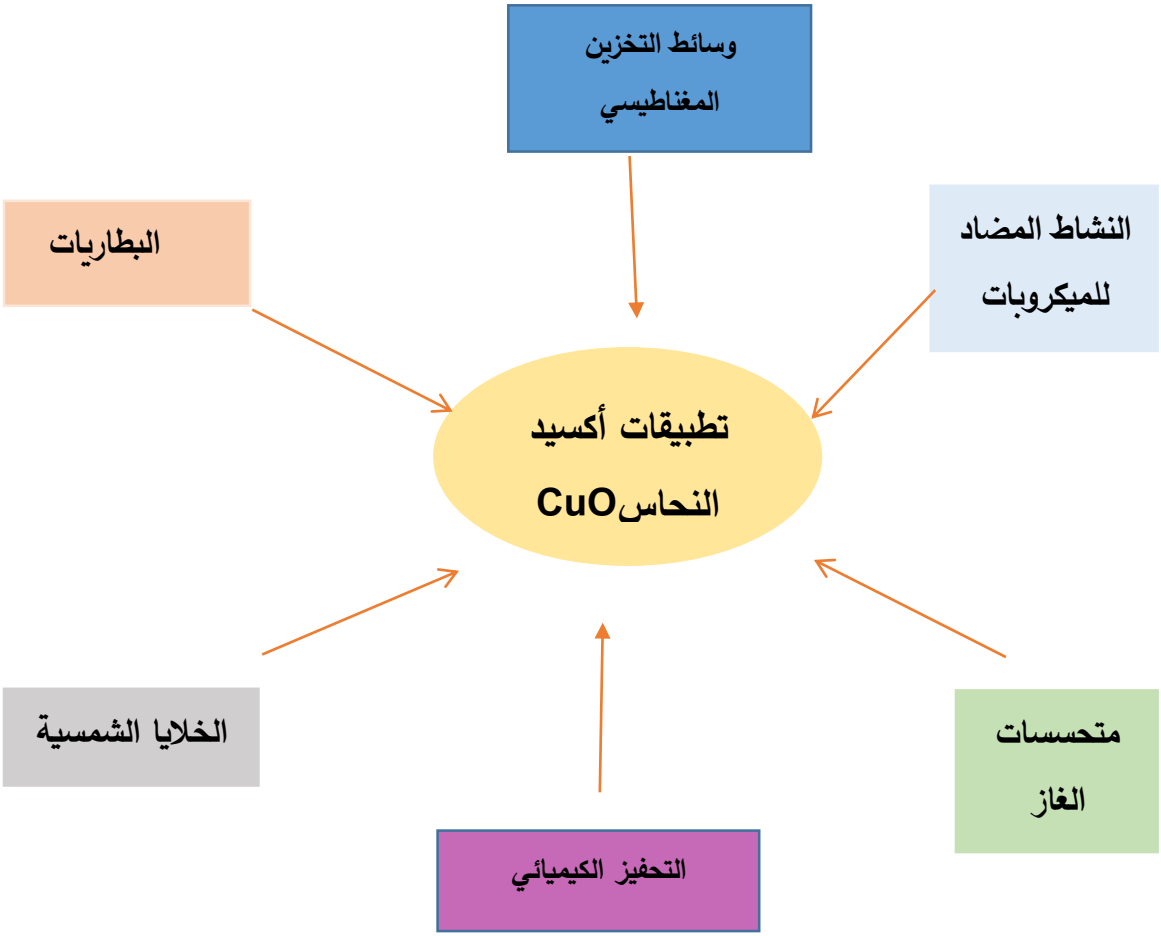
الشكل (11.I) : بنية النطاق الإلكتروني وكثافة حالات أكسيد النحاس (CuO) [26].

وفقًا لطريقة التحضير المستخدمة تتراوح فجوة الطاقة المحظورة لهذا المركب بين $(1-2)eV$، ومع ذلك لم تُحدد حتى الآن بشكل دقيق القيمة الفعلية لفجوة الطاقة أو ما إذا كانت انتقالات النطاق ذات طبيعة مباشرة أو غير مباشرة من الناحية التجريبية[26].

I -11- تطبيقات أكسيد النحاس

يُعد أكسيد النحاس (CuO) من المواد الواعدة في العديد من التطبيقات بفضل توفر مكوناته في الطبيعة، وانخفاض تكاليف إنتاجه، واستقراره الحراري العالي، وخصائصه الكهروكيميائية المتميزة.

تجعل هذه الخصائص الفريدة أغشية CuO الرقيقة خيارًا مثاليًا للعديد من المجالات، من بينها[29] .



I -12- التطعيم

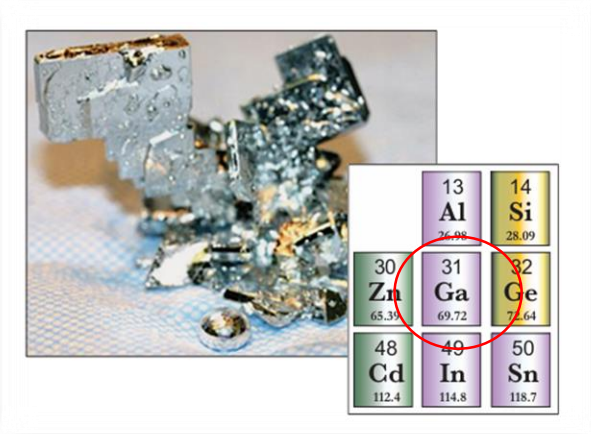
التطعيم في أشباه الموصلات هو إدخال شوائب عمدًا في شبه موصل نقي (غير مطعَّم) للتحكم في الخصائص الكهربائية والضوئية والهيكلية. يمكن أن يكون التطعيم خفيفًا أو ثقيلًا، وإذا زادت نسبة المطعِّم بشكل كبير، يصبح شبه الموصل متحللًا ويعمل كموصل. هناك أيضًا تطعيم متساوٍ من

النوع p و n يُعرف بـ .i–Type يستخدم التطعيم أيضًا في مجالات أخرى مثل الفوسفوريات والأصباغ [30].

I -13- الغاليوم

الغاليوم (Ga) وهو معدن ناعم ذو لون فضي مائل إلى الأزرق، في عام 1875 اكتشف على يد الكيميائي الفرنسي بول–إميل لوكوك دو بواسبودران (2003). ويُعد الغاليوم من العناصر النادرة، حيث يبلغ متوسط تركيزه في القشرة الأرضية نحو 17 جزءًا في المليون (Red linger وآخرون، 2015) [31] ، يحمل العدد الذري 31 والرمز الكيميائي Ga يُستخدم الغاليوم في مجموعة واسعة من المنتجات التي تحتوي على مكونات ميكرو إلكترونية تعتمد على مركبات مثل أرسنيد الغاليوم (GaAs) أو نتريد الغاليوم(GaN) . يتميز GaAs بقدرته على تحويل الكهرباء مباشرة إلى ضوء ليزري، مما يجعله مكونًا أساسياً في تصنيع الأجهزة البصرية الإلكترونية، مثل ديودات الليزر، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء(LEDs) ، والكواشف

الضوئية، والخلايا الشمسية، والتي تُعد ذات أهمية في تطبيقات الفضاء والاتصالات، بالإضافة إلى المعدات الصناعية والطبية [32] .



الشكل (12.I) : صورة للغاليوم (Ga) ذو اللون أبيض فضي [32] .

I –14– الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ Ga

الغاليوم Ga ذو لون أبيض فضي يصنّف كيميائياً ضمن عناصر الفلزّات بعد الانتقالية ،وفي الحالة الصلبة يكون الغاليوم ذا مغناطيسية معاكسة لكنها تتغير مع تحول الطوري ، وكما ينصهر في راحة اليد، وعند إزالته منها ووضعه في مكان بارد فإنّه يتصلّب مجدّداً [33]. يتميز الغاليوم تشابهًا كبيرًا مع الألمنيوم في خصائصه الكيميائية، ببنية بلورية معينية قائمة [32] ، بنطاق حراري واسع في حالته السائلة، وذلك بسبب انخفاض درجة انصهاره (302.98 كلفن) وارتفاع درجة غليانه (2676 كلفن). إضافة إلى ذلك، فإنه يتمتع بضغط بخار منخفض حتى عند درجات حرارة مرتفعة [31].

يستعرض **الجدول (I .3) خصائص الغاليوم Ga** [32-33-34].

الجدول **(I .3) مختلف الخصائص التي يمتاز بها الغاليوم Ga**

خصائص Ga	
العدد الذري	13
الكتلة الذرية	$69.72\ g.mol^{-1}$
الكثافة	$5.904 g.cm^{3}$
نقطة الانصهار	29°C
نقطة الغليان	2204°C
الحالة الفيزيائية	صلب
الصيغة الكيميائية	Ga
النظائر الرئيسية	^{69}Ga
التكوين الالكتروني	$[Ar]\ 3d^{10}4s^{2}4p^{1}$
نصف قطر الأيوني	0.62Å
المقاومة الكهربائية	$270 n\Omega.m$
الناقلية الحرارية	$40.6\ w/(m.k)$

المراجع

[1] Oke, J. A., & Jen, T. C. (2022). Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques from principles to film properties. *Journal of Materials Research and Technology*, *21*, 2481-2514.

[2] Mwema, F. M., Jen, T. C., & Zhu, L. (2022). *Thin film coatings properties, deposition, and applications*. CRC Press.

[3] Rao, M. C., & Shekhawat, M. S. (2013). A brief survey on basic properties of thin films for device application. In *International Journal of Modern Physics Conference Series* (Vol. 22, pp. 576-582). World Scientific Publishing Company

[4] H. Moualkia « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) » , thèse doctorat, université Mentouri –Constantine, 2010, page 4.

[5] Lüders, U. (2018, April 24). Introduction aux couches minces. NAE TechHour. [1]

[6] Chopra, K. (2012). *Thin film device applications*. Springer Science & Business Media

[7] Khediri, F. (2022). *Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO* (Doctoral dissertation, Université Echahid Cheikh Larbi-Tebessi-Tébessa).

[8] Rahal, A. (2013). Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. *UNIVERSITE D'ELOUED*.

[9] Rabie, M. A. (2020). Université Mohamed Boudiaf-M9sila Faculté des Sciences.

[10] Y. Benkhetta, Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications, Thesis, Doctorate, University Biskra, 2019 .

[11] MESSEMCHE, R. (2021). *Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxide thin layers by sol gel (spin coating) for photocatalytic applications* (Doctoral dissertation).

[12] Freund, L. B.; Suresh, S. Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution; Cambridge University Press, 2003.

[13] begunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, *6*(2), 174-199.

[14] Robert Patrick Allaker, Queen Mary University of London, Barts & The London School of Medicine and Dentistry, Institute of Dentistry, London, UK [1] . Nanobiomaterials in Clinical Dentistry. 2013

[15] Welegergs, G. G., Akoba, R., Sacky, J., & Nuru, Z. Y. (2021). Structural and optical properties of copper oxide (CuO) nanocoatings as selective solar absorber. *Materials Today Proceedings*, *36*, 509-513

[16] Aida, M. S., & Lamri, Z. M. Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application.

[17] CHAFI, F. Z. (2017). *Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique Experiment and Theory* (Doctoral dissertation, thèse de doctora, Université Mohammed V, Rabat, 29 December).

[18] S Asbrink, LJ Norrby Acta Crystallogr Sect A Found Crystallogr 268–15 (1970)

[19] A Azam, AS Ahmed, M Oves, MS Khan, A Memic Int J Nanomed 73527–35 (2012)

[20] C Vidyasagar, Y Arthoba Naik, T Venkatesha, R Viswanatha Nano-Micro Lett 473–7 (2012)

[21] Jahanbani, A., Khoeilar, R., & Shooshtari, H. (2021). On Ve-Degree-Based Irregularity Properties of the Crystallographic Structure of Molecules. *Journal of Chemistry*, *2021*(1), 9928543

[22] B Meyer et al. Phys Status Solidi (b) 2491487–509 (2012)

[23] S.Addala, «Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base de nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy2O3 dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl », thèse doctorat, université Mentouri - Constantine, 2015, page13,14,16.

[24] A.Altaweel, «Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique», thèse doctorat, Université Lorraine, France, 2014. page17.

[25] A Ogwu, T Darma, E Bouquerel J Achiev Mater Manufact Eng 24172–7 (2007)

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

[27] Shabu, R., Raj, A. M. E., Sanjeeviraja, C., & Ravidhas, C. (2015). Assessment of CuO thin films for its suitablity as window absorbing layer in solar cell fabrications. *Materials Research Bulletin*, *68*, 1-8.

[28] زياد محمد عبود، خضير عباس مشجل & ,آيه عبد الكريم جاسم. (2017). تأثير درجة حرارة القاعدة عمى الثوابت البصرية لأ غشية CuO المحضرة بتقنية التحمل الكيميائي الح ارري .*مجلة المستنصرية للعلوم والتربية* , *18*(1), 1-12

[29] Mecheter, I. (2019). *Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films; Sol concentration effect* (Master's dissertation, Mohamed Boudiaf University - M'sila)

[30] Ghougali, M. (2019). *Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications* (Doctoral dissertation, University of Mohamed Khider, BISKRA).

[31] Lu, F., Xiao, T., Lin, J., Ning, Z., Long, Q., Xiao, L., ... & Chen, H. (2017). Resources and extraction of gallium A review. *Hydrometallurgy*, *174*, 105-115.

[32] Foley, N. K., Jaskula, B. W., Kimball, B. E., & Schulte, R. F. (2017). *Gallium* (No. 1802-H). US Geological Survey.

[33] Martin, L. (2013). Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium: caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage (Doctoral dissertation, Pau).

[34] Drake, G. W. (1932). *Some physical properties of gallium* (Doctoral dissertation, Texas Tech University

الفصل الثاني

طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

II-1- تمهيد:

تعد الأغشية الرقيقة من المواد الأساسية في العديد من التطبيقات الحديثة، وتتميز بخصائص فريدة حيث لا يتعدى سمكها بعض 1 ميكرو متر[1] . يغطي هذا الفصل أساسيات تكنولوجيا الأغشية الرقيقة تشمل هذه التكنولوجيا تقنيات ترسيب متنوعة مثل الترسيب الفيزيائي والكيميائي من البخار، والتي تؤثر على البنية البلورية والمورفولوجيا للغشاء [2]. بما في ذلك أيضا نتناول في هذا الفصل تقنيات التوصيف والمعاينة الأغشية الرقيقة.

II-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

عند ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة، تمر جسيمات المادة المراد ترسيبها عبر وسط ناقل يكون على اتصال مباشر مع الركيزة. عند وصول هذه الجسيمات إلى سطح الركيزة، فإنها تلتصق به إما من خلال قوى فان دير فالس (Van der Waals) أو عبر تفاعلات كيميائية. هذه الجسيمات قد تكون أيونات، جزيئات، أو ذرات. أما الوسط الناقل، فيمكن أن يكون صلبًا، سائلًا، غازيًا، أو حتى فراغًا [3].

- **الوسط الصلب:**

في هذه الحالة، تكون الركيزة والمادة المراد ترسيبها في تماس مباشر. ومع ذلك، فإن الجسيمات فقط هي التي تنتشر على الركيزة لتشكيل الطبقة الرقيقة. غالبًا ما يكون تحقيق ترابط فعال بين الجسيمات للحصول على غشاء رقيق.

- **الوسط السائل:**

يمتاز هذا الوسط بسهولة استخدامه وتنوع طرق الترسيب المتاحة، مثل طريقة المحلول الهلامي (Sol–Gel)تُستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية رقيقة من خلال تحويل محلول إلى جل ثم إلى غشاء صلب.

- **الوسط الغازي أو الفراغ:**

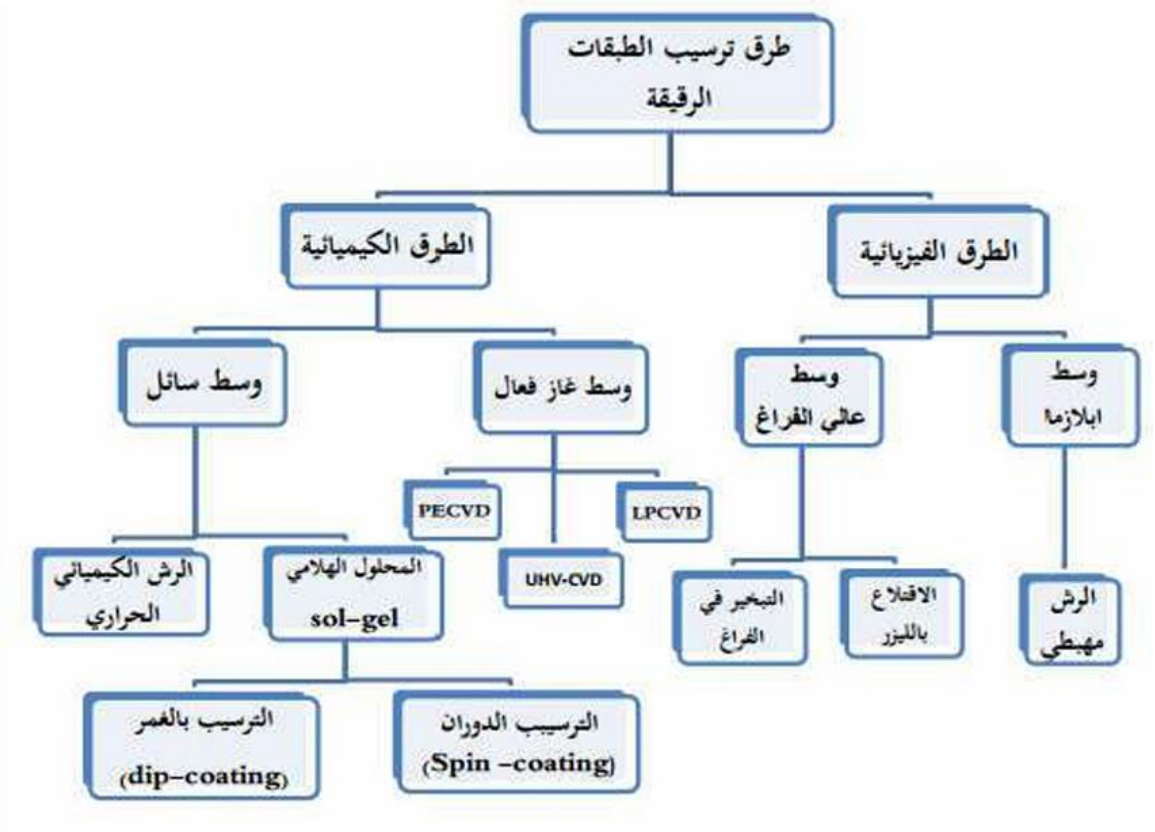
يُعتبر هذا الوسط الأكثر استخدامًا في طرق الترسيب. يكمن الاختلاف بين الوسط الغازي والفراغ في قيمة المسار الحر للجزيئات. في الوسط الغازي، يكون المسار الحر للجزيئات قصيرًا بسبب التصادمات المتكررة مع جزيئات الغاز الأخرى، بينما في الفراغ، يكون المسار الحر طويلًا نظرًا لندرة الجزيئات الأخرى، مما يسمح بترسيب أكثر دقة ونقاء [4].

II-3- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

تعتمد اختيار تقنية تصنيع الأغشية الرقيقة على عدة عوامل، بما في ذلك نوع المادة المراد ترسيبها، سرعة الترسيب، سُمك الطبقة، نوع الركيزة الداعمة للطبقة، درجة حرارة الترسيب، التركيب الكيميائي المطلوب للمادة، الجودة البلورية، والتكلفة الاقتصادية. حاليًا، هناك العديد من تقنيات تصنيع الأغشية الرقيقة، والتي تُقسم بناءً على طبيعتها إلى فئتين: العمليات الفيزيائية والعمليات الكيميائية [5].

تشمل الطرق الفيزيائية الترسيب الفيزيائي بالبخار PVD، بينما تشمل الطرق الكيميائية كلًّا من تقنيات الترسيب في الطور الغازي والسائل. أما طرق الترسيب في الطور الغازي، فيتضمن الترسيب

الكيميائي بالبخار CVD (Chemical Vapor Deposition). ويوضح الشكل (1.II) هذه الطرق [6] .



الشكل (1. II): طرق ترسيب الاغشية الرقيقة [6] .

II-3-1 - الطرق الفيزيائية:

II-3-1-1- الترسيب الفيزيائي بالبخار (PVD) (physical Vapot Deposition):

تشـــير طرق الترســـيب الفيزيائي عادة إلى "الترســـيب الفيزيائي بالبخار"(PVD) ، وذلك لأن هذه العمليات تعتمد على توليد بخار من المادة المراد ترســـيبها. في هذه التقنية، يتم تبخير المادة من مصـــدر أو هدف (target)، ثم ينتقل هذا البخار إلى ســـطح الركيزة(substrate) ، حيث يتكاثف ليكوّن طبقة رقيقة. يُجرى التبخير عادةً داخل غرفة ذات ضـغط منخفض، وذلك لتقليل الشـوائب التي

قد تنشأ نتيجة تصادم جزيئات البخار مع جزيئات الغاز المتبقية أثناء انتقالها من المصدر إلى الركيزة [2]. عادةً تُستخدم عمليات PVD لترسيب أغشية رقيقة بسمكات تتراوح من بضعة نانومترات إلى آلاف النانومترات. كما يمكن استخدامها في ترسيب الطبقات المتعددة، أو ترسيبات ذات تركيب متدرج، أو ترسيبات سميكة جداً، أو لترسيب هياكل حرة، أو بالاشتراك مع تقنيات ترسيب أخرى [7].

أ- التبخير الحراري أو (التبخير الفراغي):

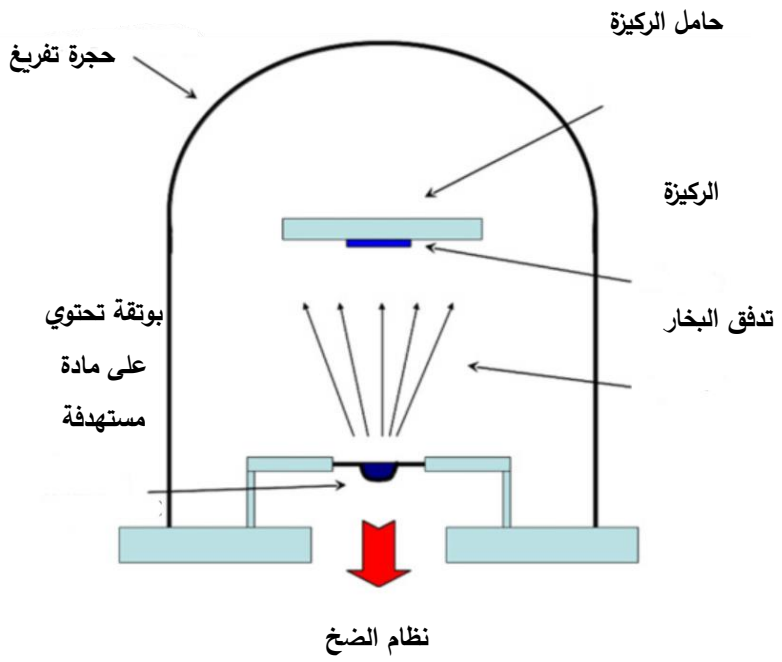
يُعد التبخير الحراري (أو التبخير تحت الفراغ) من أقدم تقنيات الترسيب المستخدمة لتكوين ونمو الأغشية الرقيقة على أسطح المواد الصلبة. ورغم قدمه، لا يزال هذا الأسلوب يُستخدم على نطاق واسع في المختبرات والصناعات الحديثة لترسيب الطبقات الرقيقة.

الخطوات الأساسية المتسلسلة لعملية التبخير الحراري أو الفراغي هي:

- ✓ يتم توليد البخار عن طريق تعريض المادة الهدف لدرجات حرارة عالية جدًا، إما بالتسامي أو بالغليان.
- ✓ يُنقل البخار الناتج من المادة الهدف إلى سطح الركيزة من خلال بيئة مفرغة (فراغ).
- ✓ يتكاثف البخار على سطح الركيزة مكونًا طبقة صلبة رقيقة، ومع تكرار دورات الترسيب، ينمو الغشاء الرقيق وتبدأ عملية التبلور والنمو النواتي.

أثناء عملية التبخير الحراري، تنتقل المادة المتبخرة من المصدر الحراري إلى سطح الركيزة عبر خط مستقيم شبه خالٍ من العوائق أو التصادمات، وتُعرف هذه الحركة باسم "**خط الرؤية** [8].

وتُجرى عملية التبخير تحت تفريغ عالٍ في ضغط يتراوح بين $(10^{-3}-10^{-4})pa$[9]، حيث يساعد الفراغ على تقليل الملوثات الغازية ، كما يسمح بحركة الذرات المتبخرة دون تصادم تقريبًا، مما يعزز من كفاءة النقل والترسيب. فيما يخص مصدر التسخين الحراري، يُستخدم في العادة أسلاك التنجستن الملفوفة لتوليد الحرارة، أو يتم تسخين المادة المستهدفة باستخدام شعاع إلكتروني عالي الطاقة لرفع درجة حرارتها [7]، أو استخدام سلك مقاوم للتسخين بالتأثير الجول(Joule effect) ، التسخين بالحث الكهرومغناطيسي[9] . وبعد التبخير تتشكل طبقة على سطح الركيزة أو على الجدران المحيطة، لضمان خصائص الأغشية الرقيقة محددة بدقة، غالبًا ما يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة مرتفعة إلى حوالي 100 درجة مئوية [10]. أما في حال لم يكن الضغط داخل حجرة التبخير منخفضًا بما فيه الكفاية، فإن الطبقات المترسبة تكون ضعيفة الالتصاق وغالبًا ما تكون غير متبلورة

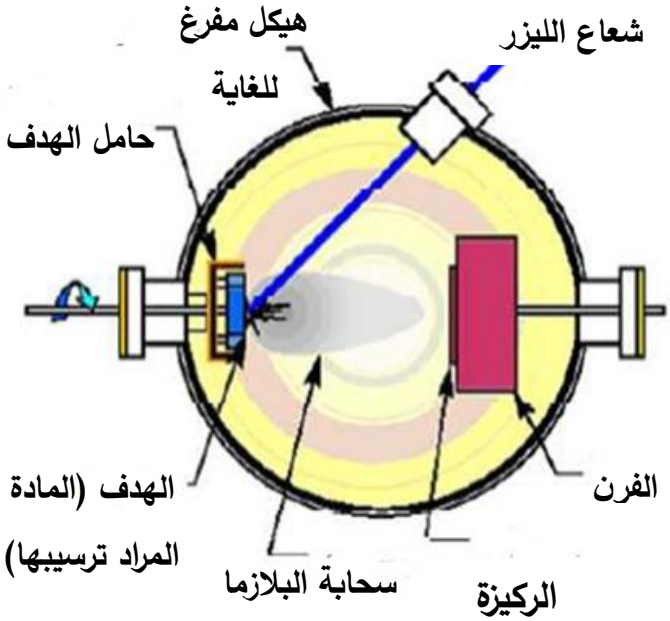


الشكل(1.II) : التبخير الحراري في مخطط توضيحي [11].

ب – الاقتلاع بالليزر:

في تقنية الاقتلاع الليزري، والتي تُعرف أيضًا باسم الترسيب الليزري النبضي(PLD) ، يتم تسليط شعاع ليزر نبضي عالي الكثافة على الهدف (المادة المراد ترسيبها). وعند امتصاص نبضة الليزر من قِبل الهدف، تُستخدم طاقتها أولًا في إثارة الإلكترونات، ثم تتحول إلى أشكال متعددة من الطاقة: حرارية، وكيميائية، وميكانيكية، مما يؤدي إلى تبخر المادة، أو اقتلاعها، أو تشكيل بلازما، وأحيانًا تقشير سطح الهدف، توسع المادة المقذوفة من الهدف في الفراغ المحيط على شكل سحابة (plume)تحتوي على أنواع متعددة من الأنواع النشطة، مثل الذرات، الجزيئات، الإلكترونات، الأيونات، العناقيد الجزيئية، الجسيمات، وقطيرات منصهرة. وتتكاثف هذه الأنواع المختلفة في نهاية المطاف على ركيزة لتشكيل طبقة رقيقة [12].

وتتميز هذه الطريقة بميزة مهمة للغاية، وهي عدم الحاجة إلى مصدر حراري داخل الحجرة، مما يحد من التلوث الداخلي، وهو أمر بالغ الأهمية عند إجراء الترسيب في بيئة فائقة الفراغ [13].



الشكل(3.II): مخطط لجهاز الترسيب باستخدام الاقتلاع بالليزر[13] .

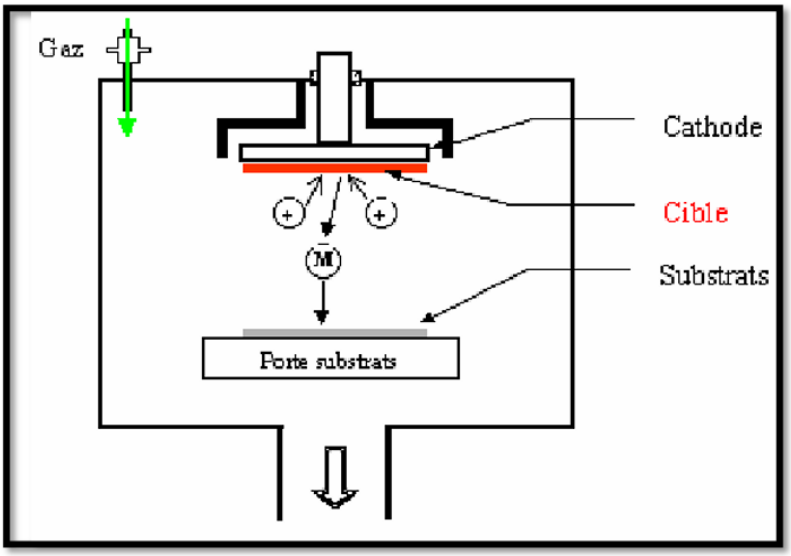
ج- الرش الكاثودي(Cathodic Sputtering) :

تُستخدم تقنيات الرش الكاثودي عادةً لترسيب مجموعة واسعة من المواد مثل المعادن، والمواد المقاومة للحرارة، والعوازل، والسيراميك. ويمكن أن تتم عملية الرش باستخدام أنواع مختلفة من التفريغ الكهربائي: إما تفريغ مستمر (DC) أو تفريغ متناوب، وغالبًا ما يكون ذلك بتردد عالٍ (RF) يصل إلى $13.6\ MHz$.

تعتمد تقنية الرش على قصف سطح المادة المراد ترسيبها بواسطة أيونات غاز خامل، وغالبًا ما يُستخدم غاز الأرجون في هذه العملية. وعند اصطدام هذه الأيونات بسطح الهدف، تنقل طاقتها الحركية إليه، مما يؤدي إلى انتزاع ذرات أو مجموعات من الذرات من سطح المادة. تتجه هذه الذرات بعد ذلك لتترسب على سطح الركيزة[14] .

يتم تأيين ذرات الأرجون داخل غرفة تفريغ قد تصل فيها درجة الفراغ إلى حوالي $(10^{-6})Torr$. ويحدث التفريغ الكهربائي عند تطبيق جهد كهربائي بين إلكترو دين مسطحين: الكاثود، الذي توضع عليه المادة المستهدفة (الهدف)، والأنود، الذي يحمل الركيزة التي سيتم تغطيتها.

تتسارع أيونات الأرجون (Ar^+) الناتجة عن التفريغ نحو الكاثود، فتكتسب طاقة تُحررها عند اصطدامها بسطح الهدف، مما يؤدي إلى قذف الذرات ومنه هذه الذرات تُشكل بعد ذلك الطبقة الرقيقة على سطح الركيزة [14].



الشكل(4.II): الرسم يوضح ترسب الأغشية بواسطة الرش الكاثودي[15].

II-3-2 - الطرق الكيميائية:

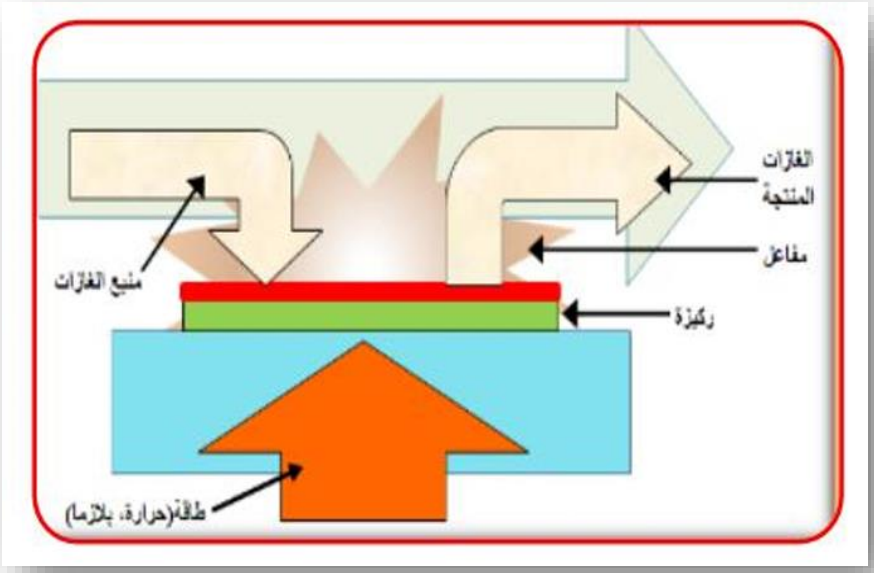
II-3-2 -1- الترسيب الكيميائي للبخار:(CVD)

تُستخدم تقنية الترسيب الكيميائي للبخار (CVD) لترسيب مواد صلبة على ركيزة مُسخّنة، وذلك من خلال تحلل مُركّبات غازية تُعرف بالـ"precursors" ، وغالبًا ما تكون هذه المركبات من الهيدروكربونات، الهيدريدات، الفلوريدات، أو مركبات عضوية معدنية.

تتراوح سماكة الطبقات المترسبة باستخدام هذه التقنية من بضعة ميكرو مترات إلى أكثر من سنتيمتر، بمعدلات ترسيب قد تمتد من عدة ميكرو مترات إلى عشرات الميكرو مترات في الساعة.

تمتاز هذه الأغشية: بكثافتها العالية، تماسكها الجيد مع الركائز، قدرتها على تغطية الأجسام ذات الأشكال المعقدة بشكل متجانس وموحد في السماكة.

إلا أن لهذه التقنية **عيبًا رئيسيًا**، وهو الحاجة إلى درجات حرارة عالية، حيث يجب تسخين الركيزة إلى ما بين **500°C** و **2000 °C** حسب نوع المادة المراد ترسيبها، لكي تتم التفاعلات الكيميائية المطلوبة[15].



الشكل (II . 5): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية بواسطة البخار الكيميائي[16] .

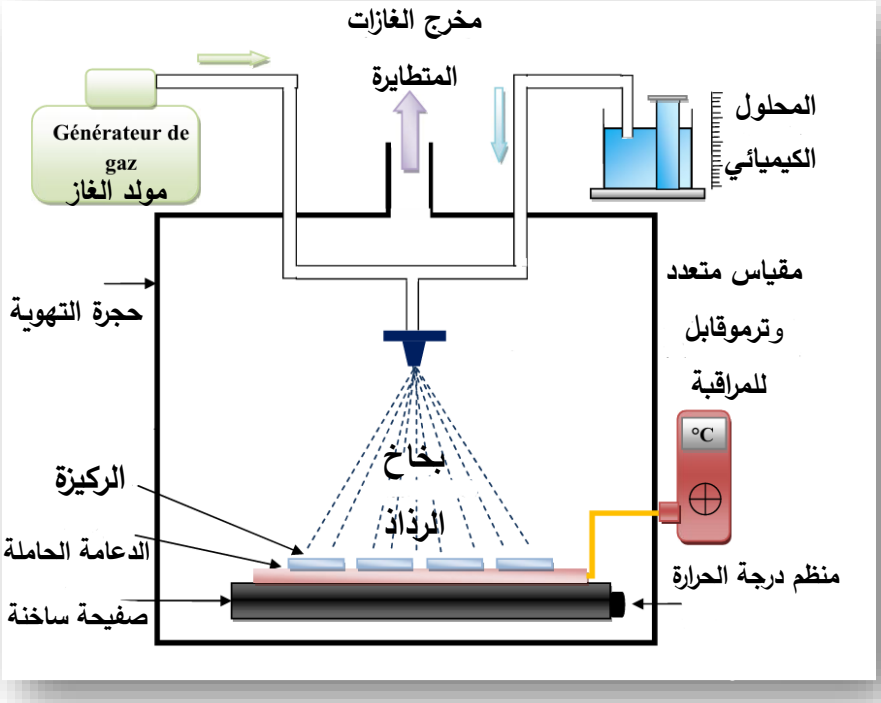
II-3-2 -2- طريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis– الترسيب بالرش الحراري)

تُعد تقنية الرش الحراري من الطرق البسيطة وغير المكلفة لترسيب الأغشية الرقيقة، حيث تعتمد على رش محلول يحتوي على العناصر المراد ترسيبها، وغالباً ما تكون هذه العناصر على شكل كلوريدات أو نترات قابلة للذوبان في الماء أو الكحول. يتم رش هذا المحلول على سطح ساخن، حيث تحدث تفاعلات كيميائية تؤدي إلى تكوين طبقة رقيقة بعد تبخر النواتج الطيارة الناتجة عن التفاعل. وتُعد حرارة الركيزة عاملاً أساسياً في تنشيط التفاعل الكيميائي على السطح.

أهم ما يميز هذه الطريقة هو سهولتها وعدم حاجتها إلى أنظمة تفريغ أو مضخات كما هو الحال في معظم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة الأخرى [17].

❖ معدات تقنية الرش بالتفكك الحراري(Spray Pyrolysis) :

تمثل تقنية الرش بالتفكك الحراري المستخدمة في هذا العمل بمخطط مبين في الشكل **(II . 6)** يتكوّن هذا الجهاز النموذجي من عدة مكونات رئيسية، وهي: رذّاذ (أو فوهة الرش) ، نظام تسخين للركيزة، منظم لدرجة الحرارة، ومولد ضغط للغاز. يُوضع الجهاز داخل حجرة تهوية(Hotte) ، بهدف الحد من تسرب الغازات الناتجة أثناء عملية الترسيب[18] .



الشكل(II. 6) :يمثل مخططًا توضيحيًا لجهاز الرش الحراري المستخدم[18].

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

يعتمد مبدأ هذه التقنية على **تحويل محلول يحتوي على مركبات أولية في الحالة السائلة إلى مادة صلبة**، وذلك عبر سلسلة من التفاعلات الكيميائية، أبرزها **التحلل المائي** و**التكاثف**، والتي تتم غالبًا **عند درجة حرارة الغرفة**، ولذلك تُدرج ضمن تقنيات "الكيمياء اللطيفة[19] .

مراحل العملية:

1. تبدأ العملية **بتكوين معلق مستقر (sol)** من مركّبات كيميائية مذابة في محلول، حيث تتفاعل هذه الأنواع مع المذيب.
2. بعد حدوث التفاعلات، يتشكل **شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد** تمتد خلال الوسط السائل، مما يؤدي إلى **تكوين "جيل.(gel) "**
3. هذا الجيل لاحقًا إلى مادة صلبة غير متبلورة **عن طريق إزالة المذيبات**، وغالبًا ما يتم ذلك باستخدام المعالجة الحرارية[13] .

يمكن تنفيذ الترسيب عبر طريقتين رئيسيتين: **الطلاء بالغمر(Dip-Coating) والطلاء بالغمر (Dip-Coating)**

أ- طريقة الطلاء بالغمر(Dip-Coating) :[20]

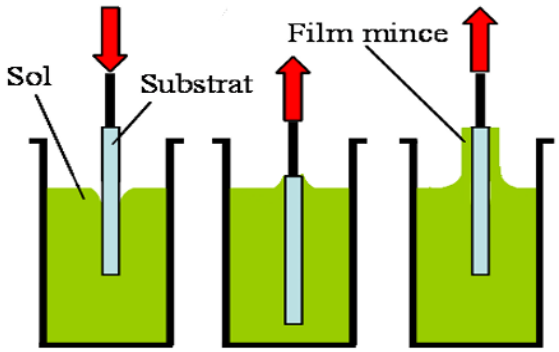
تُعتبر تقنية الطلاء بالغمر أو ما يُعرف بـDip-Coating" من الطرق الفعّالة في تحضير الأغشية الرقيقة، حيث تتيح ترسيب طبقات متجانسة وعالية الانتظام على ركائز ذات مساحات كبيرة.

تتميز هذه الطريقة بإمكانية ضبط البنية المجهرية للغشاء (مثل المسامية والتبلور) بدقة، بالإضافة إلى التحكم في سُمك الطبقة المترسبة.

❖ **آلية العمل:**

تعتمد التقنية على غمر الركيزة داخل محلول الترسيب، ثم سحبها للخارج وفق ظروف دقيقة وثابتة كما هو موضح في **الشكل (II . 7)**بهدف تكوين طبقة متجانسة.

خلال عملية السحب، يتدفق السائل على سطح الركيزة، وعند انتهاء هذا التدفق، يتبقى على سطحها غشاء منتظم وذو مسامية عالية.



الشكل (II. 7): مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بواسطة تقنية الطلاء بالغمر(Dip-Coating)

. [21]

ب-الطلاء بالدوران:(Spin Coating)

تُعد تقنية الطلاء بالدوران من الطرق الفعّالة للحصول على **طبقات رقيقة ذات سماكة منتظمة** .كما هو موضح في الشكل **(II. 8)** تمر عملية الترسيب عبر أربع مراحل رئيسية:[22]

1. **الترسيب:(Deposition)**

يتم وضع بضع قطرات من المحلول على **مركز سطح الركيزة** [23].

2. **بدء الدوران:(Spin-up)**

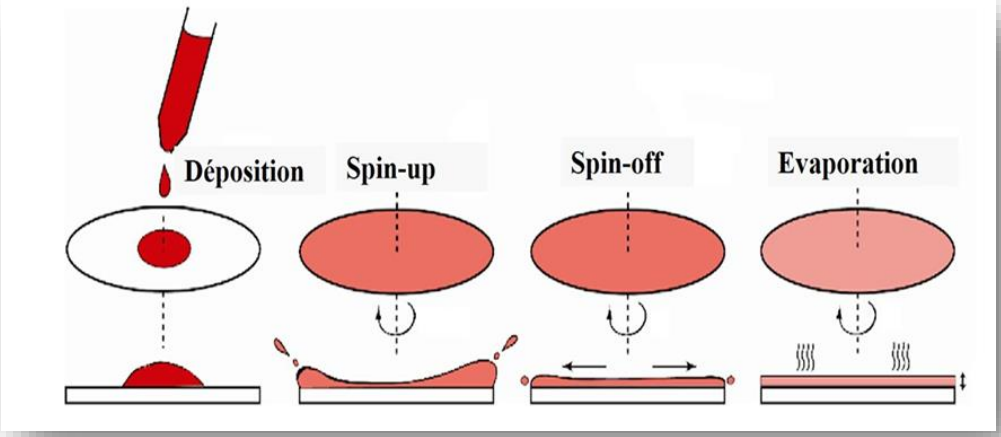
يتم تحديد سرعة الدوران مسبقًا وفقًا **للزوجة المحلول** .ومع بدء الدوران، تدفع القوة الطردية المحلول نحو **أطراف الركيزة**، حيث يتدفق السائل الزائد خارج الركيزة، مما يُساهم في **تقليل سماكة الطبقة** [23].

3. **الاستقرار:(Spin-off)**

في هذه المرحلة، يستمر **ترقيق الغشاء** تدريجيًا، ولكن بشكل أبطأ، نتيجة التوازن بين **القوة الطردية** من جهة، و**قوى الاحتكاك والالتصاق** بين السائل وسطح الركيزة من جهة أخرى. خلال هذه المرحلة، تظل **سماكة الطبقة مستقرة ومتجانسة** [23].

4. **التبخر:(Evaporation)**

يبدأ جزء من **المذيب** المتبقي في الغشاء الرقيق بالتبخر. تؤدي واجهة البخار/السائل الناتجة إلى توليد **ضغط شعري** يعمل على طرد بخار المذيب وإعادة توزيع الجزيئات النانوية، مما يُساهم في **ترقيق إضافي وتحسين انتظام الغشاء** [24].



الشكل(8.II): يوضح مبدأ طريقة الطلاء بالدوران(Spin Coating)

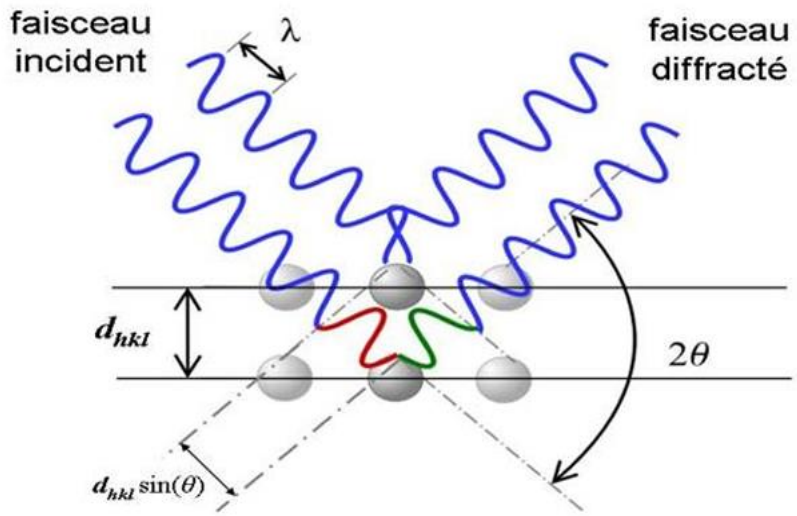
.[22]

II-4- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

II-4-1- الخصائص البنيوية:

II-4-1-1- حيود الأشعة السينية (DRX):

كانت اكتشافات الأشعة السينية من الأحداث المهمة للغاية. تم اكتشافها بواسطة فلهلم كونراد رونتجن (Wilhelm Conrad Rontgen) في عام 1895 [25] .خاصة في مجال علوم المواد، إذ تُعد تقنية حيود الأشعة السينية أداة تحليلية غير مدمّرة تُستخدم لتحديد وتوصيف الأطوار المختلفة والأشكال البلورية الموجودة في مادة صلبة [26] . ولا يمكن أن يحدث هذا الحيود إلا إذا تم تشتت الأشعة السينية بواسطة شبكة دورية من الجسيمات. فعندما تتشتت الأشعة السينية الساقطة عن مستويات مختلفة داخل بنية المادة، فإنها تتداخل مع بعضها البعض إما بشكل بنّاء أو هدّام، كما هو موضح في الشكل **(9.II)** .[27]



الشكل (9.II): مخطط توضيحي لسلوك شعاع الأشعة السينية داخل بلورة طبقًا لقانون براج[28]

تعتمد تقنية حيود الأشعة السينية على تسليط إشعاع سيني بطول موجي λ يتراوح بين 0.1 و10 نانومتر على عينة صلبة ذات اتجاه بلوري معيّن، ومن ثم تسجيل الشعاع المنعكس (الشعاع الحيودي) [26].

II-4-1-2- مبدأ انعراج الاشعة السينية (DRX):

عند دخول الإشعاع إلى البلورة، يتم امتصاص جزء من طاقته، مما يؤدي إلى إثارة الذرات، فتُصدر إشعاعات في جميع الاتجاهات. وإذا كانت هذه الإشعاعات المنبعثة من المستويات الذرية في طورٍ متناسق، فإنها تولّد شعاعًا متماسكًا يمكن كشفه [26].

يركّز شعاع أحادي الطول الموجي من الأشعة السينية على العينة المراد تحليلها. لا يحدث حيود للأشعة السينية إلا إذا كانت طول موجة الشعاع الساقط من نفس رتبة المسافات البينية بين المستويات

الذرية المعروفة بالمسافات البينية d بين المستويات الشبكية من نفس العائلة، والتي تُحدد بواسطة مؤشرات ميلر (hkl) في الشبكة البلورية [28].

لكي تحدث تداخلات بناءة للأشعة المنعكسة، يجب أن يكون عامل البنية (structure factor) في حده الأقصى. هذا الشرط الضروري لحدوث الحيود، الموضح في الشكل **(9.II)** ، يمكن تفسيره على النحو التالي: عندما ينعكس شعاعان من الأشعة السينية، لهما نفس الطول الموجي λ ، عن مستويين ذريين متوازيين من نفس العائلة (hkl) تفصل بينهما المسافة البينية hkl^d يحدث تداخل بنّاء فقط إذا كانت الفرق في المسار الذي قطعه الشعاعان يساوي $n\lambda$حيث nعدد صحيح أكبر أو يساوي 1[28].

هذا الفرق في المسار الممثل باللونين الأحمر والأخضر في الشكل **(9.II)** يساوي

$$\mathbf{2d_{hkl}\ \sin(\theta) = n\lambda}$$

ومن هذا الشرط نستنتج قانون براغ المعروف: [28]

$$\mathbf{2d_{hkl}\ \sin(\theta) = n\lambda} \qquad \textbf{(II.1)}$$

حيث:

- θ: هو زاوية سقوط الأشعة السينية نسبةً إلى سطح العينة (وتمثل نصف زاوية الانحراف الكلي)
- n: هو عدد صحيح يُعرف بـ "رتبة الحيود"،
- λ: هو طول موجة الأشعة السينية.

- hkl^d: المسافة البينية بين المستويات الذرية (المعروفة بالمسافة البينية الشبكية) المرتبطة بعائلة معينة من المستويات البلورية، والمُحددة بواسطة مؤشرات ميلر h, k, l

عند اعتبار أن المادة تتألف من مجموعة من N مستويات ذرية متباعدة بشكل منتظم، مع مسافة d بين مستويات الشبكة البلورية، يتم تحفيز المادة بواسطة شعاع أحادي الطول الموجي له طول λ ويصنع زاوية θ مع هذه المستويات الذرية كما هو موضح في الشكل **(9.II)** [29].

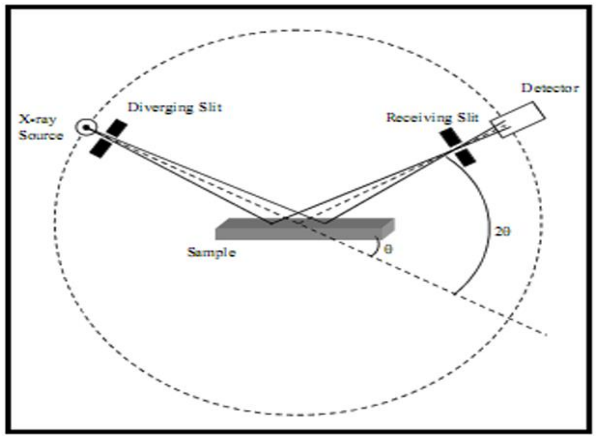
يتيح تحليل أطياف الأشعة السينية استخراج معلومات حول:

- الطور البلوري أو الأطوار البلورية المختلفة (مواقع القمم).
- الإجهادات الداخلية في الحبيبات.
- القد الحبيبي (عرض القمم عند نصف الارتفاع).
- عيوب التكديس في البلورات (شكل القمم).
- الاتجاهات البلورية.

II-4-1-3- جهاز انعراج الاشعة السينية:

يتم إجراء قياسات الحيود باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية من نوع جهاز **Rigaku MiniFlex 600**هو مدمج ومكتبي يعمل بتكوين زوايا (2θ) يتم التحكم به بالكامل عن طريق الحاسوب، ويتميز بقدرته على إجراء تحاليل نوعية وكمية دقيقة للمواد البلورية[30] .وهذا الجهاز المتوفر بجامعة محمد خيضر – بسكرة لتحليل العينات. تم الحصول على منحنى التذبذب لكل عينة من.

يتميّز الجهاز بوجود **غلاف أمان ضد الإشعاع** يضمن حماية المستخدمين أثناء التشغيل. من خلال مقارنة الأطياف الناتجة ببيانات الحيود المخزّنة في قاعدة بيانات داخل النظام، يمكن تحديد بنية المادة بدقة[30] .



الشكل (10.II): (أ) جهاز حيود الأشعة السينية في تحليل حيود الأشعة السينية للعينات

(ب): مخطط تخطيطي لجهاز حيود الأشعة السينية[31] .

يتكوّن جهاز حيود الأشعة السينية من ثلاثة مكونات أساسية: أنبوب للأشعة السينية، حامل للعيّنة والتي قد تكون مسحوقاً، أو بلورة أحادية، أو طبقة رقيقة، وكاشف للأشعة السينية

II-4-1-4- معلومات البنية:

تعد معرفة العوامل البنيوية لأي مادة كانت من خلال حدود حيود الأشعة السينية خطوة أساسية ومهمة، لما لها دور كبير في تفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة. ففي حالة للمركب لأكسيد النحاس CuOمتعدد البلورات ذات نمط أحادي الميل يستخدم نمط الحيود لتحديد ثوابت الشبكة البلورية

لهذا المركب بالاعتماد على طيف الأشعة السينية. يمكن تحديد هذه الثوابت باستخدام المعادلة التالية: [32]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2 sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2 sin^2\beta}-\frac{2hlcos\beta}{acsin^2\beta}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1). \quad \textbf{(II.1)}$$

حيث:

- d:هو المسافة بين المستويات البلورية(interplanar distance)
- (hkl) : هي مؤشرات ميلر للمستوى البلوري المنعكس

❖ **تحديد القد الحبيبي (الحبيبات البلورية):**

في المرحلة الأولى، يمكن حساب المتوسط القد الحبيبي (crystallites)الخاصة بالأطوار المترسبة انطلاقًا من أطياف حيود الأشعة السينية، وذلك باستخدام معادلة شيرر (Scherer) كما هو مبين في العلاقة**(II.3)**.

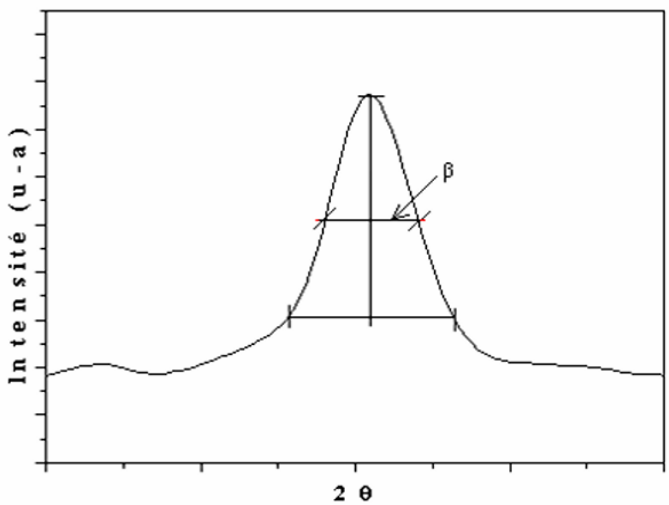
تجدر الإشارة إلى أن هذه المعادلة لا تأخذ بعين الاعتبار تأثيرات التشوهات المجهرية على عرض القمة، وإنما تُستخدم بشكل رئيسي لملاحظة تأثير ظروف التحضير المثلى على القد الحبيبي للأطوار المدروسة في الطبقات المترسبة [33].

يتم حساب القد الحبيبي بالعلاقة التالية:

$$D=\frac{(0.9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \quad \textbf{(II.3)}$$

حيث:

- β : تمثل عرض القمة عند نصف الارتفاع (FWHM) ويُعبر عنها بوحدة الراديان، وتقاس عند زاوية الحيود 2θ انظر الشكل**(11.II)**
- **D** :هو **القد الحبيبي** بوحدة النانومتر
- θ :زاوية الحيود، وتُعطى بالدرجات.
- λ : طول موجة شعاع الأشعة السينية المستخدم في القياس



الشكل(11.II): رسم توضيحي يُبيّن تعريف β انطلاقًا من منحنى حيود الأشعة السينية [33].

- **يتم حساب التشوه (ε)** باستخدام المعادلتين التاليتين:[34]

$$\varepsilon = \beta / 4\, tan\theta \qquad \textbf{(II.4)}$$

$$\beta\, cos / \lambda = 1/D + \varepsilon\, sin\theta / \lambda \qquad \textbf{(II.5)}$$

حيث:

- β هو عرض القمة عند نصف الارتفاع (FWHM) لقمم الحيود

- θ هي زاوية براج(Bragg angle)
- λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة
- D هو القد الحبيبي
- ε هو التشوه.
- **يتم حساب كثافة الانخلاعات البلورية (δ)** باستخدام المعادلة التالية:[34]

$$\delta = 1/D^2 \qquad \textbf{(II.6)}$$

حيث :

- δهي كثافة الانخلاعات البلورية
- Dهو القد الحبيبي

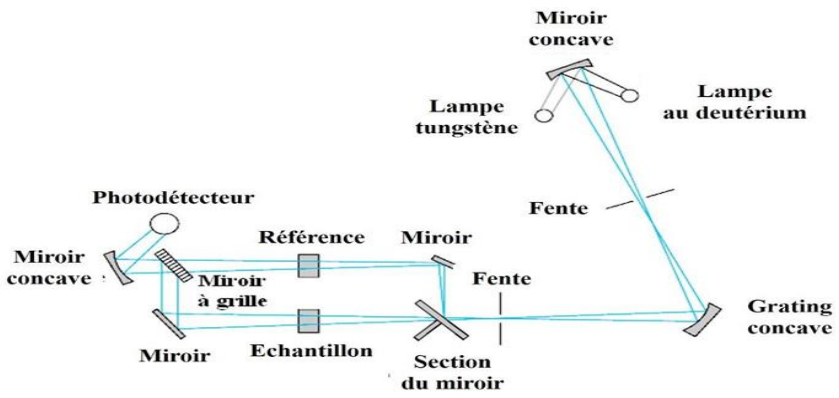
II-4-2-الخصائص الضوئية: UV-Visible

II-4-2-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية(UV/Vis) :

تعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تقنية تحليل بصري غير مدمرة تُستخدم لتوصيف الخصائص البصرية للعينات. توفر هذه التقنية معلومات مهمة حول نفاذية وامتصاص الضوء للعينة، وتُستخدم لتقدير فجوة الطاقة البصرية (Gap) والقد الحبيبي ، كما يمكن في بعض الحالات استنتاج سُمك العينة بل وحتى استخراج ثوابتها البصرية [28] .

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المدروسة، حيث يتم امتصاص جزء من الشعاع الضوئي الساقط أو نقله من خلال العينة. عند امتصاص مادة ما للضوء ضمن المجالين فوق

البنفسجي والمرئي، فإن الطاقة الممتصة تؤدي إلى تغيّرات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات. حيث يمتص إلكترون أو أكثر هذه الطاقة وينتقل من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى. وتحدث هذه الانتقالات الإلكترونية ضمن نطاق الطول الموجي للضوء المرئي في مجال nm (350−800) والأشعة فوق البنفسجية nm (350− 200) [28].



الشكل(12.II): مخطط مبسط لمطياف الأشعة فوق البنفسجية ـ المرئية ذو الحزمة المزدوجة [35].

يقوم مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible) بقياس نفاذية العينة من خلال مقارنة شدة الإشعاع الأحادي اللون المار عبر العينة مع شدته الأصلية قبل التفاعل معها. يتكوّن الجهاز بشكل أساسي من مصدر ضوء، وشقوق (فتحات دقيقة للتحكم بالضوء)، ومحلل طيفي أحادي اللون والذي قد يكون عبارة عن شبكة حيود (grating) أو منشور(prisme) ، بالإضافة إلى مرايا لتوجيه الأشعة، وكاشف ضوئي (photodetector) لرصد الأشعة بعد تفاعلها مع العينة انظر الشكل(12.II) [35].

❖ **النفاذية (T)**

تعتمد المطيافية في المجال فوق البنفسجي – المرئي (UV-Visible) على تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة. يختلف أسلوب التحليل المتبع حسب نوع الكمية الفيزيائية المراد قياسها، سواء كانت النفاذية (T) أو الانعكاسية.(R)

في حالة قياس **النفاذية (T)** يتم وضع العينة بين مصدر ضوء وكاشف، ثم يُقاس النسبة بين شدة الحزمة الضوئية الساقطة وشدة الحزمة الضوئية المنفذة عبر العينة I

يُحسب مقدار النفاذية كنسبة مئوية من خلال العلاقة التالية:[36]

$$T(\%) = I / I_0 * 100 \qquad \textbf{(II.7)}$$

❖ اما معامل **الاخماد** يعطى بعلاقة التالية: [29]

$$k = \alpha\lambda / 4\pi \qquad \textbf{(II.8)}$$

❖ **معامل الامتصاص(αa)** :

يعتمد معامل الامتصاص على النفاذية، ويتم حسابه باستخدام معادلة لامبرت Lambert التالية:[32]

$$\alpha_{\alpha = \frac{1}{t} ln \frac{1}{T}} \qquad \textbf{(II.9)}$$

حيث:

- α_α : هو معامل الامتصاص
- t : هو سمك الطبقة
- T: هي النفاذية

❖ **تحديد الفجوة البصرية(Gap Optique)** :

يمكن تحديد قيمة الفجوة البصرية (Gap optique) لمادة شبه موصلة باستخدام عدة طرق، وذلك بحسب ما إذا كانت المادة في شكل طبقة رقيقة أم لا. غالبًا ما يتم تسجيل طيف الامتصاص للعينة في وضعية **النفاذية(transmission)** ، ثم تُستخدم **طريقة Tauc** لتقدير الفجوة الطاقية، وذلك في **منطقة الامتصاص العالية**

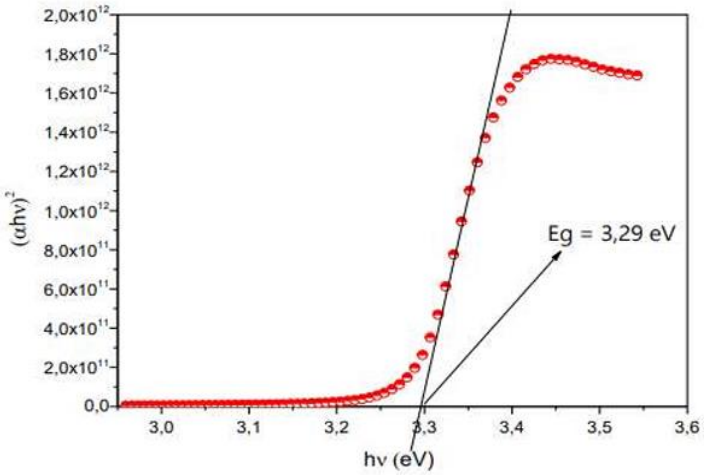
تُعطى العلاقة التي يعتمد عليها نموذج Tauc كما يلي:

$$\boldsymbol{\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n} \qquad \textbf{(II.10)}$$

حيث:

- hν: طاقة الفوتون
- E_g : الفجوة البصرية
- D: ثابت يعتمد على خصائص المادة
- n: ثابت يحدد نوع الانتقال الإلكتروني

وباستخدام هذه العلاقة، يمكن تحديد قيمة E_g من خلال تمثيل $(\alpha h\nu)^n$ بدلالة $h\nu$ ومن ثم استقراء الجزء الخطي للمنحنى حتى نقطة التقاطع مع محور الطاقة، والتي تمثل طاقة الفجوة البصرية[18].



الشكل (13.II) :تحديد الفجوة البصرية باستخدام طريقةTauc [37].

❖ **طاقة أورباخ (Energy d'Urbach):**

تمثل **طاقة أورباخ** (E_U) عرض الحافة أو الذيل للطيف الناتج عن الحالات الموضعية الناتجة عن العيوب داخل نطاق الطاقة المحظورة ، وتُستخدم كمؤشر على مدى الاضطراب أو العشوائية في بنية المادة.

يتم حسابها باستخدام المعادلة التالية: [35]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \qquad \textbf{(II.11)}$$

حيث:

- α_0 : ثابت يعتمد على خصائص المادة

وتُحسب طاقة أورباخ عملياً من **المقلوب العددي لميل الجزء الخطي** من منحنى العلاقة بين $\ln(\alpha)$ و $h\nu$ [35].

II-4-3- الخصائص الكهربائية:

II-4-3-1- تقنية المسابر الأربعة:

تُستخدم طريقة الأربع نقاط، كما هو موضح في **الشكل(15.II)** ، لقياس المقاومية في مواد متعددة مثل السبائك، أو الشرائح، أو الطبقات الرقيقة المترسبة على ركيزة عازلة أو معزولة بواسطة وصلة. في هذه التقنية، توضع أربع رؤوس معدنية (نقاط توصيل) على سطح العينة بشكل خطي ومتساوي التباعد، عادة بمسافة ثابتة mm(s = 1) ، وقد تكون هذه الرؤوس إما **مصطفة خطيًا** أو **موضوعة على شكل مربع**[38].

في التكوين الخطي، تتألف المجس من أربع رؤوس مصطفة بفواصل منتظمة، حيث تُستخدم الرأسين الخارجيتين (1 و4) لحقن التيار I ، بينما تُستخدم الرأسين الداخلتين (2 و3) لقياس فرق الجهد ΔV.

عندما يكون سمك الطبقة الرقيقة s صغيرًا جدًا مقارنة بالمسافة بين الرؤوس s (أي $e<<s$)، يمكن اعتبار أبعاد العينة الجانبية غير محدودة، مما يسمح باستخدام نموذج ثنائي الأبعاد لتوصيل التيار.

يمكن حساب المقاومية من العلاقة التالية:[38]

$$\frac{\Delta V}{I} = k\frac{\rho}{d} \qquad \textbf{(II.12)}$$

- ρ مقاومية الطبقة

- d سمك الطبقة
- I التيار المسلط (بالأمبير)
- ΔV فرق الجهد المقاس (بالفولت)
- k معامل يعتمد على شكل التوزيع الهندسي للرؤوس

يتم اعتماد الحساب بناءً على الفرضيات التالية:

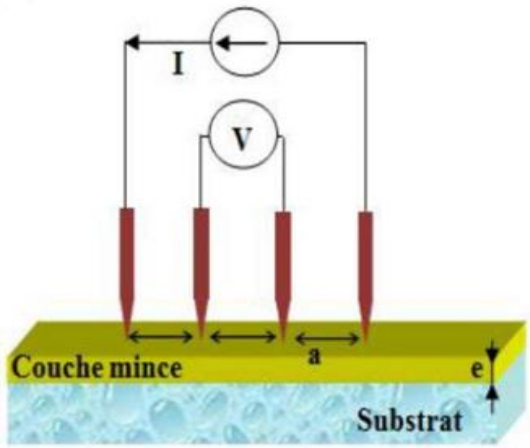
- قطر نقطة التلامس بين الرؤوس وسطح العينة صغير جداً مقارنة بالمسافة s
- معدل إعادة اتحاد الحوامل المشحونة عند التلامس مرتفع، بحيث لا تؤثر الحوامل المحقونة على ناقلية المادة.

بناءً على هذه الشروط، يُفترض أن التيار ينتشر بشكل أسطواني داخل طبقة ثنائية الأبعاد مع افتراض أن الطبقة معزولة عن الركيزة وأن$(d << s)$

وبناءً عليه يتم اشتقاق العلاقة الخاصة بحساب المقاومية من خلال تقنية الأربع رؤوس، مع ضرورة معرفة سمك الطبقة.

وتُعطى المقاومة المربعة (أو المقاومة لكل مربع)، والتي يرمز لها بـ R_s من العلاقة النهائية[38].

$$\boldsymbol{\rho = \frac{\pi}{ln2}\frac{\Delta V}{I}d = R_s} \qquad \textbf{(II.13)}$$



الشكل(14.II) :مخطط تمثيلي لمبدأ طريقة الأربع نقط (الرؤوس الأربع) [38].

❖ الناقلية الكهربائية:

تمت القياسات الكهربائية بشكل رئيسي لدراسة خواص التيار–الجهد .لحساب مقاومة الطبقة يعتمد حساب الناقلية الكهربائية على المقاومة R للطبقة الأصلية، بالإضافة إلى مؤشرات الهندسية مثل المسافة بين الأقطاب L، السُمك d، ومساحة مقطع الغشاء الموصل S

العلاقة بين الناقلية σ وهذه المؤشرات هي كما يلي:[39]

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right) \qquad \textbf{(II.14)}$$

المراجع

[1] : Oke, J. A., & Jen, T. C. (2022). Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: from principles to film properties. *Journal of Materials Research and Technology*, *21*, 2481-2514.

[2] : Acosta, E. (2021). Thin films/properties and applications. In *Thin Films*. IntechOpen.

[3]: نصر الدين، ف & .لخضر، ش .(2020). *دراسة بنيوية وضوئية لشرائح أكسيد النحاس لمطعم بالنيكل*. [Mémoire de Master, Université Hamma Lakhdar - Eloued].

[4] : العقون، م & .غربي، إ .(2017). *دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية* - [Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouergla]

[5]: Salim, K. & Encadreur Medles, M. (2020). *Amélioration Des Propriétés Électriques Et Optiques Des Couches Minces De Zno Destinées Aux Applications Photovoltaïques* [Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès - Sidi Bel Abbès].

[6] حمية، إ .(2021). *دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس*. [Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah - Ouergla]

[7]: *Overview of thin film deposition techniques*. AIMS Materials Science, 6(2), 174–199.

[8]: Mattox DM (2010) Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, William Andrew.

[9]: A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Photocatalytic under visible light: The effect of boron content, 2 modified TiO- activity of boron calcinations matrix, Applied Catalysis B: Environmental, 2 temperature and TiO 89(2009) 469-475.

[10]: “Thin Film Technology/Physics of Thin Films" [1]

[11]: R. J. Martín-Palma and A. Lakhtakia, Vapor-Deposition Techniques, book published by Elsevier Inc (chapter 15), 2013.

[12] : DARANFED, O. (2013). *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu2ZnSnS4* [Doctoral dissertation, Université Mentouri de Constantine 1].

[13] : Sebti, K. (2017). *Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces De Zno Pour Des Applications Optoélectroniques* [Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba].

[14] :SAKER, F. (2014). *Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) et de couple d'oxydes* [Master's thesis, Université Constantine 1].

[15] :Benaboud, A. & Mourad, Z. (2018). *Etude Des Propriétés Optiques, Morphologiques, Et Photocatalytiques Des Couches Minces De L'oxyde Zinc « Zno » Dopé Au Fer* [Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi - Om-el-bouaghi].

[16]: عزوزة، أ & لحمر، م. (2022). *تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي* (cuo) *والمطعم بالسترونتيو* (sr) [Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel]**.**

[17] : Saidani, T. & Zaabat, M. (2017). *Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces Zno* [Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi - Om-el-bouaghi].

[18] : Bedia, A. (2015). *Synthese Et Caracterisation Des Nanostructures D'oxyde De Zinc (zno) Pour Des Dispositifs A Applications Biomedicales.* [Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen].

[19] : F. collignon, Cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie (CerTech) (2008).

[20] : Labrèche, F. & Brihi, N. (2018). *Elaboration Et Caractérisation Des Films Minces D'oxyde De Titan Pur Et Dopés Nd Et Ag* [Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel].

[21] : Lameche, N. (2018). *Effet Du Laser Et Du Milieu Environnant De Dépôt Sur Les Performances Des Films Des Oxydes Transparents* [Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1].

[22]: R. Faller, T. Jue, M. L. Longo, S. H. Risbud, Handbook of Modern Biophysics Biomembrane Frontiers Nanostructure Models and the Design of Life, Humana Press, USA, (2009).

[23]: K. H. Stern, Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, First Edition, Chapman and Hall, UK, (1996).

[24] :D. L. Andrews, G. D. Scholes, G. P. Wiederrecht, Comprehensive Nanoscience and Technology, First Edition, Elsevier, USA, (2011).

[25]: https://journals.openedition.org/bibnum/714.

[26] :Serrar, H., & Bouabellou, A. (2019). *Élaboration et caractérisation de couches minces à base d'oxydes* (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).

[27] :Ouarez, L. & Chelouche, A. (2021). *Synthèse De Couches Minces Nanostructurées D'oxyde De Zinc Dopé Avec Des Métaux Nobles Pour Des Applications En Photonique Et En Plasmonique* [Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira - Bejaia].

[28] : Rima, N. (2020). *Synthèse Électrochimique, Caractérisation Et Application D'oxyde De Cuivre Cuo De Type « P »* [Autre, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - Bordj Bou Arréridj].

[29] : Touri, F. (2018). Élaboration Par Voie Électrochimique Et Caractérisation Structurale Et Morphologique Des Films Minces À Base D'oxydes Et D'alliages De Zin [Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1].

[30] : https://cemas.osu.edu/capabilities/x-ray-diffraction-xrd-0/rigaku-miniflex-600

[31] :Y. Benkhetta, Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications, Thesis, Doctorate, University Biskra, 2019

[32]: Chafi, F. Z. (2017). *Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique: Experiment and Theory* [Doctoral dissertation, Université Mohammed V de Rabat]. Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat.

[33] : Khechba, M. & Bouabellou, A. (2018). *Elaboration Et Étude Des Couches Minces D'oxyde D'étain.* [Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine 1].

[34] :Aida, M. & Lamri, Z. (2017). *Cupric Oxide Thin Films Deposition For Gas Sensor Application* [Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine 1].

[35] : Guendouz, H. & Brihi, N. (2019). *Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Co-dopé Aluminium-étain Par Technique Sol-gel Spin Coating* [Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel].

[36] : Rahal, B. & Boudine, B. (2017). *Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Du Semiconducteur Zno Pures Et Dopées Par Le Cadmium* [Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine 1].

[37] : Trir, H. (2021). *Conception Des Dispositifs Optoélectroniques À Base D'oxyde De Cuivre* [Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra].

[38] : Maache, A. (2021). *Élaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou co-dopé obtenues par méthode sol-gel* [Thèse de doctorat, Université de Sétif 1]. Université Ferhat Abbas Sétif 1.

[39] : A. Hafdallah and N. Attaf, "Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique," 2007.

الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشة

III-1- تمهيد:

يُعنى هذا الفصل بدراسة وتحليل النتائج التجريبية الخاصة بالطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس، التي تم تحضيرها باستخدام تقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating) ضمن إطار طريقة محلول–هلام (Sol–Gel) شملت الدراسة ترسيب عينات من أكسيد النحاس النقي، بالإضافة إلى عينات مطعمة بعنصر الغاليوم بنسب مختلفة (3%، 6%، 9%، 12%). وقد تم تحليل الخصائص البنيوية لهذه الطبقات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية(XRD) ، إلى جانب دراسة الخصائص البصرية من خلال قياسات الامتصاص والنفاذية باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية(UV–Vis) ، كما تم فحص الخصائص الكهربائية للعينات لتقييم تأثير التطعيم على السلوك الإلكتروني للطبقات.

III-2- المواد والطرق التحضير الأغشية الرقيقة:

III-2-1- المواد الكيميائية المستخدمة:

لتحضير أكسيد النحاس الغير مطعم والمطعم بالغاليوم استخدمنا المواد الكيميائية التالية:

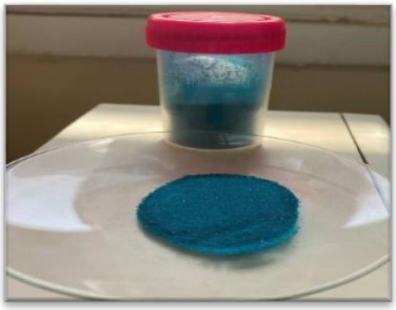
أسيتات النحاس (Copper acetate)

الصيغة الكيميائية: **$(Cu(COOCH_3)_2.H_2O)$**

الكتلة المولية: 199.65 **g/mol**

الحالة الفيزيائية: صلب

لونه: ازرق مخضر



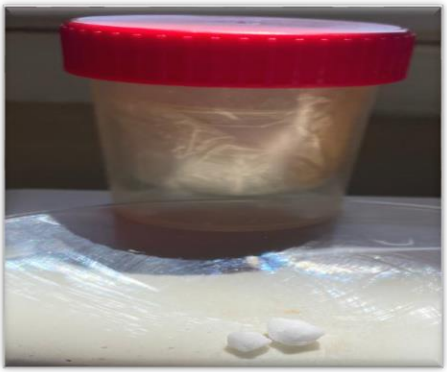
الغاليوم:

الرمز الكيميائي: Ga

الكتلة المولية: 69.723 **g/mol**

الحالة الفيزيائية: صلب

لونه: فضي لامع



مونو ايثانول أمين:

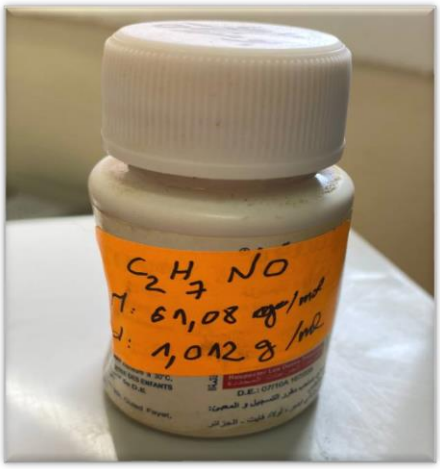
(Monoethanolamine)

الصيغة الكيميائية: $C_2\ H_7\ NO$

الكتلة المولية: 61.08 **g/mol**

الكثافة: 1.012 **g/ml**

الحالة الفيزيائية: سائل



الايثانول (Ethanol):

الصيغة الكيميائية: $C_2\ H_5\ OH$

الكتلة المولية: 46.07 **g/mol**

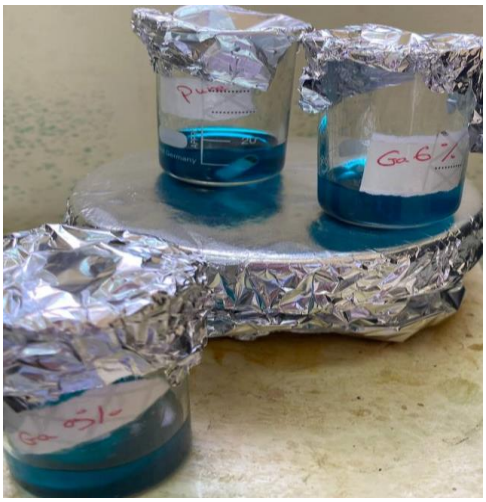
الحالة الفيزيائية: سائل

III-2-2- الأدوات المستخدمة في العمل التجريبي:

استخدمنا في هذا العمل التجريبي الأدوات أو المعدات التالية:

الخلاط المغناطيسي مع تسخين – جهاز الطلاء الدوراني (Spin coating) – فرن تجفيف

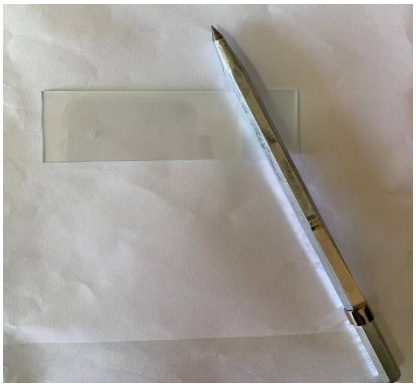
فرن حراري– ميزان إلكتروني– قلم فولاذي ذي رأس ماسي– ركائز من زجاج



الخلاط المغناطيسي مع تسخين

ميزان إلكتروني

فرن حراري



قلم فولاذي ذي رأس ماسي

ركائز من زجاج

III-3- تحضير المحلول:

من أجل ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النحاس النقي والمطعم على الركيزة زجاجية قمنا بتحضير نوعين من المحاليل:

أ- محلول أكسيد النحاس النقي:

لتحضير أكسيد النحاس النقي CuO، تم إذابة أسيتات النحاس لتوفير ذرات النحاس وفقا للنسب المولية المرجوة كسلائف، كما تم اختيار الايثانول كمادة فاعلة (كمذيب) لتوفير ذرات الأكسجين،

من أجل الحصول على طبقات ن أكسيد النحاس، التي تم حسابها من الصيغة التالية:

$$m = M.C.V$$

حيث:

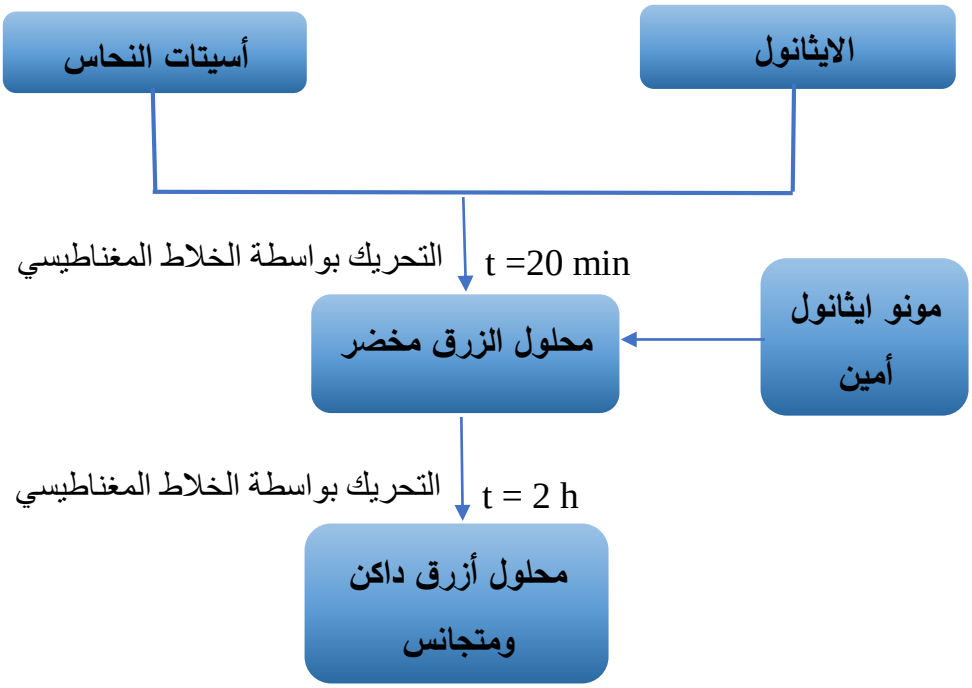
m: كتلة المادة المستخدمة (g)

M: الكتلة المولية للمادة (g/mol)

C :تركيز المحلول (mol/L)

V : حجم المحلول (L)

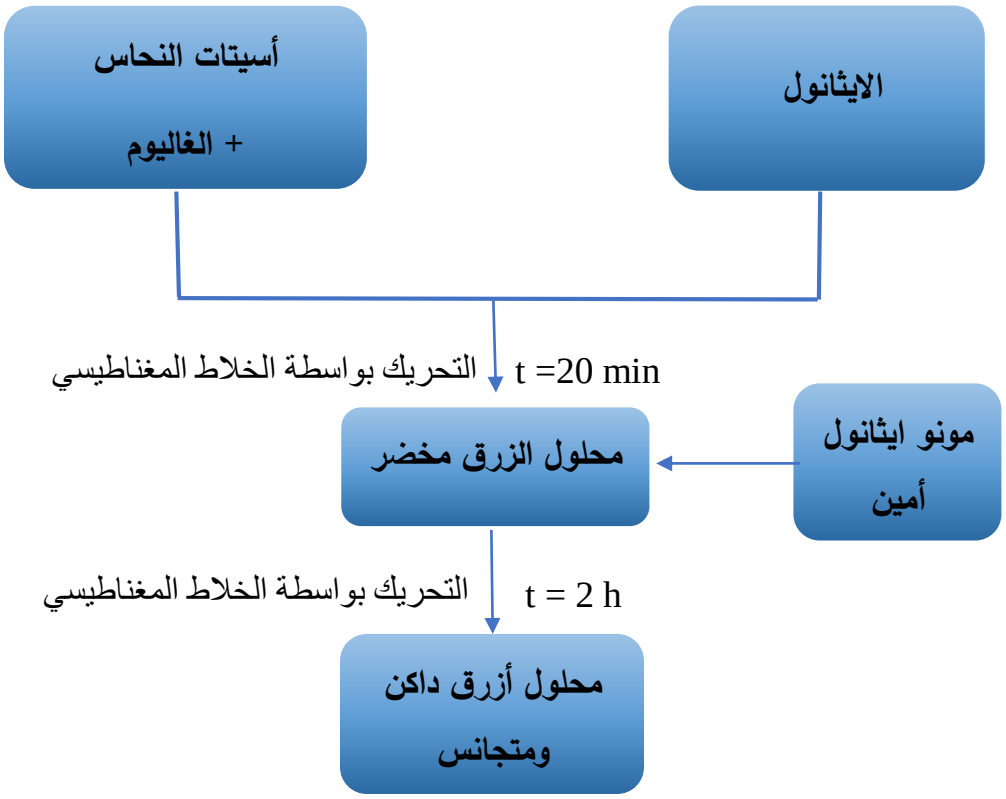
تم استعمال حجم $(10\ ml)$ من الايثانول داخل بيشر لتحضير محلول ذو تركيز $C=0.3\ mol/l$ في بداية يكون لونه ازرق مخضر وبواسطة الخلاط المغناطيسي يتم التحريك لمدة قدرها $20\ min$ بعدها نضيف حجما قدره $1\ ml$ من مونو ايثانول امين بواسطة ماصة قطرة بقطرة، هذه اللحظة يصبح لونه أزرق داكن ويترك المحلول على الخلاط المغناطيسي لمدة ساعتين على الأقل. ويتم تلخيص الخطوات في مخطط التالي:



الشكل (1.III) : مخطط بروتوكول تحضير (CuO) النقي

ب- تحضير محلول أكسيد النحاس المطعم بالغاليوم:

لتحضير محلول CuOالمطعم بنسب مختلفة من الغاليوم نستخدم نفس الشروط السابقة (كتلة اسيتات النحاس، تركيز المحلول، حجم الايثانول ومونو ايثانول أمين) يتم تلخيص الخطوات في الشكل ونحسب كتل الغاليوم المناسبة لمستويات التطعيم المختلفة (3%,6%, 9%, 12%).



الشكل(2.III): مخطط بروتوكول تحضير (CuO) المطعم بنسب مختلفة من الغاليوم (Ga)

III-4- تهيئة الركائز:

أ- اختيار الركائز:

يُعد اختيار الركيزة خطوة بالغة الأهمية في تحضير الطبقات الرقيقة، إذ يؤثر بشكل مباشر على الجودة البلورية وكذلك على الخصائص الضوئية والكهربائية لهذه الأغشية. في هذا العمل قمنا

بالعمل على ركائز من الزجاج وتم ترسيب عليها طبقات رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) وتكون هذه الركائز مستطيلة الشكل أبعادها (76.2*25.4 مم) وسمكها يتراوح بين (1 الى 1.2مم) ويتم تقطيعها باستخدام قلم فولاذي ذي رأس ماسي للحصول على ركائز مربعة الشكل، وان اختيارنا لهذا النوع من الركائز راجع الى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة وكذلك لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي مما يجعله مناسبًا لإجراء القياسات الضوئية على الطبقة الرقيقة

ب-تنظيف الركيزة:

يُعد تنظيف الركيزة خطوة أساسية وحاسمة لضمان نجاح عملية تحضير الطبقات الرقيقة. فالنظافة الجيدة للركيزة عملية ضرورية، لأن خصائص الغشاء المترسب تعتمد بشكل كبير على نظافة سطحها. وجود الغبار أو الشوائب على الركيزة قد يؤدي إلى ضعف التصاق الغشاء، مما يؤثر سلبًا على جودة الترسيب ويقلل من كفاءة النتائج النهائية.

تتم عملية تنظيف الركيزة من الشوائب باتباع الخطوات التالية:

- تنظيف الركيزة يدويا بالماء المقطر والصابون الخاص بالزجاج
- تجفيفها بالورق الماص
- وضعها وتحريكها في المحلول من الأسيتون لمدة 10 دقائق لإزالة الشوائب
- تغسل مرة ثانية بالماء المقطر
- تنقع مرة أخرى في محلول من لإيثانول لمدة 10 دقائق، يليها شطفها بالماء المقطر
- تجفيف الركيزة وحفظها في ورق الخاص.

III-5- ترسيب الأغشية الرقيقة:

III-5-1- الترسيب باستخدام تقنية الطلاء الدوراني (Spin coating):

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة على الركيزة استخدمنا جهاز الطلاء الدوراني وتتم العملية على النحو التالي:

1. تثبيت الركيزة على الحامل الجهاز
2. وضع بعض القطرات من المحلول المحضر على سطح الركيزة
3. تشغيل الجهاز، حيث تدور الركيزة لمدة 30 ثانية، مما يضمن توزيع المحلول على وجه الركيزة بالكامل وبشكل متساوٍ
4. إيقاف الجهاز. ووضعها في الفرن التجفيف لمدة 10 لتجفيفها
5. يتم تكرار عملية 9 مرات

ومن أجل ترسيب ناجح، يجب اختيار الوسائط المناسبة لترسيب الطبقات الرقيقة.

III-5-2- المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة:

تُعتبر هذه الخطوة المرحلة النهائية في عملية ترسيب الطبقات الرقيقة. فبعد تجفيف الطبقة الأخيرة، تُعرض العينة لمعالجة حرارية التي تعرف بالتلدين وذلك بوضعها في فرن عند درجة حرارة ثابتة تبلغ 500°C ولمدة زمنية قدرها ساعتين.

وتتشكل طبقة أكسيد النحاس على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية:

$$Cu\,(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O + C_2H_5OH \xrightarrow{Heat} CuO \uparrow + CH_3COCH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow + H2O \uparrow + CH_3CHO \uparrow$$

وبعد الانتهاء من هذه المعالجة الحرارية، وإخراج العينات من الفرن. الشكل يوضح الفرن المستخدم في المعالجة الحرارية. وبعدها تصبح العينات جاهزة لإجراء التحاليل والتوصيفات اللازمة في دراستنا.

III-6- النتائج و المناقشة:

يتم التعرف على المواد عادة من خلال تحديد خصائصها الفيزيائية، وهو ما يتطلب استخدام تقنيات تحليل متخصصة. فيما يلي نظرة عامة على التقنيات المستخدمة لتحليل الخصائص **البلورية، البصرية**، و**الكهربائية** للطبقات الرقيقة لـ CuO

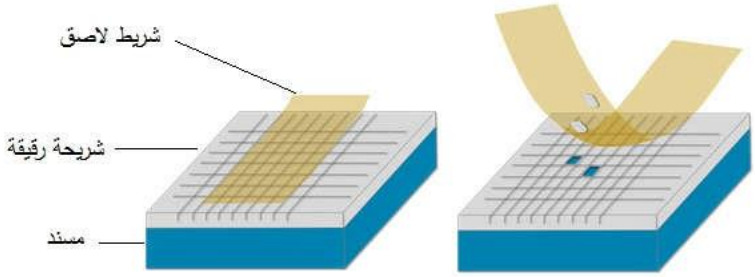
✓ **اختبار الالتصاق**

وقبل الشروع في استخدام تقنيات التوصيف لتحليل الطبقات الرقيقة، لا بد أولًا من التأكد من جودة التصاق الطبقة المترسبة على سطح الركيزة. فضعف الالتصاق قد يؤدي إلى تقشر الطبقة أثناء الفحص ويعطينا نتائج غير دقيقة

لذلك، ولتقييم قوة الالتصاق استخدمنا طرق بسيطة لكنها فعالة، من أبرزها:

- **الغسل بالماء المقطر** :حيث نقوم بغسل العينة بلطف للتحقق مما إذا كانت الطبقة ثابتة أم أنها تتأثر بالماء، مما يدل على ضعف الالتصاق.

- **اختبار الشريط اللاصق :(Tape Test)** نقوم بلصق قطعة من الشريط اللاصق على سطح العينة المحضرة ثم ننزعها بسرعة. إذا بقيت الطبقة سليمة ولم تترك أثراً على الشريط، فهذا يدل على قوة التصاق جيدة. أما إذا انفصل جزء من الطبقة، فهذا يعني أن التصاقها بالركيزة غير كافٍ.



التأكد من الالتصاق بواسطة اختبار الشريط اللاصق

من خلال هذا العمل تم اجراء الاختبارين لاحظنا التصاقا وتجانسا جيد للطبقات.

✓ قياس سُمك الطبقات الرقيقة

يُعد التحديد الدقيق لسُمك الطبقات الرقيقة أمرًا بالغ الأهمية، إذ يؤثر بشكل كبير على خصائصها وأدائها في مختلف التطبيقات. تم تقدير سماكة الطبقات الرقيقة لأكاسيد النحاس النقية والمطعّمة بأيونات الغاليوم باستخدام برنامج **HebalOptics**، الذي يعتمد على تحليل منحنيات النفاذية (Transmittance) والانعكاسية (Reflectance) المقاسة طيفيًا ضمن نطاق الأطوال الموجية (400 نانومتر–1100 نانومتر).

تم اختيار نموذج بصري مناسب يتضمن طبقة واحدة من المادة الفعالة (CuO)أو (Ga–CuO) فوق ركيزة زجاجية شفافة، مع استخدام نموذجCauchy أو Tauc-Lorentzلوصف الخصائص البصرية للطبقة .يقوم البرنامج بعملية توافق منحني (Fitting) بين البيانات النظرية والتجريبية، ويحسب السماكة الأمثل من خلال تقليل الفارق بين المنحنيات. تُمكّن هذه الطريقة من الحصول على قيمة دقيقة نسبيًا لسمك الطبقة. توضح النتائج المتحصل عليها أن سمك العينات $204{,}34nm$ = السمك

III-6-1- الخصائص البنيوية: التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية:

تم الحصول على نتائج حيود الأشعة السينية باستخدام جهاز **"Rigaku Mini Flex 600"** **في** مخبر الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها – جامعة بسكرة، وذلك باستخدام إشعاع CuKα بطول موجي قدره

$\lambda = 1.541874$ Å . وقد تم مسح جميع العينات ضمن نطاق الزوايا من 30° إلى 70°

ويتم تحديد أطياف DRX التي تم الحصول عليها باستخدام قاعدة البيانات(JCPDS) باستخدام الملف رقم 98–008–7122

الشكل**(3.III)** يمثل البطاقة رقم 98–008–7122

Name and formula

Reference code: 98-008-7122

Comments

Original ICSD space group: C12/C1. At least one temperature factor missing in the paper.
Structure type: CuO(mS8)
Z: 4
Chemical Name: Copper Oxide
Second Chemical Formula: Cu O

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2.75063	32.526	7.1
2	0	0	2	2.52893	35.468	27.6
3	1	1	-1	2.52178	35.572	76.2
4	1	1	1	2.32324	38.727	100.0
5	2	0	0	2.30943	38.968	21.2
6	1	1	-2	1.95925	46.303	2.0
7	2	0	-2	1.86401	48.818	28.8
8	1	1	2	1.77736	51.366	1.3
9	0	2	0	1.71200	53.480	10.6
10	0	2	-1	1.62162	56.721	0.4
11	2	0	2	1.58133	58.303	15.1
12	1	1	-3	1.50424	61.606	20.3
13	0	2	-2	1.41770	65.823	8.0
14	3	1	-1	1.40829	66.319	15.4
15	3	1	0	1.40419	66.538	0.4
16	1	1	3	1.37880	67.928	9.2
17	2	2	0	1.37532	68.124	14.0
18	2	2	-1	1.36115	68.932	0.4
19	3	1	-2	1.31369	71.799	0.3
20	3	1	1	1.30378	72.430	7.3
21	2	2	1	1.29554	72.965	0.3
22	0	0	4	1.26447	75.062	5.9
23	2	2	-2	1.26089	75.312	6.3
24	0	2	3	1.20125	79.770	0.1
25	2	0	-4	1.19451	80.311	2.0
26	1	1	-4	1.19390	80.361	0.2
27	3	1	-3	1.16812	82.513	4.7
28	2	2	2	1.16162	83.077	4.6
29	3	1	2	1.15656	83.522	0.2
30	4	0	0	1.15472	83.686	4.1
31	4	0	-2	1.12208	86.707	1.6
32	2	2	-3	1.12054	86.855	0.2
33	1	1	4	1.10861	88.028	0.2
34	1	3	0	1.10801	88.088	0.0
35	1	3	-1	1.09133	89.794	6.6

الشكل(3.III): **البطاقة رقم 98-008- 7122 من قاعدة البيانات(JCPDS)**

تُعد الخصائص البنيوية عاملاً أساسيًا في تفسير السلوك الكهربائي والضوئي للطبقات الرقيقة. ومن الجدير بالذكر أن أكسيد النحاس (CuO) يوجد بشكل أساسي في بنيتين بلوريتين: النظام المعيني القائم (orthorhombic) والنظام الأحادي الميل(monoclinic) .

قد تم عرض أنماط حيود الأشعة السينية لطبقات المحضرة للعينات الغير المطعمة لأكسيد النحاس والمطعمة بتراكيز مختلفة من الغاليوم (3%,6%, 9%, 12%) بتقنية الطلاء الدوراني

تم تحضير طبقات أكسيد النحاس على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating)، كما هو موضح في الشكل .(III.4) أظهرت أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) طورًا بلوريًا ثابتًا من نوع أحادي الميل(Monoclinic) ، وقد تم تأكيد ذلك من خلال مطابقة النتائج مع بطاقة بيانات (JCPDS) رقم 98-008-7122، مما يدل على أن البنية البلورية الأساسية لأكسيد النحاس لم تتغير بشكل جوهري بعد عملية التطعيم.

من خلال تحليل منحنيات الحيود، تم رصد عدة قمم رئيسية عند الزوايا $2\theta = 35.56°$، $38.71°$، و$48.82°$، والتي تتوافق مع المستويات البلورية $(11\bar{1})$، (200)، و$(20\bar{2})$ على التوالي. كما ظهرت قمم إضافية ضعيفة تشير إلى المستويات (202)، $(1\bar{1}3)$، و(220)، وهو ما يعكس درجة جيدة من التبلور.

تشير هذه النتائج إلى أن إضافة عنصر الغاليوم (Ga) لم تؤدِ إلى ظهور أطوار بلورية جديدة أو قمم غريبة في طيفXRD ، وهو ما يدل على عدم تكون شوائب أو أطوار ثانوية. ويُستنتج من ذلك أن ذرات الغاليوم اندمجت بنجاح داخل الشبكة البلورية لأكسيد النحاس، دون أن تُحدث خللاً كبيرًا في بنيته الأصلية[1].

من خلال تحليل للمنحنيات الشكل**(4.III)** تبين وجود تغير في شدة القمم حيث عند زيادة في تركيز الغاليوم يقابله نقصان في شدة القمم العينات المطعمة مقارنة بالعينة النقية لأكسيد النحاس .ويفسر ذلك الى استبدال أيونات الغاليوم (Ga^{3+}) محل أيونات النحاس (Cu^{2+}) في شبكة البلورية لـ CuO

يؤدي هذا الفرق في الحجم الأيوني إلى تقليص المسافات بين الذرات، مما يسبب انضغاطًا في الشبكة البلورية ،ما يؤدي الى انخفاض في حجم الخلية كما تبينه نتائج **الجدول (1.III)** وهذا راجع أولا الى نصف القطر الأيوني حيث يمتلك الغاليوم (Ga^{3+}) نفس قطر أيوني أصغر (0.62Å) مقارنة بأيون النحاس (Cu^{2+}) الذي يقدر نصف قطره الأيوني (0.73Å). وثانيا امتلاك الغاليوم شحنة أعلى (+3) من شحنة النحاس (+2) فتدخل الشحنة إضافية داخل الشبكة هذا الفرق في الشحنة يؤدي إلى عدم توازن في الشحنات داخل الشبكة البلورية، مما يستدعي إعادة توزيع الشحنات وهذا يؤدي الى تقارب الأيونات داخل الشبكة مما يسبب في انضغاط الشبكة وتغير في البنية البلورية[2] . نتيجة لذلك من المتوقع ان يحدث نقصان في شدة القمم.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية الموضّحة في الشكل**(4.III)** أن جميع الطبقات CuO، سواء النقية أو المطعّمة بالغاليوم، تمتاز بقمم حيود بارزة، لا سيما عند المستوى البلوري (111−)، والذي يُعد الاتجاه المفضل لنمو البلورات. يُعزى هذا إلى انخفاض الطاقة السطحية لهذا الاتجاه، مما يُوفّر بيئة ترابط ذرية مستقرة ويُعزز من النمو البلوري عبر تقليل الحواجز الطاقوية.

بمقارنة الأنماط المختلفة، نلاحظ أن قمم الحيود في العينات المطعمة بالغاليوم قد أزاحت نحو زوايا حيود أكبر (2θ) ، وهو ما يشير إلى **نقصان في المسافة البينية بين المستويات الذرية (d−spacing)**

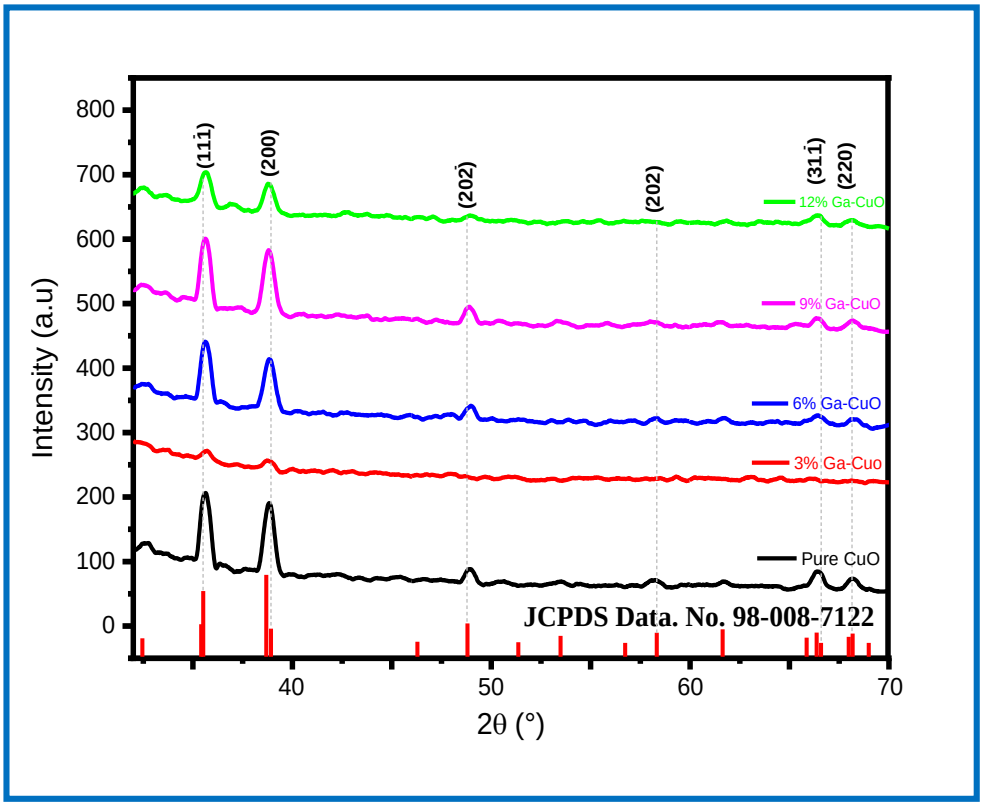
يمكن تفسير هذا التغير بأنه نتيجة **انكماش الشبكة البلورية** عند استبدال أيونات النحاس Cu^{2+} (نصف قطر أيوني ≈ 0.73 Å) بأيونات الغاليوم(Ga^{3+} نصف قطر أيوني ≈ 0.62Å) ، حيث أن هذا الاختلاف في الحجم يؤدي إلى تقارب الذرات داخل الشبكة [3]. يمكن ربط هذا التغير بمعادلة براغ:(Bragg’s Law)

إن الزيادة في زاوية (2θ) تؤدي بالضرورة إلى نقصان فيd، مما يؤكد حدوث انكماش في البنية البلورية مع التطعيم.

عند تحليل عرض القمم عند نصف الارتفاع(FWHM) ، والمُبيّن في الجدول **(III. 2)** ، لوحظ أن FWHMيزداد بوضوح في العينات المطعّمة (خصوصًا عند نسب% 3،% 6، و%12) مقارنة بالعينة النقية. هذه الزيادة تُعزى إلى **انخفاض درجة التبلور (crystallinity)** الناتج عن إدخال شوائب الغاليوم التي تُعيق النمو البلوري المنتظم. لحساب القد الحبيبي، استُخدمت معادلة شيرر Scherrer

تُظهر هذه العلاقة أن زيادة β(اتساع القمم) تقود إلى نقصان في D، وهو ما يُشير إلى أن التطعيم بالغاليوم يؤدي إلى **تقليص القد الحبيبي وإدخال تشوهات بلورية (microstrain)** إضافية في الشبكة.

كما أن الفرق في الشحنة بين Ga^{3+} و Cu^{2+}قد يُحدث خللًا في توازن الشحنات داخل الشبكة، مما يستدعي إعادة توزيع الأيونات وتعزيز التراكم الإجهادي، وهو ما يُفسر سلوك الانكماش والتشتت البلوري الإضافي في العينات المطعمة [4].



الشكل(4.III) :تحليل أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لعينات (x=3% 6%,9%12%)

$Cu_{1-x}Ga_xO$

تعد معاملات الشبكة البلورية وتحديد القد الحبيبي (Crystallite Size, D)، و التشوه (Strain)، وكثافة الإنخلاعات (Dislocation Density)من المؤشرات البنيوية المهمة التي تُستخدم لتوصيف الطبقات الرقيقة وتحليل بنيتها البلورية بدقة. فيما يلي شرح لكل من هذه المؤشرات:

يتم حساب معاملات الشبكة a وb وc للخلية أحادية الميل باستخدام **المعادلة (II.1)** وحجم وحدة الخلية كما هو مفصل في **الجدول (1.III)** الذي يمثل معاملات الشبكة وحجم V لكل من أكسيد النحاس CuO النقي والمطعم بالغاليوم حيث تظهر النتائج من خلال تحليلها أن معاملات الخلية

تنخفض مع ازدياد تركيز التطعيم بشكل طفيف مقارنة بالعينة النقية الخاصة بـCuO .ويفسر ذلك على حدوث انكماش في شبكة البلورية ناجم عن الفرق في الأحجام الأيونية والشحنة.بين أيونات الغاليوم والنحاس عندما يحل ايون الغاليوم محل النحاس في شبكة البلورية لـ CuO وبكونه يمتلك نصف قطر ايوني أصغر مقارنة بالنحاس فيحدث انكماش في شبكة البلورية [5] .

رغم ذلك أظهرت العينة المطعمة ب 6% سلوكا مغايرًا تم ملاحظة زيادة طفيفة في حجم الخلية.

الجدول (1.III) قيم ثوابت الشبكة للطبقات الرقيقة المطعمة $Cu_{1-x}Ga_xO$

(x=3% 6%,9%12%) المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني مقارنة بالطبقات CuO النقية

العينة	ثابت الشبكة(Å)			
	a=	b=	c=	V(Å)=
CuO النقية	4.6972	3.4258	5.1380	81.5450
3% Ga-CuO	4.6829	3.4286	5.1307	81.4212
6% Ga-CuO	4.6831	3.4291	5.1308	81.5612
9% Ga-CuO	4.6826	3.4282	5.1376	81.4167
12% Ga-CuO	4.6819	3.4236	5.1371	81.3865

تم حساب القد الحبيبي D باستخدام **معادلة شيرر (II. 3)**كما موضح في **الجدول (2.III)**

حيث أظهرت النتائج أن مع زيادة تركيز التطعيم الغاليوم عن % 9 يؤدي الى انخفاض حجم القد الحبيبي وهذا راجع الى اختلاف في نصف القطر الأيوني والشحنة بين الغاليوم (Ga^{3+}) و النحاس

(Cu^{2+}) كما شرحنا سابقا ، فإن الفرق في أنصاف الأقطار الأيونية يُحدث تشوهًا في الشبكة البلورية ، مما يعيق نمو البلورات[3] .

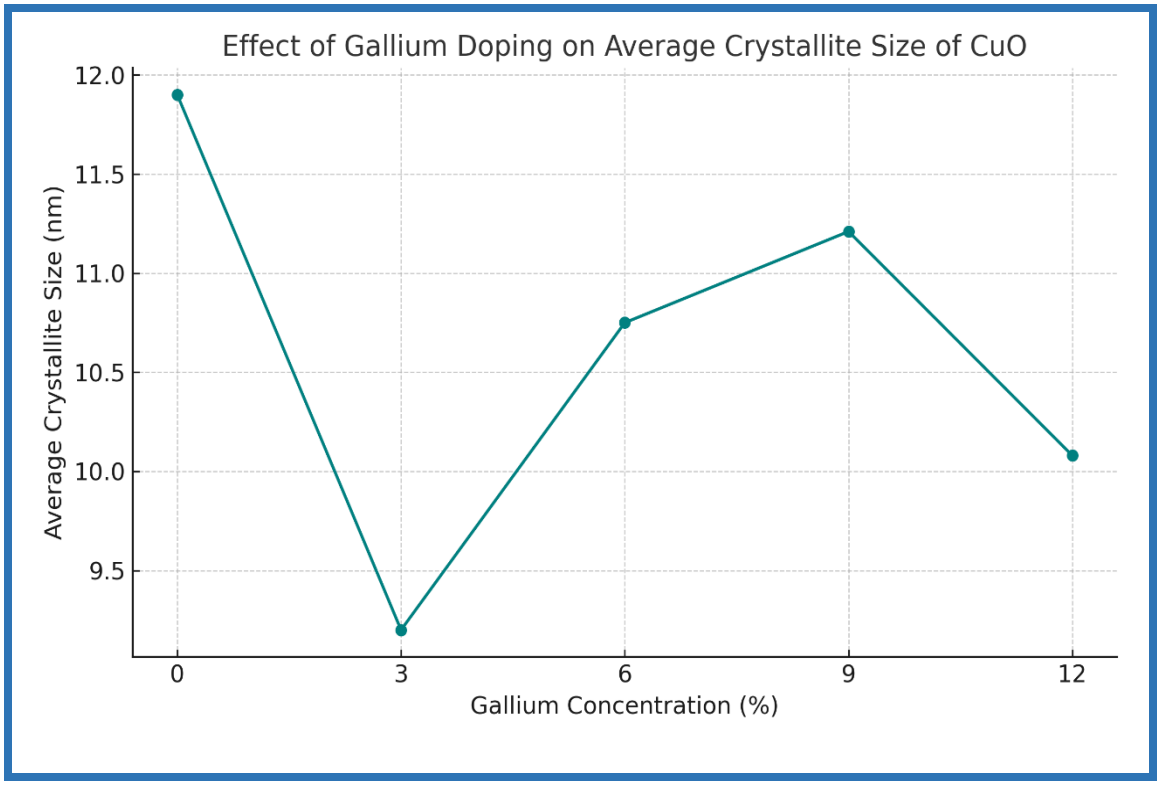
وتم حساب القد الحبيبي من خلال قيم (FWHM) باستخدام معادلة شيرر:

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \qquad \textbf{(III.1)}$$

حيث:

β: زاوية القمم عند نصف الارتفاع

θ:زاوية الحيود بوحدة الرديان



الشكل(5.III): تأثير التطعيم بالغاليوم Ga على متوسط القد الحبيبي CuO

من نتائج المتحصل عليها ومن مقارنة العينة النقية بالعينات المطعمة نجد أن تطعيم أوكسيد النحاس (CuO)بذرات الغاليوم (Ga) يؤدي إلى تغيّر غير خطي في متوسط القد الحبيبي. لوحظ أن القد الحبيبي انخفض بشكل واضح عند تركيز 3% من الغاليوم، ويُعزى ذلك إلى إدخال أيونات Ga^{3+} في الشبكة البلورية لـCuO ، مما سبب تشوهات بنيوية وإجهادات داخلية تؤثر سلبًا على نمو البلورات، وتؤدي إلى تكوين عدد أكبر من الأنوية البلورية ذات الأحجام الصغيرة. ومع زيادة تركيز الغاليوم إلى 6 % و9%، سُجّل ارتفاع تدريجي في القد الحبيبي، مما يشير إلى حدوث نوع من الاستقرار البنيوي أو إعادة ترتيب داخلي للشبكة البلورية، ساعد على تحسين نمو البلورات من خلال آلية محتملة كـ "إعادة التبلور". إلا أن هذا الاتجاه لم يستمر، حيث لوحظ انخفاض جديد في القد الحبيبي عند تركيز 12 %، ويُحتمل أن يكون ذلك نتيجة لتشبع الشبكة بأيونات الغاليوم، مما أعاد إحداث اضطرابات داخلية، وبالتالي إعاقة النمو البلوري من جديد.

الجدول (III. 2) قيم القد الحبيبي للطبقات الرقيقة المطعمة $Cu_{1-x}Ga_x O$

(x=3% 6%,9%12%) المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني مقارنة بالطبقات CuO النقية

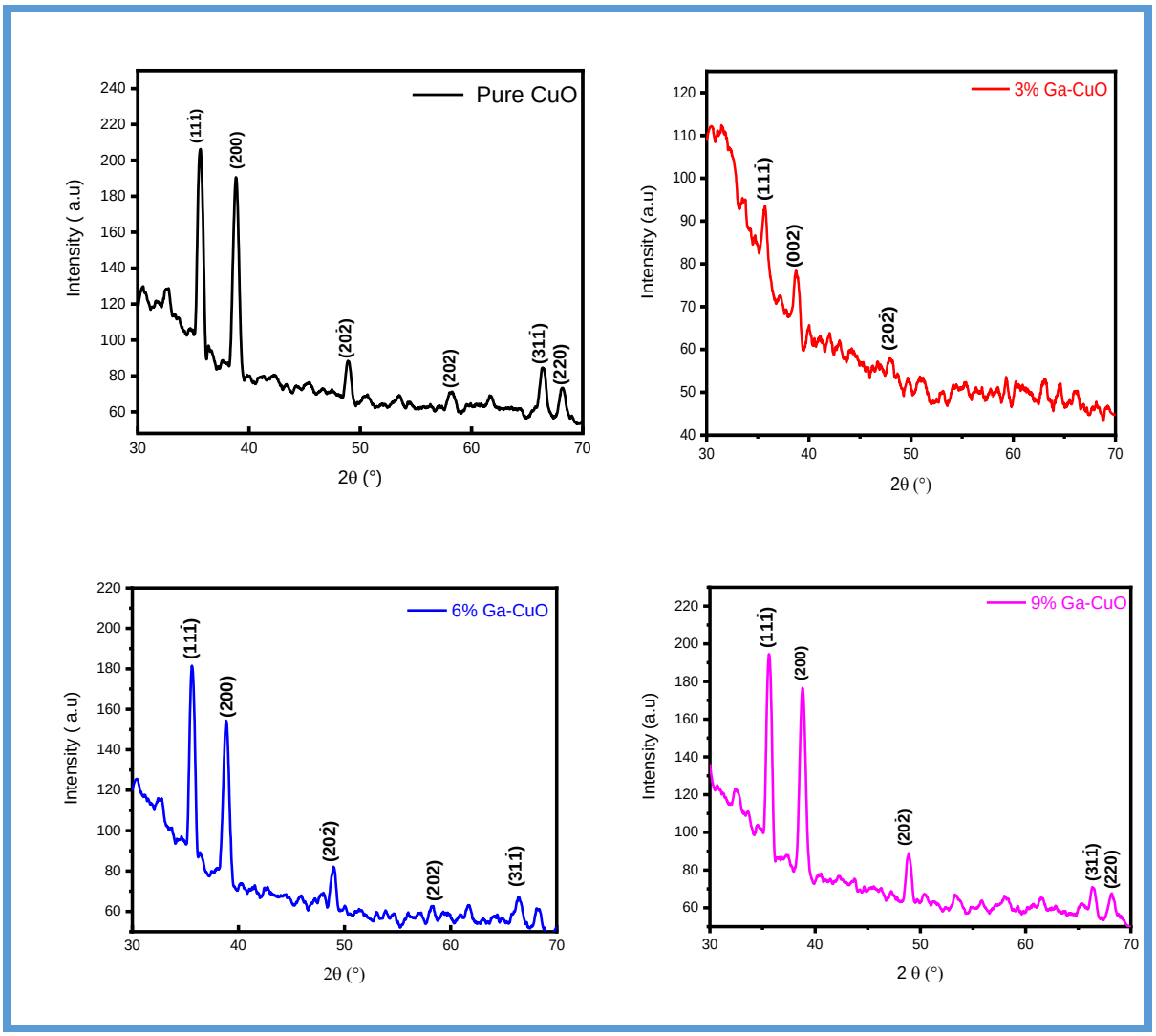
العينة	2θ (°)	المستوى (hkl)	FWHM (°)	القد الحبيبي D (nm)	متوسط القد الحبيبي D (nm)
CuO النقية	35.64	(-111)	0.699	11.932	11.901
	38.84	(200)	0.709	11.87	

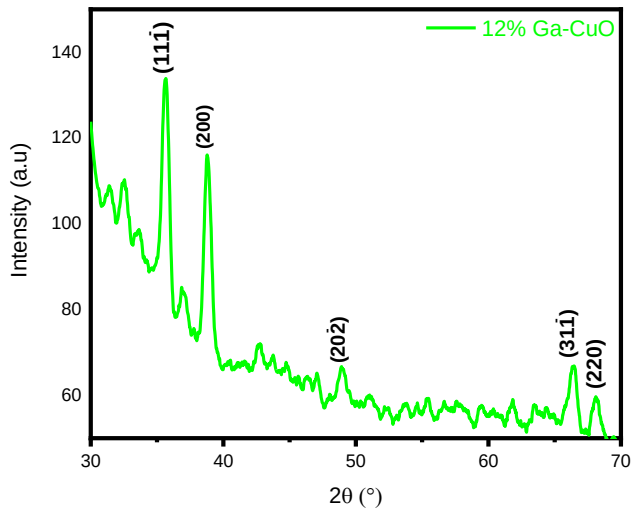
3% Ga-CuO	35.70	(-111)	0.871	9.662	9.203
	38.74	(200)	0.954	8.744	
6% Ga-CuO	35.62	(-111)	0.737	11.131	10.75
	38.84	(200)	0.812	10.37	
9% Ga-CuO	35.62	(-111)	0.726	11.48	11.205
	38.90	(200)	0.770	10.93	
12% Ga-CuO	35.66	(-111)	0.784	10.74	10.0785
	38.78	(200)	0.886	9.417	

أظهرت تحليل نتائج **الجدول (III. 3)** بالإضافة إلى تغيرات القد الحبيبي، أظهرت الحسابات المتعلقة بالتشوه (ε)وكثافة الانخلاعات (δ) سلوكًا متوافقًا مع تأثير تطعيم CuOبالغاليوم .حيث ارتفع كل من التشوه وكثافة الانخلاعات بشكل ملحوظ عند تركيز Ga 3%، مما يدل على زيادة في التشوهات البنيوية والعيوب البلورية، وهو ما يتماشى مع الانخفاض الحاد في القد الحبيبي عند هذا التركيز .ومع زيادة التطعيم إلى 6% و9%، لوحظ انخفاض في كل من التشوه وكثافة الانخلاعات، ما يعكس تحسنًا في انتظام البنية البلورية وتقليل العيوب، وهو ما يفسر الزيادة التدريجية في القد الحبيبي في هذه النطاقات .إلا أن هذا الاتجاه انعكس مجددًا عند تركيز 12%، حيث سُجّل ارتفاع نسبي في كل من التشوه وكثافة الانخلاعات، مما يشير إلى إعادة تشوه الشبكة البلورية نتيجة تشبعها بذرات الغاليوم، وبالتالي تقليل نمو البلورات مرة أخرى[2] .

الجدول (III. 3) قيم التشوه (ε) وكثافة الانخلاعات (δ) للطبقات الرقيقة المطعمة $Cu_{1-x}Ga_xO$(x=3% 6%,9%12%) المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني مقارنة بالطبقات النقية CuO

العينة	CuO نقي	3% Ga-CuO	6% Ga-CuO	9% Ga-CuO	12%Ga-CuO
التشوه(ε) (10^{-2} x)	0.29	0.37	0.32	0.31	0.34
كثافة الانخلاعات δ (x10^{14} lines) m^{-2}	7.059	11.89	8.55	7.97	9.965





الشكل (III.6) أنماط حيود الأشعة السينية للعينة النقية و $Cu_{1-x}Ga_xO$

(x=3% 6%,9%12%) المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني

III-6-2- الخصائص الضوئية:

في هذا العمل، تم إجراء التوصيف البصري باستخدام مطيافيةUV-Visible . للطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس CuO سواء المطعمة او غير المطعمة بالغاليوم بنسب مختلفة (3%,6%, 9%, 12%). وذلك بهدف كيفية تأثير إضافة الغاليوم بكميات مختلفة على الخصائص البصرية. ومن اهم هذه الخصائص: النفاذية، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ، ومعامل التخامد.

III-6-2-1- طيف النفاذية:

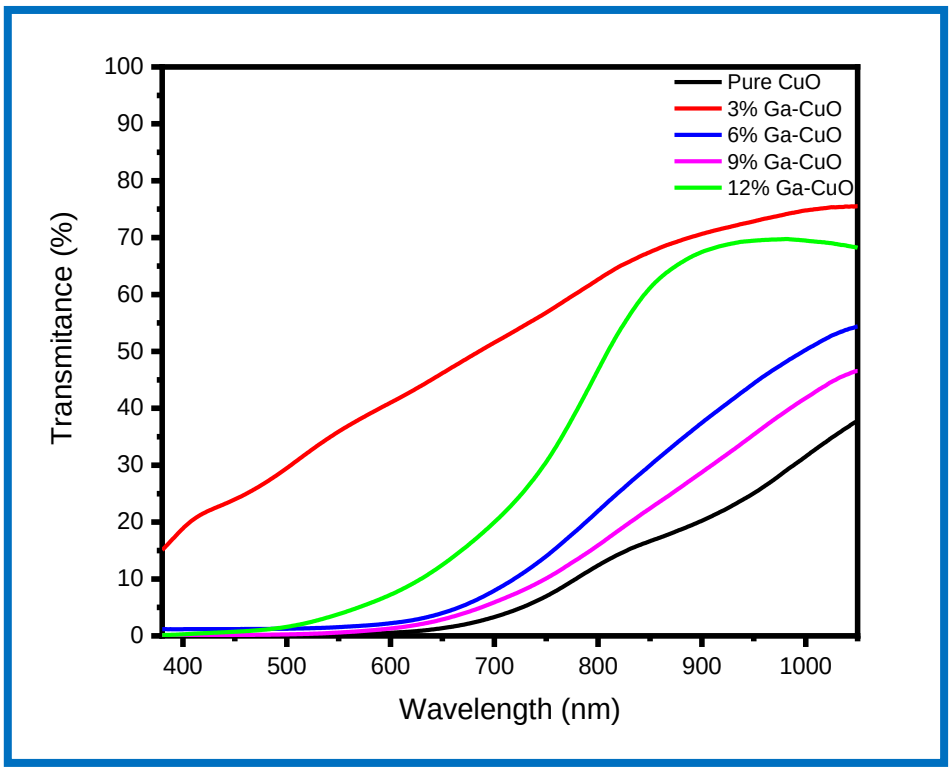
أظهرت منحنيات النفاذية الضوئية لأغشية CuOالمطعّمة بالغاليوم، والمبيّنة في **الشكل(III.7)** ، سلوكًا بصريًا متباينًا بوضوح تبعًا لتركيز عنصر الغاليوم .حيث سجّلت العينة النقية أقل نسبة نفاذية عبر النطاق الطيفي المدروس(400–1100 nm) ، مما يعكس الامتصاص العالي للضوء، وهو ما

يتماشى مع طبيعته كأشباه موصلات من نوع (p–type) ذات فجوة طاقية ضيقة، مع وجود عدد قليل من مواقع العيوب أو الشوائب التي تسمح بمرور الضوء.

ومع تطعيم CuOبنسبة 3% من الغاليوم، لوحظ ارتفاع حاد في النفاذية، تجاوز 85%عند الأطوال الموجية الأكبر من 900 nm. يُعزى هذا السلوك إلى إدخال شوائب (Ga^{3+})التي تسببت في اضطراب في الشبكة البلورية، مما أدى إلى تقليل كثافة مواقع الامتصاص الضوئي، وبالتالي ارتفاع النفاذية . كما ساهمت الزيادة في التشوه البنيوي وكثافة الانخلاعات عند هذا التركيز في تكوين مستويات طاقة محلية داخل الفجوة البصرية، تسمح بمرور عدد أكبر من الفوتونات.

عند زيادة تركيز الغاليوم إلى 6%و9%، انخفضت النفاذية نسبيًا مقارنة بـ3%، لكنها بقيت أعلى من العينة النقية .ويدل هذا على تحسن تدريجي في انتظام البنية البلورية وانخفاض كثافة الانخلاعات، مما زاد من قدرة المادة على امتصاص الضوء مجددًا .يفسر ذلك أيضًا بالتماسك الأفضل بين البلورات وتحسن حجمها، كما دلّت عليه نتائج XRD .

أما عند تركيز Ga 12%، فقد ارتفعت النفاذية مرة أخرى إلى قيم تقارب 80%، وهو ما قد يرتبط بتشبع مواقع Cu^{2+}بأيونات Ga^{3+}، مما يؤدي إلى إعادة تشكّل عيوب جديدة مثل الفراغات أو التشوهات في الشبكة البلورية، وبالتالي تقليل فعالية الامتصاص وزيادة انتقال الضوء .هذه السلوكيات تدل على أن تطعيم CuOبالغاليوم يؤثر بشكل غير خطي على خصائصه البصرية، مما يجعله مادة واعدة للتطبيقات التي تتطلب التحكم بالشفافية والامتصاص مثل الخلايا الشمسية والطلاءات البصرية [7–6].



الشكل (7.III): أطياف النفاذية البصرية للطبقات و $Cu_{1-x}Ga_xO$ الرقيقة المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني عند نسب تطعيم مختلفة (x=3% 6%,9%12%) مقارنة مع الطبقات الغير مطعمة

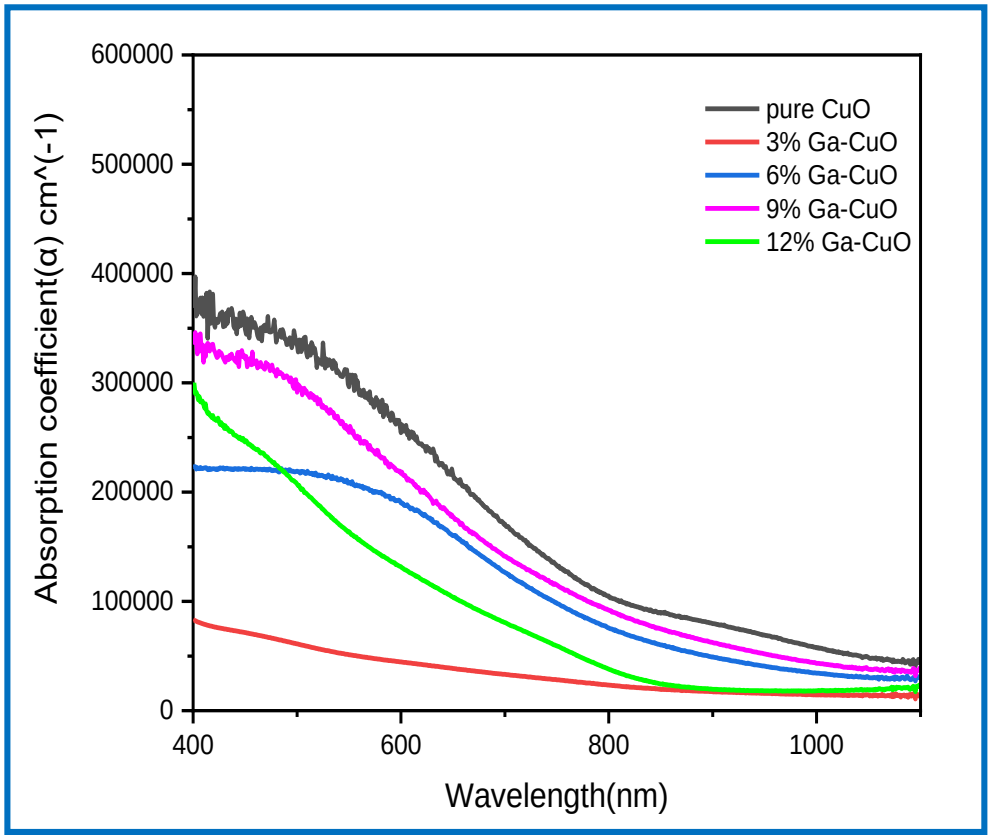
III-6-2-2- معامل الامتصاص:

يعطى معامل الامتصاص α بالصيغة التالية **(9.II)** :

$$\alpha_{\alpha = \frac{1}{t} ln \frac{1}{T_r}}$$

t : هو سمك الطبقة

T: هي النفاذية



الشكل (8.III): يمثل تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة لمختلف العينات المدروسة

تشير نتائج المنحنى **الشكل (8.III)** أن معامل الامتصاص يكون منخفض في الأشعة فوق البنفسجية ومن حين يُلاحظ ازدياد تدريجي في معامل الامتصاص عند الانتقال الى نطاق الضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة. كما هو ملاحظ أن معامل الامتصاص يتناقص بازدياد الطول الموجي بسبب طاقة الفوتونات الساقطة أقل من قيمة نطاق الطاقة، ونشهد أعلى معامل امتصاص كان عند الزيادة في التركيز وبالأخص عند التركيز 9% مقارنة بالعينة النقية لأكسيد النحاس عند النطاق لمرئي ويعزى الى تأثير التطعيم الذي يعزز من توليد الثنائيات إلكترون–ثقب، وكما يساهم زيادة تركيز التطعيم بالغاليوم في تقليل العيوب وانتظام البلورة وتقليل عرض فجوة الطاقة، وهذا يمسح بانتقال

لإلكترونات من نطاق التكافؤ الى نطاق التوصيل. ومن الجدير بالذكر أن وجود حافة حادة نوعا ما عند كل العينات ماعدا العينة 3% عند طول الموجي بتقريب 650 نانومتر يعني ان المادة تمتص الضوء بفعالية عند هذه النقطة ثم يحدث تغير سريع أو فجائي في الامتصاص يتوقف فجأة عند الطول الموجي قريب من 1000nm كما ورد في [1,8] .

III-6-2-3- معامل التخامد:

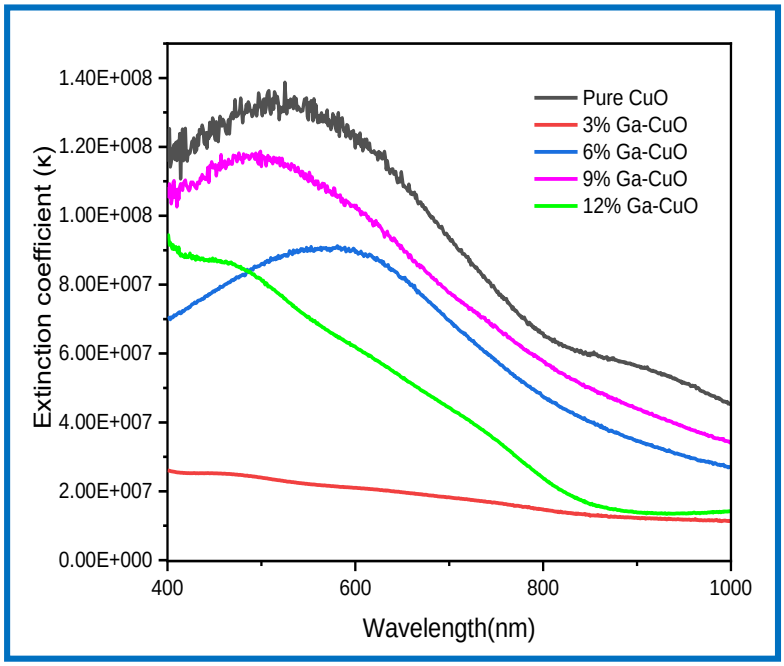
علاقة بين معامل الامتصاص α للطبقات ومعامل التخامد k موضح في **معادلة(8.II)** والتي تكتب عادة على نحو التالي :

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

وفقا **لشكل (9.III):** لقد أظهرت النتائج معامل التخامد في جميع الطبقات تطابقا واضحا مع أطياف معامل الامتصاص **الشكل(8.II).**

من خلال منحنيات لاحظنا جميع العينات تظهر تناقصا تدريجي في معامل التخامد k مع زيادة في الطول الموجي في(منطقة القريبة من الأشعة تحت الحمراء) ، العينة النقية لأكسيد النحاس تسجل أعلى قيمة لمعامل التخامد من 400 نانومتر الى 800 نانومتر مما يشير على انها تمتص الضوء أكثر من العينات المطعمة بتراكيز مختلفة من الغاليوم ، ومع زيادة نسبة التركيز 9%,6%،12% ينخفض معامل التخامد بشكل واضح وهذا يشير الى انخفاض الامتصاص الضوء بسبب تحسن في بنية الطبقة الرقيقة، اما بالنسبة للعينة ذات تركيز 3% تشهد اقل قيمة لمعامل التخامد لكونها تتميز

بشفافية عالية .وبالتالي وجود علاقة قوية بين معامل الامتصاص ومعامل التخامد وهذا الأخير مرتبط مباشرة بمعامل الامتصاص [9] .



الشكل (9.III): يمثل تغيرات معامل التخامد بدلالة طول الموجة لطبقات الرقيقة $Cu_{1-x}Ga_xO$ المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني عند نسب تطعيم مختلفة (x=3% 6%,9%12%) مقارنة مع الطبقات الغير مطعمة

III-6-2-3- الفجوة البصرية (E_g) وطاقة أورباخ(E_u) :

يبين الجدول والشكل قيم كل من فجوة الطاقة (E_g) و طاقة أورباخ (E_u) للطبقات الرقيقة لـ CuO الغير مطعمة والمطعمة بالغاليوم بنسب مختلفة بالغاليوم.

تم حساب فجوة الطاقة (E_g) باعتماد علاقة Tauc :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \quad \text{(III.2)}$$

تم تحديد قيمة فجوة الطاقة البصرية (Eg) لطبقات CuOالمحضرة، سواء النقية أو المطعمة بالغاليوم، من خلال تحليل منحنيات Tauc والتي تمثل العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون hν، كما هو موضح في الشكل **(11.III)**.

حيث يتم تحديد قيمة Eg من خلال رسم مماس للجزء الخطي من المنحنى وتمديده حتى يتقاطع مع محور الطاقة (hν) عند النقطة التي يكون فيها $(\alpha h\nu)^2=0$. تمثل نقطة التقاطع هذه فجوة الطاقة البصرية.

وفقًا للجدول، فإن فجوة الطاقة لطبقة النقية من CuO بلغت حوالي **1.70 eV**، بينما تراوحت القيم بالنسبة للعينات المطعمة بين **1.58 eV**إلى**1.83 eV** .

بالنسبة للعينات المطعمة بتراكيز **3%**و**6%** و**9 %**من الغاليوم، لوحظ **انخفاض تدريجي في قيمة فجوة الطاقة** مقارنة بالعينة النقية.

يُعزى هذا الانخفاض إلى زيادة في كثافة الانخلاعات البنيوية الناتجة عن إدخال أيونات Ga^{3+} في شبكةCuO ، مما يؤدي إلى اضطراب في البنية البلورية وتوسّع في ما يُعرف بذيل أورباخ (Urbach tail)، وهو الامتداد الأسي لحافة الامتصاص في المواد غير المتبلورة أو المعيبة،

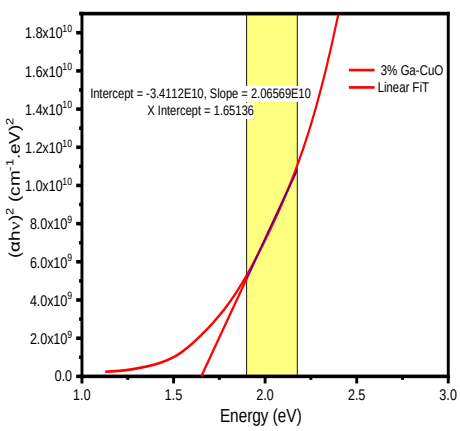
حيث E_uهو طاقة أورباخ، والتي ترتبط عكسيًا بدرجة ترتيب البنية. كلما زادت E_u، دلّ ذلك على وجود اضطراب بلوري أكبر[11] .

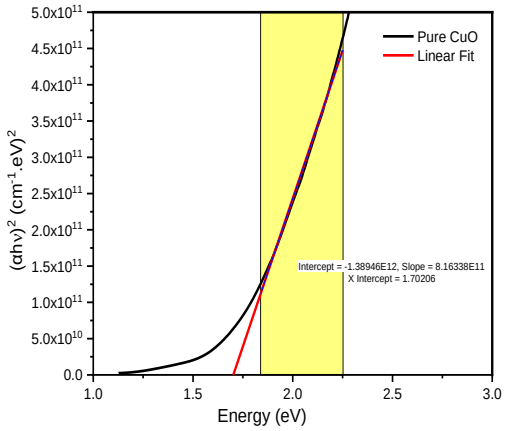
كما أن التطعيم بالغاليوم يمكن أن يؤدي إلى **تكوّن فجوات نحاسية (Cu vacancies)** أثناء عملية التلدين، مما يرفع تركيز الثقوب (p–type carriers) ويُعزز تكوين أطوار إضافية من CuO أو Cu_2O، وهي عوامل تُساهم مجتمعة في تقليل فجوة الطاقة البصرية.

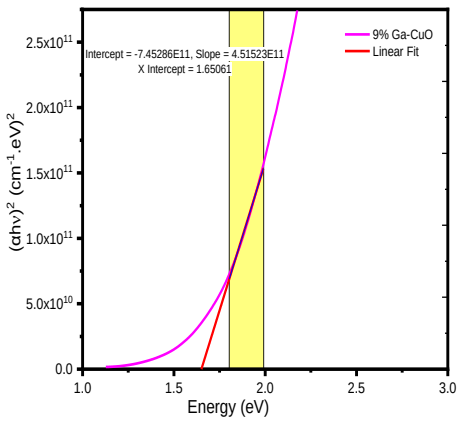
أما بالنسبة للغشاء المطعّم بنسبة **12% Ga**، فقد لوحظ **ارتفاع مفاجئ في قيمة فجوة الطاقة إلى 1.83 eV** ، ويمكن تفسير هذا السلوك بكونه نتيجة لتغيرات في **القد الحبيبي (grain size)** أو **تغيّرات في الطور البلوري**. زيادة التركيز في هذه المرحلة قد تؤدي إلى إعادة ترتيب بنيوي نانوي في المادة، أو إلى تكون أطوار أكثر انتظامًا وأقل عيبًا، ما يؤدي إلى توسيع فجوة الطاقة مرة أخرى[9] .

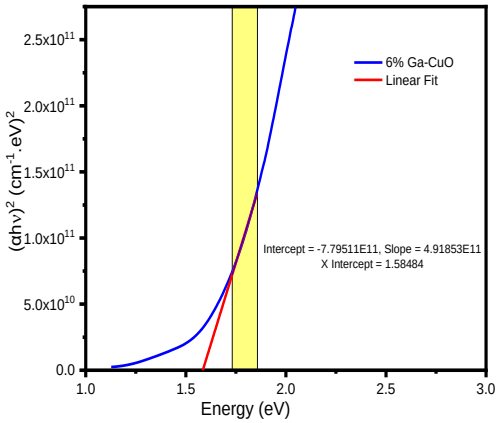
الجدول (III. 4) قيم المعاملات البصرية لطبقات أكسيد النحاسCuO الرقيقة النقية والمطعمة بالغاليوم Ga

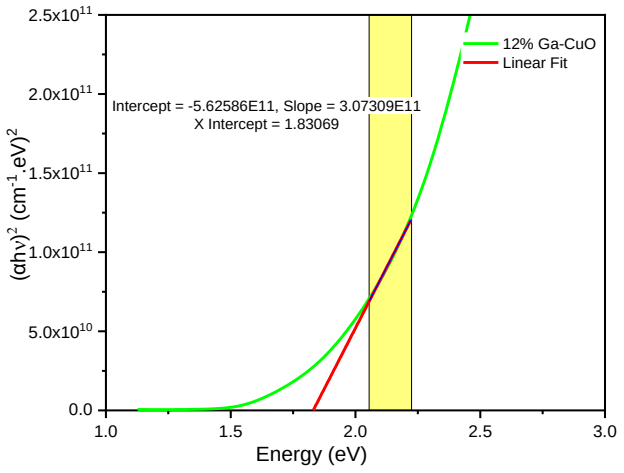
العينة	CuOنقي	3% Ga–CuO	6% Ga–CuO	9% Ga–CuO	12%Ga–CuO
فجوة الطاقة البصرية E_g (eV)	1.70	1.65	1.58	1.65	1.83
طاقة أورباخ E_u (eV)	0.49	0.53	0.45	0.51	0.23


3% Ga-CuO
Linear FiT
Intercept = -3.4112E10, Slope = 2.06569E10
X Intercept = 1.65136
(αhν)² (cm⁻¹.eV)²
Energy (eV)


Pure CuO
Linear Fit
Intercept = -1.38946E12, Slope = 8.16338E11
X Intercept = 1.70206
(αhν)² (cm⁻¹.eV)²
Energy (eV)

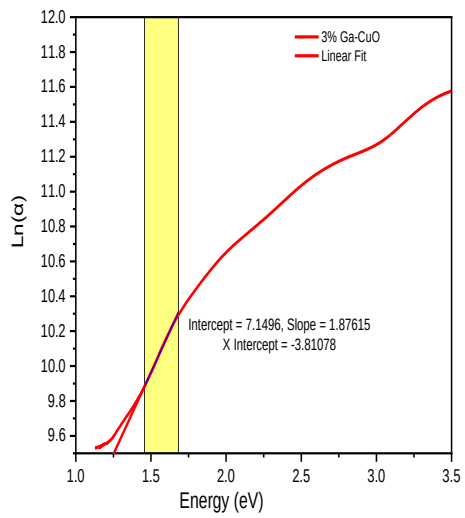

9% Ga-CuO
Linear Fit
Intercept = -7.45286E11, Slope = 4.51523E11
X Intercept = 1.65061
(αhν)² (cm⁻¹.eV)²
Energy (eV)

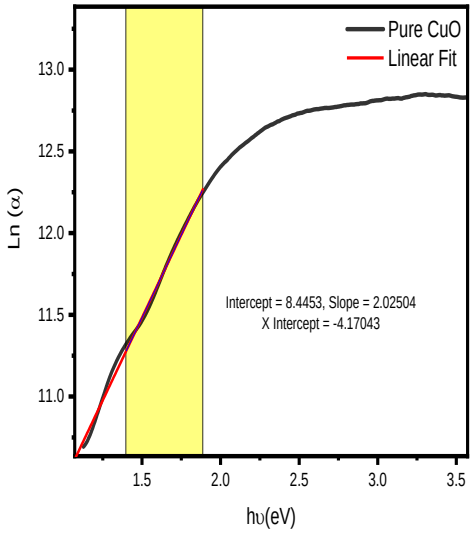

6% Ga-CuO
Linear Fit
Intercept = -7.79511E11, Slope = 4.91853E11
X Intercept = 1.58484
(αhν)² (cm⁻¹.eV)²
Energy (eV)

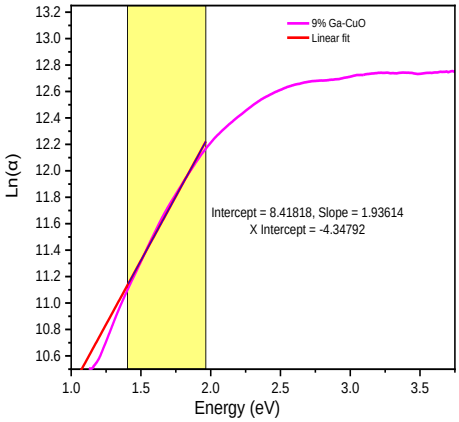


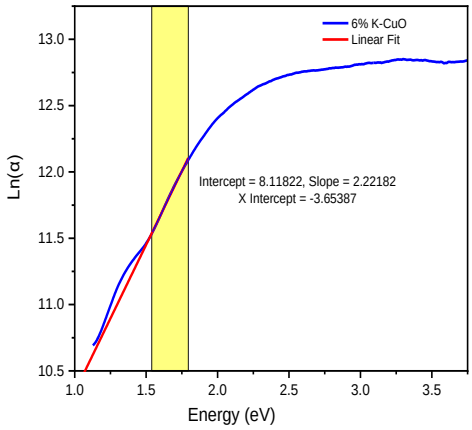
الشكل (10.III) :منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لطبقات الرقيقة $Cu_{1-x}Ga_xO$ المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني عند نسب تطعيم مختلفة (x=3% 6%,9%12%) مقارنة مع الطبقات الغير مطعمة

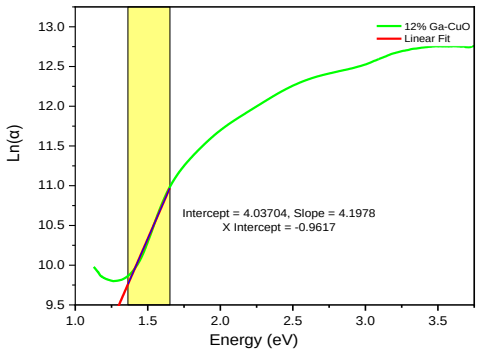
وكما يفسر النقصان في فجوة البصرية الطاقية بإضافة عنصر الغاليوم ، الذي يؤدي بدوره في تغير في شبكة البلورية ناتج عن استبدال ايونات النحاس Cu^{2+} بأيونات الغاليوم نظرا Ga^{3+} شحنته أكبر (3+ بدلا من 2+) فإن هذا يؤدي الى وجود إلكترونات حرة زائدة تعوض هذا الفرق في الشحنة وبالتالي تتقلص الفجوة الطاقة البصرية [5] .وهذا الانخفاض يتوافق مع زيادة عرض ذيل أورباخ ويعزى هذا الانخفاض الى وجود عيوب البلورية، حيث تساهم هذه العيوب في زيادة الاضطراب داخل البنية البلورية، مما يؤدي إلى توسّع ذيل أورباخ كما موضح في **الشكل (11.III)** [10] .


3% Ga-CuO
Linear Fit
Intercept = 7.1496, Slope = 1.87615
X Intercept = -3.81078
Ln(α)
Energy (eV)


Pure CuO
Linear Fit
Intercept = 8.4453, Slope = 2.02504
X Intercept = -4.17043
Ln (α)
hυ(eV)


9% Ga-CuO
Linear fit
Intercept = 8.41818, Slope = 1.93614
X Intercept = -4.34792
Ln(α)
Energy (eV)


6% K-CuO
Linear Fit
Intercept = 8.11822, Slope = 2.22182
X Intercept = -3.65387
Ln(α)
Energy (eV)


12% Ga-CuO
Linear Fit
Intercept = 4.03704, Slope = 4.1978
X Intercept = -0.9617
Ln(α)
Energy (eV)

الشكل (III.11): منحنيات$Ln(\alpha)$ بدلالة $h\nu$ الطبقات الرقيقة $Cu_{1-x}Ga_xO$ المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني عند نسب تطعيم مختلفة (x=3% 6%,9%12%) مقارنة مع الطبقات الغير مطعمة

III-6-3- الخصائص الكهربائية:

تم إجراء التحليل الكهربائي لطبقات CuO الرقيقة المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني باستخدام تقنية المسابر الأربعة وذلك باستخدام جهاز "KEYSIGHT B1500A" في مخبر المواد المعدنية وأشباه الموصلات(LMSM)

وتم قياس كل من المقاومة والناقلية لجميع العينات النقية والمطعمة بالغاليوم كما هو موضح في الجدول **(III. 5)** لوحظ وجود انخفاض في المقاومة مع زيادة تركيز التطعيم بالغاليوم بشكل ملحوظ انخفضت من $70.49\ (\Omega.cm)$ في العينة النقية الى$32.56\ (\Omega.cm)$ عند التراكيز 6% مما يدل على تحسين التوصيل الكهربائي في الطبقات CuO الرقيقة المطعمة بالغاليوم Ga ويعزى هذا الانخفاض عند التراكيز التطعيم 6% و9% لزيادة تركيز الحاملات الحرة (الإلكترونات) عند تطعيم CuO بأيونات Ga^{3+} التي تحل محل أيونات Cu^{2+} في الشبكة البلورية و انخفاض العيوب البلورية نتيجة زيادة القد الحبيبي ، وتتوافق هذه النتائج مع سلوك الفجوة البصرية الطاقية اذن انخفاض فجوة الطاقة انخفاض في المقاومة وبالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية .

تشهد المقاومة تزايد مرة أخرى لتصل $169.00\ (\Omega.cm)$ عند التطعيم 12% ووفقا لتحليل البنية البلورية لا كسيد النحاس (نمط DRX) فإن الارتفاع في المقاومة عند التركيز التطعيم 3% و 12% بالغاليوم قد يكون ناتج عن انخفاض القد الحبيبي و التشوه وكذلك الانحرافات في البلورات ، وهذه

العوامل تؤثر سلبا عن نقل الشحنات الكهربائية وتؤدي الى زيادة المقاومة وانخفاض الحاملات [7,9]

.

الجدول (III. 5) الناقلية الكهربائية والمقاومة للطبقات الرقيقة $Cu_{1-x}Ga_xO$ المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني عند نسب تطعيم مختلفة (x=3% 6%,9%12%) مقارنة مع الطبقات الغير مطعمة

العينة	نقي CuO	3% Ga-CuO	6% Ga-CuO	9% Ga-CuO	12%Ga-CuO
المقاومة $(\Omega.cm)$	70.49	246.68	32.56	31.1	169.00
الناقلية x 10^{-3} $(\Omega.cm)^{-1}$	14.18	4.05	30.71	32.15	5.91

المراجع

[1]: Jacob, S. S. K., Kulandaisamy, I., Raj, I. L. P., Abdeltawab, A. A., Mohammady, S. Z., & Ubaidullah, M. (2021). Improved optoelectronic properties of spray pyrolysis coated Zn doped Cu2O thin films for photodetector applications. *Optical Materials*, *116*, 111086.

[2]: Baturay, S., Tombak, A., Kaya, D., Ocak, Y. S., Tokus, M., Aydemir, M., & Kilicoglu, T. (2016). Modification of electrical and optical properties of CuO thin films by Ni doping. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *78*, 422-429.

[3]: Bayansal, F., Şahin, O., & Çetinkara, H. A. (2020). Mechanical and structural properties of Li-doped CuO thin films deposited by the successive ionic layer adsorption and reaction method. Thin Solid Films, 697, 137839.

[4] : Wu, J., Hui, K. S., Hui, K. N., Li, L., Chun, H. H., & Cho, Y. R. (2016). Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *27*, 1719-1724

[5] : Daira, R., Boudjema, B., Bououdina, M., Aida, M. S., & Constantinescu, C. D. (2023). Influence of Al doping on the physical properties of CuO thin films. *Applied Sciences*, *13*(14), 8193.

[6]: Al-Maiyaly, B. K. H., Hussein, B. H., & Hassun, H. K. (2020). Growth and optoelectronic properties. *Journal of Ovonic Research Vol*, *16*(5), 267-271.

[7]: Rahaman, R. (2019). Structural, morphological, and opto-electrical characterization of Mn and Co doped CuO thin films.

[8] : Madiha, Z., Radouane, D., Bouras, D., Boudjema, B., & Barillé, R. (2023). Photocatalytic degradation of orange II by active layers of Ag-doped CuO deposited by spin-coating method. *Journal of Nano Research*, *80*, 1-19.

[9] : Zerouali, M., Daïra, R., Bouras, D., Boudjema, B., & Régis, B. (2024). Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of CuO Nanostructures Undoped and Doped with Silver. *Acta Physica Polonica: A*, *146*(3).

[10]: Jacob, S. S. K., Kulandaisamy, I., Valanarasu, S., Arulanantham, A. M. S., Ganesh, V., Shkir, M., & Yahia, I. S. (2019). Investigation on structural, optical and photovoltaic properties of Barium doped cuprous oxide thin films by nebulizer spray technique. *Materials Research Express*, *6*(11), 115055.

[11]: Hussin, H. A., Al-Hasnawy, R. S., Jasim, R. I., Habubi, N. F., & Chiad, S. S. (2020). Optical and structural properties of nanostructured CuO thin films doped by Mn. *Journal of Green Engineering*, *10*(9), 7018-7028

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة أداة فعالة في دراسة أشباه الموصلات، حيث تساهم بشكل كبير في ضبط الخواص البنيوية والبصرية والكهربائية للمواد، مما أدى اهتمام الباحثين بها ، ومن بين طرق التحضير هذه لأغشية تبرز تقنية الطلاء الدوراني المصحوبة بطريقة المحلول الهلامي ، لما توفره من سهولة في التنفيذ وتحكم جيد في السماكة و التجانس.

في هذا العمل تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) المطعم بالغاليوم بنسب مختلفة (3%,6%, 9%, 12%) على ركائز زجاجية باستعمال الطلاء الدوراني تم معاجلتها حراريا لمدة ساعتين على درجة حرارة 500°C وقد تمت دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية ، الضوئية والكهربائية

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي:

- **حيود الأشعة السينية:**

أظهر تحليل النتائج أن أكسيد النحاس يتبلور وفق بنية أحادية الميل وأدى التطعيم بالغاليوم Ga إلى نقصان القد الحبيبي معدا النسبة 9% من التطعيم شهدت زيادة طفيفة بلغت11.205 نانومتر مقارنة بتراكيز التطعيم الأخرى.

- **مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:**

أظهرت المطيافية أن جميع الطبقات لديها نفاذية ضوئية، حيث بلغت 15% في المنطقة المرئية للطبقة

المطعمة 3% من الغاليوم والحمراء القريبة حيث تصل بتقريب 70% بالنسبة للعينة المطعمة بنسبة 12%.

ومن جهة أخرى تؤدي إضافة الغاليوم للطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس CuO الى انخفاض تدريجيا في معامل الامتصاص عند نسب التطعيم المرتفعة 9%, 12%مقارنة بالعينة النقية ،كما نلاحظ أيضا أن معامل التخامد يرتبطا ارتباطا مع معامل الامتصاص.

ومن جهة أخرى أيضا تؤدي إضافة الغاليوم للطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس CuO تناقص الفجوة الطاقية حتى تصل الى أدنى قيمة 1.58eV عند التطعيم 6% ثم تبدأ بالازدياد مجددا لتصل إلى أعلى قيمة 1.83 eV عند تركيز 12%، كما نلاحظ ان زيادة في التطعيم بنسبة 12% خفض في طاقة أورباخ.

- **طريقة الأربع نقاط:**

أظهرت القياسات الكهربائية أن المقاومة الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس شهدت ازدياد عند تراكيز التطعيم المنخفضة 3% وما يقابله نقصان في الناقلية وعند زيادة في تركيز التطعيم بنسبة 6%, 9% من الغاليوم انخفضت المقاومة بالمقابل زيادة في الناقلية الكهربائية بلغت قيمتها $32.15 \times 10^{-3}\ (\Omega.Cm)^{-1}$ مقارنة بالعينة النقية لأكسيد النحاس CuO التي تقدر ناقليها $14.1 \times 10^{-3}\ (\Omega.Cm)^{-1}$

ملخص:

في هذا البحث، تم تحضير وتوصيف الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس(CuO) النقي والمطعم بالغاليوم(Ga) بنسب مختلفة (3%,6%, 9%, 12%) وذلك باستخدام طريقة محلول–هلامي (Sol–Gel) وتقنية الطلاء الدوراني ((spin coatingعلى ركائز زجاجية .وقد شملت الدراسة تحليل الخصائص البنيوية ، الضوئية ، الكهربائية لهذه الطبقات . أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (DRX) أن جميع الطبقات أكسيد النحاس تتميز ببنية بلورية متعددة البلورات من نوع أحادي الميل، مع الاتجاه نمو مفضل عند المستوي البلوري (111−). كما لوحظ أن عملية التطعيم بالغاليوم أدت الى تقليص القد الحبيبي، مما يشير الى تأثير واضح على بنية المجهرية. أما الدراسة الطيفية في المجال الفوق البنفسجي– المرئي (UV–Vis) ، فقد بينت ان تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد بالغاليوم يساهم في تحسين شفافيتها حيث بلغت النفاذية العظمى للعينة المطعمة 12% حوالي 70% و فيما يتعلق بالخصائص الكهربائية أوضحت نتائج قياسات التوصيلية بطريقة الأربع نقاط أن ناقلية الكهربائية الطبقات تتحسن بزيادة تركيز التطعيم عند نسبة 6%, 9% على توالي حوالي $(\Omega.Cm)^{-1}$ 30.70×10^{-3} و $(\Omega.Cm)^{-1}$ 32.15×10^{-3}

تؤكد هذه النتائج أن تطعيم CuO بالغاليوم يعد طريقة فعالة لتحسين خصائصه الوظيفية مما يدعم استخدامه في التطبيقات الكهروضوئية والإلكترونية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد النحاس، سول جال، الغاليوم، التطعيم

Abstract

In this study, thin films of pure and gallium-doped copper oxide (CuO) were prepared and characterized at various doping concentrations (3%, 6%, 9%, and 12%). The films were deposited on glass substrates using the sol-gel method combined with spin coating technique. The structural, optical, and electrical properties of the films were thoroughly investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that all CuO films exhibited a polycrystalline monoclinic structure with a preferred orientation along the $(1\bar{1}1)$ plane. Gallium doping was found to reduce the crystallite size, indicating a clear influence on the microstructural properties. UV-Visible spectroscopic analysis showed that gallium doping enhanced the optical transparency of the films, with the transmittance of the 12% doped sample reaching approximately 70%. Electrical measurements using the four-point probe method indicated that the electrical conductivity improved with increasing Ga doping concentration. At doping levels of 6% and 9%, the conductivity reached values around 32.15×10−3 Ω−1·cm−1. These findings demonstrate that gallium doping is an effective approach to tailoring the structural, optical, and electrical properties of CuO thin films, making them promising candidates for applications in optoelectronic and photovoltaic devices.

Key Words: thin films, copper oxide, Sol-Gel, Gallium, doping.