



الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية العلوم

قسم الفيزياء

دراسة بعض الخصائص الضوئية والكهربائية لطبقة رقيقة من أكاسيد النحاس

دراسة أخرج لنيل درجة الماجستير في فيزياء المادة المكثفة

إعداد الطالب

محمد نجيب محمود السلوم

بإشراف

أ.د. ناصر سعد الدين

د. مفيد دياب

أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

رسالة أخرج لنيل درجة الماجستير في فيزياء المادة المكثفة

كلية العلوم - قسم الفيزياء - جامعة البعث

محرم 2020

ملخص

تم في هذا الدراسة تحضير أكاسيد النحاس Cu_2O و CuO بطريقة الحمام الكيميائي (chemical bath deposition)(CBD) انطلاقاً من ثيوسلفات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) و كبريتات النحاس المائية ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) كمنبع للنحاس وهيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$).

تمت دراسة تأثير عدد مرات الغمس على البنية البلورية للأفلام المحضرة لاختيار السماكة الأمثل ثم لدنت الأفلام المحضرة عند درجات حرارة مختلفة لدراسة تأثير التلدين على تركيب الأفلام المحضرة.

تم دراسة البنية البلورية للأفلام المحضرة باستخدام تقانة انعراج الأشعة السينية (XRD). درست التفاصيل السطحية للأفلام المحضرة والمعدنة باستخدام المجهر الماسح الإلكتروني SEM. تم استخدام مقياس الطيف الضوئي السبيكتروفوتومتر لدراسة الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة. حسبت المقاومة السطحية باستخدام الطريقة المباشرة (المسبار).

تبين من خلال تحليل مخططات انعراج الأشعة السينية أن عدد مرات الغمس الأفضل لتحضير فلم Cu_2O هو

٢٥ غمسة. وجد أن الأفلام المحضرة عند ٢٥ بدون تلدين تعود للطور Cu_2O وتتبلور وفق بنية مكعبية وتنتمي

للمجموعة الفراغية ($Pn3m$). تم تعيين قيم ثابت الشبكة البلورية a للأفلام المحضرة وكانت قيمته مساوية $a = 4.272 \text{ \AA}$

لم يغير تلدين الأفلام المحضرة عند الدرجة 200°C و 300°C من تركيب الأفلام. لم يلاحظ سوى القمم العائدة لـ

Cu_2O مع اختفاء لبعض القمم المنخفضة الشدة.

تغيرت بنية الأفلام المعدنة عند درجة الحرارة 400°C حيث تشكل طور أكسيد النحاس CuO مما يدل على أن

الأفلام عند درجة الحرارة هذه قد تحولت بشكل تام إلى CuO . وجد أن أكسيد النحاس CuO يتبلور وفق البنية البلورية

أحادية الميل وينتمي للمجموعة الفراغية $C2/c$. ينتج تحويل Cu_2O إلى CuO من انتشار الأوكسجين في الأفلام نتيجة التلدين.

تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c لأكسيد النحاس وكانت على النحو $a = 4.693 \text{ \AA}$ و $b = 3.451 \text{ \AA}$ و $c = 5.142 \text{ \AA}$.

تملك الأفلام المحضرة بدون تلدين سطح أملس تقريباً مما يدل على تبلور أقل، أما الأفلام الملدنة عند درجة حرارة 400°C تظهر كثافة حبيبية على شكل كرات صغيرة جداً يتخللها بعض العيوب البنيوية.

من خلال دراسة الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة أظهرت النفوذية تناقصاً بزيادة درجة حرارة التلدين خاصة في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب. حيث لوحظ من أطيف النفوذية انزياح حد الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية الأطول. تم حساب قرينة الانكسار ومعامل التخميد. بينت النتائج تناقص قرينة الانكسار بزيادة درجة حرارة التلدين في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب من الطيف الكهرطيسي.

ولدراسة الخصائص الالكتروضوئية تم حساب معامل الامتصاص والمجال المحظور للأفلام المحضرة. وجد أن طاقة المجال المحظور تتزاح باتجاه الطاقات الأقل بسبب التغير في التركيب من Cu_2O إلى CuO . تم حساب ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والتخيلي.

ولتحديد بعض الخصائص الكهربائية قيست مقاومة الأفلام المحضرة حيث لوحظ تناقص في قيم المقاومة

الكهربائية بزيادة درجة حرارة التلدين وبشكل خاص مقاومة الأفلام الملدنة عند الدرجة 400°C .

فهرس المحتويات

Table of contents

i	فهرس المحتويات
v	فهرس الجداول
vi	فهرس الأشكال
	الفصل الأول
	القسم النظري
٢	١ - ١ - مقدمة
٥	١ - ٢ - أهمية البحث وأهدافه
٦	١ - ٣ - دراسة مرجعية
١٣	١ - ٤ - الخصائص الفيزيائية لأكاسيد النحاس
١٣	١ - ٤ - ١ - البنية البلورية لأكسيد النحاس أحادي التكافؤ Cu_2O
١٧	١ - ٤ - ٢ - البنية البلورية لأكسيد النحاس ثنائي التكافؤ CuO
١٩	١ - ٤ - ٣ - الخصائص الضوئية والبنية العصبية لـ Cu_2O
٢٠	١ - ٤ - ٤ - الخصائص الضوئية والبنية العصبية لـ CuO
٢١	١ - ٤ - ٥ - الخصائص الكهربائية وآلية العيوب
٢٣	١ - ٥ - تطبيقات أفلام أكسيد النحاس الرقيقة
	الفصل الثاني
	القسم العملي
٣١	٢ - ١ - مقدمة
٣٢	٢ - ٢ - تقنيات الترسيب
٣٢	٢ - ٢ - ١ - الطرائق الفيزيائية
٣٣	٢ - ٢ - ١ - ١ - الترسيب بالبخر الفيزيائي
٣٤	٢ - ٢ - ١ - ٢ - الترديد

٣٥	٢ - ٢ - ١ - ٣ - الترسيب بالليزر النبضي
٣٦	٢ - ٢ - ٢ - الطرائق الكيميائية
٣٧	٢ - ٢ - ٢ - ١ - الترسيب بالبخار الكيميائي
٣٨	٢ - ٢ - ٢ - ٢ - البخ الحراري
٣٩	٢ - ٢ - ٢ - ٣ - طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي
٤٤	٢ - ٣ - تقنيات التوصيف
٤٤	٢ - ٣ - ١ - تقنية انعراج الأشعة السينية
٤٦	٢ - ٣ - ٢ - المجهر الماسح الالكتروني
٤٧	٢ - ٣ - ٣ - مقياس الطيف الضوئي السبيكتروفوتومتر
٤٩	٢ - ٣ - ٤ - قياس المقاومة الكهربائية
<p>الفصل الثالث</p> <p>النتائج والمناقشة</p>	
٥٣	٢ - ٤ - تحضير العينات بطريقة CBD
٥٣	٢ - ٤ - ١ - تنظيف الركائز
٥٤	٢ - ٤ - ٢ - تحضير المحاليل الكيميائية
٥٦	٢ - ٥ - النتائج والمناقشة
٥٦	٢ - ٥ - ١ - دراسة تأثير السماكة (عدد مرات الغمس) على البنية البلورية لأكاسيد النحاس
٦٢	٢ - ٥ - ٢ - دراسة الخصائص البنيوية لأفلام Cu_2O المحضرة عند ٢٥ غمسة
٦٤	٢ - ٥ - ٣ - دراسة تأثير التلدين على الأفلام المحضرة لـ Cu_2O عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 200°C
٦٥	٢ - ٥ - ٤ - دراسة الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة من Cu_2O عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 300°C

٦٦	٢ - ٥ - ٥ - دراسة الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة من CuO عند ٢٥ غمسة والمملدن عند الدرجة 400°C
٧٠	٢ - ٥ - ٦ - دراسة البنية المجهرية للأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والمملدنة عند درجات حرارة مختلفة
٧١	٢ - ٥ - ٧ - دراسة تأثير التلدين على الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة
٧١	دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية للأفلام المحضرة
٧١	٢ - ٥ - ٧ - ١ - دراسة الانعكاسية والنفوذية
٧٣	٢ - ٥ - ٧ - ٢ - تحديد قرينة الانكسار ومعامل التخامد
٧٦	٢ - ٥ - ٧ - ٣ - تحديد معامل الامتصاص والمجال المحظور
٧٩	٢ - ٥ - ٧ - ٤ - تحديد ثابت العزل الكهربائي العقدي
٨١	٢ - ٥ - ٨ - قياس المقاومة الكهربائية للأفلام المحضرة والمملدنة بدرجات حرارة مختلفة
٨٢	الاستنتاجات
٨٤	التوصيات
٨٥	الأبحاث المنشورة
٨٦	الملاحق
٨٩	المراجع

فهرس الجداول

List of tables

الصفحة	الجدول	رقم الجدول
٢٣	الأنماط المختلفة لتقنيات الترسيب.	(١-٢)
٥٤	عدد مرات الغمس وسماكة الأفلام المحضرة.	(٣-١)
٦٤	قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام Cu_2O المحضرة.	(٣-٢)
٦٤	مقارنة بين ثابت الشبكة البلورية الذي تم الحصول عليه مع بعض الأعمال العلمية.	(٣-٣)
٦٨	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقراءن ميلر للطور CuO المحضر عند ٢٥ غمسة والمملدن عند الدرجة $400^\circ C$.	(٣-٤)
٦٩	قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى للطور CuO .	(٣-٥)
٦٩	مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.	(٣-٦)
٧٨	القيم المحسوبة للمجال المحطور للأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والمملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-٧)
٨١	قيم كل من R_s و ρ كتابع لدرجة حرارة تلدين الأفلام المحضرة.	(٣-٨)

فهرس الاشكال

List of Figures

الصفحة	الشكل	رقم الشكل
١٤	مسحوق Cu_2O .	(١-١)
١٥	البنية البلورية لـ Cu_2O مع توضع ذرات الأوكسجين في مبدأ وحدة الخلية .bcc.	(١-٢)
١٧	مسحوق أكسيد النحاس CuO .	(١-٣)
١٨	البنية البلورية لأكسيد النحاس.	(١-٤)
١٩	البنية العصبية لـ Cu_2O .	(١-٥)
٢١	البنية الالكترونية لـ CuO .	(١-٦)
٣٣	جملة الترسيب بالبخر الفيزيائي.	(٢-١)
٣٤	مخطط بياني لجملة التريذ.	(٢-٢)
٣٦	مخطط توضيحي لجملة PLD.	(٢-٣)
٣٨	مخطط توضيحي لتقنية CVD.	(٢-٤)
٣٩	مخطط توضيحي لتقنية البخ الحراري الكيميائية.	(٢-٥)
٤١	مخطط توضيحي لطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.	(٢-٦)
٤٥	مخطط توضيحي لانعراج الأشعة السينية.	(٢-٧)
٤٦	جهاز انعراج الأشعة السينية.	(٢-٨)
٤٧	المجهر الماسح الإلكتروني SEM Quanta 200.	(٢-٩)
٤٩	صورة لجهاز المقياس الطيفي.	(٢-١٠)
٥٠	قياس المقاومة الكهربائية بطريقة المسبرين.	(٢-١١)
٥٥	مخطط توضيحي لعملية تحضير أفلام أكسيد النحاس بطريقة الغمس.	(٣-١)
٥٧	طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ١٠ غمسات والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-٢)
٥٨	طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ١٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-٣)

٦٠	طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ٢٠ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-٤)
٦١	طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-٥)
٦٢	طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة بدون تلدن.	(٣-٦)
٦٥	طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 200°C.	(٣-٧)
٦٦	طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 300°C.	(٣-٨)
٦٧	طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 400°C.	(٣-٩)
٧٠	صور المجهر الالكتروني للعينات المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة	(٣-١٠)
٧٢	أطياف النفوذية بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.	(٣-١١)
٧٣	أطياف الانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.	(٣-١٢)
٧٤	تغيرات قرينة الانكسار بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.	(٣-١٣)
٧٥	تغيرات معامل التخميد للأفلام الملدنة بجو من الهواء عند درجات حرارة مختلفة.	(٣-١٤)
٧٦	تغيرات معامل الامتصاص للأفلام الملدنة بجو من الهواء عند درجات حرارة مختلفة.	(٣-١٥)
٧٨	طريقة تحديد طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-١٦)
٨٠	تغيرات الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي بالنسبة للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-١٧)
٨١	تغيرات الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي بالنسبة للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.	(٣-١٨)

المجلد الأول

القسم النظري

١ - ١ - مقدمة

١ - ٢ - أهمية البحث وأهدافه

١ - ٣ - دراسة مرجعية

١ - ٤ - الخصائص الفيزيائية لأكاسيد النحاس

١ - ٤ - ١ - البنية البلورية لأكسيد النحاس أحادي التكافؤ Cu_2O

١ - ٤ - ٢ - البنية البلورية لأكسيد النحاس ثنائي التكافؤ CuO

١ - ٤ - ٣ - الخصائص الضوئية والبنية العصبية لـ Cu_2O

١ - ٤ - ٤ - الخصائص الضوئية والبنية العصبية لـ CuO

١ - ٤ - ٥ - الخصائص الكهربائية وآلية العيوب

١ - ٥ - تطبيقات أفلام أكسيد النحاس الرقيقة

١ - ١ - مقدمة *Introduction*

شهدت السنوات الأخيرة تطوراً هائلاً في علم المواد وهندسة المجال المحظور مما أدى إلى ابتكار مواد جديدة

مركبة تملك خصائص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية مميزة. تعتبر تقنية الأفلام الرقيقة هي أساس التطور البارز في

الكثرونيات الجسم الصلب، حيث استخدمت دراسات الأفلام الرقيقة المميزات الفريدة من حيث السماكة وبنية وهندسة الأفلام الرقيقة في مختلف الصناعات الالكتروضوئية.

استخدم تصنيع الأفلام الرقيقة أيضاً في سد الحاجات الأساسية في انتاج الطاقة واعتبرت كطريقة مميزة وصديقة للبيئة. عندما يتم تشكيل طبقة رقيقة من مادة صلبة على ركيزة من مادة صلبة وعندما تقارن قيمة سماكة هذه الطبقة بالمسار الحر الوسطي لالكترونات الناقلية للمادة الصلبة فعندئذ تدعى هذه الطبقة بالفلم الرقيق. تكون الأفلام الرقيقة مختلفة نوعاً ما عن مادتها الأساسية في الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية [1].

تبدى الأكاسيد المعدنية مجالاً واسعاً من التطبيقات الهامة بسبب خصائصها المميزة التي تتعلق ببنيتها البلورية وبطبيعة الرابطة بين الشوارد المعدنية الموجبة والاكسجين [2].

تتميز الأكاسيد المعدنية أيضاً بخصائص كهربائية تمتد من العازلية إلى الناقلية العالية مثل المعادن أو حتى النواقل الفائقة. كما تبدى بعض الأكاسيد المعدنية أيضاً خصائص مغناطيسية. جعلت هذه الخصائص المميزة من أكاسيد المعادن مواداً هامة جداً في العديد من التطبيقات التقنية [2]. لذلك تستخدم في الحفازات والحساسات الغازية والخلايا الشمسية والثنائيات الضوئية والترانزستورات [3].

تم إجراء الكثير من الأبحاث على هذه الأكاسيد المعدنية مثل اكسيد الزنك ZnO واكسيد القصدير SnO₂ واكسيد الكاديوم CdO وأكسيد النحاس. من بين هذه الأكاسيد تظهر الأفلام الرقيقة القائمة على أكسيد النحاس الذي يمتلك بعض الخصائص الضوئية المميزة نصف ناقل وبعض الخصائص الالكترونية والكتروضوئية، مما يجعلها تستخدم في الأجهزة الالكترونية وبطاريات الليثيوم [4].

يعد أكسيد النحاس CuO نصف ناقل من النمط p بمجال محظور حوالي 1.64 eV . يتبلور ببنية بلورية أحادية الميل بثوابت شبكة بلورية $a = 4.6837\text{ \AA}$ و $b = 3.4226\text{ \AA}$ و $c = 5.1288\text{ \AA}$ و $\beta = 99.54^\circ$ [5,1]. يملك نقاط انصهار وغليان عالية وغير سام ويمكن الحصول عليه بسهولة عن طريق أكسدة النحاس المتوفر بكثرة [1].

يكون أيضاً أكسيد النحاسي Cu_2O نصف ناقل من النمط p ويملك مجال محظور تقريباً 2 eV ، ويتبلور وفق

بنية بلورية مكعبية.

يعتبر أكسيد النحاس أحد أهم أنصاف النواقل المستخدم في العديد من التطبيقات مثل الثنائيات الضوئية وأقطاب في بطاريات الليثيوم والخلايا الالكتروكيميائية والحساسات الغازية. ويعبر نصف ناقل واعد في صناعة الخلايا الشمسية بسبب خصائصه الضوئية المناسبة كما يمكن استخدامه كمادة ماصة انتقائية للإشعاع الشمسي. يملك أيضاً خصائص مغناطيسية حديدية مضادة. اكتشف حديثاً أن CuO يبدي أيضاً ناقلية فائقة عالية عند درجة حرارة منخفضة [6].

تهدف هذه الرسالة إلى تحضير أفلام رقيقة من أكاسيد النحاس باستخدام طريقة الحمام الكيميائي (CBD) ودراسة تأثير بعض بارامترات التحضير على بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النحاس.

يقدم الفصل الأول من هذه الرسالة معلومات نظرية تتضمن أهمية البحث وأهدافه ودراسة مرجعية لبعض الأبحاث السابقة التي تهتم بهذا الموضوع ويغطي أيضاً بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النحاس.

يعرض الفصل الثاني التقنيات المستخدمة في تحضير أفلام أكسيد النحاس والتقنيات المستخدمة في توصيف الأفلام المحضرة في هذه الدراسة.

يعرض الفصل الثالث دراسة بعض الخصائص الفيزيائية (البنوية -الضوئية -الكهربائية) لأفلام رقيقة من أكسيد النحاس ويناقش شروط تحضير هذه الأفلام وتأثيرها على بعض الخصائص الفيزيائية المدروسة بغية التوصل إلى أفضل شروط تحضير لاستخدامه في التطبيقات المختلفة.

أهمية البحث وأهدافه

Interest of the research

تتعلق الخصائص الفيزيائية للأفلام الرقيقة بعدة عوامل منها معدل الترسيب ودرجة حرارة الركيزة والشروط البيئية المحيطة (درجة الحرارة - الضغط -). ونقاوة المواد المستخدمة في الترسيب. تلعب شروط التحضير دوراً مهماً في خصائص الطبقات المحضرة لذا يهدف البحث إلى

١ - تحضير طبقة رقيقة من أكاسيد مختلفة من النحاس وفق شروط مختلفة :

أ - درجة حرارة قاعدة مختلفة.

ب - تركيز المحلات والمواد البادئة.

٢ - دراسة الخصائص الضوئية للطبقات المحضرة.

٣ - دراسة الخصائص البنيوية للتأكد من طبيعة المادة المحضرة.

٤ - دراسة بعض الخصائص الكهربائية للطبقة المحضرة.

نورد بعض الدراسات والأبحاث العلمية التي تهتم بتحضير أكاسيد النحاس ودراسة الخصائص الفيزيائية لهذه الأكاسيد كدراسة مرجعية لهذا البحث.

في عام ١٩٩٩ حضر M.T.S. Nair ورفاقه أفلام رقيقة من أكسيد النحاس بسماكات تمتد من (0.05 – 0.45) μm على ركائز زجاجية بالطريقة الكيميائية باستخدام محلول 1 M من NaOH وبعدئذ في محلول من مركب نحاسي. تغيرت درجة حرارة محلول NaOH من 50°C – 90°C ، بينما تم الحفاظ على محلول النحاس عند درجة حرارة الغرفة. بينت نماذج انعراج الأشعة السينية أن الأفلام تتضمن طورين CuO و Cu₂O. تلدين الأفلام في الهواء عند الدرجة 350°C حول هذه الأفلام إلى CuO. ترافق هذا التحويل بانزياح المجال المحظور من 2.1 eV إلى 1.75 eV. أظهرت الأفلام ناقليية من النمط p. تزداد الناقليية الكهربائية عندما يتم إضاءة الفلم بمصباح هالوجين. لم يغير التلدين بجو من النتروجين عند درجة الحرارة 400°C من تركيب الأفلام. كانت الأفلام أيضاً نواقل ضوئية [7].

في عام ٢٠٠٥ قام G Papadimitropoulos ورفاقه بترسيب أفلام رقيقة من أكسيد النحاس بأكسدة أفلام رقيقة من النحاس مرسبة على ركائز من السيليكون ضمن درجات الحرارة من 150°C إلى 450°C . رسبت أفلام النحاس بالتبخير تحت الخلاء وقدرت سماكتها من الكتلة المتبخرة. بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأفلام تملك الطورين CuO و Cu₂O وتتغير نسبتهم مع درجة حرارة الأكسدة. عند درجات حرارة لحوالي 225°C فإنه يتشكل Cu و Cu₂O وفوق هذه الدرجة يتشكل CuO. تم الحصول على Cu₂O نقي عند الدرجة 225°C ، بينما الحصول على CuO نقي كان فوق 350°C . أكدت طيوف النفوذية نتائج انعراج الأشعة السينية. تم حساب قرينة الانكسار من قياسات الاليسومتر ضمن مجال طاقي من 1 eV إلى 3 eV [8].

في عام ٢٠٠٦ قام Diwakar Chauhan ورفاقه بتحضير أفلام رقيقة من CuO على ركائز زجاجية ناقلة بطريقة السول-جل انطلاقاً من محلول غروي من خلاات النحاس في الايتانول. تم الحصول على الأفلام عند درجة حرارة الغرفة ومن ثم لدنت عند درجات حرارة مختلفة في المجال 400°C – 650°C . تم تحديد حجم الحبيبات البلورية والمقاومة الكهربائية والمجال المحظور. تمت دراسة الخصائص الفوتوكيميائية للأفلام الرقيقة. اقترحت الدراسة أن أفلام

أكسيد النحاس الملدنة عند الدرجة 400°C تكون أفضل للتحويل الضوئي من الأفلام السميكة أو الأفلام الملدنة عند درجات حرارة أعلى [9].

في عام ٢٠٠٩ قام Aiping Chen ورفاقه بتصنيع أفلام رقيقة من CuO و Cu_2O على ركائز من السيليكون باستخدام طريقة الترسيب بالليزر النبضي. تمت مناقشة تأثير درجة حرارة الركيزة وضغط الأكسجين على الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة. بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن بنية الأفلام تتغير من الطور Cu_2O إلى الطور CuO مع زيادة ضغط الأكسجين. وجد أيضاً أن التوجه المفضل لأفلام Cu_2O يتغير مع تغير درجة حرارة القاعدة. تم تحديد المجال المحظور لأفلام CuO و Cu_2O بقياس أطياف النفوذية والانعكاسية [10].

في عام ٢٠١٠ قام A. SENTHIL KUMAR ورفاقه بترسيب أفلام رقيقة من CuO بطريقة البخ الحراري باستخدام تراكيز مختلفة لمحلول البدء الحاوي على كلورات النحاس المائية $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ والماء المقطر. تم تسجيل أطياف انعراج الأشعة السينية والنفوذية لهذه الأفلام. بينت نماذج انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة متعددة التبلور وتنبلور وفق بنية بلورية أحادية الميل. تم تحديد المجال المحظور أيضاً من أطياف النفوذية الضوئية [11].

في عام ٢٠١١ قام Mohd Rafie Johan ورفاقه بترسيب أفلام رقيقة من أكسيد النحاس بسماكة $0.45\mu\text{m}$ على ركائز من الزجاج بالطريقة الكيميائية باستخدام محلول 1 M من NaOH وبعدئذ في محلول من مركب نحاسي. ازدادت درجة حرارة محلول NaOH إلى 70°C ، بينما تم الحفاظ على محلول النحاس عند درجة حرارة الغرفة. درست بنية الأفلام باستخدام XRD. بينت نماذج انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة والملدنة عند الدرجة 200°C تعود للطور Cu_2O . تتألف الأفلام الملدنة عند الدرجة 300°C من طورين CuO و Cu_2O . تلدن الأفلام في الهواء عند الدرجة 400°C حول هذه الأفلام إلى CuO . تغيرت نسبة شكلي أكسيد النحاس مع درجة حرارة الأكسدة. أكدت طيوف النفوذية نتائج انعراج الأشعة السينية بانزياح المجال المحظور من 2.4 eV إلى 1.73 eV [12].

في عام ٢٠١١ درس P. B. Ahirrao ورفاقه الخصائص التألقية لأفلام رقيقة من Cu_2O . تم تصنيع الأفلام الرقيقة Cu_2O على ركائز زجاجية لا بلورية باستخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي المعدلة. تلعب حركات (آليات التفاعل) الترسيب دوراً هاماً في الحصول على أفلام بجودة عالية مع سماكة منتظمة. درست الخصائص البنيوية

والطبوغرافيا السطحية والتألق الضوئي. أظهرت دراسة التألق الضوئي عند درجة حرارة الغرفة عصابة خضراء عند 503 nm و 540 nm وإصدار أحمر قوي عند 627 nm [13].

في عام ٢٠١٢ قام D. Arun Kumar ورفاقه بترسيب أفلام رقيقة من CuO بتقنية التغليف الدوراني spin coating باستخدام خلات الزنك كمحلول بدء. تم تحضير محلول البدء بطريقة السول-جل. تم تحضير أفلام رقيقة أحادية وثنائية وخماسية الطبقة ولدنت عند الدرجة 550°C . كانت أطيايف النفوذية لكل العينات نفسها ولكن أظهرت زيادة طفيفة في الشدة مع زيادة عدد الطبقات. أكدت دراسة تابعة الناقلية لدرجة الحرارة الطبيعة نصف الناقلية للأفلام في كل الحالات وكانت طاقة التنشيط الأخفض للأفلام خماسية الطبقة. أظهرت الأفلام الرقيقة الثلاثة ارتفاع معتبر في التيار الضوئي على تيار الظلام. يمكن أن تكون الأفلام ثلاثية الطبقة مرشحة للاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية [14].

في عام ٢٠١٢ قام Ezenwa I.A بترسيب أفلام رقيقة من أكسيد النحاس على ركائز من الزجاج باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي. تمت تنمية الأفلام على أساس تفكك كبريتات النحاس بوجود هيدروكسيد الصوديوم مع EDTA. تم إجراء القياسات الضوئية والمورفولوجيا. وجد أن الأفلام تملك امتصاص قوي تقريباً 0.87 عند مجال الطول الموجي $(300 - 320)\text{nm}$. تنقص الامتصاص تدريجياً مع زيادة الطول الموجي. وجد أن المجال المحظور للأفلام المرسبة تكون 1.73 eV [15].

في عام ٢٠١٣ قام Ezenwa I.A بترسيب أفلام رقيقة من النحاس على ركائز من الزجاج باستخدام التبخير الحراري عند درجة حرارة قاعدة 100°C ومن ثم تم أكسدها حرارياً في الهواء عند درجات حرارة مختلفة 150°C و 250°C و 350°C و 450°C مدة ساعتين. تم تحديد الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية للأفلام المحضرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية والمجهر الماسح الإلكتروني (SEM) وطريقة النقاط الأربعة والمطيافية الضوئية. بين نموذج XRD تشكل Cu_2O عند الدرجة 250°C و CuO عند الدرجة 350°C و 450°C . تم حساب المقاومات الكهربائية للأفلام المحضرة والملدنة. تغيرت قيم المجال المحظور الضوئي من 1.78 eV إلى 2.2 eV [16].

في عام ٢٠١٤ قام P.K. OOI بتحضير أفلام رقيقة من أكسيد النحاس على ركائز من الزجاج والسيليكون بتقنية التريذ الماغنتروني راديوي التردد. تم تحديد الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأفلام المحضرة باستخدام

جهاز انعراج الأشعة السينية ومجهر القوة الذرية (AFM) ومطيافية فورييه تحت الأحمر والمطيافية الضوئية وتقنية النقاط الأربعة. بينت نتيجة انعراج الأشعة السينية أنه تم الحصول على أفلام CuO أحادية الطور ببنية أحادية الميل. أظهرت قياسات AFM أن متوسط الجذر التربيعي للخشونة السطحية على الركائز الزجاجية والسيليكونية كان 3.64 nm و 1.91 nm على الترتيب. بينت أطياف الانعكاسية تحت الحمراء قمة انعكاس مفردة تتوافق مع النمط الفوتوني الضوئي لـ CuO وتؤكد وجود فقط طور CuO على الركيزتين. كانت قيمة المجال المحظور المحسوب من قياسات النفوذية الضوئية 1.37 eV [17].

في عام ٢٠١٤ قام V. Saravanakannan ورفاقه بتحضير أفلام رقيقة من أكسيد النحاس من النمط p بتقنية البخ الحراري على ركائز من الزجاج بثلاثة تراكيز مولية مختلفة 0.1M و 0.15M و 0.2M عند درجة حرارة 350°C باستخدام كلوريد النحاس كمحلول بدء. بينت دراسة انعراج الأشعة السينية أن كل الأفلام تظهر طبيعة متعددة التبلور ببنية بلورية أحادية الميل مؤلفة من حبيبات موزعة بشكل منتظم. تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأفلام مثل الحركية والناقلية ومعامل هول وتركيز الحوامل. أكدت قياسات معامل هول الناقلية من النمط p للأفلام المحضرة. تم تحديد المجال المحظور والمقاومة الكهربائية وحجم الحبيبات الوسطي. تمت دراسة المقاومة الكهربائية بطريقة النقاط الأربعة للتراكيز المولية المختلفة من أكسيد النحاس [18].

في عام ٢٠١٥ قام Dhanya S. Murali ورفاقه بتصنيع أفلام رقيقة من Cu_2O ناقلة ضوئياً من النمط p على ركائز من الزجاج بتلدين أفلام أكسيد النحاس CuO المحضرة بالترديد الماغنتروني عند درجة حرارة الغرفة تحت الخلاء. تكون الأفلام الرقيقة Cu_2O من النمط p وتبدي خصائص جيدة حجم حبيبات حوالي 54.7 nm ونفوذية ضوئية 72% (عند الطول الموجي 600 nm) وحركية هول $51\text{ cm}^2/\text{V.s}$. أبدت أفلام CuO تعريض عصابة معتبر باتجاه الأسفل بالمقارنة مع أفلام Cu_2O الرقيقة [19].

في عام ٢٠١٥ قام Zheng-Dong Lin ورفاقه بتحضير أفلام رقيقة من Cu_2O بطريقة CBD. وجد أيضاً أن المستويات البلورية لـ Cu_2O تغيرت من (200) إلى (111) مع زيادة التركيز. تم استخدام طريقة CBD لتصنيع فلم

رقيق من Cu_2O لتبيان أنه يمكن التحكم جيداً بحجم الحبيبات والسماكة. تم تأكيد النتائج بقياسات XRD و SEM والتألق CL. كانت الأفلام من النمط p ولها فوائد كامنة في التطبيقات الفوتوفلطائية [20].

في عام ٢٠١٦ قام Wenxian Wei ورفاقه بتصنيع بنى ميكروية ونانوية نصف ناقلة من أكاسيد النحاس (Cu_2O و CuO) باستخدام نترات النحاس المائية ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) وبفثلات البوتاسيوم ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كماد بادئة في محلول مائي باستخدام الطريقة الهيدروحرارية البسيطة. يمكن التحكم بطور وطبوغرافيا المواد الناتجة بتغير كمية هيدروكسيد الصوديوم وبفثلات البوتاسيوم. تم استخدام تقنية XRD والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومطيافية رامان لتوصيف المواد الناتجة. وجد أن (NaOH) و ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) يلعب دوراً هاماً في طور وطبوغرافيا العينات. تم تطبيق العينات الناتجة على الحفاز AP. أظهرت عينات Cu_2O حفازية أفضل من CuO على التفكك الحراري لـ AP [21].

في عام ٢٠١٧ قام Sameer Atta Maki ورفاقه بتحضير أفلام رقيقة من أكسيد النحاس CuO بالتبخير الحراري باستخدام الأكسدة الحرارية عند سماكات مختلفة $(100 - 150 - 200)\text{nm}$. أكدت دراسة انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة تملك طبيعة متعددة التبلور وبنية أحادية الميل. وجد أن المجال المحظور يزداد مع زيادة سماكة الأفلام المحضرة. تم حساب تركيز حاملات الشحنة من قياسات معامل هول. تم حساب طاقة التنشيط من ميل الخط البياني لتغيرات الناقلية بدلالة مقلوب درجة الحرارة. تم تطبيق هذه الأفلام على حساس غازي بدراسة العلاقة بين الحساسية والزمن. أبدت أفلام CuO ذات السماكة 200 nm الحساسية الأفضل تجاه الغازات من الأفلام ذات السماكات الأخرى [22].

في عام ٢٠١٨ قام Hassan Zare Asl ورفاقه بترسيب أفلام رقيقة من CuO على ركائز من الزجاج عند مجال واسع من درجات الحرارة من 450°C إلى 550°C بخطوة 25°C بواسطة تقنية البخ الحراري الكيميائية. بهدف دراسة تأثير عملية التلدين فإنه تم تلدين واحد من الأفلام الناتجة عند الدرجة 450°C مدة ثلاث ساعات في الهواء المحيط. بينت دراسات XRD أن كل الأفلام الناتجة تتبلور ببنية بلورية أحادية الميل. وجد أن حجم حبيبات أفلام أكسيد النحاس المرسبة عند الدرجة 450°C كان الأعلى بالمقارنة مع الدرجات الأخرى. بزيادة درجة حرارة الركيزة فإنه تمت

ملاحظة تغير تدريجي في المورفولوجيا السطحية لأفلام CuO وفي حالة الفلم الملدن فإن الحبيبات وحدودها تصبح غير مميزة. تناقصت المقاومة الكهربائية للأفلام بزيادة درجة حرارة الركيزة وأيضاً تحسنت كل الحركية وتركيز الحاملات بعد التلدين. كان امتصاص أفلام أكسيد النحاس قوياً في المنطقة المرئية. كانت قيمة المجال المحظور للأفلام المرسبة عند الدرجة 450°C قريبة تقريباً من المجال المحظور المثالي للتطبيقات الشمسية [23].

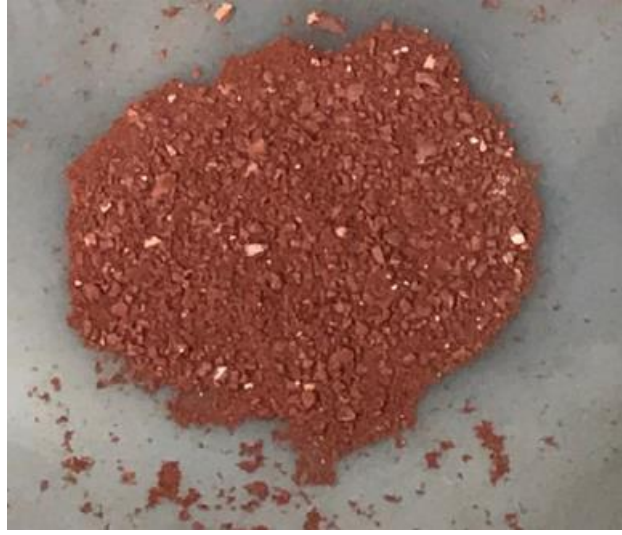
الخصائص الفيزيائية لأكاسيد النحاس

يعتبر أكسيد النحاس المادة الأولى المعروفة التي تتصرف كنصف ناقل من النوع P وبدأت دراستها في عشرينات القرن الماضي. لكن الاهتمام في Cu₂O تنشط بعد سبعينات القرن الماضي. أكسيد النحاس عبارة عن مركب ثنائي يملك شكلين مستقرين هما أكسيد النحاس أحادي التكافؤ Cu₂O وأكسيد النحاس CuO. بالإضافة إلى هذين الطورين المستقرين يوجد أيضاً طور غير مستقر هو Cu₄O₃. تكون الخصائص الفيزيائية والألوان والبنية البلورية والخصائص الكهربائية مختلفة بالنسبة لـ Cu₂O و CuO.

تستخدم أكاسيد النحاس كطبقات ماصة في الخلايا الشمسية لأنها تملك خصائص ناقلية ضوئية وكيميائية ضوئية جيدة. بشكل عام هذه الأكاسيد غير سامة وفلزاتها متوفرة في الطبيعة. تملك قيم مجال محظور منخفضة ويمكن أن تعدل بسهولة بتغيير التركيب. تملك معامل امتصاص عالي في المجال المرئي ويمكن أن تحضر بكلفة منخفضة وبطرائق بسيطة. يمكن أن تستخدم في الخلايا الشمسية وفي الأجهزة المغناطيسية وتملك أيضاً خصائص إشعاعية مشابهة لتلك التي للجسم الأسود المثالي. نناقش فيما يلي خصائص الطورين المستقرين لأكاسيد النحاس :

١ - ٤ - ١ - البنية البلورية لأكسيد النحاس أحادي التكافؤ Cu₂O

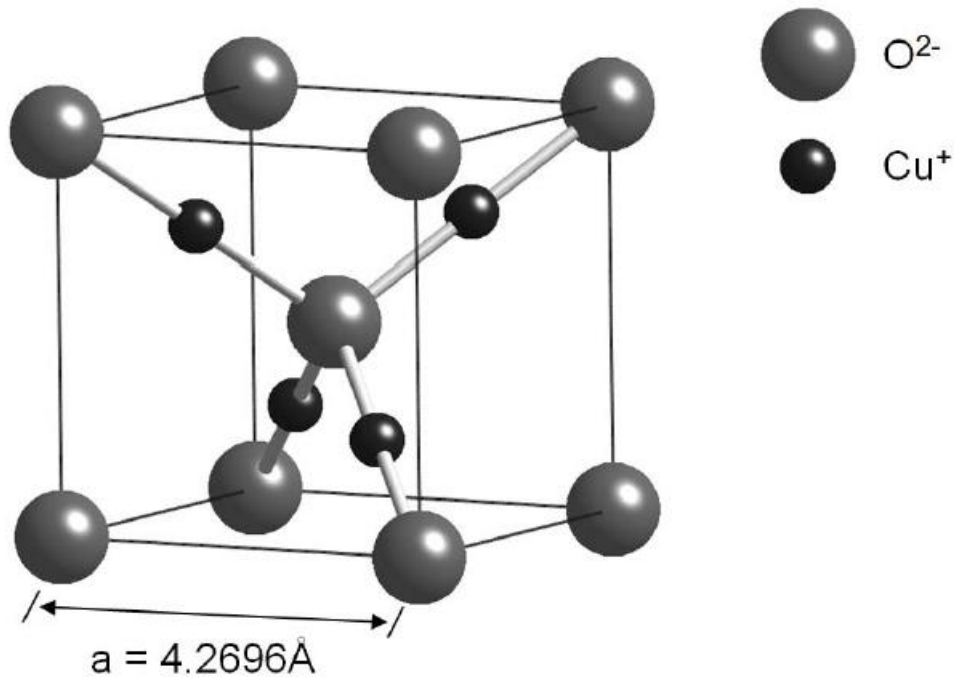
يدعى Cu₂O بأكسيد النحاس أحادي التكافؤ أو الكوباريت أو أكسيد النحاس الأحمر. يوجد ككوباريت معدني في بعض الصخور حمراء اللون. يكون لونه أحمر أو أصفر تبعاً للحجم. إنه مركب غير عضوي ويعد مادة جذابة للتطبيقات الفولتوفطائية. يبين الشكل (١-١) مسحوق أكسيد النحاس أحادي التكافؤ.



الشكل (١-١) مسحوق Cu_2O .

يتبلور أكسيد النحاس أحادي التكافؤ Cu_2O وفق بنية بلورية مكعبية بسيطة وينتمي للمجموعة الفراغية $Pn\bar{3}m$ والتي تتضمن مجموعة نقطية بكامل التناظر ثماني الوجوه. يكون ثابت الشبكة البلورية له مساوي إلى $a = 4.2696 \text{ \AA}$. تتألف هذه البنية من شبكتين فرعيتين مكعبيتين هما: شبكة مكعبية متمركزة الوجوه تتوضع فيها ذرات النحاس وشبكة مكعبية متمركزة الحجم تشغلها ذرات الأكسجين. تتزاح الشبكة الفرعية الأولى بمقدار ربع طول القطر بالمقارنة مع الشبكة الفرعية الأخرى [24,25]. تشغل ذرات الأوكسجين مواضع الفراغات رباعية الوجوه بالنسبة للشبكة الفرعية للنحاس ولذلك يكون الأوكسجين محاط بشكل رباعي وجوه بالنحاس بينما يكون النحاس محاط خطياً بذرتي أوكسجين مجاورتين [26].

تكون ذرات الأوكسجين في الرؤوس مع وحدة رباعية الوجوه Cu_4O في المركز. في الشبكة البلورية تكون كل ذرة نحاس محاطة بذرتي أوكسجين وكل ذرة أوكسجين تحاط بأربع ذرات نحاس وتحتوي وحدة الخلية على ذرتي أوكسجين وأربع ذرات نحاس. باختيار مبدأ جملة الاحداثيات عند الأوكسجين فإن ذرات الأوكسجين تتوضع عند المواقع (000) و $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ وتتوضع ذرات النحاس عند المواقع $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ و $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ و $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ و $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$ كما في الشكل (١-٢).



الشكل (١-٢) البنية البلورية لـ Cu_2O مع توزيع ذرات الأوكسجين في مبدأ وحدة الخلية bcc.

تكون المسافة بين الذرات المتجاورة $\text{Cu} - \text{O}$ تقريباً 1.85 \AA والمسافة $\text{O} - \text{O}$ تكون 3.68 \AA بينما المسافة

$\text{Cu} - \text{Cu}$ تكون 3.02 \AA [24,25].

• خصائص Cu_2O

يكون Cu_2O مادة من النمط p بشكل طبيعي بسبب فجوات النحاس المشحونة سلباً. يملك مجال محظور بقيم

تمتد من 1.9 eV إلى 2.6 eV . يعتبر مادة غير سامة ومتوفرة بشكل كبير في الطبيعة. وله الخصائص الآتية :

• معامل امتصاص عالي في المجال المرئي.

• نفوذية ضوئية عالية عند الأطوال الموجية الأعلى من 600 nm .

• طاقة ارتباط اكسيتونية عالية تقريباً 140 meV .

• درجة انصهاره 1235°C ونقطة غليانه 1800°C .

• كثافته 6 g/cm^3 .

• كتلته المولية 143.09 g/mass

• معامل تمدده الحراري $3.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$.

• عمر حوامل الأقلية τ يكون في المجال $10^{-9} - 10^{-8} s$ عند الدرجة $300 K$.

• حركيته تكون $\mu = 70 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ عند الدرجة $298 K$ في عينة مشبعة بالأكسجين.

• يملك خصائص عكسية المغنطة

• لا ينحل في الماء والمذيبات العضوية.

على الرغم من أنه لا ينحل في الماء ولا في أي مذيبات عضوية فإنه يتفاعل مع الحموض القوية مثل حمض النتريك والكبريت ليشكل أملاحه. ينحل أكسيد النحاس أحادي التكافؤ في محلول الأمونيا المركز ليشكل معقد عديم اللون $[Cu(NH_3)_2]^+$ والذي يتأكسد بسهولة في الهواء إلى الأزرق $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^+$. ينحل في حمض الهيدروكلوريك ليشكل $HCuCl_2$ (معقد من $CuCl$) ، بينما عندما يحل في حمض النتريك وحمض الكبريت فإنه ينتج نترات النحاس وكبريتات النحاس ثنائي التكافؤ على الترتيب.

تكون مقاومته النوعية (أخفض مقاومة نوعية للمادة الأساسية) $42 \Omega.cm$ عند الدرجة $300 K$ لفلم محضر بالترديد. يملك طاقة تنشيط حرارية E_a في المجال $(0.20 - 0.38)eV$ عند الدرجة $298 K$ لعينة مشبعة بالأكسجين وفي المجال $(0.48 - 0.70)eV$ عند الدرجة $298 K$ لعينة ملدنة عند الدرجة $750^\circ C$ و $0.01 eV$ عند درجات أقل من $200 K$ و $0.18 eV$ عند درجات أعلى من $200 K$.

١ - ٤ - ٢ - البنية البلورية لأكسيد النحاس ثنائي التكافؤ CuO

يدعى CuO بأكسيد النحاس أو الكوباريك أو أكسيد النحاس الأسود. يبين الشكل (٣-١) مسحوق أكسيد النحاس

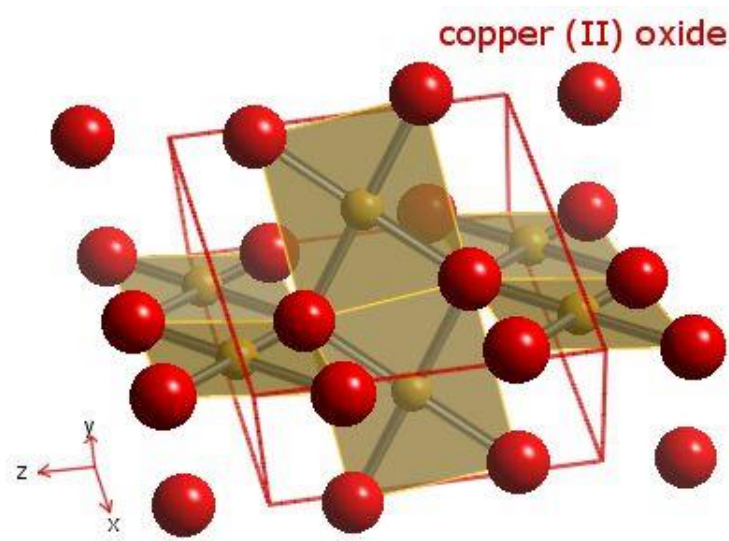
.CuO



الشكل (١-٣) مسحوق أكسيد النحاس CuO.

يعتبر CuO من أكثر أكاسيد النحاس استقراراً. يتبلور أكسيد النحاس وفق بنية بلورية أحادية الميل وينتمي للمجموعة الفراغية $C2/c$. تجعل فجوات النحاس الأصلية من أكسيد النحاس نصف ناقل من النمط p وتكون قيمة المجال المحظور ضيق. يجاور كل ذرة في أكسيد النحاس أربع ذرات من النوع الآخر.

تكون ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد النحاس $a = 4.6837 \text{ \AA}$ و $b = 3.4226 \text{ \AA}$ و $c = 5.1288 \text{ \AA}$. تكون الزوايا بين أضلاع وحدة الخلية $\alpha = \gamma = 90^\circ$ و $\beta = 99.54^\circ$. يبين الشكل (١-٤) البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO.



الشكل (١-٤) البنية البلورية لأكسيد النحاس.

• خصائص CuO

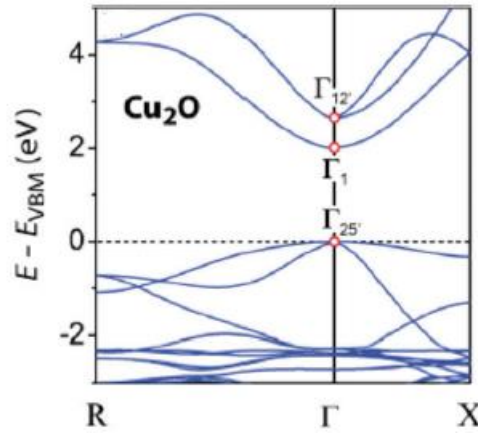
يكون أكسيد الكوباريك أو النحاس جسم صلب أسود وتجعل فجوات النحاس الأصلية منه نصف ناقل من النمط P. يختلف عن أكسيد النحاس أحادي التكافؤ أن له مجالا محظورا غير مباشرا من مرتبة 1.2 eV إلى 1.9 eV . يملك الخصائص الآتية [1]:

- كتلته المولية 49.59 g/mol
- كثافته 6.4 g/cm^3
- درجة انصهاره 1326°C
- نقطة غليانه 2000°C
- لا ينحل في الماء.
- يملك قيمة عالية للامتصاص الشمسي ونفوذية جزيئية في المجال المرئي.
- حركية الثقوب تكون $0.1 - 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- ثابت العزل الكهربائي له 18.1 .
- يملك خصائص طردية المغنطة وطواعية مغناطيسية مساوية 3.1×10^{-7} عند الدرجة 17°C .
- تملك قرينة انكساره القيمة 2.65498 .

١ - ٤ - ٣ - الخصائص الضوئية والبنية العصبية لـ Cu_2O

أعطت التجارب الحديثة على الأكسيتونات لـ Cu_2O مجالا محظورا مباشرا من مرتبة 2.17 eV عند درجات الحرارة المنخفضة تماماً. حديثاً تنبأت حسابات المبدأ الأول (first principle calculations) بمجال محظور مباشر من مرتبة $1.97 - 2.1 \text{ eV}$ ، بينما كانت قيمة المجال المحظور الضوئي التجريبية حوالي $2.38 - 2.51 \text{ eV}$.

يبين الشكل (٥-١) البنية العصبية لـ Cu_2O .



الشكل (٥-١) البنية العنصرية لـ Cu_2O .

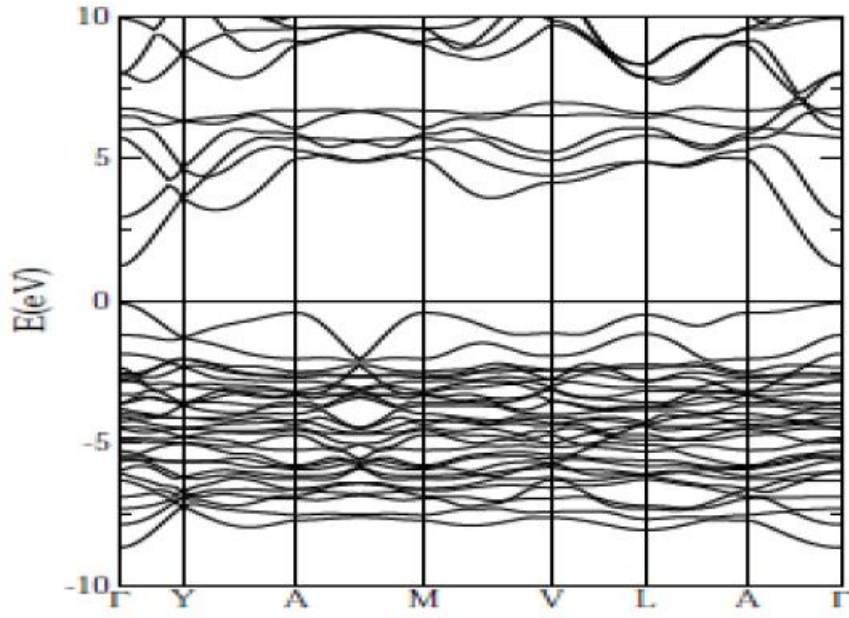
يظهر في الشكل طاقات القمة العظمى لعنصرية التكافؤ (VBM, Γ_{25}) والنهاية الصغرى الأولى لعنصرية الناقلية (CBM, Γ_1) والنهاية الصغرى الثانية لعنصرية الناقلية (CBM, Γ_{12}). تتألف عنصرية التكافؤ من المدارات d للنحاس وتملك تساوي زوجي من السبينات. عند قعر عنصرية الناقلية الأولى (CBM, Γ_1) فإن كل من الشوارد الموجبة والشوارد السالبة تساهم بسبب البنية $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$ ذات الكرتين ولكن ينتج عن التهجين $s - d$ مساهمة قوية $\text{Cu} - d_{z^2}$ في قعر عنصرية الناقلية الأولى والتي تظهر تساوي زوجي من السبينات. عندئذ يكون الانتقال الضوئي بين VBM و CBM الأولى ثنائي قطب محظور. على أي حال تملك CBM الثانية الرمز $\text{Cu} - p_{xy}$ مع عدد فردي من السبينات. وهنا يكون الانتقال الضوئي بين VBM و CBM الثانية مسموح وتكون القيمة موافقة للمجال المحظور الضوئي. يكون الاختلاف الطاقي التجريبي بين CBM الأولى و CBM الثانية حوالي 0.45 eV [27].

١ - ٤ - ٤ - الخصائص الضوئية والبنية العنصرية لـ CuO

على الرغم من أنه تمت دراسة أكسيد النحاس ذو البنية أحادية الميل بشكل واسع لعشرات السنين فإنه لا تزال توجد تقارير متشعبة تأخذ بعين الاعتبار خصائصه الإلكترونية والضوئية بسبب التأثير المتبادل الترابط القوي بين الشحنة والسبين والمدار والشبكة. على سبيل المثال يوجد تناقض في نمط المجال المحظور مباشر أو غير مباشر [27].

يعتبر أكسيد النحاس نصف ناقل ذو مجال محظور مباشر وتكون قيمة المجال المحظور الصغرى عند مركز

منطقة بريلوين Γ . يبين الشكل (٦-١) البنية الإلكترونية لـ CuO والذي يتبلور وفق بنية أحادية الميل.



الشكل (٦-١) البنية الالكترونية لـ CuO.

بالحساب باستخدام نظرية تابع الكثافة (DFT) في تقريب الكثافة المتموضعة وجد أن قيم المجال المحظور تكون من مرتبة 1.251 eV والتي تتوافق مع القياسات التجريبية المسجلة عند درجات الحرارة العادية والتي أشارت إلى قيم مجال محظور في المجال $(1.2 - 1.9) \text{ eV}$. من ناحية أخرى فإن حساب البنية العصبية باستخدام طريقة تقريب كثافة السبين المحلية (LSDA) بينت أن CuO يكون نصف ناقل ذو مجال محظور غير مباشر من مرتبة حوالي 1 eV [4].

١ - ٤ - ٥ - الخصائص الكهربائية وآلية العيوب

تكون أكاسيد النحاس الثنائية Cu_2O و CuO و Cu_4O_3 أنصاف نواقل من النمط p بشكل ذاتي. من بين هذه الأكاسيد الثلاثة تمت دراسة Cu_2O بشكل كبير بما أنه يملك المجال المحظور الضوئي التجريبي الأعلى ($2.38 - 2.51 \text{ eV}$) وحركية أعلى من بين أنصاف النواقل من النمط p الأخرى. يمكن الوصول إلى قيمة حركية من مرتبة $100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة في بلورة أحادية التبلور من Cu_2O ، بينما الأفلام الرقيقة المرسبة عند درجات الحرارة الأعلى يمكن تنتج حركية من مرتبة $62 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة بسهولة. تكون هذه الحركية العالية إحدى الأسباب التي جعلت من Cu_2O يتلقى الكثير من الاهتمام بالمقارنة مع المواد الناقلة الشفافة من

النمط p. ربما تنشأ هذه الحركية العالية من كتلته الفعالة الأخفض والتي تكون $0.575 m_e$ ، حيث m_e كتلة الإلكترون الحر. على كل حال من الصعب الحصول على حركية عالية في CuO و Cu_4O_3 [27].

تمت دراسة منشأ الناقلية من النمط p في Cu_2O بالحسابات والتجارب. أكدت الحسابات النظرية بطرائق مختلفة أن فجوات النحاس والتي تتضمن البسيطة V_{Cu} والتشكيلة المعقدة المنشطرة V_{Cu}^{Split} (يمكن أن تفهم على أنها إدخال ذرة نحاس حشوية بين فجوتي نحاس V_{Cu}) تنصرف كمولدات ثقب ضحلة وحساب للناقلية الذاتية من النمط p.

تمت دراسة أيضاً دور العيوب المرتبطة بالهيدروجين نظرياً. يفضل الهيدروجين أن يرتبط بفجوات النحاس V_{Cu} تحت شروط نقص بالأكسجين وغنى بالأكسجين مما ينتج عنه عيب معقد $H - V_{Cu}$. يملك هذا النوع من العيوب طاقة تنشيط منخفضة تماماً وتعمل على تخريب الناقلية من النمط p [27].

تلعب العيوب الأصلية النقطية دوراً مهماً في الخصائص الالكترونية لأنصاف النواقل. تم حساب الاسترخاء البنيوي وسويات العيوب المتحضرة بواسطة العيوب النقطة الأصلية في أكسيد النحاس CuO. تم حساب طاقات تشكل هذه العيوب لثلاثة أنماط مختلفة من العيوب النقطية الأصلية وهي : الفجوات (V_O و V_{Cu}) و عيوب تبادل الموضع (O_{Cu} و Cu_O) والحشوات المعزولة (O_i و Cu_i). بمقارنة طاقات التشكل وجد بأن فجوات النحاس V_{Cu} تكون عبارة عن العيب الأكثر استقراراً في أكسيد النحاس بسبب طاقة تشكله الأخفض ، مما يشير إلى أن هذه العيب سهل التشكل خلال عملية تنمية أفلام رقيقة من أكسيد النحاس وينتج عن هذه العيوب ناقلية من النمط p [4].

تم حساب المقاومة النوعية عند درجة حرارة الغرفة كتابع لمعدل جريان الأوكسجين في أفلام رقيقة من أكسيد النحاس المحضرة بالترديد. وجد أنه في أطوار الأكاسيد الثلاثة أنه مع زيادة معدل جريان الأوكسجين فإن المقاومة النوعية يمكن أن تتناقص. يمكن أن يتم فهم هذا السلوك في Cu_2O من آلية العيوب. ففي حال معدل جريان أوكسجين عالي فإن طاقات التشكل لـ V_{Cu} و V_{Cu}^{Split} تكون منخفضة ، مما يعطي ارتفاع لتركيز حاملات أعلى وبالنتيجة تناقص في المقاومة النوعية [27].

يعد أكسيد النحاس CuO مادة واحدة للعديد من التطبيقات بسبب توفر مركباته في الطبيعة وإنتاجه المنخفض التكلفة واستقراره الحراري الجيدة والخصائص الالكتروكيميائية. تمكن هذه الخصائص المتحدة من استخدام أفلام أكسيد النحاس في العديد من التطبيقات منها : النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة والخلايا الشمسية والحساسات الغازية وأوساط التخزين المغناطيسية والفارستورات والمحفزات والخلايا الفوتوكيميائية وبطاريات الليثيوم [4].

• الخلايا الفوتوكيميائية

يلقى البحث في مجال الخلايا الفوتوكيميائية (PEC) بشكل خاص استخدامهم في تحويل الطاقة الشمسية أهمية كبيرة في العقود الأخيرة الماضية. تحول الخلايا PEC إلى طاقة كيميائية مخزنة كالهيدروجين من خلال التحليل الكهربائي الضوئي للماء. يجب أن يكون الالكترونود الضوئي في الخلية PEC مستقر كيميائياً ويجب أن يملك مجال محظور مثالي (1.4 eV) ليمتص أعظم ما يمكن من الأشعة الشمسية. لهذه الأسباب تمت دراسة أكسيد النحاس كالالكترونودات ضوئية بديلة [4].

• الخلايا الشمسية

تكون الخلايا الشمسية عبارة عن وتد من طبقات مختلفة من مواد متنوعة. بشكل عام تتألف الخلية الشمسية القائمة على الأفلام الرقيقة من أكسيد ناقل شفاف لجريان التيار في الدارة الخارجية ومن طبقة واقية (من النمط n) لتكوين وصلة مع الطبقة الماصة (من النمط p) وطبقة اتصال معدني كالالكترونود سفلي.

بالإضافة إلى وفرة مكوناته وكلفة تصنيعه المنخفضة واستقراره وطبيعته غير السامة ، فإن أفلام أكسيد النحاس الرقيقة تكون مرشحاً كامناً كطبقة ماصة بسبب ناقليته من النمط p ومجاله المحظور الأعلى من 1.4 eV الذي يتلائم مع الطيف الشمسي ويمتلك أيضاً معامل امتصاص عالي في المجال المرئي. تكون كفاءة التحويل النظرية العظمى للخلايا الشمسية القائمة على أكسيد النحاس حوالي 31%. تم تركيز الكثير من الجهود على تصنيع خلايا شمسية باستخدام أكسيد النحاس كطبقة فعالة واحدة باستخدام تقنيات ترسيب متنوعة مثل الترسيب الكهربائي والترديز RF و Sol-Gel والتبخير بالبلازما. تعتمد مميزات الخلايا الشمسية القائمة على أكسيد النحاس بشكل قوي على تقنيات الترسيب. على سبيل المثال وجد أن كفاءة الخلية الشمسية $Glass/ITO/CuO/ZnO/Al$ المحضرة بتقنية الترسيب الكهربائي تكون

منخفضة من مرتبة $10^{-4} \times 1.1\%$ ، بينما وجد أن كفاءة نفس الخلية المحضرة بالترديز تكون مساوية لـ $2 \times 10^{-3}\%$. يعود الاختلاف في الأداء إلى أن الخلايا المرسبة بتقنية الترسيب الكهربائي تملك كثافة عيوب أعلى عند السطوح البينية CuO/ZnO أي أن وجود هذه العيوب يؤثر بشكل كبير على كفاءة الخلايا الشمسية.

تتأثر أيضاً كفاءة الخلايا الشمسية بنوع الطبقة النافذة المستخدمة مثل ZnO و Cu_2O و $ZnO:Sn$. تم تركيز الكثير من الدراسات على تحسين كفاءة الخلايا الشمسية عن طريق التحكم بالخصائص الضوئية والكيميائية للطبقة الواقية. وجد أن كفاءة التحويل الشمسي للخلية الشمسية المصنعة من الوصلة غير المتجانسة $p - CuO/n - ZnO:Sn$ تكون مساوية لـ 0.232% . وجد أن الطبقة الواقية من ZnO المشاب بالقصدير تحسن فعالية الخلايا الشمسية [4,24].

تمت دراسة تأثير مادة الاتصال المعدني على المميزات الفوتوفلطائية للخلية الشمسية $p - CuO/n - Si$ المصنعة بتقنية الترديز RF. وجد بأن استخدام النحاس للاتصال الأمامي ينجز كفاءة تحويل من مرتبة 0.1% ، بينما يزيد استخدام الألمنيوم للاتصال الأمامي كفاءة الخلية إلى 1.3% . يحسن أيضاً استخدام النحاس كطبقة وسطية بين الألمنيوم وأكسيد النحاس من كفاءة الخلية بشكل معتبر.

• الحساسات الغازية

عرف منذ عام ١٩٦٢ أن امتصاص أو امتزاز على سطح الأكسيد المعدني يمكن أن يغير ناقليته. تمت دراسة هذه الظاهرة أولاً في طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO . مكن التطور في طرائق التصنيع من إنتاج حساسات غازية منخفضة الكلفة مع تحسين الحساسية والموثوقية.

تكون العديد من الأكاسيد المعدنية مناسبة للكشف عن الغازات المحترقة المرجعة أو المؤكسدة مثل ZnO و In_2O_3 و WO_3 و TiO_2 و SnO_2 . على حال حتى اليوم ، فإن أغلب الجهود في حقول الحساسات الغازية توجهت باتجاه أنصاف النواقل من النمط n ، بينما الخصائص التحسيسية لأكاسيد المعادن نصف الناقلة من النمط p نادراً ما درست ومن بين هذه الأكاسيد أكسيد النحاس CuO .

تم استخدام الأفلام الرقيقة من أكسيد النحاس لتحسس الغازات السامة والقابلة للاشتعال والملوثة مثل CO و NO_2 و H_2 و CO_2 و NH_3 و H_2S . تستخدم أيضاً لاختبار حساسات الأبخرة العضوية بما فيها أبخرة الإيثانول والميثانول والأسيتون.

تم استخدام العديد من طرائق التصنيع لإنتاج حساسات غازية قائمة على أكسيد النحاس CuO . العوامل التي يمكن أن تؤخذ بعين الاعتبار عند اختيار طريقة الإنتاج هي نقاوة الأفلام والمورفولوجيا السطحية (خشونة السطح تزيد السطح النوعي ، مما ينتج عنه حساسية أعلى) والموثوقية وإعادة الإنتاج. يجب أن يملك الحساس الكيميائي المثالي حساسية عالية ومجال حركي وانتقائية واستقرارية وحدود كشف منخفضة ودرجة حرارة تشغيل أخفض وزمن استجابة سريع ودورة حياة طويلة.

تلقت الحساسية والتي تعتبر إحدى أهم بارامترات الحساسات الغازية الكثير من الاهتمام لذلك فإن الجهود تطورت نحو زيادة حساسية الحساسات الغازية. أظهرت المعطيات التجريبية الهائلة أن حساسية الحساس الغازي القائم على أكسيد الزنك تتأثر بالعديد من العوامل مثل : حجم الحبيبات البلورية والسماكة والتركيب الكيميائي والبنية الميكروية والرطوبة والتعديل السطحي. فقد وجد أن الحساسات القائمة على مركبين مخلوطين معاً تكون أكثر حساسية من القائمة على مركب بمفرده. لهذا السبب فإن أغلب الدراسات الحديثة تركز على المواد المركبة مثل $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ و $\text{CuO} - \text{TiO}_2$ و $\text{ZnO} - \text{CuO}$. تمت دراسة اتحاد الأكاسيد المعدنية ومركباتها الأخرى أيضاً.

أبدت الحساسات المركبة $\text{CuO} - \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ حساسية أعلى بشكل معتبر لتحسس غاز CO أكثر من الحساسات الأخرى القائمة على أكسيد النحاس عند يتم تعريضهما للغاز المختبر تحت نفس الشروط التجريبية المثالية. علاوة على ذلك ، فإن الوصلة غير المتجانسة p-n بين $p - \text{CuO}$ و $n - \text{ZnO}$ تبدي كشف انتقائي أفضل لغاز CO بوجود غاز H_2 .

وجد أن استجابة الحساسات الغازية القائمة على أكسيد النحاس المشاب بعناصر مختلفة تتأثر بشكل كبير بدرجة حرارة التشغيل لأن امتصاص وامتزاز الغاز على سطح الأكسيد تكون تابعة لدرجة الحرارة. تم تحديد درجة حرارة التشغيل المثلى عند الدرجة 250°C لكل الحساسات ما عدا الحساس المشاب بالفضة [4].

• التطبيقات الأخرى

تعد أفلام أكسيد النحاس الرقيقة جزء لا يتجزأ من المواد فائقة الناقلية عالية درجة الحرارة. أظهرت النواقل الفائقة القائمة على أفلام رقيقة من أكسيد النحاس مقدرة فائقة الناقلية فوق درجة حرارة النتروجين السائل. يوجد عدد هائل من الدراسات والبحث مستمر لتحسين أكثر في النواقل الفائقة القائمة على CuO . تم استكشاف أفلام أكسيد النحاس الرقيقة من قبل العديد من الباحثين بالنسبة للطبيعة المضادة للميكروبات ووجد أنها قابلة للتطبيق تماماً في هذا المجال.

يلعب سائل نقل الحرارة دوراً حيوياً في التطبيقات الصناعية المتنوعة. تكون السوائل التقليدية مثل الماء والزيت بطبيعتها ضعيفة النقل للحرارة. لذلك فإن محاولة تحسين قدرتها على نقل الحرارة أو الناقلية الحرارية يكون موضوع الاهتمام الصناعي الحالي. تم تشتيت الجسيمات النانوية في هذه السوائل (السوائل النانوية) وتبين أنها تحسن بشكل كبير الناقلية الحرارية لهذه السوائل. على الرغم من أنه حتى الآن غالبية الجسيمات النانوية التي استخدمت لتحضير السوائل النانوية تكون معدنية أو بوليمرية أو أنواع مركبة. ظهر حديثاً استخدام الجسيمات النانوية القائمة على أكاسيد المعادن وثبت أنها تكون ناجحة جداً. تم استكشاف أكسيد النحاس (CuO) كخيار للمواد المائعة النانوية. تم التسجيل أن 35% من الناقلية الحرارية تحسنت عند درجة حرارة 51°C من الماء السائل المنجزة مع 4 vol% من الجسيمات النانوية من CuO وازدادت الناقلية الحرارية إلى حوالي 31% عند تحميل 5 vol% من الجسيمات النانوية من CuO في الماء واستقرت مع سترات الأمونيوم.

كانت بطاريات الليثيوم-أيون القابلة لإعادة الشحن المركب الأساسي في موارد الطاقة

للكمبيوترات المحمولة وأجهزة الاتصالات السلكية واللاسلكية. أجرى الباحثون لبعض الوقت بالنسبة للاستبدال المناسب لأقطاب الغرافيت. تؤكد تقارير مختلفة أن الجسيمات النانوية من CuO يمكن أن تستخدم كمادة أنود في بطاريات ليثيوم أيون مع قدرة عالية واحتفاظ ممتاز [4].

الفصل الثاني

القسم العملي

Experimental Section

٢ - ١ - مقدمة

٢ - ٢ - تقنيات الترسيب

٢ - ٢ - ١ - الطرائق الفيزيائية

٢ - ٢ - ١ - الترسيب بالبخر الفيزيائي

٢ - ٢ - ١ - التريذ

٢ - ٢ - ٣ - الترسيب بالليزر النبضي

٢ - ٢ - ٢ - الطرائق الكيميائية

٢ - ٢ - ١ - الترسيب بالبخر الكيميائي

٢ - ٢ - ٢ - البخ الحراري

٢ - ٢ - ٣ - طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي

٢ - ٣ - تقنيات التوصيف

٢ - ٣ - ١ - تقنية انعراج الأشعة السينية

٢ - ٣ - ٢ - المجهر الماسح الالكتروني

٢ - ٣ - ٣ - مقياس الطيف الضوئي السبيكتروفوتومتر

٢ - ٣ - ٤ - قياس المقاومة الكهربائية

تقنيات تحضير الأفلام الرقيقة والأجهزة المستخدمة

تم استخدام عدد من الطرائق الفيزيائية والكيميائية لتحضير الأفلام الرقيقة نصف الناقلية. يمكن الحصول على تنوع واسع في بنية وخصائص الأفلام المحضرة ببساطة بتغيير شروط الترسيب خلال عملية تنمية الفلم الرقيق. تعتمد أيضاً خصائص الأفلام الرقيقة بشكل كبير على: طريقة الترسيب

- مادة الركيزة.
 - درجة حرارة الركيزة أو الحمام الكيميائي.
 - معدل الترسيب.
 - الضغط.
 - تراكيز المواد البادئة.
- تحدد تطبيقات وخصائص المادة المعطاة التقنية الأنسب لتحضير الفلم الرقيق. تكون اختيار تقنية الترسيب المناسبة أداة هامة لإنتاج الأفلام الرقيقة.

يكون أيضاً توصيف الأفلام المرسبة هاماً جداً لتحديد جودة الفلم. تعطي تقنيات التوصيف معلومات حول الخصائص الفيزيائية للأفلام المرسبة مثل البنية البلورية والطبوغرافيا السطحية وتركيب الفلم والخصائص الضوئية والكهربائية.

نلخص بعض طرائق الترسيب لتحضير الأفلام الرقيقة وتقنيات التوصيف.

٢ - ٢ - تقنيات الترسيب

تقسم تقنيات ترسيب الأفلام الرقيقة إلى تقنيات أو طرائق فيزيائية وطرائق كيميائية. يبين الجدول (١-٢) الأنماط المختلفة لتقنيات الترسيب.

Physical deposition processes			Chemical deposition processes	
Evaporation	Sputtering	Other deposition processes	Gas phase	Liquid phase
<ul style="list-style-type: none"> • Thermal • Electron beam • Laser • Flash 	<ul style="list-style-type: none"> • DC • RF • AC • Ion beam 	<ul style="list-style-type: none"> • Pulsed laser • Cathodic arc • Plasma • Molecular beam epitaxy 	<ul style="list-style-type: none"> • Chemical vapor • Thermal oxidation • Chemical beam epitaxy • Atomic layer epitaxy 	<ul style="list-style-type: none"> • Spray pyrolysis • Sol-gel • Dip-coating • Spin-coating • Electroplating • Anodization • Chemical bath

الجدول (٢-١)

من بين الأنواع المختلفة من تقنيات ترسيب الأفلام الرقيقة تم وصف بعض التقنيات المستخدمة بشكل شائع

بإيجاز فيما يأتي.

٢ - ٢ - ١ - الطرائق الفيزيائية Physical Methods

تتقل عمليات الترسيب الفيزيائية الطرائق الميكانيكية والكهروميكانيكية والديناميكية الحرارية لإنتاج فلم رقيقة من

الجسم الصلب.

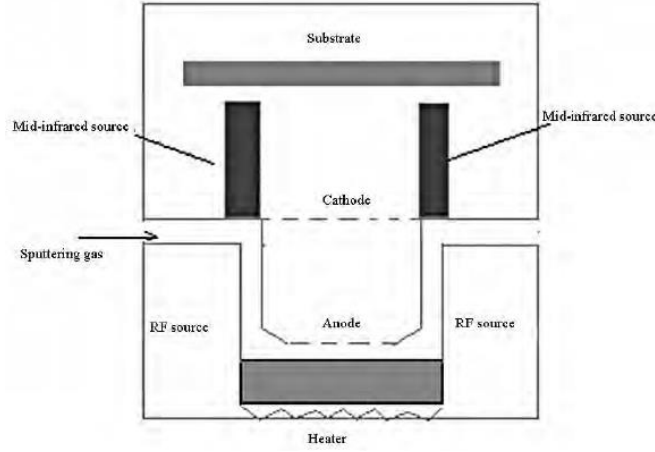
٢ - ٢ - ١ - الترسيب بالبخار الفيزيائي Physical Vapour Deposition

يكون الترسيب بالبخار الفيزيائي الطريقة الشائعة المستخدمة في ترسيب الأفلام الرقيقة المعدنية. المطلب الرئيسي

لهذه الطريقة أن يتم الوصول إلى تفريغ من مرتبة 10^{-5} torr . تتبخر المادة أو تتصعد في الفراغ بسبب الطاقة الحرارية

وبعدئذ تتكاثف الذرات أو الجزيئات على الركيزة الباردة بحيث يتشكل فلم مستمر وملتصق بالسماكة المطلوبة. يبين الشكل

(١-٢) جملة الترسيب بالبخار الفيزيائي.



الشكل (٢-١) جملة الترسيب بالبخار الفيزيائي.

يمكن أن يتم إنجاز الترسيب بالبخار الفيزيائي بعدد متنوع من الطرائق مثل التبخير الحراري والتبخير بالمدفع الالكتروني والتبخير بالحزم الليزرية والتنضيد بالحزم الجزيئية. تملك هذه الطريقة بعض الخصائص المميزة نذكر منها:

- يتم التحكم بعملية الترسيب بشكل ممتاز.
- درجة حرارة الترسيب منخفضة.
- تكون الطبقات الناتجة كثيفة وذات التصاقية عالية.
- يمكن ترسيب عنصر واحد أو خليطة أو أكثر من مركب.

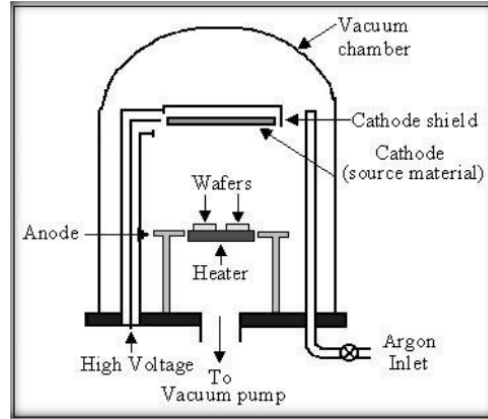
وبعض المساوئ وهي:

- تحتاج عمليات التفريع إلى كلفة عالية.
- حجم المركب محدود.
- معدلات الترسيب منخفضة نسبياً.

٢ - ٢ - ١ - ٢ - الترديد

عندما يتم تم قذف سطح المادة الهدف بجزيئات ذات طاقة ، فإنه من الممكن أن يسبب هذا طرد ذرة من السطح: تعرف هذه العملية باسم الترديد. يمكن تكثيف الذرات التي تم إخراجها من السطح على الركيزة لتشكيل الفلم الرقيق. تملك هذه الطريقة مزايا مختلفة أكثر من تقنيات التبخر العادية والتي لا يحدث فيها أي تلوث للوعاء الحاوي. من الممكن أيضاً

فيها ترسيب خلائط على شكل أفلام والتي تحتفظ بتركيب المواد الهدف الأصل. يبين الشكل (٢-٢) مخطط بياني لجملّة الترذيد [1].

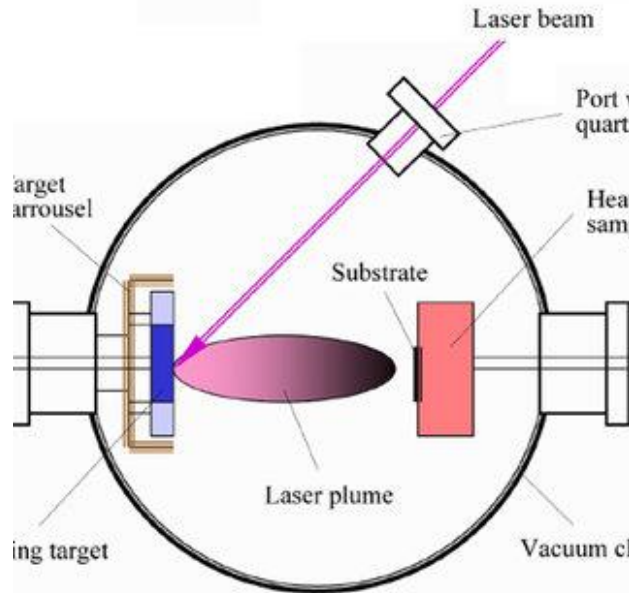


الشكل (٢-٢) مخطط بياني لجملّة الترذيد.

تكون طرائق الترذيد DC والترذيد راديوي التردد (RF) والترذيد الماغنتروني من أقدم أنواع الترذيد المستخدمة. يكون الترذيد عالي ضغط الأكسجين وترذيد الهدف المواجه هما طريقتين جديدتين أدخلتا لترسب الأفلام الرقيقة للتطبيقات في الأفلام فائقة الناقلية والمغناطيسية.

٢ - ٢ - ١ - ٣ - الترسيب بالليزر النبضي

يعتبر الترسيب بالليزر النبضي (PLD) عملية حرارية محسنة تستخدم لترسيب الخلائط أو المركبات مع إمكانية التحكم بالتركيب الكيميائي. في الترسيب بالليزر يتم تشعيع الليزر النبضي عالي الطاقة على هدف من المواد المنبع من خلال نافذة من الكوارتز. تستخدم عدسة الكوارتز لزيادة كثافة الطاقة استطاعة الليزر على المنبع الهدف. يتم تجميع الذرات التي يتم إذابتها أو تبخيرها من السطح على أسطح الركيزة القريبة لتشكيل أفلام رقيقة. يتم تسخين المادة الهدف محلياً إلى نقطة الانصهار وتنتشر وتتبخّر في الفراغ. يمكن أن يزود نبض الليزر أيضاً بالكثرونات صادرة ضوئياً من الهدف لإنتاج عمود بلازما وقد تكون آلية التبخر معقدة لأن العملية تشمل العملية الحرارية وعملية البلازما. يمكن عن طريق تحسين مختلف البارامترات مثل تدرية الطاقة وسوية الفراغ الأساسية وضغط الأكسجين في الخلفية والمسافة بين الهدف والركيزة ودرجة حرارة الركائز الوصول إلى معدل الترسيب المطلوب ونوعية البنية. يبين الشكل (٢-٣) مخطط توضيحي لجملّة PLD.



الشكل (٢-٣) مخطط توضيحي لجملة PLD.

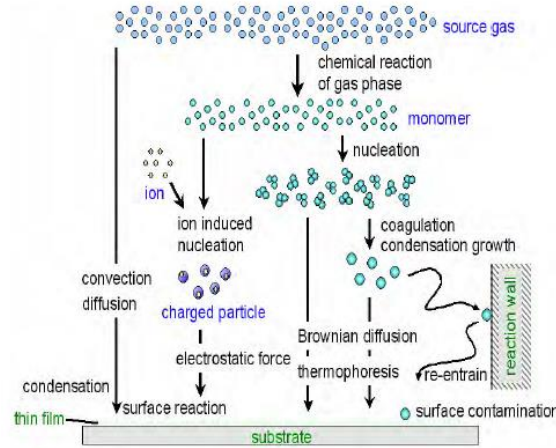
٢ - ٢ - ٢ - الطرائق الكيميائية Chemical Methods

يعرف ترسيب الأفلام من الأطوار الغازية بالبخر أو التفاعلات الكيميائية على سطوح الركيزة عند درجة حرارة عالية بعملية الترسيب بالبخر الكيميائي. تستخدم هذه التقنية لتحضير مركبات عضوية ولا عضوية متنوعة. يتضمن المبدأ الأساسي على تفكك الأصناف في الطور الغازي وترسيبها لاحقاً على الركائز أو تفاعل بين الأصناف الغازية في جو متعادل أو ترسيب المنتج. يقود التحكم المناسب لمعدل جريان الأصناف الغازية ودرجة الحرارة وضغط حجرة التفاعل إلى تشكيل الأفلام المطلوبة. بعض الطرائق تحت هذا المسلك تستخدم الكيميائيات بشكل السوائل والتي بتفاعلها تعطي الفلم المرغوب على الركائز المغموسة في المحلول. تتضمن الطرائق الكيميائية الترسيب بالبخر الكيميائي والبخر الحراري وطريقة السول-جل والترسيب الكهربائي والترسيب بالحمام الكيميائي والترسيب الالكتروكيميائي.

٢ - ٢ - ٢ - الترسيب بالبخر الكيميائي

يمكن أن يتم تعريف الترسيب بالبخر الكيميائي (CVD) على أنه طريقة تحليل المادة والتي فيها تتفاعل مكونات الطور البخاري معاً لتشكل فلم صلب على السطح. يكون التفاعل الكيميائي هو سمة أساسية لهذه الطريقة. أي أنه بالإضافة إلى السيطرة على متغيرات عملية الترسيب المعتادة ، فإن التفاعل الكيميائي للمتفاعلات يجب أن يكون مفهوم

جيداً. تكون الأنواع المختلفة من التفاعلات الكيميائية المستخدمة لتشكيل المواد الصلبة هي الانحلال الحراري والاختزال والأكسدة والتحلل المائي وتفاعل النقل الكيميائي التحليلي وما إلى ذلك. لقد ظهرت كإحدى التقنيات القوية لتنمية الأفلام الرقيقة. من بين أسباب اعتماد طرائق CVD المتزايدة هي القدرة على إنتاج مجموعة كبيرة ومتنوعة من الأفلام وطبقات المعادن وأنصاف النواقل والمركبات في شكل بلوري أو غير متبلور ، والتي تمتلك نقاوة عالية وخصائص مرغوبة. وعلاوة على ذلك ، فإن القدرة على تكوين أفلام متحكم بها من تغير نسب العناصر المتفاعلة على نطاق واسع يجعل من CVD فريدة من نوعها بين تقنيات الترسيب. تشمل المزايا الأخرى التكلفة المنخفضة نسبياً للمعدات ومصاريف التشغيل وملاءمة كل من الدفعة والتشغيل شبه المستمر والتوافق مع خطوات المعالجة الأخرى. يبين الشكل (٤-٢) مخطط توضيحي لتقنية CVD. تملك CVD العديد من الأسماء والصفات الأخرى المرتبطة بها مثل التنضيد بالطور البخاري (VPE) عندما تستخدم CVD لترسيب أفلام أحادية التبلور ، والترسيب بالبخار الكيميائي معدن-عضوي (MOCVD) عندما يكون غاز البدء من الأصناف معدن-عضوي ، والترسيب بالبخار الكيميائي البلازما المحسنة (PECVD) عندما تستخدم البلازما لتحريض أو تعزيز التفكك والتفاعل ، والترسيب بالبخار الكيميائي منخفض الضغط (LPCVD) عندما يكون الضغط أقل من المحيط [1].

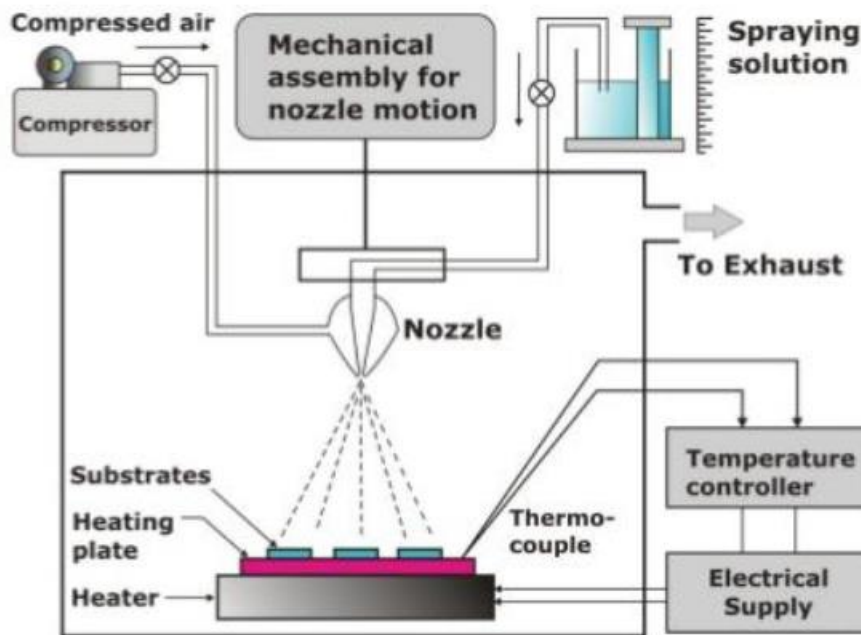


الشكل (٤-٢) مخطط توضيحي لتقنية CVD.

٢ - ٢ - ٢ - البخار الحراري

تعتبر تقنية البخار الحراري (SPT) عملية يتم فيها تصنيع فلم رقيق وذلك ببخ المحلول الذي يحوي البادئة على سطح ساخن (ركيزة)، حيث تتفاعل المكونات لتشكيل مركب كيميائي. يتم اختيار المواد الكيميائية المتفاعلة بحيث تكون

النواتج تشكل المركب المطلوب عند درجة حرارة الترسيب. يعد البخ الحراري طريقة مهمة و بسيطة جداً وفعالة نسبياً من حيث التكلفة خاصة فيما يتعلق بتكاليف المعدات. توفر هذه التقنية السهولة في إعداد الأفلام من أي تركيب وخاصة الأكاسيد منها. بحيث لا تتطلب SPT ركائز أو مواد كيميائية عالية الجودة. وقد استخدمت هذه الطريقة لترسيب الأفلام الكثيفة والأفلام المسامية ولإنتاج المسحوق. يمكن أيضاً تحضير الأفلام متعددة الطبقات بسهولة باستخدام هذه التقنية المتعددة الاستخدامات. بسبب بساطة الجهاز والإنتاجية الجيدة لهذه التقنية على نطاق واسع تعتبر هذه الطريقة الأكثر جاذبية لتشكيل الأفلام الرقيقة من المعادن النبيلة وأكاسيد المعادن وأكاسيد السبيل والمركبات فائقة الناقلية. في تقنية SPT ، تعتمد جودة وخصائص الأفلام الرقيقة بشكل كبير على شروط التحضير. في الآونة الأخيرة ، تم التركيز على جانبين هما: (١) تقنيات الانحلال للسيطرة على حجم القطرة وتوزيعها بشكل أكثر دقة و(٢) استخدام المركبات البادئة للحصول على أفلام رقيقة موجهة بشكل عالي ذات أهمية كبيرة [1,4]. يبين الشكل (٥-٢) مخطط توضيحي لتقنية البخ الحراري الكيميائية.



الشكل (٥-٢) مخطط توضيحي لتقنية البخ الحراري الكيميائية.

٢ - ٢ - ٣ - طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي CHEMICAL BATH DEPOSITION

(CBD) METHOD

تم في هذه الدراسة استخدام طريقة الحمام الكيميائي CBD في تحضير أفلام أكاسيد النحاس ، لذا نتوسع قليلاً في الحديث عن ميزات والعوامل المؤثرة على الأفلام المحضرة بهذه الطريقة.

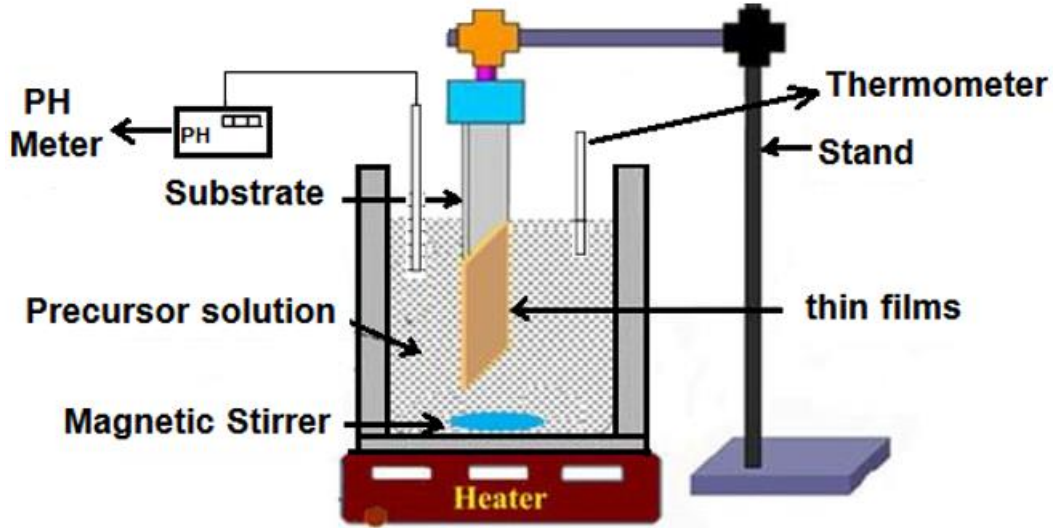
تتضمن تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي الترسيب المتحكم به للمركب من المحلول على الركيزة المناسبة. تم تحضير أول أفلام رقيقة بهذه الطريقة عام ١٨٨٤ وظلت هذه الطريقة محدودة على أفلام PbS و $PbSe$ لوقت طويل. ومن ثم تم استخدامها في تحضير العديد من الأفلام. يمكن بهذه الطريقة استخدام ركائز متنوعة لتحضير الأفلام. تكون الأفلام المحضرة بهذه الطريقة منتظمة وذات التصاقية عالية وقادرة على مقاومة الاحتكاك. تملك هذه الطريقة العديد من المحاسن بالمقارنة مع الطرائق الأخرى:

- تكون من أبسط الطرائق الكيميائية ولا تحتاج تجهيزات معقدة.
- يمكن أن تستخدم لترسيب العديد من الأفلام الرقيقة
- لا تتطلب التفاعلات الكيميائية تغريغ عالي ويمكن أن تجري أيضاً عند درجة حرارة الغرفة.
- أن يتم الترسيب على مساحات واسعة من الركائز.
- الأفلام الناتجة منتظمة وقابلة للاستعادة والتصاقيتها عالية.
- الطريقة غير مكلفة للتطبيقات الصناعية على مجال واسع.
- استهلاك المواد منخفض.
- حجم البلورات صغير.

١ - مبدأ تقنية CBD

. تعتمد هذه الطريقة على ترسيب أفلام رقيقة من محاليل مائية إما بإمرار تيار أو بتفاعلات كيميائية تحت شروط مناسبة. من الممكن بهذه التقنية أن نتحكم بسماكة الفلم وتركيبه الكيميائي بتغير بارامترات الترسيب مثل درجة الحرارة وتركيز المواد البادئة . لا تكون الأفلام المحضرة عالية النقاوة. فإنه يمكن الحصول على تركيب محدد من الأفلام الرقيقة وذلك بتحكم مناسب ببارامترات الترسيب.

في تقنية CBD يتم ترسيب الأفلام الرقيقة على ركيزة صلبة وذلك بغمسها في المحلول المائي لملح معدن أو أكثر للفلم المرغوب بوجود عامل وسيط في المحلول المائي. يبين الشكل (٦-٢) مخطط توضيحي لطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.



الشكل (٦-٢) مخطط توضيحي لطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.

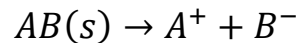
باستخدام هذه الطريقة فإنه يمكن أن يتم تشكيل الأفلام الرقيقة على الركيزة بثلاث خطوات على النحو الآتي:

١. توليد الأصناف الذرية أو الجزيئية أو الأيونية.

٢. انتقال هذه الأصناف من خلال الوسط.

٣. تكثيف الأصناف.

تعمل طريقة CBD على مبدأ الترسيب المتحكم به للمركب المرغوب من محلول مكوناته. يلاحظ الترسيب في المحلول فقط عندما تزداد الأيونات الناتجة عن انحلال المركبات الداخلة في التفاعل ، فإنه يتم الحصول على محلول مشبع يحتوي على الأيونات A^+ و B^- ، بالإضافة إلى الصلب AB غير المنحل ويتم توطيد التوازن بين الطور الصلب والأيونات في المحلول على النحو الآتي:



ووفقاً لقانون فعل الكتلة لشرط التوازن فإن

$$K = \frac{C_A^+ C_B^-}{C_{AB}(S)}$$

حيث C_A^+ و C_B^- و C_{AB} تراكيز الأيونات A^+ و B^- و AB في المحلول.

يكون تركيز الطور الصلب النقي عدد ثابت ، على سبيل المثال $C_{AB}(S) = \text{const} = \dot{K}$ وبالتالي

$$K = \frac{C_A^+ C_B^-}{\dot{K}}$$

أو

$$K \dot{K} = C_A^+ C_B^-$$

بما أن K و \dot{K} ثوابت فإن الجداء $K \dot{K}$ يكون ثابت أيضاً ولنقل K_s ، ولذلك فإن المعادلة السابقة تصبح

$$K_s = C_A^+ C_B^-$$

يسمى K_s ناتج الانحلالية (SP) ويدعى $C_A^+ C_B^-$ ناتج الضرب الأيوني (IP). في حالة شرط الإشباع للمحلول ،

يكون ناتج الضرب الأيوني للأيونات مساوياً ناتج الانحلالية. ولكن عندما يزيد IP عن SP ، بمعنى $IP/SP = S > 1$ ، فإن المحلول يكون مفرط الإشباع ويحدث الترسيب وتتحد الأيونات على الركيزة وفي المحلول لتشكل النوى. في

طريقة CBD النموذجية، يتم غمر الركيزة في المحلول الحاوي على مصدر الكالوجينيد (X) (كبريتات أو سلفيدات ..)

وأيونات معدنية (M^+) وأساس مضاف. يضاف عامل تعقيد للتحكم في التحلل المائي للأيونات المعدنية. تعتمد العملية

على التحرر البطيء لأيونات الكالوجينيد في المحلول القلوي والذي يتم فيه تخميد أيون المعدن الحر عند تركيز

منخفض. يتم التحكم في تركيز أيون المعدن الحر من خلال تشكيل أصناف معقدة.

٢- بارامترات التحضير لتقنية CBD

للحصول على فلم رقيق منتظم بالتصاقية جيدة من خلال طريقة الـ CBD ، فإن معدل

التفاعل الكيميائي يلعب دوراً هاماً للغاية. يعتمد معدل الترسيب والسماعة الطرفية للفلم على عدد مراكز التنوية وفراط

الإشباع للمحلول. تعتمد حركيات (آليات التفاعل) تنمية الفلم على عوامل مختلفة مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة PH

وعامل التعقيد وما إلى ذلك. لذلك ، هناك حاجة أساسية لفهم تأثير مختلف بارامترات التحضير على آلية تنمية الفلم الرقيق لتوخي الأمثلية في بارامترات التحضير.

وتناقش على النحو الآتي [28]:

• عامل التعقيد

في طريقة CBD ، يتم إجراء معظم الترسيبات في محاليل قلوية. لذلك ، لمنع ترسب هيدروكسيد المعدن يضاف عامل التعقيد. يساعد على تقليل تركيز أيونات المعادن الحرة في حمام المحلول الكيميائي ، والذي يمنع التشكل السريع للمادة الأساسية من الناتج المطلوب. يتناقص تركيز أيونات المعادن الحرة مع زيادة تركيز عامل التعقيد. وبالنسبة ، ينخفض معدل التفاعل الذي يؤدي إلى سماكة طرفية أكبر.

• درجة حموضة المحلول PH

يحدد شرط فرط الإشباع معدل التفاعل الكيميائي وكذلك معدل الترسيب. عندما تزداد قيمة PH حمام التفاعل فإن المعدد المعدني يصبح عادةً أكثر استقراراً عن طريق الحد من توافر أيونات المعادن الحرة. سيقفل هذا معدل التفاعل ، مما يؤدي إلى ارتفاع السماكة الطرفية.

• درجة حرارة المحلول

تعد درجة الحرارة بارامتر آخر والتي تؤثر على معدل التفاعل. زيادة درجة حرارة حمام المحلول الكيميائية تفكك المعدد بشكل أكثر فعالية. لذلك فإن الطاقة الحركية للجزيئات تزداد أيضاً مما يؤدي إلى تفاعل أكبر بين الأيونات. سيؤدي ذلك إلى زيادة أو نقصان السماكة الطرفية، وهذا يتوقف على مدى فرط إشباع المحلول.

• طبيعة الركيزة

تلعب الركيزة دوراً رئيسياً في حركات التفاعل وفي التصاق الفلم المرسب. وبالتالي فإن تنظيف

الركيزة هي الخطوة الأولى المهمة في عملية ترسيب الفلم الرقيق. يتم الحصول على معدل ترسيب أعلى وسماكة طرفية عندما تتواءم الثوابت الشبكية للركائز وللمواد المرسبة بشكل جيد مع بعضها البعض.

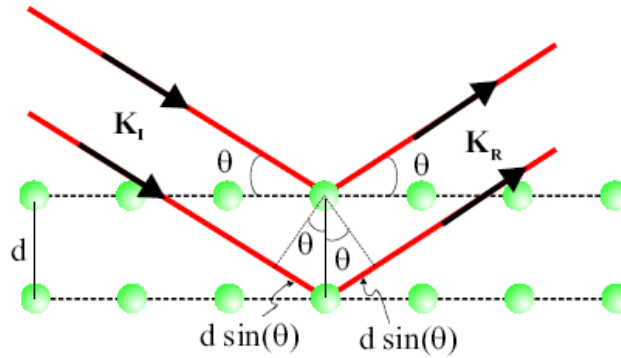
يتم استخدام عدة تقنيات للتوصيف البنيوي والضوئي والكهربائي للأفلام الرقيقة ومن أهمها:

٢ - ٣ - ١ - تقنية انعراج الأشعة السينية X-Ray Diffraction Technique

تعتبر تقنية انعراج الأشعة السينية تقنية تجريبية غير هدامة تفيد في دراسة البنى البلورية. تزودنا بمعلومات حول العينة المدروسة أهمها ثوابت الشبكة البلورية والتوجهات المفضلة للمستويات البلورية وحجم الحبيبة البلورية والإجهاد Stress.

تستطيع الأشعة السينية الأحادية اللون الساقطة على المستويات البلورية أن تتعكس بزاوية انعكاس θ هي نفسها

زاوية السقوط الشكل (٧-٢).



الشكل (٧-٢) مخطط توضيحي لانعراج الأشعة السينية.

تعطى المسافة الإضافية التي تقطعها الفوتونات المنعكسة على المستويات الموازية للمستوي السطحي بالشكل

$2d \sin \theta$ حيث d : المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية. يتحقق شرط براغ عندما تكون المسافة الإضافية

$2d \sin \theta$ مساوية لعدد صحيح من طول الموجة λ أي [27,29] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

تتداخل الأشعة السينية المنعكسة عن المستويات المتوازية بشكل بناء عند الزوايا التي تحقق شرط براغ وبالتالي تكون الشدة الملاحظة للفوتونات المنعكسة أكبر بكثير من تلك الملاحظة للزوايا الأخرى.

تم جمع المعطيات التجريبية للعينات المدروسة باستخدام جهاز الانعراج بالأشعة السينية PW1840 صنع شركة فيليبس Philips و هو جهاز مصمم وفق طريقة براغ - برنتانو. يتألف من منبع للأشعة السينية يستخدم مصعد من النحاس طول موجته $\lambda_{\alpha 1} = 1.54056(A^0)$ و $\lambda_{\alpha 2} = 1.54439(A^0)$ وكاشف للحزمة المنعرجة ومقياس زوايا لقياس زاوية الانعراج. يوصل جهاز الأشعة السينية بوحدة تحكم Diffraction Control Unit موصولة بحاسوب من أجل أتمتة عمليات القياس ولتجاوز قدر الإمكان الأخطاء التي يمكن أن تنتج في هذه العملية. يتم التحكم بالقياسات بواسطة برنامج (APD) Automated Powder Diffraction. يبين الشكل (٨-٢) صورة للجهاز المستخدم.



الشكل (٨-٢) جهاز انعراج الأشعة السينية.

٢ - ٣ - ٢ - المجهر الماسح الإلكتروني Scanning Electron Microscopy

يعمل المجهر الإلكتروني عن طريق توليد حزمة من الإلكترونات ومن ثم تسريعها وتركيزها على العينة لتمسح سطح العينة. ينتج عن التأثير المتبادل بين العينة وحزمة الإلكترونات أشعة سينية وأزواجاً من الإلكترونات والثقوب والإلكترونات مرتدة والكثرونات ثانوية وإشعاع الكبح Bremsstrahlung. يمكن أن تستخدم كل إشارة من هذه الإشارات

للحصول على تنوع في تقنيات التصوير والتحليل. يستخدم المجهر الإلكتروني الالكترونات الثانوية التي تخرج من سطح العينة والتي يتم تجميعها عن طريق كواشف. تعتبر شدة الالكترون الثانوي قياساً لطبوغرافية العينة. المجهر الماسح الإلكتروني (SEM) المستخدم في هذا العمل هو من نوع Qaunta 200 مزود بنظام ذو ثلاثة كواشف للإلكترونات الثانوية الشكل (٩-٢) ، و مهياً للعمل بنظام التخلية المرتفع من أجل العينات ذات الناقلية العالية ونظام التخلية المنخفض من أجل العينات ذات الناقلية المنخفضة. ومزود أيضاً بوحدة تحليل EDAX.



الشكل (٩-٢) المجهر الماسح الإلكتروني SEM Quanta 200.

٢ - ٣ - ٣ - مقياس الطيف الضوئي السبيكتروفوتومتر

تفيد مطيافية فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر القريب (UV-VIS-NIR) في دراسة الامتصاصية والنفاذية والانعكاسية للعديد من المواد المستخدمة في الكثير من التطبيقات العملية.

تكون مطيافية لأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) عبارة عن مطيافية الامتصاص أو مطيافية الانعكاس في المنطقة الطيفية فوق البنفسجية والمرئية. وكثيراً ما يتم تسجيل الامتصاصية بدلالة طول الموجي للضوء الساقط. يتم استخدام الضوء في المجالات المرئية والقريب من الأشعة فوق البنفسجية والقريب من الأشعة تحت الحمراء

القريبة كمنابع للضوء. تمتص المواد الضوء وتصبح مثارة عن الحالة الأرضية. يتم استخدام طاقة الضوء لإثارة هذه المادة بحيث أن طول موجة الضوء الممتص يعتمد على اختلاف الطاقة بين الأرضية والحالات المثارة.

تتعلق مطيافية النفوذية بشكل كبير بمطيافية الامتصاصية. يمكن أن تستخدم هذه التقنية للعينات الصلبة والسائلة والغازية. يتم هنا تمرير الضوء خلال العينة ويقارن مع الضوء الذي لم يمر. يعتمد الخرج على سماكة العينة ومعامل الامتصاص للعينة وفقاً للعلاقة [30]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (2-2)$$

حيث d السماكة و α معامل الامتصاص وانعكاسية العينة وزاوية السقوط واستقطاب الإشعاع الساقط وفي مواد خاصة على حجم الحبيبة والتوجه.

تدرس مطيافية الانعكاسية الضوء الذي ينعكس أو يتشتت من الجسم الصلب أو السائل أو الغاز. عندما تدخل الفوتونات المادة فإن بعضها ينعكس عند سطح العينة وبعضها يمر خلال العينة وبعضها يمتص.

تم إجراء القياسات الضوئية في هذه الدراسة باستخدام المقياس الطيفي (سبيكتروفوتومتر) Spectrophotometer نوع Jasco V-570 Double Beam الموصول مع حاسوب يعمل ضمن مجال الأطوال الموجية من 220 nm إلى 2200 nm في حالة الانعكاسية وضمن المجال من 190 nm إلى 2500 nm في حالة النفوذية ويستخدم نوعين من الكواشف الأول PMT (Photomultiplier) يعمل ضمن المجال (190 – 850nm) والآخر PbS يعمل ضمن المجال (840 – 2500nm). أما المنابع الضوئية المستخدمة فهي مصباح من الديتيريوم يعطي أطوالاً موجية من (190 – 350nm) ومصباح هالوجين من (330 – 2500nm). يحوي الجهاز أيضاً على شبكة انعراج تتكون من 1200 حز في كل ميليمتر. يبين الشكل (٢-١٠) صورة للجهاز المستخدم.



الشكل (٢-١٠) صورة لجهاز المقياس الطيفي.

٢ - ٣ - ٤ - قياس المقاومة الكهربائية

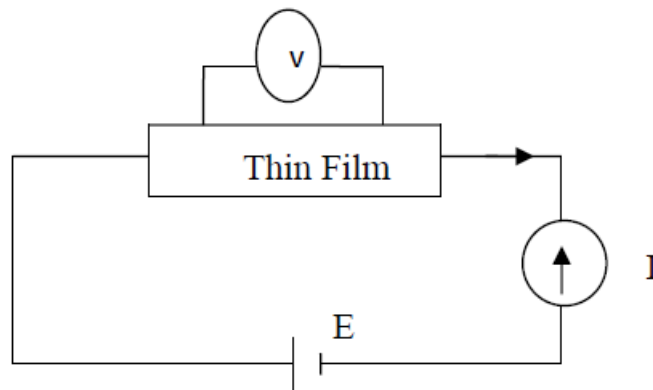
تشمل طرائق التوصيف الكهربائي لتحليل الأفلام الرقيقة قياس المقاومة الكهربائية ρ . تكون ρ هي خاصية مادية أساسية لجميع المواد. غالباً ما يكون من الضروري قياس قيمة ρ لمادة معينة بدقة. يمكن أن يتم قياس المقاومة الكهربائية للفيلم الرقيق بسهولة باستخدام العلاقة:

$$\rho = Rt \quad (2-3)$$

حيث t سماكة العينة.

تم قياس المقاومة الكهربائية بطريقة المسبرين. تكون هذه الطريقة الأبسط لقياس المقاومة الكهربائية ويوضح

الشكل (٢-١١) تخطيطياً لهذه الطريقة.



الشكل (١١-٢) قياس المقاومة الكهربائية بطريقة المسبرين.

في هذه الطريقة يتم قياس هبوط الكمون V عبر العينة والتيار I المار من خلالها. وتعطى المقاومة النوعية

عندئذ بالعلاقة [1] :

$$\rho = \frac{VA}{IL} = R \frac{A}{L} \quad (2-4)$$

حيث L طول العينة و A مساحة مقطعها العرضي. تكون هذه الطريقة مفيدة عندما تكون مقاومة العينة كبيرة.

الفصل الثالث

٢ - ٤ - تحضير العينات بطريقة CBD

٢ - ٤ - ١ - تنظيف الركائز

٢ - ٤ - ٢ - تحضير المحاليل الكيميائية

٢ - ٥ - النتائج والمناقشة

٢ - ٥ - ١ - دراسة الخصائص البنيوية لأكاسيد النحاس لتحديد عدد مرات الغمس الأفضل

٢ - ٥ - ٢ - دراسة الخصائص البنيوية لـ Cu_2O المحضر عند ٢٥ غمسة

٢ - ٥ - ٣ - دراسة الخصائص البنيوية لـ Cu_2O المحضر عند ٢٥ غمسة والمملدن عند الدرجة $200^\circ C$

٢ - ٥ - ٤ - دراسة الخصائص البنيوية لـ Cu_2O المحضر عند ٢٥ غمسة والمملدن عند الدرجة $300^\circ C$

٢ - ٥ - ٥ - دراسة الخصائص البنيوية لـ CuO المحضر عند ٢٥ غمسة والمملدن عند الدرجة $400^\circ C$

٢ - ٥ - ٦ - دراسة البنية المجهرية للعينات المحضرة عند ٢٥ غمسة والمملدنة عند درجات حرارة مختلفة

٢ - ٥ - ٧ - دراسة تأثير التلدين على الخصائص الضوئية للعينات المحضرة عند ٢٥ غمسة

٢ - ٥ - ٧ - ١ - الانعكاسية والنفوذية

٢ - ٥ - ٧ - ٢ - قرينة الانكسار ومعامل التخميد

٢ - ٥ - ٧ - ٣ - معامل الامتصاص والمجال المحظور

٢ - ٥ - ٧ - ٤ - ثابت العزل الكهربائي العقدي

٢ - ٥ - 8 - قياس المقاومة الكهربائية للعينات المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

٢ - ٤ - تحضير العينات بطريقة CBD Preparation of samples

تم استخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي لتحضير أفلام أكسيد النحاس.

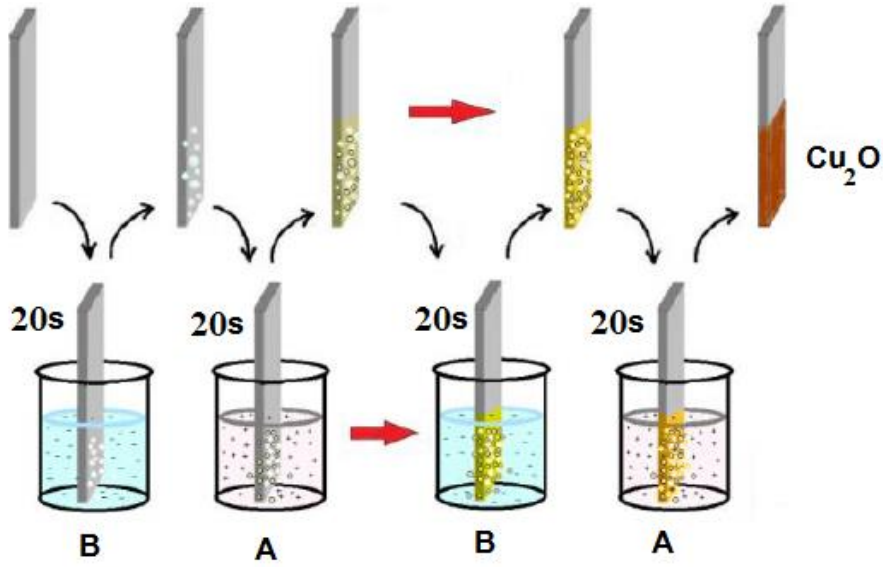
يلعب تنظيف الركائز دوراً هاماً في تحديد خصائص الفيلم الرقيق المرسب عليها. يوجد العديد من الطرائق لتنظيف الركائز الزجاجية وهذه الطرائق لا بد أن تتأثر بنوعية الركائز المستخدمة. تم في هذا البحث استخدام ركائز من الزجاج العادي أبعادها $(25.4 \times 76.2 \text{ mm})$ والسماكة $(1 \text{ mm} - 1.2 \text{ mm})$. تم استخدام الإجراءات الآتية لتنظيف الركائز :

- تغمر الركائز في محلول حمض كلور الماء الممدد لإزالة الدهون والمواد العالقة.
- تغسل بعدها بالماء المقطر للتخلص من جزيئات الحمض العالقة بالسطح ثم تغمس بمحلول يحوي ماءات الصوديوم ثم تغسل بالكحول وتجفف بتيار من الهواء النقي والجاف.
- تنظف الركائز الزجاجية بعد ذلك بتقنية الأمواج فوق الصوتية (Transonic T700/H) وذلك باستخدام الكحول والماء المقطر لمدة $(10 - 15) \text{ min}$.
- تغسل بعد ذلك بالماء بشكل جيد وتجفف الركائز الزجاجية المنظفة بالهواء.

٢ - ٤ - ٢ - تحضير المحاليل الكيميائية:

تم تحضير محلول الغمس الأول A بإضافة محلول من ثيوسلفات الصوديوم $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ بتركيز مولي 1 M وحجم 125 ml المستخدم كعامل تعقيد إلى 25 ml من محلول من كبريتات النحاس المائية $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ بتركيز 1 M المستخدم كممنع للنحاس. ثم يضاف الماء المقطر لإكمال حجم المحلول إلى 250 ml عند درجة حرارة الغرفة. يتم تحضير محلول الغمس الثاني B من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) حجمه 80 ml بتركيز مولي 1 M . يتم تسخين هذا المحلول إلى درجة حرارة 70°C .

يتم غمس الركائز الزجاجية النظيفة شاقولياً في المحلول الثاني B (محلول هيدروكسيد الصوديوم) مدة 20 s . بعدئذ يتم إخراج الركائز الزجاجية من محلول الغمس الثاني حيث يكون التصق عليها شوارد (OH^-) وتوضع في المحلول الأول A مدة 20 s . لذلك تتفاعل أيونات النحاس Cu^{2+} وتعلق على سطح الركيزة الزجاجية بحيث يتم تشكيل فلم رقيق من Cu_2O . يبين الشكل (١-٣) مخطط توضيحي لعملية تحضير أفلام أكسيد النحاس بطريقة الغمس.

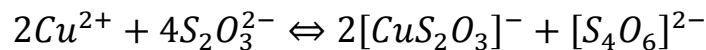


الشكل (٣-١) مخطط توضيحي لعملية تحضير أفلام أكسيد النحاس بطريقة الغمس.

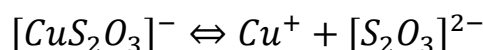
بزيادة عدد مرات الغمس نحصل على طبقة رقيقة من Cu_2O . يلاحظ أن سماكة الأفلام المحضرة تزداد بزيادة عدد مرات الغمس ويتغير سطح الركيزة الزجاجية من اللون الأصفر إلى اللون البرتقالي [31]. ثم يتم غسل الشرائح بالماء المقطر لإزالة الرواسب المتبقية ومن ثم تترك لتجف. تتشكل أفلام Cu_2O على وجهي الركيزة ، لذلك يتم تنظيف إحدى الوجهين بمحلول حمضي لإجراء القياسات البنيوية والضوئية.

يمكن تفسير آلية تشكيل الأفلام على النحو الآتي :

تكون آلية تنمية الأفلام الرقيقة المرسبة هي تنمية أيون بأيون والتي تبدأ بمواقع نشوء خلية بدء التبلور للمادة الأساسية على الركيزة عند البداية. تتم الآليات على النحو الآتي [12,31]:

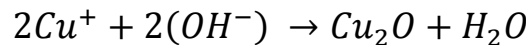


يتشكل محلول عديم اللون من ثيوسلفات النحاس في البداية وبعدئذ تتشكل شوارد النحاس أحادي التكافؤ بمعادلة التفكك في حالة التوازن :



يتشكل التفاعل التالي بغمس الركيزة الزجاجية في محلول الشاردة السالبة حيث يحدث التفاعل الكيميائي بين شوارد

(OH^-) و Cu^+ لتشكيل Cu_2O على النحو:



تكون أفلام Cu_2O الناتجة منتظمة وملتصقة على سطح الركيزة الزجاجية.

تم تحضير عدة عينات بسماكات مختلفة حيث تم تغيير عدد مرات الغمس في المجال (10-25) مرة بخطوة ٥.

تم حساب سماكة الأفلام المحضرة باستخدام الطريقة الوزنية باستخدام العلاقة [32]:

$$t = \frac{\Delta m}{\rho A} \quad (2-5)$$

حيث Δm فرق الكتلة قبل وبعد الترسيب و ρ كثافة المادة الأساسية و A مساحة سطح العينة. يبين الجدول (٣-٢) عدد مرات الغمس وسماكة الأفلام المحضرة.

عدد مرات الغمس	١٠	١٥	٢٠	٢٥
السماكة (nm)	١٨٠	٢٧٠	٣٦٠	٤٥٠

الجدول (٣-١) يبين السماكة بتابعية عدد مرات الغمس

تم تليدين الأفلام المحضرة عند درجات حرارة مختلفة $(200 - 300 - 400)^\circ C$ لمدة ساعة واحدة.

٢ - ٥ - النتائج والمناقشة Results And Discussion

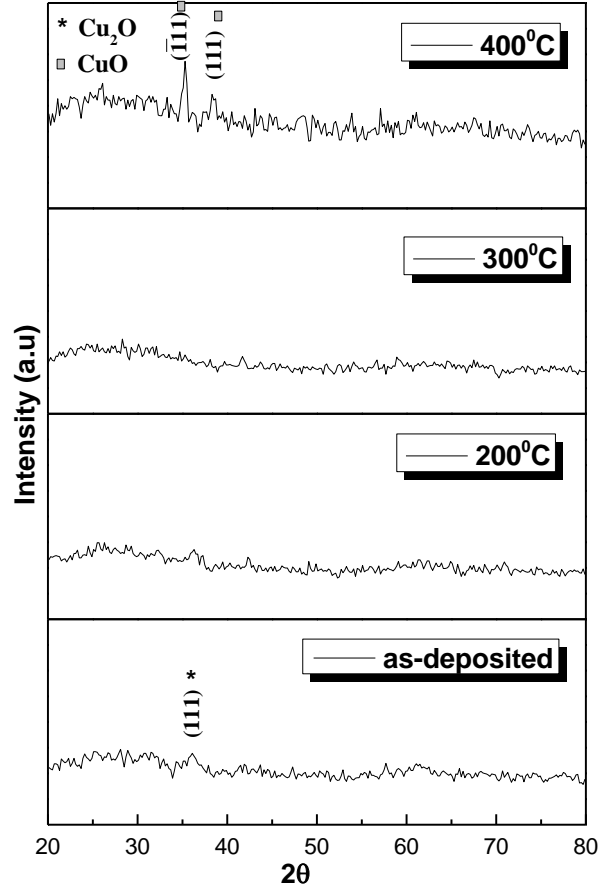
تم مناقشة نتائج انعراج الأشعة للعينات المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة والتحقق من بنيتها

البلورية. ونورد فيما يلي بعض الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية للعينات التي تم تحضيرها.

٢ - ٥ - ١ - دراسة الخصائص البنيوية لأكاسيد النحاس لتحديد عدد مرات الغمس الأفضل

A - أكسيد النحاس المحضر بـ ١٠ غمسات والملدن بدرجات حرارة مختلفة

تم تحضير عينات من أكسيد النحاس بطريقة CBD بـ ١٠ غمسات ولدنت العينات عند درجات حرارة مختلفة (200 – 300 – 400)°C لمدة ساعة واحدة. يبين الشكل (٣-٢) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ١٠ غمسات والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



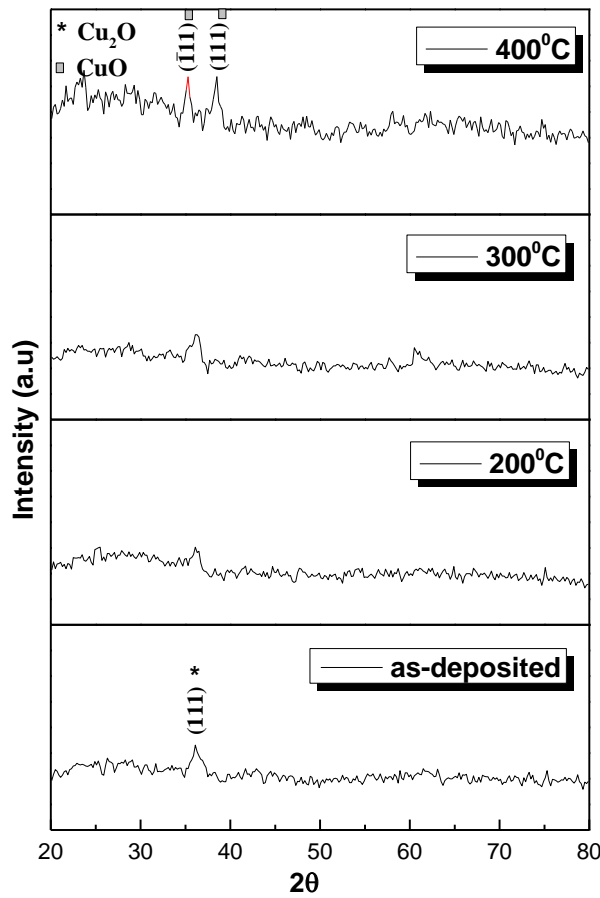
الشكل (٣-٢) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ١٠ غمسات والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

نلاحظ من الشكل (٣-٢) لدى مقارنة أطياف انعراج الأشعة السينية على العينات المحضرة مع بنك المعلومات JCPDS والبطاقات المرجعية لأكسيد النحاسي Cu₂O (رقم 05-0667) ولأكسيد النحاس CuO (رقم 05-0661) أن الأفلام المحضرة عند ١٠ غمسات وبدون تليدين تكون تقريباً غير متبلورة ولم يلاحظ سوى وجود قمة ضعيفة الشدة تعود للطور Cu₂O المكعبي عند الزاوية 36.31° تتوافق مع المستوي البلوري (111). لم يلاحظ ظهور أي قمم تعود للطور CuO. بتليدين الأفلام المحضرة عند درجة الحرارة 200°C لم يلاحظ أية تغيرات لذا تمت زيادة درجة حرارة التليدين إلى الدرجة 300°C ، حيث لم يلاحظ وجود تغيرات تذكر. تبين أنه عند تليدين الأفلام عند الدرجة 400°C ظهور قمتين تعودان للطور CuO أحادي الميل عند الزوايا 35.32° و 38.52° وتتوافقان مع المستويين البلوريين (111) و (111̄).

على الترتيب. بالنتيجة يمكن القول أن عدد الغمسات غير كاف ولا بد للحصول على أفلام بجودة بلورية أعلى وذلك بزيادة عدد الغمسات.

B - أكسيد النحاس المحضر بـ ١٥ غمسة والملدن بدرجات حرارة مختلفة

تم زيادة عدد الغمسات إلى ١٥ غمسة ولدنت العينات عند درجات حرارة مختلفة (200 – 300 – 400)°C لمدة ساعة واحدة. يبين الشكل (٣-٣) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ١٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



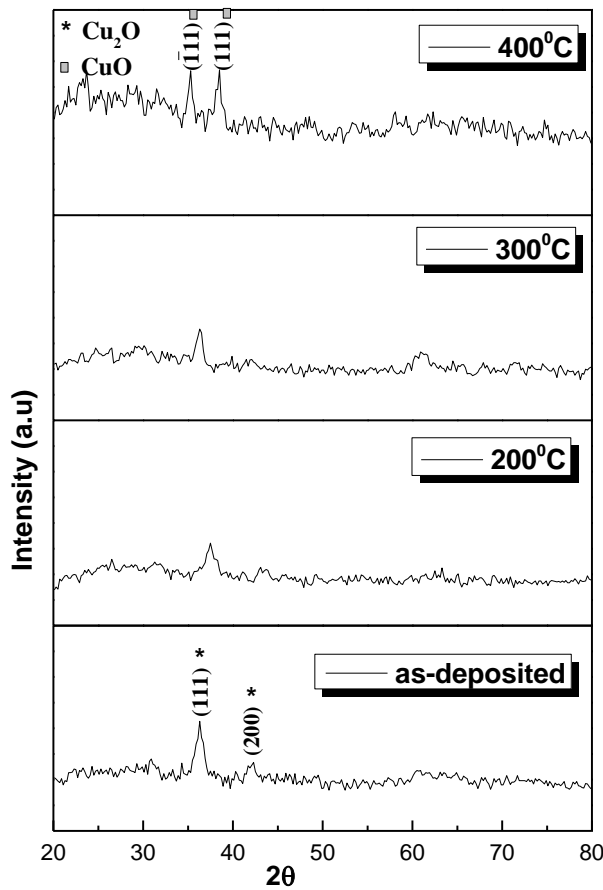
الشكل (٣-٣) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ١٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

بمقارنة الشكل (٣-٣) مع الشكل (٣-٢) نلاحظ أن الأفلام المحضرة عند ١٥ غمسة وبدون تليدين تملك قمة انعراج ضعيفة الشدة تعود للطور Cu₂O المكعبي عند الزاوية 36.35° تتوافق مع المستوي البلوري (111) ولكنها أعلى شدة من القمة الموافقة في حال ١٠ غمسات. لم يلاحظ ظهور أي قمم تعود للطور CuO. بتليدين الأفلام المحضرة عند درجة الحرارة 200°C لم يلاحظ أية تغيرات لذا تمت زيادة درجة حرارة التليدين إلى الدرجة 300°C ، حيث لم يلاحظ

وجود تغيرات تذكر. تبين أنه عند تلدين الأفلام عند الدرجة 400°C ظهور قمتين تعودان للطور CuO أحادي الميل عند الزوايا 35.32° و 38.52° وتتوافقان مع المستويين البلوريين (111) و $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ على الترتيب. بالنتيجة يمكن القول أن الأفلام المحضرة عند ١٥ غمسة ذات جودة بلورية أفضل من الأفلام المحضرة عند ١٠ غمسات لذا تمت زيادة عدد الغمسات.

ج - أكسيد النحاس المحضر بـ ٢٠ غمسة والملدن بدرجات حرارة مختلفة

تم زيادة عدد الغمسات إلى ٢٠ غمسة ولدنت العينات عند درجات حرارة مختلفة $(200 - 300 - 400)^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة واحدة. يبين الشكل (٣-٤) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ٢٠ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (٣-٤) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ٢٠ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

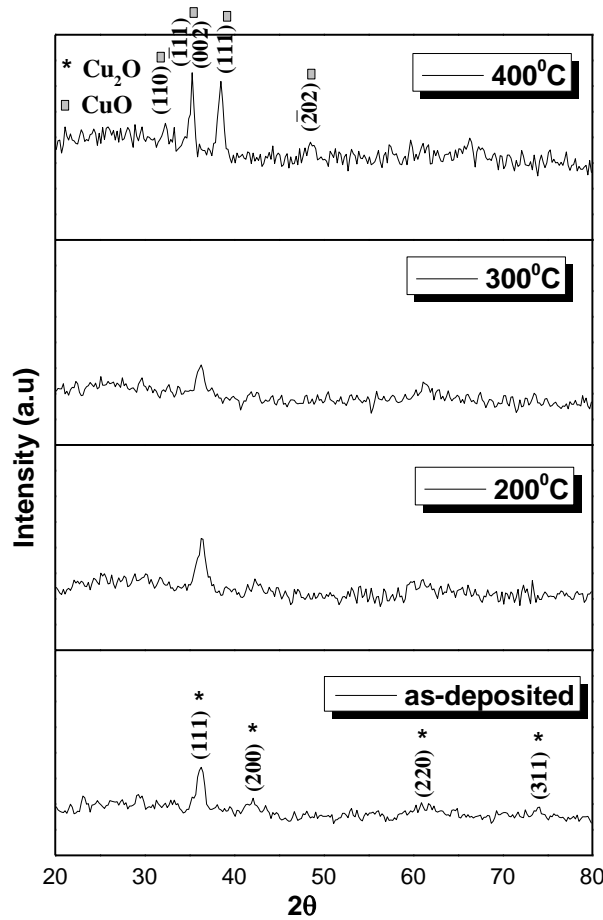
بمقارنة الشكل (٣-٤) مع الشكل (٣-٣) نلاحظ أن الأفلام المحضرة عند ٢٠ غمسة وبدون تلدين تملك قمتي

انعراج تعود للطور Cu_2O المكعبي عند الزوايا 36.39° و 42.20° تتوافقان مع المستويان البلوريان (111) و (200) .

لم يلاحظ ظهور أي قمم تعود للطور CuO. بتلدين الأفلام المحضرة عند درجة الحرارة 200°C لم يلاحظ أية تغيرات لذا تمت زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 300°C ، حيث لم يلاحظ وجود تغيرات تذكر. تبين أنه عند تلدين الأفلام عند الدرجة 400°C ظهور قمتين تعودان للطور CuO أحادي الميل عند الزوايا 35.34° و 38.52° وتتوافقان مع المستويين البلوريين (111) و (111̄) على الترتيب. بالنتيجة يمكن القول أن الأفلام المحضرة عند ٢٠ غمسة ذات جودة بلورية أفضل من الأفلام المحضرة عند ١٥ غمسة لذا تمت زيادة عدد الغمسات.

د - أكسيد النحاس المحضر بـ ٢٥ غمسة والملدن بدرجات حرارة مختلفة

تم زيادة عدد الغمسات إلى ٢٥ غمسة ولدنت العينات عند درجات حرارة مختلفة (200 – 300 – 400)°C لمدة ساعة واحدة. يبين الشكل (٣-٥) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

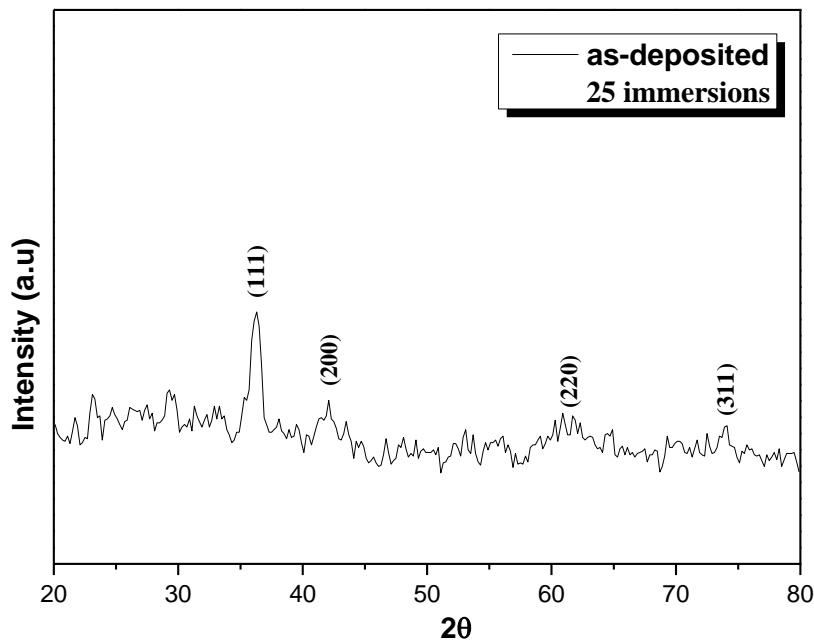


الشكل (٣-٥) طيف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

نلاحظ من الشكل (٣-٥) ظهور أغلب القمم العائدة للطور Cu_2O المكعبي بالنسبة للأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة وبدون تلدين. لم يلاحظ ظهور أي قمم تعود للطور CuO . بتلدين الأفلام المحضرة عند درجة الحرارة 200°C و 300°C لم يلاحظ أية تغيرات. تبين أنه عند تلدين الأفلام عند الدرجة 400°C ظهور أغلب القمم العائدة للطور CuO أحادي الميل. كما نلاحظ زيادة شدة وحدة هذه القمم بالمقارنة مع القمم المحضرة عند عدد غمسات أقل. بالنتيجة يمكن القول أن الأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة تملك أفضل ذات جودة بلورية وبزيادة عدد الغمسات أكثر نلاحظ انحلال المركب. لذا تم اعتماد عدد الغمسات هذا هو الأفضل وتم دراسة تأثير التلدين وتحديد الخصائص البنيوية للعينة المحضرة عند عدد غمسات ٢٥ غمسة.

٢ - ٥ - ٢ - دراسة الخصائص البنيوية لـ Cu_2O المحضر عند ٢٥ غمسة

يبين الشكل (٣-٦) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة بدون تلدين.



الشكل (٣-٦) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة بدون تلدين.

لدى مقارنة طيف انعراج الأشعة السينية مع البطاقات المرجعية لأكاسيد النحاس في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج للعينة المحضرة وكانت على النحو الآتي: (111) و (200) و (220) و (311) و (103). يتبلور أكسيد النحاسي Cu_2O وفق البنية المكعبية وينتمي للمجموعة الفراغية ($Pn3m$).

نلاحظ من الشكل (٣-٦) أن أفلام Cu_2O المحضرة متعددة التبلور. تتوافق جميع القيم الموجودة في طيف انعراج الأشعة السينية مع القيم العائدة لـ Cu_2O . لم يلاحظ أية قمم تعود لأطوار أخرى. يتبين من الشكل أيضاً أن لأفلام Cu_2O اتجاه مفضل وفق المستوي (111).

بالاستفادة من قياسات انعراج الأشعة السينية لأفلام Cu_2O تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ :

$n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج. ومن ثم عينت قيم ثابت الشبكة البلورية a بالاستعانة بقيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة الآتية [33,34] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2-6)$$

حيث a ثابت الشبكة البلورية.

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة :

$$V = a^3 \quad (2-7)$$

يبين الجدول (٣-٢) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام Cu_2O المحضرة.

$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)	$a(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
36.32	2.47	(111)	4.272	77.938
42.15	2.14	(200)		
61.25	1.51	(220)		
73.76	1.28	(311)		

الجدول (٣-٢)

تتوافق قيم ثابت الشبكة البلورية a المحسوب بشكل جيد مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية. يبين

الجدول (٣-٣) مقارنة بين ثابت الشبكة البلورية الذي تم الحصول عليه مع بعض الأعمال العلمية.

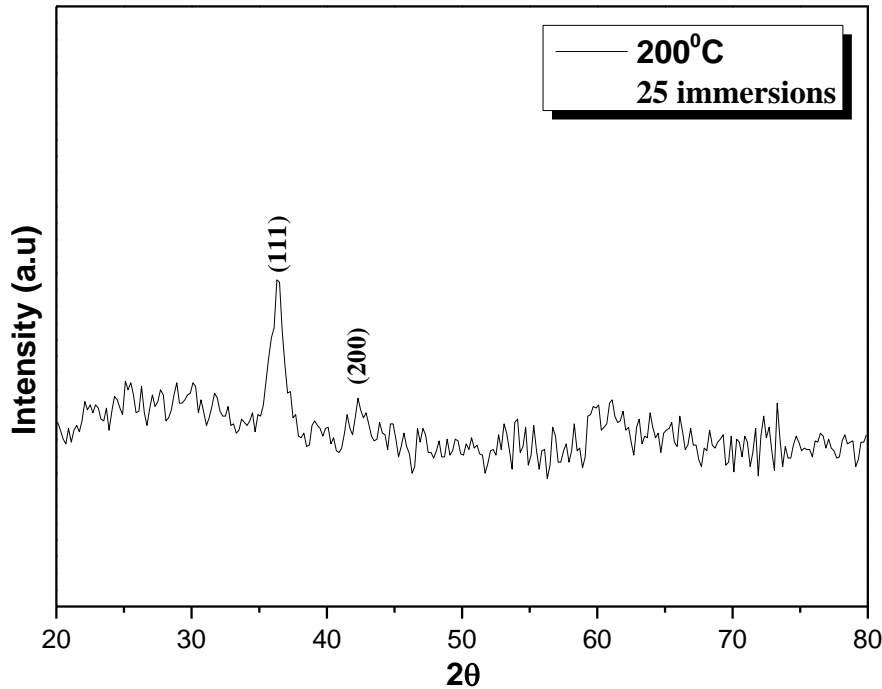
العمل العلمي	$a(A^\circ)$
نتيجة عملنا	4.272
البطاقة 05-0667	4.269
[33]	4.2811
[34]	4.282
[35]	4.26

الجدول (٣-٣)

٢ - ٥ - ٣ - دراسة الخصائص البنيوية لـ Cu_2O المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 200°C

يبين الشكل (٣-٧) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة

200°C .

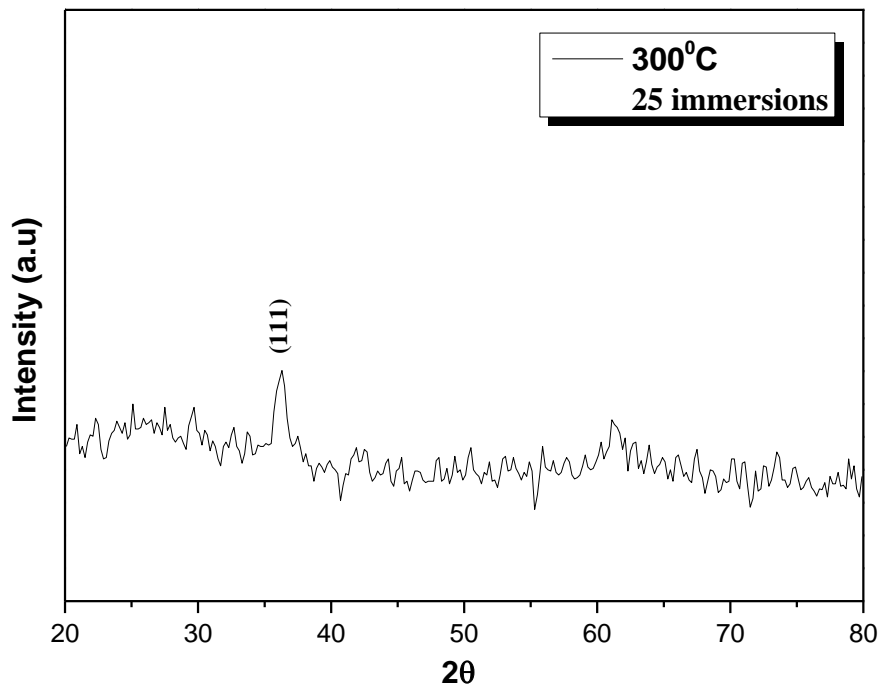


الشكل (٣-٧) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 200°C .

لدى مقارنة طيف انعراج الأشعة السينية مع البطاقات المرجعية لأكاسيد النحاس في بنك المعلومات JCPDS نلاحظ أن تليدين الأفلام المحضرة عند الدرجة 200°C لا يغير من تركيب الأفلام. لم يلاحظ سوى القمم العائدة لـ Cu_2O مع اختفاء لبعض القمم المنخفضة الشدة.

٢ - ٥ - ٤ - دراسة الخصائص البنيوية لـ Cu_2O المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 300°C

يبين الشكل (٣-٨) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 300°C.



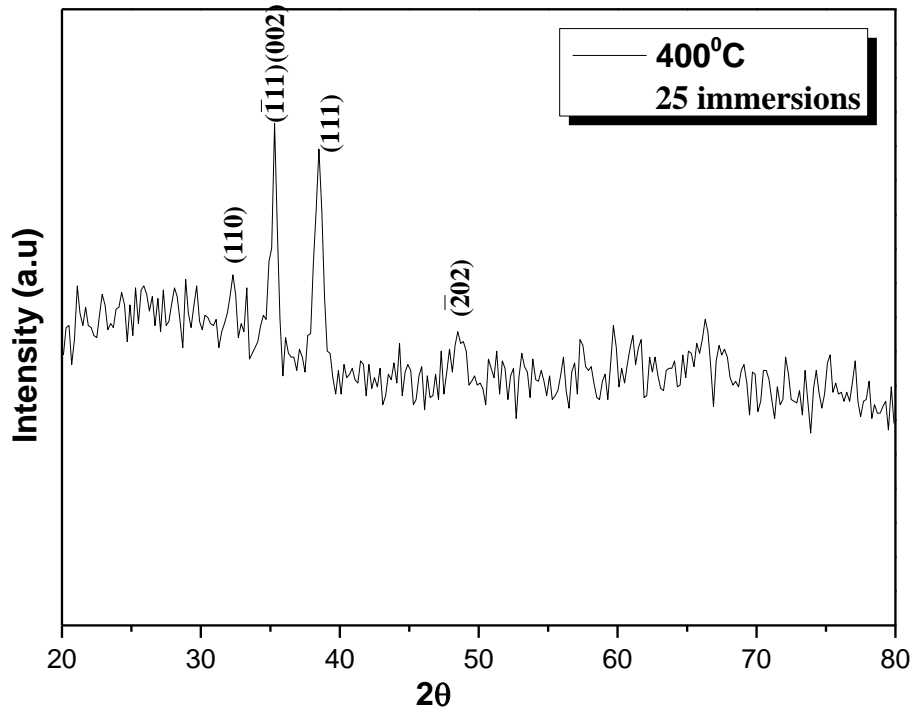
الشكل (٣-٨) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 300°C.

نلاحظ من الشكل (٣-٨) أن تليدين الأفلام المحضرة عند الدرجة 300°C لا يغير من تركيب الأفلام. يتبين من الشكل أيضاً تناقص في تبلور الأفلام المحضرة والملدنة عند درجة الحرارة هذه. يمكن أن يعزى هذا إلى أنه بعد هذه الدرجة يحدث انتقال طوري من أكسيد النحاسي إلى أكسيد النحاس وهذا ما تم ملاحظته عند تليدين الأفلام إلى الدرجة 400°C ويتوافق مع [36].

٢ - ٥ - ٥ - دراسة الخصائص البنيوية لـ CuO المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 400°C

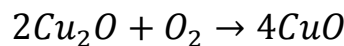
يبين الشكل (٣-٩) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة

400°C.



الشكل (٣-٩) طيف انعراج الأشعة السينية على الفلم المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 400°C.

لدى مقارنة طيف انعراج الأشعة السينية مع البطاقات المرجعية لأكاسيد النحاس في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج للعينه المحضرة وكانت على النحو الآتي: (110) و (111) و (002) و (202). تعود كل القمم الموجودة في الطيف إلى طور أكسيد النحاس CuO مما يدل على أن الأفلام عند درجة الحرارة هذه قد تحولت بشكل تام إلى CuO. يتبلور أكسيد النحاس CuO وفق البنية البلورية أحادية الميل وينتمي للمجموعة الفراغية C2/c. ينتج تحويل CuO إلى Cu₂O من انتشار الأوكسجين في الأفلام. يبدأ Cu₂O بالتفاعل مع الاكسجين ويشكل الطور CuO بواسطة التفاعل الآتي :



على أساس المعطيات الترموديناميكية فإن طاقة جيبس الحرة للتفاعل تكون حوالي $-3.73 \text{ kcal.mol}^{-1}$ للعينه الملدنة عند الدرجة 200°C. لذلك يمكن شرح تشكل الطور CuO عند الدرجة 400°C بسهولة بواسطة هذا التفاعل

[12,37].

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية أحادية الميل بالعلاقة الآتية [33,38]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a.c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (2-8)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [23]:

$$V = abc \sin \beta \quad (2-9)$$

يبين الجدول (٣-٤) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للطور CuO المحضر عند ٢٥ غمسة والملدن عند الدرجة 400°C.

peak	$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)
1	32.31	2.766	(110)
2	35.34	2.536	(002), ($\bar{1}11$)
3	38.55	2.332	(111)
4	48.61	1.870	($\bar{2}02$)

الجدول (٣-٤)

يبين الجدول (٣-٥) قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى ميلر للطور CuO.

(hkl)	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
(110)	-	3.451	-	82.133
(002)	-	-	5.142	
($\bar{2}02$)	4.693	-		

الجدول (٣-٥)

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية ومع بعض الأعمال العلمية [33,38].

يبين الجدول (٣-٦) مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

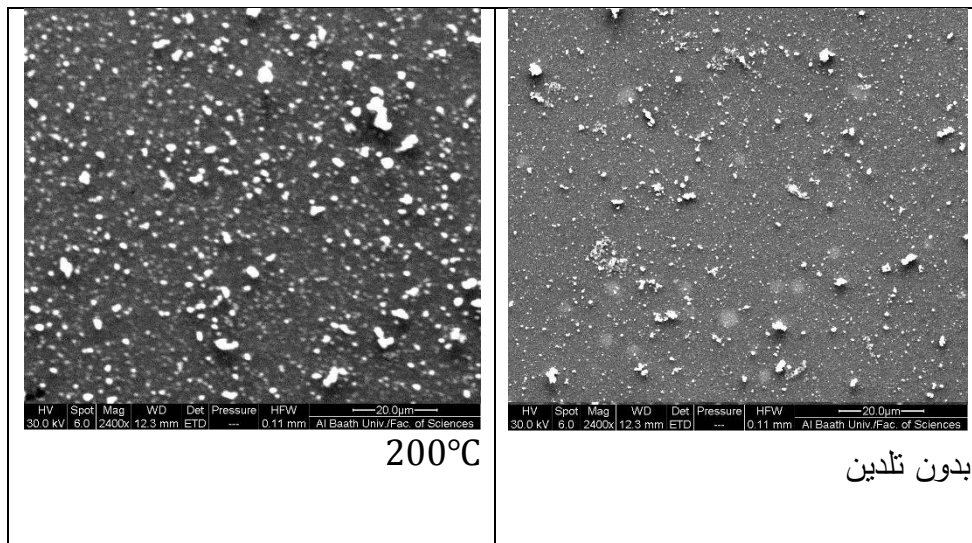
العمل العلمي	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$
نتيجة عملنا	4.693	3.451	5.142
البطاقة 05-0661	4.684	3.425	5.129
[33]	4.1132	3.8133	5.1379
[38]	4.79	3.36	5.23

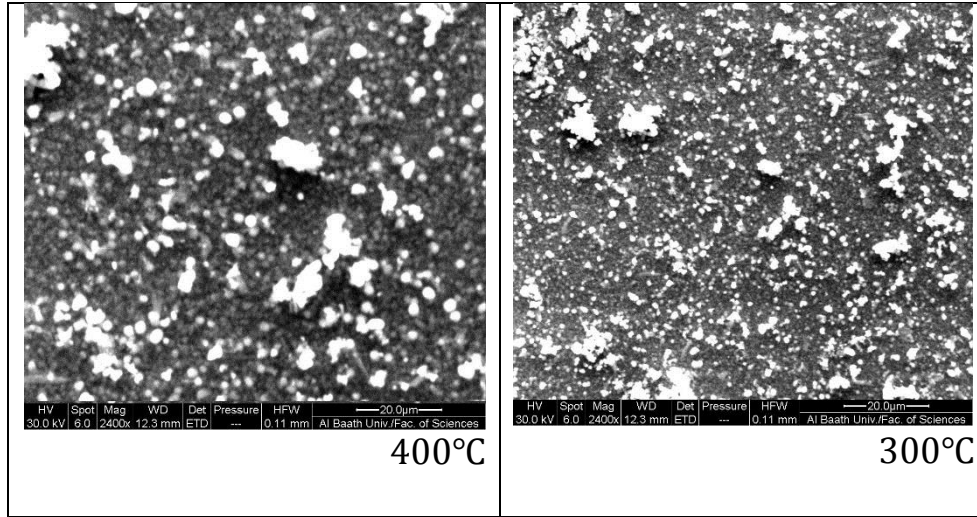
الجدول (٣-٦)

٢ - ٥ - ٦ - دراسة البنية المجهرية للعينات المحضرة عند ٢٥ غمسة والمملنة عند درجات حرارة مختلفة

تتأثر البنية البلورية والمجهرية للأفلام بدرجة حرارة التلدين للفيلم المحضر. يبين الشكل (٣-١٠) صور المجهر

الالكتروني للعينات المحضرة والمملنة بدرجات حرارة مختلفة.





الشكل (١٠-٣) صور المجهر الالكتروني للعينات المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

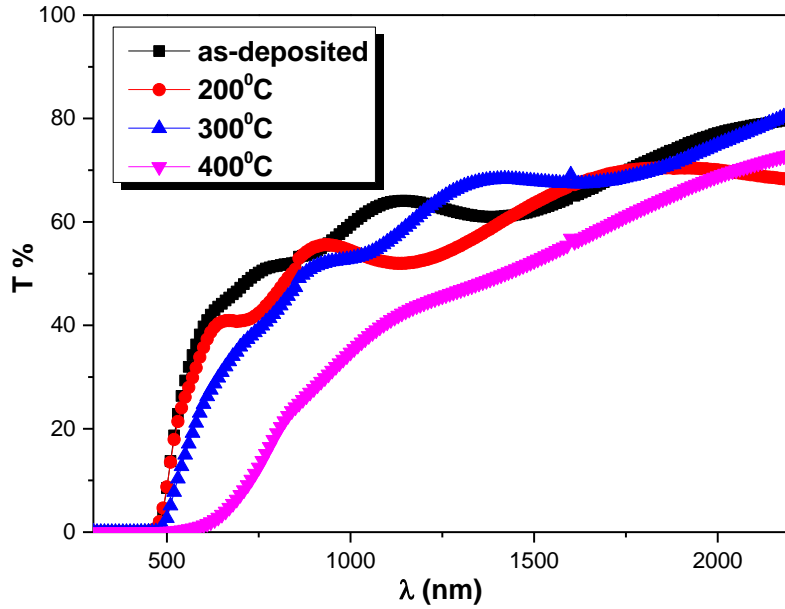
تملك العينات المحضرة بدون تليدين تملك سطح أملس تقريباً مما يدل على جودة تبلور أقل، أما العينات الملدنة عند درجة حرارة 200°C لم تتغير كثيراً لكن يلاحظ ظهور انتظامية أفضل في حجم الحبيبات. يظهر الفلم الملدن عند درجة حرارة 300°C سطح مستمر ومتجانس في حجم الحبيبات البلورية، أما العينات الملدنة عند درجة حرارة 400°C تظهر كثافة حبيبية على شكل كرات صغيرة جداً بدون عيوب مما يؤكد التغيير في الحالة البلورية من بنية Cu_2O إلى البنية البلورية لـ CuO [12].

٢ - ٥ - ٧ - دراسة تأثير التليدين على الخصائص الضوئية للعينات المحضرة عند ٢٥ غمسة

٢ - ٥ - ٧ - ١ - الانعكاسية والنفوذية

تمت دراسة أطيايف الانعكاسية والنفوذية لأفلام أكسيد النحاس المحضرة عند ٢٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة باستخدام المقياس الطيفي (سبيكتروفوتومتر) Spectrophotometer نوع Jasco V-570 Double Beam الموصل مع حاسوب ضمن المجال $(300 - 2200\text{nm})$.

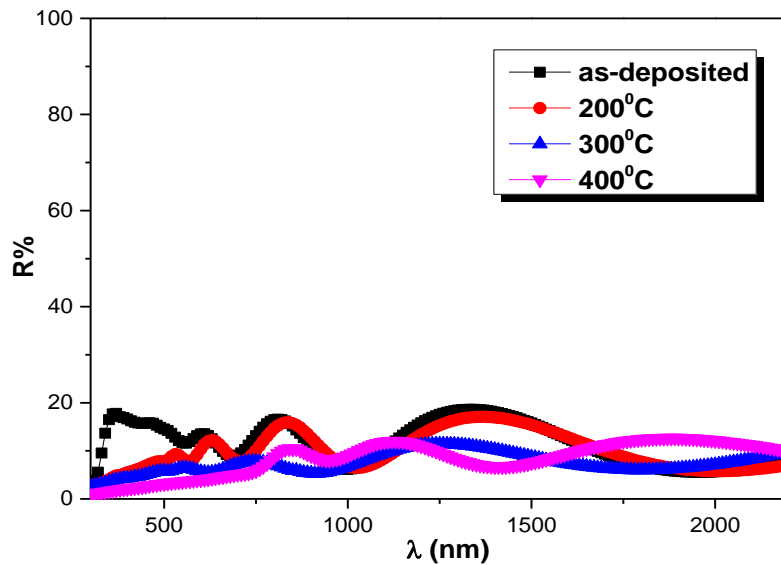
يمكن الاستفادة من أطيايف النفوذية لتحديد سماكة الفلم ويمكن أن يتم حساب البارامترات الضوئية الأخرى مثل قرينة الانكسار ومعامل الامتصاص بالاعتماد عليها. يبين الشكل (٣-١١) أطيايف النفوذية للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة بدلالة طول الموجة.



الشكل (٣-١١) أطيف النفوذية بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

يتبين من الشكل أن النفوذية تتناقص بزيادة درجة حرارة التلدين خاصة في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب. يلاحظ من أطيف النفوذية انزياح حد الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية الأطول ، مما يجعلنا نتوقع نقصاناً في قيمة المجال المحظور مع زيادة درجة حرارة التلدين. يلاحظ من الأطيف السابقة انحدار حاد في النفوذية بالقرب من منطقة المجال المحظور. تكون نفوذية الأفلام الملدنة عند الدرجة 400°C منخفضة في المجال المرئي بسبب الامتصاصية العالية لأفلام CuO في هذا المجال ويتوافق هذا مع [39].

يبين الشكل (٣-١٢) أطيف الانعكاسية للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة بدلالة طول الموجة.



الشكل (٣-١٢) أطيف الانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

نلاحظ من الشكل أن الانعكاسية تكون منخفضة لجميع العينات بسبب النفوذية العالية حيث أن الحبيبات التي تملك حجم أكبر تعكس الاشعاع الوارد بشدة أقل.

٢ - ٥ - ٧ - ٢ - قرينة الانكسار ومعامل التخماد

تلعب قرينة الانكسار دوراً مهماً في تصميم الأجهزة الالكتروضوئية وتحليل أدائها. يمكن تحديد الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة عن طريق قرينة الانكسار العقدية. تعطى علاقة قرينة الانكسار العقدية في وسط ماص بالشكل العقدي بالمعادلة الآتية [39]:

$$n^* = n + ik \quad (2-10)$$

يصف الجزء الحقيقي n لقرينة الانكسار العقدية انتقال الضوء في الفراغ بالمقارنة مع الضوء الداخل إلى المادة. بينما يزودنا الجزء التخيلي لقرينة الانكسار العقدية k والذي يدعى أيضاً معامل التخماد بمعدل التخماد أي تبدد الموجة الكهرطيسية في الوسط نتيجة الامتصاص. يمكن التعبير عن n و k بالمعادلات [39,40]:

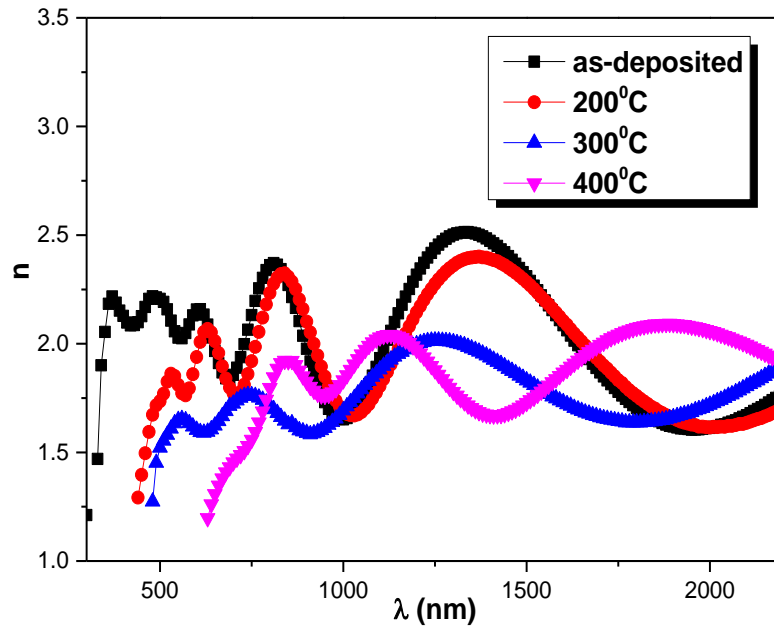
$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[\left(\frac{R+1}{R-1} \right)^2 - (1 + k^2) \right]^{1/2} \quad (2-11)$$

و

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (2-12)$$

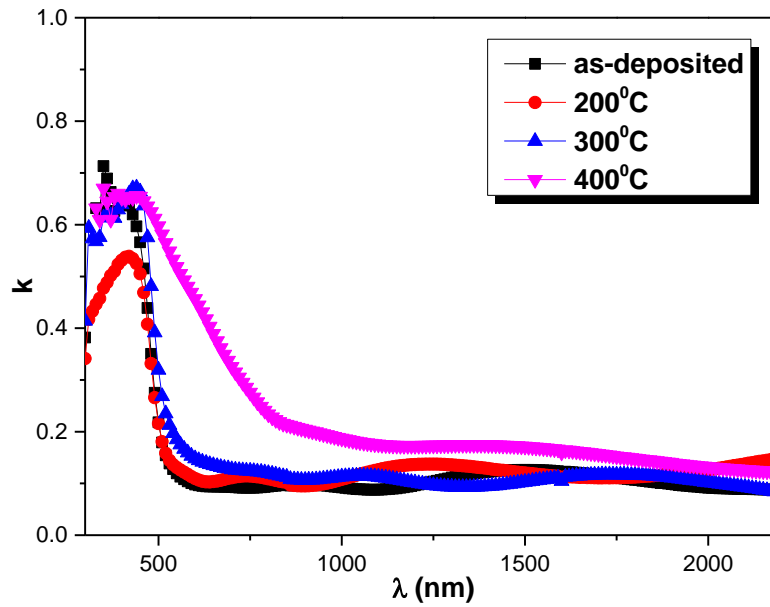
حيث α معامل الامتصاص. بالتالي يمكن حساب قرينة الانكسار n بمعرفة معامل الامتصاص ومن ثم تعيين معامل التخماد.

يبين الشكل (٣-١٣) تغيرات قرينة الانكسار بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (٣-١٣) تغيرات قرينة الانكسار بدلالة الطول الموجي للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

يبين الشكل (٣-١٤) تغيرات معامل التخميد للأفلام الملدنة بجو من الهواء عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (٣-١٤) تغيرات معامل التخميد للأفلام الملدنة بجو من الهواء عند درجات حرارة مختلفة.

يشير الشكل (١٣-٣) إلى أن قرينة الانكسار تتناقص مع زيادة درجة حرارة التلدين في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب من الطيف الكهرطيسي، ويعزى النقصان في قرينة الانكسار إلى زيادة حركية الحوامل والتي تؤدي إلى زيادة زمن الاسترخاء والمسار الحر الوسطي وتحسن البنية البلورية وبالتالي تحسن سرعة الضوء داخل المادة .

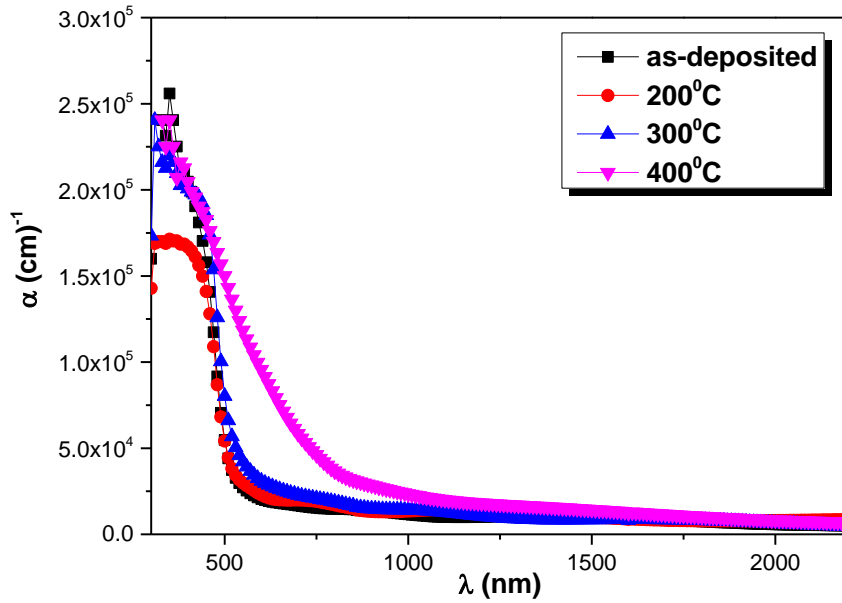
دراسة الخصائص الالكتروضوئية

٢ - ٥ - ٧ - ٣ - معامل الامتصاص والمجال المحظور

يعتبر المجال المحظور واحداً من أهم البارامترات الفيزيائية المميزة لنصف الناقل والذي يتم استنتاجه من طيف الامتصاص للمادة عند حافة الامتصاص. حيث يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص α للأفلام المحضرة والملدنة من قياسات النفوذية والامتصاصية وذلك اعتماداً على العلاقة الآتية [36,41] :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (2-13)$$

حيث A الامتصاصية و d سماكة العينة. يبين الشكل (١٥-٣) تغيرات معامل الامتصاص للأفلام الملدنة بجو من الهواء عند درجات حرارة مختلفة.



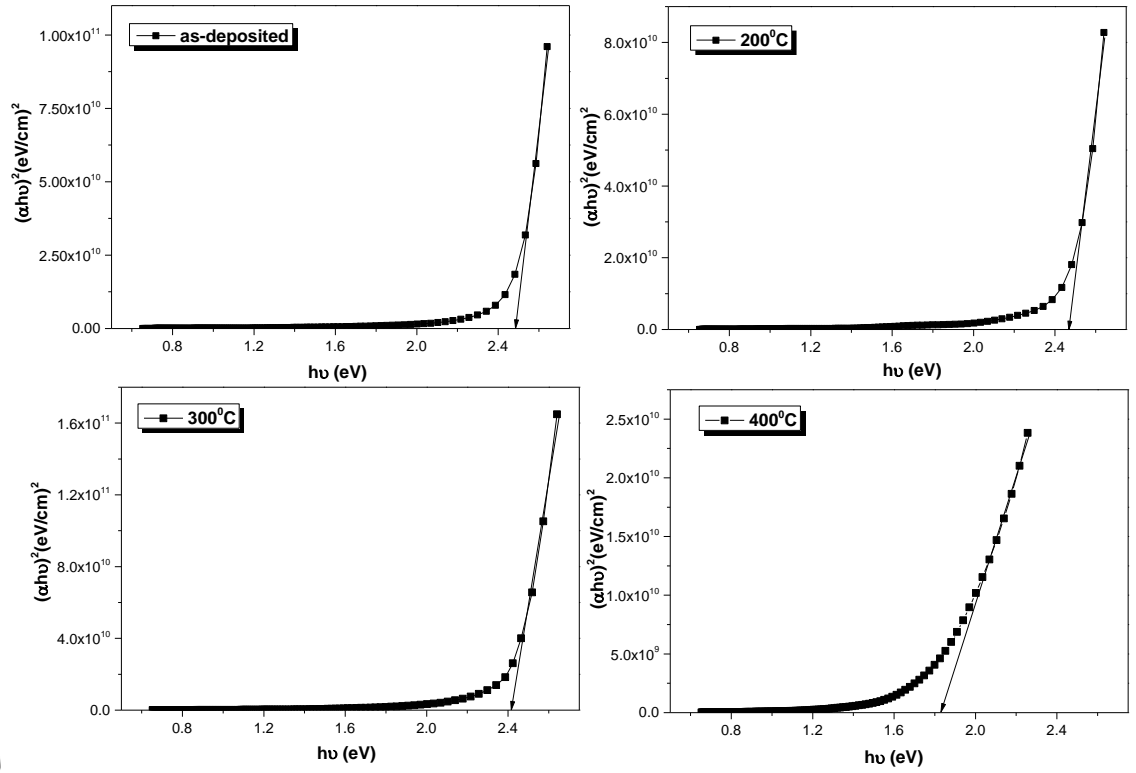
الشكل (١٥-٣) تغيرات معامل الامتصاص للأفلام الملدنة بجو من الهواء عند درجات حرارة مختلفة.

تم تقدير قيمة المجال المحظور في منطقة الامتصاص القوي باستخدام معادلة Tauc ، حيث تكتب علاقة معامل الامتصاص كتابع لطاقة الفوتون الساقط $h\nu$ في هذه المنطقة على النحو الآتي [39] :

$$\alpha = (B/h\nu)(h\nu - E_g)^m \quad (2-14)$$

حيث B ثابت يرتبط بالبنية البلورية. تحدد قيمة m نوع الانتقال الذي يمكن أن يحدث فعندما تأخذ القيمة 0.5 يكون الانتقال مباشراً ومسموحاً وعندما تأخذ القيمة 1.5 يكون الانتقال مباشراً محظوراً أما عندما تأخذ القيمة 2 فيكون الانتقال غير مباشر ومسموحاً وعندما تأخذ القيمة 3 يكون الانتقال غير مباشر محظوراً.

يتم تحديد طاقة المجال المحظور برسم المنحني البياني لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقط $h\nu$ ومن ثم تمديد الجزء الخطي لهذا المنحني. يبين الشكل (١٦-٣) طريقة تحديد طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (٣-١٦)

طريقة تحديد طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

يبين الجدول (٣-٧) القيم المحسوبة للمجال المحظور للأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والملدنة بدرجات حرارة

مختلفة.

$E_g (eV)$	$T(^{\circ}C)$
2.48	as-deposited
2.46	200
2.4	300
1.82	400

الجدول (٣-٧)

تتوافق قيم المجال المحظور التي تم الحصول عليها مع القيم في المجال المتوقع لأوكاسيد النحاس. نلاحظ من

الجدول (٣-٧) أن طاقة المجال المحظور تتزاح باتجاه الطاقات المنخفضة لانزياح تحت الأحمر بسبب التغير في

التركيب من Cu_2O إلى CuO [12]. ونلاحظ أن التغير لا يكون كبيراً في قيمة المجال المحظور للعينات المحضرة

والملدنة عند الدرجة $200^{\circ}C$ و $300^{\circ}C$ لأن لها نفس البيئة البلورية.

يعتبر ثابت العزل الكهربائي بارامتر ضوئي أساسي ويعطى ثابت العزل الكهربائي العقدي بالعلاقة [39]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (2-15)$$

حيث ε_1 : الجزء الحقيقي وهو ثابت العزل الكهربائي المألوف ويتوافق مع الطاقة المخزنة بالمادة و ε_2 الجزء التخيلي ويتعلق بتبدد الطاقة بداخل المادة.

يتم حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ε_1 والتخيلي ε_2 من المعادلات الآتية [39]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2-16)$$

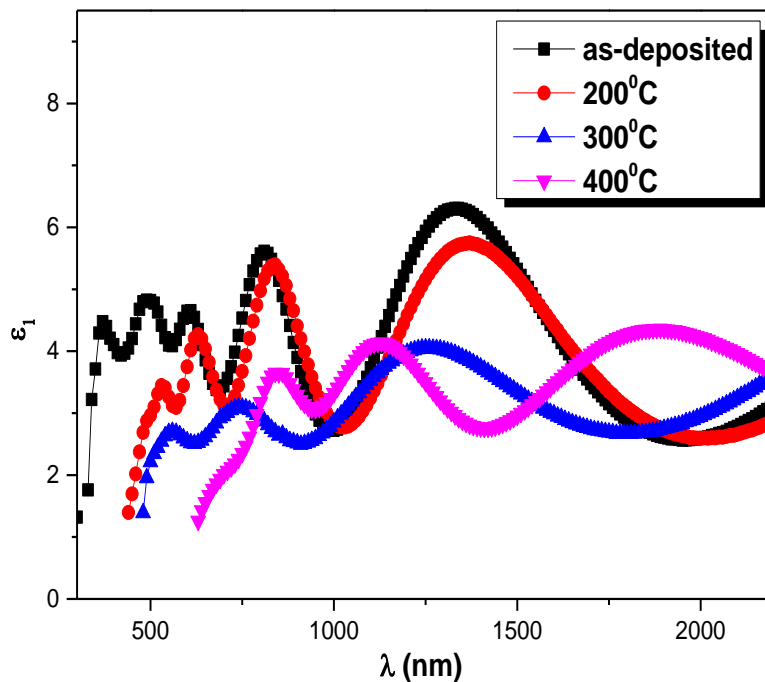
و

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2-17)$$

حيث n قرينة الانكسار و k معامل التخماد.

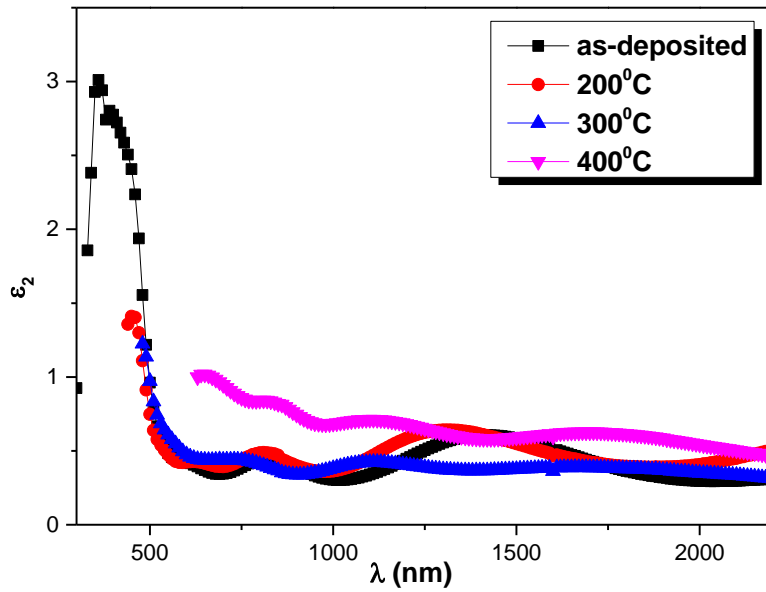
يبين الشكل (١٧-٣) تغيرات الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي بالنسبة للأفلام

المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (٣-١٧) تغيرات الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي بالنسبة للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

يبين الشكل (٣-١٨) تغيرات الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي بالنسبة للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (٣-١٨) تغيرات الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطول الموجي بالنسبة للأفلام المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة.

٢ - ٥ - ٨ - قياس المقاومة الكهربائية للعينات المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة

تم استخدام طريقة المسبرين لقياس المقاومة الكهربائية للعينات المحضرة والملدنة بدرجات حرارة مختلفة وباستخدام

العلاقة $\rho = R_s t$ حيث ρ المقاومة النوعية و R_s المقاومة السطحية واحدها (Ω/sq) و t سماكة الأفلام [43].

يبين الجدول (٣-٨) قيم كل من R_s و ρ كتابع لدرجة حرارة تلدين الأفلام المحضرة.

$\rho(\Omega.m)$	$R_s (\Omega/sq) \times 10^3$	T(°C)
3.87	٨٦٠٠	as-deposited
3.555	٧٩٠٠	200
2.925	٦٥٠٠	300
0.5625	١٢٥٠	400

الجدول (٣-٨)

نلاحظ من الجدول (٣-٨) نقصان المقاومة الكهربائية مع زيادة درجة حرارة التلدين وبالتالي زيادة الناقلية ونقص عرض المجال المحظور وهذا ما يتوافق مع نتائجنا جدول (٣-٧) وبشكل خاص الأفلام الملدنة عند الدرجة 400°C نلاحظ تحسن تبلور الأفلام ونقصان الحدود الحبيبية وبالتالي تناقص عمليات تشتت الحاملات بهذه الحدود وهذا يتوافق مع [44].

الاستنتاجات Conclusions

- ١ - تم بنجاح تحضير أفلام رقيقة من أكاسيد النحاس Cu_2O و CuO بطريقة الحمام الكيميائي CBD غير المكلفة اقتصادياً لأنها لا تحتاج إلى مواد نقية ولا تجهيزات عالية الثمن.
- ٢ - بينت دراسة انعراج الأشعة السينية أن أفضل عدد غمسات للحصول على أفلام من أكاسيد النحاس متبلورة بشكل جيد هو ٢٥ غمسة . تبين من دراسة انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة والملدنة عند درجة الحرارة 400°C تعود للطور CuO وتكون متعددة التبلور وتتلور وفق البنية البلورية أحادية الميل وتنتمي للمجموعة الفراغية $C2/c$.
- ٣ - وجد من دراسة انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة عند ٢٥ غمسة تعود للطور Cu_2O وتكون متعددة التبلور وتتلور وفق البنية المكعبية وتنتمي للمجموعة الفراغية $(Pn3m)$.
- ٤ - وجد أن أفضل درجة حرارة للحصول على أفلام أحادية الطور من CuO هي 400°C .
- ٥ - توافقت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للطورين Cu_2O و CuO بشكل جيد مع البطاقات المرجعية وبعض الأعمال العلمية.
- ٦ - انزياح حد الامتصاص في أطيايف النفوذية باتجاه الأطوال الموجية الأطول مع زيادة درجة حرارة التلدين.
- ٧ - توافقت قيم المجال المحظور التي تم الحصول عليها مع القيم المعروفة للأعمال العلمية في المجال المتوقع لأكاسيد النحاس.
- ٨ - تنزاح قيم طاقة المجال باتجاه الطاقات الأقل (انزياح تحت الأحمر) مع زيادة درجة حرارة التلدين بسبب التغير في التركيب من Cu_2O إلى CuO .

٩ - تناقصت قيم المقاومة الكهربائية مع زيادة درجة حرارة التلدين للأفلام المحضرة وبشكل خاص الأفلام الملدنة عند الدرجة 400°C بسبب تحسن تبلور الأفلام ونقصان الحدود الحبيبية.

التوصيات

نوصي بـ :

١ - دراسة تأثير الإشابة على الخصائص الكهربائية لأفلام أكسيد النحاس.

٢ - استخدام الأفلام المحضرة كحساسات غازية كونها من النمط p.

٣ - إمكانية استخدام هذه الأفلام في تطبيقات الوصلات غير المتجانسة في الكواشف الضوئية والخلايا الشمسية لأنها من النمط p بشكل ذاتي.

الأبحاث المنشورة

١ - محمد نجيب السلوم د. مفيد دياب د. ناصر سعد الدين "تأثير التلدين على البنية البلورية لأكسيد النحاس المحضر بطريقة الترسيب الكيميائي" مجلة جامعة البعث المجلد ٣٦ عام ٢٠١٤.

[2] - NASSER. Saadaldin, Alsloum M.N, Hussain N, Preparing of Copper Oxides Thin Films by Chemical BathDeposition (CBD) for Using in Environmental Application, Energy Procedia 74 (2015) 1459 – 1465.

الملاحق

ملحق ١

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس Cu_2O الذي يتبلور وفق النمط أحادي الميل كما وردت في البطاقة المرجعية

JCPDS No:05-0667 (Monoclinic)

PDF # 050661, Wavelength = 1.5405 (Å)																
05-0661		Quality: I		Cu ₂ O												
CAS Number:				Copper Oxide												
Molecular Weight: 79.55		Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 49 (1953)														
Volume[CD]: 81.16																
Dx: 6.510 Dm:																
S.G.: C2/c (15)																
Cell Parameters:																
a 4.684 b 3.425 c 5.129																
α β 99.47 γ																
SS/FOM: F30=18(0.037, 46)																
I/ρcor: 1.90																
Rad: CuKα1																
Lambda: 1.5405																
Filter: Ni																
d-sp:																
Mineral Name:																
Tenorite, syn																
		dÅ	int	h	k	l	dÅ	int	h	k	l	dÅ	int	h	k	l
		2.7510	12	1	1	0	1.3750	19	2	2	0	1.0178	3	0	2	4
		2.5300	49	0	0	2	1.3040	7	3	1	1	1.0074	4	3	1	3
		2.5231	100	1	1	1	1.2650	6	0	0	4	.99210	<1	4	0	2
		2.3230	96	1	1	1	1.2620	7	2	2	2	.98080	4	1	1	5
		2.3120	30	2	0	0	1.1961	2	2	0	4	.95760	3	4	2	0
		1.9590	3	1	1	2	1.1697	5	3	1	3	.94350	<1	1	3	3
		1.8660	25	2	0	2	1.1620	3	2	2	2	.93900	4	4	2	2
		1.7780	2	1	1	2	1.1585	2	3	1	2	.93320	2	4	0	4
		1.7140	8	0	2	0	1.1556	4	4	0	0	.92090	2	1	1	5
		1.5810	14	2	0	2	1.1233	2	4	0	2	.91000	2	1	3	3
		1.5050	20	1	1	3	1.0916	6	1	3	1	.90390	1	5	1	1
		1.4180	12	0	2	2	1.0737	2	1	3	1					
		1.4100	15	3	1	1	1.0390	<1	2	0	4					

ملحق ٣

أنواع الشبكات حسب أطوال الأضلاع والزوايا وفق براف

النظام	عدد شبكات برافيه	الأضلاع	الزوايا	المسافة بين المستويات البلورية
مكعبى Cubic	3	a = b = c	α = β = γ = 90°	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
رباعي Tetragonal	2	a = b ≠ c	α = β = γ = 90°	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	4	المعيني القائم Orthorhombic
$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \gamma}$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	2	أحادي الميل Monoclinic
$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} \cos \alpha + \frac{2hl}{ac} \cos \beta + \frac{2hk}{ab} \cos \gamma}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	1	ثلاثي الميل Triclinic
	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$	2	الثلاثي Trigonal
$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	$\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$	1	سداسي Hexagonal

المراجع

- [1] - Meherun Nesa, Characterization of zinc doped copper oxide thin films synthesized by spray pyrolysis technique, master thesis 2016.
- [2] - SeongHo Jeong, Thin zinc oxide and cuprous oxide films for photovoltaic applications, PhD thesis 2010.
- [3] - Kevin Limkrailassiri, Copper Oxide by Thermal Oxidation for Electrochemical Cells and Gas Sensors, PhD thesis 2013.
- [4] - Meryem Lamri Zeggar, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, PhD thesis 2016.
- [5] - S. S. Roy, A. H Bhuiyan, J. Podder, Optical and Electrical Properties of Copper Oxide Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique, Sensors & Transducers, Vol. 191, 2015, pp. 21-27.
- [6] - M. Asadi, S.M. Rozati, Optical and structural properties of nanostructured copper oxide thin films as solar selective coating prepared by spray pyrolysis method, Materials Science-Poland, 35(2), 2017, pp. 355-361.
- [7] - M.T.S. Nair, Laura Guerrero, Olga L. Arenas, P.K. Nair, Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, Applied Surface Science 150 1999 143–151.
- [8] - G Papadimitropoulos, N Vourdas, V Em Vamvakas and D Davazoglou, Deposition and characterization of copper oxide thin films, Journal of Physics: Conference Series 10 (2005) 182–185.
- [9] - Diwakar Chauhan, V R Satsangi, Sahab Dass and Rohit Shrivastav, Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water, Bull. Mater. Sci., Vol. 29, 2006, pp. 709–716.

- [10] - Aiping Chen, Hua Long, Xiangcheng Li, Yuhua Li, Guang Yang, Peixiang Lu, Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition, *Vacuum* 83 (2009) 927–930.
- [11] - A. Senthil Kumar, K. Perumal, P. Thirunavukkarasu, Structural and optical properties of chemically sprayed CuO thin films, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications* Vol. 4, 2010, p. 831 – 833.
- [12] - Mohd Rafie Johan , Mohd Shahadan Mohd Suan, Nor Liza Hawari, Hee Ay Ching, Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6094 – 6104.
- [13] - P. B. Ahirrao, S. R. Gosavi, D. R. Patil, M. S. Shinde and R. S. Patil, Photoluminescence properties of modified chemical bath deposited Copper Oxide thin film, *Archives of Applied Science Research*, 2011, 3 (2):288-291.
- [14] - D. Arun Kumar, Francis P. Xavier and J. Merline Shyla, Investigation on the variation of conductivity and photoconductivity of CuO thin films as a function of layers of coating, *Archives of Applied Science Research*, 2012, 4 (5):2174-2183.
- [15] - Ezenwa I.A, Optical Analysis of Chemical bath Fabricated CuO Thin Films, *Research Journal of Recent Sciences*, Vol. 1(1), 46-50, Jan. (2012).
- [16] - Kasim Uthman Isah, Muhammad Bakeko M, Umar Ahmadu, Uno Essang Uno, Mohammed Isah Kimpa, Jibrin Alhaji Yabagi, Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidised evaporated copper thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol 3, 2013, PP 61-66.
- [17] - P.K. Ooi, C.G. Ching, M.A. Ahmad, S.S. NG, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan & Z. Hassan, Characterizations of Cupric Oxide Thin Films on Glass and Silicon Substrates by Radio Frequency Magnetron Sputtering, *Sains Malaysiana* 43(4)(2014): 617–621.
- [18] - V. Saravanakannan, T. Radhakrishnan, Structural, Electrical and Optical Characterization of CuO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, *International Journal of ChemTech Research*, Vol.6, No.1, pp 306-310, 2014.
- [19] - Dhanya S. Murali, Shailendra Kumar, R. J. Choudhary, Avinash D. Wadikar, Mahaveer K. Jain, and A. Subrahmanyam, Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties, *AIP ADVANCES* 5, 047143 (2015).
- [20] - Zheng-Dong Lin, Shou-Jinn Chang , Yi-Hao Chen, and Ting-Jen Hsueh, Copper Oxide Thin Films prepared by Chemical Bath Deposition Technique, 978-1-4799-7944-8/15 2015.
- [21] - Wenxian Wei, Bin Xu, Qingli Huang, Controllable Synthesis and Catalytic Property of Novel Copper Oxides (CuO and Cu₂O) Nanostructures, *International Journal of Materials Science and Applications* 2016; 5(1): 18-22.
- [22] - Sameer Atta Maki & Ons Ahmed Mahmoud, The thickness effect of CuO thin films on electrical and gas sensing properties, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, Vol. 4, 2017.
- [23] - Hassan Zare Asla,b, Seyed Mohammad Rozati, Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, *Materials Research*. 2018; 21(2).
- [24] - João Avelãs Resende, Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices, PhD thesis 2017.

- [25] - Francesco Biccari, Defects and Doping in Cu_2O , PhD thesis 2009.
- [26] - P A Korzhavyi, B Johansson, Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation, Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology 2011.
- [27] - Yong Wang, Controllable growth, microstructure and electronic structure of copper oxide thin films, PhD thesis 2015.
- [28] - Carolyn Gay Munce, Chemical Bath Deposition of Copper Sulfide Thin Films, PhD thesis 2008.
- [29] - Ahmed Eltahir Elsharif Zainelabdin, Lighting and Sensing Applications of Nanostructured ZnO , CuO and Their Composites, 2012.
- [30] - Changqiong Zhu, Copper Oxide Thin Films through Solution Based Methods for Electrical Energy Conversion and Storage, PhD thesis 2016.
- [31] - D. Ozaslan, O.M. Ozkendir, M. Gunes, Y. Ufuktepe, C. Gumus, Study of the electronic properties of Cu_2O thin films by X-ray absorption spectroscopy , Optik 157 (2018) 1325–1330.
- [32] - Rafia Barir, Boubaker Benhaoua, Soufiane Benhamida, Achour Rahal, Toufik Sahraoui, and Rachid Gheriani, Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, Journal of Nanomaterials Volume 2017, Article ID 5204639, 10 pages.
- [33] - Dr. K. Amudhavalli, Dr. N. Neelakandapillai, Dr. M. Nagarajan, Synthesis of Cu_2O by SILAR and the impact of Annealing on the Structural Properties, International Journal of Science, Engineering and Management (IJSEM) Vol 3, 2018.
- [34] - Partha Mitra, Preparation of Copper Oxide thin Films by SILAR and their Characterization, Journal of Physical Sciences, Vol. 14, 2010, 235-240.
- [35] – M Hari Prasad Reddy, P Narayana Reddy & S Uthanna, Structural, electrical and optical behavior of rf magnetron sputtered cuprous oxide films, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 48, 2010, pp. 420-424.
- [36] - K.P.Ganesan, N.Anandhan, T.Marimuthu, R.Paneerselvam, I.Joseph Paneerdos, Selected morphological, Structural and Optical properties of Cu_2O thin films at elevated annealing temperatures, International Journal of Advance Engineering and Research Development, Vol. 5, 2018.
- [37] - Jiangbin Su, Yang Liu, Meiping Jiang, Xianfang Zhu, Oxidation of copper during physical sputtering deposition: mechanism, avoidance and utilization, 2013.
- [38] - Fatima Zahra Chafi, Lahoucine Bahmad, Najem Hassanain, Boubker FARES, Larbi Laanab and Ahmed Mzerd, Characterization techniques of Fe-doped CuO thin films deposited by the Spray Pyrolysis method, 2016.
- [39] - Abderrahim Moumen, Bouchaib Hartiti, Philippe Thevenin, Maryam Siadat, Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis, Opt Quant Electron (2017) 49:70.
- [40] - Raheem G. Kadhim and Ban Raheem Saleh Kzar, Structural and Optical Properties of CuO Doped (Li) Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique, WSN 56 (2016) 56-66.

- [41] - M. Dahrul, Husin Alatas, Irzaman, Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite, *Procedia Environmental Sciences* 33 (2016) 661 – 667.
- [42] - Jinyan Pan, Chengfu Yang, and Yunlong Gao, Investigations of Cuprous Oxide and Cupric Oxide Thin Films by Controlling the Deposition Atmosphere in the Reactive Sputtering Method, *Sensors and Materials*, Vol. 28, No. 7 (2016) 817–824.
- [43] - Abderrahim Moumen, Bouchaib Hartiti, Salah Fadili, Growth and Characterization of CuO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis with Various Precursors, 978-1-5090-5713-9/16/.
- [44] - SeongHo Jeong and Eray S. Aydil, Structural and electrical properties of Cu₂O thin films deposited on ZnO by metal organic chemical vapor deposition, *Vac. Sci. Technol. A* 28,6 2010.

Abstract

The aim of this research project was to prepare Cu_2O and CuO thin films by Chemical Bath Deposition method. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaOH were used as precursors.

The effect of increasing the number of immersions on crystal structure was studied.

The structure of prepared films was studied by X-ray powder diffraction XRD. The surface morphology of films was studied by Scanning Electron Macroscopy SEM. Optical properties of prepared films were studied by (Jasco V-570 Double Beam) Spectrophotometer. The electrical resistivity of prepared films was done by two point probe method.

X-ray diffraction patterns showed that the best number of immersions for preparation of Cu_2O was 25 immersions. It was found that all samples are polycrystalline and correspond to Cuprous oxide, Cu_2O . the prepared films had cubic structure with S.G. ($Pn3m$). The lattice constant of prepared films was calculated and it was $a = 4.272 \text{ \AA}$.

Annealing the samples in air at 200°C and 300°C does not affect the composition of the film. No other phases were observed.

For the sample annealed at 400°C , the XRD pattern shows that it correspond to tenorite structure for CuO . in other words, Cu_2O is completely converted into CuO . It was found that the annealed film at 400°C was polycrystalline in nature and had monoclinic structure with S.G. ($C2/c$). The conversion of Cu_2O into CuO results from the diffusion of oxygen into the films.

The lattice constants were calculated. The lattice constants were $a = 4.693 \text{ \AA}$, $b = 3.451 \text{ \AA}$ and $c = 5.142 \text{ \AA}$.

The as-prepared film without annealing has a smooth surface. The SEM for copper oxide annealed at 400°C showed dense spherical structures and no visible defects indicate that the films are completely converted to CuO .

The optical transmittance of prepared and annealed films were decreased with increasing annealing temperature, especially in the visible and near infrared ranges of

electromagnetic spectrum. From the transmittance spectra, the absorption edge was shifted towards the longer wavelengths. Refractive index and extinction coefficient were calculated. The refractive index decreases with increasing annealing temperature in the visible and infrared field close to the electromagnetic spectrum.

The absorption coefficient and the band gap energy for the prepared films were calculated. It was found that the band gap energy shifted toward lower energies due to the change in composition from Cu_2O to CuO . The dielectric constant was calculated in its real and imaginary parts.

The values of electrical resistivity decreased with increasing annealing temperature, especially the resistivity of annealed films at 400 °C.

Arab Republic

**University of Al-Baath
Faculty of science
Department of Physics**



Syrian

A Study of some Optical and Electrical Properties of a thin Layer of Copper Oxides

**A THESIS Submitted for Master Degree In
" PHYSIC OF DENSE MATTER "**

By

Mohamad Najeeb Alsloum

Under The Supervision of

Dr. Mufed Diab

Dr.Nasser Saad Al-Din

University of Al-Baath

1441 - 2020