



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى - كلية العلوم
قسم الفيزياء



دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ الرقيقة
نانوية التركيب المحضرة كيميائياً

رسالة مقدمة

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

تقدم بها

مصطفى جاسم اسماعيل

(بكالوريوس علوم فيزياء 2011)

بإشرافه

أ. د. زياد طارق خضير



Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Diyala
College of Sciences



**Study of some physical properties of chemically
prepared nanostructured $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ thin films**

**A Thesis
Submitted to the Council of College of Science
University of Diyala in Partial Fulfillment
of the Degree of M.Sc. in Physics
Presented By**

Mustafa Jassim Ismail
(B.Sc. in Physics 2011)

Supervised By

Pro.Dr. Ziad Tariq Khodair

1443 A. H

2021 A.D

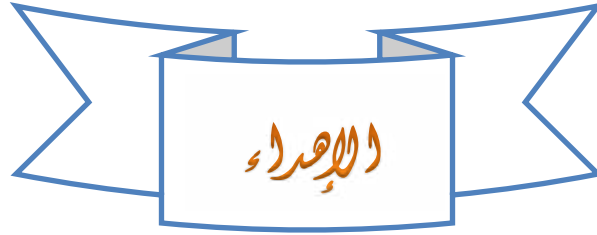
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ ۚ مَثَلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا
مِصْبَاحٌ ۚ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ ۚ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ
يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ
زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ ۚ نُورٌ عَلَى نُورٍ ۗ يَهْدِي اللَّهُ
لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ ۚ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ ۗ وَاللَّهُ بِكُلِّ
شَيْءٍ عَلِيمٌ

صدق الله العظيم

سورة النور

الاية: 35



يامن لا يطيب الليل إلا بشكره ولا يطيب النهار إلا بطاعته .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكره
ولا تطيب الآخرة إلا بعفوه .. ولا تطيب الجنة إلا برويته
الله جل جلاله

إلى الفاتح لما أغلق .. والخاتم لما سبق .. وناصر الحق بالحق .. والهادي إلى الصراط المستقيم سيد
الخلق وحبیب الحق نبي الرحمة ونور العالمين

نبينا الكريم محمد (عليه أفضل الصلاة والسلام)

إلى من كلله الله بالهبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل
افتخار .. أذني غرس في نفسي الطموح والمثابرة

والدي العزيز

إلى من ركع العطاء أمام قدميها
وأعطتنا من دمها وروحها و عمرها حبا و تصميمها و دفعا لغد أجمل
إلى الغالية التي لا نرى الأمل إلا من عينيها
أمي الحبيبة

إلى من ساعدتني وصبرت معي
زوجتي

إلى زينة الحياة والأمل .. محمد وزينب
أطفالي

إلى من لا يبخلون بالعلم والكلمة الطيبة

أساتذتي الكرام

إلى اخواني واخواتي .. الله يحفظهم

أهدي ثمرة جهدي حبا ووفاء

مصطفى جاسم

شكر وثناء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين أعلام الهدى ومصابيح الدجى وأئمة المسلمين وأصحابه الغر الميامين .

في بادئ الامر اشكر الله (عز وجل) على عظيم فضله ونعمه وأسأله التوفيق في كل ما أسعى اليه إنه نعم المولى ونعم النصير.

كما أتقدم بالشكر والامتنان إلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الفيزياء وأساتذة القسم لاتاحتهم الفرصة لي لاكمال مسيرتي العلمية.

يسرني وأنا أضع اللمسات الاخيرة في بحثي هذا أن اتقدم بجزيل شكري وفائق امتناني واحترامي إلى من يعجز اللسان والقلب عن التعبير عن مدى الامتنان لعطائهما الكبير مشرفي الفاضل الأستاذ الدكتور (زياد طارق خضير) والدكتور (محمود محمد كريم) لاقتراحهما موضوع البحث ولما ابدوه من رعاية واهتمام في توجيهي ومتابعتي طول مدة انجاز البحث اسأل الله لهما دوام الصحة والعافية وان يحفظهما خدمة للعلم .

واتقدم بالشكر الجزيل إلى جميع طلاب الدراسات العليا في قسم الفيزياء كلية العلوم جامعة ديالى داعيا الله سبحانه وتعالى لهم بدوام النجاح والموفقية.

واقدم شكري وعرفاني بالجميل لجميع أفراد أسرتي لما منحوني من رعاية وتشجيع طول مدة الدراسة والبحث وواكبوا معي خطواته بدعمهم ومؤازرتهم. وكذلك اقدم شكري الى والد زوجتي المهندس (ناظم سعيد رحمان) على ما قدمه من مساعده واسأل الله ان يديم عليه الصحة والعافية.

واتقدم بالشكر الجزيل الى اخي وصديقي ورفيق دراستي الدكتور (أوس خوام محمد) أسأل الله ان يحفظه ويديم عليه الصحة والعافية. واقدم شكري ايضا الى صديقي واخي العزيز (م.م بليين حسين /جامعة كرميان / كلية التربية/ قسم الفيزياء) لما قدمه من مساعدة في المختبرات العلمية واتمنى له دوام الصحة والعافية والموفقية.

واخيرا اشكر كل من ساعدني ونصحتني ولو بكلمة طيبة والله الموفق.

مصطفى جاسم

الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير أغشية ($\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)، بنسب تطعيم حجمية ($x= 0,0.03,0.05,0.07$ and 0.09%) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بسمك (450 ± 50 nm) عند درجة حرارة القاعدة (400°C)، ومن تم دراسة كل من الخصائص التركيبية (XRD) والبصرية والكهربائية لجميع الأغشية المحضرة.

لقد اظهرت نتائج فحوصات الاشعة السينية أنَّ جميع الأغشية المحضرة بدرجة حرارة القاعدة وبنسب التطعيم المختلفة بانها تمتلك تراكيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع أحادي الميل (Monoclinic) وأن الاتجاه السائد للنمو ولجميع الأغشية هو ($\bar{1}11$)، وقد وجد ان معدل حجم البلوريات يقل مع زيادة نسبة التطعيم بالمنغنيز بسبب الاختلاف في النصف قطر الايوني لكل من النحاس والمنغنيز. أما كثافة الانخلاع وعدد البلوريات لوحدة المساحة تزداد مع زيادة نسبة التطعيم بسبب النقصان الحاصل في ترتيب الذرات في الشبكة البلورية.

فضلا عن ذلك فقد اوضحت نتائج (AFM) نقصاناً في معدل الجذر التربيعي (RMS) عدا النسبة (0.05%) ونقصاناً في خشونة السطح (Roughness Surface) ونقصان في قيم الحجم الحبيبي (Grain Size) مع زيادة نسبة التطعيم.

وتم دراسة الخصائص البصرية لجميع الاغشية المحضرة وبنسب التطعيم المختلفة من خلال تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية ولمدى الاطوال الموجية ($300-900$ nm)، وقد بينت النتائج أنَّ قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال الالكتروني المباشر المسموح وفجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع تزداد مع زيادة نسبة التطعيم.

وتم حساب الثوابت البصرية لجميع الاغشية المحضرة وبنسب التطعيم المختلفة والتي تضمنت (معامل الانكسار، معامل الخمود، ثابت العزل الحقيقي وثابت العزل الخيالي) بوصفها دالة لطاقة الفوتون.

تم دراسة الخواص الكهربائية (تأثير هول) والتي بينت أنَّ نوع حاملات الشحنة من النوع الموجب (p-type) ولجميع الاغشية غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز أذ لم تتأثر نوعية حاملات الشحنة بالتطعيم، ونلاحظ ايضا ان قيمة التوصيلية تقل مع زيادة نسبة التطعيم اما التحركية فتتزايد قيمتها مع زيادة نسبة التطعيم.

المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	المحتويات	
II	الأشكال	
III	الجداول	
III	الرموز	
VI	الأختصارات	
1-19	مقدمة عامة	الفصل الأول
1-2	المقدمة	(1-1)
2-3	التحلل الكيميائي الحراري	(2-1)
3-5	ألية تكون الاغشية الرقيقة	(3-1)
5-6	القوة المؤثرة على مسار القطرة	(4-1)
6	الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة	(5-1)
7-9	أوكسيد النحاس	(1-5-1)
9-10	المنغنيز (Mn)	(2-5-1)
11	استخدامات المنغنيز (Mn)	(6-1)
11-12	أكاسيد المنغنيز (Mn_3O_4)	(7-1)
12	استخدامات اوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4)	(8-1)
13-18	الدراسات السابقة	(9-1)
19	الهدف من الدراسة	(10-1)
20-51	الجزء النظري	الفصل الثاني
20	المقدمة	(1-2)
20-21	البنية البلورية والاتجاهات	(2-2)

21-23	الانظمة البلورية	(3-2)
23	حزم الطاقة في اشباه الموصلات البلورية	(4-2)
24-25	أشباه الموصلات	(5-2)
25	انواع أشباه الموصلات	(6-2)
25-27	أشباه الموصلات الذاتية (النقية)	(1-6-2)
27-28	أشباه الموصلات غير الذاتية (غير النقية)	(2-6-2)
28-29	أشباه الموصلات المطعمة نوع سالب	(3-6-2)
29-30	أشباه الموصلات المطعمة نوع موجب	(4-6-2)
31	طرائق تطعيم اشباه الموصلات	(7-2)
31	التطعيم بطريقة الخلط	(1-7-2)
31-32	التطعيم بالانتشار الحراري	(2-7-2)
32	التطعيم بطريقة (الاذابة بالمحلول)	(3-7-2)
32	التطعيم بالتبخير الثنائي	(4-7-2)
32-33	التطعيم بالليزر	(5-7-2)
33	التطعيم بالزرع الايوني	(6-7-2)
33	الخصائص التركيبية	(8-2)
34-36	حيود الاشعة السينية	(1-8-2)
36	المعلومات التركيبية	(2-8-2)
36-37	معدل الحجم البلوريات	(1-2-8-2)
37	عامل التشكيل	(2-2-8-2)
37	ثوابت الشبيكة	(3-2-8-2)
38	كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة	(4-2-8-2)

38-39	مجهر القوة الذرية	(9-2)
39-40	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال	(10-2)
41	الخصائص البصرية	(11-2)
41	تفاعل الضوء مع شبه الموصل	(1-11-2)
41-42	الامتصاص الاساس	(2-11-2)
42	منطقة الامتصاص العالي	(1-2-11-2)
43	منطقة الامتصاص الاسي	(2-2-11-2)
43	منطقة الامتصاص الواطيء	(3-2-11-2)
43	الانتقالات الالكترونية	(3-11-2)
43-45	الانتقالات المباشرة	(1-3-11-2)
46	الانتقالات غير المباشرة	(2-3-11-2)
46-47	الامتصاص البصري	(4-11-2)
47	النفاذية	(5-11-2)
47	الانعكاسية	(6-11-2)
47-49	الثوابت البصرية	(12-2)
49	الخواص الكهربائية	(13-2)
50-51	تأثير هول	(14-2)
52-65	الجزء العملي	الفصل الثالث
52	المقدمة	(1-3)
53-55	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
56	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
56	قواعد الترسيب	(1-3-3)

57-58	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	(2-3-3)
58	تحضير المحاليل	(3-4)
58-59	تحضير المحلول المستعمل في تحضير اغشية (CuO)	(1-3-4)
59-60	تحليل المحلول المستعمل للتطعيم	(2-3-4)
60	تحضير المحلول المستخدم في ترسيب اغشية $Cu_{1-x}Mn_xO$	(3-5)
61	ظروف التحضير	(3-6)
61-62	قياس سمك الاغشية	(3-7)
62	القياسات البصرية	(3-8)
63	القياسات التركيبية	(3-9)
63-64	مجهر القوة الذرية	(3-10)
64	قياسات المجهر الالكتروني الماسح	(3-11)
64-65	قياسات مطياف تشتت الطاقة	(3-12)
65	القياسات الكهربائية	(3-13)
66-102	النتائج و المناقشة	الفصل الرابع
66	المقدمة	(1-4)
66	القياسات التركيبية	(2-4)
66-68	نتائج حيود الأشعة السينية	(1-2-4)
69-73	المعلومات التركيبية	(3--4)
74-78	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)	(2-2-4)
78-83	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال	(3-2-4)
84-85	قياسات مطياف تشتت الطاقة	(4-2-4)
85	نتائج الفحوصات البصرية	(5-4)

85-86	الامتصاصية (A)	(1-5-4)
86-87	النفاذية (T)	(2-5-4)
87-88	معامل الأمتصاص (α)	(3-5-4)
88-89	الأنعكاسية (R)	(4-5-4)
89-92	فجوة الطاقة البصرية (E_g)	(5-5-4)
93-94	طاقة ذبول أورباخ (E_u)	(6-5-4)
95-98	الثوابت البصرية	(6-4)
98-100	القياسات الكهربائية	(7-4)
101	الاستنتاجات	(8-4)
102	المشاريع المستقبلية	(9-4)
103-114	المصادر	

الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
1-19	المقدمة	الفصل الأول
5	رسم توضيحي لمراحل تكوين الأغشية الرقيقة	(1-1)
5	القوى المؤثرة على مسار القطرة	(2-1)
8	أكسيد النحاس (CuO)	(3-1)
8	التركيب البلوري لأكسيد النحاس (CuO)	(4-1)
10	معدن المنغنيز (Mn)	(5-1)
12	التركيب البلوري لأكسيد المنغنيز (Mn ₃ O ₄)	(6-1)
19-51	الجزء النظري	الفصل الثاني
19	a. وحدة خلية في شبكة بلورية b. وحدة خلية متوازية السطوح	(1-2)
20	معاملات ميلر لبعض المستويات المهمة في بلورة مكعبة	(2-2)
21	التركيب البلوري للمواد	(3-2)
23	مخطط حزم الطاقة في مادة الماس	(4-2)
24	مخطط حزم الطاقة	(5-2)
25	مدى التوصيلية لبعض المواد العازلة والموصلة وشبه الموصلة	(6-2)
26	تخطيط لحزم الطاقة في شبه الموصل الذاتي	(7-2)
27	حركة الإلكترون والفجوة في مجال كهربائي	(8-2 a,b)
28	تطعيم اشباه الموصلات	(9-2)
30	تركيب حزم الطاقة لشبه موصل مطعم	(10-2 a,b)
30	مخطط حزم الطاقة لشبه موصل مطعم	(11-2)

32	تقنية التطعيم بالانتشار الحراري	(12-2)
33	تقنية التطعيم بالزرع الايوني	(13-2)
35	(a) المستويات البلورية وقانون براك (b) التشخيص بالأشعة السينية	(14-2)
36	حيود الاشعة السينية للمواد العشوائية والمتبلور والمتعددة التبلور	(15-2)
36	حيود الاشعة السينية لأغشية اوكسيد النحاس	(16-2)
39	رسم تخطيطي لعملية المسح المجهرى باستعمال جهاز مجهر القوة الذرية	(17-2)
40	مخطط لجهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال	(18-2)
42	مخطط مناطق الامتصاص لأشباه الموصلات	(19-2)
45	انواع الانتقالات الالكترونية	(20-2)
45	$(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون (hv) لأغشية (CuO)	(21-2)
51	مخطط تأثير هول	(22-2)
52-65	الجزء العملي	الفصل الثالث
52	مخطط للخطوات المتبعة في تحضير الأغشية (CuO)	(1-3)
53	منظومة التحلل الكيميائي	(2-3)
54	(a) // مخطط توضيحي، (b) // صورة فوتوغرافية	(3-3)
58	أوكسيد النحاس (CuO)	(4-3)
60	كلوريد المنغنيز	(5-3)
63	جهازا لمطياف (UV-Visible)	(6-3)
65	مجهر القوة الذرية (AFM) والية عمله	(7-3)
66	مخطط توضيحي لدائرة قياس تأثير هول بالطريقة الاعتيادية	(8-3)

66-102	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
67	منحنيات حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(1-4)
67	البطاقة الدولية القياسية ذات الرقم التسلسلي (ICDD-05-0661)	(2-4)
70	معدل الحجم البلوري كدالة لنسب التطعيم بالمنغنيز	(3-4)
71	كثافة الانخلاعات كدالة لنسب التطعيم بالمنغنيز	(4-4)
72	عدد البلوريات لوحدة المساحة كدالة لنسب التطعيم بالمنغنيز	(5-4)
72	عامل التشكيل كدالة لنسبة التطعيم	(6-4)
75-76	صور ونتائج (AFM) لأغشية (CuO) الغير مطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(7-4)
77	مخطط توزيع وتراكيز حجم الحبيبات لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. (a)undoped , (b) X=0.03 , (c) X=0.05 , (d) X=0.07 , (e) X=0.09	(8-4)
79	صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة	(9-4 a)
80	صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.03)	(9-4 b)
81	صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.05)	(9-4 c)
82	صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.07)	(9-4 d)
83	صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.09)	(9-4 e)
84	تحليلات EDS لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المطعمة بالمنغنيز	(10-4)
86	الأمصاصية (A) كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(11-4)

87	النفاذية (T) كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(12-4)
88	تغير معامل الأمتصاص (α) مع طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(13-4)
89	الأنعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(14-4)
91	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح الناتجة من العلاقة بين طاقة الفوتون و $(\alpha h\nu)^2$ لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	(15-4)
92	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع الناتجة من العلاقة بين طاقة الفوتون و $(\alpha h\nu)^{2/3}$ لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	(16-4)
94	العلاقة بين طاقة الفوتون و $(Ln\alpha)$ لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	(17-4)
95	قيم معامل الخمود (k°) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	(18-4)
96	معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتونات لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	(19-4)
97	ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	(20-4)
98	ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	(21-4)
99	التوصيلية الكهربائية كدالة لنسب التطعيم للأغشية المحضرة	(22-4)
99	التحريرية كدالة لنسب التطعيم للأغشية المحضرة	(23-4)
100	تركيز حاملات الشحنة كدالة لنسب التطعيم للأغشية المحضرة	(24-4)

الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
الفصل الاول	المقدمة	1-19
(1-1)	بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد النحاس (CuO)	9
(2-1)	بعض خصائص المنغنيز (Mn)	10
(3-1)	بعض خصائص أوكسيد المنغنيز (Mn ₃ O ₄)	12
الفصل الثالث	الجانب العملي	51-65
(1-3)	النسب الحجمية للكلوريد النحاس المطعم بالمنغنيز	61
(2-3)	ظروف تحضير غشاء (CuO)	61
الفصل الرابع	النتائج و المناقشة	66-102
(1-4)	مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر في بطاقة (ICDD) لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	68
(2-4)	المعلومات التركيبية التي تم الحصول عليها من فحص (XRD) لجميع الاغشية المحضرة	73
(3-4)	خشونة السطح ومعدل الجذر التربيعي والحجم الحبيبي لأغشية المحضرة	78
(4-4)	تراكيز المواد الداخلة في تحضير اغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	85
(5-4)	المقارنة بين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المحسوبة لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)	93
(6-4)	قيم طاقة اورباخ لجميع الاغشية المحضرة	93
(7-4)	القياسات الكهربائية المحسوبة من قياس تاثير هول لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز	100

الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
e	شحنة الالكترون	C
E_c	طاقة مستوى التوصيل	eV
E_v	طاقة مستوى التكافؤ	eV
E_F	طاقة مستوى فيرمي	eV
N_v	الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التكافؤ	cm^{-3}
N_c	الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التوصيل	cm^{-3}
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
d_{hkl}	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	Å
(hkl)	معاملات ميلر	-
λ	الطول الموجي	nm
θ_B	زاوية حيود براك	Degree
N	معامل الانكسار المعقد	-
N_o	عدد البلوريات لوحدة المساحة	m^{-2}
n_o	الجزء الحقيقي من معامل الانكسار	-
a_o	ثابت الشبكة	Å
D_{av}	معدل الحجم البلوريات	nm
B	عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM)	degree
T	النفذية	-

-	عامل التشكيل	T_C
nm	سُمك الغشاء	T
cm^2	مساحة سطح الغشاء	S
m/s	سرعة الضوء في الفراغ	C
m^{-2}	كثافة الانخلاعات	δ
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α
$eV/m^2 \cdot S$	شدة الشعاع الساقط	I_o
$eV/m^2 \cdot S$	شدة الشعاع النافذ	I_t
$eV/m^2 \cdot S$	شدة الشعاع الممتص	I_A
-	الامتصاصية	A
cm^{-1}	المتجه الموجي	K
-	معامل الخمود	k_o
-	الانعكاسية	R
eV	فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح	E_g
ev	طاقة الفونون	E_{ph}
MeV	طاقة اورباخ	E_u
ml	حجم الماء المقطر	V
-	ثابت العزل البصري	ϵ
-	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري	ϵ_1
-	الجزء الخيالي لثابت العزل البصري	ϵ_2
S^{-1}	تردد الفوتون الساقط	ν

g	الوزن المطلوب إذابته	W_t
g/mol	الوزن الجزيئي	M_{wt}
mol/l	التركيز المولاري	M
g/cm ³	الكثافة الكلية	ρ_{total}
cm ³ /C	معامل هول	R_H
cm ² /V s	تحركية هول	μ_H
$\Omega \cdot cm^{-1}$	التوصيلية الكهربائية	Σ
cm ⁻³	تركيز الحاملات	n_H

الاختصارات

المعنى	الاختصار
Atomic Force Microscopy	AFM
Root Mean Square	RMS
Full Width at Half Maximum	FWHM
International Committee for Diffraction Data	ICDD
X-Ray Diffraction	XRD
Surface Roughness	SR
Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	EDS
Field Emission Scanning Electron Microscopy	FE-SEM

الفصل الاول

مقدمة عامة

(1-1) المقدمة

Introduction

تعد تقنية الأغشية الرقيقة إحدى التقنيات المهمة في فيزياء الحالة الصلبة إذ ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات واعطاء فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية، ويطلق مصطلح الأغشية الرقيقة (Thin Films) على طبقة أو عدة طبقات من ذرات محددة قد لا يتعدى سمكها ميكرونًا واحدًا ($1\mu\text{m}$) ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات التي تمتلك خواص فريدة تختلف عن المادة وهي بحالتها الصلبة. وبسبب قلة سمك الغشاء الرقيق لذلك تكون رقيقة (قابلة للكسر) وسهلة التشقق لذلك ترسب على مواد أخرى صلبة تستخدم كقواعد للترسيب (Substrate) ويعتمد نوع القاعدة على طبيعة الدراسة والاستخدام، مثل الكوارتز، والزجاج، والسيلكون، والالمنيوم [1].

استخدمت الأغشية الرقيقة في المجالات التقنية والعلمية التي أسهمت في التطور الحالي في مجال الحاسبات الالكترونية (Digital Computer) نظراً لصغر حجمها وخفة وزنها [2]، تم استخدامها في الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانستورات (Transistors) وفي أجهزة الذاكرة المغناطيسية والكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells) والمضخمات (Amplifiers)، وفي المجالات البصرية في عمليات التداخل (Interference) التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ وفي صناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antireflection) والمرايا والمرشحات القطعية (Edg Filters) [3،4]. وتعد فيزياء الأغشية الرقيقة فرعاً من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة إذ تكمن أهميتها في إمكانية تغيير خصائصها وتغيير درجة حرارة القواعد التي تم الترسيب عليها [5]. ومع زيادة التقدم الحاصل في المجال العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وتعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبح لكل طريقة خصوصياتها لتؤدي الغرض الذي نشأت من أجله و يتم تحضير الأغشية الرقيقة بالطرائق الكيميائية والفيزيائية وكما يأتي :-

أولاً: الطرائق الفيزيائية (Physical Methods) وتشمل [6]:-

Sputtering	1- التريذ
Thermal Evaporation In Vacuum	2- التبخير الحراري في الفراغ
ثانياً: الطرائق الكيميائية (Chemical Methods) وتشمل [7]:-	
Chemical Spray Pyrolysis Deposition	1- التحلل الكيميائي الحراري
Chemical Vapor Deposition (CVD)	2- ترسيب البخار الكيميائي
Sol-Gel Deposition	3- ترسيب المحلول الهلامي
Electrical Deposition	4- الترسيب الكهربائي
Growth from Melted Salts	5- الإنماء من الأملاح المذابة

1-2) التحلل الكيميائي الحراري: Chemical Spray Pyrolysis

يتم تحضير الأغشية الرقيقة بطريقة التحلل الحراري الكيميائي بالتريذ بثلاث خطوات أولها تبدأ من تحضير المحلول وثانياً تكوين الذرات وأخيراً تريذ المحلول المحضر باستخدام النازل على القواعد المُعدّة لترسيب الغشاء عليها وان تكون بدرجة حرارة مناسبة تكون أقل من درجة حرارة تطاير المادة [8]، وتمتاز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي مع القاعدة، إن المواد بهذه الطريقة تتحلل حرارياً ثم تتأكسد وتتكون من عدة طبقات على سطح القاعدة، ويمكن التحكم بسمك الغشاء من خلال التحكم بعدة عوامل منها عدد مرات التريذ ونسبة تركيز المحلول وفترة التريذ، وتكون الأغشية المحضرة بهذه الطريقة ذات التصاق وتجانس جيد بالقاعدة فيما لو قورنت بالأغشية المحضرة بطرائق أخرى [9]. وتمتاز هذه الطريقة عن طرائق التحضير الأخرى بما يأتي [10، 11]:

- 1) بساطة وقلة تكاليف الاجهزة المستخدمة و المصنعة في تحضير الاغشية الرقيقة مقارنة بتكاليف الاجهزة المستخدمة في الطرائق الأخرى.
- 2) يمكن تحضير أغشية رقيقة ذات تجانس جيد وبمساحات واسعة.
- 3) يتم تحضير الأغشية الرقيقة في الظروف الجوية الاعتيادية وفي درجة حرارة الغرفة.
- 4) يمكن تحضير أغشية رقيقة لمواد معينة او مزيج من المواد او تطعيم المواد للحصول على اغشية ذات صفات محددة. إذ ان الحصول على غشاء مكون من مزيج مادتين أو أكثر قد يصعب الحصول عليه باستخدام الطرائق الأخرى.

(5) يمكن تحضير اغشية رقيقة لمركبات ذات درجة انصهار عالية يصعب تحضيرها باستخدام الطرائق الاخرى.

(6) تستخدم هذه الطريقة في تطبيقات عديدة لا تحتاج الى النقاوة العالية ولا تعتمد كثيراً على التجانس العالي في طبيعة الغشاء مثل المجمعات الشمسية.

(7) تعد هذه الطريقة ملائمة لتحضير اغشية رقيقة لمركبات ذات مواد يتعذر تحضيرها بالطرائق الاخرى وهي مناسبة لتحضير اغشية العديد من المركبات لاسيما الاكاسيد والكبريتات.

على الرغم من المزايا الكثيرة التي تمتلكها هذه الطريقة (التحلل الكيميائي الحراري) إلا إنها في الوقت نفسه توجد مساوئ أو عيوب تتصف بها:-

1 - تستخدم فيها المحاليل فقط، اي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

2 - تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.

3- صعوبة السيطرة على ثبوت حجم القطرة خلال او اثناء عملية التريذ.

4- لا تعطي نقاوة عالية للأغشية المحضرة بالمقارنة مع طرق الفايكوم و PLD.

(3-1) آلية تكون الأغشية الرقيقة

Mechanism Formation of Thin Films

تتصف البنى التركيبية للأغشية الرقيقة بدرجة كبيرة جداً من التعقيد مقارنة مع المواد الكتلية سواء كانت أحادية التبلور (Single crystalline) أو متعددة التبلور (Polycrystalline)، إذ تمتلك الأغشية عموماً تراكيب ذات حجوم حبيبية صغيرة جداً وبالتالي فإن كثافة الحدود الحبيبية تكون كبيرة جداً أي كثافة العيوب و مناطق عدم انتظام هي اكبر بكثير مقارنة بالمواد الأخرى [6]. تعتمد درجة الانتظام وهيئة البنية البلورية للأغشية سواء أكانت أحادية البلورة أو متعددة البلورات أو عشوائية على عوامل عدة ترتبط بعضها بخصائص وظروف عملية التحضير المعتمدة و أخرى بخصائص المواد الأولية، و يمكن تحديد آلية ترسيب الأغشية الرقيقة بثلاث خطوات رئيسية هي :

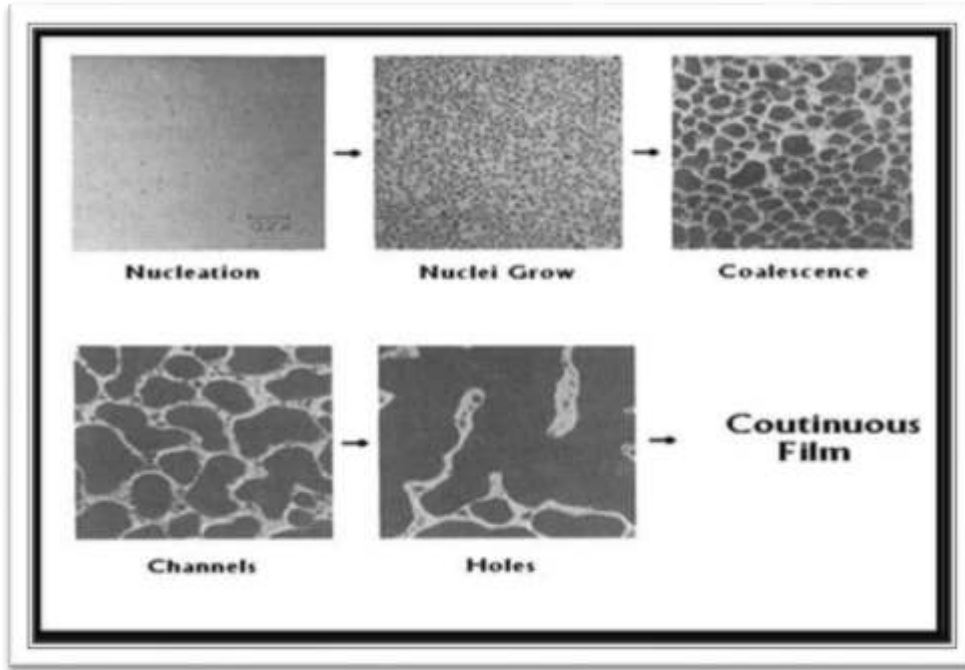
1- توافر الجزيئات أو الذرات أو الايونات لمحلول الترسيب لمادة الغشاء (المسؤولة عن تشكيل الطبقة منها) .

2- انتقالها إلى القاعدة أو الجزء المراد طلاؤه خلال وسط ناقل.

3- تكتيفها على القاعدة بطريقة مباشرة أو بطريقة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي أو الفيزيائي أو غيرها من طرائق الترسيب لتكوين الراسب الصلب.

تتم عملية ترسيب الأغشية الرقيقة أولاً من خلال عملية التنوية (Nucleation) أي تكوين النويات التي تعد القاعدة الذي تبنى عليه الاغشية الرقيقة، و تتكون النويات عند انتقال الذرات أو الجزيئات أو الايونات من المصدر إلى القاعدة بواسطة المركبة العامودية للسرعة لتبدأ بالتكاثف على سطح القاعدة، وهذه المواد المكثفة تبدأ بالتفاعل فيما بينها مكونة عنقيد (Clusters) أو تجمعات اكبر وتسمى هذه التجمعات بالنويات وتتميز النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغير، وبعد عملية التنوية تبدأ مرحلة نمو النويات، إذ تنمو النويات بالأبعاد الثلاثة ويكون هذا النمو بمحاذاة القاعدة يكون النمو أفقياً أكثر مما هو عمودي بسبب الانتشار السطحي للذرات، إذ يعد ذلك صفة مميزة لنمو الأغشية الرقيقة [6,12].

أما عملية نمو النويات خلال مرحلة ترسيب الغشاء أو التجمعات النامية فتدعى بالجزر (Island)، هناك عدة عوامل تؤثر في تكوين هذه الجزر هي درجة حرارة القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، ومعدل الترسيب، وتوافر مواقع التنوية (Nucleation Sites) على سطح القاعدة، وبعد عملية تكون الجزر، تبدأ الجزر الصغيرة بالالتحام لتكوين الحدود الحبيبية في المواد المتعددة البلورات أو قد تلتحم لتكوين بلورة أحادية إذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر الملتحمة باتجاه واحد [12,13]، و تستمر الجزر بالالتحام مع بعضها و تبدأ بتغير شكلها فتمتد وتستطيل مرتبطة مع بعضها فتكون مناطق ضيقة بالقرب من منطقة الالتصاق مع بعضها البعض، تمتاز هذه المناطق بأنها غير منتظمة وطويلة تدعى بالقنوات (Channels)، وعند الاستمرار بعملية الترسيب تنتج نوى وجزر وقنوات داخل هذه القنوات إذ تندمج بسرعة عند ملامسة جدران القنوات مكونة ما يشبه الجسور تاركة تجاوي داخل الغشاء، تتلاشى و تضمحل هذه القنوات مكونة الغشاء المستمر (continuous film) من خلال استمرار تكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات و تندمج مع الغشاء الرئيس [14]. إذ يزداد سمك الغشاء باستمرار عمليات الترسيب وبذلك نصل إلى المرحلة النهائية لتكوين الغشاء. قد يتبقى في أثناء تكوين الغشاء المستمر قسم من الفراغات الصغيرة المنتشرة في الغشاء وهي تعمل كمصب (Sink) لبعض أنواع العيوب البلورية مثل الانخلاعات (Dislocation) التي تحدث بسبب عدم التوافق الشبيكي بين الغشاء والقاعدة [6]. والشكل (1-1) يُبين مراحل تكوين الأغشية الرقيقة [15]:-

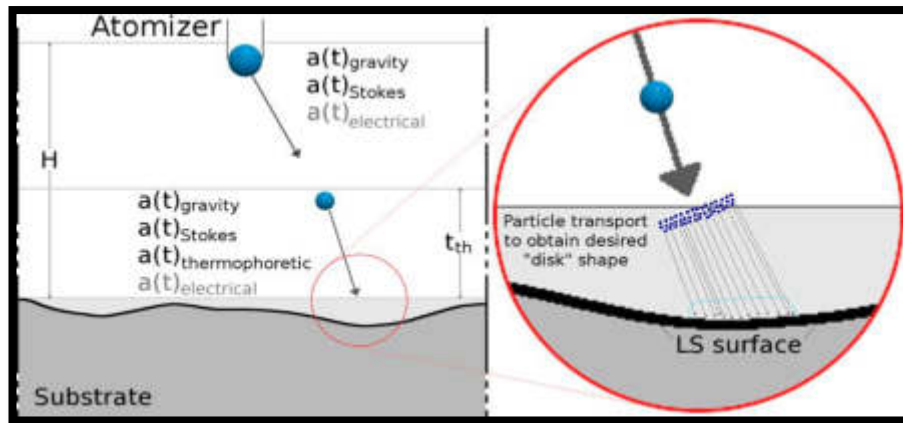


الشكل (1-1) : رسم توضيحي لمراحل تكوين الأغشية الرقيقة [15].

(4-1) القوى المؤثرة على مسار القطرة

The Forces Effect on the Droplet Transport

توجد أربع قوى تؤثر على مسار القطرة ضمن طريقة التحلل الكيميائي الحراري بالترديد عندما تخترق الوسط المحيط بها إذ تعمل في وقت واحد كما في الشكل (2-1) [16]:



الشكل (2-1): القوى المؤثرة على مسار القطرة [16].

و القوى على أنواع هي [16]:

1 - قوة الجاذبية : هي القوة التي تعمل على سحب القطرة باتجاه الأسفل وإن هذه القوة تعتمد على كتلة القطرة المنتقلة، فعندما تكون القطرات صغيرة الحجم فإن هذه القوة تكون قليلة بحيث تسمح لها بالوصول الى سطح القاعدة قبل أن تتبخر كلياً لكن عندما تكون القطرات كبيرة فإن قوة الجاذبية تكون كبيرة أيضاً بحيث لا تسمح للقطرة أن تتبخر كلياً قبل الوصول الى القاعدة مما يؤثر ذلك على سمك الغشاء وتجانسه.

2- القوة الكهربائية: هي القوة التي تزود منظومة التحلل الكيميائي الحراري بحيث تشتمل هذه المنظومة على مصدر كهربائي إضافي ينظم مسار القطرة. يستخدم جهاز التبريد لدخول الهواء المضغوط حيث أن السرعة العالية للهواء تسبب الانحلال للقطرات وبالتالي تتحول الى رذاذ.

3- القوة المعرقلة: القوة المعرقلة هي القوة التي تعمل على تأخير القطرة ،أي تعمل على خفض سرعتها بشكل كبير عندما تقترب من القاعدة الساخنة. إن هذه القوة هي القوة المهيمنة في منطقة التدرج الحراري العالية.

4- قوة ستوكس: قوة ستوكس هي القوة التي تحدث نتيجة الاحتكاك بين القطرة وبين جزيئات الهواء المحيط بها.

(5-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة

Chemical and Physical Properties of Used Materials

تم في الأمانة الأخيرة دراسة مواد أكاسيد المعادن بشكل واسع بسبب خصائصها المختلفة كالخصائص البصرية والمغناطيسية والكهربائية، وكذلك بسبب تطبيقاتها الواسعة في كثير من المجالات كأستخدامها كمحفزات وفي أجهزة الأستشعار وغيرها من التطبيقات [17]. وفي دراستنا الحالية تم أستخدام مادة أوكسيد النحاس المطعمة بأوكسيد المنغنيز.

Copper (II) Oxide**(1-5-1) أوكسيد النحاس**

يعد أوكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة وذلك لأنه احد المركبات الكيميائية للنحاس ورمزه الكيميائي (CuO) إذ يمكن الحصول عليه من أكسدة النحاس المعدني (metallic copper) وهو شبه موصل من النوع الموجب (p-type) ويمتلك فجوة طاقة ضمن المدى (المرئي-المنطقة تحت الحمراء) أما الاسماء العلمية للأوكسيد فهي (cupricoxide) و (tenorite) [19,18]. وهناك عدة طرق لتحضير أوكسيد النحاس ومنها [20]:

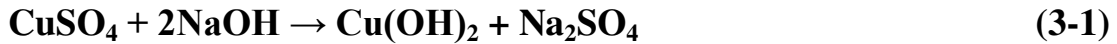
1- تسخين فلز النحاس إلى الاحمرار بدرجة حرارة (800°C) ويمرر الهواء على الفلز أي (أكسدة هوائية) بحسب المعادلة :



2- من عملية التحلل الكهربائي للماء وذلك يتم بواسطة اقطاب من النحاس وعند عملية التحليل الكهربائي يتكون مسحوق غير ذائب من هيدروكسيد النحاس وعند ارتفاع درجة حرارة المحلول الالكتروليتي أكبر من (40°C) يتفكك هيدروكسيد النحاس ليتكون منه أوكسيد النحاس حسب المعادلة :



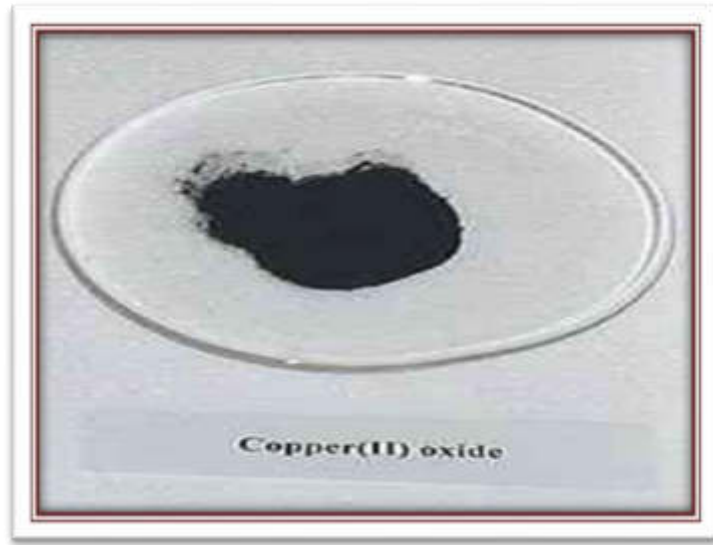
3- من ترسيب هيدروكسيد النحاس الناتج من تفاعل كبريتات النحاس مع هيدروكسيد الصوديوم ويسخن المحلول الناتج إلى درجة الغليان ويطرسب أوكسيد النحاس بحسب المعادلات :



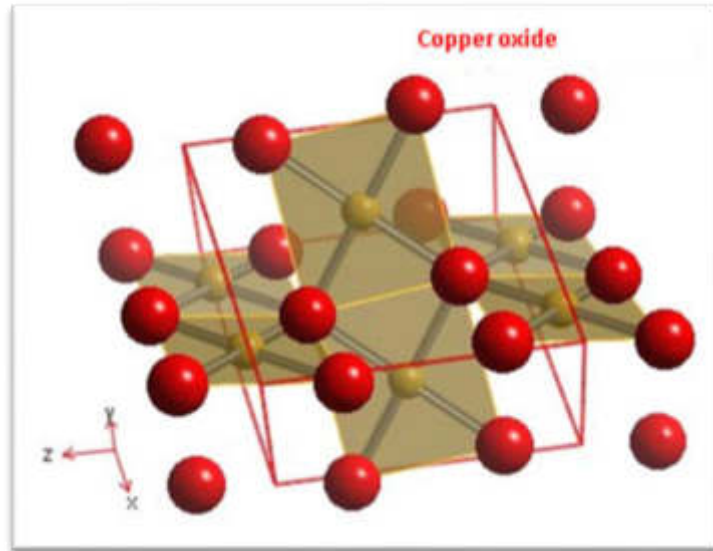
أوكسيد النحاس له عدة خصائص :-

- 1- لونه بني غامق مائل إلى اللون الاسود والشكل (3-1) يُبيّن أوكسيد النحاس [19].
- 2- وحدة الخلية هي متمركزة القاعدة (BCC) [19].
- 3- ذو تركيب احادي الميل (monoclinic) [14].
- 4- ذو معامل امتصاص عالٍ في المنطقة المرئية (10⁴ cm⁻¹) عند الطول الموجي [14](500nm).
- 5- عديم الرائحة وغير سام [21].

6- مادة ضديدة الفيرومغناطيسية (Anti-ferromagnetic) في درجة حرارة ($T_N = 113 \text{ }^\circ\text{C}$) [22].



الشكل (3-1): أوكسيد النحاس (CuO) [19].



الشكل (4-1): التركيب البلوري لأوكسيد النحاس (CuO) [19].

الجدول (1-1): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد النحاس (CuO) [19].

Sym	Colour	Crystal Structure	Molecular Weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting Point (°c)	Boiling Point (°c)
CuO	dark brown	BCC	79.545	6.31	1201	2000

لأوكسيد النحاس تطبيقات عديدة وهي:-

- 1- يستعمل في أوساط الخزن المغناطيسية (magnetic storage media) [23]، وفي النبائط المغناطيسية (magnetic devices) [24].
- 2- يستعمل في صناعة الخلايا الشمسية و بالأخص في الخلايا الضوئية-الحرارية الشمسية (Solar photo-thermal)، التي تحتاج إلى امتصاصية ذات كفاءة عالية وأستقرارية ذات مدى عالي يكونان عاليتان في مدى الطول الموجي المرئي [25]، وفي نبائط تحويل الطاقة الشمسية [26].
- 3- يستعمل في تصنيع النبائط ذات الايصالية الفائقة فعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح الأوكسيد مادة فائقة التوصيل [27].
- 4- يستعمل في النبائط الكهروضوئية (Optoelectronic Device) إذ له تطبيقات واسعة و مختلفة في الأجهزة الكهروضوئية إذ يستعمل في أجهزة مختلفة مثل الداويدات الباعثة للضوء [28].
- 5- يستعمل متحسساً للغازات (Gas Sensors) [27].

Manganese

(2-5-1) المنغنيز (Mn)

المنغنيز معدن صلب لونه رمادي فضي لامع كما في الشكل (1-7)، وله خواص فيرومغناطيسية ويتميز بأن أيوناته لها ألوان مميزة.

الجدول (2-1) بعض خصائص المنغنيز (Mn)

Sym	Colour	Crystal Structure	Molecular Weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting Point (°c)	Boiling Point (°c)
Mn	Silvery	BCC	54.938	7.21	1244	2061

المنغنيز هو من العناصر الإنتقالية (Transition) ويوجد في دوره الطويلة الأولى من الجدول الدوري، أذ يقع بين الكروميوم والحديد، والمنغنيز النقي له أهمية عظمى في صناعة الصلب والسبائك الحديدية (Ferrous Alloys) [30،29]. و تم إكتشاف المنغنيز علي يد العالم السويدي (Scheele) عام (1774م)، وفي نفس العام قام زميله (Johann Gahn) بفصل العنصر، وكلمة منغنيز (Manganese) مشتقة من اللغة اللاتينية والتي تعني ممغنط (Magnet)، ويرجع السبب في هذا إلى أن المنغنيز عندما يتحد مع الألمنيوم أو النحاس أو الأنتيمون في تكوين السبائك فإن هذه السبائك تكون ذات خواص مغناطيسيه، ويعود إستخدام المنغنيز في صناعة الصلب إلى عام (1839م) [30،29].



الشكل (5-1): صورة لمعدن (Mn) [30].

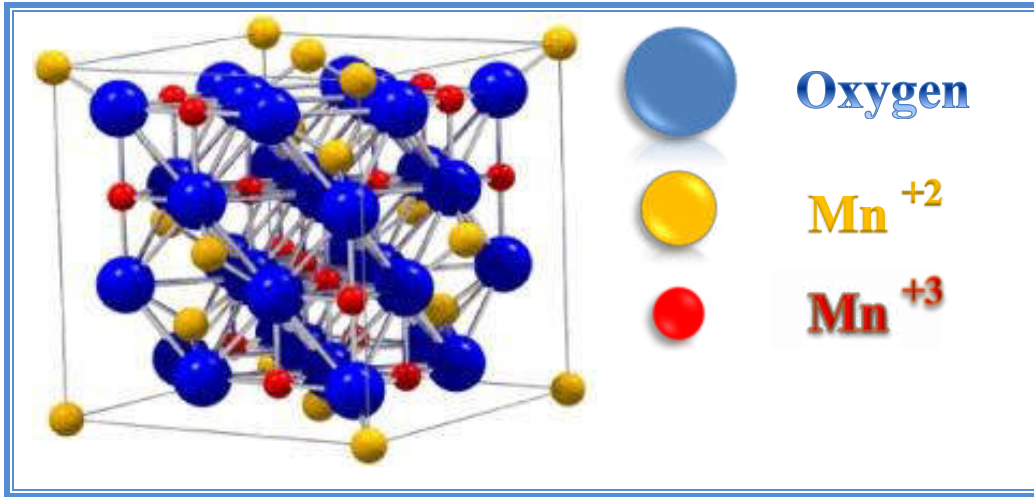
(6-1) إستخدامات المنغنيز (Mn)

إنَّ خام المنغنيز له أهمية كبيرة في مجال صناعة الصلب والسبائك الحديدية وهو يدخل في صناعات مختلفة منها صناعة الدوائر الإلكترونية والأدوات المعدنية وإستخدامات صناعية أخرى متعددة يمكن إيجازها كالتالي [29]:-

- ❖ في صناعة الصلب (Steel) .
- ❖ صناعة السبائك الحديدية (Ferrous Alloys) أو غير الحديدية (Nonferrous Alloys).
- ❖ صناعة مصابيح الفلورسنت، كما يدخل المنغنيز ضمن مكونات الأسمدة الزراعية وبعض الأغذية الحيوانية.
- ❖ صناعة كثير من سبائك الألومنيوم والأحواض المعدنية وورق القصدير وصناعة الصابون والشامبو .
- ❖ صناعة الدوائر الإلكترونية والأدوات المعدنية في المطابخ والمسامير وأدوات الحلاقة.
- ❖ يدخل المنغنيز في صناعة مضادات الحموضة، كما يدخل بنسبة (3.5%) في صناعة العملات المعدنية.

Manganese Oxides**(7-1) أكاسيد المنغنيز**

جذبت أكاسيد المنغنيز قدراً كبيراً من الإهتمام بسبب تطبيقاتها المختلفة مواد كهربائية وبطاريات قابلة للشحن ومكثفات كهروكيميائية فائقة [17]. أذ يمتلك أكاسيد المنغنيز أطواراً أو تراكيب بلورية مختلفة مثل (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2)، ومن بين هذه التراكيب أكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) ويمكن كتابة صيغته الكيميائية بشكل آخر ($MnO.Mn_2O_3$)، ويعد من أكاسيد المعادن الانتقالية ويمتلك حالتين من التكافؤ (Mn^{+2}) و (Mn^{+3}) ولديه تركيب برمي أو مغزلي الشكل (Spinel Structure) إذ إن أيونات الأوكسجين تتكون مكعب مغلق وأيونات المنغنيز الثنائية (Mn^{+2}) تحتل مواقع رباعي السطوح وتتكون حالة برمية عالية والسبب هو امتلاكها خمس إلكترونات في الغلاف (d^5)، بينما أيونات المنغنيز الثلاثية (Mn^{+3}) تحتل مواقع ثماني السطوح في التركيب البرمي وتتكون حالة برمية منخفضة بسبب امتلاكها أربعة إلكترونات في الغلاف (d^4) كما موضح في الشكل (1-8)، ويعدّ أكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) مادة بارامغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة لكن عند درجات الحرارة المحصورة ضمن المدى (41-43 °K) يكون مادة فيرومغناطيسية [17].



الشكل (6-1) يبين التركيب البلوري لأوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) [17].

(8-1) استخدامات أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) [31،17]

يستعمل أوكسيد المنغنيز في الكثير من الاستخدامات من أهمها:

- ❖ يستعمل محفزاً لمجموعة من التفاعلات مثل أكسدة الميثان وأول أوكسيد الكربون وتحلل NO والحد من نترات البنزين والأحترق المحفز للمركبات العضوية.
- ❖ يستعمل مادة أولية في إنتاج طبقة حديدية لينة مثل منغنيز الفرايت زنك وأوكسيد الليثيوم منغنيز.
- ❖ يستعمل في صناعة بطاريات الليثيوم.
- ❖ يستعمل في وسائط التخزين المغناطيسي ذات الكثافة العالية وفي أجهزة الأستشعار.

الجدول (3-1) بعض خصائص أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4).

Chemical formula	Molecular Weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting point (°c)	Boiling point (°c)
MnO.Mn ₂ O ₃ (Mn ₃ O ₄)	228.812	4.86	1567	2847

(9-1) الدراسات السابقة

Previous Studies

♣ حضر (Ray) سنة (2001) أغشية أكسيد النحاس بأستعمال المحلول المثلي لكوريدات النحاس المائية بأستعمال تقنية (Sol-gel) بدرجات حرارة مختلفة. إذ تم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة وأوضحت نتائج حيود الأشعة السينية أنه عند درجة حرارة (360°C) ينتج طور (Cu₂O) وعند درجات حرارة (400-500°C) ينتج طور (CuO). أما نتائج القياس البصري فقد أظهرت أن قيمة فجوة الطاقة للطور (Cu₂O) تساوي (2.10 eV) أما قيمتها للطور (CuO) تساوي (1.9 eV) [32].

♣ حضر الباحث (ماجد حميد حسوني) سنة (2003) غشاء أكسيد النحاس CuO وأغشية أكسيد النحاس المشوبه بأوكسيد الفضة (CuO:AgO) بأستعمال طريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد من زجاج البورسيلكات وبتركيز (0.1M) وبدرجة حرارة (350°C) وبنسب وزنية مختلفة % (1-5)، وعند دراسة الخواص التركيبية و البصرية، أظهرت النتائج ان هذه الأغشية المشوبة بأوكسيد الفضة هي من النوع السالب (n-type) وتمتاز الأغشية النقية بأن لها توصيلية عالية ($1.7 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) وأن التطعيم أدى إلى زيادة قيمة التوصيلية بسبب زيادة تركيز حاملات الشحنة [33].

♣ تمكن الباحث (مازن حامد حسن) سنة (2006) من تحضير أغشية أكسيد النحاس النقية والمطعمة بمادة أكسيد الانديوم (CuO:In) إذ أستعمل طريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (350°C) وبتركيز (0.1M) وبنسب وزنية مختلفة % (1-5) وأن دراسة الخصائص البصرية والتركيبية قد أظهرت أن هذه الأغشية متعددة التبلور وأحادية الميل وأنه لا يوجد تأثير واضح للتشويب على تركيبها البلوري، أما النتائج البصرية فقد أظهرت أن الامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود تزداد بأزدياد نسب التطعيم وأن فجوة الطاقة البصرية تقل بأزدياد نسبة التطعيم أما من ناحية الانتقالات الالكترونية للأغشية المحضرة فهي مباشرة فقط [34].

♣ حضر الباحثون (Papadimitropoulos et al.) سنة (2006) أغشية أكسيد النحاس (CuO-Cu₂O) من أكسدة طبقات النحاس المحضر بأستعمال طريقة التبخير بالفراغ على قواعد من السيليكون، وبدرجات حرارة مختلفة (185-450°C) تم أولاً دراسة الخصائص التركيبية لها فعند درجة حرارة (225°C) تكون غشاء (Cu₂O) وعند درجة حرارة (350°C) تكون غشاء (CuO) وأن بزيادة درجة الحرارة يتغير لون الغشاء بشكل مستمر وتم دراسة

الخصائص البصرية من أن قيمة فجوة الطاقة تساوي (2.3eV) لـ (Cu₂O) وقيمتها لـ (CuO) تكون ضمن المدى (1.05 eV-1.2 eV) [35].

♣ حصل الباحث (Al-Kuhaili) سنة (2008) على أغشية أكسيد النحاس (CuO - Cu₂O) بأستعمال تقنية التبخر الحراري بالفراغ لمسحوق (Cu₂O) على قواعد زجاجية و درجات حرارة مختلفة ضمن سمك (200nm). إذ تم تلدين الاغشية في درجة حرارة (100-300°C) لأغشية (Cu₂O) و (300-450°C) لأغشية (CuO) ودرست الخصائص التركيبية للأغشية التي تم تحضيرها إذ وجد أنه غشاء (Cu₂O) عندما يتم تلدينه بدرجة حرارة (300°C) يتحول إلى غشاء (CuO) ولاحظ أنه قمة غشاء (CuO) الملدن بدرجة حرارة (450°C) تزداد زيادة كبيرة. ودرست الخصائص البصرية للأغشية إذ وجد أنه كلما زادت درجة الحرارة التلدين تزداد النفاذية مع نقصان في قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة إذ أن قيمة فجوة الطاقة لغشاء (Cu₂O) قلت ضمن المدى (2.1eV-1.7eV) ولغشاء (CuO) قلت أيضاً ضمن المدى (1.7eV-1.3eV) [36].

♣ استطاع الباحثون (Kose et al.) سنة (2008) من الحصول على غشاء أكسيد النحاس بطريقة (الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية) إذ درس تأثير تغيير درجة حرارة القاعدة وسمك الغشاء على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النحاس المحضر إذ تم دراسة الخصائص التركيبية للغشاء وذلك من خلال أستعمال حيود الأشعة السينية وتم الحصول على بعض المعلمات التركيبية كالحجم الحبيبي (D) وكثافة الانخلاعات (δ). وقد اتضح من خلال الخصائص التركيبية أن الغشاء المحضر هو من نوع متعدد التبلور. أما القياسات البصرية فقد تضمنت حساب فجوة الطاقة تقع بين قيمتين (1.473eV-1.792eV) ويمكن أستعمال هذا الغشاء في الخلايا الشمسية كطبقة ماصة للأشعة الكهرومغناطيسية [37].

♣ درس الباحثون (Chen et al.) سنة (2009) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO-Cu₂O) بأستعمال طريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD) على قواعد سيليكونية باتجاهية (100) وذات درجات حرارة وضغوط مختلفان إذ أستنتج أنه بنقصان الضغط يزداد سمك الاغشية ويحصل نقصان بالنفاذية، أما من خلال حيود الاشعة السينية فقد وجد أن الأغشية ذات طور منفرد (Single phase) [38].

♣ حصل الباحثون (Park et al.) سنة (2011) على أغشية أكسيد النحاس بطريقة (radio frequency (r.f) magnetron sputtering) وبدرجات تلدين مختلفة وبسبك (180 nm) تم أولاً دراسة الخصائص التركيبية والبصرية وقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية أنه يوجد أطوار مختلفة للمركب وهي طور متعدد التبلور وتظهر مركبات هي (CuO_2) و $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ عند الطور العشوائي إضافة إلى ذلك نجد تغير سطح الأوكسيد من قابل للتفاعل مع الماء إلى غير قابل للتفاعل مع الماء أي نافرة من الماء وكل هذه التغيرات تعتمد على درجات حرارة التلدين وتسبب أيضاً زيادة خشونة السطح، أما النتائج البصرية فقد تبين أن فجوة الطاقة تتراوح بين $(2.36\text{eV}-3.06\text{eV})$ [39].

♣ قام الباحثون (Johan et al.) سنة (2011) بتحضير أغشية أكسيد النحاس المحضرة بطريقة التريديز بالتحلل الكيميائي الحراري، إذ رسبت الأغشية على قواعد زجاجية بتركيز (1M)، وتم تلدين الأغشية بدرجات حرارة مختلفة ($200-400^\circ\text{C}$)، إذ قام بدراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية. عند دراسة الخصائص التركيبية بواسطة حيود الأشعة السينية إذ تبين أنه تم الحصول على أغشية (Cu_2O) بدرجات حرارة (200°C) وعند درجة حرارة (300°C) تم الحصول على مزيج من (CuO) و (Cu_2O) كما تبين نتائج القياسات البصرية بأن فجوة الطاقة البصرية تتراوح بين $(1.73\text{eV}-2.40\text{eV})$ أي أنها تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين [40].

♣ حضر الباحثون (Mashhad-toroghi et al.) سنة (2012) أغشية أكسيد النحاس النقية والمطعمة بمادة الحديد بنسب تشويب مختلفة ($X= 0.00, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15 \%$) باستعمال طريقة التريديز بالتحلل الكيميائي الحراري إذ قام بترسيبها على قواعد زجاجية، وتم دراسة الخصائص التركيبية للأغشية من خلال حيود الأشعة السينية إذ أوضحت أن المركب من نوع متعدد التبلور ودرس الخصائص البصرية باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) للأغشية المحضرة وتبين من خلالها أن فجوة الطاقة تزداد بزيادة نسب التطعيم تقع ضمن القيم $(1.6\text{eV}-2.15\text{eV})$ وإيضاً أجري فحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) [41].

♣ حضر الباحثون (Riyam Hammoodi et al.) سنة (2014) أغشية أوكسيد النحاس بأسماك مختلفة (20, 100 and 200 nm) إذ تم استعمال طريقة التريز بالتردد الراديوي المغناطيسي (radio frequency (r.f) magnetron sputtering) وبقدرة (130W) على قواعد زجاجية، وتم دراسة الخصائص التركيبية للأغشية المحضرة إذ أظهرت النتائج أن أغشية (CuO) المرسبة نانوية التركيب ومعدل الحجم الحبيبي يقع ضمن المدى (4-11 nm) وأن معدل خشونة السطح قد تم قياسه باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) وضمن المدى (0.03-0.3nm)، وقد تم أيضاً دراسة الخصائص البصرية للأغشية ومنها الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة ذات الاسماك (20-200 nm) وقيم فجوة الطاقة البصرية تقع ضمن المدى (2.25eV-2.6eV) [42].

♣ حضر الباحثون (Shariffudin et al.) سنة (2015) أغشية رقيقة نانوية لأوكسيد النحاس وذلك بترسيبها على الكوارتز باستعمال طريقة (Sol-gel). تم ذلك من خلال أذابة خلاص النحاس في الايزوبروبانول وبمولارية (0.25 M) وأجريت عليه إعادة التسخين وبدرجات حرارة ثابتة (250°C) ولدن في درجة حرارة (600°C) وتم تغيير السمك للأغشية المحضرة، إذ تم دراسة سمك الغشاء الذي يتراوح بين (87.14-253.58 nm) وعلاقته بالخصائص الكهربائية وتركيب سطح الغشاء وذلك باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح. كذلك درسوا الخصائص البصرية باستعمال جهاز تحليل الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) وأوجدت قيمة فجوة الطاقة ضمن القيم (1.9eV-2.35eV)، ومعرفة أنه هذه الأغشية تكون أكثر كثافة عند أعلى سمك وذلك بسبب قلة الفراغات الموجودة على السطح وأن أقل مقاومة كانت عند السمك (235.58 nm) [43].

♣ حصل الباحثون (Chafi et al.) سنة (2016) على أغشية أوكسيد النحاس النقية وذلك بترسيبها على شرائح زجاجية بدرجة حرارة (350°C) باستعمال طريقة التحلل الكيميائي الحراري إذ تم تغيير التراكيز المولارية وأستعمل مادة كلوريدات النحاس المائية، وتم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الاغشية هي أحادية الميل و أفضل اتجاهات لها هي (111) و (111) على طول المحور، أما عند الفحص باستعمال مجهر القوة الذرية فقد تم من خلالها حساب قيم خشونة السطح والجذر التربيعي له ومعدل الحجم الحبيبي كدالة للتركيز المولي، أما عند دراسة الخصائص البصرية فقد

وجد أنه قيم النفاذية تختلف من 60% إلى 70% و بتركيز مولية مختلفة والتي تم الحصول عليها من مدى طول موجي يتراوح (400-1200 nm) [44].

♣ تمكن الباحثون (Z. T. Khodair et al) سنة (2017) من الحصول على أغشية اوكسيد النحاس (CuO) الرقيقة المشوبة بعنصر (Al) ونسب حجمية (0,3,5,7%) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، وذلك بترسيبها على قواعد زجاجية بدرجة حرارة c^0 400 وسمك مقداره (400±10 nm)، تم دراسة الخصائص التركيبية باستعمال حيود الاشعة السينية للأغشية (CuO: Al) والتي اظهرت ان اغشية CuO ذات تركيب بلوري احادي الميل وباتجاه تفضيلي (111)، وبينت الدراسة التركيبية ايضا نقصان معدل الحجم الحبيبي مع زيادة التطعيم بالالمنيوم وبمقدار (12.57-11.69 nm) الثوابت البصرية تضمنت حساب كثافة الانخلاعات (δ) وعدد البلورات لوحدة الحجم (N_0). أظهرت نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) ان كل من مربع متوسط الخشونة (RMS) و خشونة السطح تزداد مع زيادة نسب التطعيم الالمنيوم [45].

♣ حضر الباحث (Hassan et al) أغشية (CuO) النانوية بطريقة التحلل الحراري الكيميائي (CSP)، واطهرت نتائج (XRD) ان الاغشية من النوع احادي الميل مع ظهور قمطين عند 36° و 39° ، وان الحجم الحبيبي (CuO) عند درجة حرارة ($450^\circ C$) كان اكبر مقارنة مع الحجم الحبيبي في درجات الحرارة المختلفة، اما قيمة فجوة الطاقة البصرية كانت قريبة الى حد ما من قيمة فجوة الطاقة البصرية المثالية للخلية الشمسية [46].

♣ حضر الباحث (Mustafa et al) سنة (2019) أغشية CuO المطعمة بالمنغنيز (Mn) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بنسب تطعيم (0, 2, 4 %)، وأثبتت نتائج XRD ان جميع الاغشية المحضرة هي متعددة التبلور وظهرت الاتجاهات البلورية ($\bar{1}11$) و (111) عند (35.6°) و (38.73°)، وبينت نتائج (SEM) ان اغشية CuO المطعمة بنسبة (2 %) تمتلك سطوح ناعمة مقارنة مع النسب الاخرى [47].

♣ حضر الباحثون (Hussain et al) سنة (2020) أغشية (CuO) الرقيقة المطعمة (Mn) نانوية التركيب بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) ، وتم دراسة الخصائص البصرية والتركيبية للأغشية المحضرة، واثبتت قياسات (XRD) ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور وان الاتجاه السائد هو (002)، اما النتائج البصرية فقد بينت ان فجوة الطاقة البصرية لأغشية (CuO) المطعمة (Mn) تكون ضمن مدى (1.72-1.92 eV) [48].

♣ حضر الباحث (Hussin et al) سنة (2020) أغشية اوكسيد النحاس (CuO) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) على قواعد من الزجاج بدرجة حرارة 400°c، وبينت نتائج XRD ان الأغشية المحضرة متعددة التبلور وذات تركيب أحادي الميل، اما الخواص البصرية بينت ان فجوة الطاقة البصرية المباشرة المسموحة هي (2.45 eV)، اما الخواص الكهربائية (تأثير هول) بينت النتائج ولجميع الاغشية المحضرة انه من النوع (P-type) [49].

Aim of The Study**(10-1) الهدف من الدراسة**

- 1- الهدف من هذه الدراسة هو تحضير اغشية رقيقة من مادة أكسيد النحاس غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز وبنسب تطعيم مختلفة (0.03, 0.05, 0.07, and 0.09 %).
- 2- دراسة الخصائص التركيبية (XRD) وحساب المعلمات التركيبية والتعرف على طوبوغرافية السطوح (AFM) وبيان تأثير التطعيم بالمنغنيز على هذه الخصائص.
- 3- دراسة الخصائص البصرية (الامتصاصية، النفاذية، الانعكاسية، معامل الامتصاص، فجوة الطاقة البصرية) وكذلك حساب الثوابت البصرية (معامل الخمود، معامل الانكسار، ثابت العزل الحقيقي والخيالي) وبيان مدى تأثير التطعيم بالمنغنيز على هذه الخصائص.
- 4- دراسة الخصائص الكهربائية (تأثير هول) وحساب كل من التوصيلية وتحركية هول وتركيز حاملات الشحنة ونوعها لمالها من تأثير على النبائط المستعملة في التطبيقات العملية.

الفصل الثاني

الجزء النظري

(1-2) المقدمة

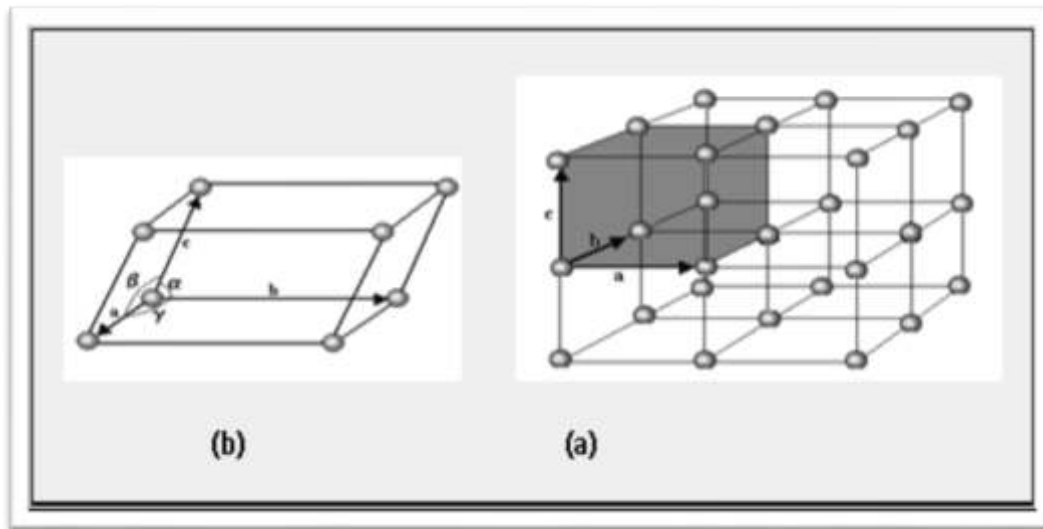
Introduction

نستعرض في هذا الفصل الجانب النظري حول موضوع دراستنا والذي يتضمن المعادلات و القوانين التي تم أستعمالها في توضيح الجانب العملي والتفسيرات العلمية للنتائج التي تم الوصول اليها.

(2-2) البنية البلورية والاتجاهات

Crystal Structure and Directions

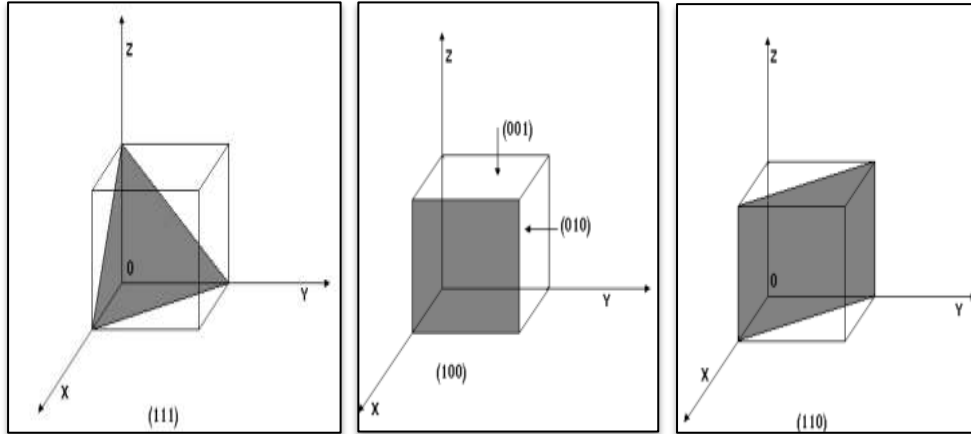
يتم ترتيب الذرات في معظم المواد الصلبة بشكل متماثل لأن المادة تبدو وكأنها مكونة من كتل بناء متشابهة ذات أشكال هندسية منتظمة، ومن خلال هذا الترتيب المنتظم، من الممكن بناء بلورة كاملة مع وحدات بناء مكدسة بشكل متكرر، والتي تسمى الوحدات البدائية ، وتحتوي هذه الوحدات على جميع المعلومات اللازمة لإعادة بناء مواقع الذرات في البلورة. عادة ما يكون لهذه الخلايا أشكال هندسية مختلفة، مما يعني أنها تختلف من مادة إلى أخرى، ولكن بالنسبة لمادة واحدة، فإنها تحافظ على نفس وحدة الخلية، وتكرارها في ثلاثة اتجاهات، فإنها تشكل بلورات صلبة كبيرة [49]. يمكن تمثيل وحدة خلية الوحدة في المادة البلورية بالخطوط المتوازية للسطح الصلب ذي المحاور الثلاثة والزاوية المقابلة (α, β, γ) يوضح الشكل (1-2) وحدة خلية الوحدة في الشبكة البلورية [50].



الشكل (1-2) : a. وحدة خلية في شبكة بلورية b. وحدة خلية متوازية السطوح [50].

تُقسم الشبكة البلورية على أربع عشرة شبكة بلورية موزعة على سبعة أنظمة بلورية (Crystal Systems)، ويستند هذا التصنيف إلى وجود وحدات خلية وعناصر تناظرها التي قد تلي متطلبات الشبكة البلورية [51].

يمكن التعبير عن اتجاه مستويات الطاقة داخل البلورة بترتيب خلية الوحدة ومؤشر ميلر [52]. يوضح الشكل (2-2) معاملات ميلر (Miller Indices) لبعض مستويات الطاقة المهمة في البلورات المكعبة [53].



شكل (2-2): معاملات ميلر لبعض المستويات المهمة في بلورة مكعبة [53].

تُستخدم معاملات ميلر في علم البلورات لأنها قيم تُستخدم لتحديد مستويات الطاقة واتجاهات الأنظمة البلورية، أي أنها تُستخدم لتحديد مستويات الطاقة المختلفة للذرات أو الأيونات الموزعة في البلورة، وهذه المؤشرات هي أيضاً تستخدم لتمرير حيود الأشعة السينية وحيود النيوترون لتحديد التركيب البلوري للمعادن والأملاح. ومن خلال هذه القياسات، يمكن التعرف على النظام البلوري للمعادن. إذا كانت دراسة أحدها، مركب أو ملح، وتم إعطاء مواضع توزيع الذرات أو الأيونات المختلفة في التركيب البلوري [54].

Crystalline Systems

(3-2) الأنظمة البلورية

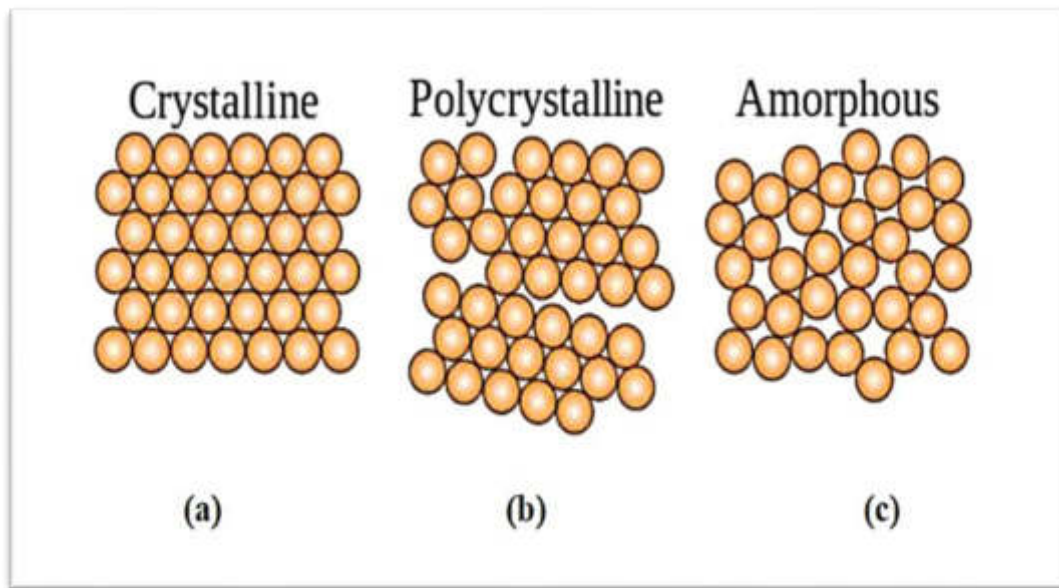
البلورات مواد صلبة تتكون من صفوف من الذرات مرتبة بانتظام، وتتميز الذرات في هذه الأشكال الهندسية بخصائص الترتيب الدوري، والمسافات بين الذرات متساوية، وأنواع المواد الصلبة هي:

أولاً:- المواد البلورية وتقسم الى :

1- أحادية التبلور (Single Crystal): يعتبر ترتيب الذرات في الفراغ منتظمًا لأنه يمثل نمطًا هندسيًا دوريًا، وعندما ينتشر هذا النمط فإنه يشغل جميع أجزاء المادة، لذلك فإن هذه المواد لها نظام طويل المدى يحقق أقل قدر من الحرية الداخلية للنظام [52].

2- البلورة متعددة التبلور (Polycrystalline): لا يمتد النمط الهندسي للبلورة ليشغل جميع أجزاء المادة، ولكنه يبقى عند حد يسمى حدود الحبيبات داخل البلورة. ويتكون من العديد من البلورات الصغيرة التي تسمى الحبيبات، وكل حبيبة تتكون من آلاف من وحدات الخلايا [55].

ثانياً:- المواد غير البلورية أو العشوائية (Amorphous): في هذه المواد، يتم ترتيب ذراتها بشكل أساسي على المدى القصير، لأن الذرات مرتبة بشكل عشوائي، ويبدو أن ترتيب الذرات في أي قسم معين يختلف عن ترتيب الذرات في قسم آخر، وبالتالي فإن تكرار وحدات ترتيبها لا يمكن عدّ هذا الترتيب بسبب كسر الروابط الداخلية، ولكنه خاص بتكوين ذرات المادة [56]. والشكل (2-3) يُبيّن رسماً تخطيطياً لهذه الأنواع [57]:



شكل (2-3): التركيب البلوري لمواد [57].

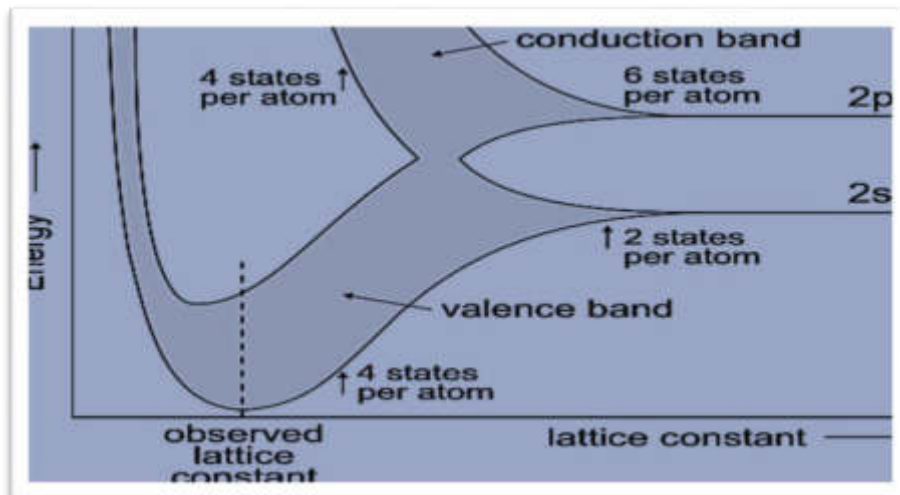
(a) أحادية التبلور (b) متعددة التبلور (c) العشوائية.

الحدود بين المادة العشوائية والمادة البلورية هي النقطة الحرجة لحاجز الطاقة المقاس على المقياس الذري أو المجهرى، وعندما يتم تطبيق طاقة كافية لتغيير حاجز الطاقة، سنتحول المادة من عشوائية إلى بلورية [56].

(4-2) حزم الطاقة في أشباه الموصلات البلورية

Energy Bands in Crystal Semiconductors

إن الخصائص الكهربائية والبصرية لأي مادة يمكن تحديدها في ضوء تركيب حزم طاقتها ومدى انشغالها بالإلكترونات استناداً إلى نظرية الحزم في المواد الصلبة، وبأستعمال ميكانيك الكم أمكن حساب بنية حزم الطاقة للمواد البلورية، التي تمتلك الإلكترونات في الذرات المنفردة مستويات طاقة محدودة يحددها عدد الاساسي (n_q) وأن كل مستوى يمكن أن يستوعب إلكترونين فقط ذوي برمين متعاكسين حسب قاعدة الاستثناء لباولي [58]. علاوة على ذلك، عندما يتم تجميع ذرات (N) في بلورة واحدة، فإن التفاعل بين الذرات سيؤدي إلى انقسام مستوى واحد إلى مستويات طاقة متعددة ومستقلة وضيقة للغاية، لأنها تشكل حزمة مستمرة من مستوى الطاقة. مع زيادة تقارب الذرات، بسبب التداخل والاندماج، تفقد كل حزمة ناشئة هويتها وتشكل حزمة واحدة [60,59]. وعندما تصبح المسافة بين الذرات مساوية لثابت الشبيكة (Lattice Constant) فإن هذه الحزمة ستنشطر ثانية إلى حزمتين هما حزمة التكافؤ (Valance Band) و حزمة التوصيل (Conduction Band) وتفصل بينهما فجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden Energy Gap).

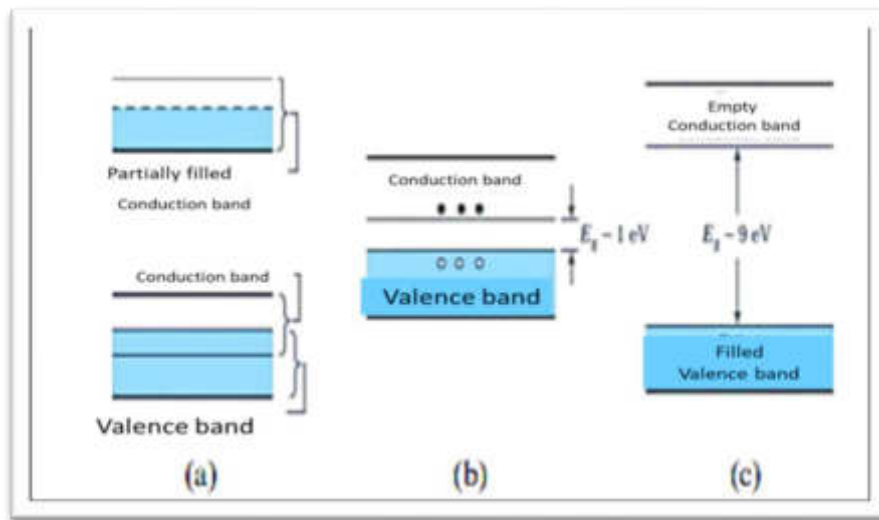


الشكل (4-2): مخطط حزم الطاقة في مادة الماس [61].

Semiconductors

(2-5) أشباه الموصلات

بدأ البحث عن مواد أشباه الموصلات في أوائل القرن التاسع عشر، وهذه المواد تكون عازلة في درجات حرارة منخفضة وموصلة في درجات حرارة عالية لأن إلكتروناتها يتم تحفيزها حرارياً لعبور فجوة الطاقة الممنوعة [62]. تتكون المواد شبه الموصلة من حزمتين هما حزمة التكافؤ، و حزمة التوصيل وتوجد بين هاتين الحزمتين فجوة تدعى (بفجوة الطاقة الممنوعة)، وأن اتساع هذه الفجوة يختلف من حيث نوع المواد اي يختلف عن الاتساع لها في المواد العازلة والمواد الموصلة ويكون اتساع فجوة المواد شبه الموصلة أصغر من اتساع فجوة المواد العازلة وأكبر من اتساع فجوة المواد الموصلة [63]. الشكل (2-5) يُبيِّن حزم الطاقة في المواد:

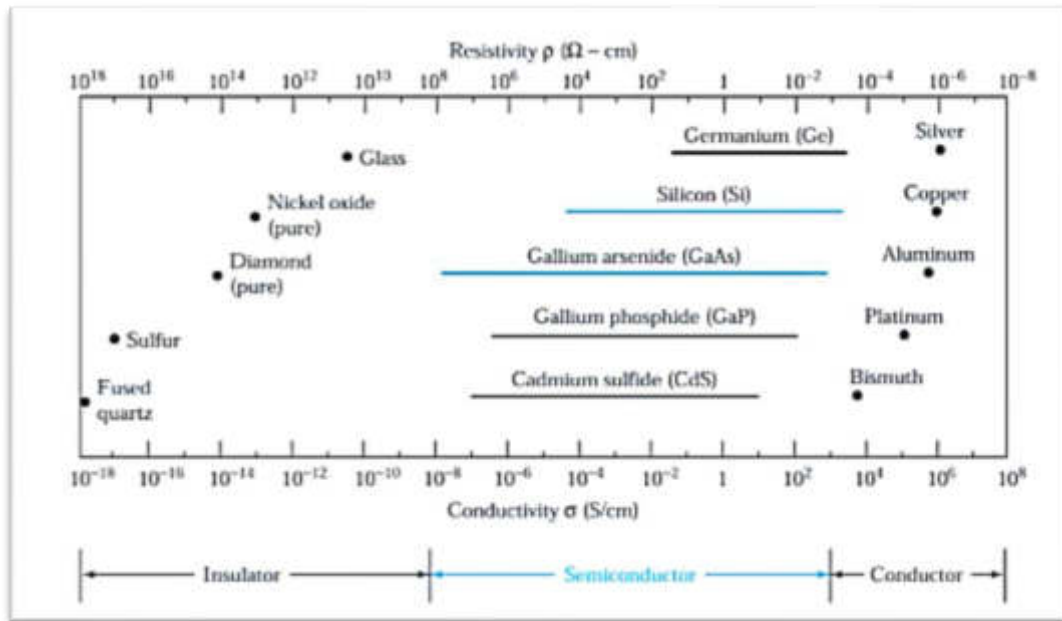


شكل (2-5): فجوة الطاقة للمواد الصلبة [47].

(a) موصلة، (b) شبه موصلة، (c) عازلة.

إن فجوة الطاقة في المواد شبه الموصلة صغيرة نوعاً ما و أي تغيير بسيط في درجة الحرارة لشبه الموصل يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في حزمة التكافؤ المملوءة بها وإنتقالها عبر فجوة الطاقة الممنوعة إلى حزمة التوصيل و هي (الحزمة الفارغة). إن التوصيلية الكهربائية للمواد شبه الموصلة (Semiconductors) تكون قيمتها بحدود $[10^{-8} - 10^3] \text{ S.cm}^{-1}$. تقع هذه القيمة بين قيمة التوصيلية الكهربائية للمواد الموصلة و التوصيلية الكهربائية للمواد العازلة أن المواد الموصلة (Conducting Materials) تكون توصيليتها الكهربائية عالية جداً في حدود $[10^3 - 10^8] \text{ S.cm}^{-1}$ و أن المواد العازلة (Materials Insulating) توصيليتها تقع

ضمن المدى $[10^{-18}-10^{-8}] \text{ S.cm}^{-1}$ [65,64]. و الشكل (2-6) يُبيِّن مدى التوصيلية لبعض المواد العازلة و الموصلة و شبه الموصلة [66].



شكل (2-6) : مدى التوصيلية لبعض المواد العازلة و الموصلة و شبه الموصلة [66].

لا تقتصر المواد شبه الموصلة على العناصر فقط بل تكون على هيئة مركبات أيضاً فمثلاً تكون مكونة من مركبات ثنائية كما في حالة II-VI , IV-IV , III-V , IV-VI [66]. أو تكون من مركبات ثلاثية كما في الجالكوبارايت الثلاثي I-III-V₂ أو الرباعية في حالة إحلل عنصر آخر في المركبات الثلاثية السابقة [67].

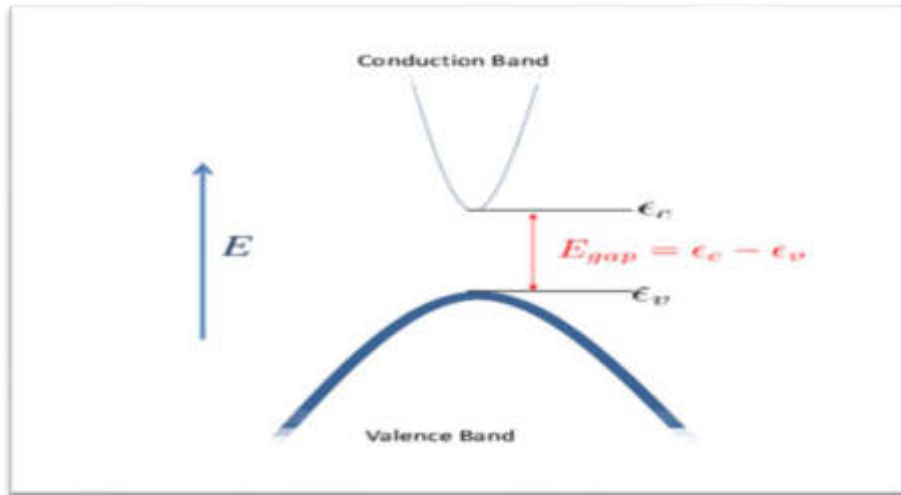
Types of Semiconductors

(2-6) أنواع أشباه الموصلات

(2-6-1) أشباه الموصلات الذاتية (النقية)

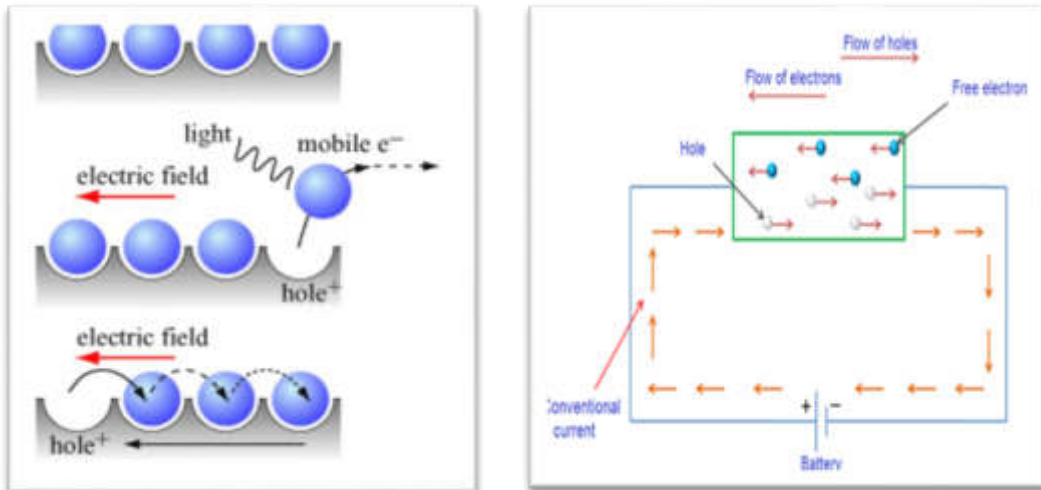
Intrinsic Semiconductors

تطلق تسمية أشباه الموصلات الذاتية على أشباه الموصلات الخالية من الشوائب، بحيث تكون حزمة التكافؤ فيها مملوءة كلياً بالإلكترونات بينما تكون حزمة التوصيل فارغة من الإلكترونات عند درجات حرارة واطئة [68] كما في الشكل (2-7).



الشكل (7-2): تخطيط لحزم الطاقة في شبه الموصل الذاتي [69].

وعند رفع درجة حرارة المادة شبه الموصلية الى درجات حرارة عالية نوعاً ما فإن عدداً معيناً من الألكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تثار حرارياً وتنتقل الى حزمة التوصيل لتترك مكانها فجوات، وإن الألكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستملاً هذه الحزمة جزئياً وستكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط المجال الكهربائي، أما بالنسبة الى الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فإنه تحمل شحنة موجبة لأنها ناجمة عن فقدان ألكترون، إذ أنّ وجود هذه الفجوات يسهل للألكترون التحرك لشغلها تاركاً فجوة أخرى في مكانها الأصلي وهكذا تسري الألكترونات متتابعة لتحتل الفجوات وفي كل مرة تترك فجوة أخرى جديدة كما في الشكل (8-2a)، إذ تكون حركة الفجوات حركة عشوائية بنفس اتجاه المجال وبالعكس اتجاه الألكترونات الحرة وذلك بسبب اختلاف الشحنة لكل منهما كما موضح في الشكل (8-2b) [64،70].

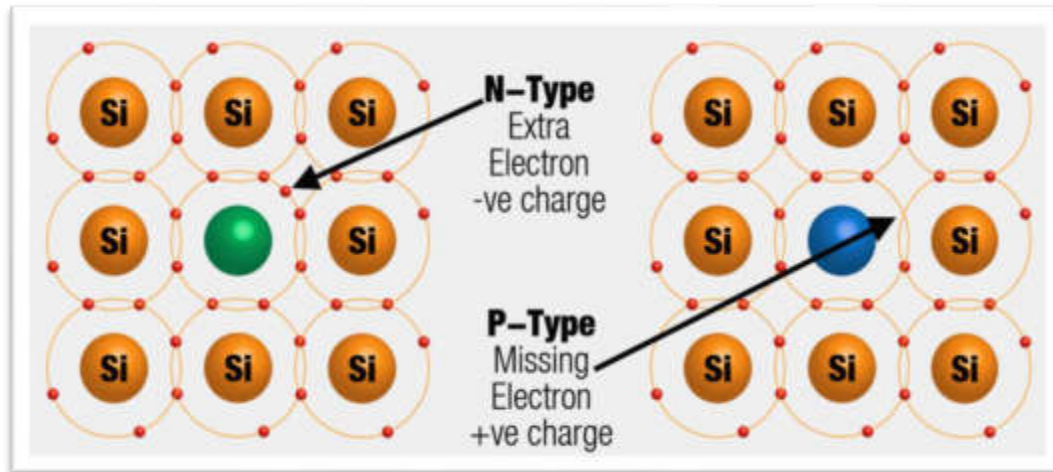


الشكل (8-2): حركة الألكترون والفجوة في مجال كهربائي [71].

(2-6-2) أشباه الموصلات غير الذاتية (غير النقية)

Extrinsic Semiconductors

إن عدد الألكترونات في حزمة التوصيل تكون مساوية لعدد الفجوات في حزمة التكافؤ لأشباه الموصلات النقية ويكون عدد حاملات الشحنات قليل جداً عند درجات الحرارة الاعتيادية هذا مما يجعل معامل التوصيل الكهربائي لهذه المواد ضعيف جداً، ولكي تتم السيطرة على الصفات الكهربائية لأشباه الموصلات تتم إضافة شوائب معينة الى أشباه الموصلات النقية، إذ تعمل هذه الشوائب على زيادة معامل التوصيل الكهربائي للمادة والى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتضائل أو اختفاء النوع الأخر، فمثلاً يتم تطعيم السليكون والجرمانيوم بذرات من عناصر المجموعة الثالثة أو من عناصر المجموعة الخامسة من الجدول الدوري، فإذا كان التطعيم من عناصر المجموعة الخامسة فتسمى بالعناصر المانحة (Donors) ويطلق على أشباه الموصلات التي تحتوي على ذرات العناصر المانحة بالنوع السالب (n-type)، أما إذا كان التطعيم من عناصر المجموعة الثالثة فتسمى بالعناصر القابلة (Acceptors) ويطلق على أشباه الموصلات التي تحتوي على ذرات العناصر القابلة بالنوع الموجب (p-type) [72]، كما في الشكل (9-2).



الشكل (2-9) تطعيم أشباه الموصلات [69].

(3-6-2) أشباه الموصلات المطعمة نوع سالب n-Type Semiconductor

عند إضافة كميات معلومة من عناصر المجموعة الخامسة من الجدول الدوري كالفسفور أو الزرنيخ أو الأنثيمون إلى أشباه الموصلات النقية كالسليكون مثلاً فإن الذرات الشائبة التي لها خمسة الكترونات تكافؤ تدخل ضمن تركيب السليكون وتكون أواصر تساهمية مع الذرات الأربعة المحيطة بكل منها ويبقى إلكترون واحد معلقاً بالذرة الأم من دون أن تدخل ضمن الأواصر التي تربط الذرات، وإن فصل هذا الإلكترون عن الذرة لا يحتاج إلى طاقة كبيرة إذ أن الطاقة أقل بكثير من الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل في حالة أشباه الموصلات النقية [73]. إن ظهور الإلكترونات الفائضة في حزمة التوصيل نتيجة وجود الشوائب لا يقابله ظهور الفجوات في حزمة التكافؤ، فهذه الإلكترونات لا تنتقل من حزمة التكافؤ كما يحدث ذلك في المادة النقية بل أنها تنتقل من حالات واقعة تحت حافة حزمة التوصيل وعلى عمق قليل جداً يمثل الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترون من الذرة الشائبة كما موضح في الشكل (a)(2-10)، وتمثل كثافة الحالات الواقعة تحت حافة حزمة التوصيل كثافة الذرات الشائبة أما كثافة الفجوات فتحددها الإلكترونات التي تترك حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ولما كانت هذه أقل من الإلكترونات الناجمة عن الشوائب فإن التيار الذي يمكن أن يسري في مثل هذه المادة تحمله الإلكترونات بالدرجة الأساس ويكون معامل التوصيل الكهربائي (σ) كالآتي [50]:

$$\sigma = n e \mu_e \quad (1-2)$$

إذ أن:

n : تمثل عدد الإلكترونات، μ_e : تمثل حركية الإلكترون

تسمى الإلكترونات بحاملات الشحنة الأغلبية (Majority Carriers)، أما الفجوات فتسمى بالحاملات الأقلية (Minority Carriers) ويكون تأثيرها على التوصيل الكهربائي مهملاً.

(4-6-2) أشباه الموصلات المطعمة نوع موجب p-Type Semiconductor

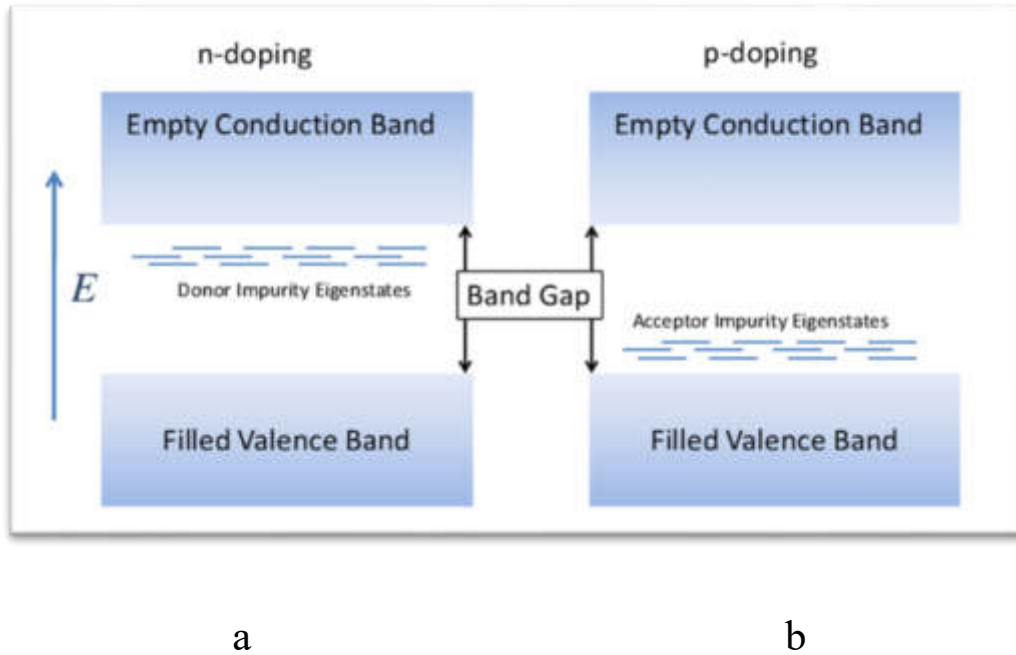
عند إضافة كميات معلومة من عناصر المجموعة الثالثة من الجدول الدوري كالبورون أو الألمنيوم أو الكالسيوم أو الأنديموم إلى أشباه الموصلات النقية كالسليكون مثلاً فسوف ينتج عنها ذلك نوع جديد من أشباه الموصلات تستحدث فيها فجوات بدلاً من الإلكترونات. إن ذرات الشوائب سوف تحتل مواقع ذرات السليكون وتكون مع الذرات الأربعة المحيطة بكل واحدة منها أو اصر تساهمية، ولما كانت ذرات الشوائب تحتوي على ثلاثة إلكترونات فقط في غلافها الخارجي فعليه سوف تبقى أصرة تساهمية واحدة تحوي إلكترونًا واحدًا وتحتاج إلى إلكترون آخر لأستكمال البنية البلورية الاعتيادية لشبه الموصل [74,73].

إن الذرة الشائبة في هذه الحالة يمكن أن تكتسب بسهولة الكترونًا من الأواصر المجاورة فعندئذٍ تكتمل أو اصرها إلا إن هذا يترك فجوة موجبة عند تلك الأصرة، أي فجوة موجبة تطفو من حزمة التكافؤ لمادة شبه الموصل وفي الوقت نفسه تجعل ذرة الشائبة أيوناً سالب الشحنة كما موضح في الشكل (b) (10-2)، إن كثافة الفجوات في أشباه الموصلات نوع موجب تكون أكبر بكثير من كثافة الإلكترونات الحرة فكما في حالة شبه الموصل نوع سالب فإن تطعيم شبه الموصل بذرات قليلة نسبياً ولو كانت بحدود 10^{10} ذرة تجعل من الفجوات الحاملات الأغلبية (Majority) ويسمى شبه الموصل من هذا النوع الموجب ويكون معامل التوصيلية الكهربائية (σ) كالآتي [50]:

$$\sigma = p e \mu \quad (2-2)$$

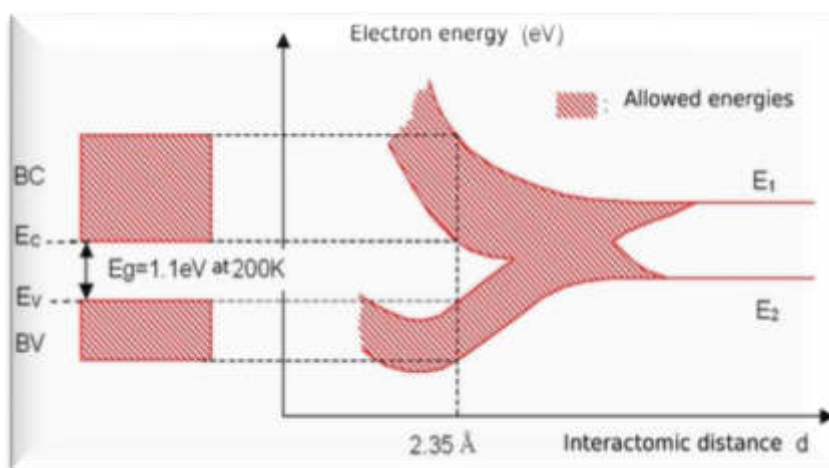
إذ أن:

p : تمثل عدد الفجوات، μ_h : تمثل حركية الفجوة



الشكل (10-2) تركيب حزم الطاقة لشبه موصل مطعم [69].

من مخطط مستويات الطاقة لأشباه الموصلات المطعمة المبين بالشكل التالي (11-2) يحتوي خلافاً لما هو عليه في أشباه الموصلات الذاتية على مستويات الطاقة التي تمثل الحالات الكمية لألكترونات الذرات المانحة والقابلة، وإن مواقع هذه المستويات تكون قريبة من الحزمتين (التوصيل والتكافؤ)، وإن السبب في ذلك يرجع إلى صغر مقدار الطاقة اللازمة لتحرير الألكترونات من الذرات المانحة ونقلها إلى حزمة التوصيل بالمقارنة مع مقدار طاقة الفجوة [62].



الشكل (11-2): مخطط حزم الطاقة لشبه موصل [69].

(7-2) طرائق تطعيم اشباه الموصلات**Semiconductor Doping Methods**

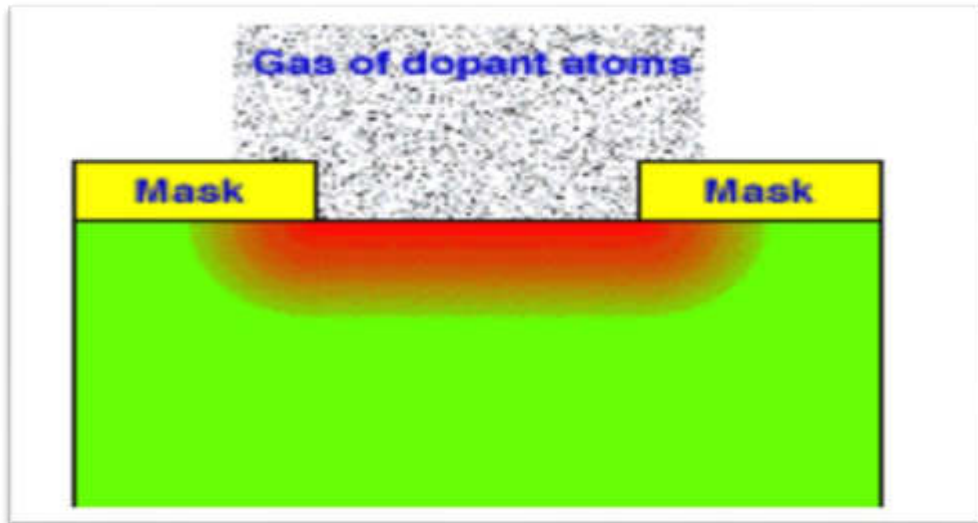
عند تطعيم المواد شبه الموصلة ببعض الشوائب فإن خواصها تتأثر، إذ تعمل هذه الشوائب على تغيير توصيلية شبه الموصل وكذلك ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتؤدي إلى اختفاء النوع الآخر [75]. وهناك عدة طرائق لتطعيم المواد شبه الموصلة حيث تشمل:

(1-7-2) التطعيم بطريقة الخلط**Doping by Mixture Method**

يتم التطعيم بهذه الطريقة وذلك بخلط المادة المراد تشويبها مع نسبة وزنية معينة من مادة التطعيم، بشرط أن تكون درجة حرارة الانصهار لهما متقاربة، وفي حالة هنالك فارق بين درجتي حرارة الانصهار لكل من المادة المشوبة ومادة التطعيم فعندها يتم اللجوء إلى طريقة التطعيم بالتبخير الثنائي (Co – Evaporation Method) [76].

(2-7-2) التطعيم بالانتشار الحراري**Doping by Thermal Diffusion**

عملية الانتشار الحراري من أهم العمليات الرئيسية للسيطرة على كمية مواد التطعيم في أشباه الموصلات، وتستعمل هذه الطريقة لتشويب شبه الموصل بصورة انتقائية وذلك للحصول على شبه الموصل نوع (n-type) أو نوع (p-type). إن عملية التطعيم بهذه الطريقة تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة، إذ يتم ترسيب مادة التطعيم وهي بالطور الغازي على مادة التطعيم، أما توزيع مادة التطعيم تعتمد على عاملين أساسيين هما درجة حرارة التطعيم، وزمن الانتشار [77,53]. والشكل (12-2) يُبيِّن تقنية التطعيم بالانتشار الحراري [53].



شكل (2-12): تقنية التطعيم بالانتشار الحراري [53].

(3-7-2) التطعيم بطريقة (الإذابة بالمحلول)

Doping by Solubility in Solution Method

في هذه الطريقة تكون كل من مادة الغشاء المُحضّر ومادة التطعيم بهيئة محاليل ذوبانية، ويتم خلطها بنسب حجمية معينة لكل من محلول مادة الغشاء ومادة التطعيم، مع الأخذ بنظر الاعتبار الوزن الجزيئي لكلا المادتين [78].

Doping by Co-Evaporation Deposition

(4-7-2) التطعيم بالتبخير الثنائي

في هذه الطريقة يتم استعمال حوضين للتبخير، إذ توضع المادة المراد تشويبها في أحدهما وتوضع مادة التطعيم في الآخر، ويتم امرار تيار كهربائي في الحوضين ويتم التحكم بمقدار التيار بأستعمال محولة للتيار المستمر لكل منهما، وتتم عملية الترسيب لكل من مادة الغشاء ومادة التطعيم وذلك بتغيير مقدار فولتيتها بصورة تدريجية إلى أن يكتمل الترسيب [77].

Doping by Laser

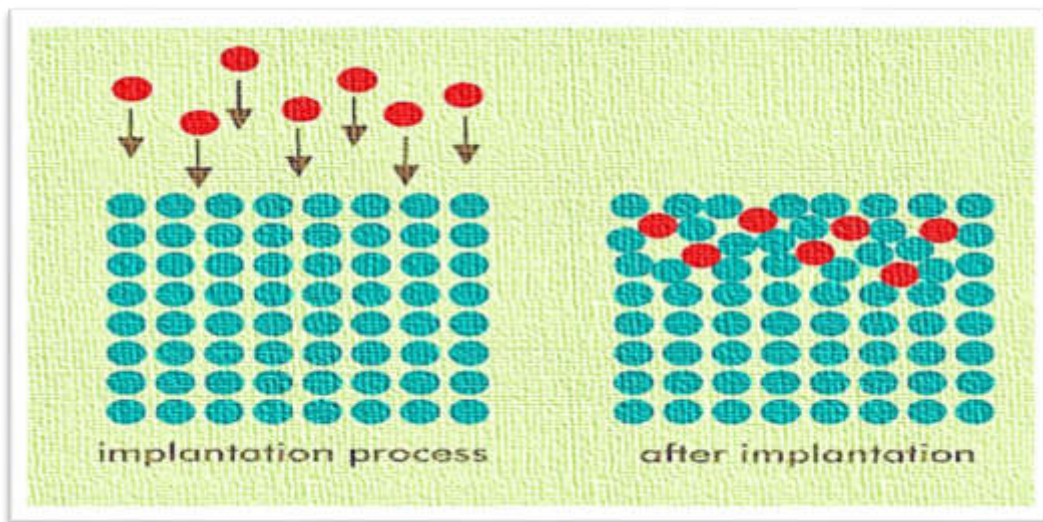
(5-7-2) التطعيم بالليزر

عملية التطعيم بهذه الطريقة تتم بإقحام ذرات مادة التطعيم في المادة شبه الموصلة، ويتم ذلك بصهر المادة المراد تشويبها بأستعمال حزمة من الليزر، وأثناء وجود مادة التطعيم تنتشر ذراتها في المنطقة المنصهرة وتنتشر لعمق معين بداخلها، وهناك عدة عوامل تحدد عملية الانتشار منها طبيعة التركيب البلوري للمادة المشوبة منها نسبة الملاء أو الرص فيها، والقطر الذري لكل من مادة التطعيم و المادة المشوبة، وقدرة النبضة الليزرية وطولها الموجي [65].

Doping by Ion Implantati

(6-7-2) التطعيم بالزرع الايوني

تعد هذه الطريقة من الطرائق المهمة في تطعيم اشباه الموصلات إذ يتم السيطرة على كمية المواد المطعمة بدقة أكبر مما هي عليه في حالة التطعيم بالانتشار الحراري، وتتلخص هذه الطريقة وذلك بزرع ايونات مادة التطعيم بأستعمال حزمة ايونات لها طاقة عالية وفي حيز مفرغ من الهواء، وتمتاز هذه الطريقة في امكانية التحكم في شكل توزيع مادة التطعيم، ويمكن اجراء المعالجة الحرارية في درجات حرارة منخفضة، وهناك عاملان مهمان يحددان شكل توزيع مادة التطعيم وهما كتلة الايون المزروع وطاقة التعجيل [77,53]. والشكل (2-13) يُبين هذه الطريقة [79].



الشكل (2-13): تقنية التطعيم بالزرع الايوني [79].

Structural Properties

(8-2) الخصائص التركيبية

لفهم انتظام الذرات أو البلورات، ومعرفة أصغر حجم خلية في البلورة وفهم موضع الذرات أو البلورات فيها، من المهم جداً دراسة التركيب البلوري للعنصر. بدراسة أنماط حيود الأشعة السينية التي تقع على ذرات العنصر [52].

X-Ray Diffraction

(1-8-2) حيود الأشعة السينية

جرت العادة على استعمال الأشعة السينية (X-rays) للتعرف على التركيب البلوري لمادة ما ودراسة الترتيب الذري أو حتى تصويره بأستعمال أشعة ذات طول موجي يقع في حدود المسافة البينية بين الذرات [52].

والاشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية وتتراوح اطوالها الموجية بين (0.1-100Å)، وبذلك تعدُّ تقنية (XRD) إحدى الطرائق السهلة و المهمة لدراسة التركيب البلوري للمواد والتي تحقق شرط براك للحيود، ومعرفة كيفية انتظام الذرات والبلورات ونوع التركيب البلوري للمواد [55]، ويمكن التمييز بين انواع المواد شبه الموصلة البلورية وغير البلورية (العشوائية) من طريق دراسة نمط الحيود، في المواد احادية التبلور يكون نمط الحيود على شكل نقاط مضيئة حادة، أما المتعددة التبلور فتكون على هيئة حلقات رفيعة وذات اضاءة حادة ومتداخلة ومتحدة المركز، أما في المواد العشوائية فتكون على هيئة حلقات عريضة ضعيفة الاضاءة ومتحدة المركز [57,56].

ولقد تمكن العالم براك (Bragg) عام (1913) من أستنتاج علاقة رياضية لتعيين المسافات البينية بين المستويات البلورية وذلك بأستعمال الاشعة السينية [80,67]، والصيغة الرياضية لقانون براك هي [81] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (3 - 2)$$

n : عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود .

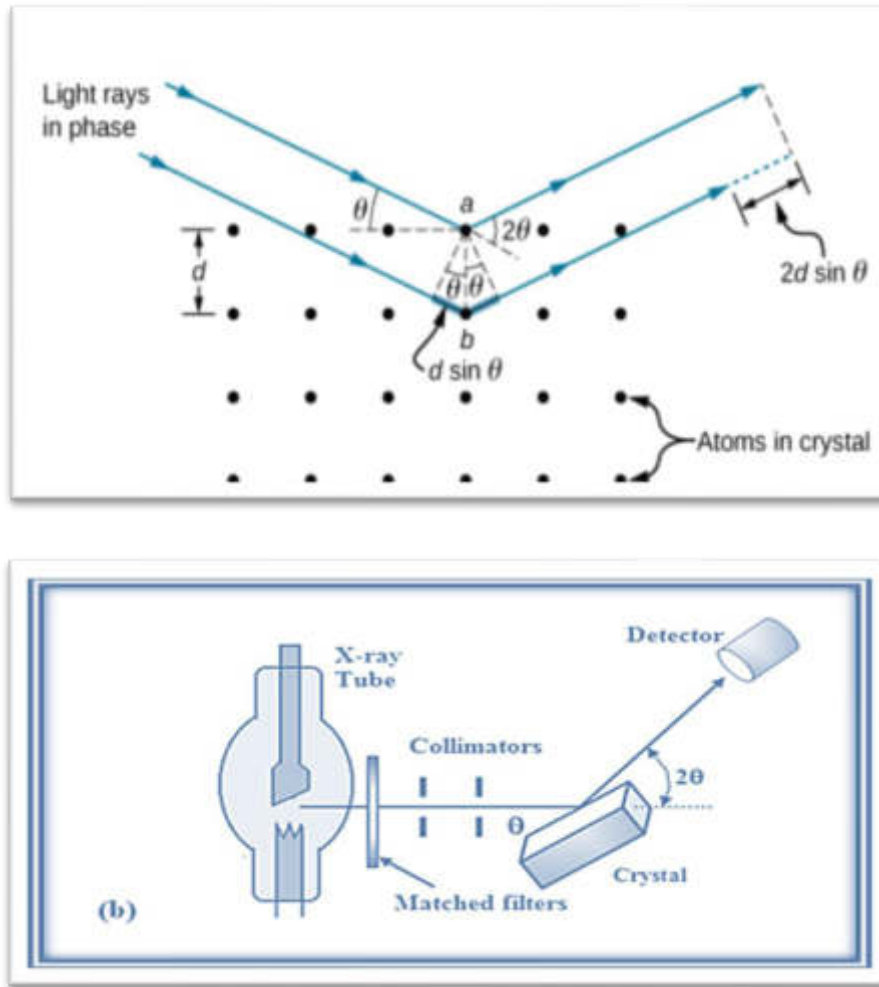
λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدة (nm).

d_{hkl} : المسافة البينية لمجموعة المستويات (hkl).

θ_B : زاوية حيود براك بوحدة (degree).

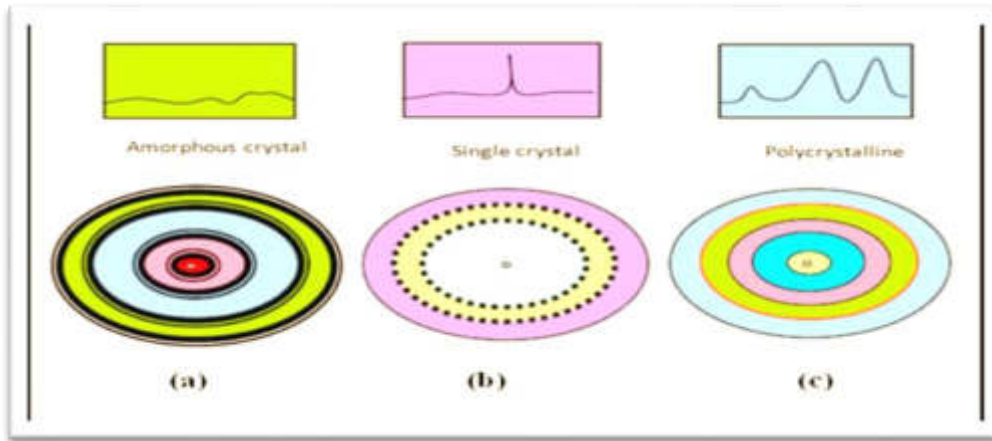
إن انعكاس براك للحيود يحدث فقط عندما يكون (λ) للأشعة الساقطة أصغر أو يساوي

ضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، والشكل (2-14) يُبيِّن (a) المستويات البلورية وقانون براك، (b) مخطط لكيفية التشخيص بالأشعة السينية. ولهذا السبب يتعذر أستعمال الضوء المرئي في دراسة البنية البلورية [82].

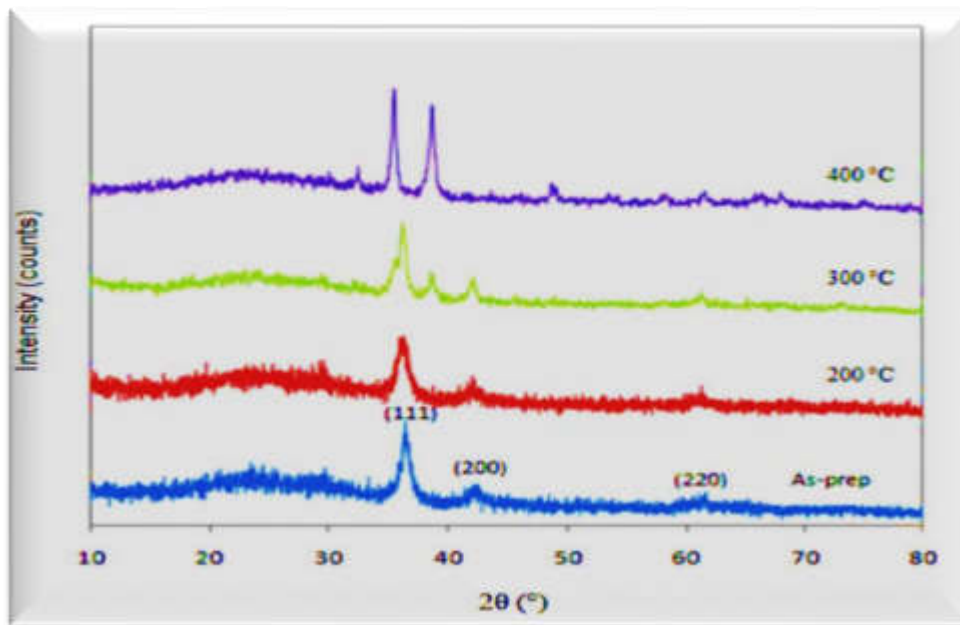


الشكل (14-2): (a) المستويات البلورية وقانون براك (b) / التشخيص بالأشعة السينية [82].

من دراسة أنماط حيود الأشعة السينية للمواد يمكن تمييز أشباه الموصلات البلورية عن أشباه الموصلات العشوائية إذ أن نمط الحيود في المواد العشوائية يكون على هيئة حلقات عريضة وضعيفة الاضاءة متحدة المركز، أما نمط الحيود في المواد أحادية يكون بهيئة نقاط مضيئة حادة في المواد متعددة التبلور تكون حلقات رفيعة وذات اضاءة حادة متداخلة متحدة المركز [84,83]. والشكل (15-2) يُبيّن طيف الحيود لكل نوع من أنواع المواد المتبلورة [84]، أما الشكل (16-2) فيبيّن أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس الملدنة بدرجات حرارة مختلفة والمحضرة بتقنية الرش بالتحلل الكيميائي الحراري [40].



شكل (2-15): حيود الأشعة السينية للمواد العشوائية و المتبلور و المتعددة التبلور [84].



شكل (2-16): حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس [40].

Structure Parameters

(2-8-2) المعلمات التركيبية

Average Crystallite Size

(1-2-8-2) معدل حجم البلوريات (D_{ave})

يحسب معدل حجم البلوريات بأستعمال طريقة شرر بحسب العلاقة [85]:

$$D_{ave} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (4 - 2)$$

إذ أن :

K : قيمة ثابتة وتساوي (0.94)

λ : الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة على الهدف .

β : عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM) (Full Width at Half Maximum)

يقاس بالوحدات نصف القطرية.

θ_B : زاوية حيود براك.

Texture Coefficient

(2-2-8-2) عامل التشكيل (Tc)

مصطلح عامل التشكيل يستعمل لوصف الاتجاه السائد لنمو الأغشية الرقيقة، فإذا كانت

قيمه أكبر من واحد ($T_c > 1$) تؤكد أن النمو البلوري للمستويات المفضلة تكون ضمن هذا

الاتجاه، إما إذا كانت أقل من واحد ($T_c < 1$) فهي متعددة التبلور ولكن باتجاهات متعددة وإذا كانت

($T_c = 1$) فإنها عشوائية [86]. ويمكن حساب عامل التشكيل وفق العلاقة الآتية [87]:

$$T_c = \frac{I_{(hkl)}/I_o(hkl)}{N^{-1} \sum_N I_{(hkl)}/I_o(hkl)} \quad (5-2)$$

إذ أن :

N : عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD)

$I_{(hkl)}$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl)

$I_o(hkl)$: الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذ من بطاقة (ICDD).

Lattice Constant

(3-2-8-2) ثوابت الشبكة (a_o, b_o, c_o)

من المعروف أن أكثر الاطوار شيوعاً لأوكسيد النحاس هو النظام أحادي

الميل (Monoclinic) يتم حساب ثوابت الشبكة (a_o, b_o, c_o) بأستعمال المعادلة الآتية [88] :

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a_o^2} + \frac{k^2 \sin^2 \theta_B}{b_o^2} + \frac{l^2}{c_o^2} - \frac{2hlsin\theta_B}{a_o c_o} \right) \csc^2 \theta_B \quad (6 - 2)$$

إذ أن :

hkl : معاملات ميلر .

d_{hkl} : البعد بين مستويين بلوريين متتاليين .

(4-2-8-2) كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة

Dislocation Density and Number of Crystals

تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في البلورة [100]. وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لخطوط الانخلاع جميعها وحجم البلورة، وتحسب كثافة الانخلاع (δ) الناتجة عن الحجم البلوري بأستعمال علاقة (Williamson - Smallmans) [89].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (7 - 2)$$

أما عدد البلوريات (N_0) لوحدة المساحة فيتم حسابه وفق العلاقة الآتية [90]:

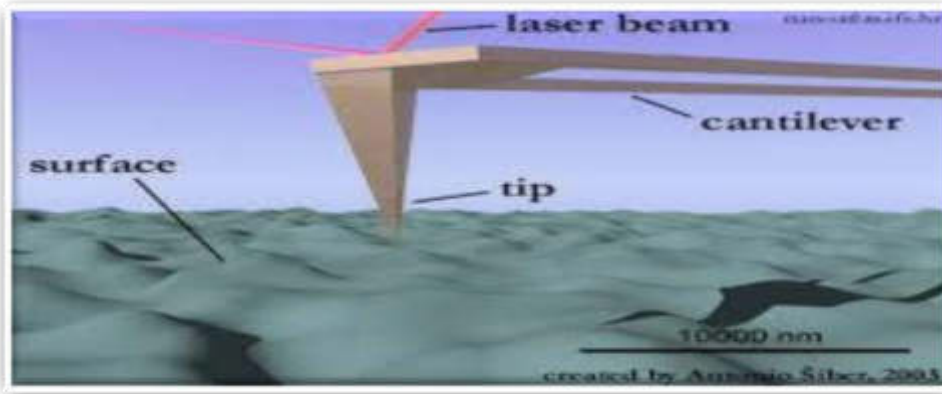
$$N_0 = \frac{t}{D^3} \quad (8 - 2)$$

أذ أن: t: السمك

(9-2) مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscopy

هو جهاز يستخدم في مجال تكنولوجيا النانو لمعرفة ورسم تضاريس الأسطح ذات الأبعاد النانومترية والمايكروية، ويمتلك قدرة تحليل تصل إلى أجزاء من النانومتر إذ أنه يفوق قدرة تكبير المجهر الإلكتروني بأكثر من (1000) مرة، وقد تم اختراع هذا المجهر من قبل العالمين (Quate and Gerber) عام (1986) [91]. ويتألف مجهر القوة الذرية من ذراع (Cantilever) في نهايته مجس (Probe) مكوّن من رأس حاد يعرف بالـ (Tip) وهو الجزء الادق في المجس والمسؤول عن فحص اسطح العينات، وتُصنع الذراع من مادة السليكون أو نيتريد السيليكون، كذلك يحتوي على قاعدة قابلة للحركة وفق مبدأ (Piezoelectric) ويعمل الجهاز عندما يقترب رأس المجس من سطح العينة سوف تتولد قوّة وتؤدي هذه القوة إلى انحراف الذراع ويخضع هذا الانحراف لقانون هوك، وقد تكون القوة المتبادلة بين رأس المجس و سطح العينة قوّة (فاندرفال، ميكانيكية، كهروستاتيكية، مغناطيسية، رابطة كيميائية أو غيرها من أنواع القوى) بحسب نوع سطح العينة وتضاريس سطحها تتغير هذه القوة المتولدة بين رأس المجس و سطح العينة و التي تعمل بدورها على تغيير انحراف الذراع، وأن هذا الانحراف في الذراع يتم رصده عن طريق عملية أنعكاس شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على ذراع المجهر، وأنّ التغير في حركة هذا الشعاع يتم تسجيله بواسطة كاشف ضوئي حساس وتتم معالجة هذه الاشارة المرسله من الكاشف الضوئي في وحدة المعالجة المركزية وذلك لأننتاج صور ثلاثية الابعاد. وعند عملية الفحص يتم تثبيت العينة على قاعدة مصنوعة من مادة (Piezoelectrie)، وتحرك العينة في الاتجاه (Z) للحفاظ على قيمة ثابتة للقوّة المتبادلة بين المجس و سطح العينة، وكذلك

يتم تحريك العينة في البعدين (X,Y) وعندها نحصل على صورة تمثل طبوغرافية سطح العينة [92]. والشكل (17-2) يُبين رسم تخطيطي لعملية المسح المجهرى بأستعمال جهاز مجهر القوة الذرية



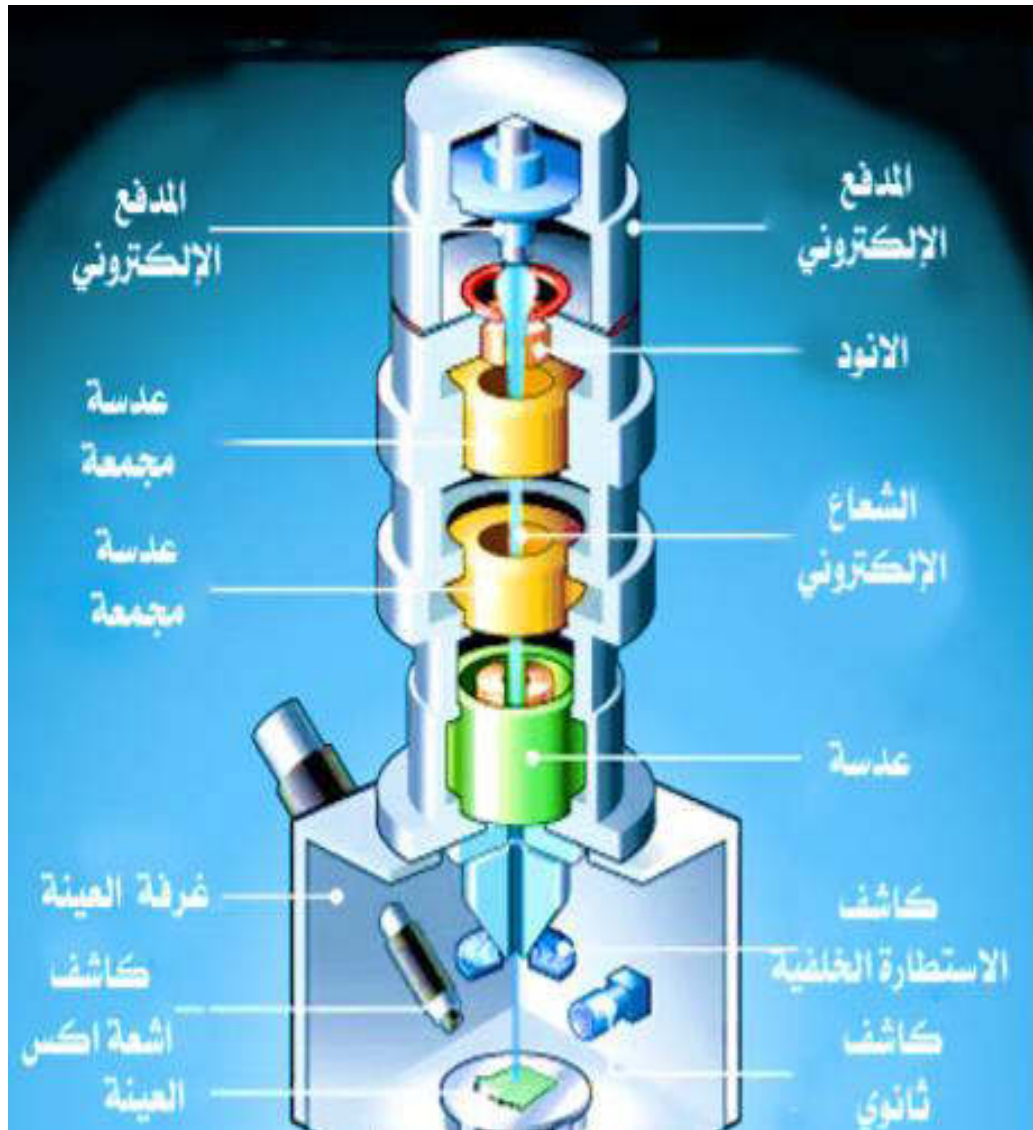
شكل (17-2): رسم تخطيطي لعملية المسح المجهرى بأستعمال جهاز مجهر القوة الذرية [92].

(10-2) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

يعدُّ من الاجهزة التي لايمكن الاستغناء عنها في الابحاث العلمية لاسيما ما يتعلق بتقنية النانو وعلم المواد والعلوم الأخرى لما له من قوة تكبير عالية جدا وقدرة تحليلية وأظهار الصور بجودة عالية. أذ تستخدم أجهزة (FE-SEM) بشكل يومي في العديد من التطبيقات من خلال فحص البنية البلورية في أشباه الموصلات وفي الدوائر الالكترونية الدقيقة والاعشبية الرقيقة، كذلك في دراسة التراكيب السطحية للاغشية الرقيقة [94,93]. وتكمن آلية عمل المجهر من خلال تحرير الالكترونات من مصدرها وهو المدفع الالكتروني (Electron Gun) واطلاقها على شكل سيل من الالكترونات والتي يتم توجيهها بواسطة عدسات مغناطيسية على العينة المراد فحصها ومسح سطحها بثلاثة ابعاد لتنتج عننا صورة ثلاثية الابعاد بكل تفاصيلها من شقوق وخدوش وتجاويف. عندما يمسح الشعاع الالكتروني (الذي يتم التحكم فيها عن طريق المجال المغناطيسي باستخدام فرق جهد متغير للتحكم في تحريك شعاع الالكترونات على العينة) فانه سوف يتفاعل مع سطح العينة وينتزع الالكترونات منها بشكل محدد والتي يتم كشف هذه الالكترونات بواسطة الكاشف (FE-Detector SEM) عن طريق جذب الالكترونات المتشنتة.

اعتماداً على عدد الإلكترونات التي ستصل الكاشف فإنها سوف تسجل درجة معينة من مستوى الاضاءة على الشاشة، وباستخدام مجسات (Probes) إضافية يتم الكشف عن الإلكترونات المتشتتة بالانعكاس على سطح العينة وكذلك (X-Ray) المنبعثة عن العينة نقطة بنقطة وسطراً بسطراً وبذلك يتم تكوين صورة عن العينة الاصلية. كذلك يتطلب عند تشغيل الجهاز تفريغه من الهواء [95,93]، والشكل (18-2) يبين مخطط لجهاز (FE-SEM) [93].



الشكل (18-2): مخطط لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال [93].

Optical Properties

(11-2) الخصائص البصرية

تعدّ دراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات مهمة جداً، لأنها تزودنا بالكثير من المعلومات حول جودة نقل الإلكترون، وتكوين حزمة الطاقة، ووصف الخصائص التي تحدد التفاعل بين الضوء والمادة [92].

(1-11-2) تفاعل الضوء مع شبه الموصل

عند تسليط ضوء طاقة فوتوناته ($h\nu$) يستطيع ان يهيج الالكترونات وينقلها من حزمة التكافؤ $(V.B)(Valance Band)$ إلى حزمة التوصيل $(C.B)(Conduction Band)$ ، وبعد امتصاصها لطاقة الفوتونات الساقطة عليها محدثة بذلك توصيلاً ضوئياً [76]. إن طاقة الفوتونات الساقطة يجب أن تكون مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) أي أن $(h\nu \geq E_g)$ وعندما تكون (E_g) مساوية لـ $(h\nu_0)$ فإن $(\nu_0 = E_g/h)$ ، إذ يدعى (ν_0) بتردد العتبة، أما عندما تكون طاقة الفوتون الممتص أكبر من فجوة الطاقة فإن عملية الانتقال سوف تتم وتتبدد الطاقة الاضافة $(h\nu - E_g)$ على شكل حرارة، أما عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فإن الفوتون لا يمتص بل ينفذ إلى داخل شبه الموصل [97,96,62].

إن نسبة امتصاص الضوء داخل شبه الموصل تتناسب طردياً مع شدة الضوء عند طول موجي معين وهذا يؤدي إلى أضمحلال في شدة الضوء أحادي اللون أسياً عند مروره خلال البلورة ويعبر عن ذلك بعلاقة لامبرت الاتية [98]:

$$I_x = I_0 e^{-\alpha t} \quad (9 - 2)$$

إذ أن :

(α) : هي دالة للطول الموجي للإشعاع الساقط وتعرف بمعامل الامتصاص .

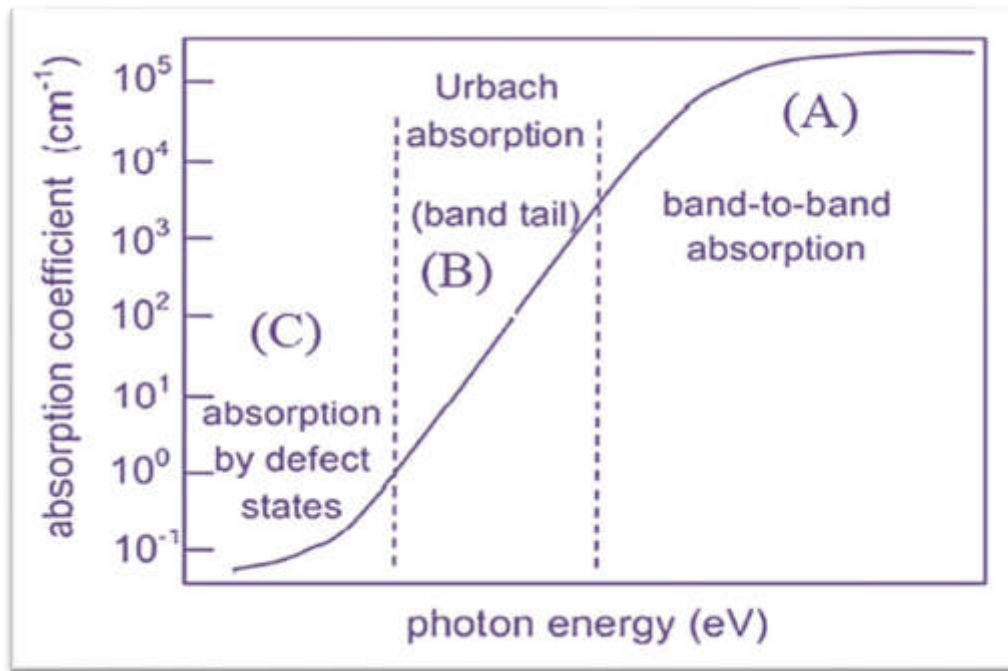
(I_x/I_0) : نسبة شدة الضوء النافذ إلى شدة الضوء الساقط إذ تتناسب مع سمك المادة (t) .

Fundamental Absorption

(2-11-2) الامتصاص الأساس

يحدث الامتصاص الأساسي عندما تسبب الفوتونات الممتصة في تهييج الالكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل هذا الانتقال الالكتروني يعرف بالانتقال من حزمة إلى حزمة $(band-to-band transition)$ ويعود هذا الامتصاص إلى الامتصاص الحافي $(absorption edge)$ والذي يمكن من خلاله تحديد فجوة الطاقة الممنوعة [99]. ويعرف بأنه الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة لطاقة، أذن يمثل الامتصاص الحافي أقل فرقاً في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ

نقطة في حزمة التوصيل [50]، وتقسم مناطق الامتصاص إلى ثلاثة مناطق والشكل (19-2) يُبين هذه المناطق [67].



الشكل (19-2): مخطط مناطق الامتصاص لأشباه الموصلات [100].

High Absorption Region (1-2-11-2) منطقة الامتصاص العالي

يكون معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة مساوياً أو أكبر من (10^4 cm^{-1}) ومن الشكل (19-2)، فإن المنطقة (A) هي منطقة الامتصاص العالي و تنتج هذه المنطقة عندما تحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ومن خلال هذه المنطقة يمكن التعرف على فجوة الطاقة البصرية الممنوعة [101]، ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة من خلال المعادلة الآتية [102]:

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \quad (10 - 2)$$

إذ أن :

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

hν : طاقة الفوتون بوحدات (eV).

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV).

r : معامل اسي يعتمد على نوع المادة ونوع الانتقال الالكتروني.

Exponential Absorption Region (2-2-11-2) منطقة الامتصاص الاسي

إن قيمة معامل الامتصاص في هذه المنطقة تقع ضمن المدى $(1 < \alpha < 10^4) \text{ cm}^{-1}$ وهي ممثلة بالمنطقة (B) في الشكل (2-19)، ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص بالعلاقة الآتية التي تسمى بعلاقة (Urbach) [103]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{hu/E_u} \quad (11 - 2)$$

إذ أن :

α_0 : ثابت التناسب .

E_u : عرض الذبول للمستويات الموضعية في منطقة الفجوة البصرية (طاقة ذبول اورباخ) وتكون مساوية إلى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية (hu) و $(\ln \alpha)$. وتحدث الانتقالات الالكترونية فيها بين المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل. وفي هذه المنطقة حافة الامتصاص تزداد اسياً وذلك بسبب حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة الكترون فولت [104].

Low Absorption Region (3-2-11-2) منطقة الامتصاص الواطئ

يكون مقدار معامل الامتصاص صغيراً جداً $(\alpha < 1 \text{ cm}^{-1})$ وتعزى الانتقالات بين الانطقة هنا إلى كثافة الحالات داخل الفسحة الحركية الناتجة عن العيوب التركيبية [105] والشكل (2-19) يوضح هذه المنطقة (C) .

Electronic Transitions (3-11-2) الانتقالات الإلكترونية

هنالك نوعان من الانتقالات الالكترونية في المواد شبه الموصلة بالاعتماد على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة وغير المباشرة [99] :

Direct Transitions (1-3-11-2) الانتقالات المباشرة

في المواد شبه الموصلة ذات الفجوة المباشرة (Direct- Band Gap) يقع موضع طاقة قمة حزمة التكافؤ (E_v) مباشرة أسفل طاقة قعر حزمة التوصيل (E_c) عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (\vec{k}) (k- space) [106,107].

عند سقوط فوتون ذي طاقة مساوية أو أكبر من طاقة الفجوة الممنوعة فإنه يحدث تفاعل بين الفوتون الساقط والكترون حزمة التكافؤ و يؤدي إلى أنتقال الالكترون مباشرة من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بصورة عمودية ($\Delta k=0$) ويتم هذا الانتقال وفق قانوني حفظ الزخم و الطاقة [108،49].

$$E_f = E_i + h\nu \quad (12 - 2)$$

$$k_f = k_i + q \quad (13 - 2)$$

إذ أن :

E_f, E_i : الطاقة الابتدائية والنهائية للالكترون في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$h\nu$: طاقة الفوتون.

k_f, k_i : متجه الموجة الابتدائي والنهائي للالكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.

q : متجه موجة الفوتون.

إن مقدار متجه الموجة للفوتون الممتص يكون صغيراً جداً مقارنة مع متجه الموجة للالكترون فإنه يمكن اهماله، وتصبح معادلة (2-13) بالشكل الآتي :

$$k_f = k_i \quad (14 - 2)$$

المعادلة أعلاه تدل على أن متجه الموجة الابتدائي للالكترون مساوٍ لمتجه الموجة النهائي له. وهذا النوع من الانتقال يسمى بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition). أما إذا انتقل الالكترون من المناطق المجاورة من قمة حزمة التكافؤ إلى المناطق المجاورة لقعر حزمة التكافؤ ضمن شرط ($\Delta k=0$) ويسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) [108,49]. يتم حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة من خلال العلاقة الآتية [109] :

$$\alpha h\nu = P_0(h\nu - E_g^{opt})^r \quad (15 - 2)$$

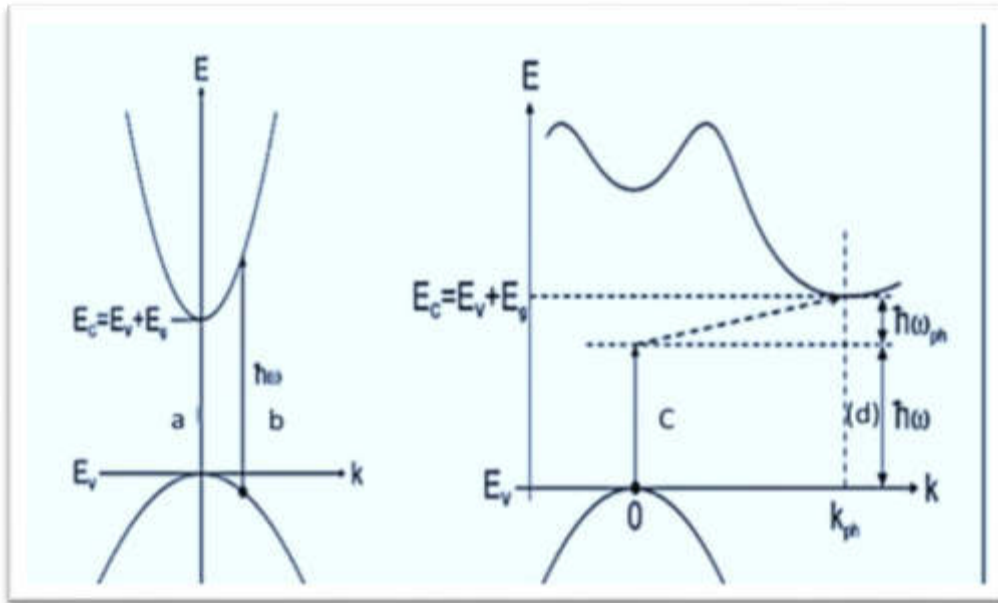
إذ أن :

r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال .

P_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

E_g^{opt} : تمثل فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV).

فإذا كان $(r=1/2)$ فيسمى بالانتقال المباشر المسموح، أما إذا كان $(r=3/2)$ فيدعى بالانتقال المباشر الممنوع [75]. الشكل (20-2) يُبيِّن الانتقالات المباشرة [110].

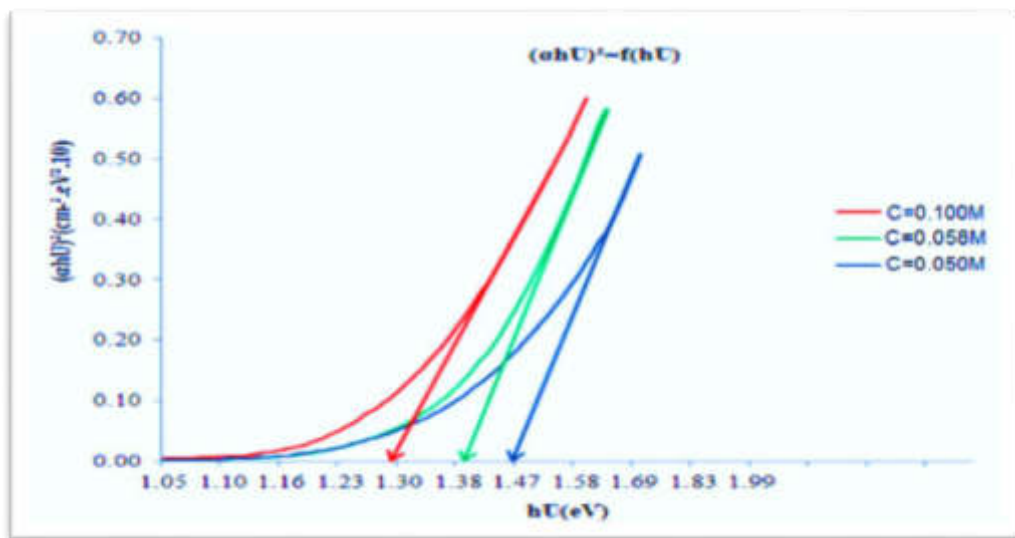


شكل (20-2): أنواع الانتقالات الالكترونية [110].

(a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع

(c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع

اما الشكل (21-2) يوضح الانتقال المباشر لأغشية (CuO) بدلالة طاقة الفوتون [111].



شكل (21-2): $(\alpha hv)^2$: مع طاقة الفوتون (hv) لأغشية (CuO) [111].

Indirect Transitions

(2-3-11-2) الانتقالات غير المباشرة

الانتقالات غير المباشرة تحصل عندما تكون قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في منطقة أخرى في فضاء متجه الموجة (k)، أي أن ($\Delta k \neq 0$)، وهذه الانتقالات تحدث من خلال مساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم الناتج عن تغيير متجه الموجة للإلكترون، الانتقالات غير المباشرة تقسم إلى نوعين، عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل و الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (k) يسمى حينها بالانتقال غير المباشر المسموح. وعندما تكون الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل فيسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع، وفجوة الطاقة لهذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليها من المعادلة الآتية [112,57]:

$$\alpha h\nu = P_0(h\nu - E_g^{\text{opt}} \pm E_{ph})^r \quad (16 - 2)$$

إذ إن:

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح بوحدات (eV).

P_0 : ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_{ph} : طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV).

الإشارة (-): تعني امتصاص فونون.

الإشارة (+): تعني انبعاث فونون.

r : معامل اسي يحدد نوع الانتقالات.

فإذا كان ($r=2$) فتسمى الانتقالات غير المباشرة المسموحة أما إذا كان ($r=3$) فتسمى

الانتقالات غير المباشرة الممنوعة. والشكل (2-20) يُبيّن هذه الانتقالات.

Optical Absorption

(4-11-2) الأمتصاص البصري

تحدث ظاهرة طيف الإمتصاص نتيجة الفقدان في الطاقة الناتجة من التفاعل الحاصل

بين الضوء والشحنات التي تحتويها المادة [113]، إذ إنه عندما تسقط حزمة ضوئية شدتها (I_0)

على غشاء فالشعاع النافذ تكون شدته (I) حسب قانون لامبرت (Lambert) [114].

يمكن كتابة معادلة لامبرت (2-17) بالصيغة الآتية:

$$At = \text{Log} (I_0/I) \quad (17 - 2)$$

$$\text{Ln} (I/I_0) = -at \quad (18 - 2)$$

أذ أن α : تمثل قيمة معامل الأمتصاص (cm^{-1}) (Absorption Coefficient)، ويعرف على انه النقص النسبي الحاصل في فيض طاقة الإشعاع أو الشدة بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط.

أذ إن المقدار $\text{Log}(I_0/I)$ يمثل قيمة الإمتصاصية (Absorbance) لمادة الغشاء فيمكن كتابة المعادلة (2-171) بالشكل التالي:-

$$\alpha = 2.303 (A/t) \quad (2 - 19)$$

يمكن حساب طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$ (eV) من العلاقة الآتية:-

$$h\nu = (1240/\lambda) \quad (2 - 20)$$

λ : يمثل الطول الموجي للضوء الساقط (nm).

Transmittance (5-11-2) النفاذية (T)

النفاذية تمثل النسبة بين شدة الشعاع النافذ (I) الى شدة الشعاع الساقط (I_0) ويرمز لها بالرمز (T) [63].

$$T = I / I_0 \quad (2 - 21)$$

ترتبط النفاذية بالأمتصاصية والانعكاسية وفقاً لقانون حفظ الطاقة حسب العلاقة الآتية [51]:

$$R + A + T = 1 \quad (2 - 22)$$

Reflectance (6-11-2) الانعكاسية (R)

تعرف الانعكاسية على انها النسبة بين شدة الاشعاع المنعكس عند الحد الفاصل بين وسطين الى شدة الاشعاع الساقط. ويرمز لها بالرمز (R)، وترتبط الانعكاسية مع معامل الانكسار (n_0) وفقاً للعلاقة الآتية [115]:

$$R = [(n_0 - 1)^2 + k_0^2] / [(n_0 + 1)^2 + k_0^2] \quad (2 - 23)$$

Optical Constant (12-2) الثوابت البصرية

1- معامل الخمود (k_0) Extinction Coefficient

يعرف معامل الخمود (k_0) على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية ، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء الرقيق، وهو الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد، ومن الممكن حساب معامل الخمود من المعادلة الآتية [116].

$$k_0 = (\alpha \lambda) / (4 \pi) \quad (2 - 24)$$

λ : يمثل الطول الموجي للأشعة الساقطة (cm)

2- معامل الانكسار (n_0) Refractive Index

يعرف معامل الانكسار (n_0) بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر (c) إلى سرعته في وسط معين (v)، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) [62]:

$$n_0 = c / v \quad (25 - 2)$$

يعتمد معامل الانكسار على عوامل عديدة منها نوع المادة والتركيب البلوري لها، إذ يتغير معامل الانكسار (n_0) تبعاً لتغير الحجم الحبيبي وإن كان التركيب البلوري نفسه للمادة، ويوصف معامل الانكسار المعقد (N) للأغشية من خلال العلاقة الآتية [114]:

$$N = n_0 - ik_0 \quad (26 - 2)$$

n_0 : يمثل الجزء الحقيقي (معامل الانكسار) لمعامل الانكسار المعقد، k : يمثل الجزء الخيالي (معامل الخمود) لمعامل الانكسار المعقد.

ويمكن حساب معامل الانكسار من العلاقة الآتية:

$$n_0 = 4 \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k_0^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (27 - 2)$$

يمكن حساب قيمة معامل الإنكسار السكوني (n_0) باستخدام علاقة (Cauchy) التي من خلالها يمكن الحصول على علاقة تربط معامل الانكسار والطول الموجي [117]:

$$n_0 = a + b / \lambda^2 \quad (28 - 2)$$

n_0 : معامل الإنكسار السكوني ، a, b : ثوابت ، λ : الطول الموجي.

3- ثابت العزل (ϵ) Dielectric Constant

يمكن تمثيل ثابت العزل بأنه قابلية المادة على الاستقطاب، و يمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، وعند الترددات البصرية الممتلئة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وان درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد فقط على المجال الكهربائي بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة، وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط، وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط، بثابت العزل المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالمعادلة الآتية [118]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (29 - 2)$$

ϵ : يمثل ثابت العزل المعقد ، ϵ_1 و ϵ_2 : الجزء الحقيقي والخيالي على التوالي.

يمكن حساب ثابت العزل بوساطة حساب معامل الانكسار، اذ يرتبط ثابت العزل المعقد بمعامل الانكسار المعقد (N) بالعلاقة الآتية:

$$\varepsilon = N^2 \quad (30 - 2)$$

ومن معادلة (29-2) و (30-2) يمكن أستنتاج الآتي:

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n_o - ik_o)^2 \quad (31 - 2)$$

ومن المعادلة (31-2) يمكن كتابة الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل المعقد على النحو الآتي:

$$\varepsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \quad (32 - 2)$$

$$\varepsilon_2 = 2 n_o k_o \quad (33 - 2)$$

Optical Conductivity

4- التوصيلية البصرية

يمكن تعريف التوصيلية البصرية (σ) بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الفجوات أو الالكترونات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، وقد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة وفق العلاقة الآتية [24]:

$$\sigma = (\alpha n_o c) / (4\pi) \quad (34 - 2)$$

Electrical properties

(13-2) الخواص الكهربائية

تختلف الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات ذات التركيب البلوري غير المنتظم عنها في أشباه الموصلات البلورية وذلك لأختلاف عمليات الانتقال الالكتروني. حيث تمتاز المادة ذات التركيب البلوري غير المنتظم بوجود ترتيب قصير المدى في تركيبها البلوري والذي يؤدي الى نشوء مستويات موضعية او ذبول عند الحافات الحركية لحزمتي التوصيل والتكافؤ [119]، بينما في المواد البلورية تمتاز بوجود الحبيبات البلورية وتأثير حدودها وحجمها على حركة حاملات الشحنة ، وتختلف الحدود الحبيبية للمركبات شبه الموصلة كثيرا عن العناصر شبه الموصلة من ناحية انتقال حاملات الشحنة بسبب وجود تباين في حجم الحبيبات [119]. وتعتمد التوصيلية الكهربائية لأشباه الموصلات لدرجة كبيرة على درجة الحرارة، وتسلك هذه المواد سلوكا معاكسا لسلوك المواد الموصلة إذ تقل مقاومتها بصورة عامة مع ارتفاع درجات الحرارة، لذلك فهي تمتاز بامتلاكها لمقاومة ذات معامل حراري سالب .

Hall Effect

(14-2) تأثير هول

يمكن تعريف تأثير هول هو اختلاف في توزيع التيار في الشريحة المعدنية بفعل المجال المغناطيسي، وتعد هذه الظاهرة من الظواهر المهمة لمعرفة نوع حاملات الشحنة وكثافتها وتحركية هذه الحاملات [112]. وأن أول من لاحظ هذه الظاهرة هو الباحث (E. H.Hall 1879) في الرقائق المعدنية، حيث أصبحت فيما بعد إحدى الوسائل المعتمدة في دراسة الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات، وتعتمد الية تأثير هول على تسليط مجال مغناطيسي (B_z) على شبه الموصل باتجاه عمودي على اتجاه سريان التيار الكهربائي (I_x)، وتنشأ لدى حاملات الشحنة نزعة الى الانحراف جانبا مسببة في توليد فرق جهد عبر شبه الموصل باتجاه عمودي على اتجاه كل من المجال المغناطيسي والتيار ويدعى فرق جهد هول (Hall Voltage) ([120])، يصاحبه مجال كهربائي يدعى مجال هول، كما موضح بالشكل (2-22)، ويمكن حساب معامل هول من العلاقة [67]:

$$R_H = \frac{V_H}{I_x} \cdot \frac{t}{B_z} \quad (35 - 2)$$

أذ ان :

(V_H / I_x) يمثل ميل العلاقة الخطية بين فولتية هول (V_H) والتيار الخارج (I_x)، t سمك شبه الموصل، B_z شدة المجال المغناطيسي المسلط، R_H : معامل هول وتكون اشارته سالبة لشبه الموصل نوع (n-type) وموجبة لشبه الموصل نوع (p-type)، ويمكن التعبير عن معامل هول بالعلاقة [99]:

$$R_H = \mp \frac{r}{n_H e} \quad (36 - 2)$$

أذ ان r : يمثل عامل الاستطارة ويكون ($r \leq 1$)، n_H تركيز حاملات الشحنة، e : شحنة الالكترون بوحدهات الكولوم (C).

وعليه يمكن حساب تركيز حاملات الشحنة من العلاقة [121]:

$$n = - \frac{1}{R_H e} \quad n \gg p \quad (37-2)$$

$$p = \frac{1}{R_H e} \quad p \gg n$$

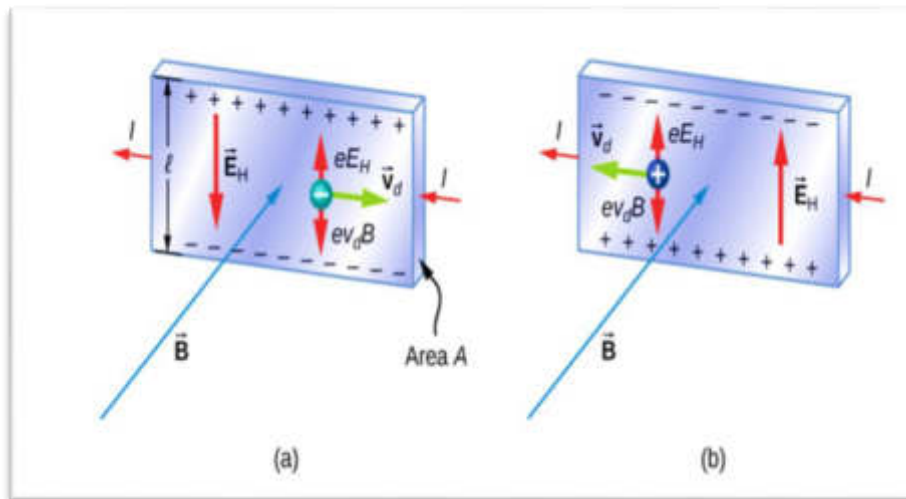
ومن التوصيلية (σ) ومعامل هول (R_H) يمكن ايجاد تحركية هول (μ_H) (Hall Mobility) من العلاقة [121]:

$$\mu_H = \frac{\sigma}{n_H e} = \sigma |R_H| \quad (38 - 2)$$

أذ ان :

σ : التوصيلية الكهربائية وتقاس بوحدات $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

μ_H : تحركية هول وتقاس بوحدات (cm^2/Vs) .



الشكل (2-22): مخطط تأثير هول [122].

(a) حاملات الشحنة موجبة، (b) حاملات الشحنة سالبة.

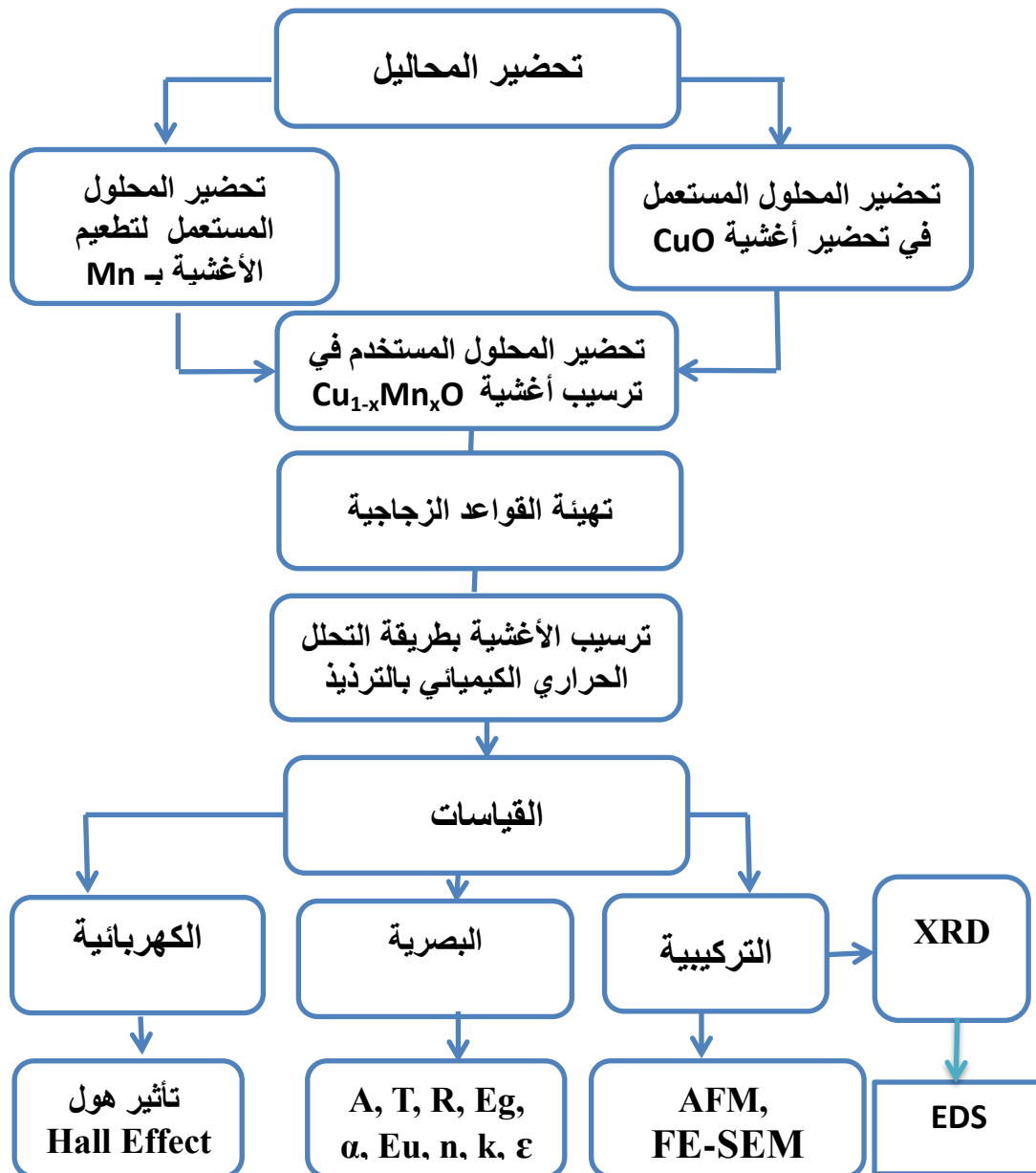
الفصل الثالث

الجزء العملي

Introductin

(1-3) المقدمة

يشمل هذا الفصل الخطوات المتبعة لتحضير أغشية اوكسيد النحاس غير المطعمة والمطعمة بالمغنيز من خلال وصف منظومة التحلل الكيميائي الحراري بالترديذ والمستهمة في تحضير الأغشية الرقيقة. وكذلك ذكر العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية فضلاً عن تحضير المحاليل والتعرف على الأجهزة المستخدمة في اجراء القياسات التركيبية والبصرية والكهربائية.

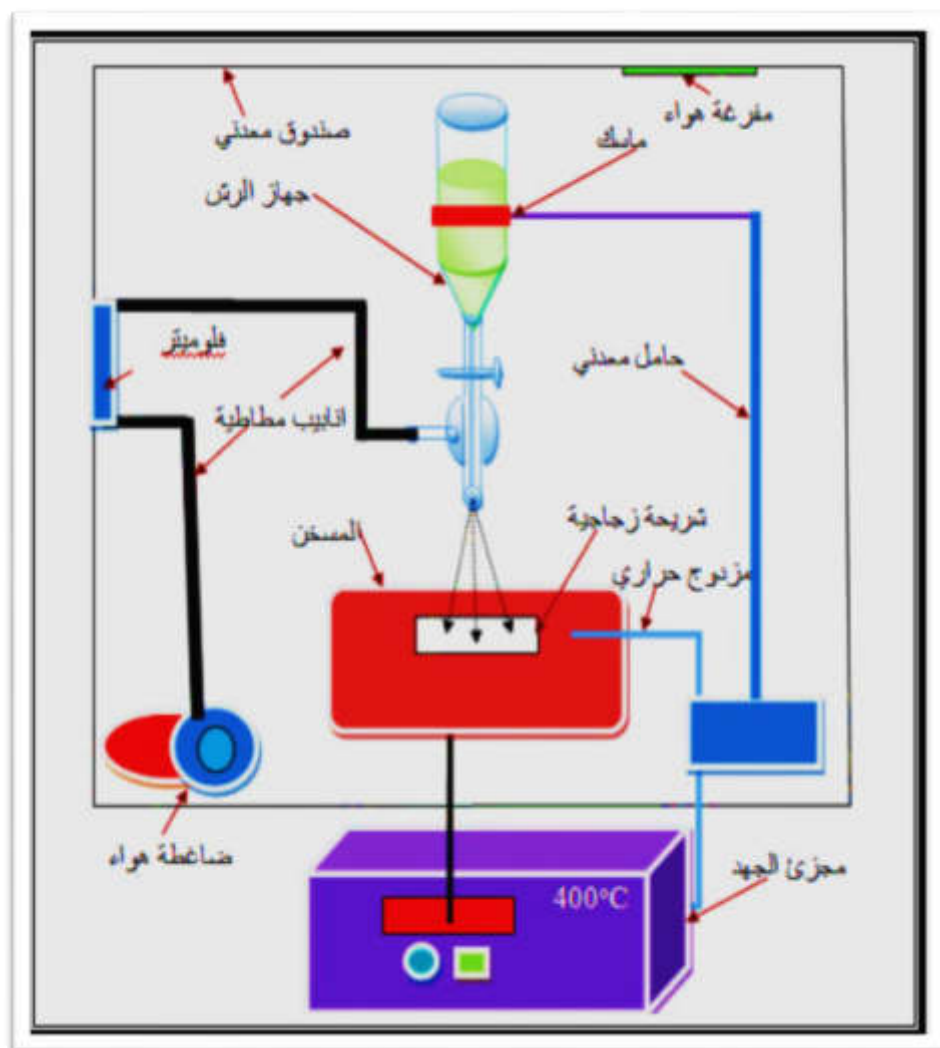


الشكل (1-3): مخطط للخطوات المتبعة في تحضير الأغشية (Cu Mn O).

(2-3) منظومة التحلل الكيميائي الحراري بالترديذ

Chemical Spray Pyrolysis System

يتكون النظام من العديد من المعدات البسيطة، والتي يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة بأشكال مختلفة، كما هو موضح في الشكل أدناه:



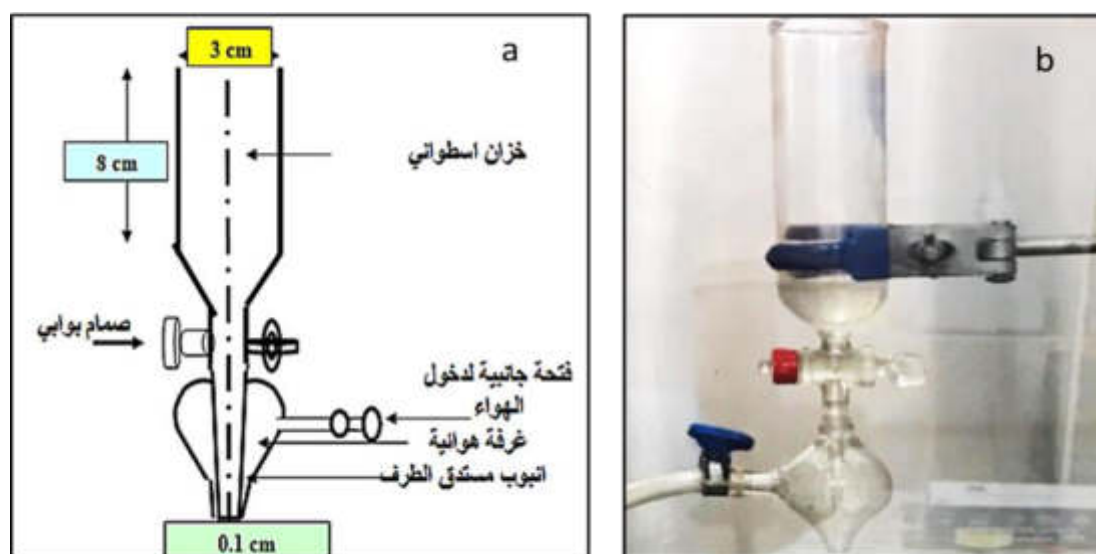
الشكل (2-3): منظومة التحلل الكيميائي الحراري [45].

وتتكون اجزاء المنظومة من :

Spray Nozzle

1- جهاز التريذ

يمثل جهاز التريذ الجزء الاساس في منظومة التحلل الكيميائي الحراري وهو مصنوع محلياً من الزجاج يتكون من انبوبة على شكل اسطوانة مفتوحة من الأعلى نصف قطرها (1.5cm) وارتفاعها (8cm) وتمثل الخزان الذي يستوعب حوالي (100 ml) من حجم المحلول المراد تحضير الاغشية منه. يتم تقليل قطر الأنبوب من الاسفل تدريجياً لتتصل بصمام متحرك الغرض منه هو التحكم بمقدار المحلول المناسب الى الانبوبة الشعرية التي تقع اسفل هذا الصمام قطرها (1mm) وارتفاعها (6cm). تحاط الأنبوبة الشعرية بغرفة زجاجية منتفخة مفتوحة من الأسفل ومصممة بحيث ان فتحها تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية بالمستوى نفسه، فضلاً عن ذلك تكون مزودة بفتحة من الجانب لدخول الهواء المضغوط الذي يعمل على تخلخل الضغط داخل الغرفة الزجاجية ومن ثم تحويل القطرة النازلة من الأنبوبة الشعرية الى رذاذ مخروط الشكل رأسه عند الانبوبة الشعرية وقاعدته باتجاه المسخن المراد ترسيب الأغشية عليه. أحد العوامل المهمة التي يجب مراعاتها عند تصميم الجهاز هو أن السطح الداخلي للأنبوب الشعري يجب أن يكون خاليًا من الشقوق والتكسرات، وكذلك نهايتها يجب ان تنتهي مع نهاية الغرفة الزجاجية بالضبط. يتم تثبيت جهاز التريذ على حامل بشكل افقي وبأرتفاع (28±1cm) ويثبت اسفل الجهاز قذح زجاجي لتجميع قطرات المحلول المناسبة من الجهاز اثناء فترة التحكم بفتح وغلق الصمام. الشكل (3-3) يبين جهاز التريذ.



الشكل/ (3-3): (a) مخطط توضيحي، (b) صورة فوتوغرافية.

Electrical Heater**2- المسخن الكهربائي**

يستعمل المسخن الكهربائي (المصنوع محلياً) لغرض التحكم بدرجة حرارة القاعدة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها وذلك باستعمال مجزئ جهد للسيطرة على درجة حرارة القاعدة والتي يتم ترسيب الغشاء الرقيق عليها عن طريق التحكم بمقدار الجهد الواصل الى المسخن الكهربائي، ويجب ان توضع القواعد الزجاجية على سطح المسخن قبل تشغيله، لان وضع القاعدة الزجاجية على المسخن وهو ساخن سيؤدي الى تكسر في القاعدة الزجاجية.

Thermocouple**3- المزدوج الحراري**

يستخدم المزدوج الحراري لمعرفة درجة حرارة المسخن الكهربائي، و يتكون المزدوج الحراري من مجس حراري حساس يتم وضعه على سطح المسخن الكهربائي ويكون متصلاً من الطرف الاخر بمنظومة الكترونية تبين درجة حرارة المسخن الكهربائي، وان المزدوج الحراري المستخدم في هذه العملية هو من نوع (NiCr-Ni) المجهز من شركة (Leybold) الألمانية.

Air Compressor**4- مضخة الهواء**

تستخدم مضخة الهواء للتحكم بكمية الهواء الداخل الى جهاز التبريد حيث ان ضغط الهواء الداخل الى الغرفة الزجاجية من خلال الفتحة الجانبية والذي يخرج من الفتحة السفلى التي تحيط بفتحة الانبوبة الشعرية يعمل على جعل قطرات هذا المحلول المناسب خلال الأنبوبة الشعرية على شكل رذاذ، وان مضخة الهواء المستخدمة مجهزة من شركة (UTV) البولندية تحتوي على منظم يستخدم للتحكم بضغط الهواء المندفق الى مقياس التدفق ومن ثم الى الغرفة الزجاجية لجهاز التبريد بواسطة انبوبة مطاطية عن طريق فتحها الجانبية .

Flow Meter**5- مقياس التدفق**

هو جهاز يستعمل لقياس نسبة تدفق الهواء لداخل جهاز التبريد و أنه مجهزة بصمام نستطيع من خلاله التحكم بنسبة التدفق إذ يتكون من ثلاث أجزاء رئيسية وهي أنبوب مدبب و كرة عائمة (Float) في داخل الأنبوب حيث ترتفع عند دخول الهواء وعند ارتفاع الكرة سيسمح للهواء في الدخول بين الكرة وجدار الأنبوب وتبقى في وضعها وذلك بسبب تأثير وزن السائل على وزنها وهكذا يتم حساب نسبة التدفق .

Preparation of Thin Films

(3-3) تحضير الأغشية الرقيقة

(1-3-3) قواعد الترسيب

استخدمت قواعد من الزجاج الاعتيادي صيني المنشأ ذات سُمك (0.1 cm)، وتمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بعدة مراحل لضمان عملية التنظيف الجيدة لما لها من اثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لأنَّ وجود الشوائب على سطح القواعد الزجاجية يؤثر بصورة سلبية في دقة القياسات. وأن هذه المراحل هي:

- 1- تقطيع الشرائح الزجاجية الى مربعات صغيرة وبحجم $(2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2)$.
- 2- توضع القواعد الزجاجية في دورق وتغسل جيداً بالماء المقطر و ذلك بوضعها في جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Cleaner) لمدة (6min).
- 3- يتم مسك القواعد الزجاجية بملقط خاص وتغمر في دورق يحوي مادة الاسيتون أو الايثانول ذو النقاوة (99%) لأزالة أي عوالق متبقية على سطحها ومن ثم يتم وضعها في جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Cleaner) ولمدة (5min).
- 4- توزن القواعد الزجاجية بميزان ذو حساسية عالية جداً (10^{-4}) قبل التريذ بالاضافة الى ذلك قياس الأبعاد لها لضمان الدقة في العمل.
- 5- بعد حساب وزن كل قاعدة وتسجيلها على الظرف، نقوم بتخزين هذه القواعد الزجاجية في غلاف خاص بعد عملية التنظيف.

(2-3-3) العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة**Factors Affecting on the Preparation of Thin Films**

هناك العديد من العوامل التي يجب مراعاتها في أثناء عملية تحضير الأغشية الرقيقة، وهي:

1- درجة حرارة القاعدة Substrate Temperature

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة المؤثرة في تجانس و تماسك الأغشية المحضرة والتصاقها بالقاعدة الزجاجية، ويجب ان تكون درجة الحرارة ثابتة خلال فترة ترسيب الاغشية الرقيقة لأن ارتفاع و انخفاض درجات الحرارة للقاعدة يؤثر تأثيراً كبيراً في طبيعة التفاعل الكيميائي للمادة فيؤثر على طبيعة المادة الناتجة بعد التفاعل و نقوم ب تثبيت درجة الحرارة لكي يتكون الغشاء في أفضل حالاته من التجانس و أستعملنا درجة حرارة (400°C) في هذه التجربة.

2- معدل التريذ Rate of Spraying

يمثل معدل التريذ لحجم معين من محلول المادة في الدقيقة الواحدة لأنه يؤثر على تجانس الغشاء، ويجب ان يكون المعدل ثابتا طوال مدة التريذ لأن عدم انتظام التريذ يتسبب في تشوه الغشاء، و يتم التحكم بمعدل التريذ من خلال الصمام الموجود في الجهاز ولقد وجد ان افضل معدل للتريذ في الدقيقة هو (0.4 ml/min).

3 - زمن التريذ Time Spryer

لا يمكن إتمام عملية التريذ في وقت واحد لمنع التبريد المفرط ، إذ سيؤدي ذلك إلى تشوه الغشاء وتكسره، ولكي تعود القاعدة الى درجة حرارتها الأصلية وضمان اكتمال التفاعل الكيميائي (الأكسدة) للحصول على الأنماء البلوري للمادة المرسبة تم في بحثنا هذا اختيار زمن رش مقداره (6s) مع زمن توقف مقداره (54sec).

Vertical Distance**4 - المسافة العمودية**

ويقصد به المسافة العمودية الفاصلة بين القاعدة الزجاجية ونهاية الأنبوبة الشعرية، وقد وجد أن أفضل غشاء متجانس نحصل عليه عند ارتفاع $(28 \pm 1 \text{ cm})$ تقريباً والذي يكون فيه رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيداً عن القاعدة الزجاجية.

Air Pressure**5 - ضغط الهواء**

يجب أن يدخل الهواء المضغوط الحجرة الزجاجية بطريقة معينة لجعل المحلول على شكل رذاذ دقيق ولا يتسبب في برودة القاعدة الزجاجية وتكسرها، حيث تم تثبيت ضغط الهواء داخل الغرفة الزجاجية في جهاز التريزيد عند تحضير جميع الأغشية بحدود (1.5 bar) للحصول على غشاء متجانس للمادة المحضرة .

Preparation of Solutions**(3-4) تحضير المحاليل****(1-3-4) تحضير المحلول المستعمل في تحضير اغشية (CuO):**

لكي نقوم بتحضير المحلول المستعمل لتحضير أغشية (CuO) الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري أستعملت كلوريدات النحاس المائية $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ووزنها الجزيئي (199.65 g/mol) لونه بني غامق مائل إلى اللون الاسود .



الشكل (3-4): أوكسيد النحاس (CuO) [17].

وقد تم تحضير المحلول بتركيز (0.1M) في (100 ml) من الماء المقطر للحصول على الوزن المطلوب اذابته باستعمال العلاقة الآتية :

$$M = (W_t / M_{wt}) \times (1000/V) \quad (1-3)$$

M = التركيز المولاري (mol/l).

W_t = الوزن المطلوب اذابته (g).

M_{wt} = الوزن الجزيئي للمادة (g/mol).

V = حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الاذابة (ml).

لكي نضمن ذوبان المحلول تم أستعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) إذ يتم ترك المحلول على الخلاط المغناطيسي حتى يتم إذابة جميع المواد في الماء ، يمكننا الحصول على محلول متجانس، ثم استخدام مقياس حساس بحساسية (10⁻⁴g) لقياس وزن المادة.

(2-3-4) تحضير المحلول المستعمل للتطعيم

Preparation of the solution used for Doping

حضرت أغشية أكسيد النحاس (CuO) المشوبة بالمنغنيز، وتم استخدام مادة كلوريد المنغنيز ذات الصيغة الكيميائية MnCl₂ · 4H₂O والوزن الجزيئي لها MW= (197.90 g/mol) وهي مادة مسحوق ذات لون وردي فاتح .



الشكل (3-5): صورة لمسحوق المنغنيز.

تم تحضير محلول كلوريد المنغنيز بتركيز (0.1M) في (100ml) من الماء المقطر الذي أعد لهذا الغرض وتم الحصول على الوزن المطلوب باستخدام العلاقة الرياضية السابقة اعلاه بواسطة الميزان ذو الحساسية (10^{-4}), يمزج المحلول جيداً باستخدام خلاط مغناطيسي لمدة (120s) لضمان ذوبان وتجانس المحلول التام، بعد ذلك تم ترشيح المحلول النهائي باستخدام ورق الترشيح لإزالة أي رواسب، لذلك حصلنا على المحلول المطلوب.

(3-5) تحضير المحلول المستخدم في ترسيب أغشية $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

تم اعداد المحلول المستخدم لترسيب اغشية $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ وذلك بأضافة محلول كلوريد المنغنيز وبنسب حجمية (0, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.09 %) الى محلول كلوريد النحاس ويتم خلط المحلول جيداً باستخدام الخلاط المغناطيسي لمدة (60 s) لضمان التجانس التام للمحلول.

جدول(3-1): النسب الحجمية لكلوريد النحاس المطعم بالمنغنيز.

صيغة الغشاء الناتج بالنسبة المئوية	محلول كلوريد النحاس Cu(ml)	محلول كلوريد المنغنيز Mn(ml)
CuO undoped	100	0
$\text{Cu}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$	97	3
$\text{Cu}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$	95	5
$\text{Cu}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}$	93	7
$\text{Cu}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}$	91	9

Preparation Conditions**(3-6) ظروف التحضير**

تؤثر ظروف التحضير تأثيراً كبيراً على الأغشية الرقيقة إذ يتغير نوع الغشاء وخواصه الفيزيائية يمكن تغييرهما من خلال التحكم في هذه الظروف، وهي تختلف من دراسة الى اخرى بحسب نوع المادة المستخدمة وهندسة منظومة الترسيب.

جدول (2-3): ظروف تحضير غشاء (CuO).

درجة حرارة القاعدة	معدل الترسيب	ارتفاع جهاز التريذ عن القاعدة	زمن الترسيب	زمن التوقف	ضغط غاز التذرية
400°C	0.4ml/min	28±1 cm	6s	54s	1.5 bar

Film Thickness Measurement**(3-7) قياس سمك الأغشية**

تعدّ السماكة من أهم معاملات الأغشية الرقيقة، لذلك توجد طرق عديدة لقياس سماكة الأغشية الرقيقة، وفي دراستنا هذه تم استخدام الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية الرقيقة، حيث توزن القاعدة الزجاجية النظيفة قبل البدء بعملية الترسيب بميزان كهربائي حساس و يرمز للوزن بالرمز (W_1) كما توزن القاعدة الزجاجية بعد عملية الترسيب ايضاً ويرمز للوزن بالرمز (W_2)، ويكون فرق الوزن قبل وبعد عملية التريذ (ΔW) هو عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة، إذ يمكن حساب سمك الغشاء (t nm) الرقيق المحضر بتطبيق العلاقة الآتية [63]:-

$$t = (\Delta w / \rho \cdot \acute{S}) \quad (2-3)$$

حيث ان :

ρ : تمثل كثافة مادة غشاء اوكسيد النحاس غير المطعمة (g/cm^3).

\acute{S} : مساحة الغشاء (cm^2).

أما في حالة الأغشية المطعمة فإن (p_{total}) تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المطعم، والعلاقة التالية تبين طريقة حساب الكثافة الكلية :-

الكثافة الكلية (p_{total}) = (كثافة مادة أكسيد النحاس x نسبتها في المحلول) + (كثافة مادة أكسيد المنغنيز x نسبتها في المحلول).

Optical Measurements

(3-8) القياسات البصرية

تم قياس طيفي الامتصاصية (Absorbance) والنفذية (Transmittance)، باستعمال مطياف (UV-Visible 2600 Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية والموجود في قسم الفيزياء- كلية التربية - جامعة گرميان لأجراء القياسات البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز وبنسب مختلفة بمدى الاطوال الموجية (300-900nm) والجهاز من نوع ذي الحزمتين. والمبين بالشكل (3-6)، ولغرض اجراء القياسات أعلاه وُضعت قاعدة زجاجية نظيفة في شباك المرجع من نفس الزجاج المستعمل في تحضير الأغشية، وُضعت القاعدة المرسب عليها الغشاء في شباك المصدر وثُبتت القاعدتان تثبيتا جيدا في مكانها وصُفّر الجهاز قبل البدء بقراءة الامتصاصية والنفذية التي نحصل عليها بعد رفع القاعدة من شباك المصدر ورفع الغشاء.



الشكل (3-6): جهاز المطياف (UV-Visible).

Structural Measurements**(3-9) القياسات التركيبية**

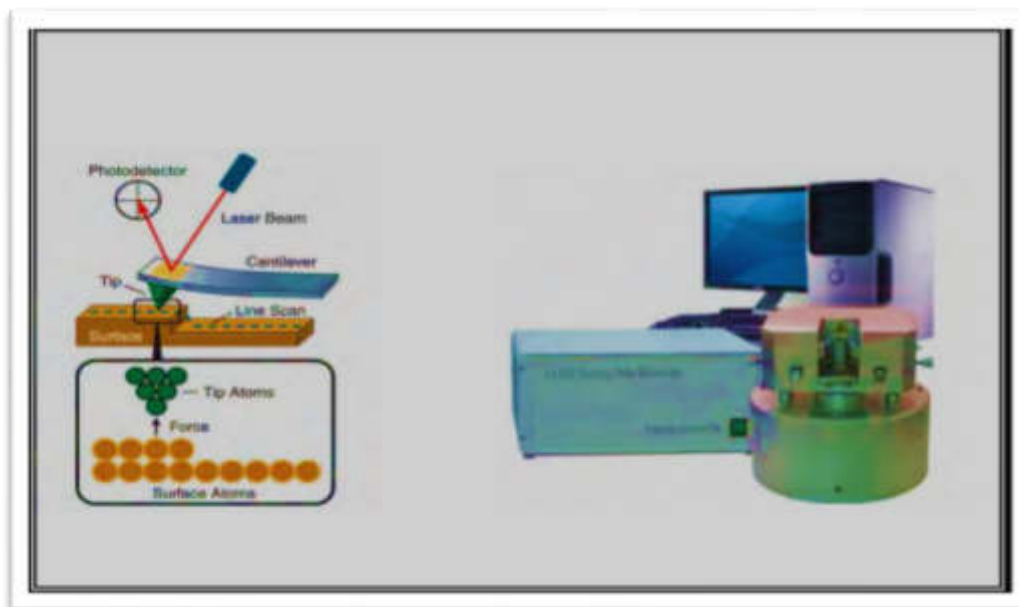
تم التعرف على طبيعة التركيب البلوري للمادة والتأكد من نوعها باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD). وتم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية في إحدى الجامعات الإيرانية وهو بالموصفات الآتية:

الجدول (3-3): مواصفات جهاز (XRD)

Type	XRD-6000,Phillips,Xpert Holland
Target	Cu K α
Wave Length	(1.5406)Å
Speed	(5) deg/min
Voltage	(40)kV
Current	(30) mA
Range (2 θ)	0-65 deg

(10-3) مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscope

تم دراسة وتحليل سطوح الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM) لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) ويستعمل مجهر (AFM) في قياس سطوح العوازل والموصلات وكذلك يزودنا بالكثير من المعلومات عن خشونة السطح ومعدلها (RMS)، وفي دراستنا تم استعمال مجهر من النوع (SPM-AA3000, contact, mod, Angstrom, Advanced inc, 2008, USA).



الشكل (3-7): مجهر القوة الذرية (AFM) والية عمله.

(3-11) قياسات المجهر الالكتروني الماسح

Scanning Electron Microscopy Measurements (FE- SEM)

استخدام تقنية (FE-SEM) لقياس سمك الاغشية الرقيقة وذلك عن طريق دراسة المقطع العرضي (Cross Section) وقد تم اعتماد هذه الطريقة في بحثنا بالإضافة الى الطريقة الوزنية في حساب وزن الأغشية.

(3-12) قياسات مطياف تشتت الطاقة

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

يعد مطياف التشتت للطاقة هو احد الاجهزة الملحقة بجهاز (SEM) والذي يعمل وفق مبدأ كشف طاقات الاشعة السينية الصادرة من النموذج المفحوص، وفي هذا النوع من القياسات يمكننا الحصول على تحليلين مهمين احدهما يصف نوع العناصر المكونة للغشاء (تحليل نوعي) ويكون على شكل مخططات والآخر يعطي تحليلاً كمياً للعناصر المتأثرة جميعها بسقوط حزمة الالكترونات (الغشاء على القاعدة) ويكون على شكل جداول، ويعد هذا النوع من القياسات في غاية الاهمية لكون طاقة الالكترونات الساقطة عالية الشدة وأنَّ امكانية اقتلاع

الكترونات لب المادة تكون وارده مما يؤدي بدوره الى كشف اي عنصر يدخل في التركيب حتى وإن كانت نسبته قليلة جدا .

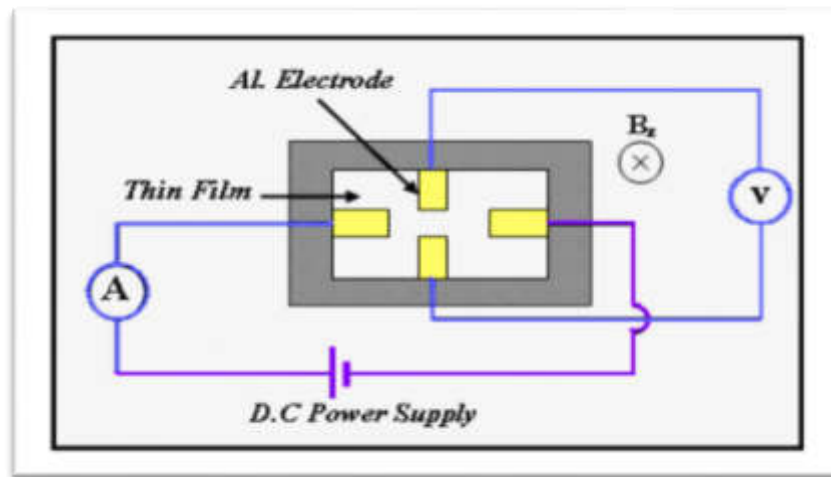
Electrical Measurements

(3-13) القياسات الكهربائي

Hall Effect Measurement

قياس تأثير هول

هذا النوع من القياس له أهمية كبيرة في معرفة العديد من المعلمات المهمة والتي من خلالها تتحدد كفاءة شبه الموصل ، وأن أهم المعلمات التي يمكن الحصول عليها من دراسة تأثير هول هي المقاومة والتوصيلية الكهربائية ومقدار حاملات الشحنة ونوعها .



الشكل (3-8): مخطط توضيحي لدائرة قياس تأثير هول بالطريقة الاعتيادية.

الفصل الرابع النتائج والمناقشة

(1-4) المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض كل من نتائج الفحوصات التركيبية (XRD) والطوبوغرافية (AFM) والبصرية والكهربائية لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) وبنسب مختلفة (%) (0, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.09) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بالترديد وعند درجة حرارة القاعدة (400°C).

(2-4) القياسات التركيبية

Structural Measurements

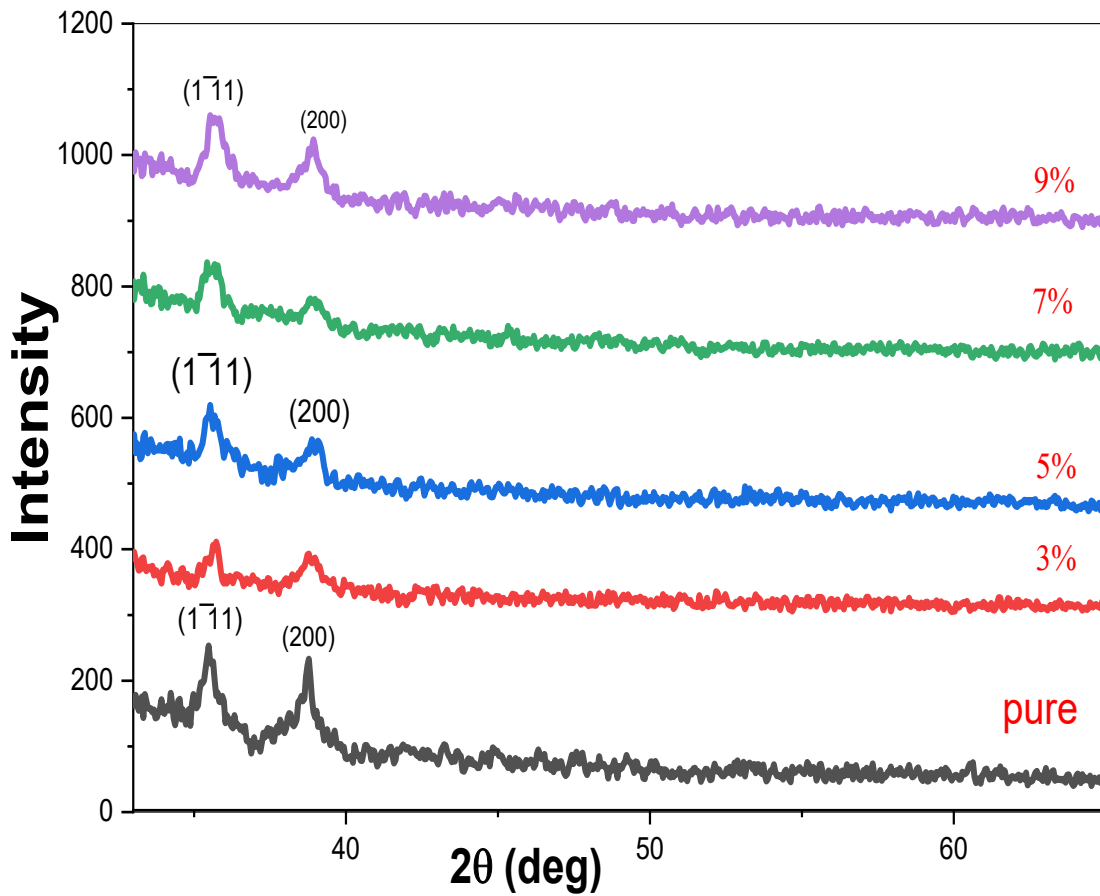
تمت دراسة كل من الخصائص التركيبية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) من خلال أستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) ودراسة طوبوغرافية لسطوح المواد المرسبة بأستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ودراسة تراكيب المواد عن طريق (FE-SEM).

(1-2-4) نتائج حيود الأشعة السينية

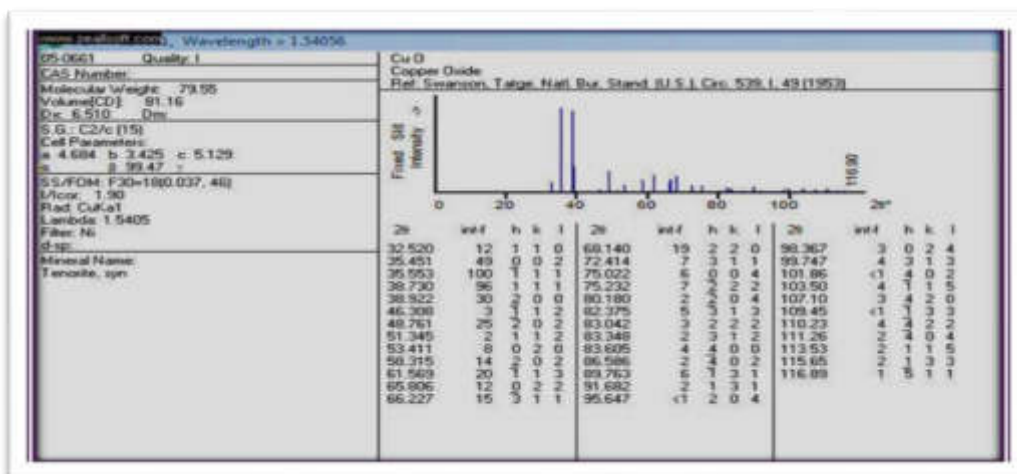
X-Ray Diffraction (XRD)

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) وبنسب تطعيم (%) (0, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.09) أنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع أحادي الميل (Monoclinic) والشكل ادناه يبين نمط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuO) غير المطعمة والمنغنيز (Mn) كافة، ومن خلال تحليل كل هذه الانماط تم معرفة مواقع القمم (Peaks)، إذ نلاحظ ظهور مستويات (200)، ($\bar{1}11$) وأن الاتجاه السائد للنمو ولجميع الأغشية هو ($\bar{1}11$)، وتمت مقارنتها مع النتائج الموجودة في البطاقة القياسية (ICDD) ذات الرقم التسلسلي (05-0661) الموضحة في الشكل (2-4) إذ كانت مطابقة الى حد كبير. ولهذا فان نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) بصورة عامة تبين أن التركيب البلوري للأغشية جميعها تتأثر بعملية التطعيم لكن مع الحفاظ على التركيب البلوري. وقد تبين أن التطعيم بالمنغنيز (Mn) أدى إلى التغير في شدة القمة وموقعها في نمط حيود الاشعة مقارنة بأغشية (CuO) غير المطعمة. إذ ان التطعيم بالمنغنيز يؤدي الى نقصان في شدة القمم في نمط حيود الاشعة السينية بزيادة نسبة التطعيم مقارنة مع الاغشية (CuO) غير المطعمة وان التناقص في الشدة يصاحبه ايضا زيادة في عرض منتصف القمة (FWHM) مع تناقص في حجم البلوريات، ويمكن تفسير النقص في شدة القمم بان نصف القطر الايوني لأيونات المنغنيز يكون اصغر من نصف القطر الايوني لأيونات النحاس، مما يرجح دخول ذرات المنغنيز في مواقع استبدالية او بينية بين ذرات الغشاء

والتي تؤدي الى تناقص في شدة قمم الحيود، وبهذا فان نتائج (XRD) بصورة عامة تبين ان التركيب البلوري للأغشية جميعها تتأثر بعملية التطعيم مع الحفاظ على التركيب البلوري.



الشكل (4-1): منحنيات حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn).



الشكل (4-2): البطاقة الدولية القياسية ذات الرقم التسلسلي (ICDD-05-0661).

الجدول (1-4): مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر في بطاقة (ICDD-05-0661) لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)

Sample	2 θ (degree)	d(Å)	(hkl)
CuO (ICDD) (05-0661)	35.451	2.53236	(002)
	35.553	2.53267	($\bar{1}11$)
	38.730	2.32429	(111)
	53.411	1.71179	(020)
CuO undoped	35.5004	2.52876	($\bar{1}11$)
	38.7673	2.32285	(200)
Cu _{0.97} Mn _{0.03} O	35.5650	2.52432	($\bar{1}11$)
	38.8517	2.31800	(200)
Cu _{0.95} Mn _{0.05} O	35.6022	2.52176	($\bar{1}11$)
	38.9383	2.31305	(200)
Cu _{0.93} Mn _{0.07} O	35.7048	2.51475	($\bar{1}11$)
	38.9704	2.31121	(200)
Cu _{0.91} Mn _{0.09} O	35.6711	2.51705	($\bar{1}11$)
	38.9206	2.31406	(200)

Structural Parameters**(3-4) المعلمات التركيبية**

تم حساب المعلمات التركيبية (Structural Parameters) اعتماداً على قياسات XRD:

1-المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl})**The Distance Between Plans of Crystal**

تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl}) لأغشية أكسيد النحاس (CuO) الغير مطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) باستخدام قانون براك وفق العلاقة (2-3)، إذ أن قيم (d_{hkl}) تتفق الى حد كبير جداً مع البطاقة الدولية المرقمة (ICDD-05-0661) لأغشية أكسيد النحاس (CuO). وفي دراستنا الحالية ظهر الاتجاه السائد ($\bar{1}11$) وتم الاعتماد عليه لمعرفة مدى التغير الحاصل في خواص الاغشية عند التطعيم بالمنغنيز، وان هناك تغيراً طفيفاً في قيم (d) بالمقارنة مع قيمها للأغشية غير المطعمة، وهذا يؤكد ان التطعيم بالمنغنيز كان له تأثيراً في التركيب البلوري للأغشية المحضرة بسبب دخول ذرات المنغنيز في مواقع بينية او تعويضية في بنية الغشاء المحضر. والجدول (2-4) يبين المسافة بين المستويات البلورية كدالة لنسبة التطعيم.

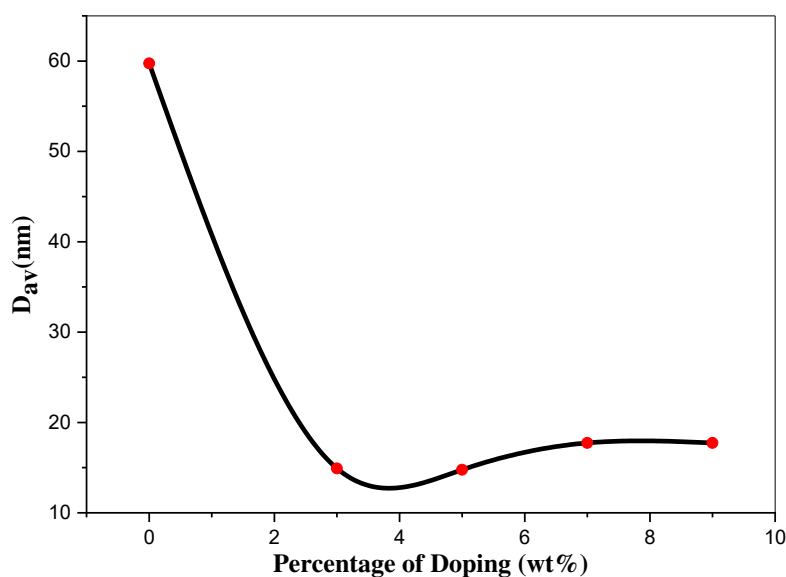
Lattice Constant**2- ثوابت الشبكة (a)**

تمَّ حساب ثوابت الشبكة (a_0, b_0, c_0) للأغشية (CuO) المحضرة من انماط حيود الاشعة السينية ذات التركيب البلوري أحادي الميل (Monoclinic) وذلك بأستعمال العلاقة (2-6)، ونلاحظ أن قيمة ثوابت الشبكة تتفق مع القيم الموجودة في البطاقة الدولية المرقمة (ICDD-05-0661) للأغشية (CuO) المحضرة، وجد أيضاً ان ثوابت الشبكة (a_0, b_0, c_0) تتغير بشكل قليل جداً بعد التطعيم بالمنغنيز (Mn) مقارنة مع أغشية أكسيد النحاس غير المطعمة وهذا يعني أنَّ التطعيم بالمنغنيز أثر في التركيب البلوري لأغشية أكسيد النحاس وأدى الى حدوث تقلص في الشبكة وإخلال في التركيب البلوري للمادة نتيجة التطعيم بالمنغنيز وذلك بسبب دخول أيونات المنغنيز في مواقع تعويضية أو استبدالية في بنية أكسيد النحاس بسبب اختلاف في الاقطار الايونية بينهما وعدم تطابقهما.

Average Crystallite Size

3- معدل حجم البلوريات (D_{av})

تم حساب معدل حجم البلوريات (D_{av}) لكافة الأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز بأستعمال طريقة (Scherer) من العلاقة (2-4) ومن الجدول نلاحظ أنَّ معدل حجم البلوريات يقل بالتطعيم ، إذ أنَّ قيمته قبل التطعيم (57.03nm)، اما عند التطعيم بالمنغنيز فتصل قيمته الى (16.955 nm) عند نسبة التطعيم (0.09)، وأن النقص الحاصل في معدل الحجم سببه هو نصف قطر الايوني لكل من اوكسيد النحاس والمنغنيز إذ أنَّ نصف قطر الايوني للنحاس هو (0.87nm) ونصف القطر الايوني للمنغنيز هو (0.046 nm)، وبما أنَّ نصف قطر الايوني للمنغنيز هو أصغر من النحاس لهذا يتيح لذرات المنغنيز أن تدخل كذرات بينية او استبدالية ضمن البنية البلورية لاوكسيد النحاس. والشكل (3-4) يبين معدل الحجم البلوري كدالة لنسبة التطعيم. والجدول (2-4) يبين معدل حجم البلوريات كدالة لنسبة التطعيم.

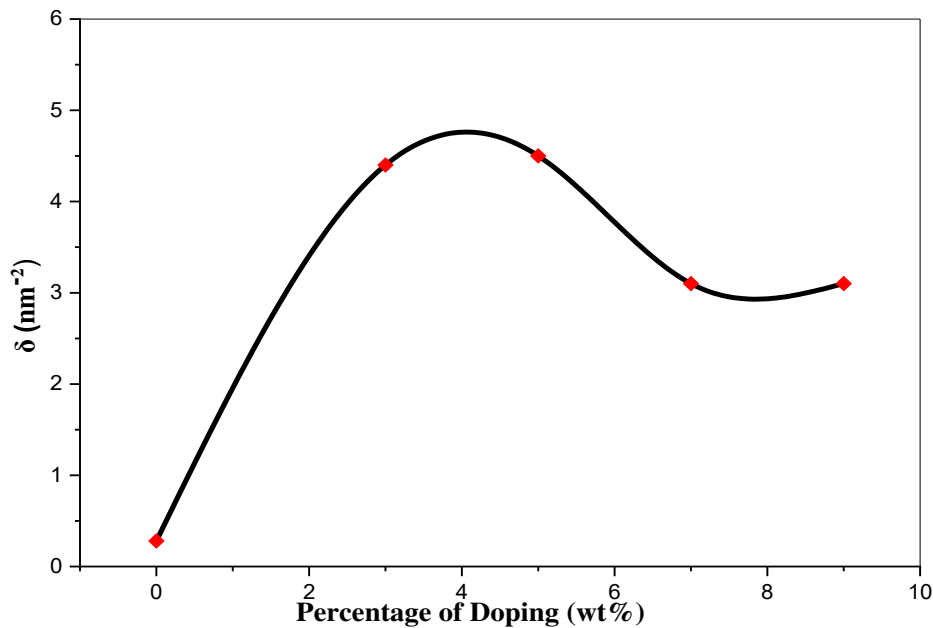


الشكل (3-4): معدل الحجم البلوري كدالة لنسبة التطعيم بالمنغنيز.

Dislocation Density

4 - كثافة الانخلاعات (δ)

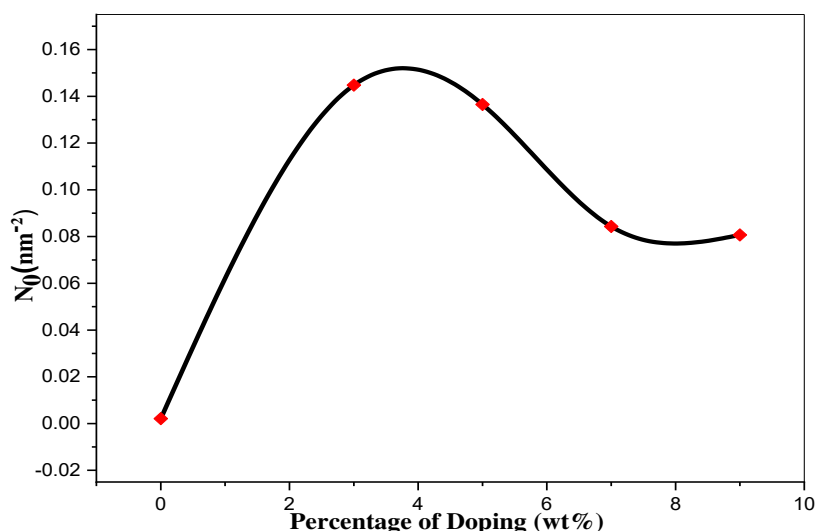
تم حساب كثافة الانخلاعات للأغشية المحضرة باستخدام العلاقة (2-7) إذ وجد ان قيمة كثافة الانخلاع تزداد مع نقصان الحجم الحبيبي بسبب نقصان ترتيب الذرات في الشبكة البلورية، وان كثافة الانخلاعات تتناسب تناسباً عكسياً مع مربع معدل الحجم البلوري، ومع زيادة كثافة الانخلاعات تزداد معها العيوب البلورية، كما موضح في الرسم (4-4) والجدول (2-4).



الشكل (4-4) : كثافة الانخلاعات كدالة لنسب التطعيم بالمنغيز.

5 - عدد البلوريات لوحدة المساحة (N_0) Number of Crystals Per Unit Area

تم حساب قيمة (N_0) باستخدام العلاقة (2-8) أذ وجد ان قيمتها تزداد مع نقصان الحجم الحبيبي بسبب نقصان ترتيب الذرات داخل الشبكة البلورية، ويوضح الشكل (4-5) عدد الحبيبات كدالة لنسب التطعيم ولجميع الاغشية المحضرة، والجدول (2-4) يبين عدد البلورات لوحدة المساحة.

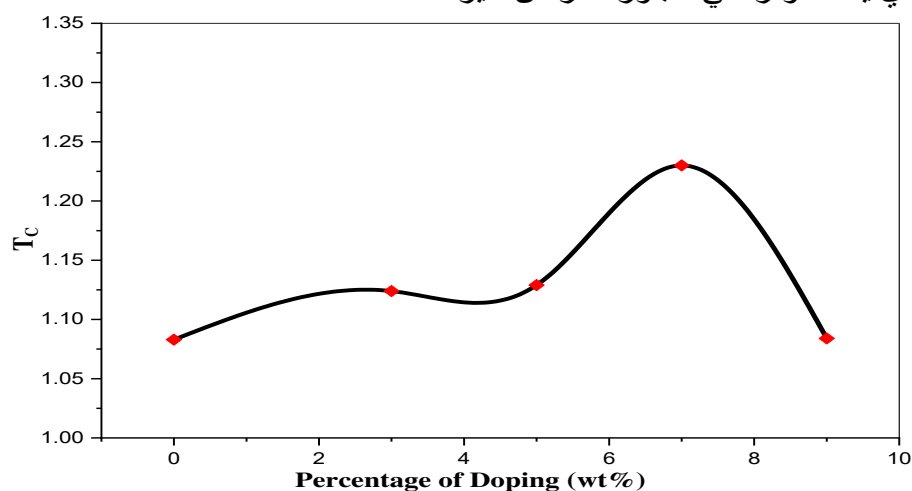


الشكل (4-5): عدد البلوريات لوحدة المساحة كدالة لنسب التطعيم بالمنغنيز.

Texture Coefficient

6- عامل التشكيل (T_c)

تم حساب عامل التشكيل (T_c) لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) باستعمال العلاقة (2-5) والتي تصف المستوي السائد (hkl) لنمو البلورة في الأغشية متعددة التبلور، ووجدنا ان قيم عامل التشكيل تتغير بتغير نسب التطعيم للغشاء عند المستوي ($\bar{1}11$) وكما مبينه بالجدول (4-2) والشكل (4-6) يبين عامل التشكيل كدالة لنسبة التطعيم بالمنغنيز. إذ أن قيمة عامل التشكيل هي اكبر من واحد مما يدل على ان الاتجاه السائد لنمو اغشية اوكسيد النحاس غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز هو ($\bar{1}11$)، وأن الاتجاه البلوري السائد هو الذي يمتلك وفرة في التبلور أكثر من غيره.



الشكل (4-6) : عامل التشكيل كدالة لنسبة التطعيم.

الجدول (2-4): المعلمات التركيبية التي تم الحصول عليها من فحص (XRD) لجميع الأغشية المحضرة.

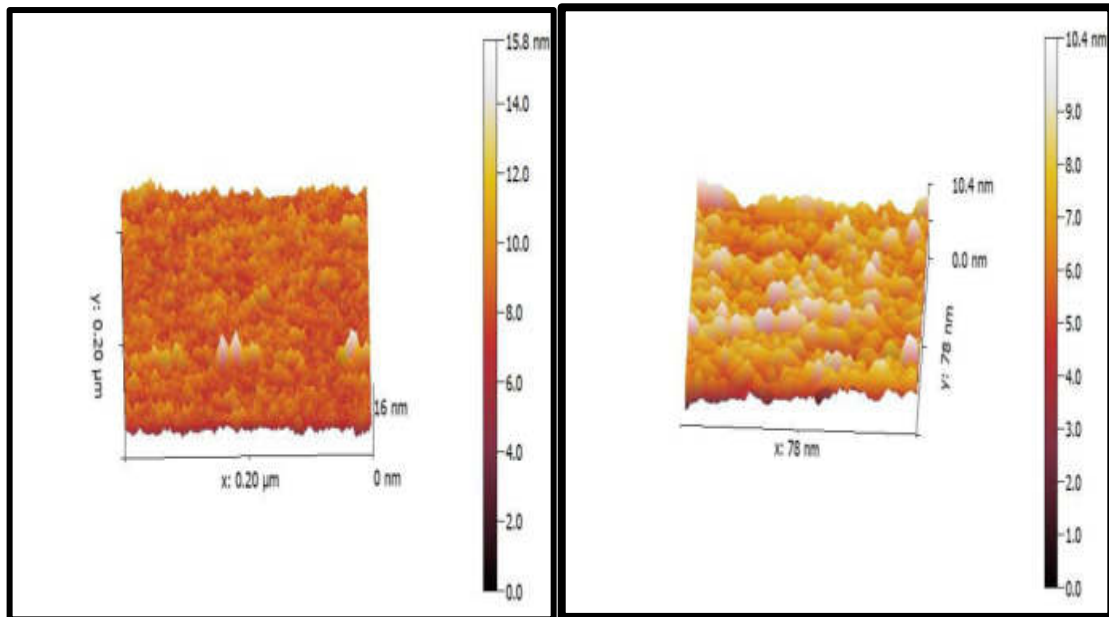
Sample	CuO	Cu _{0.97} Mn _{0.03} O	Cu _{0.95} Mn _{0.05} O	Cu _{0.93} Mn _{0.07} O	Cu _{0.91} Mn _{0.09} O
2θ (deg)	38.767 3	38.8517	35.6022	35.7048	35.6711
d _{hkl} (Å)	2.3228 5	2.31800	2.52176	2.51475	2.51705
FWHM (deg)	0.1476	0.5904	0.5904	0.4920	0.4920
D _{av} (nm)	57.03	14.26	14.12	16.955	16.955
δ (nm ⁻²) x10 ⁻³	0.28	4.4	4.5	3.18	3.18
N _o (nm ⁻²)	0.0021	0.1448	0.1365	0.0843	0.0807
T _C	1.083	1.124	1.129	1.23	1.084
Lattice constant (a _o) (Å)	5.0543	4.636	4.626	4.6226	4.628
Lattice constant (b _o) (Å)	3.4234	3.4068	3.4261	3.4350	3.4264
Lattice constant (c _o) (Å)	5.0646	5.1027	5.1156	5.1283	5.1391

(2-2-4) نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)

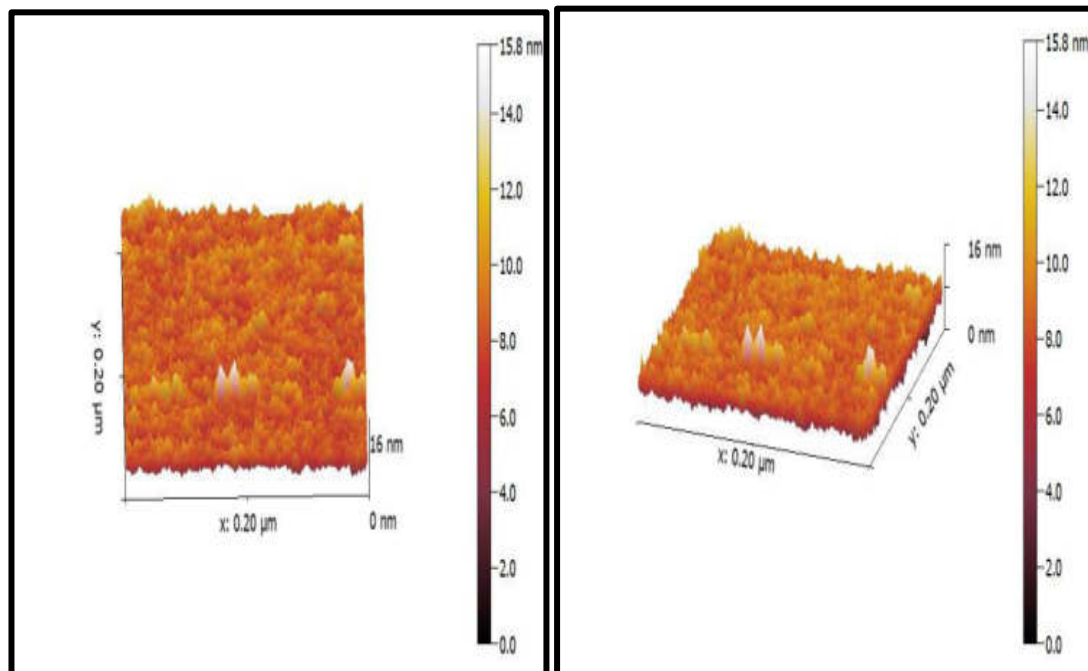
Results of Atomic Force Microscopy (AFM)

لأجل دراسة التفاصيل الدقيقة للطبوغرافية لسطوح العينات المحضرة وبيان مدى تأثير التطعيم على تضاريس السطوح (Topography) المحضرة وفي نفس ظروف التحضير تم استعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ذات قدرة عالية على تصوير وتحليل هذه السطوح وإعطاء قيم في غاية الدقة عن معدل حجم الحبيبات وتوزيعها بالإضافة الى إعطاء قيم عن خشونة السطح (Roughness Surface) اعتماداً على (RMS) (Root Mean Square) معدل الجذر التربيعي، إذ يتضح من عملية المسح بالأبعاد ($0.2 \times 0.2 \mu\text{m}^2$) لسطوح الاغشية المحضرة وبيان تأثير التطعيم عند درجة حرارة (400°C)، وبينت الصور والبيانات المستحصلة من قياسات (AFM) ان الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) وقيم خشونة السطح (Roughness Surface) وقيم معدل الحجم الحبيبي (Grain Size) تتناقص مع زيادة التطعيم وان هذه القيم تتناسب طردياً مع معدل حجم البلوريات، ومع نقصان قيم معدل الحجم الحبيبي والذي يكون ضمن مدى القياس النانوي، إذ تتخذ الاشكال الحبيبية لجميع الاغشية المحضرة اشكالا غير منتظمة كما موضحة في الشكل (4-7)، وكذلك لوحظ أن توزيع الحبيبات على سطوح الاغشية المحضرة بصورة عامة كان شبه منتظم وان تركيز الحبيبات البلورية يزداد بزيادة نسب التطعيم لذلك تبدو سطوح الاغشية اكثر امتلاء مع انخفاض في مستوى الفراغات بين الحبيبات، ويعدّ معدل الخشونة السطح (Roughness Surface) مقياساً لجودة السطح، ويبين الشكل (4-7a,b,c,d,e) صوراً لجميع الاغشية المحضرة. كذلك نلاحظ من خلال مخطط تراكيز التراكم الحبيبي في الشكل (4-8) أن قيم الحجم الحبيبي هي ضمن مدى القياس النانوي مع وجود زحف في قمم التراكيز النانوية نحو الاحجام الحبيبية الصغيرة.

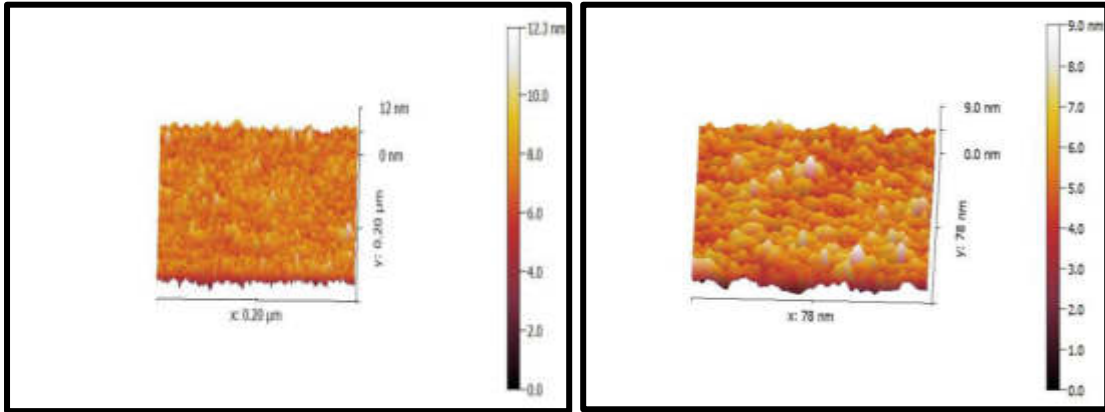
a: CuO undoped



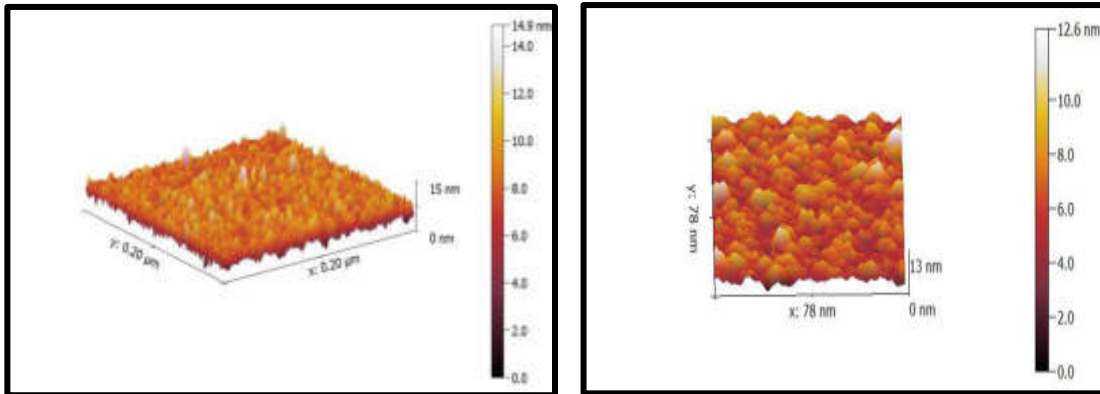
b: Cu_{0.97}Mn_{0.03}O



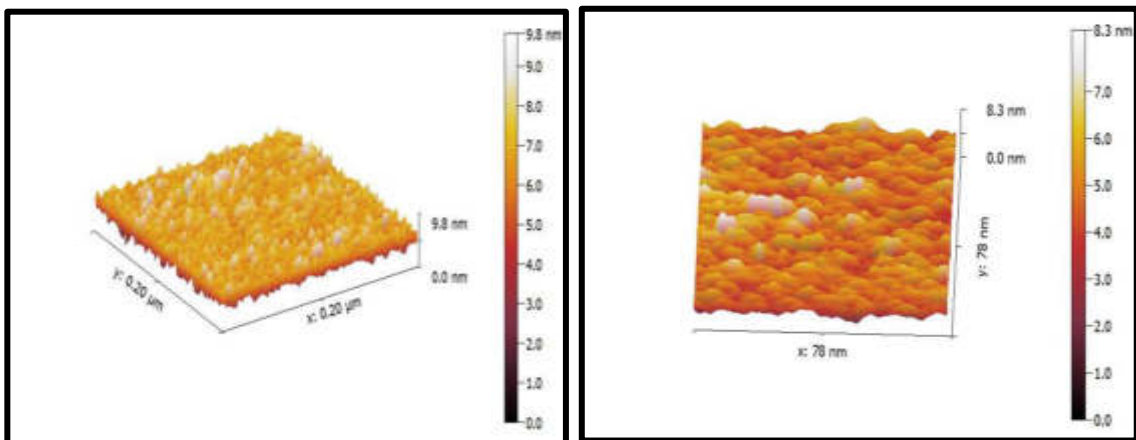
c: $\text{Cu}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$



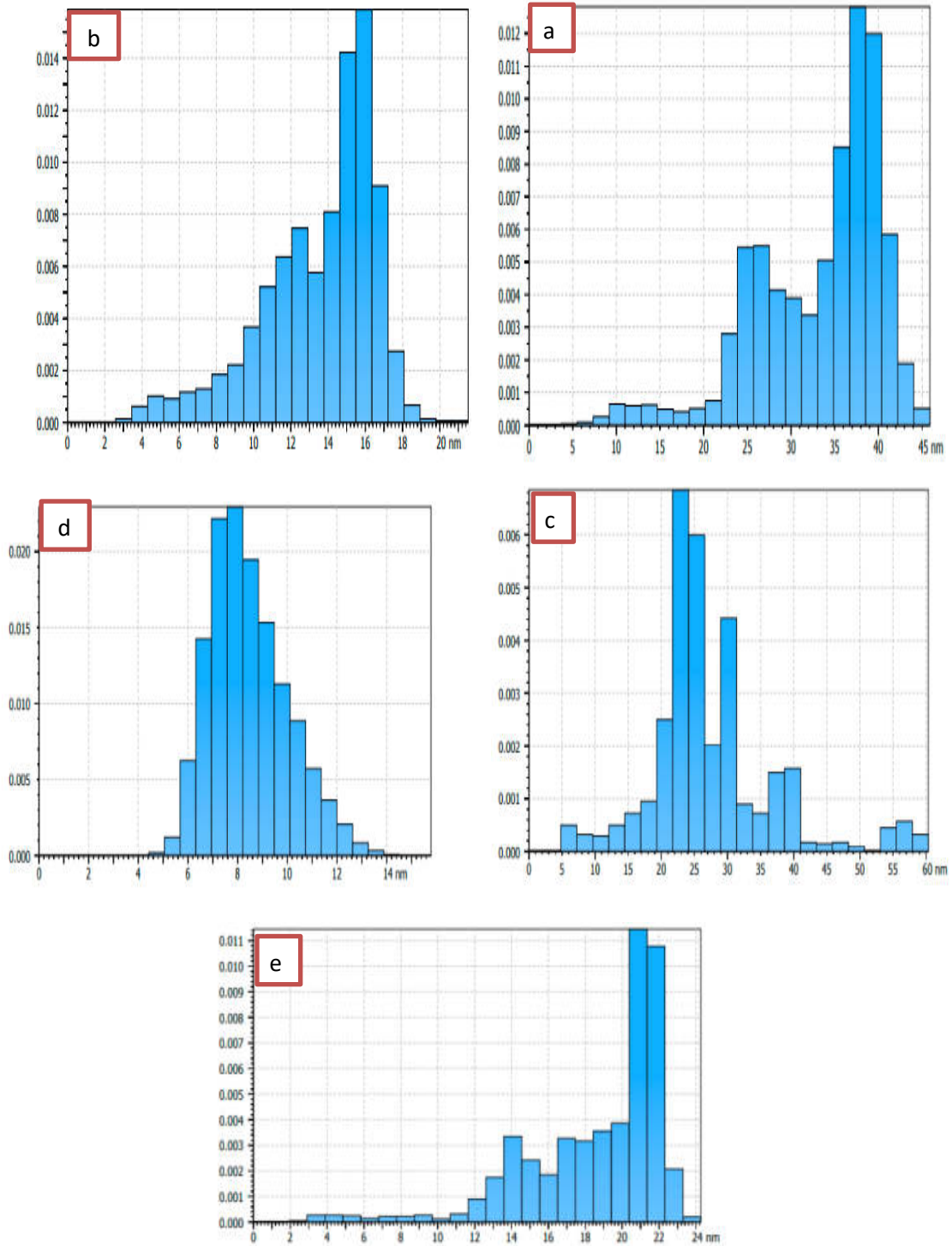
d: $\text{Cu}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}$



e: $\text{Cu}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}$



الشكل (7-4 a, b, c, d, e): صور (AFM) لأغشية (CuO) الغير مطعمة والمطعمة بالمنغنيز.



الشكل (4-8): مخطط توزيع وتراكيز حجم الحبيبات لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

(a)undoped , (b) X=0.03 , (c) X=0.05 , (d) X=0.07 , (e) X=0.09.

جدول (3-4): خشونة السطح ومعدل الجذر التربيعي والحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.

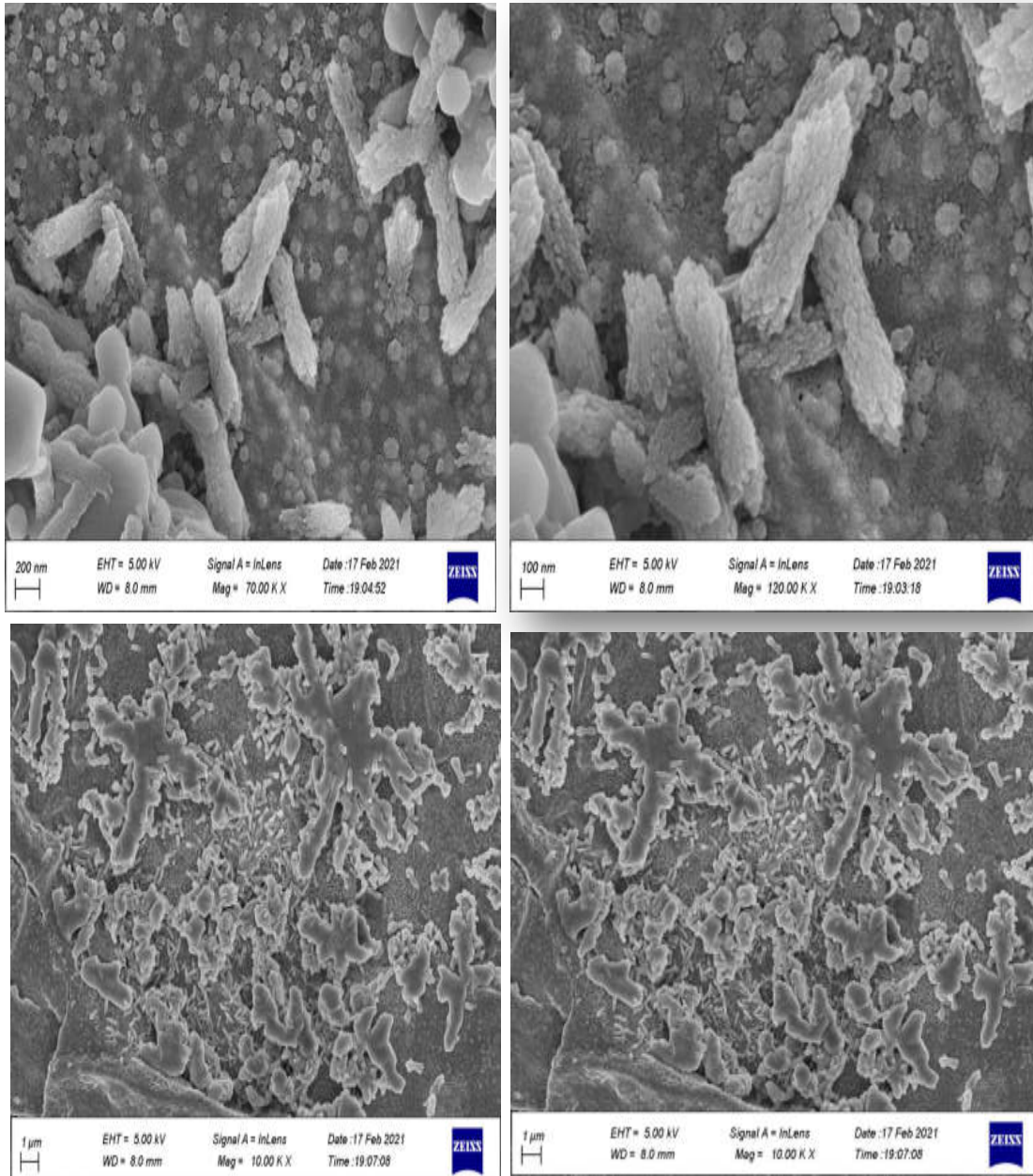
Sample	Surface roughness(nm)	RMS (nm)	Grain size (nm)
CuO	6.361	7.900	30.75
Cu _{0.97} Mn _{0.03} O	2.667	3.326	12.27
Cu _{0.95} Mn _{0.05} O	7.045	9.823	25.49
Cu _{0.93} Mn _{0.07} O	1.589	1.986	6.917
Cu _{0.91} Mn _{0.09} O	3.265	4.164	17.65

(3-2-4) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

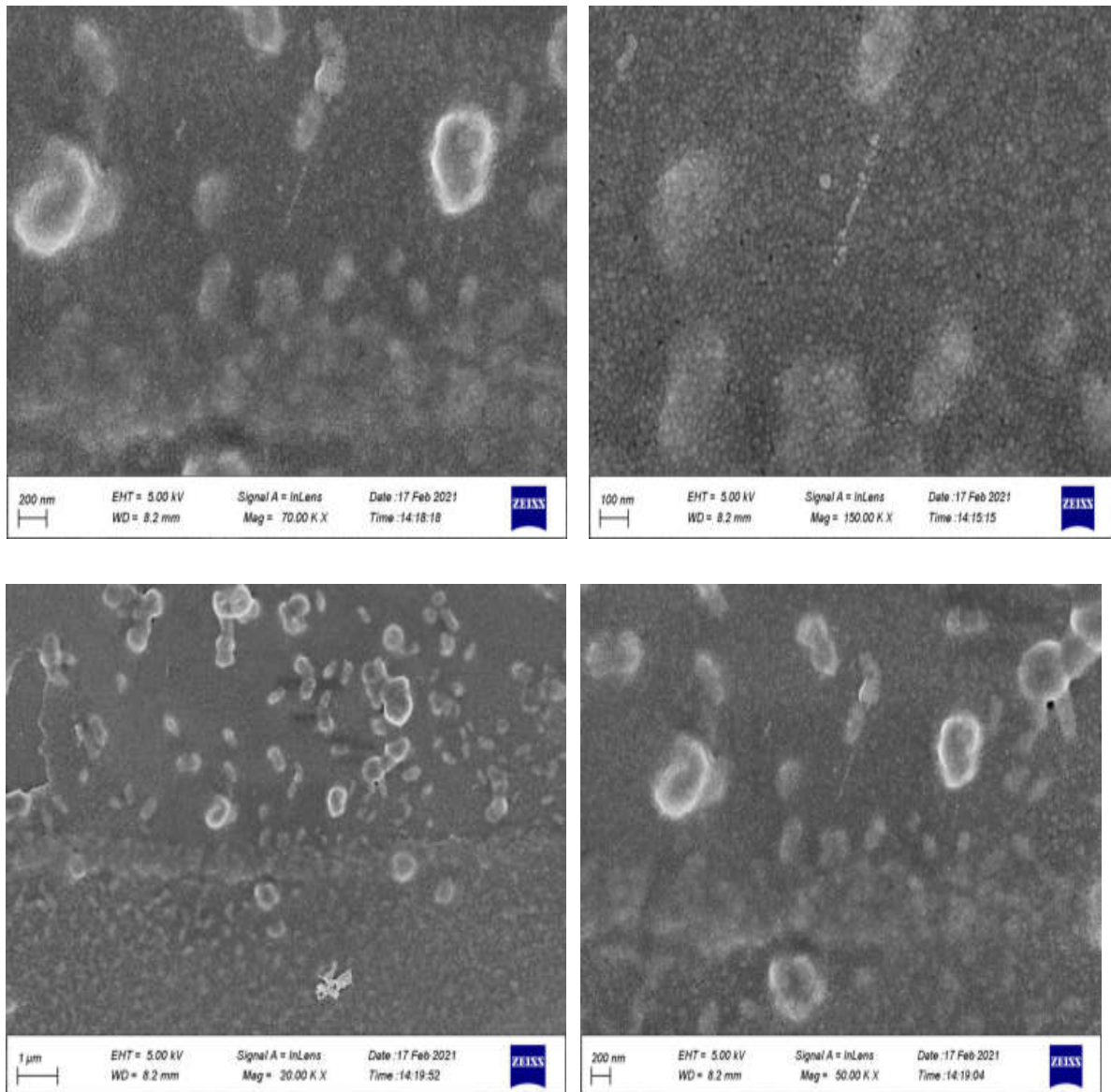
تم دراسة نمو وتشكل (Morphology) السطح للأغشية الرقيقة (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) والمرسبة على قواعد زجاجية. أذ بينت النتائج الموضحة في الشكل (9-4) وهي ضمن المقياس النانوي.

تبين الصور الواضحة في الشكل (9-4a) النمو الجيد للأغشية (CuO) غير المطعمة (النقية) واتخاذ الحبيبات اشكالا متشابهة تقريبا وعشوائية المظهر ومعبأة بشكل جيد مع وجود اختلاف في الاحجام الحبيبية، ومع تشكل الهياكل الحبيبية (Agglomeration of Grains) على سطوح الأغشية التي تتخذ اشكال متشابهة تقريبا.



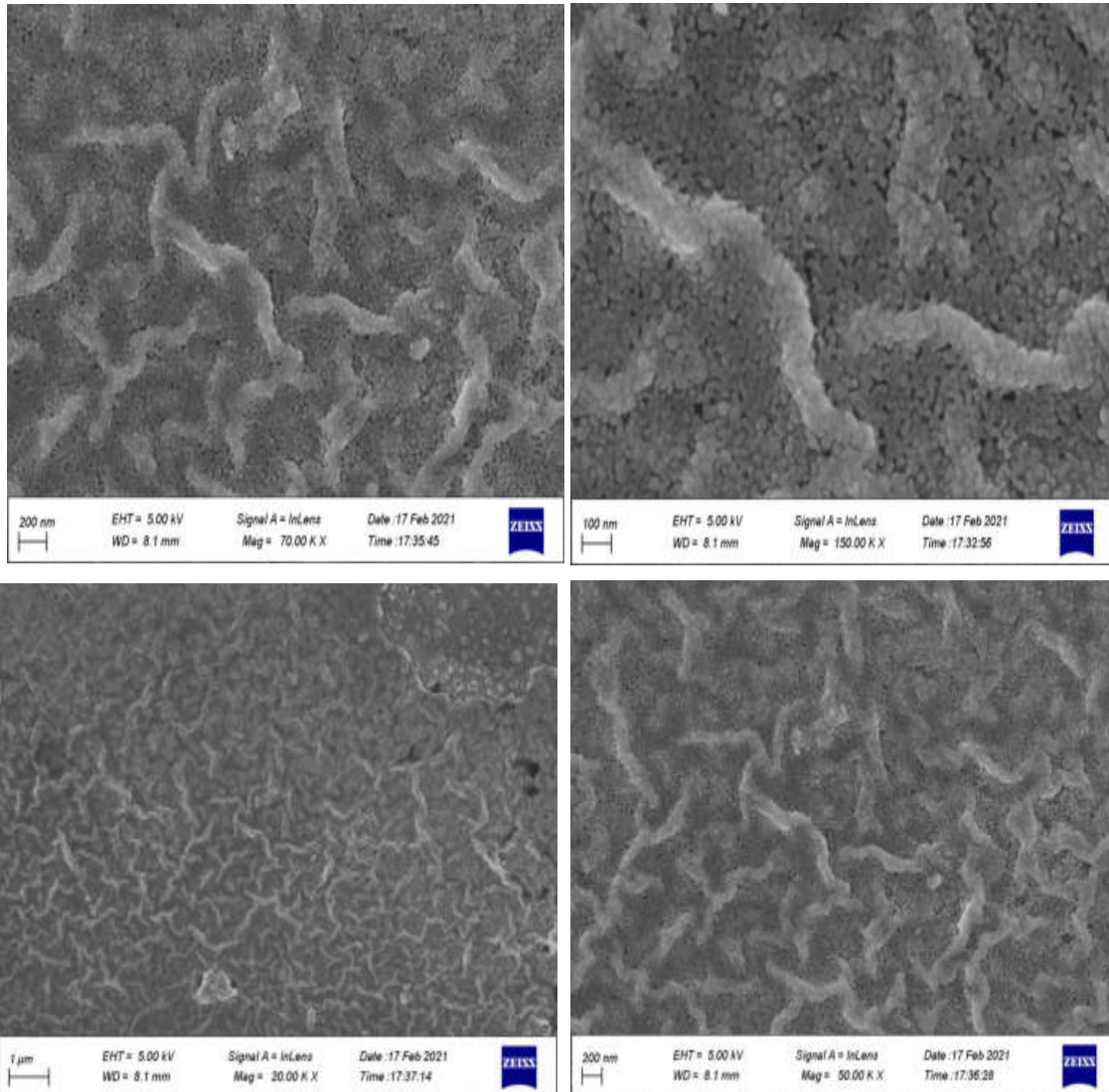
الشكل (9-4a): صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة.

أما الصور في الشكل (9-4b) تبين أغشية (CuO) المطعمة بالمنغنيز (Mn) بنسبة تطعيم (0.03) أذ ان تأثير التطعيم يبدو واضحا لأغشية (CuO) بحيث كانت الاشكال مشابهة بصورة كبيرة للأغشية غير المطعمة مع وجود فرق واضح في حدود الحبيبات في الهياكل الحبيبية ونقصان واضح في الحجم الحبيبي نتيجة التطعيم بالمنغنيز. وأنّ السبب في ظهور الحدود الحبيبية هو التناقص حجم البلوريات كما اكدت عليه قياسات (XRD).



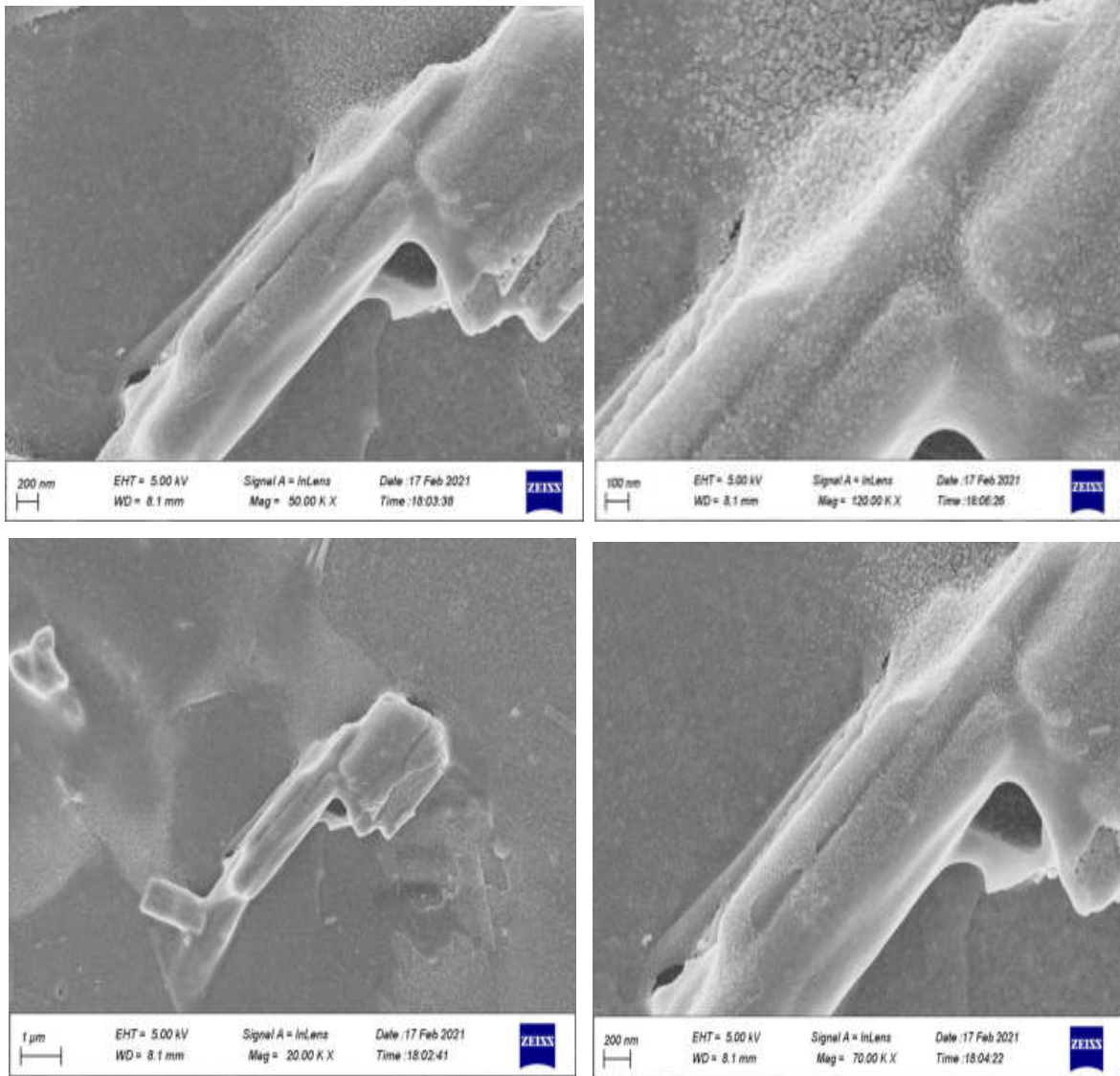
الشكل (9-4b): صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.03).

اما في الشكل (9-4c) يبين التأثير الواضح بزيادة نسبة التطعيم لأغشية (CuO) المطعمة بالمنغنيز (Mn) بنسبة (0.05) إذ أن التغير يكون واضحاً وتدرجياً في شكل الحبيبات البلورية ونقصان في الحجم الحبيبي عما كانت عليه في نسب التطعيم السابقة، مع ظهور بعض التكتلات على سطوح الأغشية.

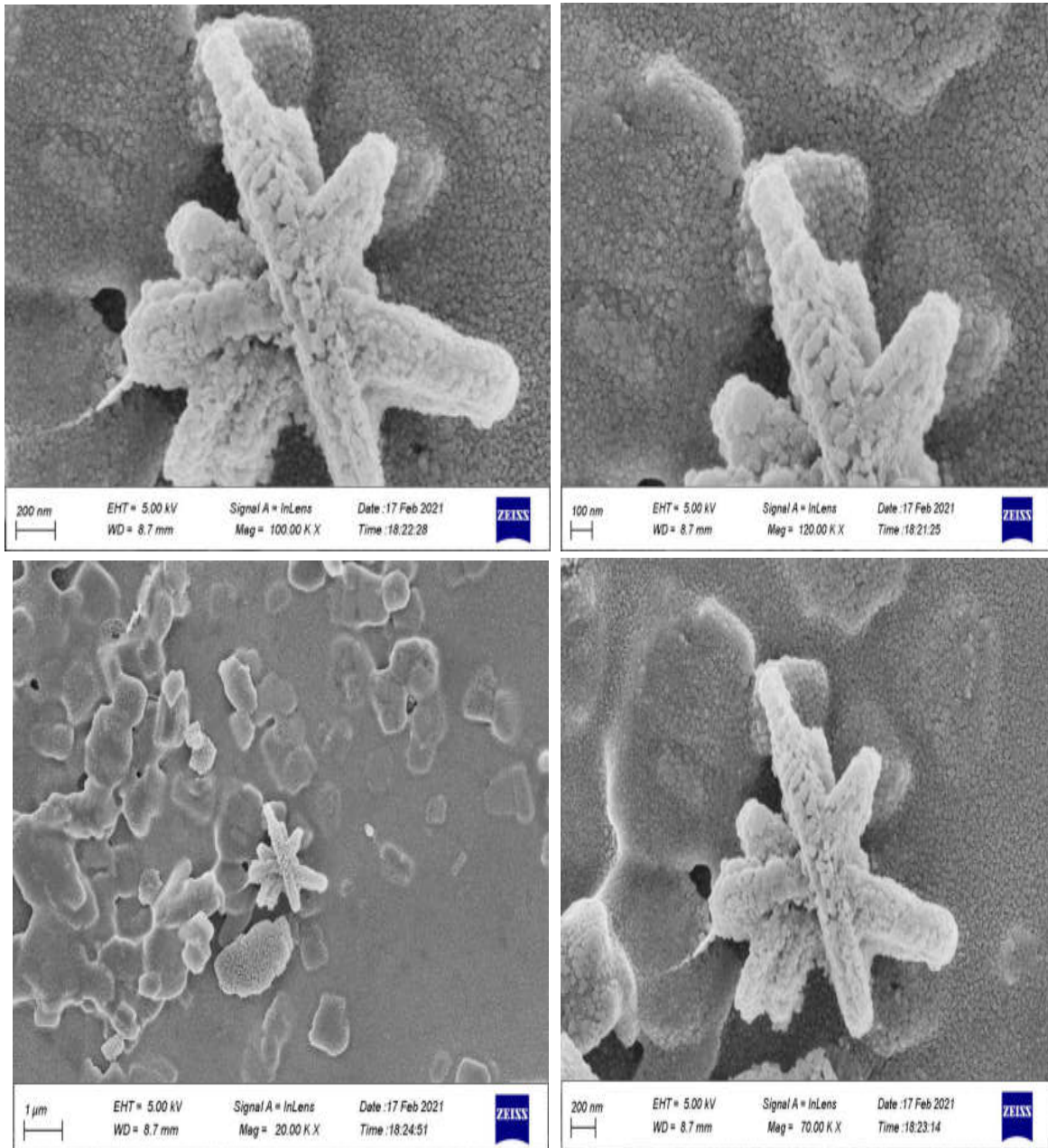


الشكل (9-4c): صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.05).

ومن الشكلين (9-4d) و (9-4e) تبين الصور التأثير الواضح على أغشية (CuO) المطعمة بالمنغنيز (Mn) وبنسب (0.07 and 0.09) على التوالي إذ نلاحظ نقصان في الحجم الحبيبي وظهور الحبيبات على شكل تكتلات واضحة دلالة على تأثير التطعيم بالمنغنيز على الاغشية المحضرة، وتكون الصورة على شكل نجمة عند نسبة التطعيم (% 0.09).



الشكل (9-4d): صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.07).

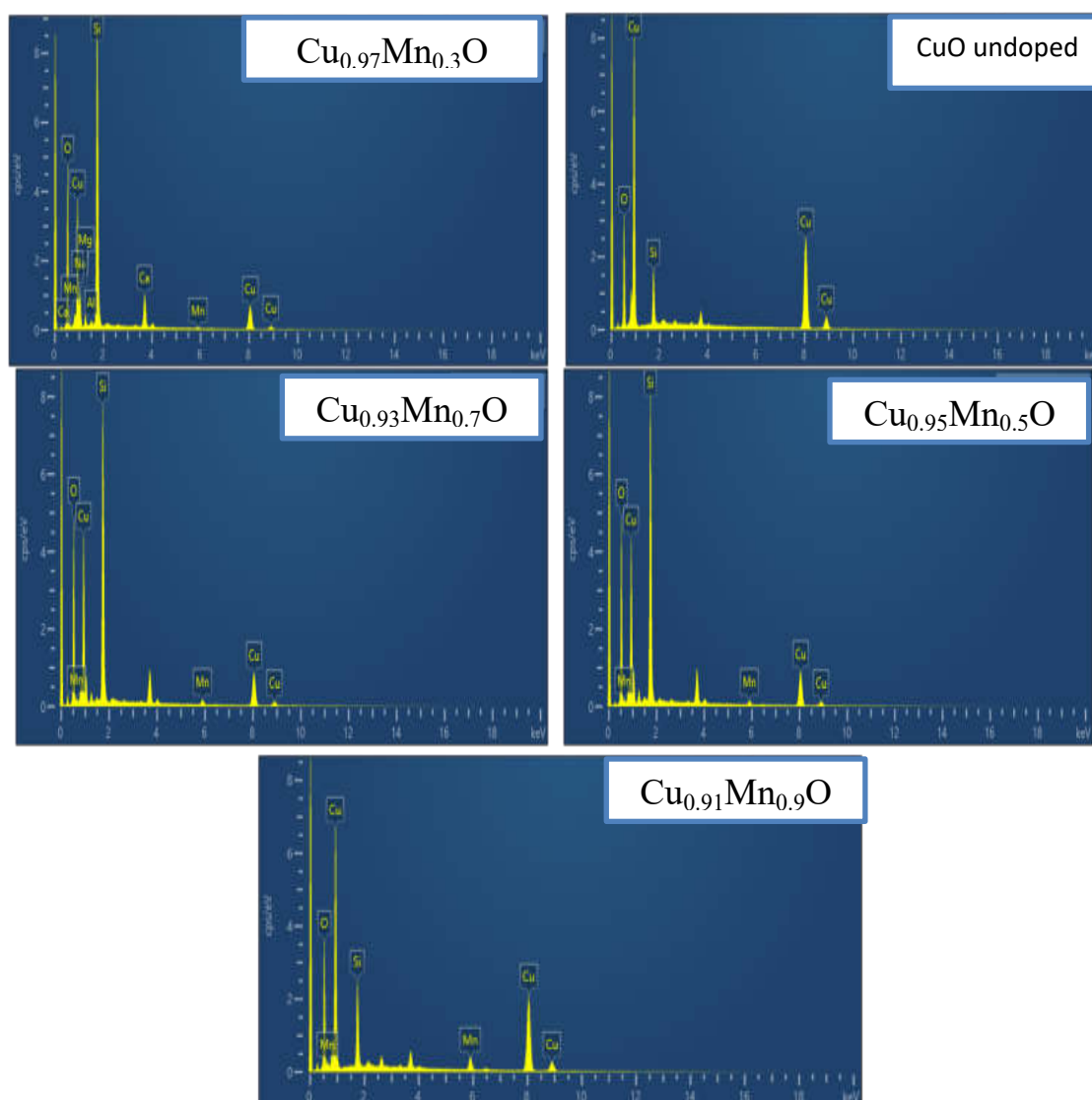


الشكل (9-4e): صور (FE-SEM) لأغشية اوكسيد النحاس المطعمة بالمنغنيز بنسبة (0.09).

نستنتج من صور (FE-SEM) التأثير الواضح على أغشية (CuO) المطعمة بالمنغنيز (Mn) إذ أدى إلى تناقص الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة مع زيادة نسبة التطعيم، وكذلك في التغير الواضح في نمو وتشكل الأغشية المحضرة. ويتبين من قياسات (FE-SEM) أنها جاءت مؤكدة للقياسات التركيبية باستخدام (XRD) و (AFM) لاسيما من زيادة العيوب البلورية (كثافة الانخلاعات).

(4-2-4) قياسات مطياف تشتت الطاقة (EDS) Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

إنَّ التحليل الطيفي للأشعة السينية (EDS) هو أسلوب تحليلي يمكننا من تحديد المواد الكيميائية الداخلة في تركيب العينة والتأكد من وجودها، ويبين الشكل (4-10) نتائج (EDS) ونلاحظ من الشكل ظهور طيف المواد الداخلة في تركيب العينة (Cu , Mn , O) مع ظهور مادة السليكون (Si) وهي إحدى مكونات القواعد الزجاجية المستخدمة في هذا البحث والمرسبة عليها الأغشية وبهذا تم التأكد من نجاح عملية التطعيم وظهور نسب المواد بصورة تقريبية لما تم استخدامه في عملية تحضير الأغشية.



الشكل (4-10): تحليلات EDS لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المطعمة بالمنغنيز.

جدول (4-4): تراكيز المواد الداخلة في تحضير أغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

Sam	Cu%	O%	Mn%	Si%	Na%	Mg%	Al%	Ca%
CuO	61.92	31.54	—	6.54	—	—	—	—
Cu _{0.97} Mn _{0.03} O	15.30	49.84	2.45	23.9	4.59	1.34	0.35	2.23
Cu _{0.95} Mn _{0.05} O	23.10	49.9	4.61	23.4	—	—	—	—
Cu _{0.93} Mn _{0.07} O	23.31	49.93	6.76	20.2	—	—	—	—
Cu _{0.91} Mn _{0.09} O	51.49	30.14	8.89	9.48	—	—	—	—

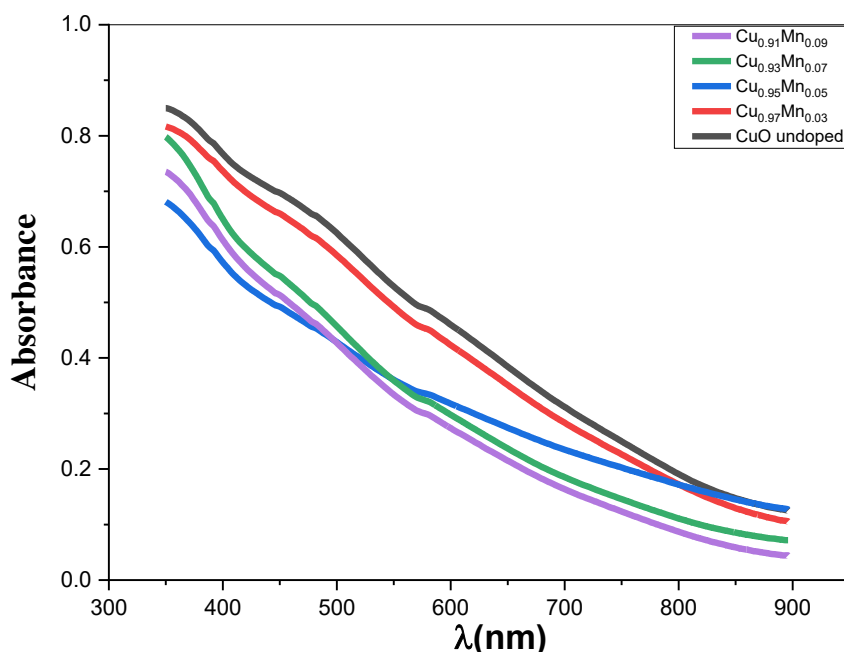
(5-4) نتائج الفحوصات البصرية Results of Optical Measurements

تبين نتائج القياسات البصرية العلاقة بين النفاذية (T) والامتصاصية (A) بالطول الموجي ضمن المدى (300-900 nm) لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Cu_{1-x}Mn_xO) وبنسب تطعيم مختلفة (0.03, 0.05, 0.07 and 0.09%) وتم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة وحساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة الممنوعة، وتمكننا من حساب معامل الامتصاص و طاقة اورباخ (Urbach) والانعكاسية والثوابت البصرية كمعامل الخمود ومعامل الانكسار وثابت العزل الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية كدوال لطاقة الفوتون .

(1-5-4) الامتصاصية (A) Absorbance

تم حساب طيف الامتصاصية دالة للطول الموجي اعتماداً على طيف النفاذية ضمن مدى (300-900)nm لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) كما موضح بالشكل (4-11)، وتتأثر الامتصاصية بالعديد من العوامل منها سمك المادة ونوع المادة وطول موجة الاشعاع الساقط، ومن خلال الشكل تبين أن الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي بسبب أن الفوتون الساقط لا يستطيع على جعل الإلكترونات تنهيج وان تنتقل من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط هي اقل من فجوة الطاقة البصرية لشبه الموصل ولهذا السبب فان الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي، ان العلاقة عكسية بين الطول

الموجي وطاقة الفوتون حسب علاقة بلانك، ونلاحظ أيضا ان الامتصاصية تقل كلما زادت نسبة التطعيم بالمنغنيز (Mn) مقارنة مع الأغشية الغير مطعمة ويعود السبب في ذلك الى ان التطعيم أدى نقصان في حجم البلوريات (أكدته قياسات XRD) ومن ثم تقليل المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة مما يؤدي الى أزاحة في حافة الامتصاص الى الطاقات العالية (الاطوال الموجية القصيرة) وبالتالي تقل قيمة الامتصاصية وهذا ما يسمى بتأثير أزاحة بورستين ماس (Burstein-Moss).



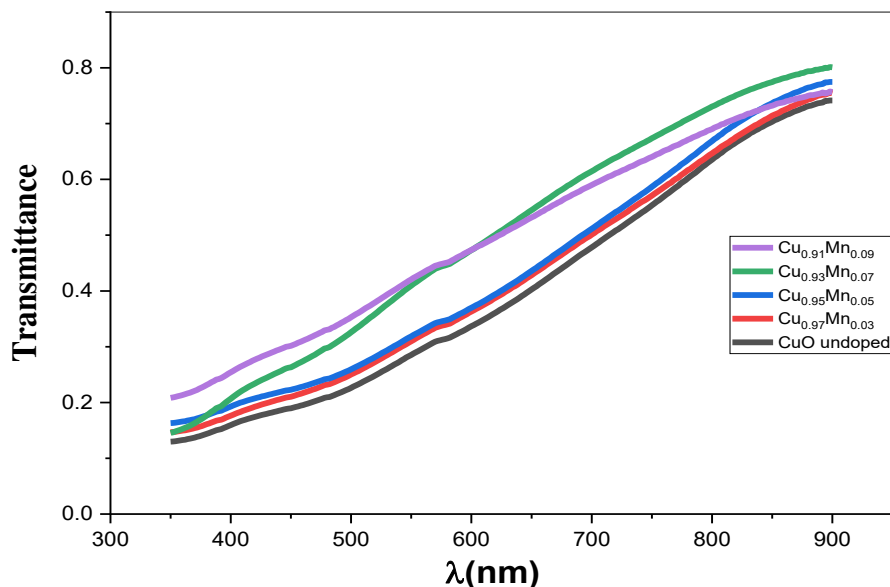
الشكل (4-11): الأمتصاصية (A) كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)

Transmittance

(2-5-4) النفاذية (T)

تم حساب النفاذية (T) لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn) ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) كما موضح بالشكل (4-12)، نلاحظ من الشكل ان النفاذية للأغشية المحضرة تزداد مع زيادة الطول الموجي، ونلاحظ أيضا زيادة في قيم النفاذية بزيادة نسبة التطعيم لأن التطعيم قد أدى الى تقليل المستويات الموضعية بحسب تأثير الأزاحة (Burstein-Moss) بسبب النقصان الحاصل في حجم البلوريات (تبلور المادة) كما أظهرتها قياسات (XRD)، ثم تقل قيم الامتصاصية وزيادة في قيم النفاذية، إذ تصل نسبة النفاذية عند نسب التطعيم العالية وعند الأطوال الموجية

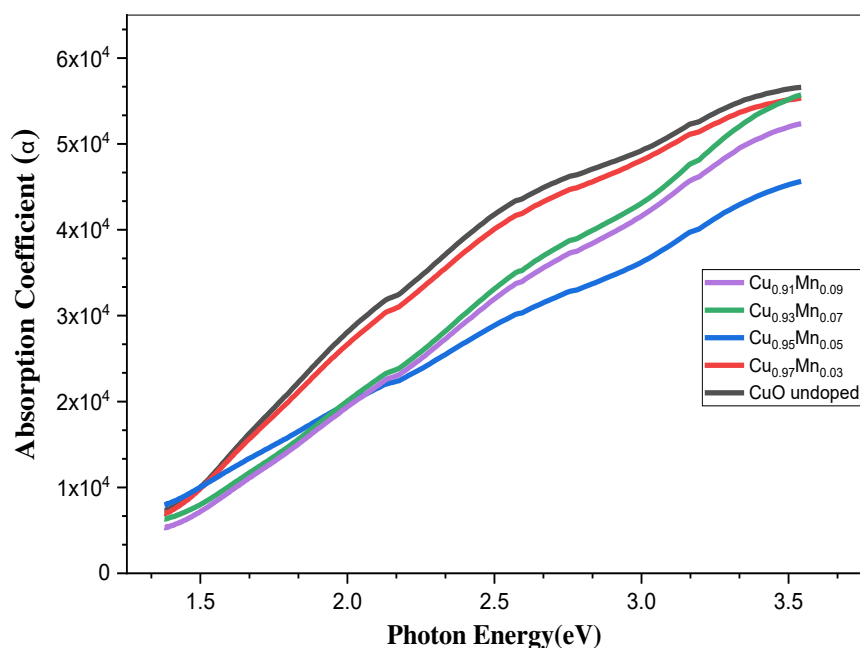
العالية والتي تقع في منطقة الضوء المرئي والقريبة من منطقة الأشعة تحت الحمراء (Infrared) الى اكبر من (70%)، لذلك يمكن استخدام هذه الأغشية نافذة شفافة موصلة في الخلايا الشمسية.



الشكل (4-12): النفاذية (T) كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn).

معامل الامتصاص (α) (3-5-4) Absorption Coefficient

تم حساب معامل الامتصاص للأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) باستخدام العلاقة (2-10)، والشكل (4-13) يبين تغير معامل الامتصاص (α) للأغشية المحضرة بوصفه دالة للطاقة الفوتون، ويتضح من الشكل أن سلوك معامل الامتصاص يكون مشابهاً لسلوك طيف الامتصاصية، يبدأ معامل الامتصاص بشكل عام بالزيادة التدريجية مع زيادة طاقة الفوتونات الضوئية الساقطة الى ان تصبح قيمة معامل الامتصاص اكبر ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) بالنسبة للأغشية المحضرة، الأمر الذي يشير الى احتمالية حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل عند تلك الطاقات، لأن اقيم معامل الامتصاص العالية والتي تزيد عن (10^4 cm^{-1}) تشير الى احتمالية حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة، اما اذا كانت قيم معامل الامتصاص اقل من (10^4 cm^{-1}) فتدل على احتمالية حدوث الانتقالات الالكترونية غير المباشرة، ونلاحظ أن قيم معامل الامتصاص تقل بزيادة نسبة التطعيم، مما يؤدي الى زحف حافة الامتصاص لمنحنياته ولجميع الأغشية المحضرة باتجاه الطاقات الفوتونية العالية مما يؤدي الى زيادة في قيمة فجوة الطاقة البصرية.

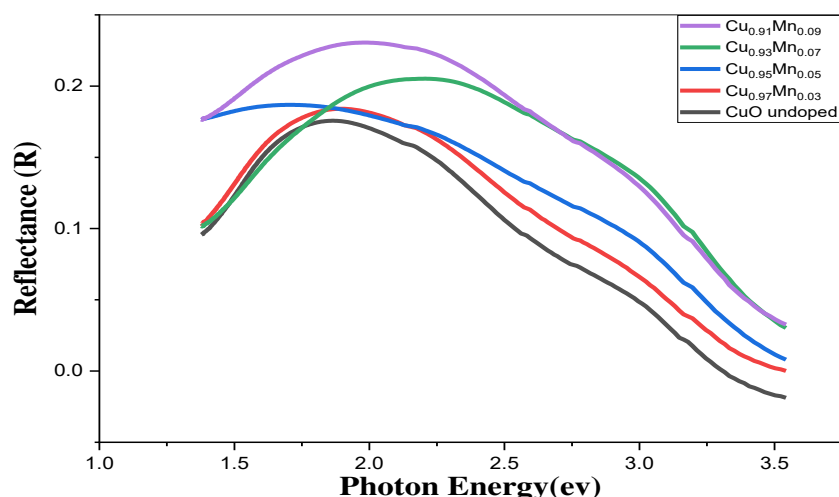


الشكل (4-13): تغير معامل الأمتصاص (α) مع طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn)

Reflectance

(4-5-4) الانعكاسية (R)

تم حساب الانعكاسية من طيف النفاذية والامتصاصية بموجب قانون حفظ الطاقة حسب العلاقة (2-23) وبين الشكل (4-14) الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn)، نلاحظ ان الانعكاسية (R) تزداد بزيادة طاقة الفوتون ثم تبدأ بالنقصان مباشرة في مدى الطاقات الفوتونية العالية، والسبب في ذلك يرجع الى أن الامتصاص يكون قليلاً جداً عند الطاقات الفوتونية الاقل من قيمة فجوة الطاقة البصرية ($hf < E_g$)، وعندما تكون الطاقة مساوية تقريبا لقيمة فجوة الطاقة يزداد الامتصاص نتيجة حدوث الانتقالات الالكترونية بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل مما سبب هبوطاً في قيم الانعكاسية (R)، ونلاحظ أيضاً أن الانعكاسية تزداد قيمها عند التطعيم بالمنغنيز وأن التطعيم يؤدي الى ازاحة قمم الانعكاسية باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة وهو ناتج من التغيير في التركيب البلوري للغشاء نتيجة التطعيم.



الشكل (14-4) الأنعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn)

(5-5-4) فجوة الطاقة البصرية (E_g) Optical Energy Gap

تعدّ قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) من اهم الثوابت البصرية التي تعتمد عليها في فيزياء أشباه الموصلات لتصنيع الخلايا الشمسية والكواشف والنبائط الالكترونية. تعتمد قيم فجوة الطاقة البصرية على نوع المادة وتوزيع الذرات داخل المادة وطريقة تنظيمها وأنها تتأثر بشكل كبير بنوع الشوائب الموجودة داخل البنية التركيبية. ويتبين من الدراسة الحالية ومن خلال قيمة معامل الامتصاص (α) حدوث نوعين من الانتقالات الالكترونية، وهي الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة، والانتقالات الالكترونية المباشرة الممنوعة والتي على اساسها يمكن حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية.

1- فجوة الطاقة للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح :

Energy Gap For Direct Electronic Transition

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) باستعمال العلاقة (15-2) أذ ان ($r=1/2$). يبين الشكل (15-4) و يوضح العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون ($h\nu$). تم رسم امتداد من أفضل خط مستقيم وتمر به معظم النقاط بعد حافة الامتصاص ثم نمد مستقيم ليقطع محور طاقة الفوتون عند $(\alpha h\nu)^2=0$] وبهذا نحصل على قيمة فجوة الطاقة المسموحة للانتقال المباشر المسموح.

أنّ قيمة فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النحاس الغير مطعمة (2.37 eV). ونلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية (CuO) تزداد مع زيادة نسبة التطعيم

بالمغنيز ولجميع الأغشية المحضرة وكانت قيمتها تتراوح بين (2.59-2.34) eV وهذا يعني أن التطعيم قد ازاح حافة الامتصاص الاساسية نحو الطاقات العالية وان هذه الزيادة تعزى الى عدة عوامل منها أولاً تأثير ازاحة (Burstien-Moss) [123]، وهذه الازاحة معناها ان المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممثلة بالالكترونات لذلك فان هذه الايونات سوف تحتاج الى طاقة اكبر للانتقال فيبدو وكأن فجوة الطاقة قد زادت وثانياً الزيادة الحاصلة في فجوة الطاقة عند التطعيم يكون مصحوباً بنقصان تركيز الحاملات والتوصيلية في فجوة الطاقة المحضرة، وهذا يتفق مع نتائج قياسات تأثير هول (Hall Effect) المدرجة في الجدول (4-7).

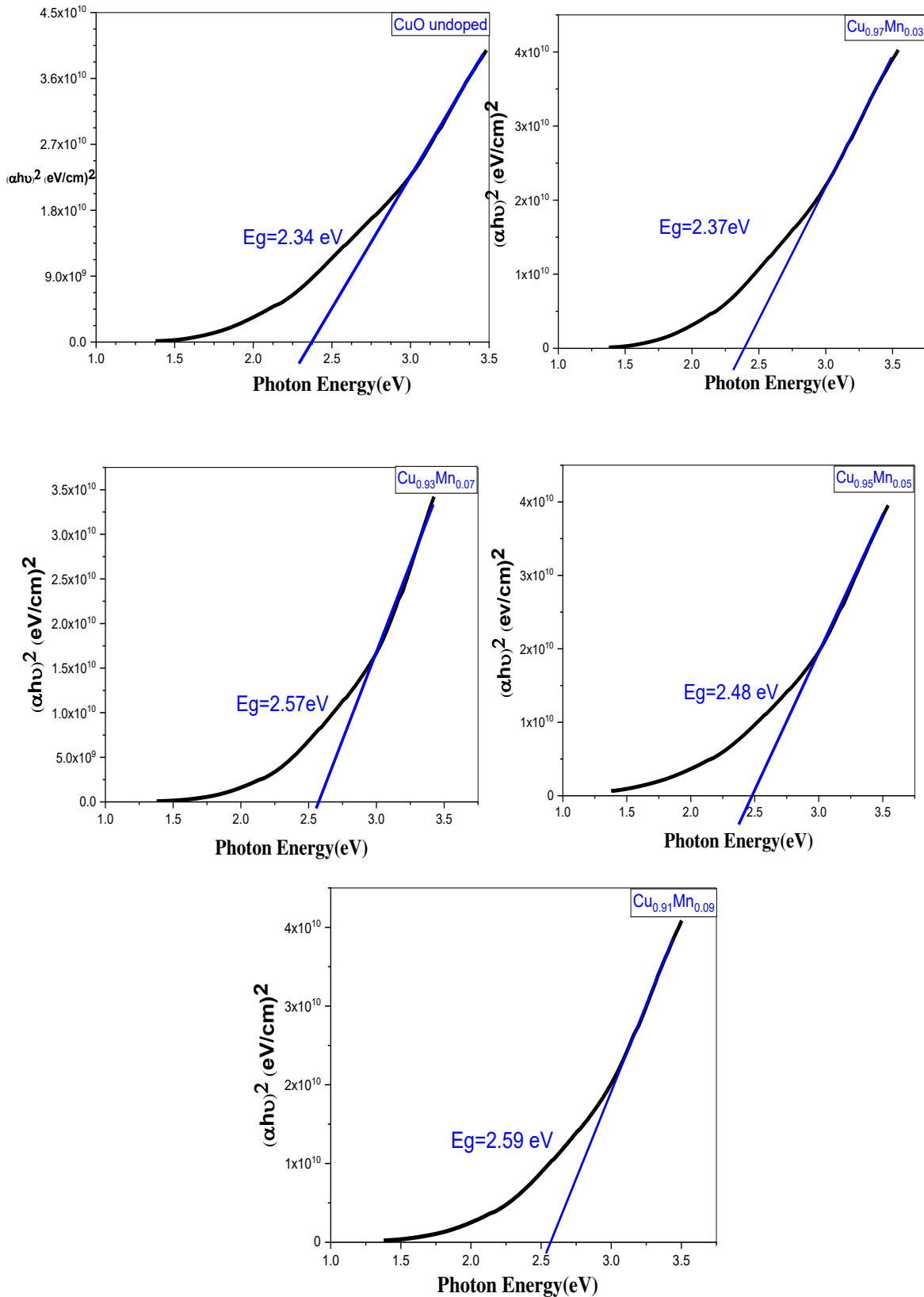
2 - فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع :

Energy Gap For Forbidden Direct Transmission

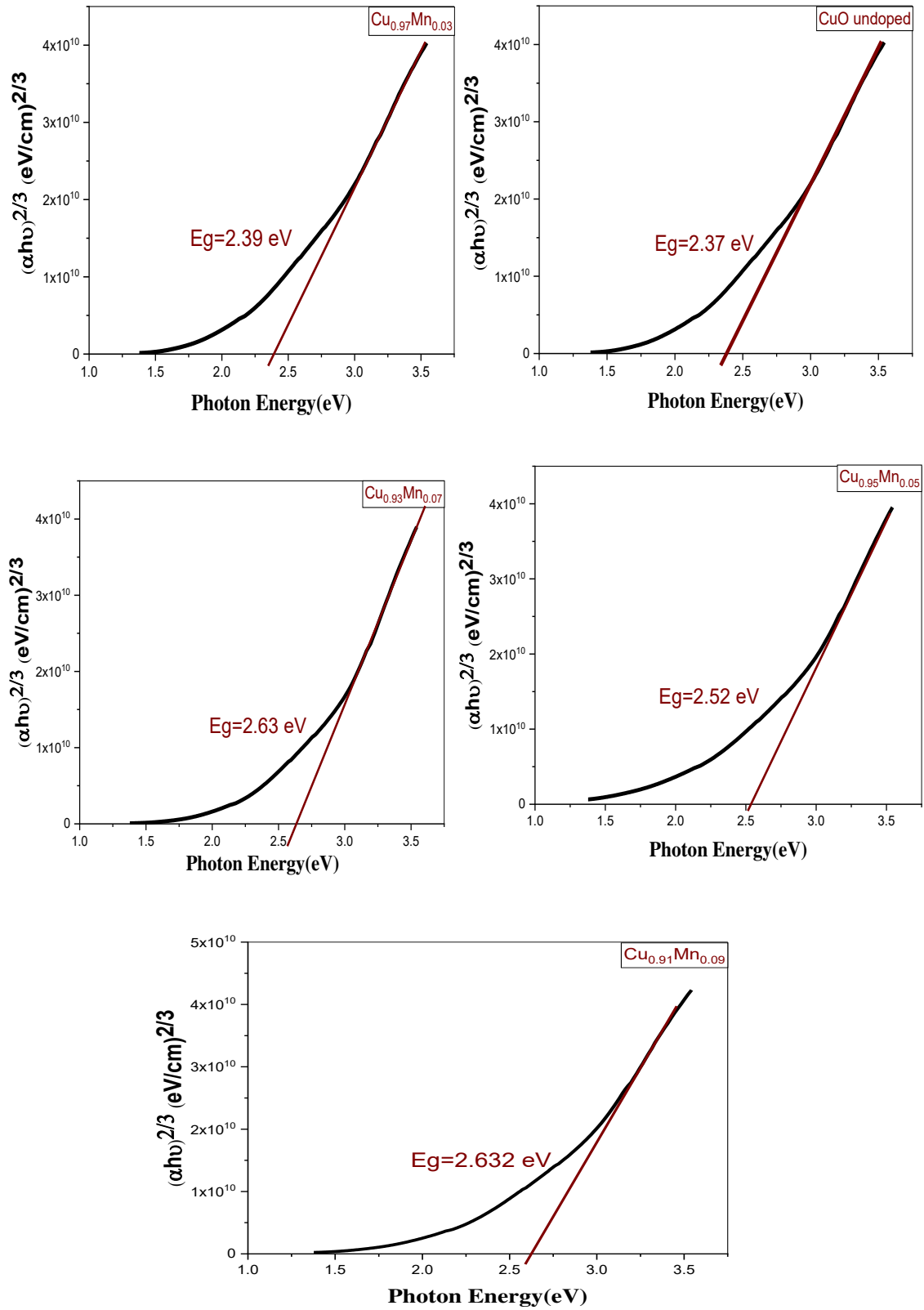
تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال الالكتروني المباشر الممنوع لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمغنيز (Mn) باستخدام العلاقة (2-16) وتكون قيمة (r=3/2) عن طريق رسم علاقة خطية بين $(\alpha h\nu)^{2/3}$ وبين طاقة الفوتون الساقط (hv) وبأخذ أفضل خط موائمة للجزء المستقيم من المنحنى قاطعاً محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^{2/3} = 0$ ، وان نقطة القطع مع محور طاقة الفوتون تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقالات الالكترونية المباشرة الممنوعة، نلاحظ من خلال الشكل (4-16) ان قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمغنيز (Mn) تزداد مع زيادة نسبة التطعيم وكانت قيمها تتراوح بين (2.37-2.632 eV)، كما هو واضح في الجدول (4-5).

جدول (4-5): المقارنة بين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المحسوبة لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمغنيز (Mn).

Samples	الانتقال المباشر المسموح E_g (eV)	الانتقال المباشر الممنوع E_g (eV)
CuO undoped	2.34	2.37
Cu _{0.97} Mn _{0.03} O	2.37	2.39
Cu _{0.95} Mn _{0.05} O	2.48	2.52
Cu _{0.93} Mn _{0.07} O	2.57	2.63
Cu _{0.91} Mn _{0.09} O	2.59	2.632



الشكل (4-15): قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح الناتجة من العلاقة بين طاقة الفوتون و $(\alpha h\nu)^2$ لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.



الشكل (4-16): قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر الممنوع الناتجة من العلاقة بين طاقة الفوتون و $(\alpha h\nu)^{2/3}$ لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

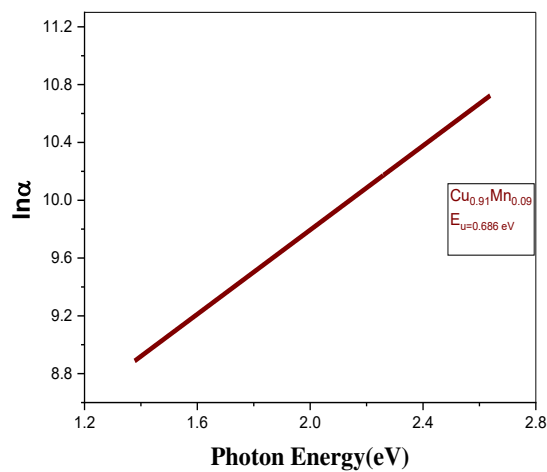
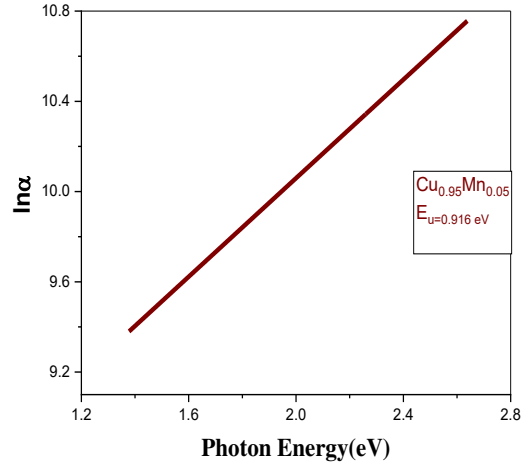
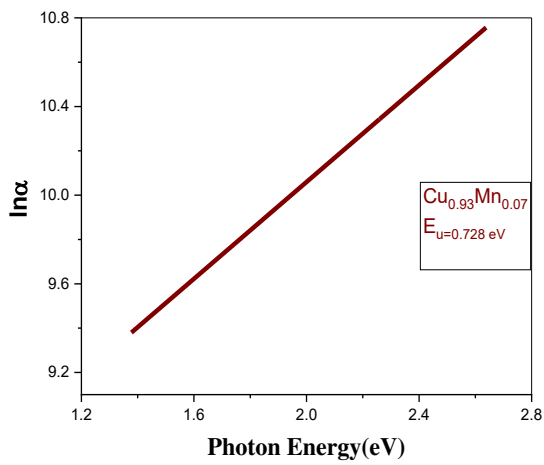
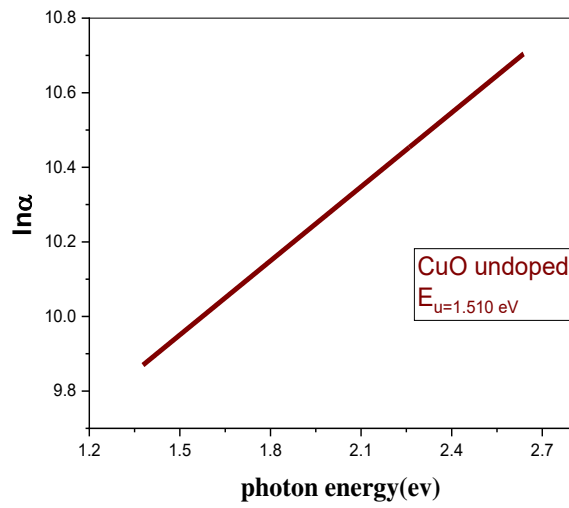
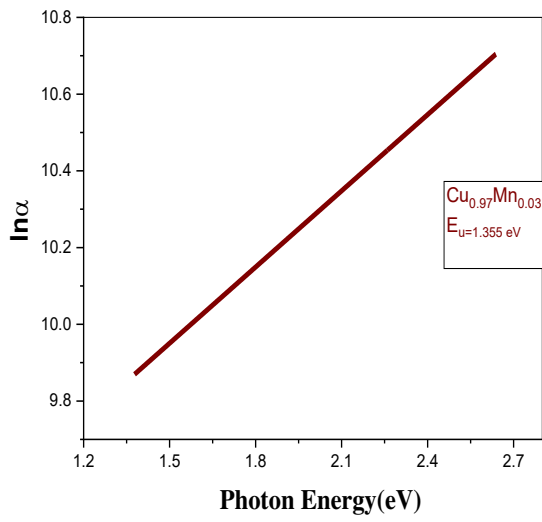
Urbach Tails Energy

(6-5-4) طاقة ذيول أورباخ (E_u)

تم حساب طاقة ذيول ارباخ (E_u) لأغشية اوكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn)، ويبين الشكل (4-17) قيم طاقة ارباخ والتي يمكن حسابها بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم لمنطقة الامتصاص الاسي بعد رسم العلاقة بين طاقة الفوتون ($\ln \alpha$) باستخدام المعادلة (2-11)، ومن الشكل (4-17) الذي يبين العلاقة بين ($h\nu$) و ($\ln \alpha$) نلاحظ ان قيمة طاقة ذيول اورباخ تكون صغيرة جدا مقارنة مع قيم فجوة الطاقة لأغشية (CuO) غير المطعمة وتبدأ قيمها بالانخفاض بزيادة نسبة التطعيم بسبب نقصان عدد مستويات الطاقة الموضوعية والتي أدت الى زيادة قيمة فجوة الطاقة، وهذا يدل أن السلوك البصري لطاقة اورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لفجوة الطاقة البصرية، والجدول (4-6) يبين قيم طاقة ارباخ لكل نسبة تطعيم من المنغنيز.

الجدول (4-6): قيم طاقة اورباخ لجميع الاغشية المحضرة

Samples	Urbach Energy E_u (eV)
CuO undoped	1.510
$Cu_{0.97}Mn_{0.03}O$	1.355
$Cu_{0.95}Mn_{0.05}O$	0.916
$Cu_{0.93}Mn_{0.07}O$	0.728
$Cu_{0.91}Mn_{0.09}O$	0.686



الشكل (4-17): العلاقة بين طاقة الفوتون و $(\ln \alpha)$ لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

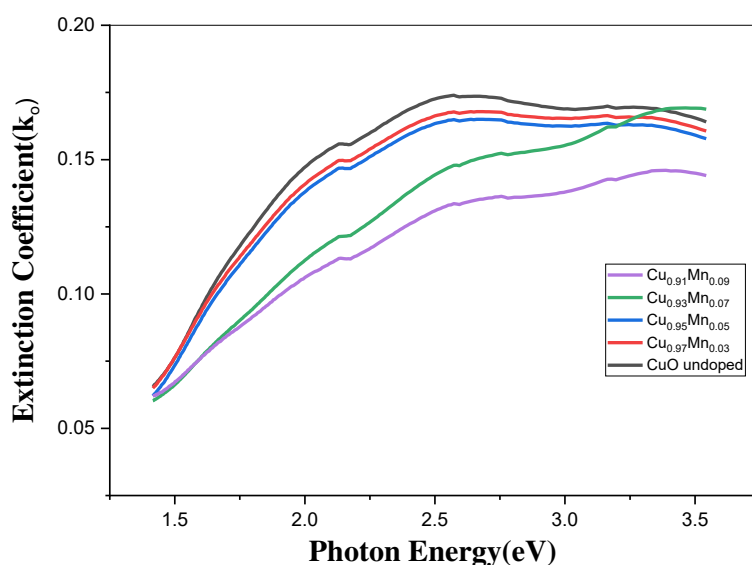
Optical Constant

(6-4) الثوابت البصرية

Extinction Coefficient

1- معامل الخمود (K^0)

تم حساب معامل الخمود (K^0) لأغشية اوكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn) باستخدام العلاقة (24-2) و الشكل (4-18) يوضح تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز، نلاحظ من الشكل ان سلوك معامل الخمود لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز يزداد بشكل ملحوظ عند الطاقات الفوتونية الواطئة ثم يزداد بشكل مفاجئ وسريع في مدى الطاقات الفوتونية العالية، وان هذه الزيادة تكون ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية، ونلاحظ من الشكل ايضا تشابها بين منحنى معامل الخمود ومنحنى معامل الامتصاص وذلك لان قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الامتصاص، اما عند التطعيم فنلاحظ انخفاضا في قيم معامل الخمود وانحرافها منحنياتها باتجاه الطاقات الفوتونية العالية بسبب التغيرات التركيبية التي حدثت للغشاء نتيجة التطعيم.

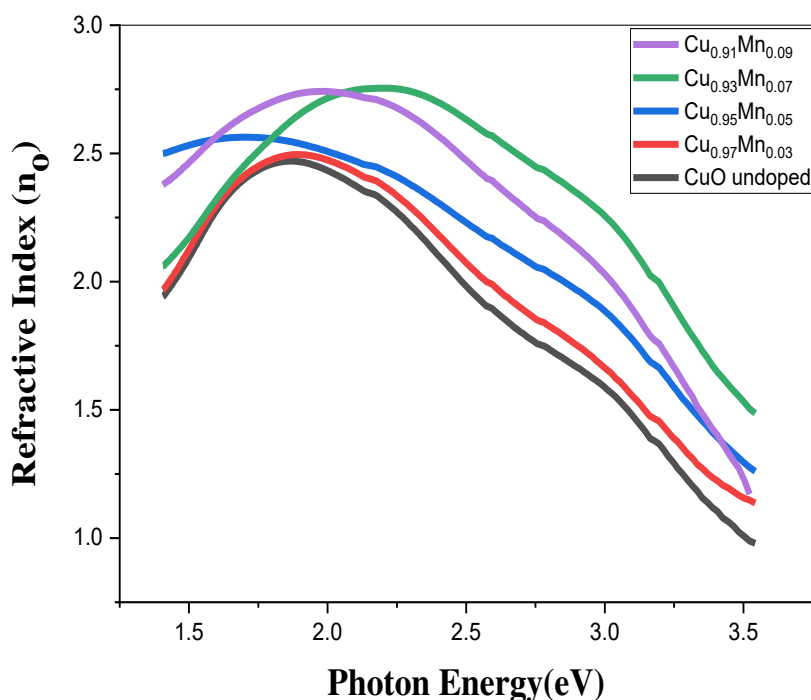


الشكل (4-18) يبين قيم معامل الخمود (k^0) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn).

Refractiv Index

2- معامل الانكسار (n_o)

تم حساب معامل الانكسار (n_o) وفق العلاقة (2-25) والشكل (4-19) يمثل التغير في معامل الانكسار كدالة للطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد النحاس غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز، أذ نلاحظ من الاشكال ان طبيعة منحنى معامل الانكسار (n_o) يكون مشابها تقريبا لطبيعة منحنى الانعكاسية وذلك بسبب ارتباط منحنى معامل الانكسار مع منحنى الانعكاسية بالعلاقة (2-23)، ونلاحظ من الشكل ايضا ان سلوك منحنى معامل الانكسار لأغشية المحضرة يزداد بصورة تدريجية مع زيادة طاقة الفوتون ثم ينخفض في مدى الطاقات العالية، والسبب يعود الى زيادة في قيم الانعكاسية ونقصان في قيم الامتصاصية مما يؤكد حدوث انتقالات الكترونية، وان قيم معامل الانكسار اخذت بالزيادة مع زيادة التطعيم، وانحراف قيم معامل الانكسار باتجاه الطاقات الفوتونية العالية.

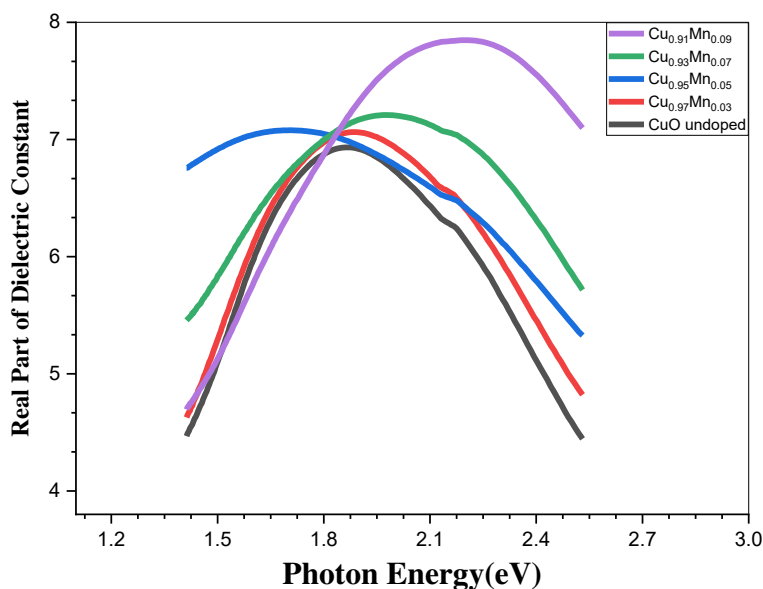


الشكل (4-19): معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتونات لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

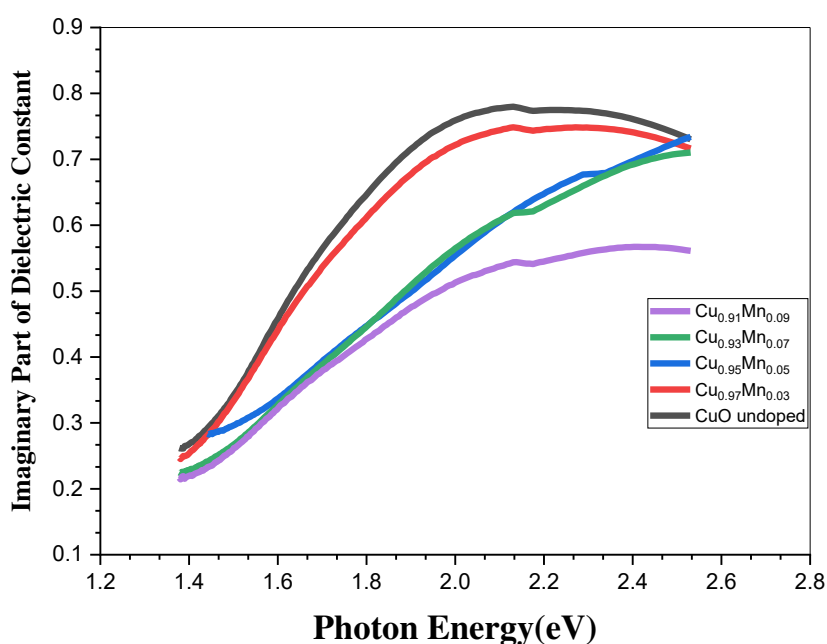
Dielectric Constant

3- ثابت العزل (ϵ)

تم حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل (ϵ_1) لجميع الأغشية المحضرة من العلاقة (2-32). الشكل (4-20) يبين العلاقة بين (ϵ_1) وطاقة الفوتون، نلاحظ ان (ϵ_1) للأغشية غير المطعمة يزداد بصورة تدريجية مع زيادة طاقة الفوتونات ثم ينخفض في الطاقات الفوتونية العالية ونلاحظ نفس السلوك لمنحنيات (CuO) المطعمة بالمنغنيز لكن هناك ازاحة لقمم المنحنيات باتجاه الطاقات العالية للفوتونات يصاحبها زيادة قيم (ϵ_1) مع زيادة نسب التطعيم بالمنغنيز، ومن خلال الشكل نلاحظ مدى التشابه بين منحنيات ثابت العزل الحقيقي (ϵ_1) ومنحنيات معامل الانكسار (n_0)، وان هذا التشابه ناتج من اعتماد حساب قيم الجزء الحقيقي من ثابت العزل على قيم معامل الانكسار اكثر من قيم معامل الخمود لان تأثير قيم معامل الخمود يكون قليلاً جداً مقارنة مع تأثير معامل الانكسار فيمكن اهماله، أما الجزر الخيالي من ثابت العزل (ϵ_2) فقد تم حسابه بحسب العلاقة (2-33)، والشكل (4-21) يبين العلاقة بين (ϵ_2) وطاقة الفوتون، نلاحظ من الشكل ان قيم (ϵ_2) لأغشية (CuO) غير المطعمة والمنغنيز تزداد مع زيادة طاقة الفوتون لكن عند التطعيم بالمنغنيز فان قيم (ϵ_2) تقل بزيادة نسب التطعيم وازاحة قمم منحنياتها باتجاه الطاقات الفوتونية العالي.



الشكل (4-20): ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية CuO غير المطعمة والمنغنيز.



الشكل (4-21): ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

Electrical Measurements

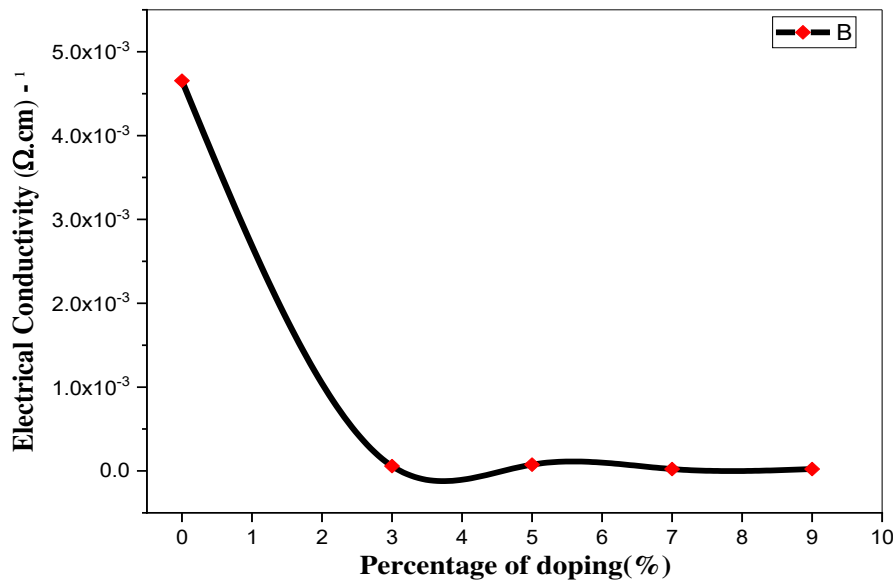
(7-4) القياسات الكهربائية

Hall Effect

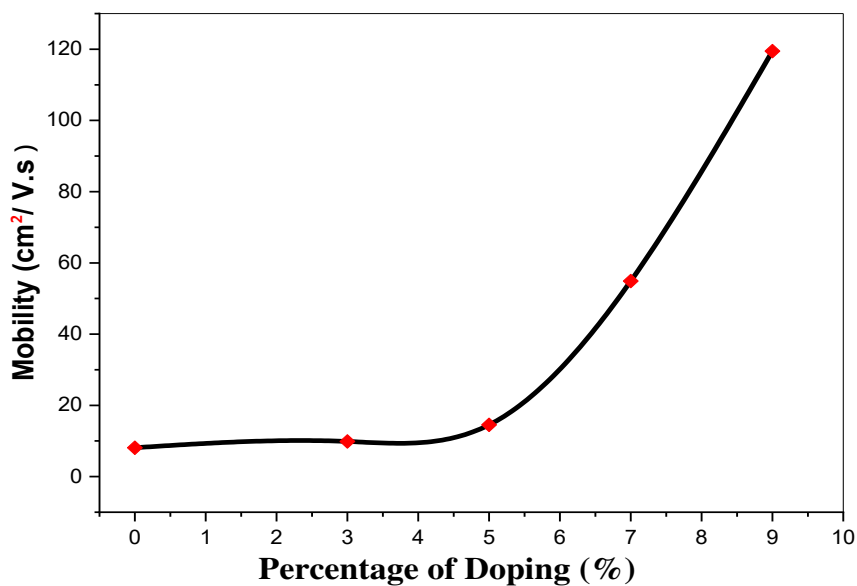
(1-7-4) تأثير هول

تم اجراء قياس تأثير هول ضمن درجة حرارة الغرفة وبوجود مجال مغناطيسي منتظم وكانت شدته (0.553) لأغشية أكسيد النحاس غير المطعمة (CuO) والمطعمة بالمنغنيز (Mn) وبنسب تطعيم (0.03, 0.05, 0.07 and 0.09 %)، أذ تم الحصول على قيم واضحة لمعامل هول (R_H) ولتركيز حاملات الشحنة الاغلبية (Majority) (n_p)، وقيم كل من التحركية (μ_H) (Mobility)، والتوصيلية الكهربائية (σ) (conductivity)، وكما مبين من الجدول (7-4). ومن الاشارة الموجبة لمعامل هول يتبين ان نوع حاملات الشحنة من النوع الموجب (p-type) ولجميع الاغشية المحضرة إذ لم تتأثر نوعية حاملات الشحنة بالتطعيم. ونلاحظ من الجدول ان قيمة معامل هول تزداد مع زيادة نسبة التطعيم بسبب ارتباط معامل هول بعلاقة عكسية مع تركيز حاملات الشحنة حسب العلاقة (2-35). ومن خلال الشكل (4-22) يمكن ملاحظة انخفاض في قيمة التوصيلية الكهربائية مع زيادة نسبة التطعيم والسبب هو تناقص تركيز حاملات الشحنة وقد يكون السبب هو ان الزيادة في تركيز ذرات المنغنيز (Mn) يؤدي الى دخولها في مواقع تعويضية لفراغات الاوكسجين وتكوين اواصر مع

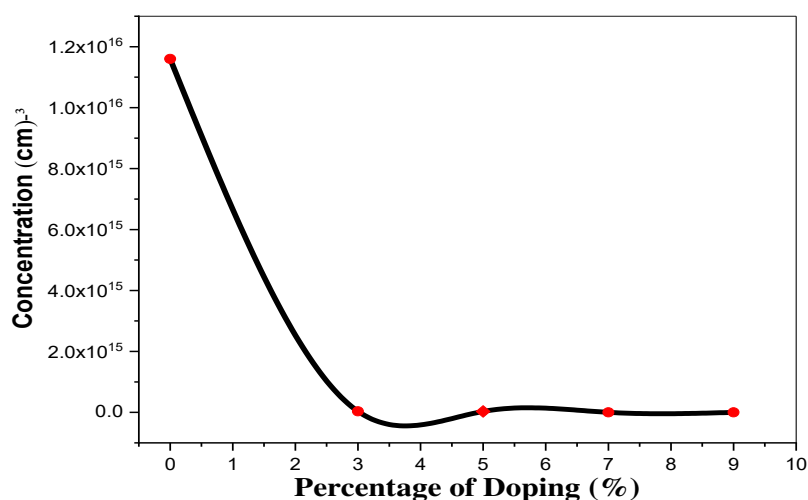
النحاس والتي تسبب نقصان في فراغات الاوكسجين وبالتالي نقصان في التوصيلية الكهربائية. ومن الشكل (4-23) يمكن ملاحظة ان التحركية للالكترونات تزداد مع زيادة التطعيم بسبب الزيادة الحاصلة في حدود الحبيبات و كثافة الانخلاع نتيجة النقصان في الحجم البلوري وبالتالي الزيادة في المقاومة ونقصان في قيم الموصلية.



الشكل (4-22): التوصيلية الكهربائية كدالة لنسب التطعيم للأغشية المحضرة.



الشكل (4-23): التحركية كدالة لنسب التطعيم للأغشية المحضرة.



الشكل (4-24): تركيز حاملات الشحنة كدالة لنسب التطعيم للأغشية المحضرة

الجدول (4-7): القياسات الكهربائية المحسوبة من قياس تأثير هول لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.

Sample	معامل هول R_H (cm ³ /C)	نوع الحاملات	تركيز الحاملات p (cm ⁻³)	التوصيلية (σ) ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	التحركية (μ_H) (cm ² /V s)
CuO undoped	1740.9	p-type	$3.58 \cdot 10^{15}$	$4.655 \cdot 10^{-3}$	8.103
Cu_{0.97}Mn_{0.03}O	180010	p-type	$3.46 \cdot 10^{13}$	$5.491 \cdot 10^{-5}$	9.885
Cu_{0.95}Mn_{0.05}O	191330	p-type	$3.26 \cdot 10^{13}$	$7.594 \cdot 10^{-5}$	14.531
Cu_{0.93}Mn_{0.07}O	2479600	p-type	$2.52 \cdot 10^{12}$	$2.214 \cdot 10^{-5}$	54.898
Cu_{0.91}Mn_{0.09}O	5298800	p-type	$1.18 \cdot 10^{12}$	$2.254 \cdot 10^{-5}$	119.482

(8-4) الاستنتاجات

Conclusions

- 1- أظهرت نتائج (XRD) أن أغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) والمرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بالرش بدرجة حرارة (400°C) هي ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع أحادي الميل ، وأن زيادة نسبة التطعيم ادت إلى نقص معدل الحجم البلوري بينما ازدادت كل من كثافة الانخلاع وعدد البلوريات.
- 2- إنَّ مربع متوسط الخشونة (RMS) والحجم الحبيبي و خشونة السطح يمكن السيطرة عليه من خلال التحكم بنسب التطعيم كما بينتها تحليلات (AFM)، وأن التطعيم بالمنغنيز أدى الى تناقص خشونة السطح عدا النسبة (5%).
- 3- يمكن التحكم بقيم النفاذية و الامتصاصية وفجوة الطاقة البصرية من خلال التحكم بنسب التطعيم.
- 4- تزداد قيم النفاذية لأغشية النحاس المطعمة بالمنغنيز بزيادة نسب التطعيم مما يجعلها ضمن اكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) ومناسبة للاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية كنافذة شفافة موصلة.
- 5- أدى التطعيم باوكسيد المنغنيز الى زيادة واضحة في قيم فجوة الطاقة البصرية ولكلا النوعين من الانتقالات الالكترونية. وهذه الصفات تجعل من الغشاء مفيدا في تطبيقات الخلايا الشمسية مثلا و في الكواشف ايضا.
- 6- يمتلك غشاء اوكسيد النحاس (CuO) توصيلية عالية، وان التطعيم بالمنغنيز (Mn) ادى الى نقصان هذه التوصيلية.
- 7- غشاء أوكسيد النحاس من النوع الموجب (p-type) ولم يؤثر التطعيم على نوعيته، وأنَّ التطعيم بالمنغنيز أدى الى نقصان في تركيز حاملات الشحنة في التراكيز العالية.
- 8- يمكن الاستفادة من هذا الغشاء في صناعة الخلايا الشمسية إذ يعمل كنافذة شفافة في الخلايا لان الامتصاصية تكون قليلة والنفاذية تكون كبيرة وأن افضل نسبة كانت للتطعيم هي (5%).

Future Works**(9-4) المشاريع المستقبلية**

- 1- دراسة تأثير تغير كل من درجة حرارة القاعدة والسلك على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المطعمة بالمنغنيز (Mn) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 2- دراسة تأثير اشعة كاما على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 3- تحضير اغشية النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) بطريقة التبخير الحراري ومقارنة الخصائص الفيزيائية التي تم الحصول عليها مع الخصائص الفيزيائية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.

Reference

المصادر

- [1]- K. L. Chopra, " Thin film phenomena ", Mc Graw–Hill, USA, (1969).
- [2]- J. R. Palmer, "Theoretical Model For Evaluating Transient Temperature Distribution In Rugate Optical Thin Film Coatings Subject To High Power Continuous Wave And Repetitive Pulsed Lasers." Thin Film Technologies II. Vol. 652. International Society for Optics and Photonics, (1986).
- [3]- L.Eckortova,"Physics of thin films",(Plenum Press), (1977).
- [4]- H .G . Rashid,"Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions" Ph .D .thesis, Al-Mustansiriya University, (1996).
- [5]- S. B. Ogale, "Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics" Springer Science and Business Media NewYork,(2005).
- [6]- K .L . Chopra and I. Kaur "Thin Film Device Applications" Plenum Press, New York, (1983).
- [7]- M . Krunks, "Thin Films for Photovoltaics by Chemical Methods", Tallinn University of Technology, Estonia,(2004).
- [8]- K. Seshan, "Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques" William Andrew Publ. Norwich, New York, U.S.A, (2001).
- [9]- G. B. Koppjochim, "Optical properties of thin semiconductor films", Internet Report, (2003).
- [10]- F. Simonies, M. Derleij, and G. Hoogendorn, "Solar Energy Mater", Vol. 1, (1979).
- [11]- A. K. Abs, A. K. Husen and R. H. Misho, "Investigation of optically allowed transitions of α -sulfur thin films" J. Appl. Phys, Vol. 58, No. 4, PP. 1640-1642, (1985).
- [12]- B.N.Chapman, "Glow Discharge Processes", John-Wiley and Sons Company, New York, (1980).
- [13]- K. Jennifer D. Traylor, and Walter T. Pawlewicz, "Optical and durability properties of infrared transmitting thin films." Applied optics Vol36.PP10 (1997).

[14]- M. A. Hassan," The Effect of Doping & Annealing In Some Physical Properties Of Cu₂S Thin Film Prepared By Spraying Pyrolysis", M.Sc.Thesis, University of Technology, (2006).

[15]- L. Maissel and R .G . Lang,"Hand Book of Thin Film Technology" ,McGrow-Hill , NewYork, (1970).

[16]- L.f. Member, Iaeng, Siegfried Selberherr, Giorgio C.Mutinat, Elise brunet, Stephan steinhauer, Anton kock, Jordi teva, Jochen kraft, Jorg siegert and Franz schrank, " Modeling spray pyrolysis deposition ", proceedings of the world congress onengineering, Vol II, London, U.K, (2013) .

[17]- J. D. Lee, H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. H. Kim, J. J. Lee, B. Y. Ahn and S. I. Kim, " Magnetic field effects on the surface morphology of Mn-Oxide films grown on ITO glass by using pulsed electrodeposition ", Journal of the korean physical society, Vol. 51No. 3, PP. 1109-1112, (2007) .

[18]- B . L . Sharma, and R. K. Purohit. Semiconductor heterojunctions. Vol. 5. Elsevier, 2015.

[19]-J. B. Forsyth and S. Hull," The Effect of Hydrostatic Pressure on the Ambient Temperature Structure of CuO", J. Phys. Condens. Matter 3, PP 5257-5261, (1991).

[20]-A. Willmes,"Taschenbuch Chemische Substanzen", Verlag Harri Deutsch, P.1195,(2001).

[21] - B.Balamurugan and B.R. Mehta, "Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation",Thin Solid Films,Vol.396,PP NO.1 (90-96), (2001).

[22]-WM. Sears and E. Fortin , " Preparation and Properties of Cu₂O/Cu Photovoltaic Cells", Solar Energy Mater ,Vol. 10, No.1 ,PP.93, (1984).

[23]- C.T. Hsieh, J.M. Chen, H . H. Lin, and H .C . Shih," Field Emission From Various CuO Nanostructures",Applied Physics Letters ,Vol. 83, No.16, PP3383-3385,(2003).

[24]- H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Z. Wu, S. Xie, and B. Zou," Controlled Synthesis of Monodispersed CuO Nanocrystals", Nanotechnology , Vol. 15, No.1, (2004).

[25]- X.P. Gao, J.L. Bao, G.L. Pan, H.Y. Zhu, P.X. Huang, F. Wu and D.Y. Song, "Preparation and Electrochemical Performance of Polycrystalline and Single Crystalline CuO Nanorods as Anode Materials for Li Ion Battery", J. Phys. Chem , Vol. 108, No.18, PP 5547–5551, (2004).

[26]- H.M. Xiao, S.Y. Fu, L.P. Zhu, Y.Q. Li, and G. Yang, " Controlled Synthesis and Characterization of CuO Nanostructures Through a Facile Hydrothermal Route in the Presence of Sodium Citrate ", European Journal of Inorganic Chemistry, Vol . 2007, No.14,PP 1966–1971 ,(2007).

[27]- M . Ando, T.Kobayashi and M.Haruta, " Optical CO Detection by Use of CuO/Au Composite Films" , Sensors and Actuators B: Chemical , Vol.25 , No.(1-3),PP 851-853, (1995).

[28]- P .O . Larsson, A. Andersson, R . L. Wallengerg, and B. Svensson, " Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron, and Manganese Oxide", Journal of Catalysis , Vol. 163, No.2 , PP 279-293 , (1996).

[29]- A. H. Reidies, " Manganese compounds ", Ullmann's encyclopedia of chemical technology, (2007).

[30]- نعمان سعد الدين ، " الكيمياء اللاعضوية-العناصر الانتقالية " ، الطبعة الاولى- 20 كلية العلوم جامعة بغداد ، (1980) .

[31]- S. V. Pauline, " Synthesis structural and morphological characterization of CTAB-Mn₃O₄ by Co precipitation method ", Internation Journal of chem tech research, Vol. 6, No. 7, PP. 3813-1815, (2014).

[32]- S. C. Ray, "Preparation of Copper Oxide Thin fFilm by the Sol Gel Like Dip Technique and Study of Their Structural and Optical Properties" , Soler Energy Materials and Soler Cell, Vol 68, PP 307-312, (2001) .

[33]- ماجد حميد حسوني، " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النحاس المشوب بأوكسيد الفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2003).

[34]- مازن حامد حسن، " دراسة الخواص البصرية والتركيبية لأغشية اوكسيد النحاس المشوب بالانديوم CuO:In"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2006).

- [35]- G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas, and D. Davazoglou, "Optical and Structural Properties of Copper Oxide Thin Films Grown by Oxidation of Metal Layers ", *Thin Solid Films* , Vol.515 , PP 2428–243,(2006)
- [36]-M.F. Al-Kuhaili , "Characterization of Copper Oxide Thin Films Deposited by the Thermal Evaporation of Cuprous Oxide (Cu₂O) " *Science Direct* , Vol.82, PP 623–629, (2008).
- [37]- S. Kose, F. Atay, V. Bilgin and I. Akyuz," Some Physical Properties of Copper Oxide Films", *Materials Chemistry and Physics*,Vol. 111 , PP 351–358,(2008).
- [38]- A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, and P. Lu," Controlled Growth and Characteristics of Single-Phase Cu₂O and CuO Films by Pulsed Laser Deposition", *Vacuum*, Vol. 83, PP 927-930,(2009).
- [39]- J.Y. Park, T .H . Kwon, S .W . Koh, and Y.C.Kang , "Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films",*Bull.Korean Chem, Soc*,Vol.32 , No.4,PP1331, (2011).
- [40]-M. R. Johan , M. S. M. Suan, N. L. Hawar, and H. A. Ching, "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition", *Int. J. Electrochem* ,Vol.6, PP6094 – 6104 ,(2011).
- [41]- A. Hoseini Mashhad-toroghi, N. Shahtahmasebia , E. Azhira , P. Madahia and M. Mashreghi , " Deposition of Copper Oxide Nanostructured Thin Films and Study of the Influence of Fe₊₃ Doped on the Structural, Optical and Antibacterial Properties of CuO Thin Films" ,*Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*,PP 852-854, (2012).
- [42]- R. A. Hammoodi, A. K. Abbas and A. K.Elttayef, "Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Prepared Via R.F.Magnetron Sputtering", *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management* ,Vol .3, No. 7, PP (2014).
- [43]- H.Hashim , " Preparation and Characterization of Nanostructured CuO Thin Films using Sol-gel Dip Coating ", the *International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications* ,(2015).

- [44]- F.Z. Chafi, A. Hadri, C. Nassiri, B. Fares, L. Laanab, N. Hassanain, and A. Mzerd, "Undoped CuO Deposited by Spray Pyrolysis Technique", J. Mater. Environ, Vol.7, No.1, PP 170-175,(2016)
- [45]- Z . T . Khodair, and N . H. Shallal. "Effect of Aluminum Doping on Structural Properties of CuO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis (CSP) Technique." Diyala Journal For Pure Science Vol. 13.3, PP 2 (2017).
- [46]- Zare Asl, Hassan, and Seyed Mohammad Rozati. "Spray deposited nanostructured CuO thin films: influence of substrate temperature and annealing process." Materials Research 21 (2018)
- [47]- A. H . Mustafa, , M. M. Sadeer, and S. A. Duha. "Preparation Doped CuO Thin Film and Studies of Its Antibacterial Activity." Acta Physica Polonica, A. 135.4 (2019)
- [48]- Hussain, Afnan N., Khaleel I. Hassoon, and Mustafa A. Hassan. "Effect of Annealing on Copper Oxide Thin Films and Its Application in Solar Cells." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 1530. No. 1. IOP Publishing, (2020).
- [49]- Hussin, Hadi Ahmed, et al. "Optical and structural properties of nanostructured CuO thin films doped by Mn." Journal of Green Engineering Vol. 10, Issue 9, September, (2020).
- [50]- مارتن.أكرين، " الخلايا الشمسية"، ترجمة الدكتور يوسف مولود مطبعة جامعة الموصل (1989).
- [51]- Y. N . AL-Jammal , "Solid State Physics", AL-Mousul University Press , Arabic Version, (1990).
- [52]- محمد امين سليمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى، "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكر العربية ، (2000).
- [53]- C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 8th Edition, Wiley and Sons Inc. John, (2005).
- [54]- S . M . Sze, " Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons Inc., 3th Edition (2007).
- [54]- J. A . Venables, "Introduction to Surface and Thin Film Processes", Cambridge University Press ,(2003).

[55]- S . Ben , "Solid state Electronic Devices "Hall International, Inc, USA, (1990).

[56]- Adler, D, B. B. Schwartz , and M. C. Steele. "Physical Properties of Amorphous Materials Plenum Press." New York (1985).

[57]- B. L. Mattes , L. Kazmarsk, 2nd Edition , "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Academic Press , (1980).

[58]- سلوان كمال جميل، بتول درعم بلاده، "مبادئ الالكتر وبصريات"، جامعة بغداد، (1991).

[59]- علي فؤاد الامين، " الخواص البصرية CdS و PbS ومزيجيهما"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، (1996).

[59]- أينا س سليمان المزبان، " الخواص البصرية والكهربائية لأغشية Cr_2O_4 و CO_3O_4 ومزيجيهما"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، (1997).

[61]- E. Elangovan, K. Ramesh, and K. Ramamurthi, " Studies on the Structural and Electrical Properties of Spray Deposited $SnO_2:Sb$ Thin Films as a Function of Substrate Temperature", Solid State Communications, Vol. 130 , No.8, PP 523-527 ,(2004).

[62]- صبحي سعيد الراوي، د.شاكر جابر شاكر، د-يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، جامعة الموصل، (1990) .

[63]- S . M . Sze and M. K. LEE, "Semiconductor Devices, Physics and Technology" John Wiley Sons, Inc, 2012.

[64]- M. A. Omer, " Elementary of Solid State Physics ", Addison Wesley Publishing Company, First Printing, (1975).

[65]- K.V. Ravi , " Imperfection and Impurities in Semiconductor Silicon" John Wiley and Sons, Ins,(1981).

[66]- S. M . Sze , " Semiconductors " 2nd Edition, (Cambridge press), (1989).

[67]- مؤيد جبرائيل يوسف "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزئين الاول والثاني، (1986).

[68]- عمار كاظم فرج الساكني، " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية كيريتيد الكادميوم الرقيقة والمشوبة بالهالوجينات "، رسالة ماجستير- كلية التربية – ابن الهيثم-جامعة بغداد(1998).

[69]- Simon, Steven H. "Lecture notes for solid state physics." Lecture Notes (2012).

[70]- معن محمد شاكر، محمود شكر مجيد، " أساسيات الالكترونيايات "، المعهد الفني، قسم الكهرباء، الموصل، (1987).

[71]- M . A . Fury " Electronic products, 2nd Edition, ", In electronic materials chemistry, H. B. Pogy, New York: Marcel Dekker, Inc, (1996).

[72]- عمار عباس ابراهيم، هناء ابراهيم متي عبد الأحد، " الكترونيايات أشباه الموصلات "، مطبعة الجامعة المستنصرية، الجزء الاول، (1990).

[73]- S. M. Sze, " Semiconductors Devises Physics and Technology ", Translated to Arabic by F. G. Hagaty and H. A. Ahmed, Baghdad, (1990).

[74]- Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).

[75]- A .G . Nilens, " Deep Impurity in Semiconductors" ,Wiley – Inter Science Publication ,(1973).

[76]- علية عبد المحسن شهاب، " اعتماد الخواص الكهربائية و البصرية لأغشية (As_2Se_3) المطعمة بالفضة على درجات الحرارة ونسب التطعيم"، اطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، (1998).

[77]- S. Dimitriev, " Under Standing Semiconductor Devices ", Griffth University , New York , Oxford , (2000).

[78]- رشا عزيز جبار ، " دراسة تأثير الأشابة في بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية ZnO الرقيقة والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير ، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، (2005).

[79]- G. Hass and R. E. Thun, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, (1966).

[80]- R. A. Smith, "Semiconductors" 2nd Edition, Cambridge University Press , (1987).

[81]- أ.د. نعيمة عبد القادر أحمد ، أ.د. محمد أمين سليمان، " علم البلورات و الأشعة السينية" ، الطبعة الأولى، مطبعة دار الفكر العربي، مدينة نصر- القاهرة، (2005).

[82]- وكاع فرحان الجبوري، منهر غالب حياتي، "الخواص الكهربائية و المغناطيسية للمواد"، مطبعة جامعة الموصل ، (1985).

[83]- Klug, Alexander, "X-ray Diffraction for Polycrystalline and Amorphous Material", John and Sons, (1974).

[84]- B. L. Theraja, "Modern Physics", S. Chandand Company (PVY), New Delhi, PP 170, (1987).

[85]- M. Caglar, S. Ilcan and Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films" , J. Sci, Vol.7 No .2, PP 153, (2006).

[86]- M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilcan , "The Determination of the Thickness and Optical Constants of the ZnO Crystalline Thin Film by Using Envelope Method" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 8, No. 4, PP 1410-1413, (2006).

[87]- C. Barret and B.T.Massalki, "Structure of Metals" Book, Oxford Pergamon, (1980).

[88]- غازي ياسين القيسي، "فيزياء الحالة الصلبة" و دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة، الطبعة الاولى، (2011).

[89]- S . Ilcan, Y.Caglar, M.Caglar, and F. Yaku phanoglu, "Structural, Optical and Electrical Properties of F-doped ZnO Nano Rod Semiconductor Thin Films Deposited by Sol-Gel Process", Applied Surface Science, Vol. 255, PP 2353-2359, (2008).

[90]- G. Patill, D . D .kajale, D .N . Chavan and N.K.Pawar, "Synthesis, Characterization and Gas Sensing Performance of SnO₂ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", Bull. Mater. Sci, Vol .34, No.1, PP 1-9, (2011).

[91]- K. Lang, A. Hite, R. Simmonds, R. Dermott, D. Pappas, J. M. Martinis, "Conducting Atomic Force Microscopy for Nanoscale Tunnel Barrier Characterization", Review of Scientific Instruments, Vol .75, No. 8, PP 2726–2731,(2004).

[92]- Giouroudi, J. Kosel and C. Scheffer, " Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Recent Patents on Materials Science, Vol.1, No 3, PP 200-208, (2008).

[93]- حازم فلاح سكيك، " الميكوسكوبات الالكترونية " شبكة الفيزياء التعليمية، غزة، (2013).

[94]- B. S. Majumdar, "FE-SEM Principle" New Mex. Tech-Materials Dep, (2009).

[95]- K. K. Singh, "Field Emission Scanning Electron Microscopy" Inc. Mater. Charact. Lab, (2012).

[96]- S. Al-Ani, "Studies of Optical and Related Properties of Thin Amorphous Films" , Ph.D. Thesis, Brunel University, (1984).

[97]- جعفر صادق محمد علي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية كبريتيد الكاديوم النانوية غير المشوبة والمشوبة بالألومينيوم"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2012).

[98]- N. F. Mott and E. A. Davis, 2nd edition , "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" , Clarendon Press . Oxford, (2014).

[99]- J. I. Pankove, "Optical Processes Semiconductors", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971).

[100]-J. Mullerova and P. Sutta, "On Some Ambiguities of the Absorption Edge and Optical Band Gaps of Amorphous and Polycrystalline Semiconductors" Commun.- Sci. Lett of the. Univ. Zilina, vol. 19, no. 3, pp. 9–15, (2017).

[101]- C. F. K.Lingshirn , "Semiconductor Optics", Springer Verlag, Berlin Hridelberg, 1st Edition, (1997).

[102]-H. Ahmed, Bahaa H. Rabee, H. Hakim, A.Hashim and S. R. Salman, " Preparation and Study of Optical Properties of (Polymer-Nickel Nit Composite", Advances in Physics Theories and Applications, Vol. 20, PP 152-157,(2013).

[103]- نادر فاضل حيوبي، خضير عباس مشجل، عبد الكريم حسين داغر، " تأثير شائبة الكلور على الانتقالات الإلكترونية لأغشية أكسيد النحاس المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مجلة كلية التربية، العدد الرابع، الجامعة المستنصرية، (1993).

[104]- G. S. Y. Kumar, H. S. B. Naik, A. S. Roy, K. N. Harish and R.Viswanath, "Synthesis Optical and Electrical Properties of ZnFe₂O₄Nanocomposit Nanomater Nanotechnol, Vol, 2, No.19, PP 192-199, (2012).

[105]- I. H. Khdayer, "Fabrication and Studing the Photoconducting Characteristics of in Sb Junction with Silicon as A single Crystal Semiconductor " , Ph. D Thesis, Baghdad University, (2005).

[106]- R. J. Elliot and A. F. Gibson, "An Introduction To Solid State Physics and It's Applications", printed in Great Britain, (1974).

[107]- F. Abeles, "Optical Properties of Solids", North-Holland, Publishing Co, (1972).

[108]- زياد طارق خضير، "تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية (APCVD) ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب ZnO:Fe"، أطروحة دكتوراه، كلية التربية أبن الهيثم، جامعة بغداد، (2011).

[109]- C . M .Wolfe, N . Holouyak, and G .B . Stillmau, "Physical Properties of Semiconductor", Printice Hall, New York,(1989).

[110]-M. Grundmann, "The Physics of Semiconductors" Springer-Verlag Berlin Heidelb, (2006).

[111]- F .Z. Chafi, A. Hadri1, C. Nassiri, B. Fares, L. Laanab, N. Hassanain, and A. Mzerd, " Undoped CuO Deposited by Spray Pyrolysis Technique" , J. Mater. Environ , Vol.7, No.1, p.p(170-175),(2016).

[112]- صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الالكترونيات" مطبعة جامعة الموصل، (1980).

[113]-Rui wang, Xiqian Yu, Jianming bai, Hong Li, Xuejie huang, Liquan chen, Xiaaqing Yang, " Electrochemical decomposition of Li_2Co_3 in NiO- Li_2Co_3 nanocomposite thin film and powder electrodes ", Journal of power sources, Vol. 218, pp. 113-118, (2012).

[114]- Milton ohring, " The materials science of thin films ", Academic press, san diego-New York-Boston-London sydney-Tokyo toronto, (1992).

[115]- J. A. Pankove, " Optical processes in semiconductors ", Prentice hall, Inc, Englewood cliffs, New jersey, (1971).

[116]- Kasturi L. Chopra, " Thin film phenomena ", Mc Graw-Hill, USA, (1969).

[117]- N. F. Habubi, N. A. Bakr, and S. A. Salman, " Optical parameters of amorphous selenium deposited by thermal evaporation technique " physical chemistry: An indian journal, Vol. 8, PP 54, (2013).

[118]- C. Hamaguchi, " Basic semiconductor physics ", Book, 2nd edition, Springer, (2001).

[119]- D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrisio, and C. Piccirillo, (Composition and Microstructure of Cobalt Oxide thin films), "Chem. Mater". Vol.13, PP 588-593, (2001).

[120]- G. I. Yepifanov, and Yu. A. Moma, "Introduction to Solid State Electronics", English Translation , Mir, (1984).

[121]- النقية (CdSe) ناهدة بخيت حسن، " الخواص التركيبية والكهربائية لأغشية سيانيد الكاديوم والمطعمة بالانديوم "، رسالة ماجستير، جامعة بابل، (1998).

[122]- S. J. Ling, J. Sanny, and W. Moebs, "University Physics Volume 3" Rice Uni.,(2018).

[123]-صبري جاسم محمد ، خلف ابراهيم خليل ، قتيبة عبدالرحمن عبد الجبار ، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة " ، مجلة تكريت للعلوم. Vol. 18, No 4, PP 175-182, (2013).

Abstract

(Cu_{1-x}Mn_xO) thin films were prepared with doping ratios (x= 0.003, 0.05, 0.07 and 0.09) by Chemical Spray Pyrolysis method on glass substrates with a thickness of (450±50 nm) and the substrates temperature was (400°C). The structural, optical and electrical properties of the prepared films were studied.

The results of XRD showed that all the films prepared with different doping ratios have monoclinic polycrystalline structures and the preferred growth direction for all films is ($\bar{1}11$), and it was found that the average crystal size decreases with the Increase of doping ratios of manganese. The lattice constants, the density of dislocations, the number of crystals per unit area and the Texture coefficient were calculated. In addition, the results of (AFM) showed a decrease in the root mean square roughness (RMS) except for the ratio (0.05%) and a decrease in surface roughness.

The optical properties of the prepared films were studied with different doping ratios by recording the absorption and transmittance spectrum at the wavelength range (300-900 nm), the results showed that the optical energy gap for the allowed direct electronic transmission increases with the increase in the doping ratio.

The optical constants were calculated for the prepared films with different doping ratios, which included (refractive index, Extinction Coefficient, real dielectric constant and imaginary dielectric constant) as a function of photon energy.

The electrical properties (Hall effect) were studied, which showed that the type of charge carriers is of the positive type (p-type) for all films, where the type of the charge carriers was not affected by doping, and an increase in the value of electrical conductivity at small ratios (0.03 and 0.05), then It starts decreasing with the increase in the ratios of manganese and at the ratios (0.05 and 0.09), while the mobility increases with the increase in doping ratios.