



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



دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية  $Cu_{1-x}Mn_xO$  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

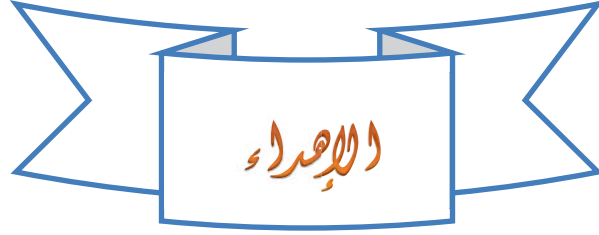
## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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 رؤسائى

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.

يسرنى 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 ابده 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 ( $450\pm 50$  nm) عند درجة حرارة القاعدة ( $400^\circ\text{C}$ )، 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 الخاط	(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 ( $\alpha$ )	(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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	(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 ( $\alpha$ ) 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 ( $k^\circ$ ) 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	التحركية 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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	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

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

-	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	$\delta$
$cm^{-1}$	معامل الامتصاص	$\alpha$
$eV/m^2 \cdot S$	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	$\epsilon$
-	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري	$\epsilon_1$
-	الجزء الخيالي لثابت العزل البصري	$\epsilon_2$
$S^{-1}$	تردد الفوتون الساقط	$\nu$

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

# الاختصارات

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

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) .

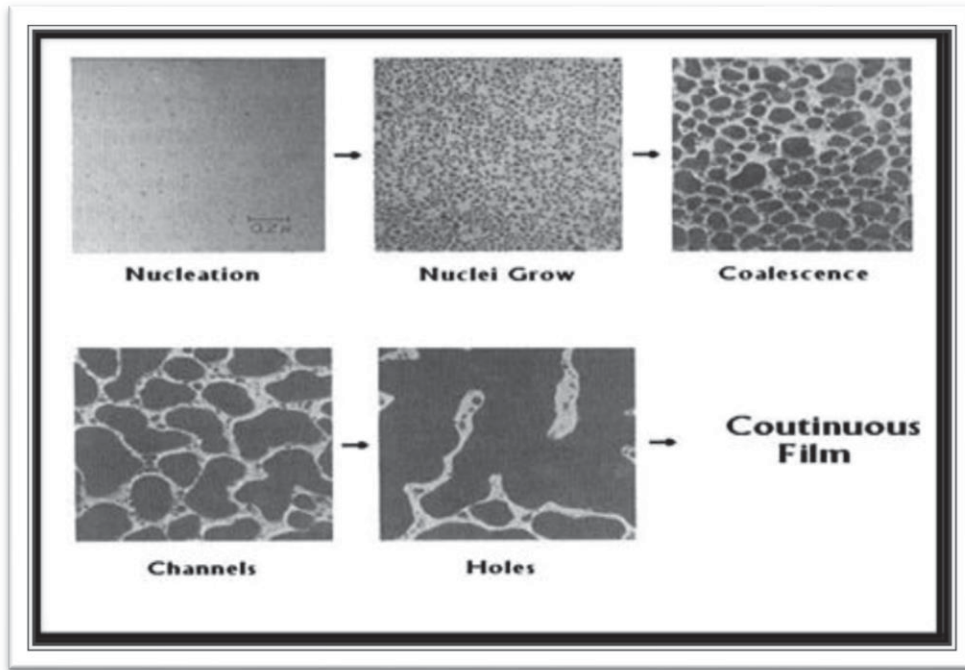
2- انتقالها إلى القاعدة أو الجزء المراد طلاؤه خلال وسط ناقل.



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 بوساطة المركبة العامودية للسرعة لتبدأ بالتكاثف على سطح القاعدة، وهذه المواد المكثفة تبدأ بالتفاعل فيما بينها مكونة عناقيد (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]:-

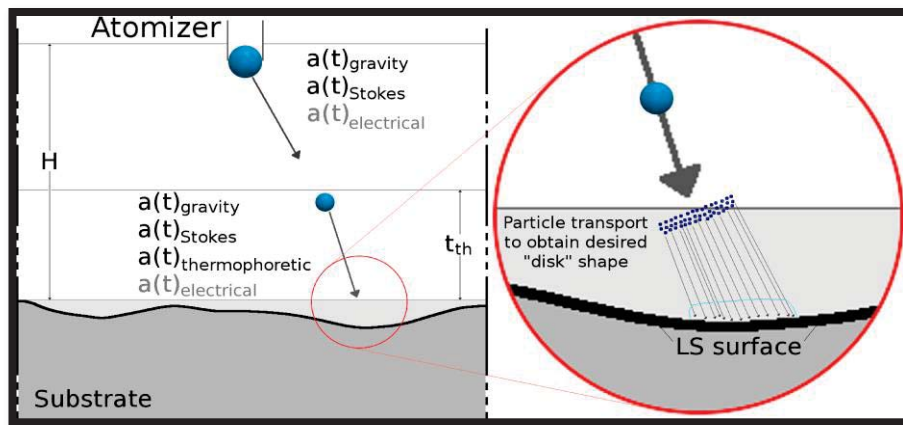


الشكل (1-1) : رسم توضيحي لمراحل تكوين الأغشية الرقيقة [15].

(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 التريز 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 الأوانة 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 أكسيد 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 (المريئي-المنطقة تحت الحمراء) أما الاسماء العلمية للأوكسيد فهي (cupricoxide) و (tenorite) [19,18]. وهناك عدة طرق لتحضير أوكسيد النحاس ومنها [20]:

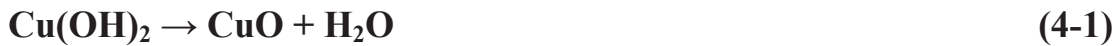
1- تسخين فلز النحاس إلى الاحمرار بدرجة حرارة (800°C) ويمرر الهواء على الفلز أي (أكسدة هوائية) بحسب المعادلة :



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 :



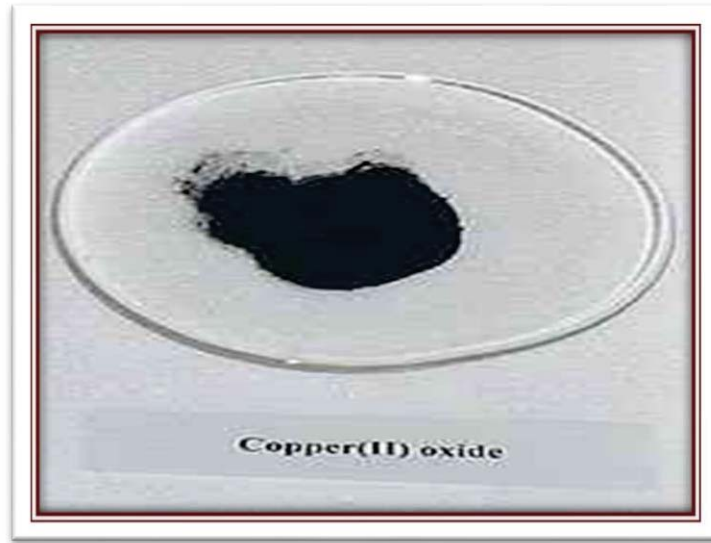
3- من ترسيب هيدروكسيد النحاس الناتج من تفاعل كبريتات النحاس مع هيدروكسيد الصوديوم ويسخن المحلول الناتج إلى درجة الغليان ويطرسب أوكسيد النحاس بحسب المعادلات :



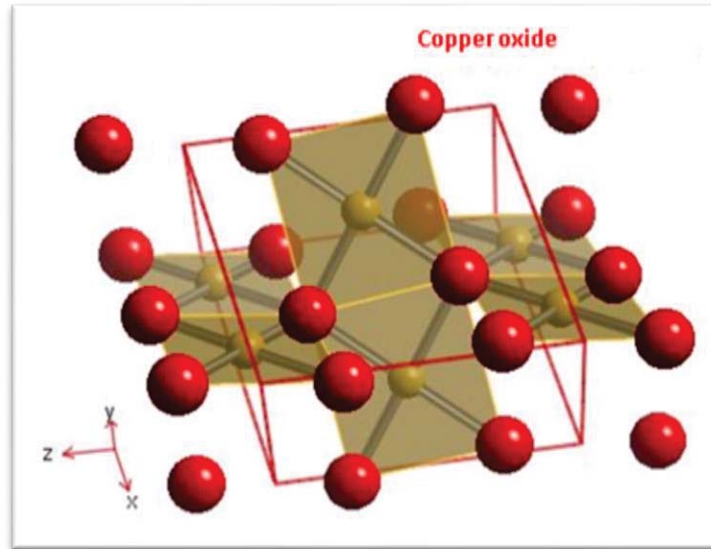
أوكسيد النحاس له عدة خصائص :-

- 1- لونه بني غامق مائل إلى اللون الاسود والشكل (3-1) يُبيِّن 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 (10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>) 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 <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	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)**

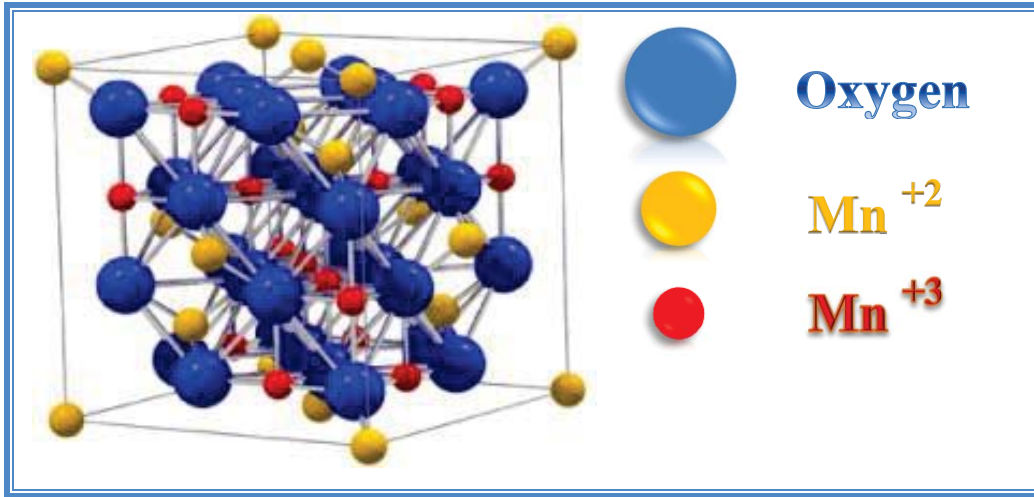
إنَّ خام المنغنيز له أهمية كبيرة في مجال صناعة الصلب والسبائك الحديدية وهو يدخل في صناعات مختلفة منها صناعة الدوائر الإلكترونية والأدوات المعدنية وإستخدامات صناعية أخرى متعددة يمكن إيجازها كالتالي [29]:-

- ❖ 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [17].

### (8-1) استخدامات أوكسيد المنغنيز (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

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

## Previous Studies

## (9-1) الدراسات السابقة

♣ 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 (Cu<sub>2</sub>O) وعند درجات حرارة (400-500°C) ينتج طور (CuO). أما نتائج القياس البصري فقد أظهرت أن قيمة فجوة الطاقة للطور (Cu<sub>2</sub>O) 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-Cu<sub>2</sub>O) 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 (Cu<sub>2</sub>O) 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(Cu<sub>2</sub>O) وقيمتها لـ(CuO) تكون ضمن المدى (1.05 eV-1.2 eV) [35].

♣ حصل الباحث (Al-Kuhaili) سنة (2008) على أغشية أكسيد النحاس (CuO - Cu<sub>2</sub>O) بأستعمال تقنية التبخر الحراري بالفراغ لمسحوق (Cu<sub>2</sub>O) على قواعد زجاجية و درجات حرارة مختلفة ضمن سمك (200nm). إذ تم تلدين الاغشية في درجة حرارة (100-300°C) لأغشية (Cu<sub>2</sub>O) و (300-450°C) لأغشية (CuO) ودرست الخصائص التركيبية للأغشية التي تم تحضيرها إذ وجد أنه غشاء (Cu<sub>2</sub>O) 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 (Cu<sub>2</sub>O) 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-Cu<sub>2</sub>O) 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 وبسمك (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  $(\text{CuO}_2)$  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 التريذ 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  $(\text{Cu}_2\text{O})$  بدرجة حرارة ( $200^\circ\text{C}$ ) وعند درجة حرارة ( $300^\circ\text{C}$ ) تم الحصول على مزيج من  $(\text{CuO})$  و  $(\text{Cu}_2\text{O})$  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 التريذ 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 أكسيد النحاس بأسمك 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 والنفذية 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 خلات 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 أكسيد 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 ( $\delta$ ) 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 قمتين عند  $36^\circ$  و  $39^\circ$ ، 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 ( $35.6^\circ$ ) و ( $38.73^\circ$ )، 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  $400^{\circ}\text{C}$ ، 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 طوبغرافية 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.