



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الفيزياء



تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

مشروع بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم _ قسم الفيزياء
وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علم الفيزياء

من قبل الطالبة

نداء علي حسين ذياب

بأشراف

أ.د. ناهدة بخيت حسن



Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Babylon
College of Science
physics department



Thin Films Preparation Techniques

A research project submitted to the Council of the College of Science – Department of Physics
As part of the requirements for obtaining a Bachelor's degree in Physics

student name

Nedaa Ali Hussein Thiab

Supervisor

Dr. Nahida Bukheet Hasan

1445 A.H

2024 A.D

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ إِنَّ اللَّهَ يُدْخِلُ الَّذِينَ آمَنُوا وَعَمِلُوا الصَّالِحَاتِ جَنَّاتٍ تَجْرِي مِنْ
تَحْتِهَا الْأَنْهَارُ يُحَلَّونَ فِيهَا مِنْ أَسَاوِرَ مِنْ ذَهَبٍ وَلُؤْلُؤًا وَلِبَاسُهُمْ فِيهَا
حَرِيرٌ* وَهُدُوا إِلَى الطَّيِّبِ مِنَ الْقَوْلِ وَهُدُوا إِلَى صِرَاطِ الْحَمِيدِ }

صدق الله العلي العظيم

(سورة الحج - الآية (٢٣-٢٤))

اقرار المشرف

أشهد إن إعداد البحث الموسوم بعنوان { تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة } ، من قبل الطالبة (نداء علي حسين نيااب) قد جرى تحت اشرافي في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة بابل وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الفيزياء .

المشرف :- أ. د. ناهدة بخيت حسن

المرتبة العلمية :- استاذ

التوقيع :-

التاريخ :- / / ٢٠٢٤

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصيات المتوفرة ارشح هذا البحث للمناقشة

اسم رئيس القسم الفيزياء :- أ. م. د. سميرة عدنان مهدي

المرتبة العلمية :- استاذ مساعد

التوقيع :-

التاريخ :- / / ٢٠٢٤

العنوان :- جامعة بابل_ كلية العلوم / قسم الفيزياء

إهداء

إلى أمي رمز التضحية والعطاء ...

إلى والدي الذي اعطاني الثقة كي أستمر ...

إلى أشقائي الذين كانوا نعم السند لي ...

إلى كل من آمن بي ودعمني خلال مسيرتي ...

إلى كل من طلب العلم وابتغى إليه سبيلاً ...

أهدي إليكم جميعاً ثمرة هذا الجهد

سائله المولى عز وجل أن ينفعنا به وأن يتقبله ويجعله في ميزان حسناتي

الشكر والعرفان

لا يسعنا بعد الانتهاء من إعداد هذا البحث إلا أن أتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى
استاذتي الفاضلة

الدكتورة ناهدة بخيت حسن

التي تفضلت بالإشراف على هذا البحث ، حيث قدمت لي كل النصح والإرشاد طيلة فترة
الإعداد فلها مني كل الشكر والتقدير .

كما لا يفوتني أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى كل أساتذة
قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بابل .
لهم مني كل الشكر و التقدير .

نداء

الخلاصة :

تمت دراسة تكنولوجيا الأغشية الرقيقة جيداً باعتبارها رائدة في جميع أنحاء العالم مع تطورات علمية جديدة للغاية، وتثبت الحقائق أن تكنولوجيا الأغشية الرقيقة كانت وستظل ذات قيمة لا تقدر بثمن بالنسبة للأبحاث المبتكرة حول التطبيقات الجديدة لتحقيق فوائد مجتمعية. من بين التطورات الرئيسية الجديدة بالملاحظة في مختلف مجالات الحفز الكيميائي، تعد الأغشية الرقيقة بواسطة PVD و CVD من أهم التحديات العالمية حتى الآن. وبالتالي، فإن البحث في الإنجازات التكنولوجية الفريدة للأغشية الرقيقة قد يمهّد الطريق لطلاء الأغشية الرقيقة على المستوى الذري، وهو ما قد يكون علامة على الطاقة الخضراء في المستقبل.

Abstract

Thin film technology is well studied as a forerunner across the world with highly novel scientific developments, and facts establish that thin film technology has been, and will continue to be, invaluable to innovative research on novel applications for societal benefits. Among the major noteworthy developments in different fields of catalysis, thin films by PVD and CVD are the most important worldwide challenges thus far. Thus, research on unique thin film technological achievements might pave the way for coating thin films on an atomic scale that may perhaps be a sign of green energy in the future.

جدول المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
	الخلاصة .	
الفصل الاول : (مقدمة عامة عن الاغشية الرقيقة)		
١	المقدمة .	١-١
٢	الأغشية الرقيقة Thin films	٢-١
٢	استعمالات الاغشية الرقيقة	٣-١
٢	انواع الأغشية الرقيقة	٤-١
٣	تطبيقات الأغشية الرقيقة	٥-١
٩	الهدف من البحث	٦-١
الفصل الثاني : (الخواص البصرية للأغشية الرقيقة)		
١١	المقدمة	١-٢
١١	الخواص البصرية	٢-٢
١١	النفاذية	١-٢-٢
١٢	الامتصاصية	٢-٢-٢
١٣	معامل الامتصاص	٣-٢-٢
١٣	معامل الخمود	٤-٢-٢
١٤	حافة الامتصاص الاساسية	٥-٢-٢
١٥	الانتقالات الالكترونية	٦-٢-٢
١٧	معامل الانكسار	٧-٢-٢
١٨	الانعكاسية	٨-٢-٢
١٩	قيم الثوابت البصرية	٩-٢-٢
الفصل الثالث : (تحضير الاغشية الرقيقة)		
٢١	المقدمة	١-٣
٢٣	الطرق الفيزيائية	٢-٣
٢٧	الطرق الكيميائية	٣-٣
٣٤-٣١	المصادر	

الفصل الأول

مقدمة عامة عن الاغشية الرقيقة

الفصل الاول

(مقدمة عامة عن الاغشية الرقيقة)

١-١ المقدمة

تعد دراسة المواد لأغشية الرقيقة احدي الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول علي خواصها بشكلها الطبيعي ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحده او طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا. ان فيزياء الاغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبه والذي تبلور عنها واصبح فرعا قائما بحد ذاته اذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جدا قد لا يتعدى واحد نانو متر [١].

أن تقنية الاغشية الرقيقة واحده من اهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات وقد شهد مجال الاغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء اللذين حضرو اغشيه معدنيه رقيقه بطريقه التفاعل الكيميائي [٢].

في حين تمكن العالم (Faraday) عام (١٨٥٧) من الحصول علي غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخر الحراري ، اما في عام (١٨٧٦) قام العالم (Adams) بتحضير اغشية رقيقه من السيلينيوم المرسب علي البلاتين اما الصفات الفيزيائية فقد بدأت دراساتها مع بدايه القرن العشرين وحققت البحوث قفزه سريعه في هذا المجال ان التطور الحاصل في مجال تحضير الاغشية الرقيقه ادي الي تنوع البحوث الخاصه بدراسه الخواص الفيزيائية لهذه الاغشية الرقيقة ولتحضير الاغشية ذات مواصفات علي درجه عاليه من النقاوه والدقه والسيطره على سمك الغشاء ونظرا لخواص الاغشية الرقيقه المميزه واهميتها الكبيره فقد تعددت استخداماتها وتطبيقاتها العمليه والصناعيه في مجالات متعدده وهي تستخدم في الوقت الحاضر في بناء المكونات الإلكترونيه للنبائط المعقدة كما لها اهمية كبيرة في صناعة الخلايا الشمسية والمقاومات والترانزستورات [٣].

٢-١ الأغشية الرقيقة Thin films

(الأغشية الرقيقة) هي طبقة او عدة طبقات من الذرات او الجزيئات والتي تمتلك خواص فريدة هامة تختلف عنها اذا كانت عبارة عن جسم سميك كالصفات الفيزيائية والهندسية وعلي توازن تركيبها المايكروي ولقلة سمك هذه الاغشية وسهولة تشققها لذلك ترسب علي مواد اخري تستخدم كقواعد ترسيب ويعتمد نوع القاعدة علي طبيعة الاستخدام والدراسة مثل الزجاج والكوارتز والسيلكون والالمنيوم [٤].

٣-١ استعمالات الاغشية الرقيقة

تستعمل الاغشية الرقيقة في صناعة متعددة اذا تدخل في تركيب الاجهزة الالكترونية بشكل مقاومات ومنتسعات وترانزسترات وغيرها وتعد اساسا لتصنيع الخلايا الشمسية والضوئية كما تدخل في صناعة الكواشف الكهربائية ضمن مديات طيفية محددة ولها كثير من التطبيقات عادة تستخدم الاغشية كموصلات في الدوائر الكهربائية وفي بناء المحثات والمنتسعات [٥].

٤-١ انواع الاغشية الرقيقة

١. اغشية المعادن والسبائك : تستخدم هذه الاغشية كمقاومات كهربائية ومن المعادن المفضلة في المجال المعادن الانتقالية وسبائكها حيث تمتاز بمقاومتها العالية مقارنة بالسائل الاخري وذلك بسبب تداخل حزم الطاقة المملؤه جزئيا مع حزم الطاقة الفارغة جزئيا اضافة الي ذلك فان محدودية الغشاء الرقيق تساهم في تغير المقاومة النوعية بين الاستطاره السطحية وهي صفة في مميزة للاغشية المصنعه من هذه المواد .يمكن التحكم بمقاومة الاغشية عندما يكون سمك الغشاء اقل من معدل المسار الحر الالكتروني فتستقر الالكترونات عند السطح في حالة تسليط مجال كهربائي وكذلك عند اسطدام الالكترونات مع النويات والتي يكون حجمها مساويا او اقل من معدل المسار الحر للالكترونات مما يزيد من مقاومة الاغشية المعادن والسبائك [٦].

٢. اغشية مزيج المعادن والعوازل : درست هذه الاغشية منذ سنوات عده وان النظرية التي تفسر سلوك المزج المصنع كغشاء رقيق تدعم المساميه حيث تعتمد علي مبداء التركيز الحرج للمادة الموصلة فعندما يكون تركيز المادة اعلي من القيمة الحرجة عندما يمكن اعتبار الغشاء شبكة متصلة من

الشعيرات المعدنية اما اذا كان تركيز المادة الموصلة اقل من القيمة الحرجة فلا تكن الفوصل متصلة مع بعضها بصورة جيدة لتمثل مسارات معدنية ولذلك يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محده حيث الانتقال الالكتروني يتطلب اثاره حرارية للتغلب علي القوة الكهربائية المستقرة [٧] .

٣. **الاعشية غير المتبلورة** : يستخدم هذا النوع من الاعشية في صناعة الافلام الجافه والمفاتيح الكهربائية وكاشف الاشعة تحت الحمراء والتصوير الضوئي اما اكاسيد المواد الداخلية في تكوين تلك الاعشية فتستخدم في الدوائر الكهربائية المتكاملة وترجع اهمية الاعشية الرقيقة غير المتبلورة الي امكانية تحضيرها في مساحات كبيرة يمكن الاستفاده من في التطبيقات الصناعية .

٤. **الاعشية الموصلة الكهربائية** : يستخدم هذا النوع من الاعشية في اجهزة قياس شدة الضوء وفي التصوير الفوتوغرافي الضوئي وكواشف حزم الضوء للاغراض السينية وفي الاستنساخ الضوئي . ان التطبيقات تعتمد علي فكرة التوصل الكهربائي حيث ان تفاعل الامتناع من المواد الموصلة ضوئيا يؤدي الي تغير الايصاله لتلك المواد وان اكثر المواصلات الضوئية تظهر امتصاصه عالية لجزء محدود من الطبقة وخاصة عند الطبقات الرقيقة من سطوح المواد الاصلية للمواد لاتتأثر بالسلك لذلك تستخدم اعشية رقيقة لا يتعدى سمكها احيانا مايكرونا واحد [٨].

١-٥ تطبيقات الأعشية الرقيقة

أولاً: على الرغم من أن تقنية الأعشية الرقيقة معروفة منذ قرن إلا أنها لم تدخل حيز التطبيق العلمي إلا منذ أربعة عقود مضت حيث أن اهتمام العلماء بتقنية الأعشية الرقيقة أتاح فرص تطورها بشكل كبير. التطور السريع في مجال الحاسوب أدى إلى الحاجة إلى مواد ذات سعة تخزين عالية مما زاد الاهتمام بدراسة الخواص المغناطيسية للأعشية الرقيقة حيث أن العلماء اهتموا بهذه التقنية لإيجاد مواد عالية القدر التخزينية لتلبي حاجة السوق العالمي [٩].

وأدى البحث في الخصائص الفيزيائية للأعشية الرقيقة إلى تصنيع أجهزة الكشف التي تعمل بالأشعة تحت الحمراء وتضيق الخلايا الشمسية والأفلام فائقة التوصيل والطلاءات الزخرفية المضادة للتآكل.

ثانياً: فضلاً عن توليد الأفكار الجديدة لصنع أجهزة جديدة، كان الأساس في البحوث هو فهم الخواص الفيزيائية لهذه الأعشية الرقيقة. مما أسهم ذلك بدوره في زيادة القدرة على صنع أجهزة ذات خصائص يمكن التنبؤ بها. حيث أن المؤثرات لها دورها الأساسي في تغير خصائص الأعشية الرقيقة مثل نوع

الركائز التي ترسب عليها الأفلام وكذلك الطريقة التي تستخدم في تحضير الأفلام والمعالجة الحرارية للأفلام بعد التحضير كل هذا ينتج عنه أفلام لها خصائص مختلفة وجديدة والتي يمكن الاستفادة بها في تصنيع أجهزة جديدة [٩].

ثالثاً: أن بداية البحث في تقنية الأغشية الرقيقة والبحث عن مواد أخف في الوزن لاستخدامها في مجال الدفع والفضاء كانت باهظة التكاليف ولكن الاتجاه الحديث هو البحث عن أغشية رقيقة رخيصة الثمن والتي من الممكن استخدامها في مجالات القطاع المنزلي .

والأفلام الرقيقة من المواد تستخدم في العديد من التطبيقات مثل الأجهزة الالكترونية من أشباه الموصلات والاتصالات اللاسلكية والدوائر المتكاملة والمقومات والترانزستورات والخلايا الشمسية والثنائيات الباعثة للضوء وفي شاشات العرض وفي الذاكرات المغناطيسية وأنظمة الصوت والفيديو والأقراص المدمجة والطلاءات البصرية والمكثفات متعددة الطبقات والنوافذ الذكية ورقائق الكمبيوتر... إلخ [١٠].

ومن هذه التطبيقات:

(١) الطلاءات البصرية: (Optical Coating)

إن الطلاء الضوئي هو عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من المادة ترسب على ركائز مثل العدسات والمرايا التي تغير من انعكاسها ونفاذيتها للضوء.

وأحد أنواع هذه الطلاءات يعتمد على جعل المادة غير عاكسة وهذا النوع يستخدم غالباً في العدسات. أما النوع الآخر من هذه الطلاءات فإنه يزود نسبة انعكاس المواد لتصل إلى ٩٩.٩٩% وهذا النوع يستخدم في المرايا والمرشحات [١١].



الشكل (١-١) الطلاءات البصرية [١١].

٢) الخلايا الفوتوفولتية : Photovoltaic cells

في لوحة الطاقة الشمسية المألوفة يتم تحويل الطاقة الضوئية (طاقة الفوتونات الساقطة) إلى طاقة كهربائية وذلك في خلية تحتوي على طبقتين رقيقتين من السيلكون البلورية. وكان الاتجاه إلى استبدال السيلكون البلوري حيث أنه مكلف جداً بالسيلكون الأمورفي وبالخلايا رخيصة الثمن مما أدى العلماء إلى البحث عن مواد أخرى عضوية وصناعة الخلايا الفوتوفولتية منها وذلك بترسيب عدة طبقات بدل من طبقتين لإنتاج الطاقة الكهربائية وإنتاج هذه الخلايا منخفضة التكلفة سوف يكون بمناسبة نقطة انعطاف كبرى في سوق صناعة الخلايا الشمسية مما يجعل المرحلة أكثر نضجاً ونمواً [١٢].



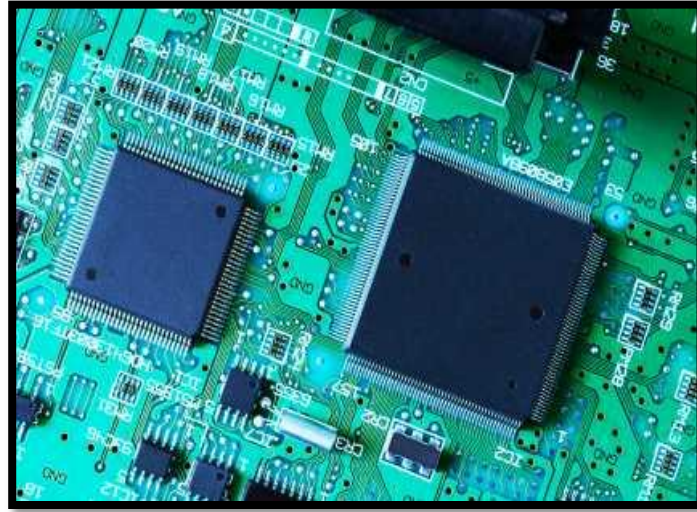
الشكل (٢-١) لوحة الطاقة الشمسية [١٢].

٣) أشباه الموصلات : Semiconductors

تاريخياً اعتمدت صناعة أشباه الموصلات علي شرائح رقيقة ثنائية الأبعاد ومسطحة والتي بدورها تستخدم في الدوائر الالكترونية لجميع الأجهزة الالكترونية والكمبيوتر. وهذا الغشاء الرقيق جداً (يصل سمكه إلى بضعة مئات من النانومترات) تصنع من المواد الزجاجية أو البلاستيكية المرنة فتح مجالاً واسعاً أمام صناعة الالكترونيات.

وبالإضافة لذلك رقة هذه المواد جعلت منها مكاناً مناسباً لترسيب مواد أخرى عليها مما يضاعف عدد الدوائر الالكترونية في حجم صغير جداً مثل الدوائر المتكاملة والتي لا يتعدى حجمها إلى بضعة سنتيمترات وبها آلاف الدوائر الالكترونية. وصغر حجمها يجعلها منخفضة استهلاك الطاقة وبتيح تصنيعها في ثلاثة أبعاد. وتستخدم تقنية أغشية رقيقة من أشباه الموصلات في تطبيقات أخرى مثل: صناعة الخلايا الشمسية والبطاقات الذكية وفي العديد من المجالات الطبية، والأغشية الرقيقة من السيلكون أو الجرمانيوم شبه

الموصل هي مثيرة للاهتمام بشكل خاص حيث أن الجرمانيوم له ثورة عالمية على اختصاص الضوء أكثر من السيلكون مما يجعله أكثر استخداما في الكاميرات الضوئية العالية النقاء والمنخفضة التكاليف. [١٣]



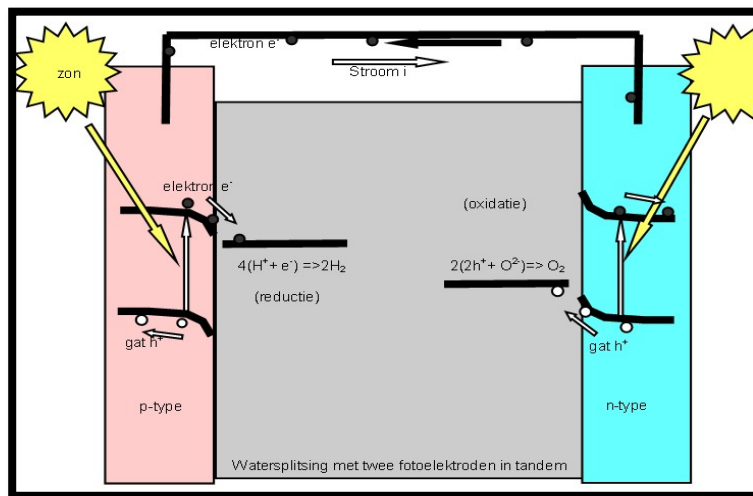
الشكل (٣-١) أشباه الموصلات ، شرائح رقيقة ثنائية الأبعاد ومسطحة [١٤].

٤) الخلايا الكهروضوئية الكيميائية Photo Electrochemical cells

في تجارب photoelectrichmical يتم تشجيع الإلكترون بالضوء مما يجعل المادة تمتص الضوء وتعطي تيارا كهربائيا (photocurrent).

واعتماد هذا التيار الكهربائي على الطول الموجي للضوء الساقط وعلى فرق الجهد بين الأقطاب وعلى محلل التوصيل يعطينا فكرة عن طبيعة (photoprocces). وتتم عملية التحلل الضوئي على سطح الأقطاب الكهربائية. وبذلك تتحول الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية ويمكن الاستفادة منها في التطبيقات

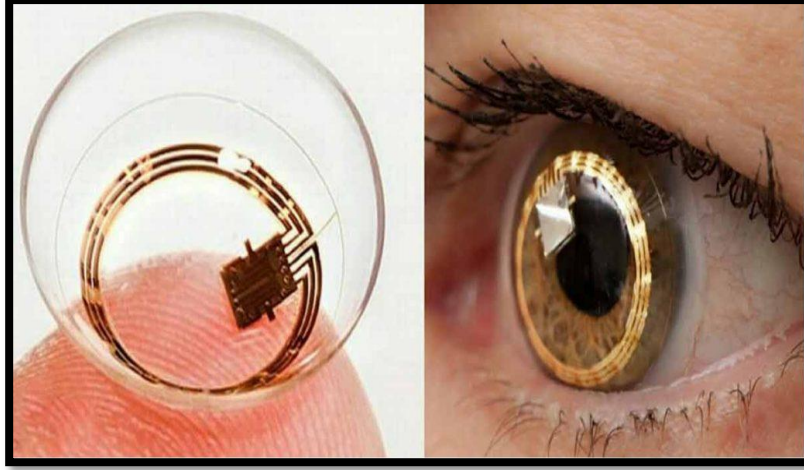
العملية [١٥].



الشكل (٤-١) تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية [١٦].

٥) العدسات الالكترونية : Optoelectronic Lenses

هذه العدسات مصممة بحيث أنها تعمل في مدى جزء صغير من الطيف الكهرومغناطيسي ولا تسمح لبقية الطيف بالنفاذ وهي عبارة عن شرائح رقيقة من مادة يكون معامل انكسارها مناسب في المدى المطلوب العمل به.



الشكل (٥-١) العدسات الالكترونية [١٧].

٦) شاشات العرض المسطحة (Flat Panal Display) :

هي شاشات عرض تعمل بتقنية متقدمة جداً عن الشاشات القديمة حيث أنها أعلى في النقاء وشفاء الصورة وأعلى في الأداء من غيرها حيث أنها لا تستهلك طاقة عالية كما أنها لا تلوث الطبيعة مثل باقي الشاشات ولها تكلفة أقل حيث أن بيئة تصنيعها أقل تلوث عن بيئة تصنيع شاشات العرض القديمة [١٨].



الشكل (٦-١) شاشات العرض المسطحة [١٩].

٧) تخزين البيانات Data Storage :

تخزن البيانات في هذه الأدوات حيث أنها تكتب ميكانيكياً بمقياس النانو (nanoscale) وتقرأ بواسطة حافة رقيقة جداً وتمسح حرارياً ومثال على هذه الأجهزة (IBM) والتي تستخدم فيها أفلام رقيقة جداً من البوليمر كوسط تخزين وفي بعض الأحيان تستخدم سبائك من Ni-Ti (SMA) كذاكرة.

٨) المكثفات الفائقة Super Capacitors :

كانت أول فكرة لتخزين الشحنة عام ١٩٥٠م وحازت على براءة اختراع وكانت عبارة عن موصلين كهربيين بينهما عازل أحدهما يحمل شحنة موجبة والآخر يحمل شحنة سالبة. ثم تطورت صناعة المكثفات بعد ذلك حتى وصلت إلى المكثفات الفائقة حيث أن المكثفات الفائقة هي أجهزة تخزين للطاقة كهروكيميائياً.

وهي تعتبر أجهزة متطورة جداً متناهية في الصغر وتقنية الأغشية الرقيقة تلعب دوراً مهماً في تطور مثل هذه الأجهزة. حيث أن أجهزة الاستشعار تطورت بشكل سريع في الآونة الأخيرة والتي ساعدت كثير من العلماء على إتمام تجاربهم العملية الدقيقة.

وهذه الأجهزة تقدم أحدث التحديات والفرص في التصوير الجزيئي ورصد العينات المرضية وهذه الأجهزة اكتسبت محط اهتمام المجتمع العلمي بسبب الحاجة المتزايدة للسلامة البيئية والمراقبة الصحية.



الشكل (٧-١) جهاز الاستشعار الغازي [٢٠].

٦-١ الهدف من البحث

تم من خلال البحث :

١. التعرف على الاغشية الرقيقة وكذلك انواعه واستعمالاته المختلفة .
٢. التعرف على تطبيقات الاغشية الرقيقة .
٣. وكذلك التعرف على الخواص البصرية للاغشية الرقيقة .
٤. التعرف على الطرق الفيزيائية والكيميائية لتحضير الاغشية الرقيقة

الفصل الثاني

الخواص البصرية للأغشية الرقيقة

الفصل الثاني

(الخواص البصرية للأغشية الرقيقة)

١-٢ المقدمة

في هذا الفصل سوف نتناول دراسة الخواص البصرية للأغشية الرقيقة وكافة أنواعه من أمتصاصية الضوء والنفذية والانعكاسية وكذلك الانتقالات الكترونية والانتقالات مباشر وغير مباشر ومعامل الامتصاص والانعكاس وثابت العزل وغيرها من الخواص .

٢-٢ الخواص البصرية optical properties

ان لدراسة الخواص البصرية للأغشية اهمية بالغة في ايجاد الثوابت البصرية التي يمكن عن طريقها التعرف على مقدار قيمة فجوة الطاقة البصرية على وفق ظروف التحضير المحددة (الضغط ، ودرجة الحرارة ، وسمك الغشاء ، الخ) وكذلك يمكننا معرفة الثوابت الاخرى من امتصاصية ونفذية ومعاملاتها وكذلك معامل الخمود ومعاملات العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي [٢١].

١-٢-٢ النفاذية : Transmittance (T)

تعرف النفاذية للوسط (Transmittance –T) على أنها " النسبة المئوية لشدة الضوء النافذ (I) إلى شدة الضوء الساقط I_0 "، أو أنها " طاقة الإشعاع النافذ من الوسط إلى طاقة الإشعاع الساقط عليه " أي :

$$T = (I/I_0) \quad \dots \dots \dots (1 - 2)$$

واستنادا إلى قانون بير- لامبرت فان النفاذية تتناقص كلما زاد التركيز المولاري وطول المسار البصري (L) الذي يمر خلاله الضوء.

أما نفاذية الوسط ترتبط بامتصاصية المحلول (Absorbance –A) بالعلاقة الآتية :

$$A = -\log(T) = -\log(I/I_0) = \log(I_0/I) \quad \dots \dots \dots (2 - 2)$$

و من هذه العلاقة نلاحظ إن النفاذية (T) تزداد كلما قلت امتصاصية الوسط (A) .
تعتمد النفاذية على عوامل عدة وهي :

- ١- سمك الغشاء : حيث تتناسب النفاذية عكسياً مع السمك فكلما زاد السمك تقل النفاذية.
- ٢- نسبة التشويب : يزداد عدد المستويات الموضعية ما بين حزمة التوصيل والتكافؤ بزيادة نسبة التشويب وذلك يؤدي الى نقصان النفاذية وزيادة الامتصاصية.
- ٣- درجة حرارة القاعدة : عند زيادة درجة حرارة القاعدة فإن طيف النفاذية يزاح نحو الأطوال الموجية الطويلة.

٢-٢-٢ الامتصاصية : Absorbance (A')

هي نسبة تناقص فيض طاقة الشعاع الساقط الى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة في الوسط الممتص .
العلاقة بين النفاذية (T) والامتصاصية (A') تعطى بالمعادلة الآتية : [٢٢]

$$A' = -\log T = -\log(I_T / I_0) \quad \dots \dots \dots (3 - 2)$$

ومن قانون لامبرت :

$$\ln \frac{I_0}{I_T} = at \quad \dots \dots \dots (4 - 2)$$

إذ أن :

α : معامل الامتصاص بوحدة cm^{-1}

t : السمك بوحدة nm

ومعامل الامتصاص يمكن ايجاده كدالة للنفاذية كما في العلاقة الآتية :

$$a = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \quad \dots \dots \dots (5-2)$$

ومن خلال الامتصاصية (A') نستطيع حساب معامل الامتصاص (α) إذ أن الامتصاصية هي النسبة (I_A/I_0) ويعطى معامل الامتصاص كما في العلاقة الآتية :

$$\alpha = 2.303 \frac{A_0}{t} \dots \dots \dots (6 - 2)$$

يعتمد معامل الامتصاص على خواص شبه الموصل وعلى طاقة الفوتون ($h\nu$), كما أن تحديد قيمة معامل الامتصاص يعطي معلومات حول طبيعة الانتقالات الالكترونية ففي الانتقالات المباشرة يكون معامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) أما في الانتقالات غير المباشرة فيكون ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$). [٢٣]

٣-٢-٢ معامل الامتصاص : Absorption Coefficient

يمكن تعريف معامل الامتصاص على أنه نسبة التناقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون ($h\nu$) وعلى خواص المادة. [٢٤]

وحسب قانون بير- لامبرت فإن معامل الامتصاص هو:

$$\text{Log}(I_0/I) = 2.303 A = \alpha_0 d \dots \dots \dots (7 - 2)$$

$$\alpha_0 = 2.303 A/d \dots \dots \dots (8 - 2)$$

إذ تمثل (d) : السمك (سمك العينة) العبوه التي توضع فيها المادة وقيمه (1cm).

٤-٢-٢ معامل الخمود : Extinction Coefficient (K)

يعرف معامل الخمود على انه الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة وهو كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة وعلى هذا الأساس فإن قيمته تحدد من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط . ويتم حساب معامل الخمول من خلال قيم معامل الأمتصاص والمحسوبة من طيف الأمتصاصية وذلك حسب المعادلة الآتية :-

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (9-2)$$

حيث أن :

A: معامل الامتصاص $(cm)^{-1}$

λ : الطول الموجي للشعاع الساقط .

٥-٢-٢ حافة الامتصاص الأساسية : Fundamental Absorption Edge

عندما تكون طاقة الشعاع الممتص مساوية تقريباً لفجوة الطاقة تحصل زيادة سريعة في الامتصاص وهذا ما يعرف بحافة الامتصاص الأساسية , أو بعبارة أخرى هي العملية التي تحدث عندما تكون طاقة الفوتون الساقط كافية لانتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ الى نطاق التوصيل . إذا فهي تمثل الفرق بين أعلى نقطة في نطاق التكافؤ وأوطأ نقطة في نطاق التوصيل . وهناك أنواع أخرى للامتصاص تحدث عندما تكون طاقة الشعاع الساقط أقل من فجوة الطاقة . (30) إن أقل طاقة يمكن أن يكتسبها الالكترون للانتقال من نطاق التكافؤ (V.B) الى نطاق التوصيل (C.B) تعطى بالعلاقة : [٢٥]

$$E_g = hv_g = \frac{hc}{\lambda_c} \dots \dots \dots (10-2)$$

حيث:

C: سرعة الضوء

h: ثابت بلانك

v: تردد الفوتون الساقط

Eg: قيمة فجوة الطاقة

λ : طول موجة القطع (Cut off Wavelength)

٦-٢-٢ الانتقالات الالكترونية : Electronic Transition

تعرف الانتقالات الالكترونية بأنها التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة والالكترونات في حزمة التكافؤ لنقلها الى حزمة التوصيل خلال فجوة الطاقة المحصورة , وتقسم هذه الانتقالات على نوعين هما الانتقالات المباشرة وغير المباشرة.

❖ الانتقالات المباشرة : Direct Transitions

في هذا النوع تكون قمة نطاق التكافؤ وقعر نطاق التوصيل عند نقطة واحدة في فضاء K ، أي أن $(\Delta k=0)$ ، يحدث الامتصاص في هذه الحالة عندما $(h\nu = E_g)$. في هذا النوع يمكن حساب معامل الامتصاص من خلال العلاقة الآتية : [٢٦]

$$ah\nu = B_o(HV - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (11 - 2)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص البصري بوحدات cm^{-1} .

$h\nu$: طاقة الفوتون ويقاس بوحدات eV .

B_o : ثابت يعتمد على نوع المادة .

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات .

r : معامل يحدد نوع الانتقال .

وهناك نوعان من الانتقال المباشر هما:

- الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition) يحدث الانتقال بين أعلى نقطة لنطاق التكافؤ وأوطأ نقطة لنطاق التوصيل. فيه تكون $(r = 1/2)$.
- الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) تحدث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في نطاقي التكافؤ والتوصيل على التوالي. فيه تكون $(r=3/2)$.

❖ الانتقالات غير المباشرة : Indirect Transition

في هذه الانتقالات تكون قمة نطاق التكافؤ وقعر نطاق التوصيل في نقاط متفرقة من فضاء k ، يحدث هذا النوع من الانتقال بمساعدة فونون خارجي من أجل حفظ الزخم الناتج من تغير متجه موجة الإلكترون . في هذا النوع من الانتقال يمكن حساب معامل الامتصاص البصري من العلاقة الآتية :

$$ahv = B_1(hv - E_g^{opt} \pm E_{ph})^r \dots \dots \dots (12 - 2)$$

حيث:

E_{ph} : طاقة الفوتون ، B_1 ثابت يعتمد على نوع المادة .

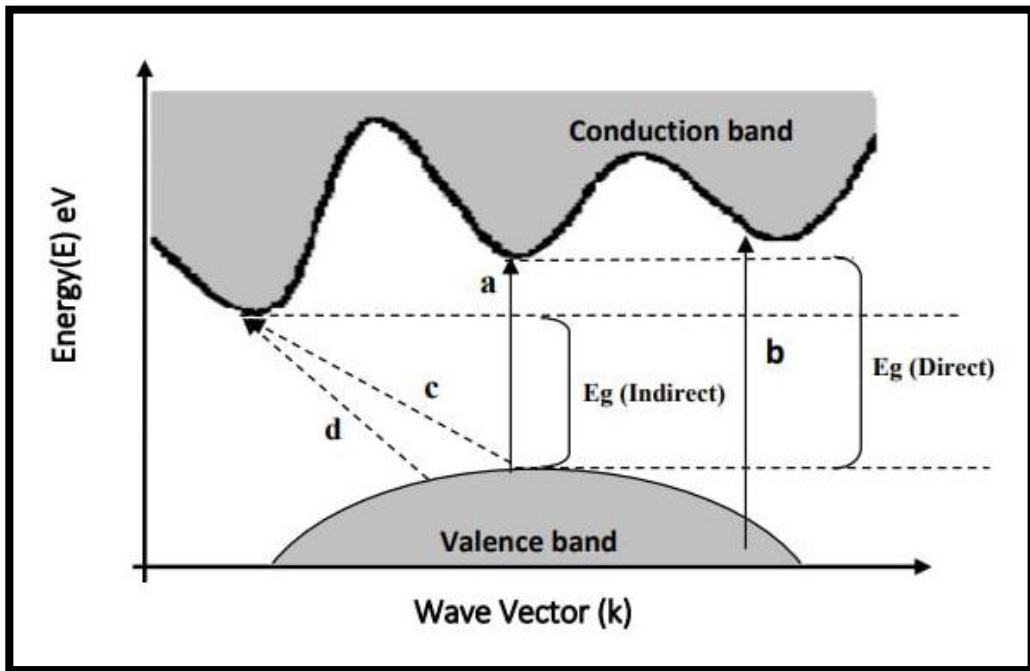
وهناك نوعان للانتقال غير المباشر هما:

• انتقال غير مباشر مسموح (Indirect Allowed Transition):

يحدث هذا النوع في حالة كون الانتقال غير عمودي من أعلى نقطة من نطاق التكافؤ الى أوطاً نقطة في نطاق التوصيل , وتكون $(r=2)$.

• انتقال غير مباشر ممنوع (Indirect Forbidden Transition):

يحدث عندما يكون الانتقال من نقاط مجاورة لأعلى نقطة في نطاق التكافؤ وأوطاً نقطة في نطاق التوصيل ويكون أيضا غير عمودي وفيه تكون ويكون أيضا غير عمودي وفيه تكون $(r=3)$.



الشكل (١-٢) يوضح جميع أنواع الانتقالات الالكترونية . [٢٧]

ينتقل الضوء بجميع أطواله الموجية بأقصى سرعة له خلال الفراغ وهي كمية ثابتة وتقل هذه القيمة في أي وسط آخر ، كما إنها تتغير في الاوساط المادية باختلاف الاطوال الموجية .

وتعرف النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في أي وسط معين لطول موجة معينة بمعامل الانكسار الوسط لتلك الموجة .

$$n = C/V \quad \dots \dots \dots (13 - 2)$$

حيث (c) : سرعة الضوء في الفراغ و (v) : سرعة الضوء في الاوساط المادية .

إن معامل الانكسار غير ثابت ويعتمد على طول الموجة الكهرومغناطيسية. بالإضافة لبعض المواد يختلف معامل الانكسار وفق اتجاه تقدم الموجة الكهرومغناطيسية في المادة، وتستعمل هذه المواد لتغيير اتجاه استقطاب تلك الأمواج .

إن معامل الانكسار يبين مدى تأثير المادة بالأمواج الكهرومغناطيسية. عند سقوط الاشعة الكهرومغناطيسية على مادة ما فإنها تعمل على ازاحة الشحنات في المادة عن مواقعها الاصلية مولدة بذلك ثنائي قطب فاذا كان (v) هو تردد المجال الكهربائي المتناوب والتابع للموجة الكهرومغناطيسية الساقطة فإن الاستقطاب الكهربائي للجزيئة سوف يتذبذب بنفس التردد (v) وإن جزء من طاقة الموجة الساقطة سوف يتحول إلى طاقة اهتزازية لثنائي القطب الكهربائي المتولد ، وبذلك تنقص سعة الموجة الساقطة ، وعلى فرض أن الفقدان في الطاقة يسبب تذبذب الثنائيات بشكل قليل ، إلا أن فعل التأخير الحاصل في إعادة الإشعاع سيقفل من سرعة الضوء ، ومن ثم يقال إن المادة تمتلك معامل الانكسار (n) كما في المعادلة (2-13) .

ومن هنا يتضح إن الاستقطاب في المادة بفعل سقوط الاشعة الكهرومغناطيسية عليها مقياس لمعامل الانكسار لهذه المادة ، فكلما كان الاستقطاب كبيرا كان فعل التأخير أكبر وكلما كانت سرعة الضوء في المادة أصغر كلما كان معامل الانكسار أكبر ، والمواد التي لا تمتلك استقطاباً لا تمتلك أي تأخير في إعادة الضوء ، وبالتالي فإن معامل انكسارها (n=1) . وفي أغلب الحالات يكون معامل الانكسار أكبر من الواحد وقيمه تتناسب مع كثافة الوسط . [٢٧]

كلما ازدادت كثافة الوسط كلما زاد معامل الانكسار للمادة. كما يمكن الحصول على معامل الانكسار من معادلة (2-14).

$$n = \left(\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{R+1}{R-1} \right) \dots \dots \dots (14-2)$$

ويمكن حساب الانعكاسية R ومعامل الاخماد K من المعادلات الاتية بعد ادخالها هذه المعادلات في برنامج حاسوبي.

$$R + T + A = 1 \dots \dots \dots (15-2)$$

$$K = \frac{\alpha_0 \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (16-2)$$

٨-٢-٢ الانعكاسية : Reflectance

الانعكاس في الضوء هو ارتداد الضوء الساقط على سطح يفصل بين وسطين مختلفين في الكثافة الضوئية، وتعرف الانعكاسية بانها الطاقة للضوء المنعكس، كما في المعادلة (17-2) :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \dots \dots \dots (17-2)$$

وتعرف الانعكاسية النوعية R_s (Specific Refraction) بأنها نسبة طاقة الضوء المنعكسة إلى طاقة الضوء الساقطة. وتعطى بالعلاقة (18-2) .

$$R_s = \frac{1}{\rho} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \dots \dots \dots (18-2)$$

وتسمى العلاقة التي تربط الكثافة (ρ) والوزن الجزيئي (M) بالانعكاسية المولارية (Molar Reflection) وتعرف على أنها حاصل ضرب الانعكاسية النوعية في الوزن الجزيئي. حسب العلاقة (19-2) .

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{\rho} \dots \dots \dots (19-2)$$

الثوابت البصرية من الدوال المهمة هي التي عن طريق معرفة قيمها يمكن ان تحدد تطبيقات المواد شبه الموصلة او الاستعمال الامثل للغشاء الرقيق ، وهذه الثوابت هي :-

١. فجوة الطاقة البصرية

فجوة الطاقة للمواد شبه الموصلة هي مقدار الطاقة التي يحتاج إليها انتقال الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل او المستوى الموضعي الاقرب للانتقال ، ويتأثر عرض هذه الفجوة بنسب الشوائب المضافة للمادة شبه الموصلة (مادة الغشاء) ، وبدرجة الحرارة ، وهذا التأثير يظهر زيادة او نقصانا " تبعاً لنوع المادة شبه الموصلة ، فتزداد في بعضها وتقل في بعضها الآخر . وتحسب قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح والممنوع والانتقال غير المباشر المسموح والممنوع من معادلة تاوس التجريبية كالآتي : [٢٨]

$$(\alpha h \nu) = \beta (h \nu - E_g^{opt})^r \quad \dots \dots \dots (20 - 2)$$

٢. ثابت العزل الحقيقي والخيالي

يمثل ثابت العزل قابلية العزل على الاستقطاب ويمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد ، و هذا الاستقطاب يوصف غالبا بثابت العزل المعقد للوسط ϵ الذي يعرف بالعلاقة الاتية :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad \dots \dots \dots (21 - 2)$$

يحسب ثابت العزل الحقيقي من العلاقة

$$\epsilon_r = n^2 - k \quad \dots \dots \dots (22 - 2)$$

ويحسب ثابت العزل الخيالي من العلاقة

$$\epsilon_i = 2 n_0 - k_0 \quad \dots \dots \dots (23 - 2)$$

الفصل الثالث

تحضير الاغشية الرقيقة

الفصل الثالث

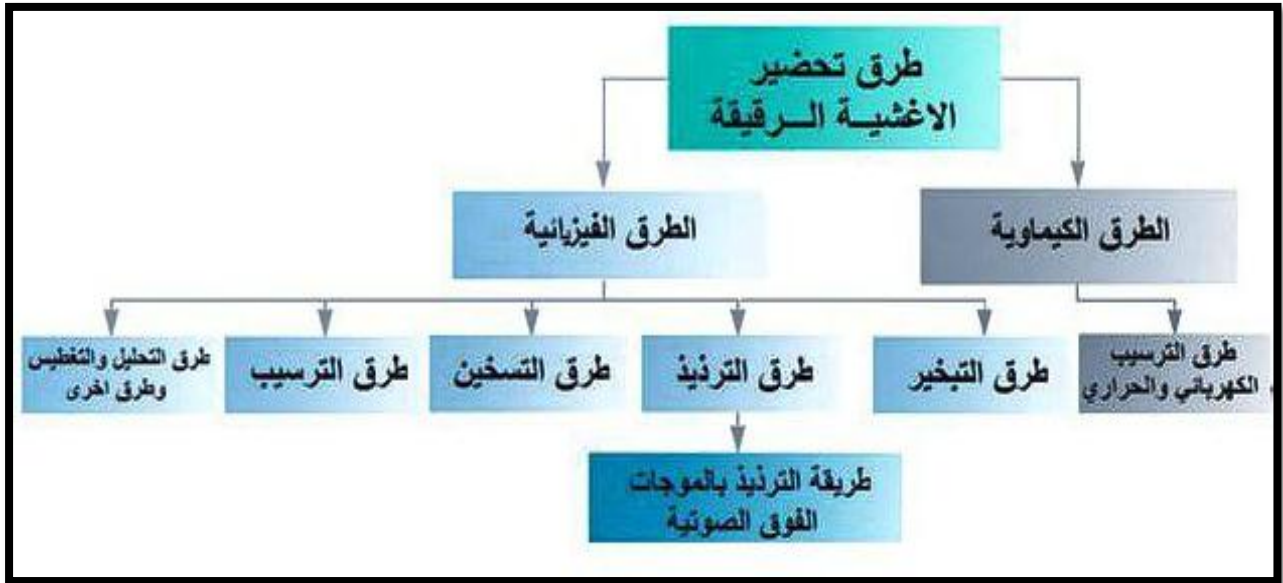
(تحضير الاغشية الرقيقة)

١-٣ المقدمة

يوجد كثير من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة ويمكن تقسيمها إلى قسمين كل قسم يندرج تحته عدة طرق

لتحضير الأغشية الرقيقة :

(١) الطرق الفيزيائية. (٢) الطرق الكيميائية.



الشكل (١-٣) يوضح مخطط لطرق تحضير الأغشية الرقيقة [٢٩]

وتعتمد الطرق الفيزيائية على تبخير أو طرد المواد من الاهداف مباشرة خلال حالتها الغازية. وتعتمد الطرق الكيميائية على الخصائص الفيزيائية للمواد وتتنوع هذه الطرق في إنتاج الأغشية الرقيقة مختلفة التركيب والخصائص والتي من الممكن ان تكون عاملا رئيسيا في تطور الأجهزة الحديثة. وأيضاً تعتمد الطرق الكيميائية على التفاعلات الكيميائية التي تحدث للمواد [٢٩].

وعندما نبحث في تصنيف الطرق الكيميائية نجد أنه من الممكن تقسيمها إلى قسمين، أول قسم معني بتشكيل الفيلم كيميائياً من الوسط والقسم الثاني معني بتشكيل الفيلم من المكونات المضافة للوسط. ويمكن تصنيف هذه الطرق كما بالجدول التالي:

جدول (٣-١) طرق تحضير الاغشية الرقيقة [٣٠].

فيزيائية (Physical)		كيميائية (Chimerical)	
Sputtering	Evaporation	Gas Phase	Liquid Phase
Glow discharge DC sputtering	Vacuum evaporation	Chemical Vapourdeposition	Electro-deposition
Triode sputtering	Resistive heating evaporation	Laser Chemical Vapor deposition	Chemical bath deposition (CBD) Arrested precipitation Technique (APT)
Getter Sputtering	Flash Evaporation	Photo – Chemical Vapor deposition	Elect less deposition
Radio Frequency Sputtering	Electron beam evaporation	Plasma enhanced Vapour deposition	Anodisation Liquid phase Epitaxy
Magnetron sputtering	Laser evaporation	Metal-organo chemical vapour deposition (MO-CVD)	Sol – gel Spin coating Spray – pyrolysis technique (SPT)
A.C.Sputtring	Arc		Ultrasonic (SPT)
	R.F.Heating		Polymer assisted deposition (PAD)

٢-٣ الطرق الفيزيائية : Physical Processes

١-٢-٣ طرق الترسيب بالتبخير (PVD) Physical Vapour Deposition :

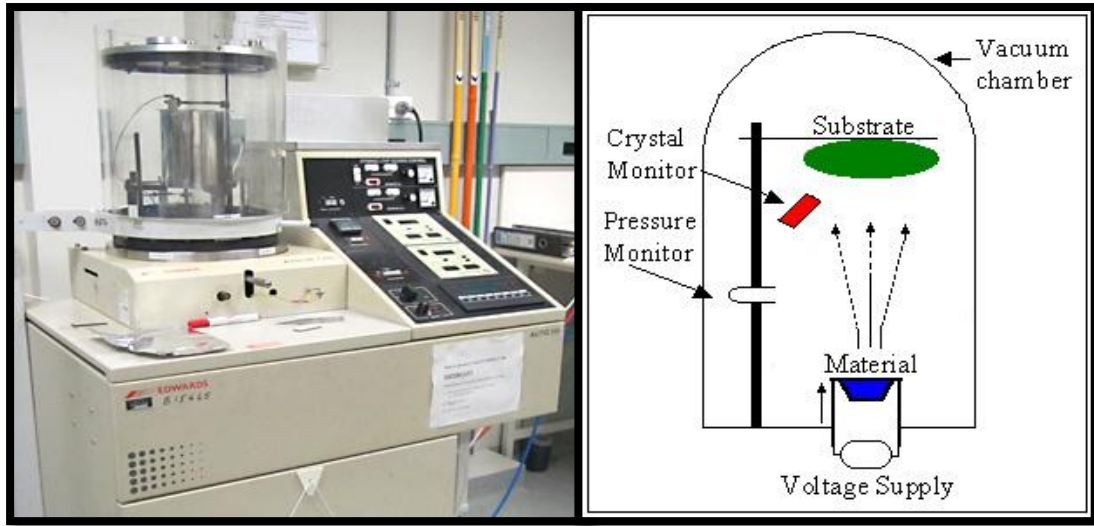
وهذه الطرق تتم على ثلاث مراحل:

- ١) تحويل المادة المراد عمل الفيلم منها إلى بخار فيزيائياً.
- ٢) تنتقل الذرات من المادة وهي في الحالة البخارية خلال وسط مفرغ إلى الركائز مباشرة.
- ٣) يتكثف البخار على الركيزة (Substrate) لتكوين الفيلم.

تتم عملية تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية من خلال تسخين المادة فتكتسب الجزيئات التي على السطح طاقة حركة من الحرارة أو يتم عن طريق انتقال لكمية التحرك كما في طرق التبريد (Sputter) ويوجد نوع ثالث وفيه تنتقل المادة إلى الحالة الغازية عن طريق ما يسمى زيادة الطاقة السطحية (Ougmented energy) وتشمل الأيون والبلازما والليزر [٣١].

❖ طريقة التبخير الحراري Thermal Evaporation Technique :

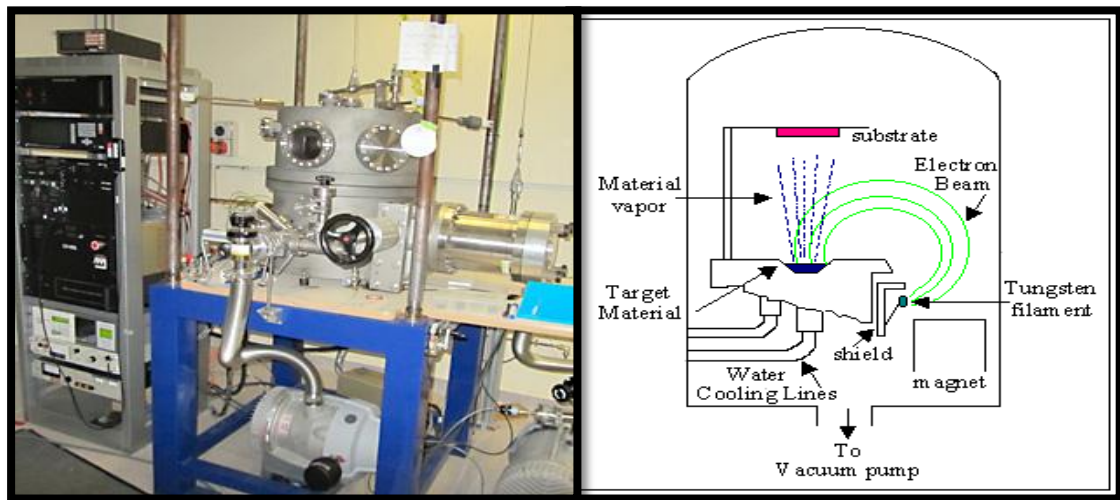
وفي هذه الطريقة يتم وضع المادة المراد ترسيبها داخل بوتقة (boat) على شكل حويض ويربط الحويض مع قطبين متصلين بمصدر للتيار الكهربائي يصل إلى ٨٠ أمبير كما توضع الركائز التي سوف تبخر عليها المادة أعلى الحويض مباشرة ثم تفرغ المجموعة إلى ضغط يصل إلى ١٠^{-٥} تور ويتم هذا التفريغ عن طريق مضختين: مضخة دوارة (rotary pump) والتي تحدث انخفاض في الضغط يصل إلى ١٠^{-٣} تور ومضخة أخرى تسمى مضخة الزيت (diffusion pump) ويصل انخفاض الضغط إلى ١٠^{-٥} تور ويمكن في هذه المنظومة خفض الضغط أكثر من ذلك وذلك عن طريق استخدام الهليوم والهيدروجين السائل [٣٢].



الشكل (١-٣) طريقة التبخير الحراري [٣٢].

❖ طريقة التبخير بواسطة المدفع الالكتروني Electron-beam evaporation :

إن هذه الطريقة مشابهة لطريقة التبخير الحراري Thermal evaporation أي أنه في هذه الطريقة أيضاً يتكون الفيلم عن طريق التبخير ولكن هنا تتبخر المادة بواسطة حزمة من الالكترونات توجه بواسطة مجال مغناطيسي مباشرة وتتميز هذه الطريقة عن طريق التبخير الحراري حيث أنه يمكن أن تضاف الحرارة مباشرة إلى المادة لكي تصل إلى درجة الانصهار في لحظة واحدة مرة واحدة ويمكن تبخير أكثر من مادة في نفس الوقت حيث أن الحرارة تضاف مباشرة إلى المادة دون المرور على البوتقة (crucible) الحاوية للمادة مما يقلل درجة الشوائب أكثر مما كانت عليه في حالة التبخير الحراري. ويوجه شعاع الالكترونات المنتج من جهد عالي جداً بواسطة عدة مغناطيسيات قوية وتركز على المادة حيث أن شعاع الالكترونات يخترق المادة مؤدياً إلى انصهارها.



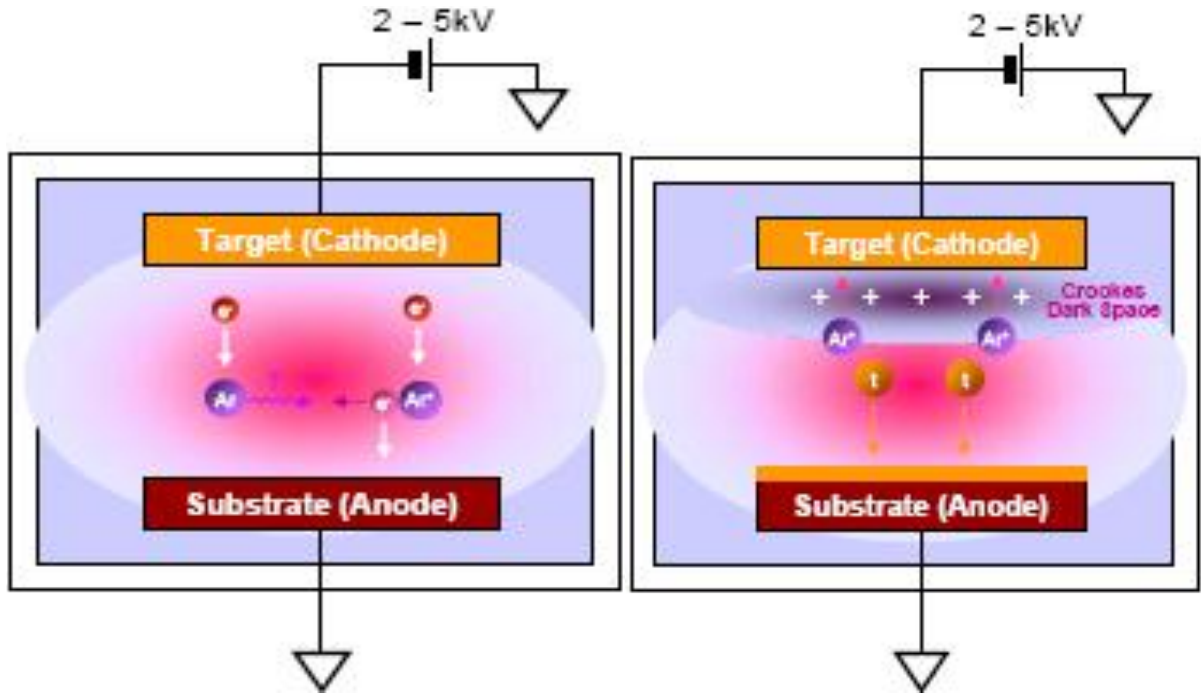
الشكل (٢-٣) طريقة التبخير بواسطة المدفع الالكتروني [٣٣].

٢-٢-٣ طريقة الترذيد : Sputtering Method

في هذه الطريقة تتعرض سطح مادة معينة إلى القذف بجسيمات تحمل طاقة كافية لفصل ذرات من سطح المادة وجعلها تغادر السطح مسببة تآكل سطح الهدف وتدعى الذرات المنفصلة بالذرات المترذدة. وتنقسم الي عدة طرق هي:

١) طريقة ترسيب الترذيد بالتيار المستمر Dc Diode Sputtering deposition :

في هذه الطريقة توضع المادة المراد تبخيرها ككاثود وتوضع الركيزة (Substrate) كأنود وتوضح في غرفة تفريغ بها غاز الأرجون Ar ويطبق فرق جهد عالي (٢-٥ كيلو فولت) من مصدر جهد ثابت (Dc) عبر الدايدود (cathode-Anode) وتتسارع الالكترونات الحرة الموجودة بغرفة التفريغ بفعل فرق الجهد العالي وهذه الالكترونات تعمل على إثارة وتأيين غاز الأرجون. 2^{nd} electron يتسارع ويكرر نفس الخطوة السابقة ليؤين ذرة أرجون أخرى وعندما تزيد الالكترونات إلى درجة كبيرة تعمل (gas breakdown) هذه الشرارة الكهربائية (Blasma) تعمل على ترذيد المادة ويطرسب الفيلم على الشريحة (الركيزة) [٣٤].



الشكل (٣-٣) طريقة ترسيب الترذيد بالتيار المستمر Dc Diode Sputtering deposition [٣٤].

٢) طريقة الترنيذ بالمغنون DC Magnetron Sputtering

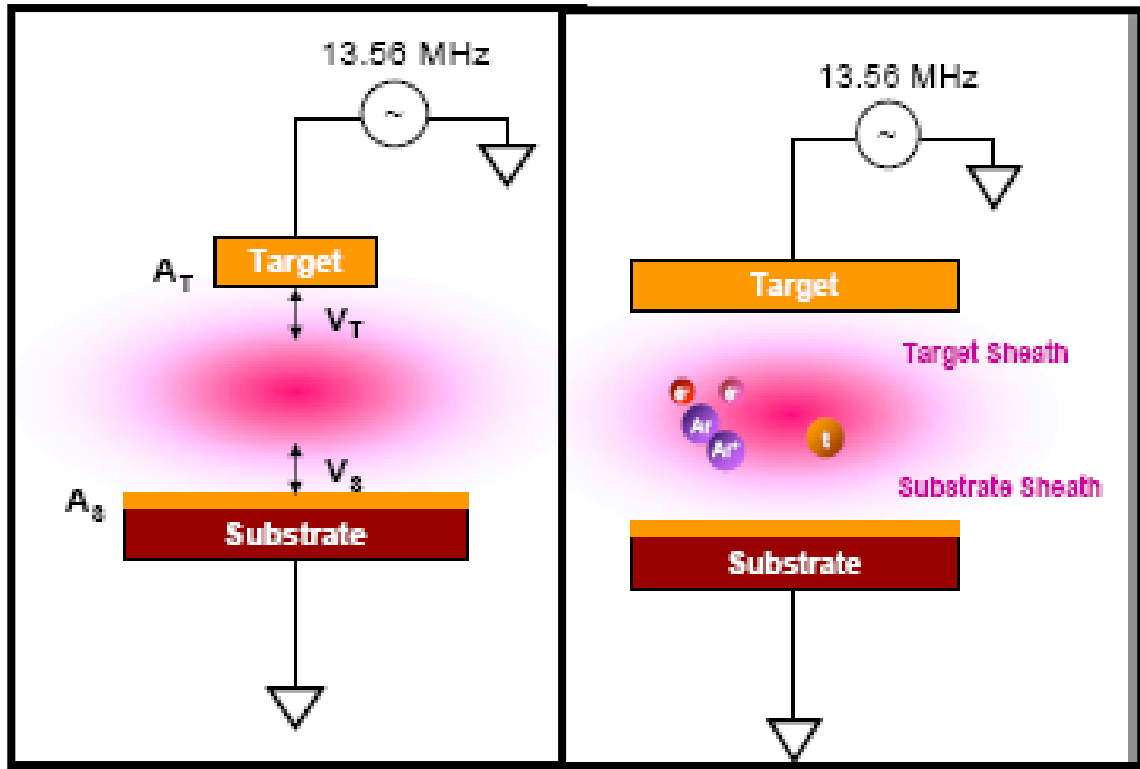
هي نفس الطريقة السابقة ولكن تختلف عنها في كون أن الالكترونات تتسارع بفعل مجال مغناطيسي كما بالشكل وتتميز هذه الطريقة عن الطريقة الأولى DC Diode بأنها تحتاج إلى ضغط منخفض أقل وينتج معدل ترسيب أكبر.

٣) طريقة الترنيذ (الراديو – الترددات) RF (Radio – Frequency) Sputtering

لا نستطيع استخدام الطريقتين السابقتين (DC) للمواد العازلة لأنه في DC لا بد أن يكون الهدف موصل لكي يستخدم ككاثود ولكي نتغلب على هذه المشكلة بالنسبة للعوازل نستخدم AC Power عندما يكون التردد أقل من $100 >$ كيلو هرتز فإن كلاً من الالكترونات والأيونات تستطيع المرور والسريان DC Sputtering .

وعندما يكون التردد أكبر من $1 <$ ميغا هرتز فإن الأيونات الثقيلة لا تستطيع التنقل وملاحقة التغير في التردد مما يجعلها تكون منطقة جهد تسمى (sheath) Dark-Space عند الاقطاب كما بالشكل (٣-٤) ويكون النسبة بين الجهدين المتكونين .

$$(V_t / V_s) \propto (A_s / A_t)^2$$



الشكل (٣-٤) طريقة الترنيذ (الراديو – الترددات) RF (Radio – Frequency) Sputtering [٣٥].

مميزات وعيوب الطرق الفيزيائية

❖ مميزات الطرق الفيزيائية:

- (١) تحضير الأفلام وهي جافة.
- (٢) عالية النقاء ونظيفة.
- (٣) تلاءم أشباه الموصلات في تصنيع الدوائر المتكاملة.

❖ عيوب الطرق الفيزيائية:

- (١) معدلات الترسيب بطيئة.
- (٢) يصعب التحكم في التوافق (Stoichiometry)
- (٣) تلزم طاقة عالية مما يرفع التكلفة.

٣-٣ الطرق الكيميائية

من أهم الطرق الكيميائية طريقة الترسيب البخار الكيميائي chemical vapour deposition ، طريقة الترسيب الكاثود الكهربائي cathode electrolytic deposition ، طريقة الأنود الكهربائي anodic oxidation وطريقة الترسيب الكيميائي chemical path deposition [٣٦].

٣-٣-١ طريقة الترسيب البخار الكيميائي (CVD) Chemical Vapour Deposition :

تعرف بانها طريقة الترسيب بواسطة الأبخرة الكيميائية مثل تحضير المواد وتفاعلها مع بعض وهي في الحالة البخارية (vapour phase) لتعطي فيلم صلب يترسب على الركيزة، ويكون التفاعل الكيميائي بين أبخرة المواد وهي السمة الأساسية المميزة لهذه الطريقة [٣٦].

أنواع طرق الترسيب الكيميائي (CVD):

• طريقة الانحلال الحراري (pyrolysis (thermal Decomposition) :

وهي أن المركب مكون من مادتين A, B مثلاً يصل إلى الحالة الغازية ثم على سطح الركيزة يترسب A كمادة صلبة (غشاء رقيق) ويظل B غاز.



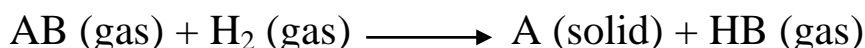
مثال: ترسيب السيلكون عند درجة حرارة ٥٨٠ - ٦٥٠ م° :



• **طريقة الاختزال**

وهذه الطريقة تحتاج إلى درجة حرارة أقل من pyrolysis مثال:

إذا كان لدينا مركب يتكون من مادتين A,B :



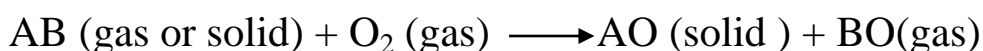
ومثال علي ذلك تحضير غشاء رقيق من التنجستين عند ٣٠٠ درجة مئوية :



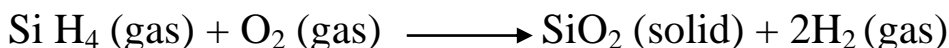
• **طريقة الأكسدة Oxidation**

وفي هذه الطريقة ممكن أن يكون المركب في الحالة الغازية أو الصلبة أيضاً فإذا كان لدينا مركب AB

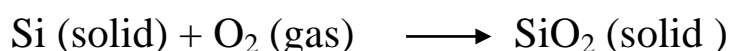
فإن: [٣٦، ٣٧]



ومثال علي ذلك تحضير غشاء رقيق من ثاني اكسيد السيلكون عند درجة حرارة ٤٥٠ درجة مئوية :



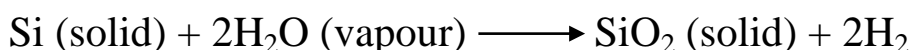
ومثال اخر تحضير غشاء رقيق من ثاني اكسيد السيلكون عند درجة حرارة ٩٠٠-١١٠٠ درجة مئوية :



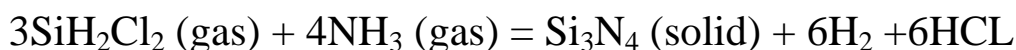
• **طريقة تكوين المركبات Compound formation**

وفيهما يكون مركبين مع بعضهما في الحالة الغازية أو الصلبة ليتكون غشاء رقيق من مركب ثالث.

ومثال على ذلك: تحضير فيلم من ثاني أكسيد السيلكون عند درجة حرارة ٩٠٠-١١٠٠م° :



ومثال آخر تحضير رباعي نيتريد السيلكون عند درجة حرارة ٧٠٠-٨٠٠م° :



مميزات طرق (CVD):

تعتبر طرق تحضير الأفلام بواسطة (CVD) من أحسن تقنيات الأفلام وذلك:

- (١) لبساطتها وأنها مريحة.
- (٢) منخفضة التكاليف.
- (٣) تحتاج إلى طاقة منخفضة (درجة حرارة منخفضة).
- (٤) استخدمت بنجاح في تحضير المعادن الثلاثية ternary metal chalcogenide .

قواعد اختيار طريقة الترسيب المناسبة من بين طرق (CVD):

- (١) فعالية التكلفة.
- (٢) يكون قادراً على ترسيب المواد المطلوبة.
- (٣) إتاحة السيطرة على التركيب الدقيق والسيطرة على التعليم.
- (٤) الحفاظ على التوافق stoichiometry للفيلم كما في المواد الأولية.
- (٥) عملية انخفاض درجة الحرارة.
- (٦) تكون درجة التصاق الفيلم بالركيزة عالياً.
- (٧) وفرة من المواد الأولية.
- (٨) إمكانية توسيع العملية.
- (٩) التحكم في درجة الشوائب للأفلام المتكونة على الركيزة.

٣-٣-٢ طريقة الأنود الكهربية Anodic oxidation

طريقة الأنود الكهربي تعتمد على عملية الأكسدة التي تحدث للمعادن مثل AL, Ta, Nb, Ti عند غمسها في محلول الكهربي كأنود وتنتقل الأيونات خلال المحلول بفعل قوة الانتشار الناتجة عن مجال كهربي قوي وتتحد هذه الأيونات مع ذرات المعدن لتكون الجزيئات التي تترسب على الأنود كغشاء رقيق وتتم عملية الأكسدة للمحلول الكهربي بفعل تيار كهربي ثابت أو جهد كهربي ثابت ويكون المحلول الكهربي إما أملاح المواد الذائبة أو في بعض الأحيان تستخدم الأحماض لمحلول الكهربي وينتج الفيلم على سطح المعدن [٣٨].

٣-٤-٣ طريقة الكاثود الكهربائي Cathodic depostion

تعتبر هذه الطريقة من الطرق العيارية في تحضير الأغشية الرقيقة حيث يستخدم فيها الكتروليت من المعدن ويغمس في محلول الكتروليتي وتتجه الأيونات الموجبة من المحلول إلى الكاثود لترسيب عليه مكونة غشاء رقيق على سطح الكاثود.

ويتحكم في سمك الغشاء الجهد الكهربائي بين الكاثودين أو في كثافة التيار المادة في المحلول حيث أنه طبقاً لقانون فاراداي للترسيب فإن الكتلة المترسبة على الكاثود تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة في المحلول [٣٩].

- [1] Duprez, D.; Cavani, F. *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*; Imperial College Press: London, UK, 2014. [Google Scholar]
- [2] Ojala, S.; Pitkäaho, S.; Laitinen, T.; Laitinen, T.; Koivikko, N.N.; Brahmi, R.; Gaalova, J.; Matejova, L.; Kucherov, A.; Paivarinta, S.; et al. Catalysis in VOC abatement. *Top. Catal.* 2011, *54*, 1224–1256. [Google Scholar] [CrossRef]
- [3] Lintz, H.G.; Pentenero, A.; Le Goff, P. Étude par spectrométrie de masse de la combustion hétérogène des vapeurs organiques sur platine. *J. Chim. Phys.* 1962, *59*, 933–940. [Google Scholar] [CrossRef]
- [4] Devore, P.; Eyraud, C.; Prettre, M. Combustion du méthane et de l'hydrogène sur platine incandescent: Transfert d'énergie et mécanisme de la réaction. *Comptes Rendus Acad. Sci.* 1958, *246*, 1200. [Google Scholar]
- [5] Firth, J.G.; Holland, H.B. Catalytic oxidation of methane over noble metals. *Trans. Faraday Soc.* 1969, *65*, 1121–1127. [Google Scholar] [CrossRef]
- [6] Cullis, C.F.; Nevell, T.G.; Trimm, D.L. Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1972, *68*, 1406–1412. [Google Scholar] [CrossRef]
- [7] McCarty, J.G.; Malukhin, G.; Poojary, D.M.; Datye, A.K.; Xu, Q. Thermal Coarsening of Supported Palladium Combustion Catalysts. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 2387–2391. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- [8] Farrauto, R.J. Low-Temperature Oxidation of Methane. *Science* 2012, *337*, 659–660. [Google Scholar] [CrossRef]
- [9] Thirumalai, J. The Prominence of Thin Film Science in Technological Scale. In *Thin Film Processes—Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets*; Thirumalai, J., Ed.; IntechOpen, Open Research Library: London, UK, 2017. [Google Scholar]
- [10] Greene, J.E. Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from 3000 BC to the early 1900s AD. *Appl. Phys. Rev.* 2014, *1*, 041302. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]

- [11] Greene, J.E. Tracing the 4000-year recorded history of organic thin films: From monolayers on liquids to multilayers on solids. *Appl. Phys. Rev.* 2015, 2, 011101. [Google Scholar] [CrossRef]
- [12] Greene, J.E. Organic thin films: From monolayers on liquids to multilayers on solids. *Phys. Today* 2014, 67, 43. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
- [13] Lehner, M. *The Complete Pyramids: Solving the Ancient Mysteries*; Thames and Hudson, Ltd.: London, UK, 1997. [Google Scholar]
- [14] Baker, R.F.; Baker, C.F. *Ancient Egyptians: People of the Pyramids*; Oxford University: London, UK, 2001. [Google Scholar]
- [15] Ades, H. *A Traveler's History of Egypt*; Interlink Books: Northampton, MA, USA, 2007. [Google Scholar]
- [16] Harrell, J.A.; Brown, V.M. The world's oldest surviving geological map: The 1150 BC Turin papyrus from Egypt. *J. Geol.* 1992, 100, 3–18. [Google Scholar] [CrossRef]
- [17] Harrell, J.A.; Brown, V.M. The oldest surviving topographical map from ancient Egypt (Turin Papyri 1879, 1899 and 1969). *J. Am. Res. Cent. Egypt* 1992, 29, 81–105. [Google Scholar] [CrossRef]
- [18] Notton, J.F.H. Ancient Egyptian gold refining. *Gold Bull.* 1974, 7, 50–56. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
- [19] Hunt, L.B. The oldest metallurgical handbook. *Gold Bull.* 1976, 9, 24–31. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
- [20] Zweibel, K. Thin films: Past, Present, Future. *Natl. Tech. Inf. Serv.* 1995, 3, 279–293. [Google Scholar]
- [21] James, T.G.H. Gold technology in ancient Egypt. *Gold Bull.* 1972, 5, 38–42. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
- [22] Darque-Ceretti, E.; Felder, E.; Aucouturier, M. Foil and leaf gilding on cultural artifacts; forming and adhesion. *Rev. Mater.* 2011, 16, 540–559. [Google Scholar] [CrossRef]
- [23] Lechtman, H. Pre-Columbian surface metallurgy. *Sci. Am.* 1984, 250, 56–63. [Google Scholar] [CrossRef]

- [24] Mallory, G.O.; Hajdu, J.B. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*; William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, 1990. [Google Scholar]
- [25] Ingo, G.M.; Guida, G.; Angelini, E.; Carlo, G.D.; Mezzi, A.; Padeletti, G. Ancient Mercury-Based Plating Methods: Combined Use of Surface Analytical Techniques for the Study of Manufacturing Process and Degradation Phenomena. *Acc. Chem. Res.* 2013, *46*, 2365–2375. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- [26] Brunetti, B.G.; Sgamellotti, A.; Clark, A.J. Advanced Techniques in Art Conservation. *Acc. Chem. Res.* 2010, *43*, 693–694. [Google Scholar] [CrossRef]
- [27] Green, J.E. Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2017, *35*, 05C204. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
- [28] Violi, I.L.; Zelcer, A.; Bruno, M.M.; Luca, V.; Soler-Illia, G.J.A.A. Gold Nanoparticles Supported in Zirconia–Ceria Mesoporous Thin Films: A Highly Active Reusable Heterogeneous Nanocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, *7*, 1114–1121. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- [29] Di Valentin, C.; Del Vitto, A.; Pacchionni, G.; Abbet, S.; Worz, A.S.; Judai, K.; Heiz, U. Chemisorption and Reactivity of Methanol on MgO Thin Films. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 11961–11969. [Google Scholar] [CrossRef]
- [30] Klaus, S.; Louie, M.W.; Trotochaud, L.; Bell, A.T. Role of Catalyst Preparation on the Electrocatalytic Activity of $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* 2015, *119*, 18303–18316. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
- [31] Belton, D.N.; Sun, Y.M.; White, J.M. Thin-Film Models of Strong Metal-Support Interaction Catalysts. Platinum on Oxidized Titanium. *J. Phys. Chem.* 1984, *88*, 1690–1695. [Google Scholar] [CrossRef]
- [32] Miller, E.L.; Rocheleau, R.E. Electrochemical Behavior of Reactively Sputtered Iron-Doped Nickel Oxide. *J. Electrochem. Soc.* 1997, *144*, 3072–3077. [Google Scholar] [CrossRef]

- [33] Corrigan, D.A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin-Film Nickel-Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1987, *134*, 377–384. [Google Scholar] [CrossRef]
- [34] Cooper, V.R.; Kolpak, A.M.; Yourdshahyan, Y.; Rappe, A.M. Oxide supported metal thin film catalysts: The how and why. In *Nanotechnology in Catalysis*; Springer: New York, NY, USA, 2007; pp. 13–21. [Google Scholar]
- [35] Ischenko, O.; Krishnamoorthya, S.; Valle, N.; Guillot, J.; Turek, P.; Fecete, I.; Lenoble, D. Investigating vapor phase growth of block copolymer templated titania nanoarrays. *J. Phys. Chem. C* 2016, *120*, 7067–7076. [Google Scholar] [CrossRef]
- [36] Stoian, M.; Rogé, V.; Lazar, L.; Maurer, T.; Védrine, J.C.; Marcu, I.C.; Fecete, I. Total Oxidation of Methane on Oxide and Mixed Oxide Ceria-Containing Catalysts. *Catalysts* 2021, *11*, 427. [Google Scholar] [CrossRef]
- [37] Stoerzinger, K.A.; Choi, W.S.; Jeon, H.; Lee, H.N.; Shao-Horn, Y. Role of Strain and Conductivity in Oxygen Electrocatalysis on LaCoO₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, *6*, 487–492. [Google Scholar] [CrossRef]
- [38] Olayinka, O.A.; Akinlabi, E.; Oladijo, P.; Akinlabi, S.; Ude, A.U. Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Mater. Sci.* 2019, *6*, 174–199. [Google Scholar] [CrossRef]
- [39] Mattox, D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*; William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, 2010. [Google Scholar]