

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
تخصص فيزياء المواد
رقم :

إعداد الطالبين:
قنفود سمية – سعيدان عايدة
يوم : 2020

دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذة محاضرة ب-ب	علمي كنزة
مقررا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذ التعليم العالي	العاقل السعيد
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذة محاضرة ب-ب	بودور بريزة

الإهداء

إلى من ساهم في تربيّتي و زرع في نفسي الطموح و المثابرة

إلى الذي أفتخر و أعتز به: أبي الحبيب الغالي.

إلى رمز الحنان و العطاء: أمي الغالية.

حفظهما الله و رعاهما

إلى من شاركوني ذكريات طفولتي و شبابي: إخوتي و أخواتي.

إلى كل أصدقائي و رفقاء الدراسة.

الإهداء

إلى من زرع ولم يحصد إلى من غرس ولم يجني إلى من غاب عن عيني
وبقي في قلبي إلى روح والدي الزكية الطاهرة رحمه الله وأسكنه فسيح
جناته أهديه ثمرة هذا العمل

إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها إلى من يعجز اللسان عن
تقدير عطائها وتعجز الأقلام عن وصف حبي لها إلى نبض الحياة وسر
الوجود إلى نبع الحنان الذي لا ينضب أمي الغالية حفظها الله ورعاها

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي، إلى من تربطني
بهم أسمى علاقة في الوجود أختاي قمر الزمان، شيماء وأخي الغالي عبد
الحق

إلى الصغار فرحة البيت وسيم و تسنيم

إلى كل أقاربي و كل أصدقائي

إلى التي شاركتني عناء إنجاز هذه المذكرة صديقتي وزميلتي الغالية
عايدة

الشكر و العرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات بداية نشكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لإتمام عملنا و بتحقيقه لآمالنا والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد و على آله وصحبه أجمعين.

نتقدم بالشكر الجزيل والإمتنان إلى الأستاذ العاقل السعيد لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملنا على هذه المذكرة نسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما نتقدم بالشكر الجزيل و التقدير إلى لجنة المناقشة الأستاذتين الفاضلتين الأستاذة علمي كنزة رئيسا و الأستاذة بودور بريزة ممتحنا لقبولها مناقشة المذكرة و تقييم عملنا هذا.

و نتوجه بخالص الشكر والإمتنان إلى كل المسؤولين على مخبر الفيزياء والكيمياء على ما قدموه لنا من مساعدة ودعم.

و في نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر كل أساتذة المشوار الدراسي وإلى كل من أفادونا بأرائهم القيمة.



فهرس
المحتويات

I	الشكر و العرفان.....	
II	فهرس المحتويات.....	
V	قائمة الأشكال و الصور.....	
VIII	قائمة الجدوال.....	
IX	قائمة الرموز و المصطلحات.....	
1	المقدمة العامة.....	
3	مراجع المقدمة العامة.....	
	I. الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	
5	تمهيد.....	
5	1.1. نبذة تاريخية.....	
5	2.1. مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....	
7	3.1. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....	
7	1.3.1. الخصائص الكهربائية.....	
9	2.3.1. الخصائص الضوئية.....	
15	4.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة.....	
15	1.4.1. الحالة الذاتية.....	
15	2.4.1. الحالة المطعمة.....	
17	5.1. معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....	
19	6.1. أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....	
20	7.1. أكسيد النيكل (NiO).....	
20	1.7.1. البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO).....	
21	2.7.1. الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO).....	
22	3.7.1. الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).....	
22	4.7.1. تطبيقات أكسيد النيكل (NiO).....	
22	5.7.1. إستعمالات أكسيد النيكل (NiO) حسب خصائصه.....	
23	8.1. المغنيسيوم (Mg).....	
24	9.1. الخلاصة.....	

مراجع الفصل الأول.....25

II. الفصل الثاني: طرق ترسيب و معاينة الطبقات الرقيقة

تمهيد	30
1.II. نبذة تاريخية	30
2.II. مفهوم الطبقات الرقيقة	30
3.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة	31
4.II. طرق تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة	32
1.4.II. الطرق الفيزيائية	32
1.4.II. الطرق الكيميائية	35
5.II. آليات نمو الطبقات الرقيقة	40
6.II. مراحل نمو الطبقات الرقيقة	40
7.II. طرق وصف ومعاينة الطبقات الرقيقة	41
1.7.II. طرق تحديد الخصائص البنيوية	42
1.1.7.II. إنعراج الأشعة السينية	42
2.1.7.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR	44
2.7.II. طرق تحديد الخصائص الضوئية	46
3.7.II. طرق تحديد الخصائص الكهربائية	49
8-II- الخلاصة	50
مراجع الفصل الثاني	51

III. الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج

تمهيد	56
1-III- تحضير الأغشية الرقيقة	56
1-1-III- تحضير المحاليل الكيميائية	56
2-1-III- تحضير القواعد الزجاجية	59
3-1-III- التركيب التجريبي بتقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating)	59
4-1-III- المعالجة الحرارية للأغشية	60
2-III- الخصائص الضوئية	61
1-2-III- النفاذية (T)	61

62.....	الإمتصاصية (A) -2-2-III
63.....	الإنعكاسية (R): -3-2-III
64	تحديد سمك الأغشية -4-2-III
64	معامل الإمتصاص (α) -5-2-III
65.....	الفاصل الطاقى (Eg) -6-2-III
66.....	طاقة أورباخ (Eu) -7-2-III
69.....	معامل الخمود (K) -8-2-III
70.....	معامل الإنكسار (n) -9-2-III
70.....	التوصيلية البصرية (σ) -10-2-III
71.....	ثابت العزل الكهربائى الحقيقى و التخيلى -11-2-III
73	الخصائص الكهربائىة -3-III
73	المقاومة السطحية (R_{sh}) و الناقلية (σ) -1-3-III
75	الخلاصة -4-III
76.....	مراجع الفصل الثالث.....
78.....	الخاتمة العامة.....

قائمة

الأشكال والصور

قائمة الأشكال و الصور

- الشكل (1.I): رسم تخطيطي يوضح حزم الطاقة عند الصفر المطلق لكل من ناقل، نصف ناقل و عازل....6
- الشكل (2.I): معاملات النفاذية، الإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لعينة SnO₂:F.....13
- الشكل (3.I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b).....17
- الشكل (4.I): بعض تطبيقات TCO.....19
- الشكل (5.I): الشبكة البلورية لأكسيد النيكل (NiO).....21
- الشكل (6.I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل (NiO).....23
- الشكل (7.I): عينة من معدن المغنيسيوم.....24
- الشكل (1.II): الطرق العامة لترسيب الأغشية الرقيقة.....32
- الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية التبخير تحت الفراغ.....33
- الشكل (3.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش المهبطي.....34
- الشكل (4.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الاقتلاع بالليزر.....34
- الشكل (5.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواف فوق الصوتية.....35
- الشكل (6.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش الكيميائي الحراري.....36
- الشكل (7.II): خطوات الأساسية لطريقة الطلاء بالغمس.....38
- الشكل (8.II): عملية الترسيب بالتدفق.....38
- الشكل (9.II): خطوات تقنية الترسيب بالدوران.....39
- الشكل (10.II): رسم تخطيطي يلخص مراحل تشكل الطبقات الرقيقة.....41
- الشكل (11.II): رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....41
- الشكل (12.II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ.....42

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (13.II): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية 43
- الشكل (14.II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء 45
- الشكل (15.II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء 46
- الشكل (16.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية 46
- الشكل (17.II): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) 48
- الشكل (18.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة 49
- الشكل (1.III): خطوات تحضير المحلول 57
- الشكل (2.III): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في العمل التجريبي 58
- الشكل (3.III): الركائز الزجاجية المستعملة 59
- الشكل (4.III): صورة توضح منظومة الترسيب Spin Coating 60
- الشكل (5.III): أطياف النفاذية لأغشية $Ni_{1-x}Mg_xO$ بدلالة طول الموجة 61
- الشكل (6.III): أطياف الإمتصاصية لأغشية $Ni_{1-x}Mg_xO$ بدلالة طول الموجة 62
- الشكل (7.III): أطياف الإنعكاسية لأغشية $Ni_{1-x}Mg_xO$ بدلالة طول الموجة 63
- الشكل (8.III): منحنى معامل الإمتصاص بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل 64
- الشكل (9.III): منحنيات تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة (hv) 66
- الشكل (10.III): منحنيات تغيرات (InA) بدلالة (hv) 67
- الشكل (11.III): منحنى تغيرات طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم بالمغنيسيوم 68
- الشكل (12.III): منحنى معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم 69
- الشكل (13.III): منحنى معامل الإنكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم 70
- الشكل (14.III): منحنى التوصيلة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم 71

قائمة الأشكال والصور

الشكل (15.III): منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة.....72

الشكل (16.III): منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة.....73

الشكل (17.III): تغيرات قيم كل من (σ) و (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (NiO:Mg).....75

قائمة الجداول

قائمة الجداول

- الجدول (1.I): الأكاسيد البسيطة و المركبة6
- الجدول (2.I): بعض أنواع أكاسيد المعادن.....6
- الجدول (3.I): بعض من خصائص TCO7
- الجدول (4.I): جدول يبين قيمة الفاصل الطاقى ل TCO7
- الجدول (5.I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (NiO).....16
- الجدول (6.I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....18
- الجدول (7.I): خصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO).....20
- الجدول (8.I): خصائص الشبكة لأكسيد النيكل (NiO).....21
- الجدول (9.I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO).....21
- الجدول (10.I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO)22
- الجدول (11.I): خصائص الكيميائية و الفيزيائية للمغنيسيوم (Mg)24
- الجدول (1.III): يوضح نسب التطعيم وكميات المادة الموافقة لها57
- الجدول (2.III): خصائص المركبات المستخدمة57
- الجدول (3.III): قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة64
- الجدول (4.III): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم66
- الجدول (5.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم68
- الجدول (6.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (σ) و (Rs) بتقنية المسابر الأربعة74



قائمة الرموز
و المصطلحات

الرموز

الحروف اللاتينية

E_g : الفاصل الطاقى (ev)

q : الشحنة العنصرية للإلكترون (C)

n : تركيز حاملات الشحنة، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة

R_s : المقاومة السطحية للعيونة (Ω)

d : السمك (nm)

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)

V_F : سرعة فيرمي للإلكترون (m/s)

l : متوسط المسير الحر بين تصادمين (cm)

E_{g0} : فجوة الطاقة الذاتية

ΔE_g : مقدار الازاحة في الفاصل الطاقى

T : النفاذية

R : الانعكاسية

A : الامتصاصية

K : معامل الإخماد

h : ثابت بلانك (j.s)

c : سرعة الضوء في الفراغ (3.10^8 m/s)

ϕ_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1})

d_{hkl} : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر (\AA) ($h k l$)

V : فرق الجهد، سرعة حاملات الشحنة، حجم المحلول

I : التيار الكهربائي (A)

M : الكتلة المولية (g/mol)

m : كتلة المواد المستخدمة (g)

C : التركيز المولي (mol/l)

D : القد الحبيبي (nm)

Eu : طاقة اورباخ (ev)

W : تردد البلازما

قائمة الرموز والمصطلحات

I_0 : شدة الشعاع الساقط (%)

I_T : شدة الشعاع النافذ (%)

I_A : شدة الضوء الممتصة (%)

I_R : شدة الشعاع المنعكس (%)

N_e : تركيز الإلكترونات الحر (cm^{-3})

n : معامل الإنكسار

n^* : معامل الإنكسار المعقد

a : ثابت الشبكة (\AA)

الحروف الإغريقية

σ : الناقلية الكهربائية ($\Omega.\text{cm})^{-1}$)

μ : الحركية الكهربائية ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)

ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega.\text{cm}$)

τ : زمن الإسترخاء (s)

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1})

λ_p : الطول الموجي للبلازما (nm)

ν : تردد موجة الضوء

ν_p : تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات

λ : الطول الموجي (nm)

λ_g : الطول الموجي للفواصل الطاقية (nm)

λ_0 : الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا (nm)

ν_p : تردد البلازما ($1/\text{cm}$)

ϵ : ثابت العزل الكهربائي

ϵ_1 : ثابت العزل الحقيقي

ϵ_2 : ثابت العزل التخيلي

ϵ_0 : السماحية الكهربائية في الفراغ

ϵ_∞ : السماحية في التردد العالي

θ : تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية (\AA)

β : عرض الخط عند نصف الارتفاع (Radian)

المصطلحات

English	العربية
Crystalline	متبلور
Dielectr Constant	ثابت العزل
Density	الكثافة
Diffraction	إنعراج
DiractElectronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Doping	التطعيم
ElectricalConductivity	الناقلية الكهربائية
ElectricalMobility	الحركية الكهربائية
Electricalproperties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقى
Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقى الغير مباشر
InterplannerSpacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
Magnetism	المغناطيسية
NearInfraredregion	تحت الحمراء القريبة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Optical properties	الخصائص الضوئية
Pure	نقى
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف النواقل
Spin coating	تقنية الطلاء الدوراني

قائمة الرموز والمصطلحات

Structural properties	الخصائص البنيوية
Visible Region	المجال المرئي
Thin Film Deposition	ترسيب الأغشية الرقيقة
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية

الإختصارات

Transparent Conductive Oxides : الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
Valence band : عصابة التكافؤ	BV
Conduction band : عصابة التوصيل	BC
Metal oxides : أكاسيد معدنية	MO
physical Vapor Deposition : الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
chemical Vapor Deposition : الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
X-Ray Diffraction : إنعراج الأشعة السينية	XRD
Ultraviolet– Visible : فوق بنفسجية والمرئية	UV-Vis
Miller indices of the planes : قرائن مستويات ميلر	hkl
doped-Nickel oxide : أكسيد النيكل المطعم بالمغنيسيوم	NiO:Mg

المقدمة العامة

لقد إنصب اهتمام الباحثين منذ بداية القرن التاسع عشر على دراسة أنصاف النواقل باختلاف أنواعها ومواصفاتها نظرا لما تمتلكه من مميزات، و زاد الاهتمام بها أكثر خلال العقود الأخيرة فقد دخلت في أغلب الصناعات الإلكترونية و أظهرت أيضا تطبيقات مهمة في تكنولوجيا النانو عند تحضيرها على شكل أغشية رقيقة نانوية التركيب [1,2]، إذ يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد ميكرومتر [2]. إن تقنية الأغشية الرقيقة تعتبر من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير و دراسة أنصاف النواقل وخاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة، إذ تعتبر دراسة هذه المواد المرسبة على شكل أغشية رقيقة الوسيلة المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها وهي بشكلها الطبيعي [1].

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أنصاف نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أنصاف نواقل أكسيدية مثل (SnO_2 , NiO , ZnO , In_2O_3)، ومن أهم خصائصها الناقلية الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي، تستخدم في العديد من المجالات الإلكترونية كمتحسسات الغاز، الخلايا الشمسية، الصمامات الباعثة للضوء، الكواشف والمحفزات الضوئية حيث تكون معظم استخداماتها على شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [3,4].

و باختلاف أنواع المواد وتوسع استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير ملائمة لخصائص الأغشية و مجالات تطبيقاتها [2]، حيث شهدت تقنيات الترسيب تطورا كبيرا وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء. ومن أهم هذه الطرق طريقة (spin coating) التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تقدم طبقات متجانسة بالتصاق جيد وتمتاز بمواصفات فيزيائية وكيميائية جيدة، كما تمتلك العديد من الفوائد مقارنة بالطرق الأخرى كبساطة تطبيقها و كلفتها المنخفضة [5].

يعتبر أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة نظرا لامتلاكه خصائص بصرية، كهربائية و مغناطيسية فريدة و متميزة جعلته عنصر فعال في العديد من التطبيقات كشاشات العرض المسطحة، المتحسسات الغازية، صناعة الليزر والمرشحات وكذلك الطلاءات الغير عاكسة [6].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كمطعمات تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغييرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلة الكهربائية، حيث قامت مجموعة من البحوث بدراسة أكسيد النيكل كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب و تطعيمه بعدة مواد من بينها (Fe , Cu , Co) التي أدت إلى التغيير في الكثير من خصائصه الفيزيوكيميائية [2].

المقدمة العامة

في هذا العمل سوف يتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالمغنيسيوم بنسب مختلفة (3%، 6%، 9%، 12%) على شرائح زجاجية، ولمعرفة أثر التطعيم على أغشية (NiO) المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني سوف ندرس بعض خصائصها الضوئية والكهربائية و بذلك نستطيع الإجابة عن التساؤل التالي:

ما مدى تأثير عملية التطعيم بالمغنيسيوم على خصائص أغشية أكسيد النيكل؟

يمكن أن نلخص فكرة العمل في ثلاث فصول:

الفصل الأول:

سنقدم فيه دراسة نظرية حول أهم المفاهيم الأساسية والمعلومات العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز ما تتميز به مع ذكر بعض مجالات استخدامها، ثم تسليط الضوء على أكسيد النيكل وخواصه المتعددة الفيزيائية، الكيميائية، البصرية و البنيوية، وفي الأخير إلقاء نظرة على خواص ومميزات المغنيسيوم .

الفصل الثاني:

سيتم التطرق فيه إلى مفهوم الأغشية الرقيقة، مبدأ ترسيبها، آليات نموها وكذا أهم طرق تحضيرها الفيزيائية و الكيميائية ومنها طريقة الطلاء الدوراني المستخدمة في هذا العمل، و كذلك التعرف على مختلف طرق معاينة الخواص كالأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية -المرئية و طريقة النقاط الأربعة.

الفصل الثالث:

هو بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي، يتضمن مختلف محطات العمل وأهم ما تم انجازه، ويضم كذلك نتائج العمل ومناقشتها. وبالتالي التحصل على مجموعة مهمة من الإستنتاجات حول ما يقدمه أثر التطعيم بالمغنيسيوم على أكسيد النيكل.

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتوصل إليها و الملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

قائمة المراجع

- غ. جليل عبد السادة، س. عزارة حسين، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية [1] فرايت الزنك $ZnFeO_4$ ، مجلة جامعة بابل، العلوم الصرفة والتطبيقية و العلوم الهندسية، المجلد 28، العدد 2، (2018).
- ك. عبد الواحد عادم، أ. هاني هادي، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد [2] الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 10، العدد 2، (2010).
- [3] R. Barnum, Biotechnology, An Introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).
- [4] O, Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films Solar Energy Material, Vol 7, P. 65, (1982).
- م. الحامض، م. علي، غ. معراتي، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد [5] الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد 1، (2013).
- [6] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronic transitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, (2012), p. 57-67.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد
الناقلة الشفافة

تمهيد:

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع، الوفرة، البنية البلورية، و نظرا لصفاتها الفريدة التي ميزتها عن غيرها من المواد لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة وخاصة الكهربائية، البصرية و البنيوية، و ذلك بعد تطعيمها بعناصر ملائمة لها من ضمنها المغنيسيوم، الحديد، النحاس.....إلخ. و يعد أكسيد النيكل من أبرز هذه الأكاسيد، يعود تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بشفافية ضوئية و ناقلية كهربائية عالية، و هو ما يجعله يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية.

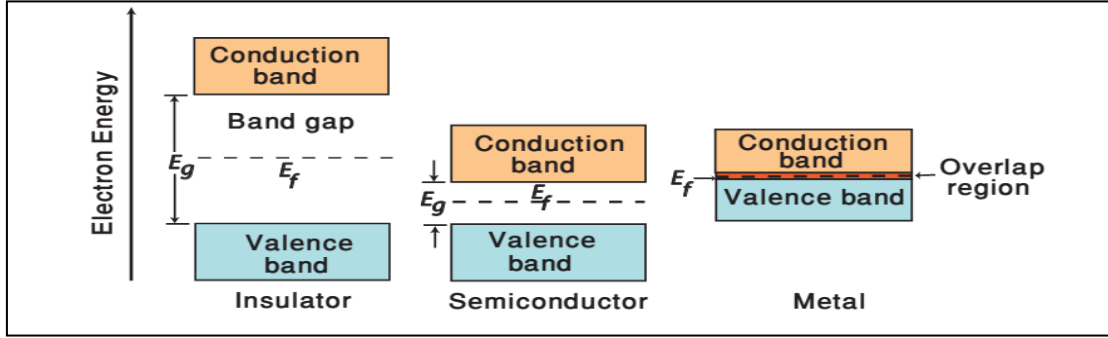
في هذا الفصل سنتطرق إلى دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة و أبرز خصائصها الكهربائية والبصرية، و سنتعرف على أكسيد النيكل الذي هو محل دراستنا.

I-1- نبذة تاريخية:

بدأ تاريخ الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) منذ أكثر من قرن، ففي عام 1902 تم تحضير أكسيد الكاديوم (CdO) بشكل حتمي، و حتى عام 1907 إستطاع Karl baedeker تحضير هذا الأكسيد على شكل أغشية رقيقة باستخدام تقنية التريز، حيث امتازت هذه الأكاسيد بكونها موصلة و شفافة [1]. بدأ الاستخدام العملي للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) سنة 1954 بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (In_2O_3) بواسطة G.Rupprecht، و في سنة 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل (ZnO , CdO , SnO_2)، و بعد عام 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل (Cd_2SnO_4 , $CdSnO_3$, $CdIn_2O_4$) و متعددة البلورات أيضا، كانت معظم هذه الأكاسيد أشباه موصلات من نوع n أما النوع p فقد لوحظ سنة 1993 من طرف الباحث H.Sato مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب)، و منذ سنة 1995 حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) باهتمام و نمو كبير من طرف الباحثين [2].

I-2- مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حالات (النواقل، أشباه النواقل، العوازل)، ففي حالة النواقل عصابة التوصيل BC و عصابة التكافؤ BV يكونان متداخلتين، و هذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات، بينما في أشباه النواقل توجد عصابة ممنوعة للإلكترونات تفصل عصابة التوصيل عن عصابة التكافؤ و المسماة بفجوة الطاقة (فاصل طاقي) و رمزها Eg، و في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5ev نكون عندها نتكلم عن العوازل [3].



الشكل (1-I): رسم تخطيطي يوضح حزم الطاقة عند الصفر المطلق لكل من ناقل، نصف ناقل و عازل [4].

يطلق على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) اختصارا ل (Transparent Conduction Oxide) و هي عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين و يرمز لها ب M_xO_y حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين و X, Y هما أعداد طبيعية [5].

قد تكون أكاسيد المعادن بسيطة أي تحتوي على معدن واحد أو مركبة تحتوي على أكثر من معدن، و الجدول (1-I) يوضح بعض الأمثلة عن هذه الأكاسيد [2]:

الجدول (1-I): الأكاسيد البسيطة و المركبة [2].

CuO	NiO	ZnO	الأكاسيد البسيطة
BaTiO ₃	CdIn ₂ O ₄	Cnd ₂ SnO ₄	الأكاسيد المركبة

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تمتلك فاصل طاقي عريض ($E_g \geq 3,1eV$) مما يمنعها من إمتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي ويجعلها شفافة للضوء المرئي، كما أنه يجعلها من أشباه النواقل المنحطة أي مستوى فرمي قريب من عصابة التوصيل (BC)، أو حتى داخلها إذا كانت نسبة التطعيم التي تساهم في خلق ثغرات و شوائب عالية، مما يزيد في أعداد الإلكترونات الحرة و بالتالي ترتفع الناقلية لتصبح هذه المواد عبارة عن فلزات ضعيفة [6]. تصنف (TCO) إلى نوعين: قد تكون من نوع n إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات، أو من نوع p إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب)، و الجدول (2-I) يوضح بعض أنواعها [5]:

الجدول (2-I): بعض أنواع أكاسيد المعادن [2].

Ta ₂ OS	Ln ₂ O ₃	TiO ₂	SnO ₂	ZnO	TCO (نوع n)
La ₂ O ₃	Ag ₂ O	PbO	CuO	NiO	TCO (نوع p)

I-3- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص مما جعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل و الأكاسيد، و جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيب الكيميائية فقط [7]، و الجدول (3-I) يوضح بعض هذه الخصائص:

الجدول (3-I): بعض من خصائص TCO [6].

الخصائص	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
الفاصل الطاقي	أكبر من 1.3eV (380nm)
الشفافية (550 nm)	أكبر من 90% (نوع n) و أكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4}\Omega\text{cm}$ (نوع n) و $10^{-3}\Omega\text{cm}$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر 10^{20} cm^{-3} (لكل من النوع n و p)
الحركية	أكبر من $40\text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (نوع n) و أكبر من $20\text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (نوع p)
المقاومة مربع	أقل من $10\text{K}\Omega/\text{carre}$ (من أجل السمك 20 nm)

I-3-1- الخصائص الكهربائية:

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ عام 1970، حيث تم وصف هذه الخصائص عن طريق أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي الكبير [8].

✓ عرض الفاصل الطاقي Eg:

للأكاسيد الناقلة الشفافة فاصل طاقي (فجوة طاقة) تتراوح قيمته بين 3.01eV و 4.6eV، يتغير حسب نوع مركبات المحلول، تقنية الترسيب المستعملة و الشروط التجريبية للترسيب، و الجدول (4-I) يوضح بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة [8]:

الجدول (4-I): جدول يبين قيمة الفاصل الطاقي ل TCO [8].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	Zn-Sn-O (ZTO)	TiO ₂	ZnO	SnO ₂	In-Sn-O (ITO)	الفاصل الطاقي Eg (eV)
	3 <	(3.2 - 3)	(3.3 - 3.2)	(4.2 - 3.6)	4.2	

✓ الناقلية σ و المقاومة ρ :

تتأثر الناقلية الكهربائية بعدة عوامل منها درجة الحرارة و كمية الشوائب التي يتم إدخالها في المادة عن طريق التطعيم إذ تزداد بزيادة درجة الحرارة وكذلك بزيادة الشوائب أي تركيز الحاملات الشحنة. يرمز لها ب σ ، و وحدتها $(\Omega.cm)^{-1}$ وتعطى بالعلاقة التالية [9]:

$$\sigma = q.n.\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1-I)$$

q: الشحنة الكهربائية (C).

n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ : حركية حاملات الشحنة ($cm^2/V.s$).

ρ : المقاومة الكهربائية وهي عبارة عن مقلوب الناقلية، تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها و وحدتها $(\Omega.cm)$ ، فالمواد ذات مقاومة منخفضة تعتبر نواقل جيدة بينما المواد ذات مقاومة عالية تعتبر عوازل جيدة [10].

✓ المقاومة السطحية R_s :

تعتبر المقاومة السطحية R_s ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تستخدم على شكل طبقات رقيقة، وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة و سمك الطبقة الرقيقة و تسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بوحدة (Ω) و تعطى عبارتها على الشكل التالي [9, 5]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (2-I)$$

ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega.cm$).

d: سمك الطبقة (cm).

$$R_s = 4.532 \left(\frac{V}{i} \right) \quad (3-I)$$

V: فرق الجهد.

i: شدة التيار.

✓ الحركة μ :

تتعلق الحركة بانتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، حيث الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم و بالتالي تقل الناقلية، كما أن الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة. يرمز لها بالرمز μ ووحدتها $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ، تعطى بالعلاقة التالية [3]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_f} \quad (4-I)$$

q : شحنة الإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

l : متوسط المسار الحر.

V_f : سرعة الإلكترون الحر.

I-3-2- الخصائص الضوئية:

تعد دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذات أهمية كبيرة لتطبيقاتها في النبائط الإلكترونية، لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة و كذلك تصف الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة [11]. و تتجسد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الإنعكاسية و الإمتصاصية.

✓ النفاذية T :

عندما يسقط ضوء على المادة فإن جزءا من الأشعة الساقطة سوف تنعكس و الآخر يمتص داخل المادة و الجزء المتبقي سوف ينفذ، لذلك يمكن تعريف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة و شدة الأشعة الساقطة (الواردة) و يرمز لها ب T ، و تحسب وفق العلاقة التالية [11]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{و} \quad T\% = 100 \cdot T \quad (5-I)$$

I_T, I_0 : شدة الضوء الوارد و النافذ على التوالي.

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره على تركيب المادة البلوري و الكيماوي، وكذلك يعتمد على سمك الأغشية حيث بزيادة هذا الأخير تقل نفاذية الغشاء، وهناك عاملان آخران يؤثران على النفاذية هما وجود العيوب السطحية و خشونة السطح اللذان يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط و بالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [10].

✓ **الانعكاسية R:**

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط، و تحسب من العلاقة الآتية [12]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{و} \quad R\% = 100.R$$

(6-I)

ترتبط الانعكاسية مع النفاذية بالعلاقة التالية [13]:

$$T = (1-R) e^{-\alpha d}$$

(7-I)

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}).

d: السمك (cm).

✓ **الامتصاصية A:**

تعرف الامتصاصية A بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء I_A إلى شدة الإشعاع الساقط عليه I_0 ، و تكون الامتصاصية كمية خالية من الوحدات، و تعطى بالعلاقة التالية:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{و} \quad A\% = 100.A$$

(8-I)

ترتبط الامتصاصية مع النفاذية بالعلاقة التالية [13]:

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right)$$

(9-I)

يمكن حساب قيمة الامتصاصية من خلال توفرقيمة كل من النفاذية و الانعكاسية، و بموجب قانون حفظ الطاقة و من العلاقة الآتية [12]:

$$A + T + R = 1$$

(10-I)

✓ معامل الامتصاص α :

يعرف معامل الإمتصاص بأنه نسبة التوهين في شدة الإشعاع الساقط في كل وحدة مسافة باتجاه الإنتشار الموجي داخل الوسط. ويعتمد على طاقة الفوتون الساقط و خواص أنصاف النواقل المتضمنة لفجوة الطاقة و نوع الإنتقالات الإلكترونية، إن طبيعة سطح الغشاء الرقيق فضلا عن مادة الغشاء و طول الموجة الضوئية الساقطة كلها عوامل تؤثر على كمية الطاقة الممتصة و النافذة و المنعكسة، كذلك فإن ما تمتصه مادة الغشاء الرقيق من طاقة الأشعة الساقطة تعتمد على قيمة معامل الإمتصاص الذي يعطى وفق معادلة Beer-Lambert التالية [14, 15]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (11-I)$$

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}).

d: السمك (cm).

من المعادلة نحصل على :

$$\alpha d = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (12-I)$$

و بتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى اللوغاريتم العشري ينتج :

$$\alpha d = 2.303 \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (13-I)$$

يمثل المقدار $\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ الإمتصاصية A. و بترتيب المعادلة أعلاه نحصل على المعادلة التالية [13, 16]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (14-I)$$

✓ معامل الخمود K:

يرمز له بالرمز K وهو مقدار توهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية فهو كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها، و يرتبط بمعامل الإمتصاص α بالعلاقة [17]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (15-I)$$

λ : طول موجة الشعاع الوارد (cm).

يمثل معامل الخمود أيضا الجزء الخيالي من معامل الإنكسار المعقد الذي يعطى بالعلاقة [18]:

$$n^* = n - ik \quad (16-I)$$

n^* : معامل الانكسار المعقد.

n ، k : الجزء الحقيقي و التخيلي على التوالي.

✓ معامل الإنكسار n :

يعرف معامل الإنكسار على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) و سرعته في الوسط (v) ، و يتعلق بنوع المادة وتركيبها البلوري إذ يتغير بتغير الحجم الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة، ويمثل الجزء الحقيقي لمعامل الإنكسار المعقد (n^*)، ويعطى بالعلاقة التالية [19]:

$$n^* = \frac{c}{v} \quad (17-I)$$

و يمكن التعبير عن معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي بالعلاقة الآتية [19]:

$$n = \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2 + 1)} + \left(\frac{1+R}{1-R}\right) \quad (18-I)$$

c : سرعة الضوء في الفراغ.

v : سرعة معامل الإنكسار في الوسط .

✓ ثابت العزل الكهربائي ϵ :

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الإستقطاب، بحيث يؤدي سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة إلى تفاعل هذه الأشعة مع شحناتها التي تستقطب ممتصة قدرا من الطاقة وعادة ما يوصف بثابت العزل المعقد للوسط و يعطى بالعلاقة الآتية [20]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (19-I)$$

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1 ، ϵ_2 : الجزء الحقيقي و التخيلي لثابت العزل على التوالي.

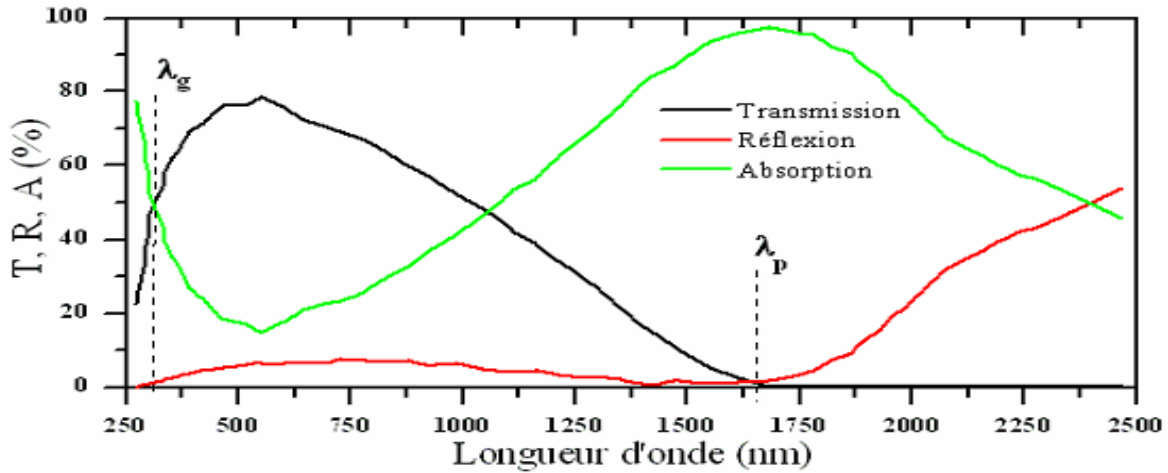
يرتبط الجزء الحقيقي لثابت العزل الذي يعبر عن إستقطاب الوسط بقيمة معامل الإنكسار (n) و معامل الخمود (k) بالعلاقة الآتية [20]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (20-I)$$

كما يمثل الجزء التخيلي لثابت العزل مقياسا لإمتصاص طاقة الإشعاع من ذرات المادة، و يرتبط أيضا بمعامل الإنكسار (n) و معامل الخمود (k) بالعلاقة الآتية [20]:

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (21-I)$$

الشكل (2-I) يمثل منحنى من أعمال العالم E.Elongovan و مساعديه، و الذي يعبر عن تطور معاملات النفاذ، الإنعكاس و الإمتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور، ذات السمك 1.4 nm. و يأخذ هذا الطيف كمرجع [18]:



الشكل (2-I): معاملات النفاذية، الإنعكاس و الإمتصاص بدلالة الطول الموجي لعينة SnO₂:F [18].

إذا كانت $\lambda < \lambda_g$: يمثل المجال فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل.

إذا كانت $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل الشفاف على طول المجال الذي يشتمل الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة. يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دور الغشاء الناقل مضاد للإنعكاس.

إذا كانت $\lambda \leq \lambda_p$: يمثل مجال تحت الحمراء القريبة فوق (1200 nm)، في هذا المجال تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إمتصاصا كبيرا [21].

يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد ν_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ، ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [21]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \quad (22-I)$$

ϵ : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

λ_0 : الطول الموجي الذي يصل عنده الإنعكاس إلى أقل قيمة.

إن الزيادة في الإمتصاص للأطوال الموجية، في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف. يسمح بإنتاج الإلكترونات الحرة لتردد البلازما ν_p ، يعبر عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة N_e ، سماحية الوسط ϵ_1 و سماحية الفراغ ϵ_0 ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات m^* [21]:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_1 \epsilon_0}} \quad (23-I)$$

العلاقة بين الطول الموجي λ_p و تردد البلازما ν_p هي:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} \quad (24-I)$$

c : سرعة الضوء في الفراغ.

ϵ : السماحية الكهربائية، التي تتعلق برتبة الإنكسار n و معامل الإخماد k كما تتضح في المعادلة التالية:

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (25-I)$$

تتغير قيم n و k وفقا لمدى ضوء الطيف

- إذا كانت: $\lambda > \lambda_p$ أو $\nu < \nu_p$ الجزء التخيلي للسماحية ϵ يصبح مرتفعا و الجزء الحقيقي يصبح سالبا، و هذا يعطي فكرة عن إرتفاع نسبة الإنكسار.

- إذا كانت: $\lambda < \lambda_p$ أو $\nu > \nu_p$ الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر، و كذلك الإمتصاص يكون منخفضا. و يمكن كتابة قرينة الإنكسار بالعلاقة (26-I) [21]:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left(1 - \left(\frac{w_p}{w}\right)^2\right)} \quad (26-I)$$

ϵ_{∞} : السماحية عند الترددات العالية جدا.

w_p, w : هما تردد البلازما والقطع من أجل طول موجي معين.

I-4- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

I-4-1- الحالة الذاتية:

و هي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب و العيوب و التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة و الموجبة (الإلكترونات و الفجوات)، و فيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات و عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق، و لهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [6]. كما أنه يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$ ، الذي يمثل التركيز الذاتي، و من أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الأخذات)، و نحصل على ناقلية من نوع n أو p [11].

I-4-2- الحالة المطعمة:

تعرف عملية التطعيم أو التشويب بأنها إضافة متعمدة للشوائب معينة إلى أشباه الموصلات النقية، تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيل الكهربائي للمادة و على ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة و تضاول و إختفاء النوع الآخر و يوجد نوعان من التطعيم [22].

✓ من نوع n:

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات من المجموعة الخامسة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر المانحة (Doner) مثل الفوسفور، الزرنيخ و الانتيمون [22]. كما أنه يتم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها، و يعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة و مدى نوبانها في الأكسيد الناقل الشفاف [9].

✓ من نوع p:

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع الموجب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات عكس ما هو عليه في النوع n، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات من المجموعة الثالثة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر الأخذة (Acceptor) مثل الأنديموم، الألمنيوم و الكالسيوم [22]. لا يزال التطعيم من نوع p للأكاسيد الناقلة الشفافة موضوع بحث، و قد أجريت في السنوات الأخيرة دراسات عن هذا النوع، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد دراسة في هذا النوع من التطعيم، و يجرى التطعيم باستبدال ذرات الأكسجين بذرات الأزوت (N) و كذلك عن طريق التطعيم المزدوج المنيوم – نيتروجين (Al-N) [9]، و الجدول يبين بعض تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة :

الجدول (5-I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [23].

نوع TCO		
TCO النقية	TCO المطعمة	
	نوع p	نوع n
CdO, SnO ₂ , ZNO, In ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GaInO ₃	CuMO ₂ (M=Al, Ga, Sr, and Ln=lanthanides), in which Cu acts as dopant Or - M ₂ O ₃ : In ₂ O ₃ A : g ZnO : (Ga and N) (codoped)	ZnO : B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ : y

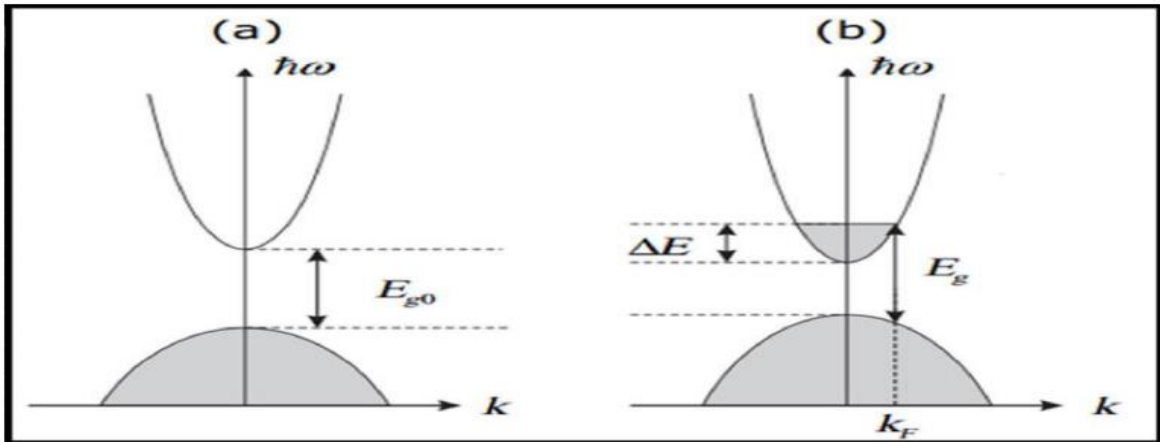
الشكل (3-I) يوضح البنية الموافقة لعصابة الطاقة للأكاسيد الناقلة الشفافة النقية و المطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقى الأساسي للمادة، و E_g الفاصل الطاقى بعد التطعيم [21].

يرجع التغير في الفاصل الطاقي إلى التطعيم. تؤدي الزيادة في قيمة الفاصل الطاقي الناتج عن تركيز حاملات الشحنة إلى المعادلة [21]:

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (27-I)$$

يمثل ΔE مقدرا الإزاحة في الفاصل الطاقي و هو مقدار موجب، الناتج عن فعل Burstein-Moss و يعطى ب[21]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (28-I)$$



الشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b) [21].

5-I- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) والإختيار بينها اقترح العالم (G. Haacke) سنة 1976 معامل سماه بمعامل الجودة [6]، يمثل هذا العامل النسبة بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، و يعرف بالنسبة بين النفاذية (T) و المقاومة السطحية R_s و يرمز له بالرمز ϕ_{TC} وحدته (Ω^{-1}) و يعطى بالعلاقة (29-I) [2]:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (29-I)$$

ϕ_{TC} : عامل الجودة (Ω^{-1}) .

T: النفاذية.

R_s : المقاومة السطحية (Ω) .

كما و أنه يجب على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة و إمتصاصية منخفضة في المجال المرئي، و هذا ما يستدعي تقديم إختبار التقييم الكمي لجودة (TCO)، الذي تم وصفه بواسطة معادلة (30-I) (Gordon) [23] :

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \ln(T+R)}$$

(30-I)

σ : الناقلية ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}).

R_s : المقاومة السطحية (Ω).

T : النفاذية.

R : الإنعكاسية.

و بالتالي إذا كان معامل الإمتصاص (α) لأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا جدا، أو إذا كانت الناقلية (σ) منخفضة جدا، فإن الكفاءة ستأخذ قيم منخفضة، و هذا يجعل من الممكن المقارنة بين العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و إمكانية الاختيار المناسب. و لقد لاحظ (Gordon) أن قيم معامل الجودة التي حصل عليها تتراوح بين 0 و 7 [24] لكل مادة كما هو موضح في الجدول (23-I) [23] :

الجدول (6-I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [23].

معامل الجودة	المواد
7	ZnO المطعم بF
5	ZnO المطعم بAl
4	In ₂ O ₃ المطعم بSn
3	SnO ₂ المطعم بF
3	ZnO المطعم بGa
2	ZnO المطعم بB
0.4	SnO ₂ المطعم بSb
0.2	ZnO المطعم بIn ₂

كما لخصت الدراسات أن أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي التي تمتلك حركية إلكترونية عالية و كتلة فعالة منخفضة [24].

I-6- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

الخصائص المهمة لTCO تسمح باستخدامها في العديد من التطبيقات. نذكر بعض الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد [25, 26]:

- صناعة الخلايا الشمسية.
- صناعة الثنائيات الضوئية و الترانزستورات.
- طلاء النوافذ لإنعكاسيتها العالية للأشعة تحت الحمراء.
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- الشاشات المسطحة.
- المرايا و النوافذ الكهروكيميائية.



الشكل (I-4): بعض تطبيقات TCO [25].

7-I- أكسيد النيكل NiO:

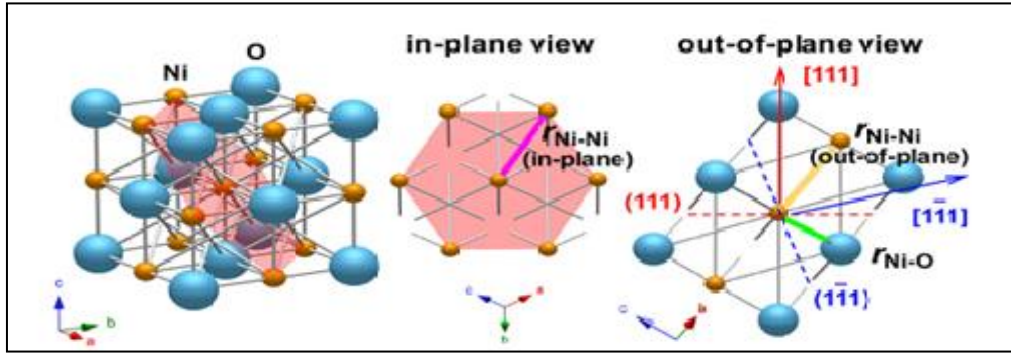
أكسيد النيكل هو شبه ناقل معروف بإسم (Bunsénite)^[27]، يصنف من أكاسيد المعادن الإنتقالية صيغته الجزئية NiO، يملك فجوة طاقة مباشرة واسعة في المدى (3.6eV - 4eV) ذو توصيلة كهربائية من النوع الموجب (p-type)^[28]، يتواجد على شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسود و من مصادره النترات، الكلوريد و الأستينات، يذوب في الكحول و المحاليل الأخرى^[29]، و الجدول (7-I) يوضح الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد النيكل^[29, 30]:

الجدول (7-I): خصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)^[29, 30].

الإسم المعدني	أكسيد النيكل
الصيغة الكيميائية	NiO
المظهر	مسحوق بلوري
اللون	أخضر أو أسود
متوسط العدد الذري	18
الكتلة المولية (g/mol)	74.69
متوسط الكتلة الذرية (g)	27.35
الكثافة (g/cm ³)	6.72
الذوبانية في الماء (mg/L)	1.1 عند 20°C
درجة حرارة الإنصهار (°C)	1960
انتالبي التشكيل (KJ/mol d'atomes)	-240 عند 298°K
أنتروبي (J/K.mol)	38

1-7-I- البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO:

يملك أكسيد النيكل بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) و هي تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم (NaCl)^[31]، يكون كل من النيكل و الأوكسجين بتكافؤ ثنائي أي (Ni⁺², O⁻²) كما هو موضح في الشكل (5-I)، تكون مواقع أيونات الأوكسجين في رؤوس المكعب و مراكز الأوجه بينما مواقع أيونات النيكل تكون في المركز و منتصف أضلع المكعب^[32].



الشكل (5-I): الشبكة البلورية لأكسيد النيكل (NiO) [32].

تحتل ذرة الأوكسجين الموقع $O(1/0,0,2)$ بالنسبة لذرة النيكل المرجع $Ni(0,0,0)$. والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50% نيكل و 50% أكسجين، أما المستوي (111) فهو بالتناوب. و الوجه (111) قطبي و بالتالي غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر [27]. تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل و الأوكسجين ب: $R(Ni^{+2})=72Pm$ و $R(O^{-2})=140Pm$ [30]. و الجدول (8-I) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [27].

الجدول (8-I): خصائص الشبكة لأكسيد النيكل (NiO) [27].

	الشبكة	المجموعة	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (Å)	β (Å)	γ (Å)
NiO	CFC	Fm-3m	4.17	4.17	4.17	90	90	90

2-7-I- الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO:

يكون أكسيد النيكل غير عازل عند درجة حرارة الغرفة و مادة ضدودة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة، يمتلك غشاءه إستقرارية و متانة عاليتين و قابل للطي [31]. و الجدول (9-I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) [30].

الجدول (9-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) [30].

$10^{-6} - 10^{-1}$	الناقلية الكهربائية σ ($\Omega.cm$) ⁻¹
0.1 - 7.6	الحركية μ (cm^2/Vs)
$10^{17} - 10^{18}$	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
5 - 120	معامل هول (cm^3/C)

3-7-I- الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO:

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV) و تحت الحمراء القريبة [29] ، و الجدول (10-I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) [30] :

الجدول (10-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) [30].

40 % - 80 %	النفذية T
2.33	معامل الإنكسار n

4-7-I- تطبيقات أكسيد النيكل NiO:

إن الخصائص الكهربائية و الضوئية المتميزة لأغشية أكسيد النيكل جعلته يمتلك أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات الفيزيائية أهمها [34, 33] :

- صناعة الخزف الكهربائية.
- صناعة أصباغ النظارات و الخزف و التزجيج.
- صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية و الإلكترونية.
- تدخل في إنتاج السبائك و صناعة السيراميك.
- صناعة الليزر و المرشحات و طلاءات الغير عاكسة.
- شاشات العرض المسطحة (LCD).

5-7-I- استعمالات أكسيد النيكل حسب خصائصه:

يمتلك أكسيد النيكل تطبيقات مختلفة حسب خصائصه نذكر منها [35]:

- ✓ **خصائص مغناطيسية:** يستعمل كمحفز في الطاقات المغناطيسية عالية الكثافة، مادة مغناطيسية مضادة ومقاومات مغناطيسية كما يستخدم في صناعة المغناطيس.
- ✓ **خصائص بصرية:** صمام ثنائي عضوي ينبعث منه الضوء.

- ✓ **خصائص كهربائية:** قطب موجب في البطارية، محفز كهربائي، في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا بطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- ✓ **خصائص كيميائية:** يستخدم في المينا، مواد تخزين أيونية واعدة من حيث الاستقرار الدوري، في التزيين كصبغة، كمتحسس للغاز وفي المستشعرات الكيميائية، صناعة الأجهزة والأوعية الكيميائية.



الشكل (6-I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل (NiO) [29].

8-I- المغنيسيوم Mg:

المغنيسيوم هو عنصر كيميائي فلزي في الجدول الدوري، تم اكتشافه من قبل Sir Humphry Davy عام 1755، ترتيبه الثامن بين العناصر من حيث الوفرة في الطبيعة و يشكل 2% وزنا من القشرة الأرضية، عدده الذري 12، هذا ما يجعل توزيعه الإلكتروني الخارجي $3s^2$ ، كما أنه يمتلك ثلاث نظائر مستقرة Mg^{24} Mg^{25} Mg^{26} ، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالتين أكسدة هما (+1،+2)، بالإضافة إلى كونه يتميز بالصلابة و بلون رمادي لامع عند درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (6-I) [36]، و الجدول (11-I) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمغنيسيوم.



الشكل (7-I): عينة من معدن المغنيسيوم [36].

الجدول (11-I): خصائص الكيميائية و الفيزيائية للمغنيسيوم (Mg) [36].

المغنيسيوم – Mg – (Z=12)	الإسم الكيميائي - الرمز الكيميائي – العدد الذري
صلب رمادي لامع	المظهر
[Ne] 3S ²	التوزيع الإلكتروني
فلزي قلوي ترابي	تصنيف العنصر
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية
24.3050	الكتلة الذرية (g/mol)
650	درجة الإنصهار (°C)
1091	درجة الغليان (°C)
1.738	الكثافة (g/cm ³)
160	نصف القطر الذري (pm)
43.9 (عند T= 20 °C)	المقاومة الكهربائية (nΩ·m)
24.869	السعة الحرارية المولية (J/mol.K)

9-I- الخلاصة:

في هذا الفصل تمت دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة و التي تعد من المواد التي تحظى بأهمية بالغة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية و الضوئية، و إضافة إلى ذلك تم التعرف على أكسيد النيكل (NiO) من حيث خصائصه الكيميائية و الفيزيائية، و تطبيقاته الواسعة، ثم التعرف على أهم خصائص المغنيسيوم (Mg).

- [1] H. Sato, T. Minami, S. Takarta and T. Yamada, Thin Solid Films, 236, 27, (1993).
- [2] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales ,optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de Zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium,et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, (2013).
- [3] K. Badeker, Electrical Contribution Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds, Ann.Phys. vol 22, p749, (1907).
- [4] A. Shaheen, W. zia, M. Sabieh Anwar, Band structure and electrical conductivity in semiconductors, LUMS School of Science and Engineering, (2010).
- [5] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، جامعة بغداد، العراق، (2012).
- [6] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد Fe، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، (2016).
- [7] Dr. David S. Ginley, Handbook of Transparent Conductors, Springer Science & Business Media,p 534, (2010).
- [8] A. Abdelkrim, Optimization of elaboration conditions of tin oxide SnO_2 thin films by spray, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2014).
- [9] T. Abdelaziz, Optimization des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).

- [10] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب على الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض خصائص الفيزيائية، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).
- [11] R. Z. Hadi ,A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)_{1-x} (SeO₂)_x By (Sol-Gel spin coating), Kirkuk Université Journal, vol12, No 1, (2017).
- [12] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [13] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).
- [14] M. Fukuda, Optical Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, Now York, (1998).
- [15] H. Zimmermann, Integrated silicon optoelectronics, vol. 148. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2010).
- [16] M. S. Shinde, P. B. Ahirrao, I. J. Patil, and R. S. Patil, Thickness dependent electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide thin films grown by simple chemical route, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol.50, pp.657-660, (2012).
- [17] ح. أحمد عبد الله عثمان، دراسة بعض الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الخارصين المشوب بنسب مختلفة من الألومنيوم، المجلة العربية للعلوم و نشر الأبحاث السودان، المجلد 2، (2017).
- [18] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts & Métiers, (2009).
- [19] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, (2002).

[20] S. A. Tawfiq, "A Study of optical and electrical properties of the cadmium stannate material using the Co-Evaporation method" PH.D. Thesis, Al-Mustansiriya University, (1996).

[21] J. M. Dekkers, Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition, Ph.D. thesis Univ of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, N° 4, (2007).

[22] ه. أ. هاني، ن. ع. ع. كاظم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم، المجلد. 15، العدد. 2، (2010).

[23] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,(2013).

[24] S. Fay, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

[25] D-K Min and S-Y. Kim, Transparent Conducting Oxides, Yonsei University, (2002).

[26] S. A. Al-Delaimy ,Q. A. Alyas, Study the Optical Properties Of Undoped and Antimony Doped Tin Oxide films Prepared by APCVD Technique, Journal of Education and Science, vol.28, No.3, (2019), pp.228-236.

[27] ر. سليمة، و. جهاد، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

[28] ف. ش. هشام، ن. ع. سامي، تأثير بالتشويب بالنحاس على الخصائص التركيبية و فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد. 24، العدد. 6، (2016).

- [29] ج. بوصبيح صالح ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2018).
- [30] B. Chavillon, Sunthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2011).
- [31] Yanna Chen , Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films, PHYSICAL REVIEW B 95, 245301 (2017).
- [32] ن. ع. بكر، ز. ط. خضير، ر. ص. عبد الستار، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد 10، العدد 3، (2014).
- [33] ز. ع. أسامة، س. ج. سامي، أ. ك. أسعد، تأثير السمك على الثوابت البصرية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد 9، العدد 3، (2013).
- [34] س. س. جواد، أ. أ. كامل، أ. ز. عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد 10، العدد 3، (2014).
- [35] O. Chaima, L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO), mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [36] <https://www.webelements.com/magnesium>.

الفصل الثاني

طرق ترسيب و معاينة

الطبقات الرقيقة

تمهيد:

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل فقد بدأ الإهتمام بها منذ أوائل القرن التاسع عشر، بحيث يمكن الوصول إلى فكرة واضحة عن الكثير من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة و ذلك بترسيبها على شكل أغشية رقيقة، و لقد تعددت طرق الترسيب و اختلفت حسب عوامل عديدة كنوع المادة و كلفة تحضيرها.

في هذا الفصل سوف نتطرق إلى مفهوم الطبقات الرقيقة، مبدأ و طرق ترسيبها و معاينتها للحصول على أكاسيد ناقلة شفافة بصورة طبقات رقيقة.

II-1- نبذة تاريخية:

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية و بتحضير أغشية رقيقة على درجة عالية من الدقة و النقاوة بطرق تكون فيها كلفة التحضير منخفضة و أجهزة أقل تعقيدا [1]، وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء أمثال (Grove and Bunsen) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي عام 1852 في حين تمكن العالم (Faraday) عام 1857 من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، أما في عام 1876 فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي عام 1887 [2]، تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، و تقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و (Fizeau) و (Qunik) و بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين و حققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [3].

II-2- مفهوم الطبقات الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد، أو عدة نانومترات، و لأنها رقيقة و هشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج، السليكون، البوليميرات أو بعض الأملاح [4]، و من حيث المبدأ فإن الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث هو السمك، نهمل دور الحدود (السطوح) في بعض الخصائص، ولكن في حالة الأغشية الرقيقة يكون العكس، تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [1].

و تتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقات أنه يتم دوما الحصول على تكاثف الطبقة الرقيقة مهما اختلفت الطريقة المستخدمة في ذلك.

كما تتميز الأغشية الرقيقة بكون مساحتها السطحية كبيرة وان خواصها الفيزيائية و الكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة منها، كما أن تغير خواصها البصرية والكهربائية يعتمد على طرق وظروف تحضيرها كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها، أو تغير درجة حرارة القاعدة [5].

II-3- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

تتمثل عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتموضع جسيماتها على الركيزة، بحيث يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة لغشاء الرقيق عبر وسط ناقل يكون في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول جسيمات المادة إلى السطح جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (van der waals) أو تتفاعل كيميائيا معها [5]. حيث تكون هذه الجسيمات إما ذرات، جزيئات أو أيونات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا، سائلا، غازيا أو في الفراغ [6]:

✓ حالة وسط النقل صلبا:

في هذه الحالة تكون المادة المراد ترسيبها في تماس مع الركيزة، حيث تنتشر جسيمات المادة على الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة، عادة ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية [1].

✓ حالة وسط النقل سائلا:

تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها وذلك لتنوع طرق ترسيبها كطريقة المحلول الهلامي و طريقة الحمام الكيميائي CBD [6].

✓ حالة وسط غازي أو فراغ:

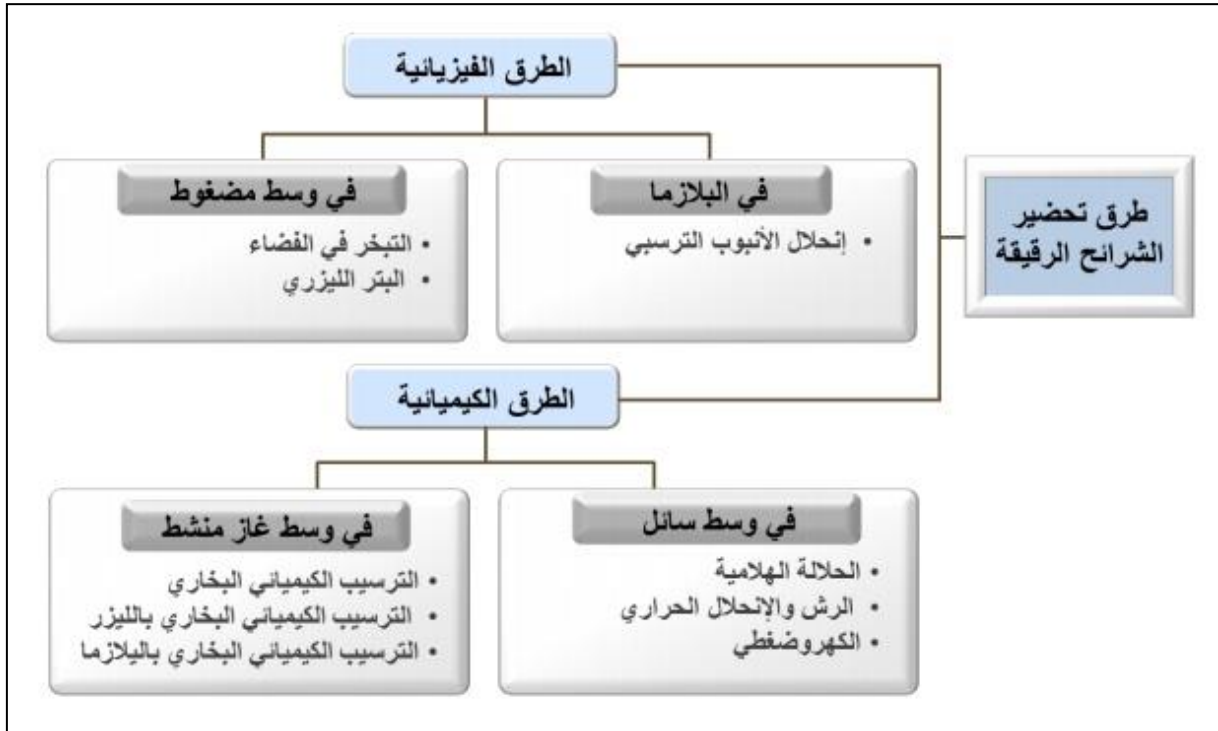
و هو الوسط الأكثر استعمالا في مختلف طرق الترسيب كالترسيب الكيميائي للأبخرة CVD، و يختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) [6].

ومن المثير للاهتمام أن نشير إلى أنه لا توجد طريقة معينة أو مفضلة لعمليات الترسيب، حيث يمكن استخدام طرق مختلفة وغالبا ما يكون تحضير وإعداد الركيزة خطوة أساسية ومهمة جدا لترسيب طبقة رقيقة جيدة حيث تستخدم العديد من التقنيات و الطرق لهذه الأغراض [7].

II-4- طرق تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة:

تعد طريقة تحضير الأغشية الرقيقة ذات أهمية بالغة نظرا للتأثير الذي تحدثه على الخصائص الفيزيائية للغشاء [1]، ومع مرور الزمن وزيادة التقدم التكنولوجي والعلمي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة واختلفت حتى وصلت إلى درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وأصبح لكل طريقة خصوصيات و مميزات تفرد بها عن غيرها من الطرق لتؤدي الغرض الذي اكتشفت من أجله [8]، إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عديدة أهمها : نوع المادة ، كلفة تحضيرها وسهولتها وسرعتها، وكذلك مجال استخدام الأغشية المحضرة [5].

يمكن تصنيف طرق ترسيب الأغشية إلى صنفين أساسيين هما الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية، والمخطط التالي يوضح أبرز هذه الطرق [9]:



الشكل (II-1): الطرق العامة لترسيب الأغشية الرقيقة [9].

II-4-1- الطرق الفيزيائية:

الطرق الفيزيائية لترسيب هي طرق تسمح بتحويل الذرات من مصدر معين إلى سطح الركيزة، وتتمثل في

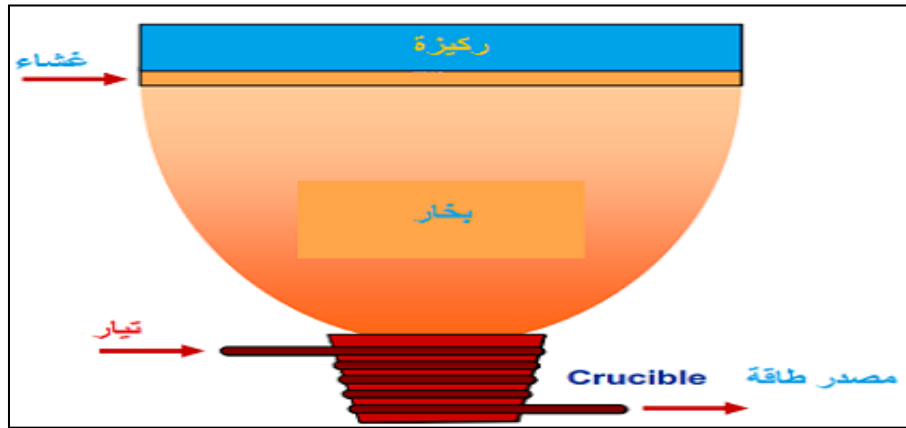
[7]:

II-4-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD:

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، كما أنها تمتلك مزايا تجعلها أحسن من الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من الطرق الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة، ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر إستعمالا نجد التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع بالليزر^[1].

✓ التبخير تحت الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

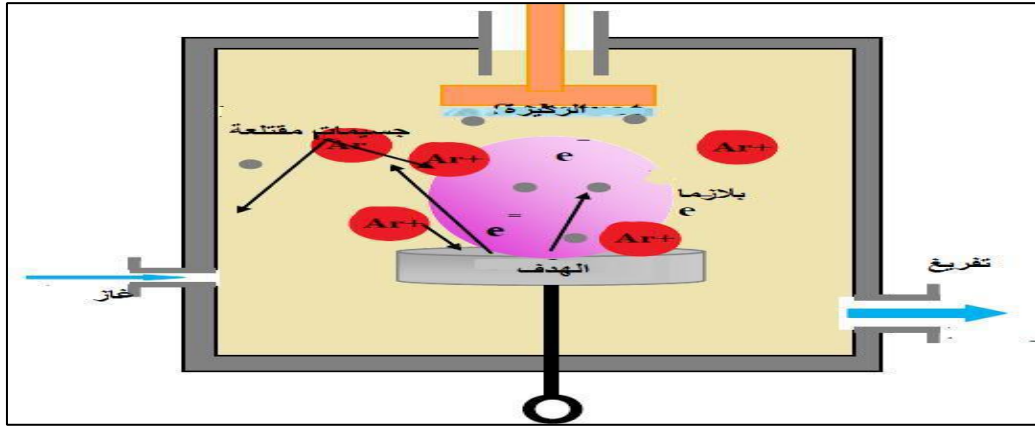
هذه التقنية تعتمد على تبخير وتسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجة حرارة عالية، تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء وتحت ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2} toor) و يصل أحيانا إلى (10^{-9} toor) تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الإنصهار باستخدام فعل جول أو حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من 5 إلى 10Kev فتتبخر المادة. عن طريق عملية التكتيف تترسب المواد المبخرة على الركيزة وتتشكل طبقة رقيقة على سطح^[10].



الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية التبخير تحت الفراغ^[11].

✓ الرش المهبطي (Pulviritation cathodique):

تعتمد هذه الطريقة على وضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز خامل عادة يكون غاز الأرجون في ضغط منخفض الذي يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط الذي يكون مكون من المادة المراد ترسيبها. الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة^[5]، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني إضافة إلى الأرجون ليتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة^[11].

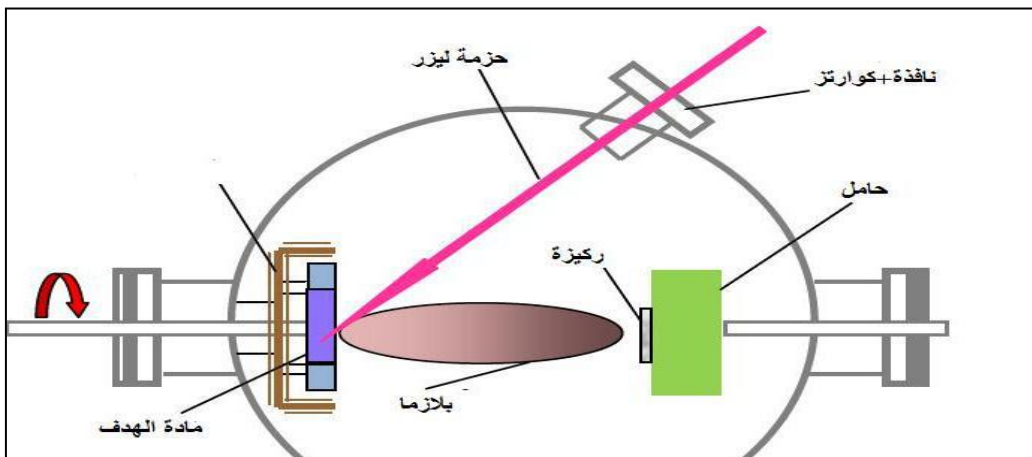


الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش المهبطي [5].

✓ الإقتلاع بالليزر (Ablation Laser):

تعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق المستخدمة لترسيب الأغشية الرقيقة حيث المفهوم الواسع لعملية التبخير بواسطة الليزر يشمل حتى العمليات التي تتم في الجو المفتوح [12]، و تتمثل هذه التقنية في تبخير المادة المراد ترسيبها بإرسال حزمة ليزر مكثفة عليها بحيث تكون إستطاعة الليزر عالية فتسبب بإقتلاع ذرات من المادة، هذه الذرات تشكل سحابة تترسب على الركيزة الساخنة والموضوعة على توازي مع مادة الهدف، يمكن تلخيص طريقة الترسيب بالليزر في أربع مراحل أساسية هي [13]:

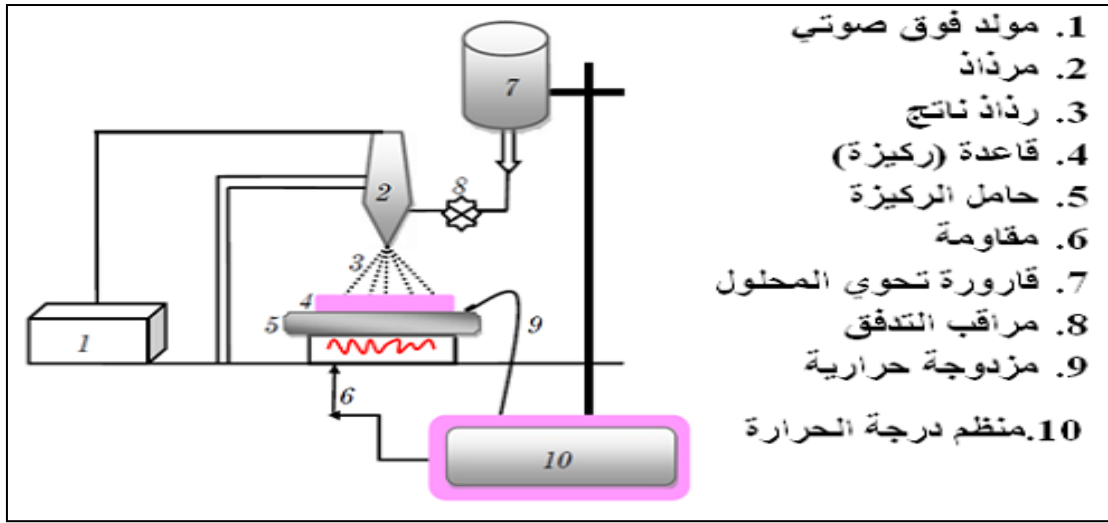
تفاعل المادة مع الليزر، تشكيل سحابة من البلازما، التوسع في البلازما، تفاعل البلازما مع الركيزة



الشكل (4-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الاقتلاع بالليزر [5].

II-4-1-2- تقنية الرش بالأمواف فوق الصوتية:

تعتمد هذه التقنية على رش محلول متكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ بإستخدام طاقة الأمواج فوق الصوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية ذو تردد عالي، وهذا عن طريق تقسيم المحلول الإبتدائي إلى حبيبات رذاذ صغيرة جدا بحيث يكون قطرها في حدود $40\mu\text{m}$ على ركيزة ساخنة، بحيث توفر درجة الحرارة طاقة تنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات، كما يمكن إجراء هذه الطريقة في الهواء أو في غرفة مفرغة [6]، كما هو موضح في الشكل (II-5):



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواف فوق الصوتية [11].

II-4-2- الطرق الكيميائية:

يتم اللجوء الى هذه الطرق للحصول على مواد صلبة عالية الاداء والنقاوة وهناك الكثير من هذه الطرق وتتمثل في [14]:

II-4-2-1- الترسيب الكيميائي للابخرة CVD:

تستخدم هذه التقنية في العديد من المجالات خاصة مجال أنصاف النواقل، بحيث يتم فيها تفاعل الغازات كيميائيا مع الركيزة المسخنة للحصول على طبقة رقيقة صلبة و تكون درجة حرارة الركيزة تتراوح بين 500°C و 2000°C وهذا حسب طبيعة المادة، كما تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لحدوث التفاعل في حين أن الإحتياجات الصناعية تتطلب درجة حرارة منخفضة لذا يتم إجراء بعض التحسينات عليها أهمها [15]:

✓ الترسيب الكيميائي للابخرة بواسطة البلازما:

تستخدم هذه الطريقة لتحسين وتنشيط سرعة التفاعل مما يسمح بترسيب المادة في درجة حرارة منخفضة، من عيوب هذه الطريقة إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على طبقة غير متجانسة [15].

✓ الترسيب الكيميائي للابخرة تحت ضغط منخفض LPCVD :

تحدث التفاعلات الكيميائية في هذه الحالة في ضغط منخفض يتراوح بين (10³Pa - 10Pa) [14].

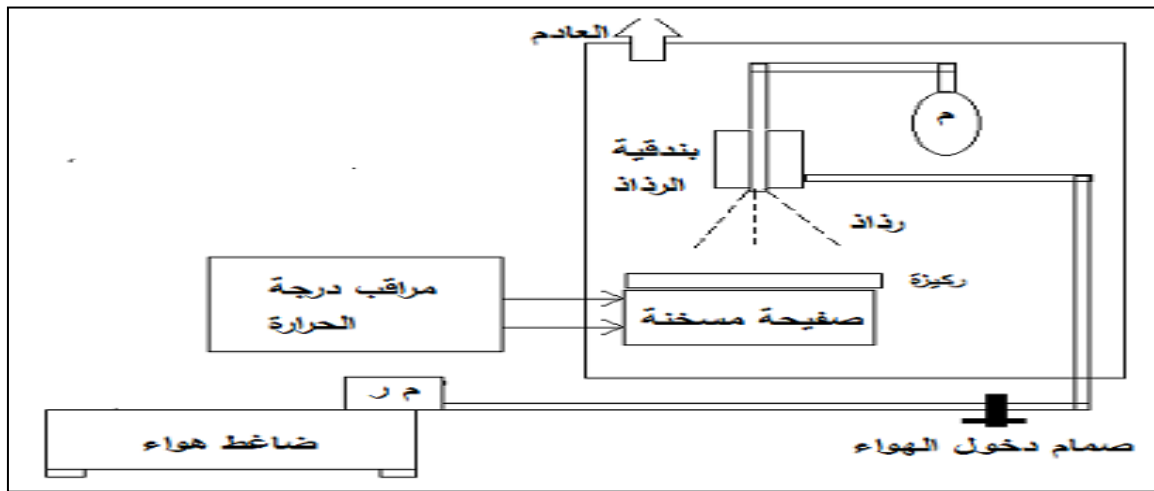
✓ الترسيب الكيميائي للابخرة في الفراغ العالي UHV-CVD :

في هذه الحالة ترسيب الطبقات الرقيقة يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa [14].

من مزايا هذه التقنيات القدرة على التحكم في عملية الترسيب وتسمح ببلورة الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين أما سلبياتها فتتمثل في الحصول على طبقات سيئة النقاوة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة وكذلك درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية [6].

II-2-2-4-2- طريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis):

تعتمد هذه التقنية على رش محلول من المادة المراد ترسيبها على شكل قطرات صغيرة جدا بالإستعانة بضغط الهواء على سطح الركيزة الساخنة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة [16]، و تستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة أو طبقات متعددة فوق بعضها وكذلك لإنتاج مسحوق، و قد تم إستخدامها لعدة عقود في صناعة الزجاج و إنتاج الخلايا الشمسية [17]، و الشكل (II-6) يوضح هذه التقنية:



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش الكيميائي الحراري [11].

II-4-2-3- تقنية هلام محلول سائل (Sol-Gel) :

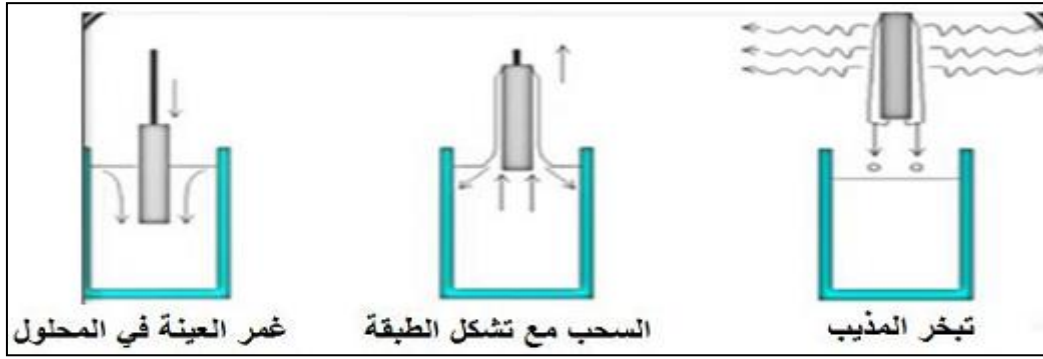
وهي التقنية المستخدمة في بحثنا هذا وقد تم تطوير هذه الطريقة على مدى العقود الثلاثة الماضية بشكل كبير إنطلاقاً من محلول مذاب في الكحول غالباً [15]، و استخدمت هذه الطريقة بكثرة نظراً لما تملكه من صفات ميزتها عن الطرق الأخرى فمثلاً الأغشية المحضرة بها تكون نقية حيث أن نسبة الشوائب الغير مرغوب فيها تكون قليلة كما أنها طريقة سهلة وغير مكلفة فهي لا تحتاج إلى درجة حرارة عالية وكذلك إمكانية الحصول على أغشية من سطوح كبيرة وطبقات متعددة وسماكات متغيرة. كما تستخدم هذه التقنية في التطبيقات العلمية، كتصنيع العدسات والمرايا ومجزئات الحزمة الضوئية وكذلك في تغطية أسطح المعدات لحمايتها من التآكل والصدأ وغيرها [18].

تعتمد تقنية الصول جال على مفهوم المحاليل أو ما يعرف بالكيمياء الرطبة حيث تجرى فيها معالجة الطور السائل (SOL) وتحويله الى الطور الصلب (GEL) بحيث تؤدي إلى تشكيل مواد هلامية من خليط سائل في درجة حرارة الغرفة [9]، كمرحلة أولى يتم إذابة مساحيق المادة الأولية في محلول يكون عبارة عن ماء، حمض، قاعدة أو كحول يصبح لدينا محلول غروي sol نتيجة تفاعلات الذوبان و يستخدم في ترسيب الطبقات الرقيقة، و بعد نزع و إزالة الماء من الصول يتكون لنا الهلام gel الذي يجفف تجفيفاً سريعاً للحصول على مادة هلامية، وهي عبارة عن جسيمات نانوية تشكل في تجمعاتها أشكال صلبة عالية النقاوة أي تشكل طبقة رقيقة من Xerogel غير متبلور ثم تتم المعالجة الحرارية وتشكل المواد البلورية و اكتساب الخصائص النهائية [14, 19].

يمكن ترسيب طبقات رقيقة باستخدام طرق طلاء عديدة نذكر منها الطلاء بالغمس، التدفق والدوران [18]:

✓ الطلاء بالغمس (Dip Coating):

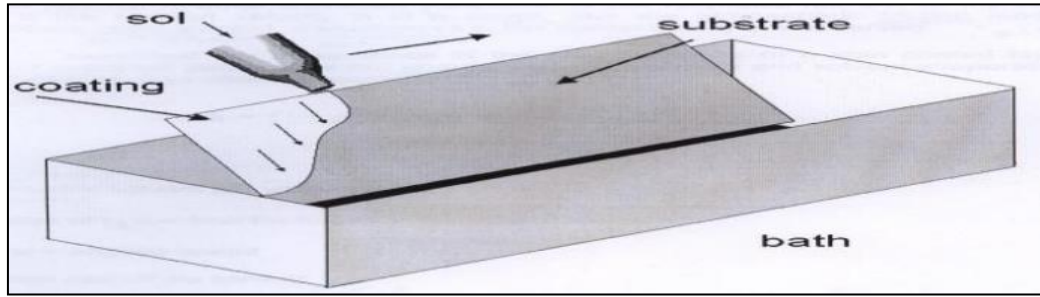
في هذه الطريقة يتم غمر الشريحة في المحلول مع التحريك الثابت ضمن درجة حرارة وضغط محددين، ثم سحبها بسرعة ثابتة وتجفف في الهواء فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية ثم تخضع للمعالجة الحرارية، تتميز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بترسيب طبقات على وجهي الشريحة وتتعلق سماكة الغشاء المتشكل بسرعة الغمر والسحب وكذلك لزوجة السائل [20, 21]. و لهذه الطريقة ثلاث خطوات أساسية موضحة في الشكل (II-7):



الشكل (7-II): الخطوات الأساسية لطريقة الطلاء بالغمس [9].

✓ الطلاء بالتدفق:

في هذه التقنية يتم صب المحلول على الركيزة كما هو موضح في الشكل (8-II):



الشكل (8-II): عملية الترسيب بالتدفق [20].

تستخدم هذه الطريقة من أجل تغطية تجهيزات زجاجية للحماية حيث تعمل مع أي نوع من الركائز، و تتميز الأفلام المحضرة بهذه الطريقة بأنها الأكثر سماكة مقارنة مع الطرق الأخرى [11].

✓ الطلاء بالدوران (Spin Coating):

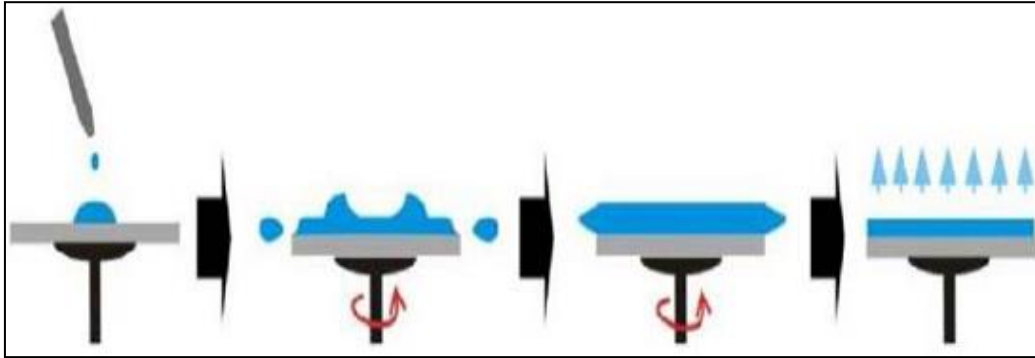
في هذه العملية يوضع المحلول فوق الركيزة حيث يوزع على سطحها بفعل قوة الطرد المركزي. ويتم تدوير المحرك بسرعة عالية ثم نقوم بعملية تنقيط للمحلول على الركيزة. للمذيبات الكيميائية دور أساسي في تحضير الطبقات الرقيقة حيث بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب فتتشكل الطبقة الرقيقة، وتتميز الطبقات المحضرة بأنها أقل سماكة بالمقارنة مع باقي الطرق [11]، تستخدم في العدسات البصرية و عدسات النظارات والإلكترونيات وبعض الأجزاء المدمجة في الليزر وكذا كاشفات الأشعة تحت الحمراء وغيرها من التطبيقات الكثيرة [17]، تمكن هذه الطريقة من الحصول على وجه واحد مرسب يمكن تلخيصها في أربعة خطوات أساسية.

الخطوة الأولى: يوضع محلول الترسيب على الشريحة ويتم توزيعه على كامل سطحها. ويجب أن تكون كمية المحلول متساوية في جميع الطبقات لتكون هذه الأخيرة متجانسة [20].

الخطوة الثانية : يتم تسريع الشريحة بدوران حلزوني إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول على كامل سطح الشريحة بفعل القوة الطاردة المركزية .

الخطوة الثالثة : تدور الشريحة بسرعة ثابتة حيث تتحكم قوة اللزوجة في سمك الطبقة.

الخطوة الرابعة : تتحكم نسبة تبخر المذيب في سمك الطبقة و في هذه الخطوة تتحول الطبقة إلى جيلاتين ويكون سمك الطبقة متناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لسرعة الدوران. بالإضافة إلى تأثير خواص المحلول كاللزوجة وكثافة السائل على سمك الطبقة [11].



الشكل (II-9): خطوات تقنية الترسيب بالدوران [9].

من إيجابيات و سلبيات تقنية الترسيب بالدوران [11]:

إيجابيات:

- كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة.
- آلية الترسيب سريعة جدا.
- تستعمل لترسيب طبقات متوالية مختلفة على نفس السند.
- سهولة الحصول على المعدات اللازمة.

سلبيات:

- تتطلب الخواص محددة للمذيب.
- تظهر إشكالية انتظام السمك في المساندة الكبيرة.

5.II. آليات نمو الطبقات الرقيقة:

تعتبر البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة جدا للخصائص الفيزيائية والكيميائية و للمادة المحضرة منها وكذلك لعوامل الترسيب ومعظم طرق الترسيب المختلفة تتضمن عموما ثلاث مراحل أساسية [22]:

- إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات).

- نقل المواد المرسبة من المصدر الى الركيزة.

- تكثيف المواد المرسبة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي.

6.II. مراحل نمو الطبقات الرقيقة:

✓ مرحلة التئوية (Nucleation):

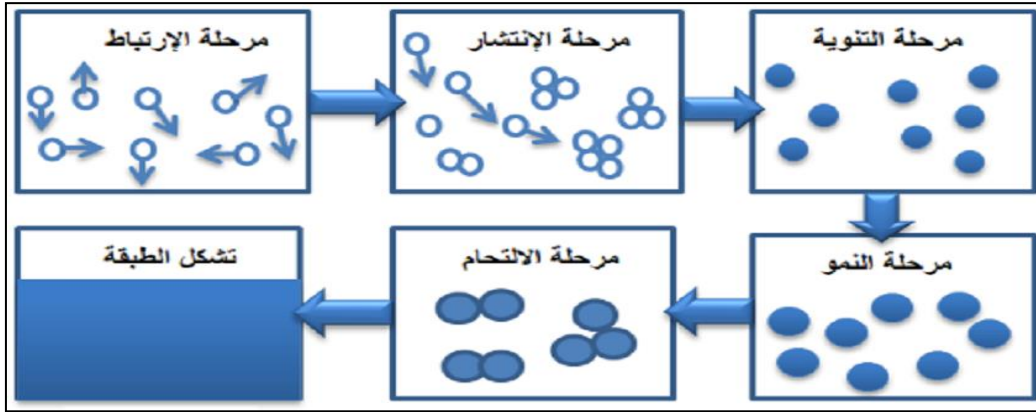
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية و كيميائية جديدة، تتحول هذه المواد إلى رذاذ و ترش على الركيزة و يتم تكثيفها فيزيائيا بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف بإسم المجموعات و تسمى أيضا نوى تكون غير مستقرة، و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة [11].

✓ مرحلة الالتحام (La coalescence):

عند زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة تقترب من بعضها البعض تدريجيا لتلتحم وتشكل طبقة تغطي سطح الركيزة [6].

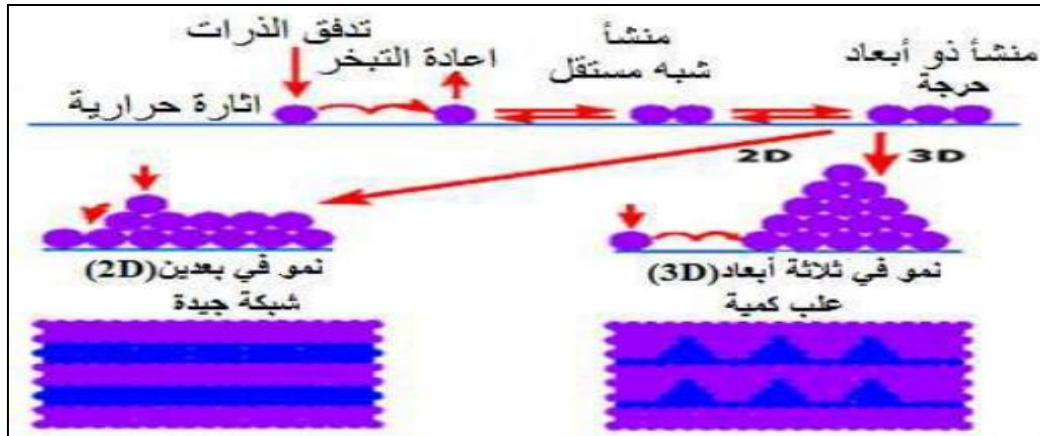
✓ مرحلة النمو (La croissance):

هي الخطوة الأخيرة لتشكيل طبقة رقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة على سطح الركيزة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات)، ويفصل بين النوى المتشكلة ما يسمى بحدود الحبيبات [6].



الشكل (10-II): رسم تخطيطي يلخص مراحل تشكل الطبقات الرقيقة [17].

لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي نمط ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويسمى هذا النمط بنمط "Frank – Van der Merwe"، ثم يليه نمط ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات على شكل مجموعات ويسمى بنمط "Volmer-Weber"، وأخيرا النمط المختلط الذي هو عبارة النمطين السابقين ويسمى نمط "Krastanov- Stranski"، والشكل (11-II) يوضح مختلف هذه الأنماط [11].



الشكل (11-II): رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [17].

7-II- طرق وصف ومعاينة الطبقات الرقيقة:

الهدف من هذا الجزء هو التعرف على مختلف الطرق المستعملة في تحديد الخصائص البنيوية والضوئية وكذلك الكهربائية للطبقات الرقيقة وكذا الثوابت المميزة لها، نذكر منها جهاز إنعراج الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، و جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وغيرها.

II-7-1- طرق تحديد الخصائص البنيوية:

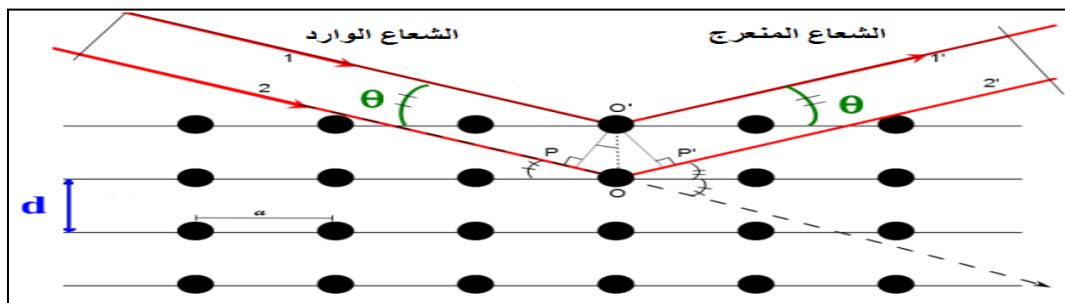
تساهم دراسة الخصائص البنيوية في التعرف على هوية الأغشية المتحصل عليها كطبيعتها ونظام وصفها ونوع مستوياتها البلورية، تساعد دراستها على تفسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير من نوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [23].

II-7-1-1- إنعراج الأشعة السينية:

تم اكتشاف الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل العالم الألماني وليام رونتجين سنة 1895م، استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة ودراسة التركيب الذري لها [23]. تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حيث بينت التجارب السابقة أنها موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما حيث أن أطوالها الموجية تتراوح بين 0.1\AA (هو الحد الأدنى لأشعة غاما) و 10\AA (هو الحد الأقصى للأشعة فوق البنفسجية) [24].

II-7-1-1-1- مبدأ انعراج الأشعة السينية:

تعتمد هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات البلورية في اتجاهات معينة وشدات مختلفة [25]، و تهدف لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (dhkl) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود هذه الأشعة. وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. و وجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تتداخل بناء [26] كما يوضحها الشكل (II-12) [6] :



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ [6].

الشرط اللازم لحدوث التداخل البناء يعبر عنه بقانون براغ الذي يعطى بالعلاقة (1-II) [26]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1-II)$$

d_{hkl} : المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر (h, k, l).

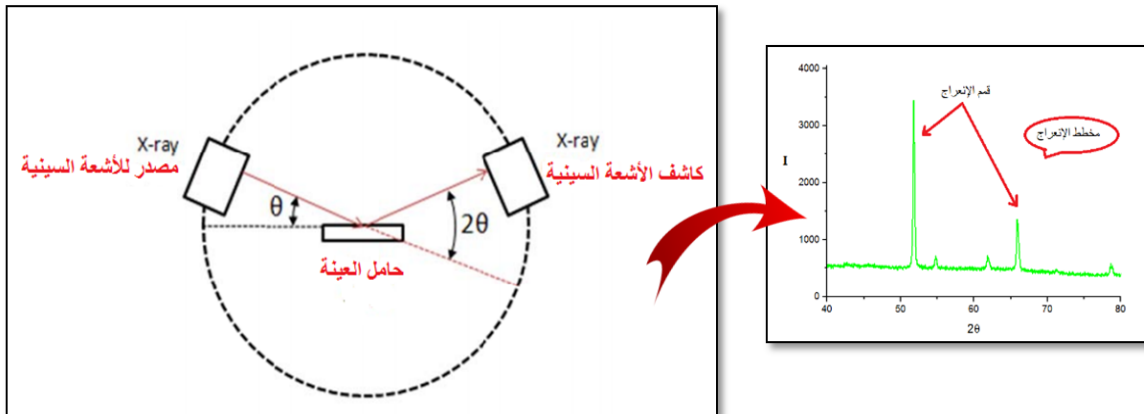
θ : زاوية سقوط الأشعة.

n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

II-7-1-1-2 جهاز إنعراج الأشعة السينية:

يمكننا جهاز الإنعراج من قياس شدة الإشعاع (X) الوارد من المهبط عن طريق العينة بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات الإنعراج تدعى (Diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) بمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا من الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [27].



الشكل (13-II): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [28].

II-7-1-1-3 المعلومات البلورية:

انطلاقاً من منحى إنعراج الأشعة السينية الذي يعبر عن شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الانعراج يمكن حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة في قاعدة البيانات النظرية ومن بين ما يمكن حسابه نجد [29]:

✓ القد الحبيبي D:

إن الحجم الحبيبي للأغشية يتعلق بالخصائص البنيوية و الميكانيكية للمادة و يمكن حسابه باستخدام علاقة شيرر [29]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2-II)$$

K : ثابت تأخذ قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة.

✓ البعد d_{hkl} بين المستويات:

إنطلاقاً من عبارة براغ و باعتبار أن $n=1$ نجد العلاقة التي نحسب من خلالها البعد بين المستويات [30]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (3-II)$$

✓ تحديد ثوابت الشبكة:

في حالة التركيب المكعبي الذي يمثل النمط السائد لتركيب (NiO). (c, b, a) تمثل الأبعاد الشبكية، إذ أن $(c=b=a=a_0)$ و بذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية [30]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4-II)$$

II-7-1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR:

الأشعة تحت الحمراء هي عبارة عن أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء الموجودة من حولنا، من الإحتكاك، الأجسام الساخنة، وكذلك أشعة الشمس [30]، تتركز تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء على إمتصاص هذه الأشعة من طرف جزيئات المادة و يتم تحويلها إلى طاقة إهتزازات و انثناءات في الروابط داخل البلورات [28]، تكون هذه الطاقة مكممة، و عند حدوث تغيير في ثنائية الإستقطاب للمركب يحدث إمتصاص للأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. و ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء حسب الطول الموجي إلى ثلاث أقسام [31].

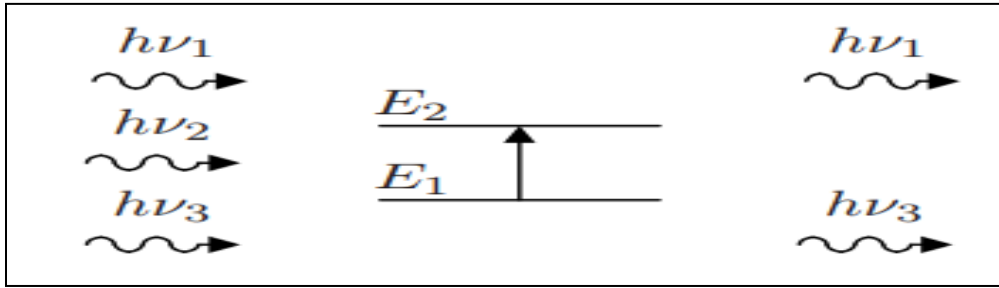
- الأشعة تحت الحمراء القريبة $(14000-4000)\text{cm}^{-1}$.

- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $(4000-650)\text{cm}^{-1}$ وأغلب التحليلات الطيفية تجرى فيها.

- الأشعة تحت الحمراء البعيدة $(650-20)\text{cm}^{-1}$.

1-2-1-7-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR:

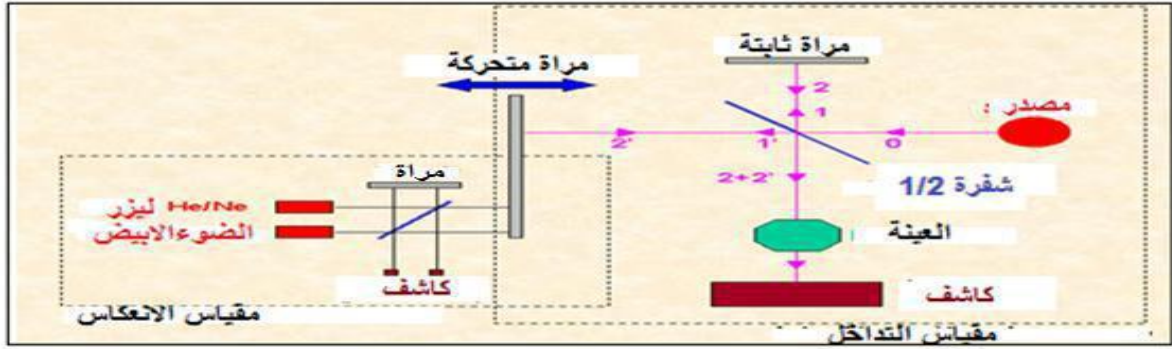
يحدث إمتصاص للأشعة تحت الحمراء بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة إهتزاز [32]، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، و بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزي أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [31]، والشكل (14-II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [32]:



الشكل (14-II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [31].

2-2-1-7-II جهاز الأشعة تحت الحمراء IR:

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء يستخدم من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة عن طريق قياس إمتصاصها للأشعة عبر نطاق من الترددات ثم مقارنتها مع أطيف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة [32]. يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فننتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [31]، و الشكل (15-II) رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [32].



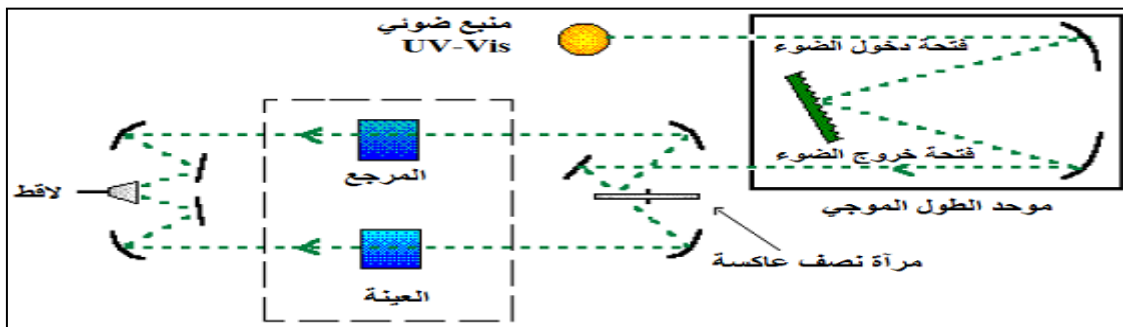
الشكل (II-15): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [32].

II-7-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية:

لتحقيق دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمجال المرئي، حيث تسمح بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة من بينها الفاصل الطاقي، سمك الطبقة، النفاذية [30].

II-7-2-1- مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية UV-VIS:

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة حيث عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة فتحدث إنتقالات من مستوى طاقي أدنى إلى مستوى طاقي أعلى وهذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي (350nm-800nm) و مجال الأشعة فوق البنفسجية (200nm-350nm) ، في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء UV-VIS، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحدهما إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين الناقتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها و رسمها عبر برنامج حاسوبي و الشكل (II-16) يوضح رسم تخطيطي للجهاز [33]:



الشكل (II-16): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية.

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية و من بينها [15]:

✓ تحديد معامل الامتصاص α :

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص (α) باستخدام علاقة (Beer-Lambert-) (Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة [34]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (5-II)$$

T: النفاذية.

d: سمك الطبقة.

عند أخذ (T%) هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج بالشكل:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T\%} \quad (6-II)$$

✓ تحديد الفاصل الطاقي E_g :

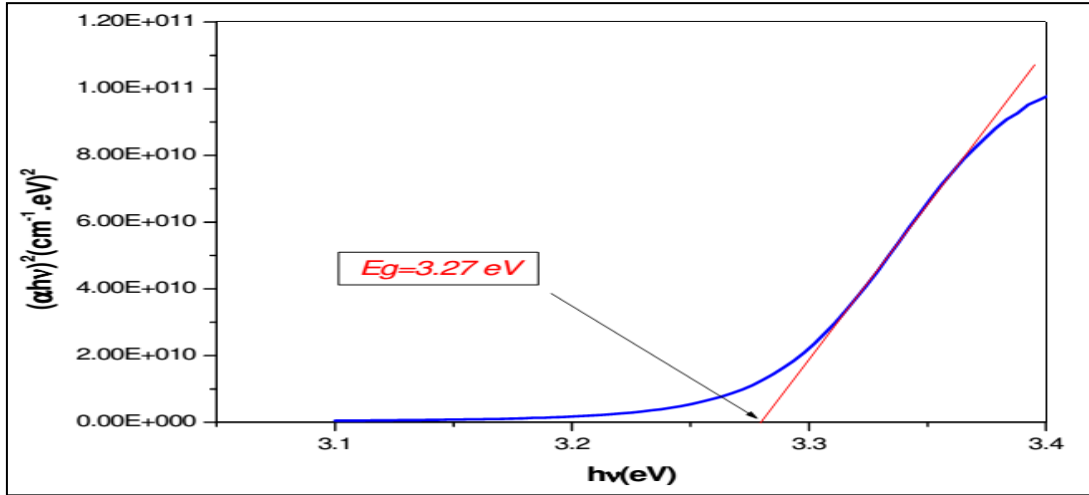
يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضور أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة. والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص α والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالاتي [35]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (7-II)$$

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط.

B: ثابت.

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة $h\nu$ خلال كل مجال الطول الموجي نستطيع رسم التغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لنحصل على بيان من الشكل الاتي [33]:



الشكل (II-17): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) .

بتمديد الجزء المستقيم من المنحنى حيث يتقاطع مع محور الفواصل عند $(\alpha hv)^2 = 0$ ، نقطة التقاطع هي قيمة الفاصل الطاقى E_g .

✓ تحديد طاقة أورباخ E_u :

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية وتمثل عدد المستويات داخل فجوة الطاقة، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الإمتصاص يعبر عليها ب [35]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (8-II)$$

كما يمكن كتابتها بالصيغة التالية:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_u} \quad (9-II)$$

α_0 : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من خلال رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $(\ln(\alpha))$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى $\left(\frac{1}{E_u}\right)$ الناتج.

II-7-3- طرق تحديد الخصائص الكهربائية:

تتم دراسة الخصائص الكهربائية للعينة عن طريق تقنية المسابر الأربعة من خلال تعيين المقاومة و الناقلية النوعية للعينة أما نوع نصف الناقل فيتم تعينه بفعل هول [30].

II-7-3-1- تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية إلى معرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة و من ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يتكون جهازها من أربع مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل مستقيم و مسافات متساوية، يوفر مصدر للتيار I يمر عبر المسبارين الخارجين و يقاس فرق الجهد V بين المسبارين الداخليين [7]، من خاصية هذه التقنية أن المسافة a بين المسابر تكون أكبر بكثير من سمك الطبقة الرقيقة d لذا نعتبر أبعاد الأطراف لا نهائية و العينة تعتبر نموذج ثنائية بعد التوصيل، من هذا يمكن حساب مقاومة العينة إنطلاقاً من العلاقة [30]:

$$\frac{V}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (10-II)$$

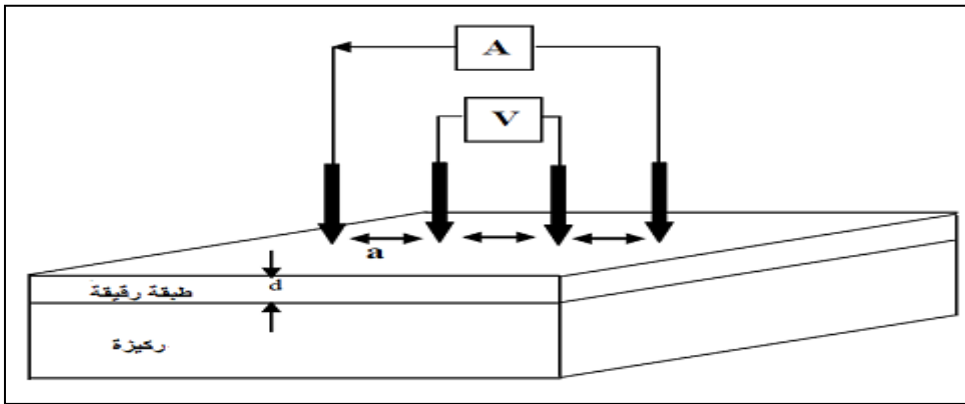
ρ : مقاومة العينة.

K: معامل التناسب قيمته $\frac{\pi}{\ln 2}$.

$\frac{\rho}{d}$: خاصية الطبقة الرقيقة و تمثل المقاومة السطحية R_s .

بتعويض K بقيمتها في العبارة السابقة نحصل على العبارة التي تسمح بحساب المقاومة:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \right) d \quad (11-II)$$



الشكل (11-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة [7].

II-8- الخلاصة:

لقد تم في هذا الفصل دراسة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها، مبدأ ترسيبها، أليات ومراحل نموها وكذلك تقنيات ترسيبها التي تعددت واختلفت من طرق فيزيائية وأخرى كيميائية، كما تم عرض مختلف طرق معاينة الطبقات الرقيقة المحضرة التي تمكننا من دراسة خصائصها البنيوية، الضوئية والكهربائية.

قائمة المراجع

- [1] ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية CdO الرقيقة"، كلية التربية جامعة تكريت، العراق، (2013).
- [2] K. D. Leaver, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).
- [3] هاني. هاني أحمد، ك. عبد الواحد عادم، ع. جمعة حيدر، دراسة تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 15، العدد 2، العراق، (2010).
- [4] ع. صلاح حسن، ن. بخيت حسن، ع. جمعة حيدر، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص الطبوغرافية وبعض الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الخارصين ZnS المحضر بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة كربلاء الموتر العلمي الأول لكلية العلوم، الحجم 1، (2013).
- [5] ن. مصباحي، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2019).
- [6] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister ,université d'eloued, (2013) .
- [7] A. Hafdallah, Etude du Dopage des Couche Mince de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique, Mémoire de magister, université de Constantine, (2007).
- [8] ج. محمد صالح، ع. سالم إبراهيم، دراسة تأثير التلدين على الخصائص البصرية لأغشية CuAlS₂ الرقيقة، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد 3، العدد 2، العراق، (2009).
- [9] ز. كنزة، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، ماستر أكاديمي، جامعة العربي بن مهيدي، أم البواقي، (2016).
- [10] w. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couche mines de SnO₂, thèse de doctorat, Université de limoges, (2009).

- ح. مهى، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)، ماستر [11] أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2019).
- ك. كايد، ف. عوض، ف. سيوف، ترسيب أغشية أكسيد القصدير بواسطة ليزر CO₂ مستمر و [12] توصيفها، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 19، العدد 2، دمشق، (2003).
- [13] S. TRICOT, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, université d'Orléans, (2008).
- [14] L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).
- [15] L. Bornstein. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties, part3, Vol 34. Springer, (2004).
- ع. حبيب عمران، ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على [16] شكل اغشيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزياويه للمواد المحضرة، مجلة جامعة الكوفة، المجلد 2، العدد 2، (2010).
- [17] K. Fouad, Elaboration de couches mines ZnO par aplation laser et caracterisation physique, these de doctorat, universite freres mentouri , constantine, (2015).
- ش. مصري، ع. الزغبي، ب. عباس، تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة YIG بتقانة SOL-GEL [18] ، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 30، العدد 2، (2014).
- ع. حردان ذياب، ص. عايد نجم، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية [19] أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 22، العدد 12، (2017).
- م. الحامض، ع. مالك، م. غياث، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد [20] الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات العلوم الاساسية ، المجلد 39، العدد 1، (2013).

- [21] K. Daoudi, Elaboration et caracterisation de films minces d'oxide d'indium dope a l'etain obtenu par voie sol-gel potentialite pour la realisation d'electrode sur silicium, these de doctorat, Universite Claude Bernard, lyon, (2003).
- [22] I. Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI, (2003).
- [23] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M Martinez Duart, J. Jiménez, CdSdoped-MOR type zeolitecharacterization, Solid State Electronics, Vol. 43,N.6, p. 1171-1175, (1999).
- [24] نور محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير علوم في الفيزياء، جامعة ديالي، العراق، (2012).
- [25] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, these de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [26] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, (1986).
- [27] S. Manual Minerals, Powder diffraction Files, joint committee on powder diffraction standares, USA ,(2003).
- [28] Cullity B.D, Elements of X-raf Diffraction, Second Edition, Addition Wesley, London, (1978).
- [29] م. شهاب احمد، "تأثير السمك والتلدين على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية ZnO :Al، مجلة علوم الرافدين، المجلد 27، العدد 1، ص 290-306، (2018).
- [30] س. سلمان جواد، أ. احمد كامل، أ. زيد عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، كلية التربية الجامعة المستنصرية وكلية العلوم جامعة ديالي، الحجم 10، العدد3، (2014).

[31] R. Francis, R. Annick, analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris, (2004).

[32] V. Maget, Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie, Univ Henri Poicré, (2005).

[31] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد، مذكرة ماستر [31] أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2016).

[32] س. بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة مطيافية الإمتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2014).

[33] A. Derbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), Thèse de Magister, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2011).

[34] S. Sagadevan, J. Podder, optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method, soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, (2015).

[35] S. benhamida, J. Podder, caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickle (NiO) Elaboré par spray pyrolyse, these de doctorat, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2018).

الفصل الثالث

العمل التجريبي و النتائج

تمهيد:

هذا الفصل مخصص لتحضير أغشية رقيقة لأكسيد النيكل النقي NiO و المطعم بالمغنيسيوم $Ni_{1-x}Mg_xO$ المرسبة على شرائح زجاجية بطريقة الترسيب بالمحلول الهلامي (Sol-Gel) و بإستعمال تقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating)، حيث نهدف من خلال هذا العمل إلى دراسة تأثير التطعيم بنسب مختلفة من المغنيسيوم على الخصائص الضوئية و الكهربائية لأكسيد النيكل و ذلك باستخدام عدة تقنيات هي مطياف التحليل في المجال المرئي وفوق البنفسجي، و طريقة المسابر الأربعة، و نعرض فيما يلي النتائج المتحصل عليها.

III-1-1- تحضير الأغشية الرقيقة:

III-1-1- تحضير المحاليل الكيميائية:

✓ **محلول العينات النقية:**

يتم ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) إنطلاقا من مركب نترات النيكل، بداية بوزن كتلة منه قدرها (m=0.5816g) ثم إذابتها في حجم (V=10ml) من الإيثانول لتحضير محلول ذو تركيز (C=0.2mol/l) مع إضافة قطرات من حمض الهيدروكلوريك (حمض كلور الماء) (HCl) ثم يوضع المحلول فوق الخلاط المغناطيسي، هذه الكتلة تحصلنا عليها إنطلاقا من العلاقة:

$$m = C.M.V$$

(1-III)

C: التركيز المولاري (mol/l).

M: الكتلة المولية (g/mol).

V: حجم المحلول (حجم المذيب) (ml).

✓ **محلول العينات المطعمة:**

أما بالنسبة لتحضير أغشية أكسيد النيكل المطعم بالمغنيسيوم (NiO:Mg) فقد تم إستخدام مادة نترات المغنيسيوم كمصدر للمغنيسيوم، بحيث يتم تحضير المحلول بإذابة نفس الكتلة السابقة من نترات النيكل (m=0.5816g) للحصول على تركيز مولي (C=0.2mol/l) في حجم قدره (V=10ml) من الإيثانول مع إضافة كتلة معينة من مادة نترات المغنيسيوم حسب إختلاف نسب التطعيم، و الجدول التالي يوضح الكتلة الموافقة لكل نسبة:

الجدول (III-1): يوضح نسب التطعيم وكميات المادة الموافقة لها.

نسبة التطعيم (%)	3	6	9	12
كتلة نترات المغنيسيوم (g)	0.0371	0.0742	0.1114	0.1485



بعدها توضع المحاليل المحضرة فوق خلاط مغناطيسي لضمان الذوبان التام للمحاليل و للتأكد من عدم وجود رواسب، كما تم إضافة قطرات من (HCl) للمحاليل لتسريع الإنحلال.

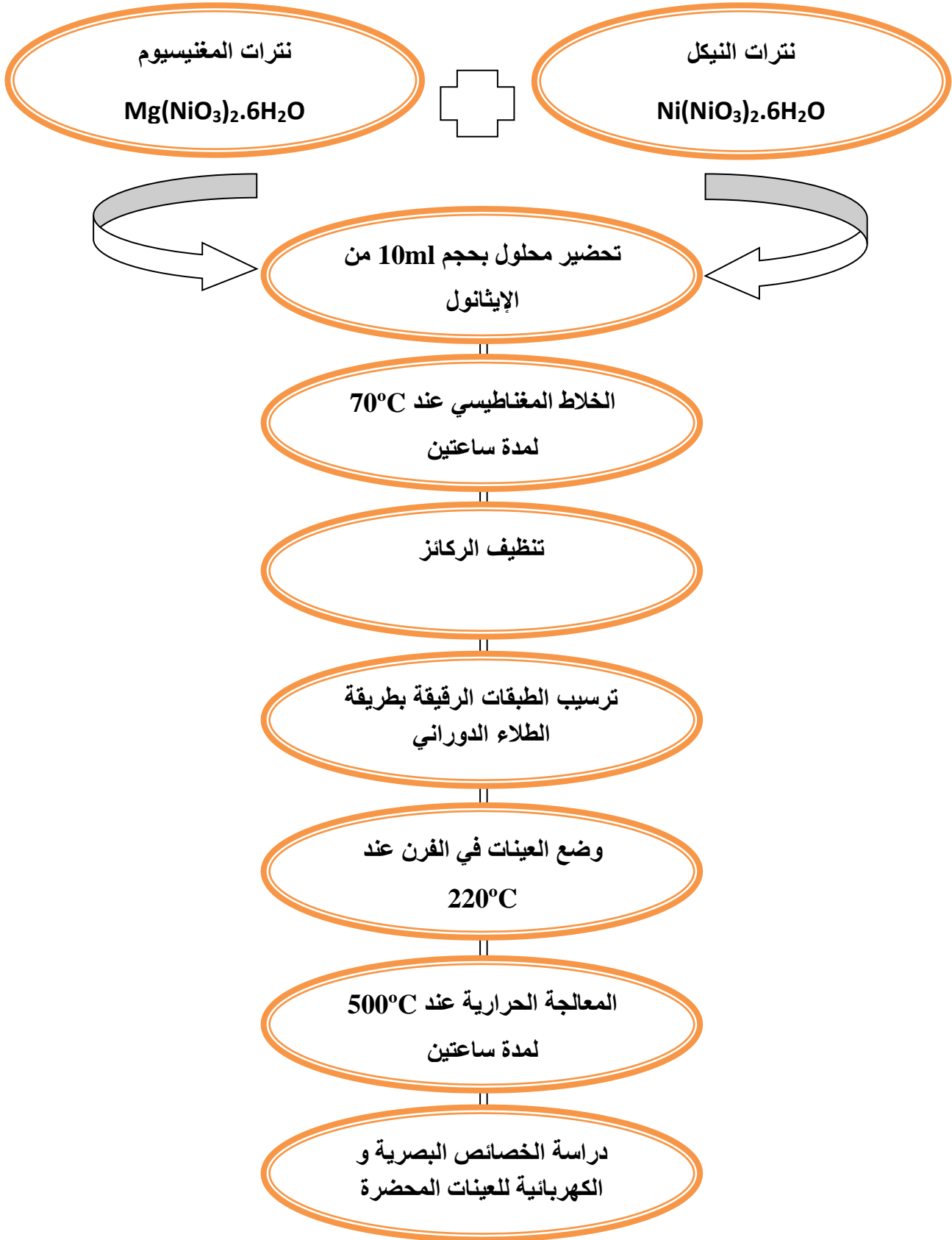


الشكل (III-1): خطوات تحضير المحلول.

✓ خصائص المركبات المستخدمة:

الجدول (III-2) : خصائص المركبات المستخدمة.

نترات المغنيسيوم	نترات النيكل	المركبات
$Mg(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ni(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$	الصيغة الكيميائية
256.41 g/mol	290.8 g/mol	الكتلة المولية
صلب	صلب	الحالة الفيزيائية
1.464 g/cm^3	2.05 g/cm^3	الكثافة
129°C	56.7°C	نقطة الإنصهار
		مظهر المركبات



الشكل (III-2): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في العمل التجريبي.

III-1-2- تحضير القواعد الزجاجية:

تم إستعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass Slide Microscopic REF217102) و أبعادها $(25.4 \times 76.2 \text{mm}^3)$ موضحة في الشكل (III-3)، حيث تقسم الشريحة الزجاجية إلى مربعات صغيرة أبعادها $(2.5 \times 2.5 \text{cm})$ ، تمر عملية تنظيف الركائز بمراحل عدة لضمان جودة التنظيف وذلك لما لها من أثر بالغ الأهمية في تبلور مادة الغشاء المحضر لأن وجود الملوثات على سطح القاعدة الزجاجية يؤثر سلباً على جودة الأفلام المحضرة.



الشكل (III-3): الركائز الزجاجية المستعملة.

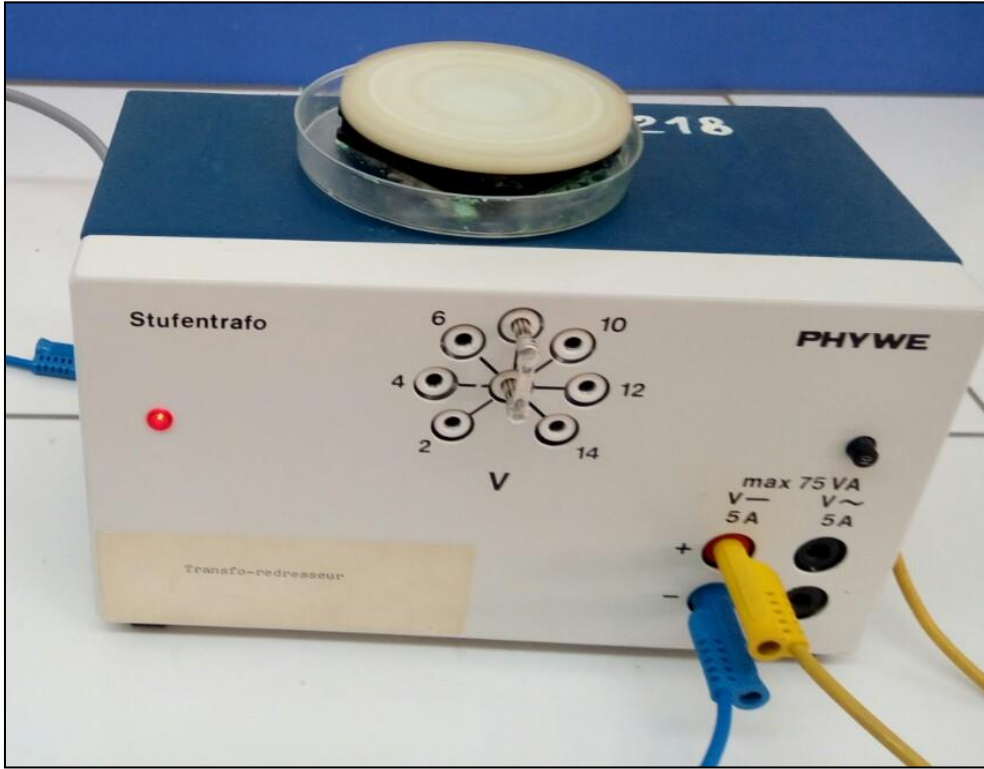
✓ خطوات تنظيف الركائز:

- غسل الركائز الزجاجية جيداً بالماء المقطر والصابون للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية.
- تغمر القواعد الزجاجية في وعاء يحتوي على الإيثانول لبعض دقائق.
- باستعمال ملقط خاص توضع في وعاء آخر يحوي على الأسيتون لإزالة أي أثر على القاعدة.
- نعيد غسلها بالماء المقطر.
- تجفّف الركائز باستخدام مجفف كهربائي ويجب تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

III-1-3- منظومة الترسيب بتقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating):

تتمثل عملية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من المغنيسيوم بتقنية الطلاء الدوراني، من خلال وضع ركيزة مثبة فوق الجهاز الدوار و نضع فوقها قطرات صغيرة من المحلول، ثم نقوم بعملية التدوير بسرعة 3000 rpm حتى تنتشر على كافة سطح الركيزة، بعد 30s ثانياً نوقف المحرك ونأخذ الركيزة لوضعها في الفرن عند درجة حرارة 220°C لمدة 10 دقائق، ثم نعيد ونكرر العملية 6 مرات للحصول على غشاء رقيق، نتحصل على أغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالمغنيسيوم

بنسب متفاوتة (3%-6%-9%-12%)، تم تحضيرها في جو الغرفة لإجراء الفحوصات الضوئية باستخدام المطيافية الضوئية uv-vis و الكهربائية بجهاز المسابر الأربعة. الشكل (4.III) يوضح صورة للجهاز:



الشكل (4-III): صورة توضح منظومة الترسيب Spin Coating.

III-1-4- المعالجة الحرارية للأغشية:

إن عملية تعريض الغشاء لدرجات حرارية معينة مدة من الزمن تدعى بالمعالجة الحرارية (Annealing) أو التلدين و قد تجرى بالفراغ أو بوجود غاز معين، حيث تفيد المعالجة الحرارية في إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة وتقلل من العيوب البلورية الموجودة فيها، إذ تعطى طاقة حركية لذرات المادة ومن ثم فإنها قد تسبب حالتين الأولى تكوين أو إزالة مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة والحالة الثانية تعيد ترتيب ذراتها ضمن التركيب البلوري، إن عملية التلدين تختلف تأثيراتها على المادة وفقا لنوع المادة المدونة وظروف التلدين من درجة حرارة ونوع الغاز المحيط و زمن التلدين، وتستعمل أحيانا لتحويل غشاء رقيق مكون من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية إلى الحالة المتبلورة [1].

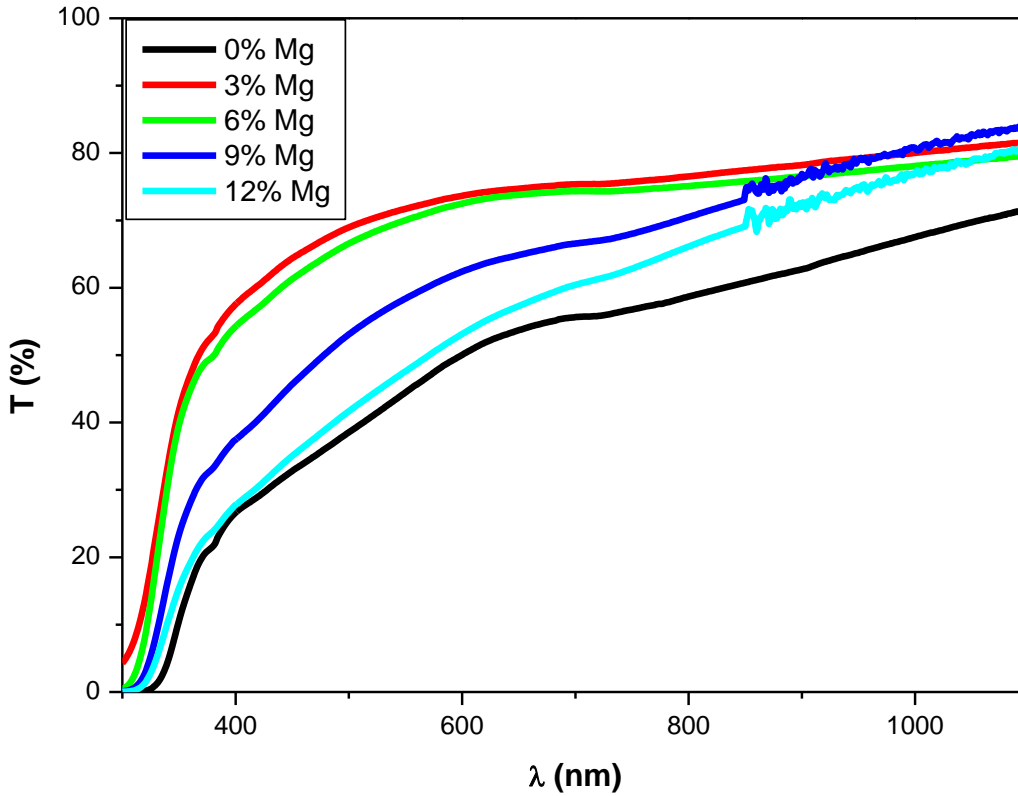
تم إجراء المعالجة الحرارية في دراستنا الحالية باستخدام فرن كهربائي بوجود الهواء الإعتيادي و لمدة ساعتين و تحت درجة الحرارة 500°C.

III-2- الخصاص الضوئية:

إن دراسة الخصاص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصاص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. وتحدد الخصاص الضوئية للطبقات الرقيقة بدراسة تأثير تركيز التطعيم، ومن أهم هذه الخصاص النفاذية والفاصل الطاقى و طاقة أورباخ.

III-2-1- النفاذية (T):

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-1100 nm) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيسيوم (Mg) بأربع نسب مختلفة (3%, 6%, 9%, 12%)، يوضح الشكل (III-5) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية. كما تبين أن قيم النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350nm) ثم تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية (nm) (350-400)، تسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية وتختلف باختلاف نسبة التطعيم، تستمر قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا تبعا لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400-700 nm).



الشكل (III-5): أطيف النفاذية لأغشية $Ni_{1-x}Mg_xO$ بدلالة طول الموجة.

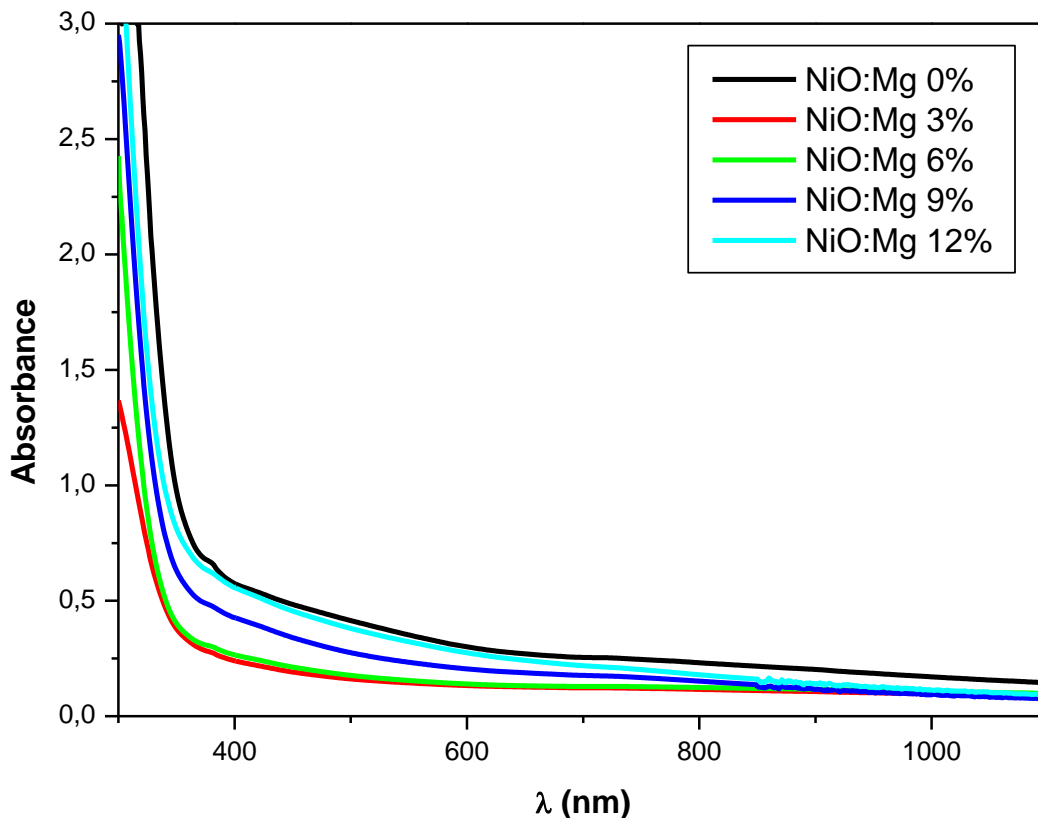
كما تظهر النتائج أن أكسيد النيكل النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (55%)، بينما الأغشية المطعمة تتراوح نفاذيتها ما بين (60-75%) في منطقة الطيف المرئي ومنطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة، يفسر النقصان في قيم النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة بأن الإمتصاص يكون عالي ضمن هذا المجال حيث أن طاقة الفوتونات الواردة تكون مقاربة لحافة الإمتصاص (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة). و عند الأطوال الموجية الطويلة تزداد النفاذية و يعود ذلك إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية حيث أن التطعيم بالمغنيسيوم مكان النيكل يولد عددا من الفجوات مما يؤدي إلى النقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة بأكسيد النيكل النقي إذا تقليل تفاعل الضوء مع الإلكترونات و نقصان في عدد الإنتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ [2].

III-2-2- الإمتصاصية (A):

تعطى الإمتصاصية بالعلاقة :

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right)$$

(2-III)



الشكل (6-III): أطياف الإمتصاصية لأغشية $Ni_{1-x}Mg_xO$ بدلالة طول الموجة.

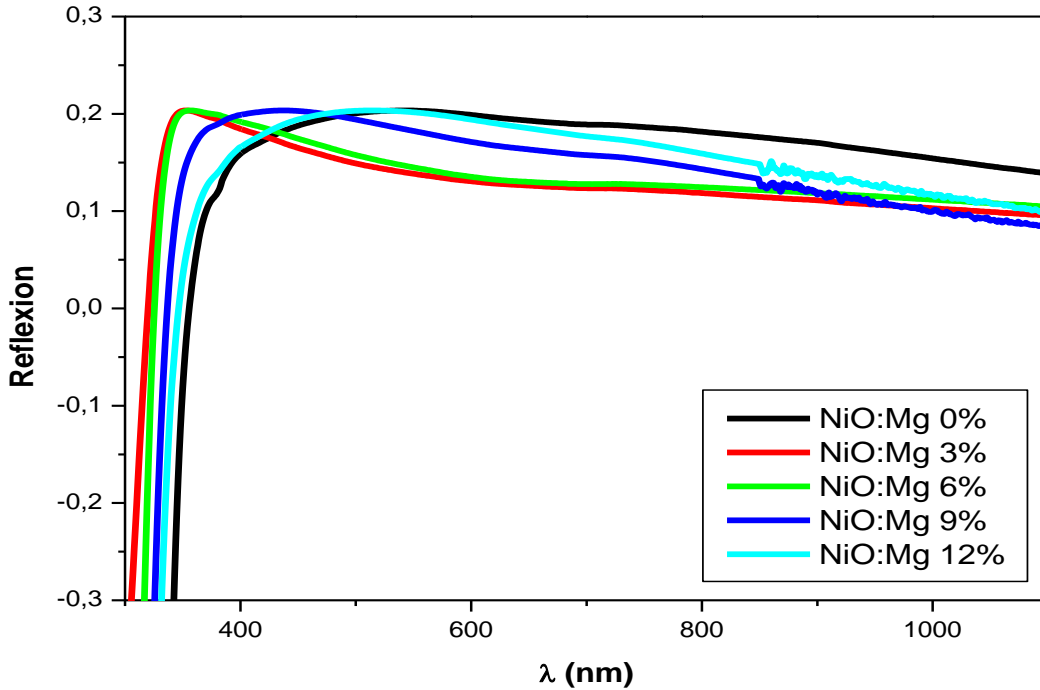
يوضح الشكل (III-6) منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيسيوم (Mg) بنسب متفاوتة، حيث تمت دراسة قياسات الإمتصاصية بنفس ظروف النفاذية. تبين النتائج أن الإمتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي حيث تأخذ أقصى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة وهذا يعود إلى إمتصاص الأغشية لطاقة الفوتونات الساقطة التي تكون متقاربة لطاقة الفجوة الممنوعة. ويفسر تناقص قيمها عند الأطوال الموجية الطويلة بسبب قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتون [3].

III-2-3- الإنعكاسية (R):

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية و النفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة المعطى ب:

$$T+A+R=1 \implies R=1-T-A \quad (3-III)$$

يوضح الشكل (III-7) منحنى تغيرات الإنعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيسيوم (Mg) بنسب متفاوتة، إذ أن أطراف الإنعكاسية تزداد فجأة في المنطقة فوق البنفسجية حتى (20%) ثم تظل هذه الأطراف ثابتة في النطاق المرئي و الأشعة تحت الحمراء، و نلاحظ أن الطبقة النقية أظهرت أكبر قدر من الإنعكاس.



الشكل (III-7): أطراف الإنعكاسية لأغشية $Ni_{1-x}Mg_xO$ بدلالة طول الموجة.

III--4- تحديد سمك الأغشية:

بغرض تحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيسيوم تم استخدام برنامج محاكي (Hebal Optics) يسمح بحساب سمك الأغشية انطلاقاً من قيم النفاذية. يوضح الجدول (III-3) قيم سمك الأغشية المحضرة لمختلف العينات.

الجدول (III-3) : قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.

12	9	6	3	0	Mg(%)
275	288	321	270	198	السمك (nm)

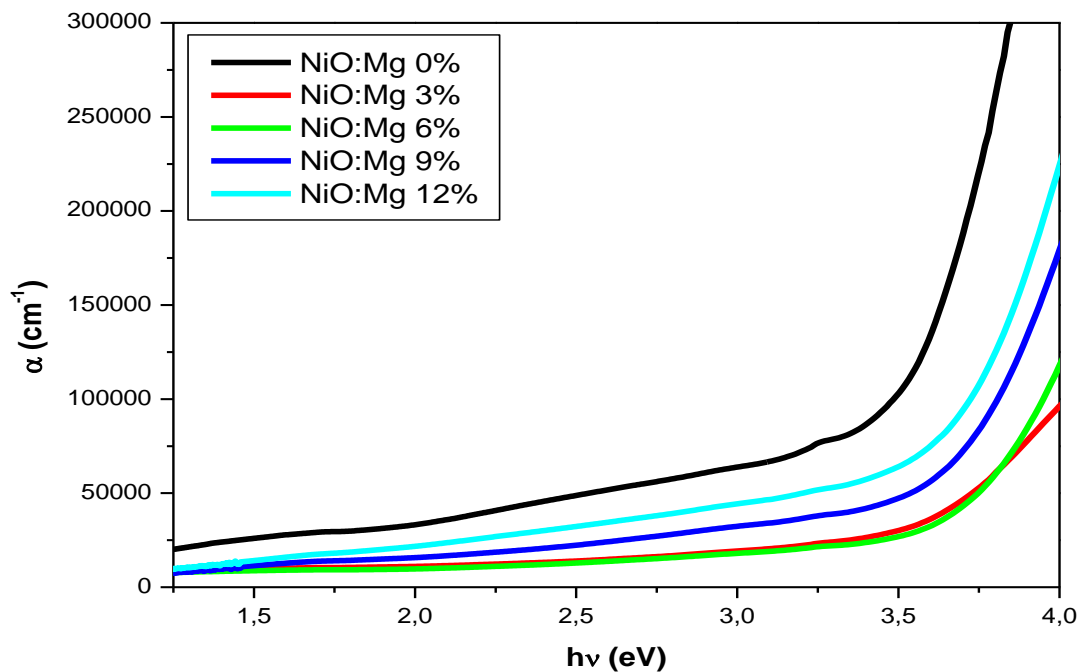
III-2-5- معامل الإمتصاص (α):

تم حساب قيم معامل الإمتصاص باستخدام العلاقة (III-4) انطلاقاً من أطراف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيسيوم (NiO:Mg):

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t}$$

(III-4)

رسمت العلاقة البيانية لمعامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما يوضحه الشكل (III-8).



الشكل (III-8): منحنى معامل الإمتصاص بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل.

من خلال الشكل نلاحظ أن معامل الإمتصاص يزداد تدريجيا لكل نسب التطعيم لجميع الأغشية المحضرة باتجاه طاقات الفوتونية العالية وأن معامل الإمتصاص عند هذه الطاقات يمتلك أكبر قيمة، و يفسر هذا التزايد في قيم معامل الإمتصاص إلى أن التطعيم أدى إلى زيادة حاملات الشحنة و حصول إنتقالات مباشرة مسموحة [4].

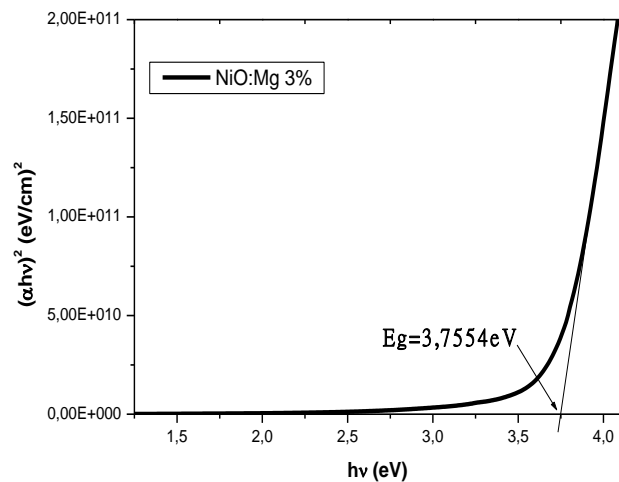
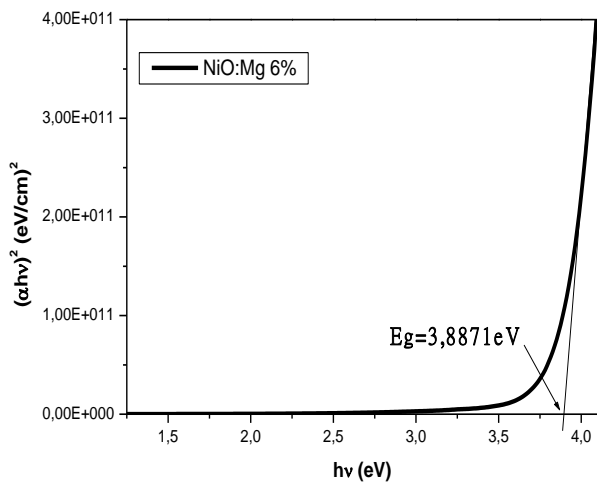
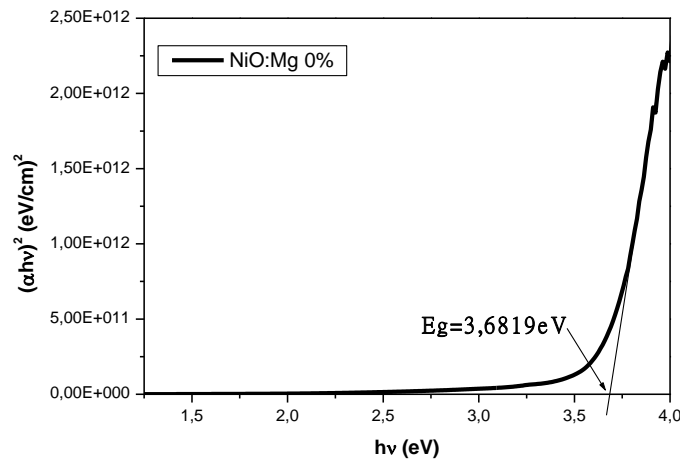
III-2-6- الفاصل الطافي (Eg):

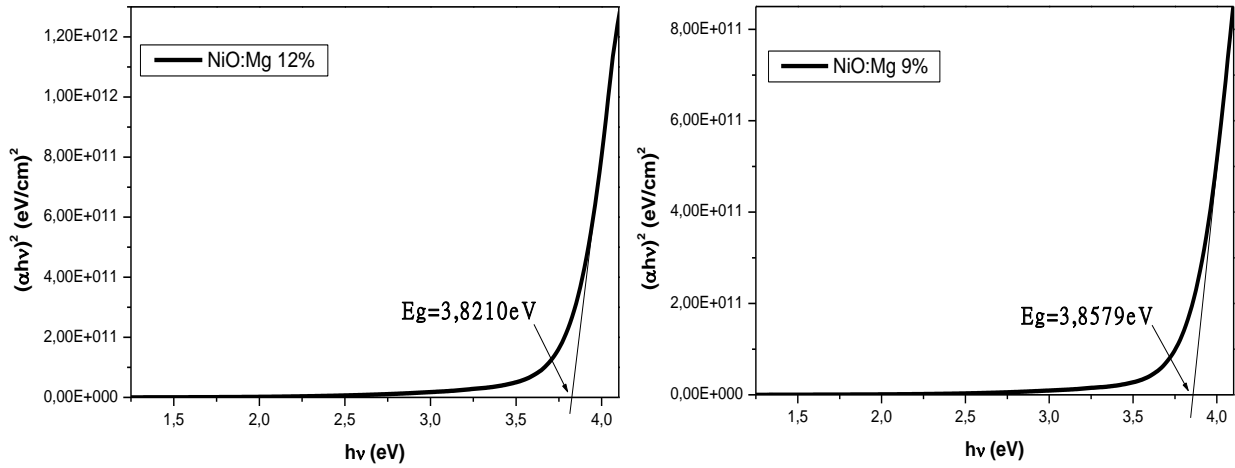
يتم تحديد الفاصل الطافي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) [5]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g)$$

(5-III)

التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقا لتغير $(h\nu)$ ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، فتمثل نقطة التقاطع قيمة الفاصل الطافي E_g [5] كما هو موضح في الشكل (9-III):





الشكل (III-9): منحنيات تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) .

الجدول (III-4): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم.

12	9	6	3	0	Mg(%)
3,82	3,85	3,88	3,75	3,68	Eg(ev)

يظهر الجدول (III-4) قيم الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالمغنيسيوم بالنسب المعطاة، حيث نلاحظ من خلال الجدول أن قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها تتزايد عند نسب التطعيم بالمغنيسيوم من (0%) إلى (6%) في المقابل يتناقص عند التطعيم بالنسب (9%) و (12%).

يفسر هذا النقصان بأن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية (مستوي فجوات) أعلى حزمة التكافؤ مما يؤدي إلى إمتصاص الفوتونات الأقل طاقة وبالتالي زيادة في الإنتقالات الإلكترونية ومن ثم نقصان في قيم الفاصل الطاقى (Eg) [6].

بينما الزيادة فهي راجعة إلى فعل انزياح (Moss-Burstein) حيث ينشئ مستوى مانحات نتيجة استبدال ذرات النيكل بذرات المغنيسيوم ويكون قريب جدا من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ قعر عصابة النقل لتزداد قيمة فاصل الطاقى (Eg) [7].

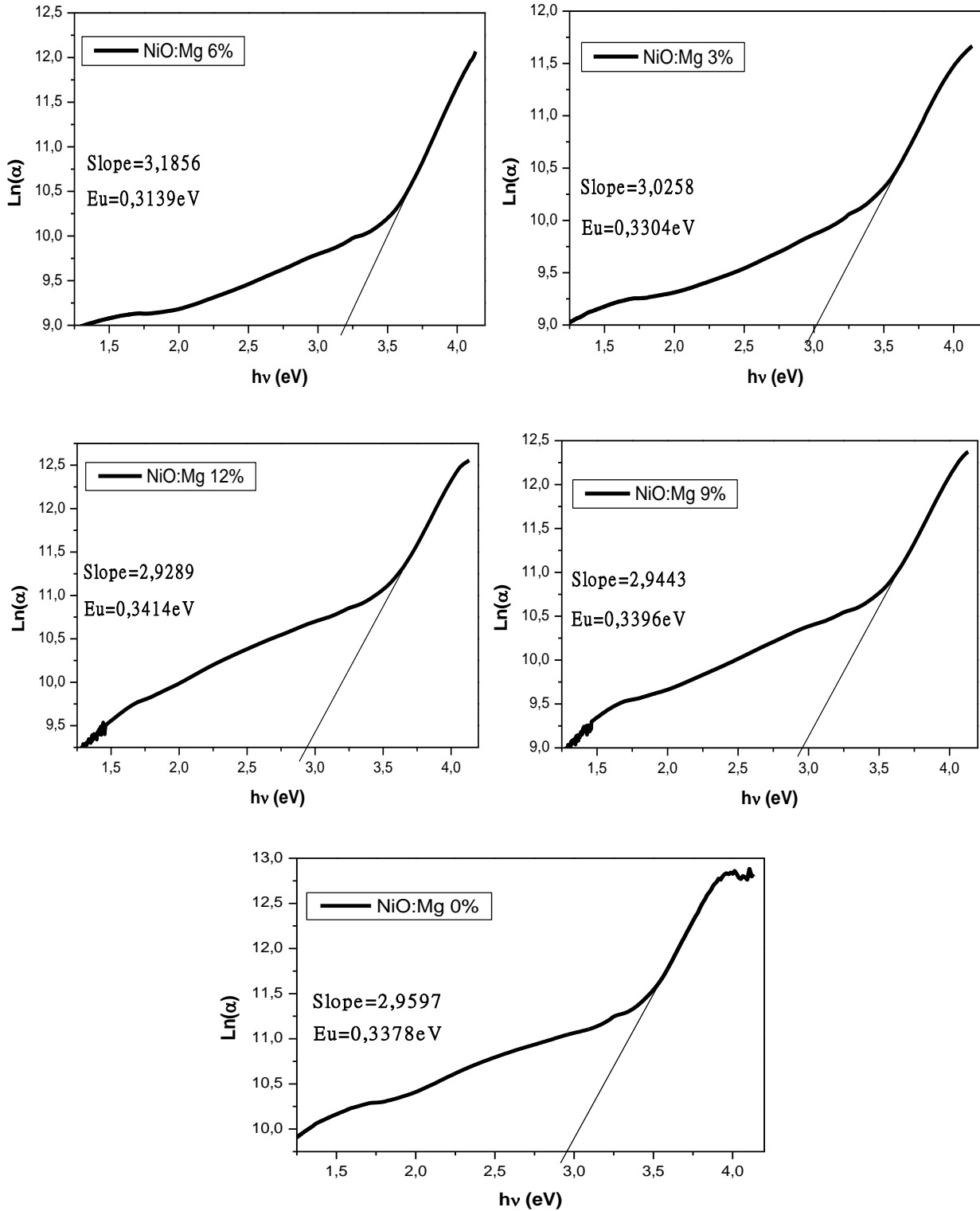
III-2-7- طاقة أورباخ (Eu):

هي مقدار فيزيائي يمثل اضطراب المادة، و تتعلق بطيف الإمتصاصية وفق العلاقة:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(hv/E_u)$$

(III-6)

حيث α_0 ثابت، يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ من خلال رسم منحنى تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون $(h\nu)$ للأغشية المحضرة كما هو موضح في الشكل (10-III)، حيث طاقة أورباخ Eu تمثل ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الإمتصاص.

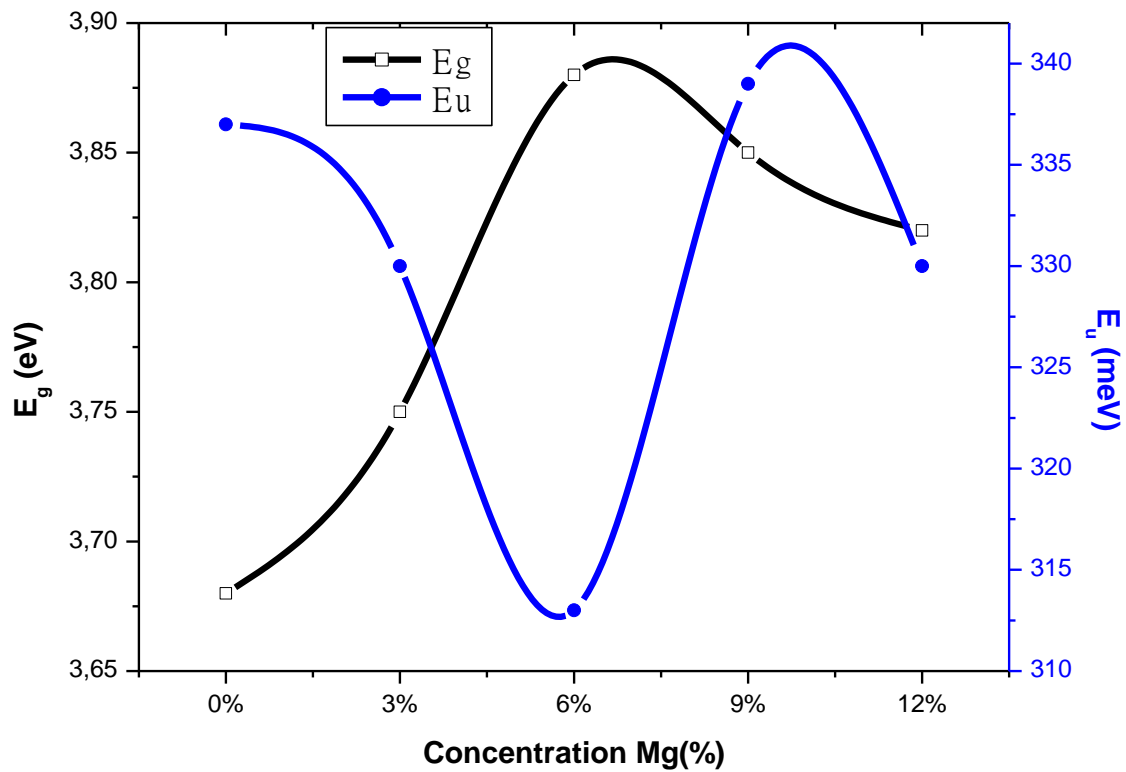


الشكل (10-III): منحنيات تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$.

الجدول(5-III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم.

Mg(%)	0	3	6	9	12
Eu(meV)	337	330	313	339	341

يظهر الجدول (5-III) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بنسب مختلفة بالمغنيسيوم. فمن خلال الجدول يتضح أن طاقة أورباخ تتناقص مع تزايد نسب التطعيم (6% - 0) ثم تزداد عند النسب (9%) و(12%). تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم والذي أدى إلى النقصان في قيمة الفاصل الطاقى، ويعود النقصان في طاقة أورباخ إلى أن عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقى البصري يقل ما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقى وبالتالي تقل طاقة أورباخ، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى، وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الإمتصاص [8].



الشكل (11-III): منحنى تغيرات طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم بالمغنيسيوم.

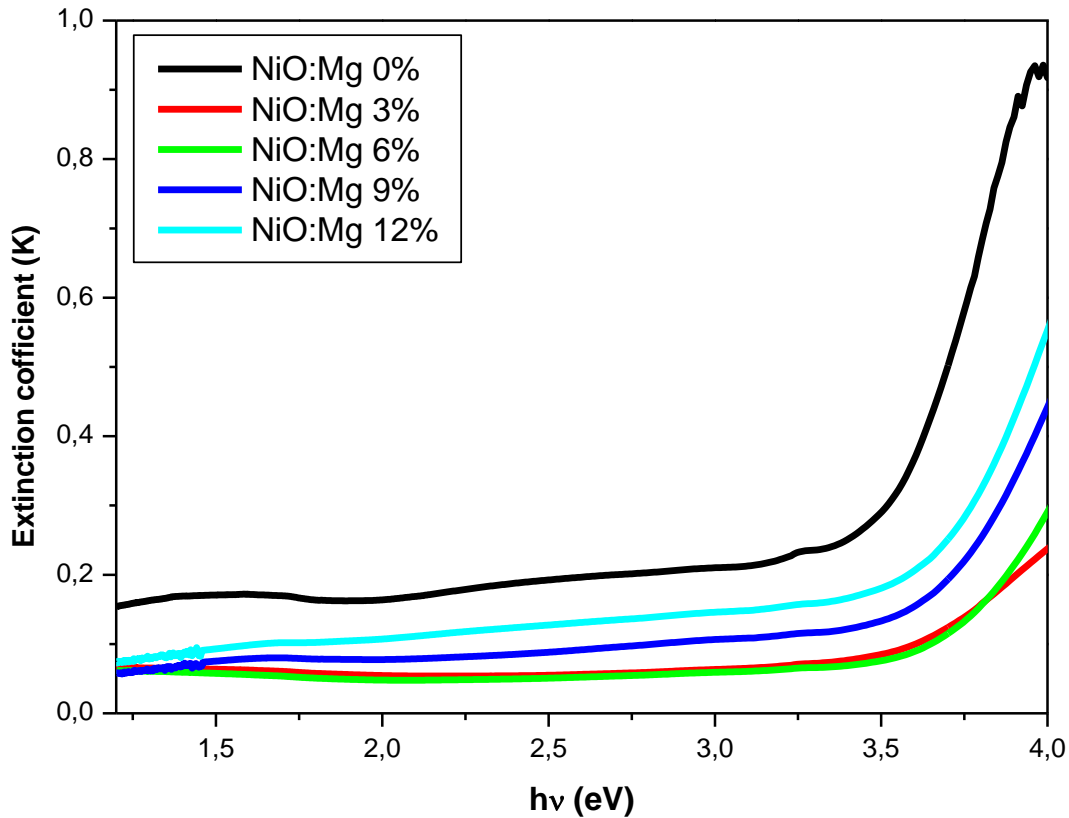
III-2-8- معامل الخمود (K):

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة :

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

(7-III)

الشكل (III-12) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيسيوم، نلاحظ أن منحنى معامل الخمود للأغشية النقية يقل بنسبة قليلة عند طاقات الفوتونية الضعيفة ثم يزداد بشكل سريع ومفاجئ في مدى الطاقات الفوتونية العالية. وهذه الزيادة ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الإمتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث إنتقالات إلكترونية مباشرة، أما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المطعمة فإنه يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ويكون أقصى ما يمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الإمتصاص الأساسية. كما نلاحظ أن هناك تشابه في طبيعة منحنى معامل الإمتصاص ومعامل الخمود وتغيرهما مع طاقة الفوتون، هذا ناتج عن الإرتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الإمتصاص أي أن تأثير قيم معامل الإمتصاص ينعكس كليا على قيم معامل الخمود.



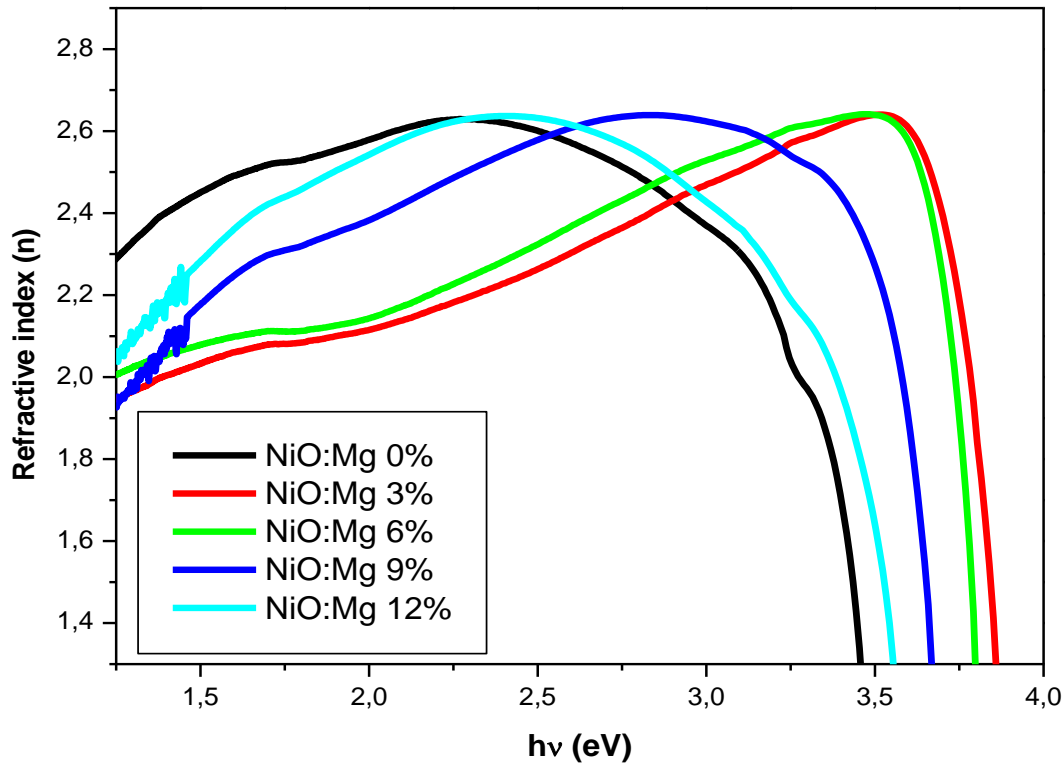
الشكل (III-12): منحنى معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم.

III-2-9- معامل الإنكسار (n):

تم حساب معامل الإنكسار وفق العلاقة :

$$n = \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2 + 1)} + \left(\frac{1+R}{1-R}\right) \quad (8-III)$$

الشكل (III-13) يوضح تغير معامل الإنكسار بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) والمطعمة بالمغنيسيوم (Mg)، نلاحظ من خلال المنحنى أن قيم معامل الإنكسار تتزايد تدريجيا عند الطاقات الواطئة بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة ثم تعاني إنخفاضا حادا عند الطاقات الأكثر من (3eV) بالقرب من حافة الإمتصاص الأساسي بإنحدار يختلف باختلاف نسبة التطعيم، وهذا يعود إلى نقصان إمتصاص الفوتونات الساقطة و زيادة الإنتقالات الإلكترونية المباشرة عند تلك الطاقات.



الشكل (III-13): منحنى معامل الإنكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم.

III-2-10- التوصيلية البصرية (σ):

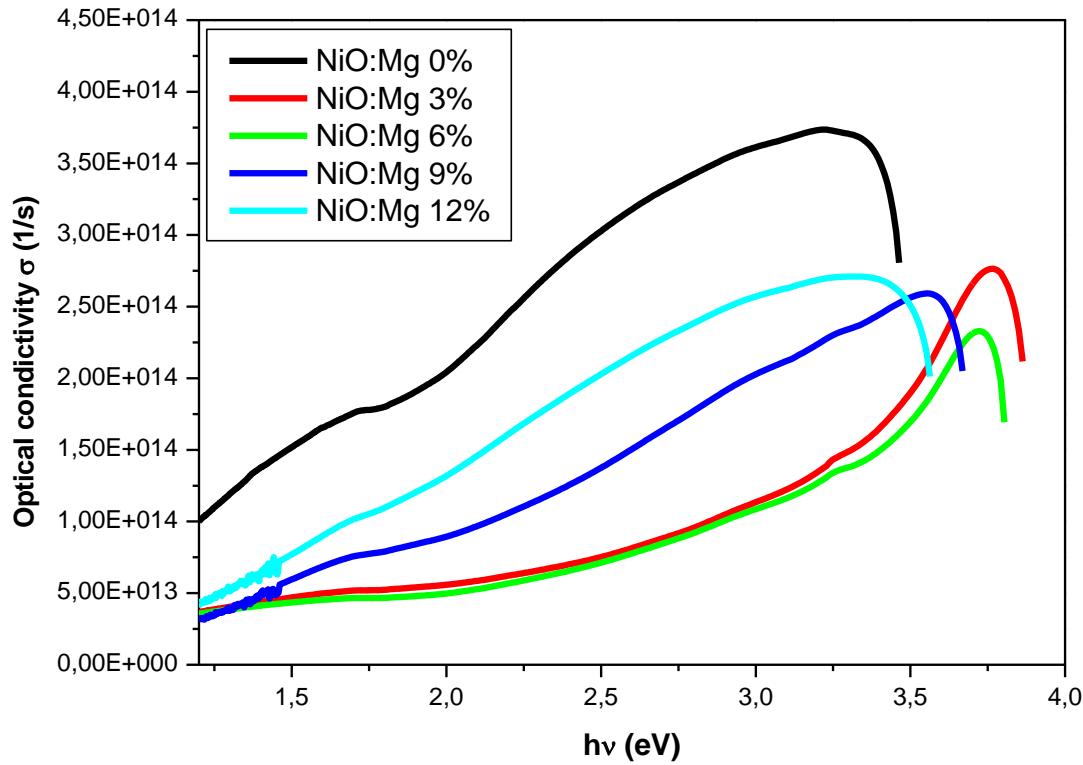
تعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، و قد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة بإستخدام العلاقة التالية [9]:

$$\sigma = \frac{\alpha n C}{4\pi}$$

(9-III)

حيث C تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

يبين الشكل (14-III) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، إذ نلاحظ أن التوصيلية البصرية تزداد مع زيادة طاقة الفوتون. كما أن الأغشية النقية أظهرت أعلى قيمة للتوصيلية $(3,75 \times 10^{14} (1/s))$.



الشكل (14-III): منحني التوصيلة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالمغنيسيوم.

III-2-11- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ϵ_1) و التخيلي (ϵ_2):

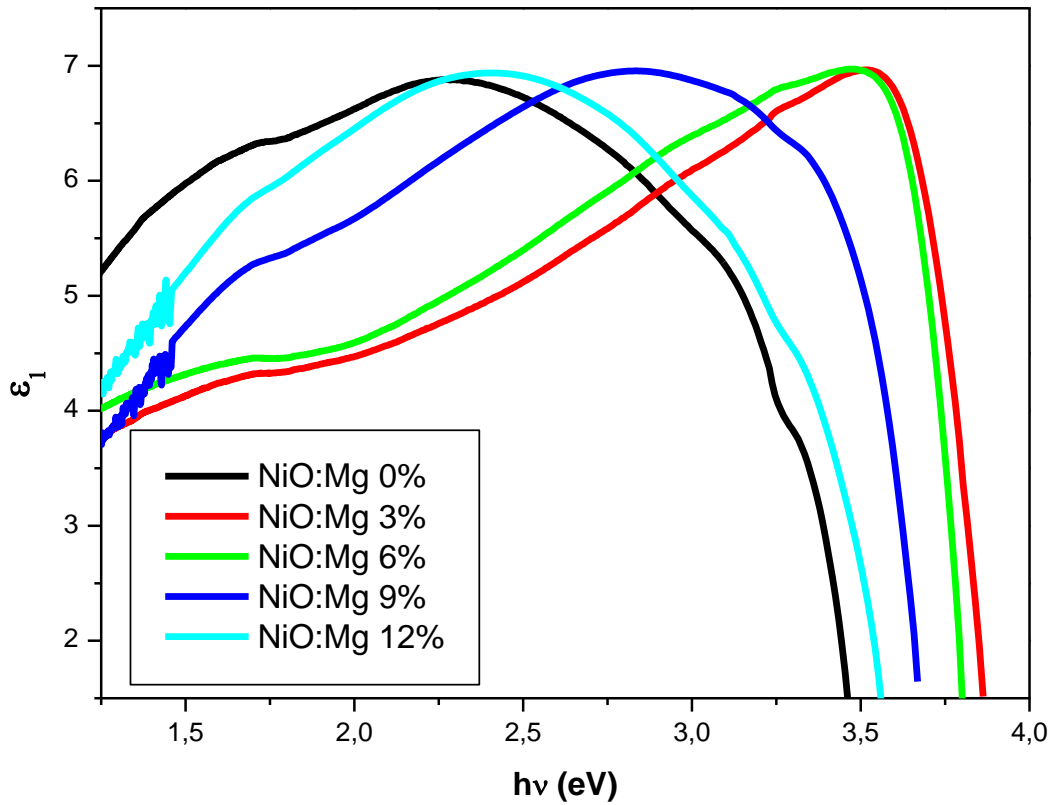
إن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط سببه عملية إمتصاص الطاقة في المادة من ثم حدوث إستقطاب لشحنات الوسط وهو ما يصفه ثابت العزل الكهربائي [10].

يبين الشكل الشكل (15-III) منحني تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط حيث تم حساب قيمه وفق العلاقة التالية:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

(10-III)

يتبين من الشكل أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ثم ينخفض بشكل حاد في مدى الطاقات العالية بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة، حيث أن القيم العالية لثابت العزل الكهربائي الحقيقي تعود إلى عملية الإستقطاب التوجيهي للشحنة الفراغية الأيونية وذلك لكبر كتلتها بالنسبة للأنواع الأخرى، وعند زيادة الطاقة إلى أكثر من (3eV) نجد إنخفاضا حادا في قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي وهذا يدل على أنه ضمن هذا المدى من الطاقات تنتهي فترة إستقطاب الشحنة الفراغية، إذ تكون ثنائيات القطب المسؤولة عن الإستقطاب التوجيهي غير قادرة عاليا على مواكبة التغير في اتجاه المجال الكهربائي المسلط وتوجيه نفسها باتجاهه وهذا من شأنه أن يؤدي إلى تناقص في قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي [10]. و نلاحظ تشابه منحنياته مع منحنى تغيرات معامل الإنكسار كما نرى أن تأثير معامل الخمود يكون قليل جدا مقارنة بتأثير معامل الانكسار لذلك يمكن إهماله خاصة عند الطاقات الفوتونية الواطئة.



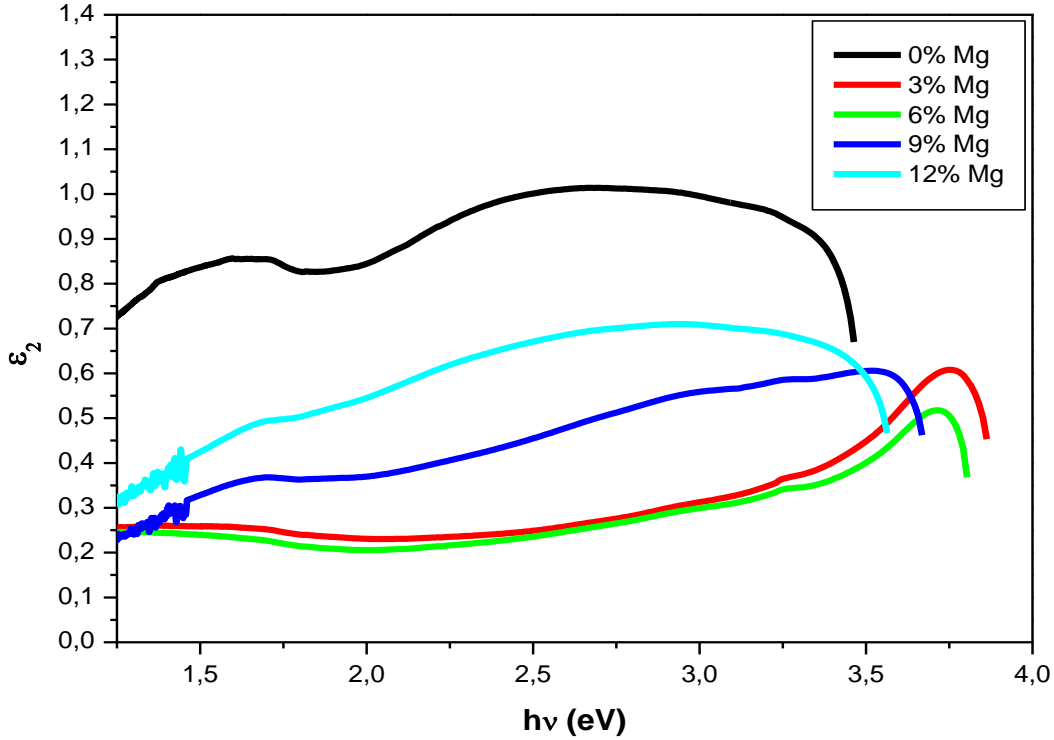
الشكل (III-15): منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة.

تم رسم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون من خلال العلاقة (III-11) كما هو موضح في الشكل (III-16):

$$\epsilon_2 = 2nk$$

(III-11)

نلاحظ زيادة بطيئة لقيم ثابت العزل الخيالي تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة وهذا في مجال الطاقة (1-3,5ev) ومن ثم يتناقص عند الطاقات الأكثر من (3,5ev). و نلاحظ أن الأغشية النقية أظهرت القيمة 1 كأعلى قيمة لثابت العزل الخيالي.



الشكل (III-16): منحى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة.

III-3- الخصائص الكهربائية:

تحظى الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعمة بإهتمام كبير من طرف الباحثين و ذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص كهربائية جيدة تستعمل في العديد من التطبيقات الصناعية منها الخلايا الشمسية، شاشات العرض، المتحسسات الغازية... الخ ومن هذه الخصائص نذكر أهمها الناقلية والمقاومية الكهربائية.

III-3-1- المقاومة السطحية (R_{sh}) و الناقلية (σ):

مكنت تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) و الناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية و المطعمة بالمغنيسيوم (Mg) إنطلاقا من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي حيث تعتبر الناقلية (σ) أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقا من قيم كل من المقاومة السطحية (R_{sh}) و السمك (d) وفق العلاقة (III-13) و قد تم حساب المقاومة السطحية وفق العلاقة (III-12):

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (12-III)$$

I: التيار الكهربائي (A).

V: فرق الجهد (v).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s t} \quad (13-III)$$

ρ : مقاومة (Ω.cm).

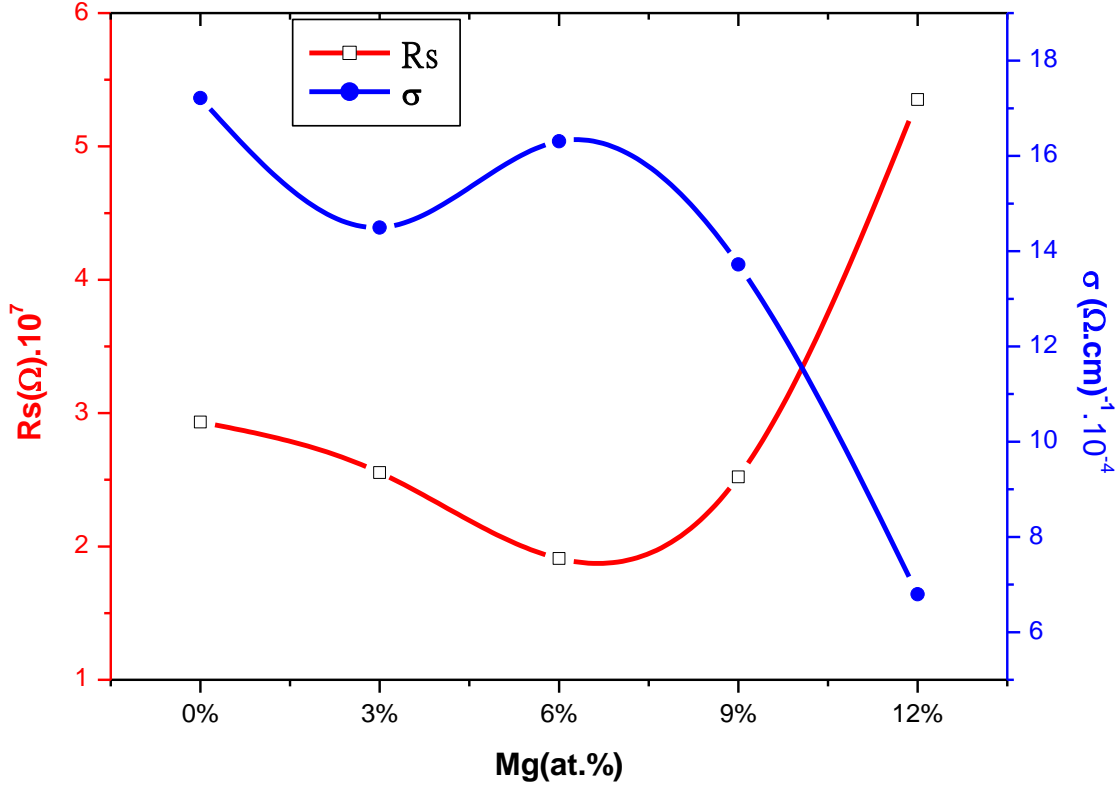
t: سمك الغشاء (cm).

يلخص الجدول (6-III) قيم المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من المغنيسيوم (Mg):

الجدول(6-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (σ) و (R_{sh}) بتقنية المسابر الأربعة.

Mg(%)	$R_{sh} (\Omega).10^7$	$\sigma(\Omega.cm)^{-1}.10^{-4}$
0	17,2140	2,933
3	14,4960	2,554
6	16,3080	1,910
9	13,7212	2,521
12	6,7950	5,351

يوضح الشكل (17-III) تذبذبا في تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم بالمغنيسيوم (Mg) للأغشية المحضرة، مما يعني أنه ليس للتطعيم أثر واضح من جهة ومن جهة أخرى هذا يعني أن هناك تأثيرا فعالا لمقادير فيزيائية أخرى كسمك الغشاء على جودة التبلور. كما يوضح الشكل (17-III) تناسبا عكسيا بين المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية، عندئذ يمكن اختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية عند نسب التطعيم (6%-0%) لكون المغنيسيوم (Mg) يساهم بفجوات عند إستبداله مكان النيكل (Ni). أما التطعيم بنسبة (12%) فيشهد تناقصا حادا في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن المغنيسيوم (Mg) يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث إستبدال مع النيكل (Ni)، يمكن القول أن نسبة التطعيم (12%) هي قيمة حدية لاستبدال النيكل (Ni) مع المغنيسيوم (Mg)، و نلاحظ انخفاض طفيف في الناقلية الكهربائية عند نسب التطعيم من (0%) إلى (6%) و يرجع ذلك إلى قلة حركية حاملات الشحنة.



الشكل (III-17): تغيرات قيم كل من (σ) و (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (NiO:Mg).

III-4- الخلاصة:

تم في هذا الفصل ذكر الخطوات التجريبية المستعملة في تحضير طبقة رقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بنسب مختلفة من المغنيسيوم بتقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating)، و كذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائص هذه الطبقات و المتمثلة في الضوئية و الكهربائية. فمن خلال دراستنا الضوئية تبين لنا من خلال أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة أن هذه الأخيرة تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وأعلى قيمة لها كانت (75%) عند الغشاء المطعم ب(3%)، كما شهد الفاصل الطاقى (E_g) تغيرا في قيمه تبعا لنسب التطعيم بحيث تتراوح قيمه بين (3,68-3,88eV)، بالإضافة إلى أن طاقة اوريباخ (E_u) متناسبة عكسيا مع النفاذية والفاصل الطاقى. أما بالنسبة للدراسة الكهربائية بينت لنا زيادة في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) نتيجة لاستبدال النيكل (Ni) بالمغنيسيوم (Mg)، يتبعها نقصان يدل على عدم حدوث الاستبدال. كما أن الناقلية الكهربائية متناسبة عكسيا مع المقاومة السطحية.

قائمة المراجع

- [1] ف. هاشم أحمد، دراسة تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية تيتانيت الباريوم الرقيقة، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، (2003).
- [2] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 5، العدد 2، (2012)، ص. 89-103.
- [3] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 1, p. 60-76, (2016).
- [4] ع. نجم صالح، أ. ابراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد 20، الرقم 1، (2015)، ص. 126-131.
- [5] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569. E. Burstein, Phys. Rev. 93-632(1954).
- [6] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 3, (2016), p. 61-74.
- [7] M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs", Materials Science and Engineering, vol. 56, pp. 1-11, (1999).
- [8] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah,. "Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films", Iraqi Journal of Physics, vol. 10, no, 17, PP. 12-17, (2012).
- [9] M. Y. Nadeem, W. Ahmed, Optical properties of ZnO thin films, J. Turk J Phy, Vol. 24, (2000), p. 651-659.
- [10] ف. عبد السمیع عبد العزیز، ص. جلال فتحي، ن. عبد الجبار جاسم، تصنيع ودراسة الخواص التركيبية والكهربائية لمركبات $Pb(Zr,TiO)_3$ المحضرة بطريقة المساحيق، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 25، الرقم 5، (2016).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تحظى الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام كبير من طرف الباحثين و ذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص بصرية و كهربائية جيدة، حيث شهدت تقدماً كبيراً في مجال الصناعة و خاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث و الدراسات على هذه المواد، كما تعددت طرق ترسيبها العامل الأهم الذي يؤثر على خصائصها، و من أبرز هذه الطرق طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) المستخدمة في هذا العمل.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي NiO و المطعم بالمغنيسيوم $Ni_{1-x}Mg_xO$ بنسب تطعيم (3%-6%) بطريقتي (Spin Coating) و (Sol-Gel) باستعمال تقنية الطلاء الدوراني على ركائز زجاجية، حيث استعملنا محلول نترات النيكل $Ni(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$ كمصدر للنيكل Ni بتركيز مولاري (C=0.2mol/l) و محلول نترات المغنيسيوم $Mg(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$ كمصدر لعنصر التطعيم Mg بنفس التركيز السابق، و قد تمت دراسة أثر التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص البصرية و الكهربائية للأغشية المحضرة.

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية المحضرة بواسطة التحليل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، فمن خلال تسجيل طيف النفاذية في مدى الأطوال الموجية (300-1100nm) تبين أن نفاذية أكسيد النيكل النقي تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (55%) و لكنها سرعان ما تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تقارب (75%) و قد أظهرت أيضاً إمتصاصاً قوياً في الأشعة فوق البنفسجية القريبة، أما الإنعكاسية فتزداد زيادة سريعة في المنطقة فوق البنفسجية و تثبت بعدها في المجال المرئي، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقوي لكافة الأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc)، و قد وجد أن قيمه تكون إما بالنقصان أو بالزيادة نتيجة لمساهمة المغنيسيوم (Mg) إذ تراوحت قيمته بين (3,68-3,88eV) أما بالنسبة لقيم طاقة أورباخ فوجد أن هناك تفاوت في قيمها حيث كانت قيمتها بالنسبة للحالة النقية في حدود (337meV) وعند التطعيم تراوحت قيمها بين (313meV-341meV).

كذلك تم التوصل إلى قيم الثوابت البصرية المتمثلة في معامل الإمتصاص و معامل الخمود اللذين أظهرتا زيادة تدريجية لجميع الأغشية المحضرة باتجاه طاقات الفوتونية العالية، كما لوحظ أن معامل الإنكسار و ثابت العزل الحقيقي لهما نفس التغيرات حيث أن قيمهم تزداد تدريجياً عند الطاقات الواطئة ثم تنخفض بشكل حاد في مدى طاقات العالية، بينما ثابت العزل التخيلي يزداد ببطئ بزيادة طاقة الفوتون ثم يتناقص عند الطاقات الأكثر من (3,5ev). أما التوصيلية البصرية فتزداد مع زيادة طاقة الفوتون حيث أن الأغشية النقية أظهرت أعلى قيمة لها.

الخاتمة العامة

مكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على مقاومة سطحية (R_s) عالية للأغشية النقية ثم تناقصت قيمتها بزيادة نسبة التطعيم مما أدى إلى تزايد في قيمة الناقلية من $(2,933 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$ بالنسبة للحالة النقية إلى $(5,351 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$ بالنسبة للحالة المطعمة (12%.at)، باستثناء حالة التطعيم (6%.at).

إهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير تغير نسبة تركيز التطعيم بالمغنيسيوم على مختلف خصائص أغشية أكسيد النيكل، في حين أنه يوجد عدة عوامل أخرى قد تؤثر على خواص هذه الأغشية كالتغير في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم آخر، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

ملخص

قمنا في هذا العمل بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة بالمغنيسيوم (Mg) على مساند زجاجية بطريقة الطلاء الدوراني، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية والكهربائية لأكسيد النيكل، وذلك لتحسينها. من أجل ذلك قمنا بتغيير تركيز المطعم (Mg) من 3% إلى 12% مع تثبيت الوسائط الأخرى. و لدراسة خصائص الشرائح إستخدمنا تقنيات تشخيص مختلفة: المطيافية فوق البنفسجية-المرئية، طريقة النقاط الأربعة. الدراسة الضوئية وضحت أن شرائح أكسيد النيكل المحضرة تمتاز بنفاذية تتراوح بين [56-75%] في المجال المرئي و الأشعة تحت الحمراء و فجوة الطاقة البصرية تتغير في المجال [3.68-3.88eV]. أما المقاومة السطحية فقد شهدت انخفاضا واضحا بعد التطعيم مما يعني تحسن الناقلية الكهربائية.

الكلمات الدالة: أكسيد النيكل المطعم بالمغنيسيوم للطبقات الرقيقة، طريقة المحلول الهلامي، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية، الطلاء الدوراني.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de l'oxyde nickel non dopées et dopées par le magnetism (Mg) sur des substrats de verre par la technique spin coating. L'objectif de notre travail est d'étude de l'effet du dopage par le magnetism sur les propriétés optiques et électriques, des couches minces de l'oxyde nickel, a fin de les améliorer. Pour cela on varié la concentration du dopant (de 3% , 12%) notons que les autres paramètres sont fixés. Afin d'étudier les propriétés des couches minces élaborés on a utilisé différentes techniques de caractérisations qui sont : UV-VIS et la méthode de quatre point. L'étude optique les films a montré que les valeurs de la transmittance dans la gamme visible et l'infrarouge varie dans l'intervalle [56-75%] et le gap optique varies dans l'intervalle de [3.68-3.88eV]. La résistance de surface a diminué de manière significative après le dopage, se qui signifie une conductivité électrique améliorée.

Les mots clé: NiO dopé Mg couches minces, Sol-gel method, propriétés optiques, propriétés électriques, spin coating.

Summary

In this work we have developed thin layers of undoped nickel oxide and doped with magnetism (Mg) on glass substrates by the spin coating method. The objective of our work is to study the doping effect on the optical and electrical properties of nickel oxide thin films in order to improve them. For this purpose, the concentration of the doping (3% , 12%) has been varied. The other parameters are fixed. In order to study the properties of elaborate films various characterization techniques have been used which are : UV-VIS and the four point methodes. The optical study of the films showed that the valurs of transmittance in the Visible and infrared regions varies in the range of [56-75%] and the optical gap varies in the range of [3.68-3.88eV]. The surface resistance decreased significantly after doping, which means improved electrical conductivity.

Kye Words: Mg doped NiO thin film, Sol-gel method, Optical properties, Electrical properties, spin coating.