جامعة محمد خيضر بسكرة كلية العلوم الديتية و علوم الطبيعة والحياة قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة فيزياء فيزياءالطاقوية والطاقات المتجددة

رة: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب: معافي شيماء – موسي سناء يوم:24/06/2021

تحضير ودراسة تأثير اللانثانوم على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت Co3O4

لجزة المزارشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	لعياضي وداد
مشرف	جامعةمحمدخيضر بسكرة	أ. م ب	بن شارف ز هية
ممتحن	جامعةمحمدخيضر بسكرة	أ. مح ب	علمي كنزة

السنة الجامعية:2021/2020

إلى ذلك الحرف اللامتناهي من الحب الى التي بحنانها أرتويت وبدفئها أحتميت ولحقها ما وفيت الى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي أمي الحبيبة" فتيحة "حفظك الله ورعاك وجعل الجنة مثواك

إلى درعي، من أحترقت شموعه ليضيء لي درب النجاح ،ركيزة عمري، وصدر أماني، وكبريائي، وكرامتي، والدي العزيز " نُحَد" أطال الله في عمرك.

الى من يذكرهم القلب قبل أن يكتب القلم الى من قاسموني مر الحياة وحلوها تحت السقف الواحد إخوتي "يسمينة"، "أمال" ،"وشروق" ، وإلى سندي أخي "بدر الدين" حفظكم الله جميعا. الى أحسن من عرفني بهم القدر رفيقات الدرب اللاتي قاسمني المشوار سناء، أميرة، عتاب، ريم، شهيناز، سهيلة أصدقاء قلبي والى جميع زملائي الى المحبة التي لا تنضب والخير بلا حدود فكان السند والعطاء في صور من صبر وأمل ومحبة "أسامة" شماء الى كل من أحبهم قلبي ولم يذكرهم قلمي الى جامعتي والى كل عائلتي أهدي لكم بحثي هذا.

أهدي ثمرة جمدي إلى أغلى إنسانة في حياتي , التي أنارت دربي بنصائحها , وكانت بحرا صافيا يجري بفيض الحب والبسمة إلى من زينت حياتي بضياء البدر إلى من منحتني القوة والعزيمة وكانت سببا في مواصلة دراستي إلى من علمتني الصبر و الإجتهاد إلي غالية على قلبي أمي "فضيلة"

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحما العلم والمعرفة إلى الذي لم يبخل عليا بأي شيء إلى من سعى من أجل راحتي ونجاحي إلى أعظم وأعز رجل في الكون أبي الغالي "لهلالي".

إلى ذكرى لزمتني وروح لم تفارقني إلى روح جدتي" مريم" رحمها الله.

إلى الذي كان لي سندا وقوة أخي العزيز مُحَّد الصادق وإلى من ظفرت بهم هدية من الأقدار فعرفو معنى الأخوة إخوتي الأحباء سارة سندس أمينة كما لا أنسى أعمامي الغوالي وأبنائهم وإلى أخوالي و خلاتي وعلى رأسهم حبيباتي سمية وخضرة إلى أحسن من عرفني بهم القدر وجمعتني بهم الصدف أصدقائي شيماء أميرة عتاب ريم شروق عبير.

سناء

شكر وعرفان

الهي لا يطيب الليل إلا بشكرك و لايطيب النهار إلا بطاعتك... و لاتطيب اللحظات إلا بذكرك ...و لاتطيب الآخرة إلا بعفوك...و لا تطيب الجنة إلا برؤيتك

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبتوفيقه لنا أتممنا عملنا وبتحقيقه لآمالنا. والصلاة والسلام على نبي الرحمة تُحَمَّد وآله الطاهرين وصحبه الميامين ها نحن نصل إلى ضوء آخر النفق ،إلى "خاتمة المشوار ونهاية المطاف ،وعندما نكون عند عتبات مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام ،لكن الواجب يقتضي ئبأن نتزل الناس منازلهم ،و نقول للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله ، لك ونحن لن يضع الله في طريقنا إلا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من اجل غاية نبيلة وهدف عظيم . وبمناسبة تخرجنا هذا لايسعنا إلا أن نتقدم بالشكر الجزيل أهم عون لنا والدينا حفظهم الله و أدام صحتهم و إلى كل أستاذ صادفناه في مشوارنا الدراسي من بدايته إلى نهايته وكان سببا في إنارة أفكارنا وكما نخص بالذكر الأستاذ المؤطر زهية بن شارف وكل أساتذة اللجنة.

الصفحة	العنوان
11	الاهداء
111	شکر وعرفان
IV	قائمة المحتويات
V	قائمة الأشكال والصور
VI	قائمة الجداول
1	مقدمة عامة
3	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول : دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (MCO)
4	1. I. مقدمة
4	1.1. I الأكاسيد موصلة شفافة MCO
4	2.1. I. تعريف أكاسيد الناقلة الشفافة MCO
4	3.1. I. شرح بنية الأكاسيد الشفافة الناقلة
5	MCO الخصائص العامة لـ MCO
6	1.4.1.I. الخصائص الكهربائية ل MCO
6	E_{g} عرض الشريط الممنوع E_{g}
6	2.1.4.1.I الناقلية الكهربائية
7	${\sf R}_{\sf s}(\Omega)$ المقاومة السطحية .3.1.4.1.I
7	La mobilité) بالحركية الكهربائية (La mobilité) بالحركية الكهربائية المعاربانية (La mobilité) بالحركية الحركية الكهربائية المعالية (La mobilité) بالحركية الحركية الح
8	2.4.1.I. الخواص الضوئية للأكاسيد الناقلة

8	T.1.2.4.1.I النفاذية(T). النفاذية
9	R) الأنعكاسية. 2.2.4.1.I
10	A) ألامتصاصية (A) .3.2.4.1.
10	a.2.4.1.I. معامل الامتصاصية a
11	5.1.I. الأكاسيد الناقلة في الحالة الذاتية و المطعمة.
11	1.5.1.I. الحالة الذاتية
12	.2.5.1.1 الحالة المطعمة
12	n).1.2.5.1.I.التطعيم من نوع(n)
13	D.2.5.1.I التطعيم من نوع(p)
14	6.1.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة MCO
15	7.1.I. الكوبالت
15	1.7.1.I. تعريف الكوبالت
16	2.7.1.I. بنية الكوبالت
17	3.7.1.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)
18	4.7.1.I. أكاسيد الكوبالت
18	1.4.7.1.I. أكسيد الكوبالت نوع CoO
19	Co ₂ O ₃ أكسيد الكوبالت نوع .2.4.7.1.
19	.3.1.7.1.I أكسيد الكوبالت <i>Co</i> ₃ O ₄
20	$({\cal C}o_3 O_4)$ كسيد الكوبالت $({\cal C}o_3 O_4)$
20	2.3.1.7.1.I. التركيب البلوري
20	${\cal Co}_{3}{\cal O}_{4}$ المتكوين الإلكتروني لـ ${\cal O}_{3}{\cal O}_{4}$. المتكوين الإلكتروني الإلكتروني الم
21	4.3.1.7.1.I. هيكل الإسبنيل Co ₃ O ₄ هيكل ا

22	5.3.1.7.1.I. الخواص المغناطيسية والبصرية والتوصيل الكهربائي لCo3O4
22	1.7.1.I. الخواص المغناطيسية
22	2.5.3.1.7.1.I التوصيل الكهربائي
23	
24	2.3.1.7.1.I. تطبيقات أكسيد الكوبالت (Co3O4)
25	8.1.I. اللانثانوم
25	1.8.1.I. خصائص اللانثانوم
26	9.1.I. الشرائح الرقيقة
26	1.9.1.I. مفهوم الأغشية الرقيقة
26	2.9.1.I. إختيار عملية ترسيب الأغشية الرقيقة
27	.3.9.1.I خصائص وتطبيقات الأغشية الرقيقة
28	4.9.1.I. طرق إنتاج الأغشية الرقيقة
28	1.4.9.1.I. طرق الكيميائية
29	.2.4.9.1.I طرق فيزيائية
30	.10.1.I تقنية الرش
30	1.10.1.I. اختيار التقنية
30	2.10.1.I المبدأ العام لعملية الرش
37	.10.1.I الخلاصة
38	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني : طرق الترسيب وتقنيات المعاينة
39	اا مقدمة
39	spray pneumatlqueي. 2. تقنية الرش الهوائي

	-
42	II . 3. تحضير العينات
42	I. 3. I. إختيار الركيزة
43	II. 2.3. تحضير الركيزة
44	II. 3.3. تحضير المحلول
46	II. 4.3. طريقة حساب نسب التطعيم (نسبة اللانثانوم)
47	II. 5.3. الظروف التجريبية
47	II. 6.3. إجراءات ترسيب الأغشية الرقيقة من Co ₃ O ₄
48	II. 4. تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة
48	I. 4. II. الخصائص البنيوية
48	DRX) حيود الأشعة السينية (DRX).
49	II. 2.1.4.جهاز انعراج الأشعة السينية
50	II. 3.1.4 قانون براغ
52	4.1.4. II المعلومات البنيوية
52	a) الشبكة (a) الشبكة (a)
52	D) القد الحبيبي (D) . 1.4. II
53	3.4.1.4. II. كثافة العيوب
54	1.4.II. طرق حساب الابعاد البلورية
54	1.4.1. 1.4.II. حساب الابعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر
55	1.4.II. 2.4.1 طريقة ويليام صون هول
57	2.4.II. الخصائص الضوئية
57	II. 1.2.4 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية
58	II. 1.2.4. مبدأ عمل الجهاز

59	2.2.4.II. تحديد معامل الامتصاص
60	II. 3.2.4. الغاصل الطاقي
61	4.2.4.II. سماكة الطبقة
62	5.2.4.II. أورباخ
63	II. 3.4. الخصائص الكهربائية
63	3.4.II . تقنية المسابر الأربعة
65	5.II. الخلاصة
66	مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها
70	III الدراسة التحليلية
70	1.III. مقدمة
70	2. III. الخصائص البنيوية
71	1.2. III. حيود الأشعة السينية
75	2.2. III. حساب حجم الحبيبات والتشوه و كثافة العيوب بطريقة ويليام صون هول
78	1.2.2. III .حساب حجم الحبيبات
78	2.2.2. III
78	3.2.2. III. حساب كثافة العيوبδ
80	4.2.2. III. تحديد ثابت الشبكة البلورية و المسافة بين المستويات
83	3. III. الخصائص الضوئية
83	1.3. III. النفاذية
85	2.3. III. نطاق الطاقة
88	(t) ايجاد السمك .3 .2. III

3. III. الخصائص الكهربائية	89
R و حساب المقاومية R و حساب الناقيلية σ .1 .3 . III	89
4. III. الخلاصة	90
مراجع الفصل الثالث	91
الخلاصة العامة	92

قائمة الاشكال والصور

الصفحة	رقم وعنوان الشكل
5	الشكل(1. I) مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة (0 k) لكل من معدن ناقل, نصف ناقل ,عازل
8	الشكل (2.1) تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من $\lambda_{ m gap}$ و $\lambda_{ m gap}$ التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي وامتصاص
	بلازما الإلكترونات الحرة
13	الشكل (3.I) رسم تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية(a)والحالة المطعمة
15	الشكل (.4.I) تطبيقات مواد الأكاسيد الناقلة
16	الشكل(S.I) يوضح مادة الكوبالت Co
16	الشكل $(.6.1)$ يمثل هيكل سداسي مضغوط لـ co على اليسار $lpha-co$ و eta وعلى اليمين
18	الشكل(7.1) خلية CoO ، حيث تكون ذرات O و Co مكعبات متمركزة على الوجه (cfc)
21	الشكل (.8.1) هيكل الاسبنيل Co_3O_4
21	الشكل(. 9. I) تمثيل تخطيطي لهيكل النطاق الإلكتروني لـ <i>Co₃O</i> 4
22	الشكل (10.1) مستويات t_{2g} و E_g المدار d
23	الشكل(11. I) تغير الامتصاص بدالة طول الموجة
24	الشكل(12. I) تحديد فجوة الطاقة.
27	الشكل (13.1.) رسم تخطيطي لخطوات عملية إنتاج الأغشية الرقيقة
30	الشكل(14. I) مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة
31	الشكل(15.1) رسم تخطيطي لمعدات ترسيب الانحلال الحراري بالرش
41	الشكل(1. II) المخطط العام لترسب الانحلال الحراري بالرش
42	الشكل(I. I.) الجهاز المستخدم في عملية الترسيب (جامعة محمد خضر – بسكرة).
43	الشكل (II. 3.) :صورة الركيزة المستعملة

قائمة الاشكال والصور

45	الشكل (II. 4.) صورة ال ميزان قياس أوزان النسب المختلفة.
45	الشكل (II. 5.) صور عنصر التطعيم La .
46	الشكل (6.II) صور المحاليل المحضرة بنسب مختلفة.
50	الشكل(1. 7. II) يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية.
50	الشكل(B. II) جهاز انعراج الاشعة السينية (DRX) المستخدم .
51	الشكل(9. II) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة.
53	الشكل(10. II) طريقة تحديد عرض منتصف القمة
55	الشكل(11. II) منحنى معادلة شيرر المعدلة
57	الشكل(12. II) مخطط وليام صون هول
58	الشكل(UV-VIS) جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)
59	الشكل(14. II) رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة
61	الشكل(15 . 11) منحنى يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقي لأكسيد الكوبالت Co ₃ O ₄
62	الشكل(16. II) طريقة التداخل لقياس السماكة.
62	الشكل(17. II) يوضح سمك الطبقة على الركيزة
63	الشكل(18. II) تحديد الاضطراب عن طريق الاستقراء من تباين a ln كدالة لـhu.
64	الشكل(19. II) رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة
65	الشكل(20. II) جهاز رباعي النقاط (جامعة محمد خضر – بسكرة).
72	الشكل(La) مخطط الإنعراج لغشاء أكسيد الكوبالت Co ₃ O ₄ المطعم ب (La).
73	الشكل (JCPDS 00-042-1467) البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 00-042-1467).
76	الشكل(3. III) تمثل منحنيات تغيرات <u>βhkl*cosθ</u> بدلالة <u>λ</u> بدلالة .3.
78	الشكل (4. III) يمثل تغيرات كل من الحجم الحبيبي , التشوه بدلالة نسبة التطعيم.
79	الشكل (S. III) يمثل تغيرات كل من الحجم الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسبة التطعيم.

قائمة الاشكال والصور

84	الشكل (G. III) يوضح منحنيات لأطياف النفاذية الضوئية لأكسيد الكوبالت(Co ₃ O ₄) المطعمة باللانتانوم(La).
84	الشكل (7. III) أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الكوبالت النقي والمطعم باللانثانوم.
86	الشكل (8.III.) منحنيات توضح فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم
87	الشكل (9. III) تغيرات قيم نطاق الطاقة بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم
88	الشكل (10. III.) منحنى تغيرات السمك بدلالة t تغير نسب التطعيم (La%).

قائمة الجداول

قائمة الجداول	الصفحات
ا لجدول(I.I.) : يمثل الهيكل بلوري لمعطيات خلية	16
ا لجدول(2. I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)	17
ا لجدول(.3.1): البيانات البلورية لـ Co ₃ 0 ₄ في درجة حرارة الغرفة	19
الجدول(A. I) : يوضح الخصائص العامة للأنثانوم	24
الجدول (2.II) : النسب المئوية للكتلة موضحة في الجدول التالي	45
الجدول(2.II) : الشروط التجريبية الرئيسية الثابتة لإنتاج الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الموائي	46
ا لجدول(1.III.): يمثل قيم كل من β و θ لكل مستوي عند كل نسب التطعيم.	74
$\frac{4*\sin\theta}{\lambda}$ و $\frac{4*\sin\theta}{\lambda}$ لكل مستوي. $\frac{\beta_{hkl}*\cos\theta}{\lambda}$ و $\frac{\beta_{hkl}*\cos\theta}{\lambda}$	75
الجدول(3. III): يوضح قيم حجم الحبيبات والتشوه وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم.	78
الجدول(111.4.): يوضح قيم تابت الشبكة و البعد بين المستويات البلورية بدلالة نسب	82
التطعيم.	
الجدول(III .5.): يمثل قيمة النفاذية بدلالة تركيز اللانثانوم.	84
الجدول (6. III): يمثل تغيرات النطاق الطاقي بدلالة نسب التطعيم المستخرج من المنحنيات	87
الجدول (.7. III) : يمثل تغيرات سمك الشريحة بدلالة نسب التطعيم	88
الجدول(III.8.) : يمثل تغيرات كل من قيم المقاومية والناقلية الكهربائية بدلالة نسب	89
التطعيم.	

المقدمة العامة

تعتبر الطبقات الرقيقة من أهم الدراسات التي جذبت العديد من العلماء والباحثين منذ النصف الثاني من القرن 17.أين أجربت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال، يطلق هذا المصطلح على كل طبقة مكونة من ذرات المادة وتتمتع بخواص مهمة كالالتصاق الجيد مع الركيزة ،السمك الذي لا يتجاوز 1.1µm, ألقد حضيت المواد الناقلة المؤكسدة على مكانة ضمن هذا المجال كونها إحدى أهم أشباه الموصلات المستخدمة حاليا و ذلك لتطبيقاتيا الواسعة في العديد من المجالات إضافة على ذلك أنها تجمع خاصيتين من بين أهم خصائص الأجهزة الإلكترونية وهي ارتفاع توصيلتيها الكهريائية ونفاذيتها الضوئية (شفافيتها للضوء المرئي) , مما أدى إلى زبادة اهتمام الباحثين بهذه المواد [2].ومع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضيرها على شكل طبقات رقيقة،و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه ، حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها بما في ذلك طريقة الرش الهوائي المطبقة في هذه الدراسة على أغشية أكسيد الكوبالت المترسب بنسب مختلفة من اللانثانوم (La)، لمعاينة الخصائص البنيوية والضوئية والكهريائية لهذه الأغشية [3]. وقد أختيرت هذه التقنية كونها يمكن إجراء التجرية في الهواء ، ويمكن تحضيرها في حاوية (أو في غرفة تفاعل) تحت فراغ يبلغ حوالي 50 تور . كما تتميز هذه الطريقة بالعديد من المزايا كسرعة وبساطة التنفيذ و تسمح بالتحكم الجيد في التركيب الكيميائي للمادة المراد الحصول عليها, يمكن استخدام العديد من المنتجات في نفس الوقت ، لا سيما لتعاطى المنشطات، الطبقات الرقيقة المحضرة بهذه التقنية ذات نوعية جيدة، إنها تقنية غير مكلفة واقتصادية للغاية كما يمكن إجراء الترسبات بهذه الطريقة على الأسطح الكبيرة في حالة الخلايا الشمسية أو الشاشات المسطحة [4] .

نركز في بحثنا هذا على أغشية أكسيد الكوبالت الرقيقة نظرا لخصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية الجيدة [5]. إضافة لأهميته في مختلف المجالات العلمية مثل المكثفات الفائقة، و الامتصاص الانتقائي للشمس ، تخزين الطاقة نظرًا لاستقراره الكهروكيميائي، والموصلية العالية. كما يتميز بمقاومة جيدة للصدمات الحرارية والأكسدة والأشعة فوق البنفسجية والرطوبة والتآكل. يُظهر 2030 خاصية أشباه الموصلات من النوع p ويتصرف مثل مغناطيس مضاد (AF) مع درجة حرارة تم Néel TN 290 [6].

وقد تطرقنا في هذا البحث إلى ثلاث فصول توضح تأثير النسب المختلفة لللانثانوم على الأغشية الرقيقة لأكسيد الكوبالت *Co₃O₄*:

- الفصل الأول: نستعرض فيه دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول المواد الناقلة المؤكسدة (MCO) وأبرز ما تتميز به، كما قدمنا تعريف عام للأغشية الرقيقة، وأهم الطرق الفيزيائية والكيميائية المتبعة لترسيبها، كما تم التطرق لأكسيد الكوبالت وعنصر اللانثانوم.
- الفصل الثاني: تطرقنا فيه إلى شرح موجز لطريقة الرش الهوائي وأجهزة المعاينة والتوصيف المستعملة في تعيين خصائص الأغشية المحضرة، كطيف إنعراج الأشعة السينية (DRX) لتوصيف البنيوي وطيف نفاذية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV) لتوصيف البصري، وجهاز المساير الأربعة لتوصيف الكهربائي. بالإضافة إلى سرد الخطوات التجريبية المتبعة لتحضيرها.
- الفصل الثالث :وفيه سنعرض أهم النتائج التجريبية المتحصل عليها والتي تخص الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد الكوبالت Co₃O₄ من أجل التعرف على مدى تأثير نسب التطعيم المختلفة للانثانوم على الطبقات المرسبة.

مراجع المقدمة

[1] م. شراحي "الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد (CuO,Zno) بالغمس , ماستر أكاديمي ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2017/2016).

[2] م.ياسر تأثير ظروف الترسيب على التوصيلية الكهربائية لأغشية Zno المرسبة بطريقة الترسيب البخاري الكميائي (CVD). جامعة الموصل ,مجلة التربية والتعليم المجلد (22) العدد4 108

.(2009) 109-

[3] دالة خديجة . دراسنة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (Zno) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكميائي الحراري ,ماستر أكاديمي , جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2016/2015).

[4].M.-T. Ho.et al. Appl. Phys. Lett 87. 133103 (2005).

[5].W.Hemeir ;A.Khamoul .L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des couche mince d'oxyde de cobalt élaborées par spray pnematique. Memoir de master .universite Biskra (2019).

[6] A. Lakehal, B. Benrabah, A. Bouaza, Ch. Dalache, H. Benhebal "Tuning of the physical properties by various transition metal doping in Co3O4: TM (TM= Ni, Mn, Cu) thin films" A comparative study, Accepted Manuscript, 20 January 2017.



1.I. مقدمة

قدم في هذا الفصل مراجعة ببليوغرافية لبعض خصائص وتطبيقات الأكاسيد الموصلة (MCO) وبعض الخصائص العامة على الكوبالت (CO) ، ثم الخصائص العامة علىLa.

MCO الأكاسيد المواد الناقلة. 1.1. I

2.1. l. تعريف لأكاسيد المواد الناقلة MCO

أكاسيد المواد الناقلة MCO هي إختصار ل les oxydes Métaux conducteurs حيث أكتشفت في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة

رقيقة من أوكسيد الكادميوم Cdoحيث كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد أدت هذه الأكتشافات إلى ظهور العديد من مواد[1] .هذه الأخيرة عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أوكسيدية مثلSnO2، ZnO، ال203 في MCO تكون حزمة التوصيل مليئة بالألكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين Oxygène في المتفافة و لها فجوة واسعة ومباشرة , كما نجد أن مستوى فيرمي قريب من عصابة النقل BC . كما تملك شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية (800<λ<400) nm و ناقليه كهربائية عالية[2].

3.1. I. شرح بنية أكاسيد المواد الناقلة

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكن تصنيف المواد إلى ثلاث أنواع [4] : √النواقل: يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV)الذي يسمح بالحركة

الحرة للالكترونات.

√أنصاف النواقل : يوجد الشريط ممنوع يفصل بين عصابتي التكافؤ و النقل يسمى بفجوة الطاقة أو

الفاصل الطاقي رمزه (E_g) .

√العوازل: لها نطاق طاقي أكبر من 5eV.



الشكل (1. I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة (0k) لكل من معدن ناقل, نصف ناقل, عازل [5].

أما بالنسبة أكاسيد المواد الناقلة مكونة من معدن و أكسجين فهي عبارة أيضا عن أنصاف نواقل منحطة (مستوي فارمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تفوق3eV ، تكون الناقلية فيها جيدة في حدود ¹⁻ (Ω. cm) بالإضافة الى شفافية عالية 80% [6].

MCO الخصائص العامة لـ MCO

تتميز مواد أكاسيد المواد الناقلة بثلاث خصائص , شفافة ، ناقليه كهريائية جيدة بنسبة عالية في تقنية الترسيب المستخدم ، ولا تتعلق فقط بالتركيب الكيميائي [7].

1.4.1.I الخصائص الكهريائية ل MCO

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية لأكاسيد المواد الناقلة ، بحيث تصنف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقية كبيرة نسبيا[8].

E_{q} الشريط الممنوع .1.1.4.1.

تتميز أكاسيد المواد الناقلة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 6 V يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و كذلك طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب[9].

2.1.4.1.I. الناقلية الكهريائية

لنا الخصائص الكهربائية لمواد الأكاسيد الناقلة و تعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز σووحدتها ¹⁻ (Ω.cm)و نظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من النوع (n) فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة (1.1) [10].

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{\rho} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\mu} \tag{1. I}$$

حيث : o : الناقلية الكهربائية.

- n: تركيز حوامل الشحنة.
- p: الشحنة الكهريائية العنصرية للإلكترون.

الحركية الكهريائية .

تعرف أيضا المقاومية على أنها مقلوب الناقلية بالعلاقة (2. I) [11].

- حيث ρ :المقاومية الكهربائية (Ω. Cm).
- . ($\Omega.~{
 m Cm})^{-1}$ الناقلية الكهربائية: σ

$R_{s}(\Omega)$ المقاومة السطحية .3.1.4.1.I

تستخدم أكاسيد المواد الناقلة على شكل طبقات رقيقة، يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة المقاومة و يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومية على سمك طبقة الأكسيد ،ووحدتها (Ω) [11]. (3. I)

$$\mathbf{R}_{\mathbf{s}} = \frac{1}{\sigma \mathbf{d}} \tag{3.1}$$

d: سمك الشريحة (cm) .

4.1.4.1.I. الحركية الكهربائية µ (La mobilité)

حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثقوب)هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية لمواد أكسيد الناقل الشفاف و تعتمد الحركية أساسا على أنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية معها(4.1) [12].

$$\mu = -\frac{q\tau}{m^*} = \frac{q}{m^* v}$$
(4. I)

q :شحنة العنصرية للإلكترون ووحدته هي الكولوم(c).

بوقت الاسترخاء (الوقت بين تصادمين ووحدته المتتالية هو ثانية (s).

*m:الكتلة الفعالة للإلكترون(Kg).

v:سرعة الإلكترون(m/s).

2.4.1.I. الخواص الضوئية لأكاسيد المواد الناقلة

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للمواد المؤكسدة الناقلة تكمن في أتساع أستغلالها في العديد من المجالات الصناعية وتتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية Tوالأنعكاسية والأمتصاص A ومعامل الأمتصاص β [13].



الشكل (2.I) : تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من _{gap} و λ_{gap} التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقي

وإمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة[14].

1.2.4.1.I النفاذية (T) :

تعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة وتعطى النفاذية بالعلاقة(5.1) [15].

$$T(\%) = T \times 100 \qquad \qquad T = \frac{I_T}{I_0}$$

بحيث : I_T هي شدة الشعاع النافذ وحدتها الامبير (A). I₀: هي شدة الشعاع الساقط ب(A). T:هي النفاذية ويعبر عنها ب (%).

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي و البلوري للمادة ، و يعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا حيث زيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء ، و يرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري و بذلك زيادة هيمنت جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء ، هناك عامل أخر مهم وهو وجود العيوب السطحية و خشونة السطح فأنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان الأغشية المحضرة [15].

2.2.4.1.I الأنعكاسية (R) :

هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها و يعطى معامل الأنعكاس بالعلاقة(**5. I**) [15].

m R% =
m R imes 100 $m R = rac{I_R}{I_0}$ (5. I) بحيث $m I_R$:شدة الشعاع المنعكس ب

R:الانعكاسية ويعبر عنها ب (%)

يعطى بالعلاقة(6.I) :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
(6.1)

حيث n:معامل الانكسار

K:معامل الإخماد

- $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ وعند k=0 فان
 - : (A) الامتصاصية 3.2.4.1.I

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوء الممتصة I_A من طرف المادة و شدة الضوء الساقط I₀ و يعطى بالعلاقة(**7.I**) :[16].

$$A = \frac{I_A}{I_0}$$
 $A\% = A \times 100$ (7.1)
 $I_A + I_T + I_R = I_0$ بما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب

: α معامل الامتصاصية 4.2.4.1.I

ويرمز له بالرمز α ومن أجل تحديده نستخدم قانون (Ber_Lumber)الذي يسمح بالربط بين الندفق النافذ وسمك الغشاء d في شكل معامل الامتصاصية والذي يكتب بالعلاقة

التالية (8. I) [16].

حيث :

.(cm)⁻¹ معامل الامتصاص α

T :النفاذية.

R :الانعكاسية.

d :سمك الطبقة ب (cm).

5.1.I. الأكاسيد الناقلة في الحالة الذاتية و المطعمة

1.5.1.I. الحالة الذاتية

إن أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب تدعى بأشباه النواقل الذاتية من وجهة نظر مثالية وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات في حين ستكون عصابة النقل فارغة كليا من الألكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [17]. ومن جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفافMCO ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذاالشرط (n p = n = p) الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقليته الكهريائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات) ونحصل على ناقليه من نوع(n)أو (p) [18]. وتتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية بحالتين فأما أن تشغل المواقع الذرية للشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الأستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية[19] .

2.5.1.I. الحالة المطعمة

يمكن زيادة موصلية أشباه الموصلات النقية وذلك بإضافة شوائب ثلاثية أو خماسية التكافؤ إلى مادة شبه الموصل النقي بعناية وبمعدل مسيطر عليه[20]. تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping) مادة شبه الموصل النقي بعناية وبمعدل مسيطر عليه[20]. تدعى هذه العملية بالتطعيم (gite ولي تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا من الضاويات الجديدة للعملي وين ولي يتشكل به هذه المستويات الجديدة المحالة الشوائب المتويات الجديدة المستويات الجديدة التعمل الذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة المحالة الشوائب، لهذا فن شبه الناقل (MCO)ينقسم إلى نوعين رئيسيين وذلك حسب نوع الشوائب المضاف إليه[15].

n) التطعيم من نوع (n) التطعيم من نوع (n)

في أشباء النواقل يسمى هذا النوع بالنوع(n) الذي يكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الاقلية هي الفجوات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة(Doner) إلى شبه ناقل نقي، وتكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة [22] وفي حالة الأكاسيد الناقلة يكون التطعيم من النوع(n) وذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم وذلك بدرجة مدى ذوبانها في الشبكة البلورية أو الأكسيد الناقل ، مثل النوع(n) وذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم وذلك بدرجة مدى ذوبانها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل من نوع، (n) ، وذلك باستبدال ذرة المعدن والأكسيد الناقل ما مثل التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم وذلك بدرجة مدى ذوبانها في الشبكة البلورية الأكسيد الناقل من نوع، (n). ولفلور (Fe), فهي تعزز الأكسيد وزيادة الناقل من نوع، (n)حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل وزيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا المستوي وتداخلها مع عصابة النقل، بالتالي فإن عدد كبير من الناقل ما الرك في التوصيل، ومنها تزيد الناقلية بزيادة التطعيم إلى المات الشحيم الالقل من نوع، (n).

2.2.5.1.I التطعيم من نوع (p)

في أشباه النواقل تكون في هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه وفي حالة الأكاسيد الناقلة التطعيم من النوع(p) موضوع بحث، وفي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (p) على بعض معادن الأكاسيد الناقلة [15].



الشكل (a. I) : رسم تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [23].

الشكل (3.1) :يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد ناقلة (MCO) نقية و مطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة و E_gيمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم. ويعطي مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي بالعلاقة. (9.1) وتكون قيمته موجبة [23].

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \tag{9.1}$$

: ويمكن حساب ΔE_q بالعلاقة التالية

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{2\hbar}{(2m\nu c^*)(3Ne\pi 2)^{-\frac{2}{3}}}$$

حيث : Ne : تركيز حاملات الشحنة (cm)

6.1.I. تطبيقات أكاسيد المواد الناقلة MCO

تستعمل على نطاق واسع لأن العديد من التطبيقات تسعى إلى هذا المزيج بين الشفافية البصرية مع التوصيل الكهربائي،[23]نذكر منها :

- 1-الشاشات المسطحة.
 - 2- تجويف الليزر .
- 3- المرايا و الكهروضوئية الكهربائية.
 - 4-الحماية الكهرومغناطيسية.
 - 5–جهاز استشعار الغاز.
- 6-النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
 - 7-شاشة التحكم باللمس.
 - 8- ديود عضوي.
- 9-الخلايا الشمسية كالإتصال الأمامي الذي يجب من خلالها أن يمر الضوء للدخول في الخلية

الشمسية.



الشكل(4. I) : تطبيقات الأكاسيد مواد الناقلة [23].

7.I. الكوبالت

1.7.I تعريف الكوبالت

الكوبالت عنصر مغناطيسي نادر نسبيًا له خصائص مشابهة للحديد والنيكل. حالتا التكافؤ هما الكوبالتوس والأولى هي أكثر الموازين شيوعًا المستخدمة في الصناعة الكيميائية. يوجد الكوبالت في الطبيعة في المقام الأول على شكل زرنيخ وأكاسيد وكبريتيدات. يتضمن معظم إنتاج الكوبالت الشكل المعدني المستخدم في تحوين سبائك الكوبالت الفائقة. يشير مصطلح "معدن صلب" إلى مركبات تحتوي على كربيد التنجستن (80–95٪) مدمجة مع مصفوفات مكونة من الكوبالت (5–20٪) تحتوي على كربيد التناج الكوبالت الفائقة. يشير مصطلح "معدن صلب" إلى مركبات المعدني المستخدم في تكوين سبائك الكوبالت الفائقة. يشير مصطلح "معدن صلب" إلى مركبات المعدني المستخدم في تكوين سبائك الكوبالت الفائقة. يشير مصطلح "معدن صلب" إلى مركبات المعدني المستخدم في تكوين سبائك الكوبالت الفائقة. يشير مصطلح "معدن صلب" إلى مركبات المعدني المين المستخدم في معلى كربيد التنجستن (80–95٪) مدمجة مع مصفوفات مكونة من الكوبالت (5–20٪) والنيكل (0–5٪). يحدث التعرض للكوبالت وحده بشكل أساسي أثناء إنتاج مساحيق الكوبالت [24] . في حالات التعرض الصاب ، تلميع الماس) ، تعمل الوامل الإضافية (التنجستن) على تعديل سمية الكوبالت [24].



شكل (5. I) : يوضح مادة الكوبالت Co [25] .

2.7.I. بنية الكوبالت

يمكن أن يتبلور الكوبالت في هيكل سداسي مضغوط hexagonal Compact

(شبكة Co-α) أو في هيكل ممركز الوجوه (شبكة مكعبة Co-β مع مركز الوجه) [26].

خلية [26].	بلوري لمعطيات	الهيكل	: يمثل	الجدول(1.I)
------------	---------------	--------	--------	-------------

العنصر	البنية	α(A ⁰)	C(A ⁰)	
كوبالت	CFC	3.55	4.07	1.62
	HCP	2.51		



الشكل(6.1) : يمثل هيكل سداسي مضغوط لـ coعلى اليسار $\alpha - co$ و $\beta - co$ وعلى اليمين [27] .

3.7.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)

يعد الكوبالت احد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل إضافة إلى الكوبالت . في هذه الزمرة للحديد Fe (Z=28) و النيكل Ni (Z=28) يتميز بصلابته العلية ولمعانه و ارتفاع درجة انصهاره و غليانه و له الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل و يعد مادة مغناطيسية بامتياز و قد اكتشفه الكيميائي السويدي G.Brandt في عام1135 م استخلصه من خامته [17] .

لكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة وحجم الشبكة a=2.51Å يكون الكوبالت
 0.00023% وزنا من القشرة الأرضية ويأتى ترتيبه الثلاثين من حيث الانتشار.

خصائص معدن الكوبالت Co				
الكوبالتCo – (Z=27)	الاسم الكيميائي الرمز الكيميائي العدد الذري			
[Ar] 3d74s2	التوزيع الالكتروني			
فلزي –انتقالي	تصنيف العنصر			
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية			
58.933195 g/mol	الكتلة المولي			
0.745 Å	نصف القطر الذري			
صلب بلوري	المظهر			
1495°C	درجة الانصبهار			
T=20°CعندnΩ.m 60.4)	المقاومة الكهربائية			
8.90 g/cm3	الكثافة(عند درجة حرارة الغرفة)			
24.81 J/mol .k	السعة الحرارية المولية(عندC°T=25)			

الجدول(2.I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co) [17].

4.7.I. أكاسيد الكوبالت

يحتوي أكسيد الكوبالت على ثلاث حالات أطوار معروفة جيدًا ، وهي أكسيد الكوبالتوس (Coo) وأكسيد الكوبالتيك (Co₂O₃) وثلاثي الكوبالت رباعي أكسيد ... (Co₃O₄) المرحلة الأكثر إستقرارًا في نظام أكسيد الكوبالت هي مركب التكافؤ المختلط [^{2–40} + 40⁺² + Co⁺² + Co⁺³ + 40⁻²] مع بنية الإسبينيل العادى [28] .

1.4.7.I. أكسيد الكوبالت نوع CoO

يُظهر CoO (أحادي أكسيد الكوبالت) سلوكًا مضادًا للمغناطيسية بدرجة حرارة (TN) Néel (TN) تبلغ 290 .ومع ذلك ، فإن قيمة TN في هياكل الفيلم تختلف إختلافًا طفيفًا إعتمادًا على سمك أكسيد CoOهيكلها البلوري من النوع (cfc)هيكل من نوع (NaCl) انظر الشكل (7.1) ويظهر على أنه تغلغل بين شبكات²⁺⁰ و ²⁻⁰حيث ثابت الشبكة لهيكل COO [°] A 0200 التكوين الإلكتروني لد CoO هو .200 هو .3d7 O 2p6 ومع ذلك ، فقد كشفت التجارب أن CoO هو عازل بفجوة نطاق [20]2.5ev



الشكل (7. I) : خلية COO ، حيث تكون ذرات O و CO مكعبات متمركزة على الوجه (cfc) .

Co₂O₃ أكسيد الكوبالت نوع 2.4.7.1

هذا النوع من الأكسيد غير مستقر للغاية ووجوده في الحالة الصلبة لم يتم التحقق منه بوضوح بعد ، في الأدبيات يُفترض أن يكون Co₂O₃ في حالة هيكلية سداسية hcp مع ثوابت الشبكية

[°] a = 4.640A و C = 5.750 د رس التفاعل بين الأكسجين والهواء مع أسطح a أسطح الكوبالت النظيفة بواسطة التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS) ولم يتمكن من إثبات وجود مثل هذه السبيكة Co₂O₃ [26].

.3.4.7.I أكسيد الكوبالت 3.4.7.I

ثلاثي أكسيد الكوبالت (Co₃O₄) ، هو أشباه موصلات من النوع p ، وله شريطين ممنوعين النطاق المباشر (eV 2.10) والنطاق غير المباشر (eV 1.60) ، في درجة الحرارة مستقرة المحيطة [29]. والذي يتبلور في هيكل الإسبينيل المكعب من بنفس طريقة Fe3O4. معامل الشبكة هو ° 8.080A [26] .

Atome	Position	Х	Y	Z
	Wychoff			
Co(A)	8a	- 0,125	- 0,125	- 0,125
Co(B)	16d	0,500	0,500	0,500
0	32 ^e	0,263	0,263	0,263

الجدول(3. I): البيانات البلورية لـ Co3O₄ في درجة حرارة الغرفة[30].

يمكن كتابة آلية التفاعل المحتملة كلأتى [50]:

$$3CoCl_2 + H_20 + 0_2 \rightarrow Co_3O_4 \downarrow + 3Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow$$

(Co_3O_4) كسيد الكوبالت .3.4.7.I

1.3.4.7.I. التركيب البلوري

تم تحديد هيكل الإسبنيل لأول مرة بواسطة Bragg 1915 ونيشيكاوا (1915) [34]. يمثل التركيب البلوري الإسبنيل عائلة المركبات ذات الصيغة العامة AB_3O_4 حيث A كونها كاتيون شائي التكافؤ وكاتيون B ثلاثي التكافؤ . ينطبق هذا الوصف لهيكل الإسبنيل على أكسيد الكوبالتيت O_3O_4 .

Co_3O_4 . التكوين الإلكتروني لـ 2.3.4.7.1

له Co₃O₄ له O: 1s2 2s2 2p4 ،Co: 1s22s22p6 3s23p64s23d7 هذا الهيكل Co_3O_4 له نوعان الأيونات: (اا) Co^{+2} في شكل ثماني السطوح هذين Co^{+3} (اا) Co^{+3} في شكل ثماني السطوح هذين توجد الأيونات في نسبة 1: 2 (Co^{-2} 4Co⁻²) وبالتالي فإن المسافة بين الذرات

دو 1.926 A° مو 1.929 A° م أكاف المطوح وثماني المطوح على التوالي C^{+3} وتساوي 2.130A هذاك C^{-2} 32 C^{-2} هذاك C^{+3} (الموقع 88) و C^{+3} وتساوي 2.130A (الموقع 88) و 16 (موقع 136) ، مما ينتج عنه خلية من 56 ذرة [33].

Co₃O₄ هيكل الإسبنيل .3.3.4.7.I



الشكل (8.I) :هيكل الاسبنيل Co₃O₄[33].

(a) يتكون هيكل الإسبنيل من كومة مثالية من ذرات cfc الأكسجين (دائرة شفافة). تشغل الكاتيونات ثنائية التكافؤ ثُمن مواقع التتراهدرا(الرمادي) والكاتيونات ثلاثية التكافؤ تقع في نصف مواقع الاوكتاهدرا (دائرة سوداء)(b)[

تمثيل لهيكل الإسبنيل المعتمد في مرحلة(a) (Co₃O₄) شبكة أولية مكعب (يظهر موضع مواقع الاوكتاهدرا (بخطوط منقطة) (b) شبكة ثلاثية الأبعاد لقنوات ثماني السطوح في(a) هيكل الإسبنيل. (c) تمثيل ثلاثي الأبعاد لمرحلة الإسبنيل Co3O4 مع أيونات ²⁺Co في موقع رباعي السطوح وأيونات ²⁺Co في موقع ثماني السطوح وأيونات (c)



Co₃O₄. 1. الخواص المغناطيسية والبصرية والتوصيل الكهربائي لCo₃O₄.

1.3.3.4.7.I. الخواص المغناطيسية

في درجة حرارة الغرفة ، يكون سلوك Co_3O_4 مغناطيسيًا. من ناحية أخرى ، أقل من درجة حرارة الترتيب (Néel) تساوي K ° 40 = 10 لها طابع مغناطيسي مضاد ، ويرجع ذلك أساسًا إلى اقتران طفيف بين أيونات $^{2+0}$ المجاورة [31]. الخصائص المغناطيسية يعود سبب Co_3O_4 إلى اللحظة المغناطيسية لكاتيون $^{2+0}$ ، والتي تكون قيمتها على هذا النحو 3.26μ = 3.26 μ ، فإن كاتيونات $^{2+0}$ تكون في تكوين دوران عالى في بيئة رباعية السطوح [30].



الشكل (10. I): مستويات t_{2g} و t_{2g} المدار (10. I).

2.3.3.4.7.I. التوصيل الكهربائي

خصائص التوصيل الكهربائي في Co₃O₄، كما هو الحال في معظمها يتم تفسير أكاسيد الإسبنيل عمومًا بظاهرة القفز أو القفز بولارون صغير . يتم عزل Co₃O₄ في درجة حرارة الغرفة [38].ومع ذلك،يمكن الحصول على قيم مقاومة أقل بترتيب (Ω. Cm) 10⁴ × 5,1 يمكن تفسير الانخفاض في المقاومة بواسطة قياس تكافؤ الأكسجين للمركب الذي سيتعين عليه تقليل جزء
منه Co^{+2} في Co^{+2} في موقع ثماني السطوح للعثور على الحياد الإلكتروني للمركب ؛ عندئذٍ يكون التوصيل عن طريق التنقل ممكنًا [35] .الموصلية في درجات حرارة منخفضة نوع p وجوهرية عند درجة حرارة عالية ، مع فجوة مقاسه 1.6 للشريحة متبلورة بالنانو [36].

3.3.3.4.7.I. الخواص البصرية

يتميز طيف الامتصاص لـ Co₃O₄بنطاقي إمتصاص يقع أحدهما في الأشعة فوق البنفسجية

(UV) والآخر في المرئي (VIS).



الشكل(11. I) : تغير الامتصاص بدالة طول الموجة لـ [37].

- يعمل نطاق الامتصاص الأول الواقع عند 400 نانومتر إلى نقل شحنات ذرية "مختلطة" (أنيون–كاتيون) ، من مدارات ($O^{-2}(2p^6)^{-2}$ وكذلك المدارات (أنيون–كاتيون) ، من مدارات ($O^{-2}(2p^6)^{-2}$ وكذلك المدارات ($O^{-2}(d^6)^{-2}$
- مكن تفسير وجود شريط الامتصاص حول 700 نانومتر بواسطة نقل الشحنة بين للذرات (الكاتيون الكاتيون) بين مدارات (الكاتيون الكاتيون في موقع (الكاتيون الكاتيون في موقع (الكرات (الكاتيون الكاتيون) بين مدارات (الكرات (الكاتيون الكاتيون) بين مدارات (الكرات (الكرات الكرات (الكرات (الكرات الكرات في موال الكرات (الكرات الكرات في مول الكرات (الكرات في مول الكرات في مول الكرات في مول الكرات (الكرات في مول الكرات في مرات في مول الكرات في

إلى ذلك ، من الممكن تحديد قيمة E_g من خلال تقاطع الاستقراء الخطي ل (x) مع المحور السينى(hv) [38] .



ترتبط فجوتان مباشرتان بجبهات الامتصاص الملحوظة الشكل(12.).وبالتالي ، فإن القيم القريبة من 15. من 12. المريبة من 1.5 فولط وأقل من 1.5 فولت ترتبط بشكل عام به نقل الشحنة (t₂g)

دوة طاقة Co³⁺d(t₂g) \rightarrow Co²⁺d(t₂g) من وأقل من 2 فولط ، لوحظ لأعلى فجوة طاقة Co³⁺d(t₂g) \rightarrow Co²⁺d(t₂g) مرتبطة بـ نقل الحمل (2p⁶) \rightarrow O²⁻(2p⁶) و Co³⁺(3d⁶) \rightarrow O²⁻(2p⁶) .

4.3.4.7. I تطبيقات أكسيد الكوبالت (Co3O4)

أكسيد الكوبالت هو أحد مواد أكسيد المعادن الانتقالية الواعدة التي لها العديد من التطبيقات الصناعية تشمل الخصائص الكهروضوئية والمغناطيسية [40].

إمتصاص إنتقائي للطاقة الشمسية.
 صبغة للزجاج والسيراميك.
 محفز لتطور الأكسجين وتفاعلات إختزال الأكسجين.
 تستخدم على نطاق واسع كمادة الكروم الكهربائية.

محفز في التكسير الهيدروجيني عملية الوقود الخام

✓ أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية والأنودات[41].

8.I. اللانثانوم

اللانثانوم عنصر كيميائي ينتمي إلى تربة نادرة ، رقمه الذري هو 57 = Z في النموذج التقليدي يحتوي اللانثانوم على إلكترون واحد في المستوى الفرعي (أو الغلاف الفرعي) 25 و 2 إلكترون في المستوى الفرعي 56 في هذا الحساب يعتبر اللانثانوم ذات ذرة تكافؤ 3 في الجداول الكيميائية الحالية لا ينتمي اللانثانوم إلى المجموعة الكيميائية 3 ولكنه خارج التمثيل الدوري للمجموعات يمثل الجزء الأكبر من العناصر الكيميائية في نموذج الكم الحتمي ، يحتوي اللانثانوم بدلاً من ذلك على 2 + 3 إلكترونات في المستوى الفرعي 14، في هذا الحساب يمكن أن يكون لللانثانوم أقصى تكافؤ 3[29] .

1.8.I. خصائص اللانثانوم

عنصر كيميائي له الرمز La والعدد الذري 57 في الجدول الدوري [28].

10	
La	رمز العنصر
57	العدد الذري
صلب	حالة العنصر
لانثانيد	وصف العنصر
3	المجموعة
1193 K (920 °C, 1688 °F)	نقطة الانصبهار
3737 К (3464 °С, 6267 °F)	نقطة الغليان
400 kJ/mol	حرارة التبخر

جدول (4. I) : يوضح الخصائص العامة للأنثانوم [28] .

9.I. الشرائح الرقيقة

1.9.I. مفهوم الأغشية الرقيقة

هو عبارة عن غشاء رقيق من مادة مترسبة على مادة أخرى يسمى (ركيزة) أحد أبعادها من رتبة النانومتر إلى جزء الميكرومتر (السمك) وقد تم تقليله إلى حد كبير بحيث تم تقليل هذه المسافة الصغيرة بين حدين الأسطح (هذا شبه ثنائي الأبعاد), تسبب أضطرابا في غالبية الخواص الفيزيائية الهدف من الطبقة الرقيقة هو إعطاء خصائص معينة لسطح مع الإستفادة من الخصائص الهائلة للمسند[26].

2.9.1. إختيار عملية ترسيب الأغشية الرقيقة

مهما كانت تقنيات إنتاج الأغشية الرقيقة، فإن خصائص الأغشية المنتجة تتأثر بالمعايير التالية [43].

البيئة المحيطة (غاز ، سائل ، ...).
 الكواشف المستخدمة (طبيعة ، تركيز ...).
 الركيزة (الطبيعة ، درجة الحرارة ، ...).

لذلك ، يعتمد اختيار تقنية ترسيب الأغشية الرقيقة على عدة طرق و عوامل [43].

- طبيعة المادة المراد إيداعها.
 - معدل الترسيب المطلوب.
- القيود التي تفرضها الركيزة ، مثل درجة حرارة الترسيب القصوى.

- التصاق الرواسب بالركيزة.
- الترسب على ركائز ذات شكل معقد أم لا.
 - النظر في الأهمية النسبية.
 - الاعتبارات البيئية.
 - سهولة توريد المادة المراد إيداعها.
 - التكاثر وتكلفة الإنتاج.



الشكل (13. I): رسم تخطيطي لخطوات عملية إنتاج الأغشية الرقيقة [25].

3.9.I. خصائص وتطبيقات الأغشية الرقيقة

الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة التي فتحت الطريق أمام العديد من مجالات التطبيق وعدة وظائف [44] .

- البصريات (المرشحات الضوئية ، الأدلة الضوئية ، الطلاءات العاكسة ، الطبقات المضادة للانعكاس...).
- الكهربائية (التوصيل ، التلامس ، المكونات الصلبة النشطة والسلبية ، والعوازل والموصلات
 الفائقة، وما إلى ذلك) [44].
 - المغناطيسية (تخزين المعلومات ، وأجهزة السلامة ، وأجهزة الاستشعار ، وما إلى ذلك
 - الميكانيكية (طلاء ترايبولوجي ...) [44] .
 - كيميائي (مقاومة التآكل ، الطلاءات التحفيزية ، طبقات الحماية ...).
 - دیکور (ساعات ، نظارات ، مجوهرات...) [44].

4.9.I. طرق إنتاج الأغشية الرقيقة

هناك طرق متنوعة للغاية. بدون ادعاء إجراء تصنيف شامل ، يمكننا ذلك التمييز بين الطرق الفيزيائية الفيزيائية ، مثل التبخر أو الرش ، بالطرق الكيميائية ، في الطور البخاري أو السائل الطرق الفيزيائية بما في ذلك التبخر تحت الفراغ الفائق ، تستخدم بشكل أساسي من قبل مختبرات البحث لأنها تتيح تطوير مواد متنوعة للغاية وقياس المعلمات الفيزيائية في الموقع .من ناحية أخرى ، فإن الطرق الكيميائية الأكثر تخصصًا في ذلك بكثير [44].

1.4.9.I. طرق الكيميائية

تتكون عملية ترسيب البخار الكيميائي من إحضار مركب متطاير من المادة المراد ترسيبها على إتصال ، إما مع غاز آخر بالقرب من سطح الركيزة ، أو مع السطح نفسه .يحدث تفاعل كيميائي واحد أو أكثر لإعطاء منتج صلب .يجب أن تكون نواتج التفاعل الأخرى غازية حتى تتم إزالتها من المفاعل .تتكون الرواسب تحت ضغط متغير وتتطلب مصدر طاقة لتعزيز هذه التفاعلات .يتم تمييز تقنيات الكيميائية حسب نوع الطاقة المستخدمة لتنشيط التفاعل الكيميائي[45] .

2.4.9.I. طرق فيزيائية

يتكون ترسيب البخار الفيزيائي من إستخدام أبخرة من المادة المراد إيداعها للإيداع على أي ركيزة وتشمل هذه العمليات بشكل رئيسي التبخير وإلاستئصال بالليزر والرش بجميع أشكاله .في إنتاج طبقة رقيقة ، يمكننا التمييز بين الخطوات الثلاث التالية [46] .

تكوين الأنواع المراد ترسيبها ، في شكل ذرات أو جزيئات أو عناقيد (مجموعات من الذرات أو الجزيئات)، نقل هذه الأنواع في مرحلة البخار من المصدر إلى الركيزة ، والترسب على الركيزة ونمو الطبقة. ترسيب البخار الفيزيائي (PVD) له العديد من المزايا على ترسيب البخار الكيميائي بالفعل لأن الأغشية أكثر كثافة والعملية سهلة التحكم نسبيًا[46] .



الشكل(14. I) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [14].

10.I. تقنية الرش

1.10.I. اختيار التقنية

إلانحلال الحراري بالرش هو أسلوب بسيط نسبيًا يستخدم وسائل غير مكلفة وإمكانية ترسيب مجموعة واسعة من المواد يسمح بالحصول على أغشية رقيقة بمعدل نمو عالٍ والتصاق جيد. كما أن لها ميزة إنتاج طبقات رقيقة على مساحات كبيرة [47].

2.10.I. المبدأ العام لعملية الرش

يعتمد المبدأ العام لهذه التقنية على تبخير وإسقاط محلول من المركبات التفاعلية المختلفة باستخدام رذاذ على ركيزة ساخنة. تسمح درجة حرارة الركيزة بتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات حيث يمكن إجراء التجربة في الهواء كما يمكن تحضيرها في حاوية (أو في غرفة تفاعل) تحت فراغ يبلغ حوالي 50 تور [26]. یمکن تلخیص وصف تشکیل الفیلم بطریقة الانحلال الحراري بالرش على النحو التالى:

- 1) تكوين قطرات عند مخرج الفوهة [26].
- 2) تحلل محلول السلائف على سطح الركيزة الساخنة عن طريق تفاعل الانحلال الحراري.
- لتم الحصول على القطرات الدقيقة التي تحتوي على الأنواع المراد ترسيبها عن طريق البخاخات أو رش محلول سائل. يتم بعد ذلك نقل الهباء المتكون بواسطة غاز حامل إلى جوار الركيزة. إعتمادًا على درجة حرارة الأخير ، هناك عدة طرق لتحلل محلول المصدر [26].
- بحدث ترسب CVD الكلاسيكي عندما تسمح درجة حرارة الركيزة بتبخر المذيب وانتشار.
 تتم عملية الترسيب على مرحلتين: الرش والتحلل الحراري [26].

تقنية الرش الهوائي المستخدمة في هذا العمل موضحة في الشكل التالي [26].



الشكل (15. I) : رسم تخطيطي لمعدات ترسيب ألانحلال الحراري بالرش [48].

.3.10.I الخلاصة

قمنا في هذا الفصل باستعراض عموميات حول أكاسيد المواد الناقلة إنطلاقا من الدراسات السابقة حيث تطرقنا إلى مختلف خصائص هذه الأكاسيد وتطبيقاتها في الواقع كما قمنا بتعريف عنصر الكوبالت و أكاسيد الكوبالت و أكاسيد الكوبالت و أكاسيد وتطبيقاتها في اللانثانوم وما يتعلق بخصائصه الكربة وذلك مايفيد الأغشية الرقيقة وآليات نموها بنوعيها.

مراجع الفصل الأول

[1] H.M. Smith and A.F. Turner «Pulse Laser Deposition –Versatile Thin Film Technique »Appl. Optic. •Vol. 4 • p. 147 •(1965).

[2] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlian, «CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications» J. Mater. Chem., vol7, p 1421, (1997).

[3] M. Bouhenni «Structural and opto-electrical study of ZnO thin film elaborated by spray pyrolysis(hom made» for the Degree of Master in Applied Physics Radiation and Energy Université of Echahid Hamma Lakhdar – El-oued (2015).

[4] L. Youssef «Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis» Mémoire De Magister ,Université Des Sciences Et Technologie D'Oran (2011).

[5] م. براء لله – ن. دبة « تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيق لأكسيد

النيكل (NiO) » جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات و علوم المادة قسم الفيزياء مذكرة

ماستر أكاديمي (2017).

[6] K. Badeker «Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds» Ann. Phys. Vol22, p749, (1907).

[7] N. Boubrik « comparions des effets antireflets du (SnO2) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homojonction» Mémoire magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2013).

[8] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan «Li-SnO2 anodes for lithium rechargeable batteries» Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000). [9] خ. شدالة « دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة ب La مرسبة بتقنية الرش الكيماوي الحراري» جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية الرياضيات وعلوم المادة ماستر أكاديمي (2016) .

[10] S. Boulmelh, «Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse", Mémoire De Magister, Université

Fréres Mentouri Constantine(2015).

[12] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu and S. Uthanna « Physical Properties of Zinc Oxide Films prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering Pressures»Crystal Research and Technology, VoL266.issue.10.p.1193(2000).

[13] ج. بوصبيع صالح, ص. لبيهيات « دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) » جامعة الشهيد حمه لخضر . الوادي كلية العلوم الدقيقة فيزياء تطبيقية : طاقة وإشعاع (2018).

[14]] ل. سقني. ، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)» مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2016).

[15] م. العقون « دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية » مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2017) [16] م. حزيز بلقاسم« دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية » مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي (2014).

[17] ص .بوعيشة -م. بن طالب " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل

(NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) والكوبالت » جامعة محمد خيضر بسكرة 25/09/2020

[18] T. Floyd «Electronic Devices, Conventional Current Version »7th edition, perason prentice hall, (2005).

[19] ب. حمصي «دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية » مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي (2014) [20 ع. دقة، ط. مصباحي « تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي (2017).

[21] C. Fonstad, R. H. Rediker «Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics» vol 42, No7, p : 2911-2918 (1971).

[23] A. Tabet «Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray » Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra (2013).

[24] Donald. G. Barceloux & Dr. Donald Barceloux «Cobalt» journal Clinical Toxicology Volume 37, - Issue 2 pages 201-216 (1999).

[25] ف .خلفاوي «تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعمة بالكوبالت (Co) » ماستر

أكاديمي . جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2018) .

[26]S. Haffas – M. Berak « Caractérisation des couches minces Co3O4 :Cu élaborée par la technique spray pneumatique » Master. Université Mohamed Khide (2020).

[27] M. Tinouche, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt » Mémoire de Master, . Université - Ferhat Abbas-Sétif (2010).

[28] A. Lakehal , B .Benrabah , A .Bouaza , Ch .Dalache , H. Benhebal «Tuning of the physical properties by various transition metal doping in Co3O4: TM (TM= Ni, Mn, Cu) thin films» A comparative study, Accepted Manuscript, 20 January (2017).

[29] I .Ferhat S.Guesmia «L'influence de la température sur les propriétés des couches minces du ZnO : Co3O4 élaborées par spray». Université bistra (2020).

[30] A. Beja oui, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II),(CuO) optimisions et modélisation en vue de la détectin de gaz » Thèse de Université Carthage INSAT (2013).

[31] D.Sahnoune Thème « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe2O4 Mémoire de Magister Université de Biskra (2015).

[32] R. Boumessah, W. Ben Aissa, « l'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray » mémoire de master, Univ-Med Khider -Biskra (2019).

[33] M.G.Houmed, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme» Thèse de Doctorat. Université -Grenoble-Français (2012).

35

[34] Jia Chen. Xifan Wu. Annabelle Selloni1 «Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure Physical Review 83(2011) 245204.

[35] D.Vogel, P. Krüger and J. Pollmann « Ab initio electronic-structure calculations for semiconductors using self- interaction-corrected pseudopotentials » Physical Review B, 52 (1995) 14316

[36] Bhawana kanth, « Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films» Master of technology»Indian institute of technology Roorkee (2006).

[37]G. Salek, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn3 $xCoxO4(0 \le \le 3)$ et Cu2O» Thèse de Doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier (2013).

[38]N. Guesmia, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co3O4 élaborées par spray pneumatique » Mémoire de Master Université - Med Khider – Biskra, (2017).

[39] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande «Supercapacitive cobalt oxide Co3O4 thin films by spray pyrolysis» Applied Surface Science, Vol. 252 (2006) 7487-7492

[40] L.D. Kadam, P.S, «Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films» Thin Film Physics Laboratory, Patil Department of Physics Shivaji University Kolhapur 416004, India Received 25 January 2000; received in revised form 19 May 2000 accepted 8 June 2000.

[41] Kh. Habchi, « Effect of substrate temperature on the properties of Co3O4 thin films elaborated by spray pneumatic» Memoires de Master, Univ-Med Khider-Biskra,(2017).

36

[42] Daniele .Sasso «Physico-Chemical Properties of Lanthanum Oxide »Project : Manifesto della Fisica Contempranea (Manifesto of Contemporary Physics) 24July(2019)

[43] F. Khelfaoui « Etude du mécanisme de croissance des couches a- Si : H élaboré espar pulvérisation cathodique» interaction plasma-substrat Doctorat University Constantine1; (2014) page4.

[44]https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00254489 Submitted on 1 Jan (1996).

[45] A. Mennad « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs application Revue des Energies Renouvelables» Vol 18 N°4 (2015) 713 -719

[46]M : Bouchouareb Khireddine « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS2» University d'oran des sctences et de la technologie Mohamed Boudiaf page (23) page718 (2015).

[47]A. Allag. «Optimisation des conditions d'll ;élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO2 par spray ». Thèse Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra (2018).

[48] S.Boulmelh « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse»Thèse de Doctorat, Université de Frères Mentouri Constantine (2015).

[49] N. Kouidri. « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique ». These de doctorate. University Mohamed Khider – Biskr (2019).

[50]Abhijit. A. Yadav, U.J. Chavan «Electrochemical supercapacitive performance of spray deposited Co3O4 thin film nanostructures Thin Film" Physics Laboratory, Department of Physics, Electronics and Photonics, Rajarshi Shahu Mahavid yalaya, (Autonomous), Latur, 413512, Maharashtra,India 1 April (2017) pages 370-376

الفصل الثاني طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

الفصل الثانى:طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

II . 1. مقدمة

إن الأهمية البالغة التي شهدتها المواد الؤكسدة الناقلة في المجال الصناعي جعلت من تطبيقاتها تكتسح جل الميادين التكنولوجية , ماجعل البحث يتوجه إلى طرق تستغل هذه المواد فيما يتناسب مع مجالات الإستخدام , تعد عملية تحضير الأكاسيد كطبقات رقيقة جزءا أساسيا من النظم الكهروميكانيكية الدقيقة المصممة والتي تتعلق بالبنية , التشكيل والمواد المكونة لها , جميع العوامل المذكورة تتأثر بمختلف الطرق المتبعة في عملية ترسيب المادة لتكوين الطبقات, سيعالج هذا الفصل الطرق المتبعة لتحضير الطبقات الرقيقة والآليات المستخدمة لعملية التوصيف [1].

2.II. تقنية الرش الهوائىspray pneumatique

تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي , وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الأغشية ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان(Auger & Hotle) وذلك سنة 1959حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [2].

الانحلال الحراري بالرش هو تقنية ترسيب تستخدم على نطاق واسع لإنتاج طبقات رقيقة من أكاسيد أشباه الموصلات في الخلايا الكهروضوئية لها ميزة مهمة وهي التكلفة المنخفضة وبساطة تنفيذها. في هذه التقنية يتم رش محلول أيوني يحتوي على عناصر المادة المراد ترسيبها على ركيزة تصل إلى درجة الحرارة المناسبة. يصل المحلول إلى الركيزة على شكل قطيرات لتشكيل الطبقة الرقيقة. [3]يتم إذابة المادة الأولية في ماء مقطر مع قطرات من HCl ، ثم يخلط المحلول الناتج عند درجة حرارة ما بين_ 2°(60 – 50) باستخدام محرك مغناطيسي لمدة نصف ساعة للحصول على محلول واضح وشفاف وبعدها يتم استخدام المزيج الناتج كمصدر للحصول على طبقات رقيقة على ركائز ساخنة ذات درجة حرارة محددة، مدة الرش وتركيز المحلول، وبهذه الشروط تحدد خصائص الطبقات [4].

لهذه التقنية عدة عوامل مؤثرة على الطبقات المترسبة أهمها [5] .

•طبيعة المادة الأولية.

•حجم قطرات الرذاذ.

•بُعد الركيزة عن جهاز الرش.

•معدل الترسيب.

•درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها.

•نوع الركيزة ومجالات التطبيق[5] .

من مميزات هذه الطريقة[6].

اقتصادية، نظرا لقلة تكلفة المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة .

•أغشيتها ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.

عيمكن تحضير أغشية من مزيج لمادتين أو أكثر لهما درجات إنصبهار مختلفة.

• يمكن التحكم في خصائص الأغشية المدروسة [6] .



الشكل(I. II): المخطط العام لترسب الانحلال الحراري بالرش [7]

تتكون المنظومة من الاجهزة التالية :

1-مخزن المحلول : يحوي محلول الترسيب

2-جهاز التحكم : في تدفق المحلول يسمح بالتحكم في تدفق المحلول

3-جهاز التسخين : يتم استخدامه بغرض تسخين الركيزة والتحكم بدرجة حرارتها

4-جهاز الرش :ومن خلاله يتم تحويل المحلول الى رذاذ ورشه على الركيزة

5–حامل جهاز الرش :يتم بواسطته حمل جهاز الرش والذي يسمح بالتحكم في البعد بين الركيزة

وجهاز الترسيب

6-الضاغط الهوائي : يزود جهاز الرش بالهواء المضغوط من أجل تحويل المحلول الى رذاذ

7-جهاز التحكم في ضغط الهواء : ويعمل على التحكم في ضغط الهواء [8]



الشكل(.2. II) : الجهاز المستخدم في عملية الترسيب (جامعة محمد خضر – بسكرة).

3.II. تحضير العينات

3.1.II. إختيار الركيزة

تحضير الركائز تتطلب الخصائص المختلفة التي يتعين القيام بها لاختيار أنواع مختلفة من الركائز لذلك كانت عبارة عن شرائح زجاجية بمساحة سطح مستطيلة 1.5 × 2.5 سم وسماكة تساوي 1 مم ، مقطوعة بقلم نقطة الماس.

- يرجع اختيار الزجاج هذا بالإضافة إلى المعيار الاقتصادي إلى سببين آخرين :

يسمح بإجراء توصيف بصري جيد للأفلام التي تتكيف جيدًا مع شفافيته.

بعد الترسيب ، ستخضع العينة (الركيزة + الطبقة) للتبريد من درجة حرارة الترسيب (2°400) إلى
 درجة حرارة الغرفة (~2°25) والتي يمكن أن تسبب توترات بين عينة المواد المكونة

في حالتنا هذه ، لا تظهر المشكلة لأن معاملات توسعها قريبة جدًا ، مما يؤدي إلى تقليل الضغوط على الواجهة. لوحظ أن زيادة درجة حرارة الركيزة تؤدي إلى زيادة الضغوط .هذا مرتبط بالضغط الناجم عن الاختلاف بين معاملات التمدد للركيزة والمادة المترسبة [9] .



الشكل (3. II): صورة الركيزة المستعملة

3.2.II. تحضير الركيزة

تعتمد جودة ترسيب العينة على نظافة وحالة سطح الركيزة, لذا قبل البدء في أي عملية ترسيب يجب تنشيط المسند وتنقيته حتى نضمن إلتصاق جيد, ولضمان الحصول على النتائج المرجوة من هذا العمل اتبعنا المراحل التالية:

- 1- يتم قطع الركائز باستخدام قلم نقطة الماس
 - 2– يشطف بالماء المقطر
 - 3- النقع في الإيثانول لمدة 5 دقائق.
 - 4- النقع في الميثانول لمدة 5 دقائق

5- النقع في بالأسيتون لمدة 5 دقائق . 6- الشطف بالماء المقطر . 7- وفي الأخير تجفيفها بالمجفف الكهريائي,

3.3. II. تحضير المحلول

لترسيب طبقات رقيقة من Co₃O₄ بتقنية الرش الهوائي على ركائز زجاجية مسخنة لدرجة حرارة ثابتة 400 درجة مئوية ، باستخدام كلورير الكوبالت نتبع مايلي :

- نقوم بغسل البيشر بالصابون والماء المقطر لتخلص من كل الشوائب ومن ثم نجففه , نزن Kg 1,1896 من كلورير الكوبالت (Co).

– نزن في كل مرة أوزان مختلفة من كلورير اللانثانوم كمصدر اللانثانوم (La) بنسب (0% 2%
 4% 6% 8% 10%).

- في كل مرة نخلط كلورير اللانثانوم مع كلورير الكوبالت ونذوبها في حجم ml 50 من الماء المقطر, وبعدها نضعها في الخلاط.

– نضيف قطرتين من كلور الهيدروجين (HCI) لتجانس المحلول .



الشكل (1.4.ll): صورة الميزان المستعمل في قياس أوزان النسب المختلفة.



الشكل (II- 5): صور عنصر التطعيم La الشكل



الشكل (II. 6.): صور المحاليل المحضرة بنسب مختلفة.

* *	•	,
كتلة اللانثانوم (g)	كتلة الكوبالت (g)	النسب
0	1,1896	%0
0.015755813	1,1896	%2
0.031511627	1,1896	%4
0.047267441	1,1896	%6
0.063023255	1,1896	%8
0.078779069	1,1896	%10

الجدول (1.1.): النسب المئوية للكتلة موضحة في الجدول التالي:

II. 4.3. طريقة حساب نسب التطعيم (نسبة اللانثانوم)

Co الذي يستخرج منه (CICo) كتلة المركب m_{ClCo} .

لكتلة المولية ل La الكتلة المولية ل M_{La}

(La الكتلة المولية لمادة التطعيم (المركب المستخرج منه مادة التطعيم M_{ClLa}

3.5.II. الظروف التجريبية

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تباين في تركيز (أو نسبة) المنشطات (اللانثانوم) على الطبقات الرقيقة لأكسيد الكوبالت , حيث تم اختيار ظروف التجربة بعد عدة اختبارات وتجارب أجريت مسبقا.

()	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
حجم المحلول	50ml
التركيز المولي	0,1 (mol/L)
درجة حرارة المسند	400°C
المسافة	17,5cm
الضيغط	1bar
زمن الترسيب	4 min

الجدول(2.II): الشروط التجريبية الرئيسية الثابتة لإنتاج الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الهوائي

3.6.II. إجراءات ترسيب الأغشية الرقيقة من Co₃O₄

بعد تتقية وتتشيط الركيزة وتحضير المحاليل نقوم بعدة مراحل لإجراء عملية الترسيب بحيث يأتي إجراء الترسيب مباشرة بعد تحضير الركائز والمحاليل ويتم تقديمه على عدة مراحل, أين يتم وضع حامل الركيزة فوق المقاومة التي يتم توصيلها بمصدر الطاقة الخاص بها والذي بدوره موصول بمنظم درجة الحرارة لضمان ثبوتها ،{ يتم تسخين حامل الركيزة تدريجياً من درجة الحرارة المحيطة إلى درجة الحرارة المختارة للرواسب} ,أين يتم رش قطيرات على الركيزة الساخنة حيث يتم الكيميائي بين المركبات ، ويتبخر المذيب بسبب التفاعل الماص للحرارة للمركبين المكونين للطبقة الرقيقة. في نهاية عملية الترسيب ، يتم إيقاف التسخين ويسمح للركائز بأن تبرد فوق حامل الركيزة إلى درجة حرارة الغرفة ، وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج ، ثم نقوم باستعادة عيناتنا. حيث كانت الأفلام المودعة شفافة وملتصقة جيدًا بالركائز الزجاجية [10].

4. II. تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

من أجل الحصول على أغشية مثالية و دقيقة يجب اختيار تقنيات لمعاينة ووصف الطبقات التي تعتبر عامل أساسي لمعرفة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية للأغشية المحضرة، نذكر من هذه التقنيات جهاز الأشعة السينية(DRX) وجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية وللأشعة تحت الحمراء (UV-Vis) وكذلك جهاز المسابر الأربعة.

1.4.II. الخصائص البنيوية

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من ثوابت البنية وكذلك المستويات البلورية السائدة، تساعد دراستها على تغسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير من نسب لمادة التطعيم [8].

1.1.4.II. حيود الأشعة السينية (DRX)

تم إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين ، A (0.1 – 10)أستخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها. تطور العمل

وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912طول موجة الإشعاعات(X) إنطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة [8] .

تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات[12] .

2.1.4.II.جهاز انعراج الأشعة السينية

يمثل التركيب في الشكل(II – 9) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تتعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (20) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط المنعرج بدلالة الزاوية (20) وبمساعدة المنعراج يدعى (Diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (20) وبمساعدة الجراول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية

الموافقة لهذه المخططات [1], حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق.



الشكل(II –7): يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [12] .

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل(II . 10) و هو من نوع

(MiniFlex600) باشعاع/ (MiniFlex600) وفق الزاوية (2θ) محصورة (λ =0,1541874 nm / Cu Ka) باشعاع/ (2θ). (0-80°) يعمل عند kv و kv و 20-0).



الشكل(DRX) : جهاز انعراج الاشعة السينية (DRX) المستخدم.

3.1.4.II. قانون براغ

تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته

معرفة إتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن

المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [13].

والشكل(II. 8) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية [14] .

λ :الطول الموجى للأشعة الساقطة.

θ :زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين من العائلة نفسها : dhkl



الشكل(II. II.): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [14] .

إن إنعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي(λ) في معادلة (9. II) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينة (dhkl) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للإنعكاس هو dhkl 2 ≥ λ [13] . من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية $d_{\rm hkl}$ ، و بما ان قيمة sin لا تزيد قيمت ها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح ان القيمة n لالابد ان تكون اقل من ، $2d_{\rm hkl}$ و بالإضافة إلى أن اقل قيمة للعدد هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية (20)الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ) هو $\lambda = 2d_{hkl}$.

4.1.4.II. المعلومات البنيوية

a) ثابت الشبكة (a) ثابت الشبكة

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة [16] .

حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة bومعاملات ميلر [17] .

D. القد الحبيبى (D. القد الحبيبى (D.

سمحت عبارة ديباي-شيرر (Scherrer) بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الاشعة (X)

[18]التي تعطى بحسب العلاقة التالية

بحيث:

(nm) حجم الحبيبة (D

(rad) زاوية انعراج الموافقة للمستوى المدروس
$$\theta$$

$$\lambda$$
=(1.540593 A) الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة λ

β:قيمة منتصف عرض اعلى قمة (قيمة(FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية

k : ثابت شيربر ، يُعتبر مساوياً لـ 0.9 لنمذجة Pseudo-Voigt لمخطط الحيود.



3.4.1.4.II. كثافة العيوب

تشهد نمو الطبقات الرقيقة تشوهات داخل الشبكة البلورية , التي يمكن تحديدها بإستخدام التقريب المبسط (5.11) ما يتسبب في إختلاف في المقاومة الكهربائية كنتيجة لزيادة الإضطربات [20]

د كثافة العيوب δ : ک

D : حجم الحبيبة

4.4.1.4.II. طرق حساب الابعاد البلورية

هناك العديد من الطرق لحساب الأقطار البلورية لبلورة من بينها

1.4.II. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر

تعتمد صيغة شيرير المعدلة على الوجه الذي يجب علينا تقليل الأخطاء والحصول على قيمة الأبعاد المتوسطة للحبيبات (D) على الرغم من جميع القمم (أو أي عدد من القمم المحددة) باستخدام طريقة المربعات الصغرى لتقليل مصدر الأخطاء رياضيًا.

يمكننا كتابة صيغة شيرير الأساسية على النحو التالي:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} \dots (7. \text{ II})$$

الآن عن طريق عمل اللوغاريتم على كلا الجانبين :

$$ln\beta = ln\frac{k.\lambda}{D.\cos\theta} = ln\frac{k.\lambda}{D} + ln\frac{1}{\cos\theta}\dots\dots\dots\dots(8.\text{ II})$$

إذا رسمنا دالة Inβ بدلالة ((ln (1/ cos)) ، نظريا يجب الحصول على بيان خط مستقيم و يكون هذا الخط المستقيم منحدر بزاوية ميل تساوي 45 درجة tg45 = °tg45 (الشكل 1)

تكون
$$\ln \left(rac{1}{\cos heta}
ight)$$
 مساوية لصفر عندها يكون $\ln \left(rac{1}{\cos heta}
ight)$ مساوية لصفر عندها يكون

 $\beta = e^{(\frac{k \cdot \lambda}{D})} = \frac{k \cdot \lambda}{D} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (9. \text{ II})$



الشكل(11.II.): منحنى معادلة شيرر المعدلة.

k :ثابت شيرر

1.4.II. طريقة ويليام صون هول

يعد تحليل ملف تعريف الأشعة السينية أداة بسيطة وفعالة لتقدير حجم البلورات وسلالة الشبكة [21] . تحليل (W-H) (Williamson-Hall) هو طريقة اتساع متكاملة مبسطة حيث يتم فك كل من التوسيع الناجم عن الحجم والناجم عن الإجهاد من خلال النظر في عرض الذروة كدالة لـ20 [22]. في هذه الدراسة تم استخدام تحليل H-W لتقدير حجم البلورات وسلالة الشبكة.على الرغم من أن تحليل ملف تعريف الأشعة السينية هو طريقة متوسطة ، إلا أنها لا تزال تحتل موقعًا لا مفر منه لتحديد حجم الحبوب ، بصرف النظر عن الصور المجهرية TEM.

تم حساب متوسط حجم البلورات النانوية باستخدام صيغة Debye-Scherrer

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (12. \text{ II})$$

عن طريق إعادة ترتيب المعادلة أعلاه ، نحصل عليها

نذكر هذاا أن المعادلة أعلاه صالحة لنموذج التشوه المنتظم (UDM). حيث يفترض أن يكون التشوه موحد في كل الاتجاهات البلورية ، مع الأخذ في الاعتبار طبيعة متماثل الخواص للبلورة ، حيث تكون خصائص المواد مستقلة عن اتجاه الخواص [24].



الشكل(12.II): مخطط وليام صون هول

من المطابقة الخطية للبيانات ، يتم تحديد الحجم البلوري و التشوه بواسطة الميل و تقاطع y مع الخط المستقيم على التوالي [24]

2.4. II. الخصائص الضوئية

1.2.4.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

يتم تمييز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقًا لفاصل الطول الموجي الذي يتم فيه إجراء القياسات والذي يمكننا التمييز بين المجالات التالية: الأشعة فوق البنفسجية المرئية و الأشعة تحت الحمراء وكذا الميكروويف ، في حالتنا هذه استخدمنا مقياس طيف ضوئي لتسجيل شعاع مزدوج يظهر مبدأ التشغيل الخاص به في الشكل والذي من خلاله تمكنا من رسم منحنيات تمثل تباين النفاذية كدالة لطول الموجة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء (1000–300 نانومتر) .من خلال استغلال هذه المنحنيات يمكن تقدير سماكة الفيلم وتحديد خصائصه البصرية ؛ عتبة الامتصاص البصري ، ومعامل الامتصاص ، وعرض نطاق التكافؤ ، ومعامل الانكسار . تتم معالجة الأطياف باستخدام برنامج OUVPC [9] .


الشكل(II . 13.): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [19].

1.1.2.4.II. مبدأ عمل الجهاز

مبدأ عمل هذه التقنية مو ضح في الشكل حيث يتم ذلك بتفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة . عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية المادة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات أو الأيو نات أو الجزيئات , واحد أو أكثر من الالكترونات تمتص هذه الطاقة للانتقال من مستوي الطاقة الأقل إلى مستوى الطاقة الأعلى وهذه التحو لات الالكترونية في المجال المرئي nm (800 mm) والأشعة فوالأشعة فوق البنفسجية بين nm (200 - 350).



الشكل(114.II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [25].

4.II. 2.2. تحديد معامل الإمتصاص

عندما يسقط شعاع من ضوء أحادي اللون على سطح من أشباه الموصلات ، فإن بعض هذه الحزمة سوف ينعكس (R) وبقية الحزمة تنتقل .حيث امتصاص شعاع الضوء المرسل داخل المادة لأن طاقته كافية لإثارة الإلكترون ، ولأن هناك عددًا كبيرًا من المستويات التي تشغلها الإلكترونات في نطاق التكافؤ وعدد كبير من المستوى الفارغ على نطاق التوصيل مفصول عن بعضها البعض بواسطة فجوة ممنوعة ، ومنه فإن احتمال الامتصاص سيكون مرتفعًا جدًا عندما تكون طاقة الفوتون الضوء الموسلة الفوتون الضوء المرسل داخل المادة على التكافؤ عدد كبير من المستوى الفارغ على نطاق التوصيل مفصول عن بعضها البعض الطاق التكافؤ وعدد كبير من المستوى الفارغ على نطاق التوصيل مفصول عن من من بعضها البعض المات التي تشغلها الإلكترونات في التكافؤ وعدد كبير من المستوى الفارغ على نطاق التوصيل مفصول عن بعضها البعض المات التكافؤ وعدد كبير من المستوى الفارغ على المات التوصيل مفصول عن بعضها البعض بواسطة فجوة ممنوعة ، ومنه فإن احتمال الامتصاص سيكون مرتفعًا جدًا عندما تكون طاقة الفوتون الطنوء الساقط أكبر من فجوة الطاقة المحرمة ، ونسبة امتصاص الفوتون تتناسب طرديًا مع شدة الحادث عندما يمر الضوء الساقط أكبر من فجوة الطاقة المحرمة ، ونسبة امتصاص الفوتون تتناسب طرديًا على النحو الحادث عندما يمر الضوء الساقط أكبر من فجوة الطاقة المحرمة ، ونسبة امتصاص الفوتون تتناسب طرديًا مع شدة الحادث عندما يمر الضوء الساقط أكبر من فجوة الطاقة المحرمة ، ونسبة امتصاص الفوتون تتناسب طرديًا مع شدة الحادي إلى يمكن كتابته رياضيًا على النحو الحادث عندما يمر الضوء الساقط عبر أشباه الموصلات والذي يمكن كتابته رياضيًا على النحو التالي [20].

حيث

Ix : شدة الضوء النافذ

[27] هو معامل الامتصاص (
$$\operatorname{cm}^{-1}$$
) وبحل المعادلة تكون ($lpha$) كالتالي $lpha$

مع

t : هو سمك المادة (cm) [26]

3.2.4.II. تحديد الفاصل الطاقى

الخطي للبيان ليقطع محور الطاقة عند النقطة 0 = 2(Ahv) (محور الفواصل) فنحصل على قيمة

الفاصل الطاقي وبالتالي تتحقق المعادلة (hv = Eg) ويمثل الفاصل الطاقي الممنوع ، أي أن



نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [26].

الشكل (1. II) : منحنى يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقي لأكسيد الكوبالت Co₃O₄ [26] .

t بسماكة الطبقة t 4.2.4.II

العامل الأكثر شيوعًا والأكثر أهمية في الطبقات الرقيقة هو سماكة الفيلم في التحقيق من خصائص العينة . حيث يتم استخدام تقنيات مختلفة لتقدير سماكة الفيلم ، من بينها طريقة فرق الوزن التي تعتبر بسيطة ومريحة [27] . و تقنية قياس التداخل البصري لقياس سماكة الأغشية الرقيقة التي نعبر عليها باستخدام العلاقة [28] .

$$n_{12} = [N_{1.2} + (N_{1.2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (18. \text{ II})$$
: S . معامل الانکسار للرکیزة

. [28] تحسب من خلال العلاقة التالية $N_{1,2}$



الشكل(17. II): يوضح سمك الطبقة على الركيزة [29].

5.2.4.II. تحديد طاقة أورباخ

عندما تمتدد حواف النطاقات المحددة بواسطة Ev و Ec , نلاحظ ما يسمى بالحالات الموضعية المتكونة في ذيول الشريط عند حدود النطاق الممنوع ، في نطاق التكافؤ والتوصيل. لطاقات أكبر من Ec وأقل بالإضافة إلى ذلك فإن عرض الذيل المسمى أيضًا طاقة أورباخ هو مرادف للفوضى [30].

تعتبر طاقة أورباخ Eu من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص كالتالي [31].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{Eu}} \dots \dots \dots (20. \text{II})$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (\frac{hv}{Eu}) \dots \dots \dots \dots (21. \text{II})$$

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_0}$$

$$\frac{\alpha_0}{\alpha$$

الشكل(18. II ه. تحديد الاضطراب عن طريق الاستقراء من تباين a الم [30].

3. 4.II. الخصائص الكهريائية

تمت دراسة الخصائص الكهربائية لطبقات الرقيقة Co₃O₄ لأكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم La, وهذا لتحديد المقاومة والناقلية النوعية للعينات المدروسة.

1.3.4.II. تقنية المسابر الأربعة

إن تقنية المسابر الأربعة تهدف لتحديد المقاومية السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة s التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة(t), من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة:

$$\frac{U}{I} = K\frac{\rho}{t}\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots(22. II)$$

ho : مقاومية الغشاء الرقيق. t : سمك الغشاء الرقيق. $\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها Ω ويرمز لها بالرمز Rs , وأيضا Rs مضروبة في معامل التناسب K تمثل النسبة بين الجهد U والتيار I . K : يمثل معامل التناسب من الشكل (π / π).

ولحساب قيمة المقاومية نقوم بتعويض قيمة K في العلاقة السابقة فتحصل على انتشار خطوط (22. II) للعلاقة ووفقا^πالشكل من Kالمعامل يكتب وبالتالي الشريحة في اسطواني يكون الحقل In2 العلاقة فنجد δ السمك بمعرفة المقاومية لحساب(23. II) العلاقة فنجد Kقيمة وبتعويض





الشكل(19. II) : رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [19] .



الشكل(20. II.): جهاز رباعي النقاط (جامعة محد خضر – بسكرة).

5.II الخلاصة

في هذا الفصل قمنا بعرض كيفية تحضير العينات المراد ترسيبها بتقنية الرش الهوائي وشرح الخطوات المتبعة في ذلك كما تطرقنا إلى أهم التقنيات المستخدمة في تحليل الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لهذه الطبقات. و لهذا الغرض استخدمنا حيود الأشعة السينية للتوصيفات الهيكلية والتحليل الطيفي للإرسال البصري المرئي للأشعة فوق البنفسجية للتوصيف البصري وتقنية النقاط الأربع للخصائص الكهربائية لأفلامنا كما تعرفنا على تلك الأجهزة ومبدأ عملها [32].

مراجع الفصل الثاني

[3] H. Belkhalifa« Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pou application photovoltaique»Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdas, (2010).

[4] S. Benhamida, B. Benhaoua, R. Baria, A. Rahal, A. Benhaoua, «effect of spray solution volume on structural and optic properties Nickel oxide thin film» journal of nano and electronic physics, vol. 9, N°. 3,03004(2017)1-5.

[9] F. Ynineb « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ». Magister en physique .Universite mentouri Constantin (2009).

[10] H. Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray». Mémoire de Master Université Mohamed Khider Biskra (2013).

[11] A. Taabouche. « Étude structrale et optique de films de films minces Zno élaborés par voie physique et/ou chimique ». Thèse de doctorat. Université fréres mentouri constantine. (2015).

بالنحاس» مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي (2017).

[14] M. L. Djeddou «Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique». Mémoire de magister

nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique», Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra (2017).

[16]ع. ردينة، «دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري» رسالة ماجيستير، جامعة بابل، العراق، (2011).

[17] م. العقون «دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)على بعض الخصائص الفيزيائية» مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة (2017) . [18] C. Viazzi «élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de Zircone yttria sur substrats métallique pour l'application barrière thermique» thèse de doctorat, université Toulose III-Paul Sabatier, (2007)42.

[20] A.Rahal «optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO2 élaborées par ultrason» thèse de doctorat, université de Biskra, (2017).

[21] A. , M. Rezaforoughi , M. Rezamonshi, «Modified Scherrer Monshi Estimate More Accurately Nano-Cristallite Size Equation to Using XRD», Département of Martiaux Engineering, Najafabadbanch, IslamicAzad University Isfahan, Iran (2012).

[22] B D Cullity, , Stuart R Stock«Elements of X-ray diffraction» 3rd ed. Prentice Hall Publication, India (2001).

[24] VD. Mote, Y. Purushotham, and BN Dole «Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particle» Journal of Theoretical and Applied Physics (2012).

[25] T. THEOPHANIDES, "introduction to Infrared spectroscopy, materials science engineering and technology", (2012)1-9.

[26] K .Abeer ,G .Al-Azawee «The effect of annealing on the optical properties of (Al2O3) thin films prepared by chemical spray pyrolysis» Memoir Master in physics Université d'Irak (2006).

[27] S. Benhamida «Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO)Elaboré Par Spray Pyrolyse» A thesis Doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra (2018). [28] S. Guttouni. «Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray» Universite Mentouri Constantin (2010).

[29] S.Abed «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse » Magister . Universite Mentouri Constantin. (2017).

[30] S. Semmari «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO2) déposées par spray Ultrasonique» . le diplôme de Magister. Université Mohamed Khider-Biskra (2012).

[31] ع. مدخل« ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (CuxOy) المحضرة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر» ماستر أكاديمي جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2019).

[32] A. Allag, S. Rahmane «Les proprietes structurales, optiqueelectrique des couches mincede ZnO»: Alelaborees par pneumatique» N°20, Décembre(2015) pp.119-122.

الفصل الثالث تحليل النتائج ومناقشتها

III. الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها

III الدراسة التحليلية:

III.1. مقدمة:

في هذا الفصل سوف نقوم بمناقشة و تفسير النتائج المتحصل عليها من هذا العمل إنطلاقا من تقنيات المعاينة المصرح بها مسبقا في الفصل الثاني المجراة لأغشية أكسيد الكوبالت Co₃O₄ المطعم باللانثانوم La حيث تطرقنا الى ما يلى :

-حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية وحجم الحبوب والضغوط.

-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لدراسة الخواص الضوئية.

-طريقة النقاط الأربع لدراسة الخواص الكهربائية.

2. III. الخصائص البنيوية

يتم التوصيف الهيكلي بتقنية الأشعة السينية (DRX), أين إستخدمنا مقياس حيود الأشعة (MiniFlex600)، لأشعة X المستخدمة في هذا الج^هاز تم توليدها انطلاقا من مصدر الإشعاع CuKαذات طول موجي(λ=0,1541874 nm) ولدراسة تأثير تغير التركيز و عدد الطبقات على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بطريقة الرش الهوائي .

1.2. III. حيود الأشعة السينية:

اظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء اكسيد الكوبالت (Co₃O₄) المطعم ب La بتراكيز كتلية مختلفة (O،2،4،6،8) % لتجربة الرش بالانحلال الحراري المطعم ب La بتراكيز كتلية مختلفة (1.1،0،2،4،6،8) % المحضرة بدرجة حرارة C°(400) و الموضحة في الشكل (1.1.1) أن الغشاء ينمو في إتجاه بلوري واحد الذي يتوافق مع إتجاه الهيكل (cubic spinal) المتطابقة مع البطاقة الدولية للقياسات السابقة.



الشكل(1. III): مخطط الإنعراج لغشاء أكسيد الكوبالت Co₃O₄ المطعم ب (La).

72

الفصل الثالث

Name and formula		1.1.1.1	1.22	222						
		Pea	k li	st						
Reference code:	00-042-1467									
Compound name:	Cobalt Oxide	No.	h	k	1	d[A]	2 Thetal de	g] 1[%]		
PDF index name:	Cobalt Oxide	1	- I -	1	1	4,66700	19,001	19,0		
Empirical formula:	Co ₃ O ₄	2	2	2	0	2,85800	31,272	34,0		
Chemical formula:	Co3O4	3	3	1	1	2,43700	36,853	100,0		
Crystallographic parameter		- 4	2	2	2	2,33400	38,542	9,0		
Crystal system:	Cubic	2	-4	0	0	2,02100	44,810	19,0		
Space group:	Ed-3m	0		-	-	1,65010	55,656	8,0		
Space group number:	227	7	5	4	- E.	1,55570	59,359	29,0		
a (Å)	8 0837	8	-4	-4	0	1,42900	65,238	34,0		
b (A)	8 0837	9	5	3	1	1,36640	68,630	2,0		
- (Å)	8.0837	10	6	2	0	1,27820	74,119	2,0		
E (A).	00,0000	11	5	3	3	1,23280	77,341	7,0		
Comment (P):	00,0000	12	6	2	2	1,21870	78,406	4,0		
Gamma (').	90,0000	13	- 4	-4	- 4	1,16680	82,627	2,0		
Calculated density (g/cm^3):	6,05	14	7	1	I	1,13200	85,762	1,0		
volume of cell (10 % pm 3);	528,24	15	6	- 4	2	1,08020	90,977	3,0		
2:	8,00	16	7	3	1	1.05240	94,100	9.0		
RIK:	3,10	17	8	0	0	1,01050	99,334	3.0		
Subfiles and quality		18	6	6	0	0.95270	107,908	2.0		
Subfiles:	Alloy, metal or	19	7	5	1	0.93340	111,230	6.0		
intermetalic		20	6	6	2	0.92730	112 340	2.0		
	Common Phase	21	8	- 4	ō	0.90380	116.923	2.0		
	Corrosion							-,		
	Inorganic	- In	nte	ins	itví	96)				
Quality:	Star(S)	T	F. A.			Core a DL 464 ava	inter i			
Comments			37.00	-	-		1225			
Color:	Black									
Creation Date:	01/01/1970									
Modification Date:	01/01/1970						1			
Color:	Black									
Sample Source or Locality:	Sample obtained from									
	Fischer Scientific.	- 1-								
	Average relative standar	- 1							1	
	deviation in				- 1					
	intensity of the ten	- 1						1.1		
	strongest reflections	1						1 3	5 L L	
	for three specimen									
	mounter (08/	- 1						1		
	Validated by calculated	100								
	valuated by calculated	1.1		-		1		+ 1+- 4 m	1 h	-
A different Patterner	To surpluse 00,000,0418			ne	eiti.	on (*2the	talcon	ner (Cul		
Additional Parterns:	to replace ou-ous-0418			20		out selle	rolrobt	her (ca)		

الشكل (JCPDS 00-042-1467) : البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 00-042-1467).

إذ بين مخطط الأشعة السينية(DRX) لأغشية أكسيد الكوبالت ظهور عدة أهداب(Peaks) {(111), (220),(311), (222) ,(511)} التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة {59.3906, 38.5134,36.8335,31.1946} على الترتيب للأغشية و هذا يتفق مع البطاقة الموضحة سابقا. بحيث يتاح ل ها بأن نتداخل نداخلا بناءا عند توفر شرط براغ ،إذ نلاحظ ظهور عدة مستويات و إن الاتجاه المفضل للنمو هو (111) و مع نتائج الدراسات[1- 3]. -يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (DRX) من زوايا الانعراجθ بالإضافة إلى FWHM(β). وقد وجد أن قيم β تتغير بتغير نسبة التطعيم لكل العينات ،المتحصل عليها في الجدول(1.1.11) .

	0%La	2%La	4% La	6% La	8% La	10% La
θ(deg) (111)	9.50581	9.5104	9.50089	9.48942	9.4926	9.4928
гwнм β(°) (111)	0.3058	0.37341	0.40843	0.48394	0.4147	0.4473
θ(deg) (220)	15.5973	-	-	15.9359	_	_
FWHM β(°) (220)	0.45545	-	-	0.35751	-	-
θ(deg) (311)	18.4167	18.42094	8.38029	18.3563	18.386	18.398
fwhm β(°) (311)	0.37582	0.48965	0.2958	0.35726	0.3635	0.3045
θ(deg) (222)	19.2567	19.2666	19.2459	19.2761	19.273	19.227
fwhm β(°) (222)	0.354	0.42834	0.52872	0.46076	0.4827	0.4732
θ(deg) (511)	29.6953	29.6533	29.6702	29.6347	29.652	29.652
fwhm β(°) (511)	0.50112	0.66461	0.64687	0.57847	0.4869	0.5213

الجدول (1. III): يمثل قيم كل من β و θ لكل مستوي عند كل نسب التطعيم.

2.2. III . حساب حجم الحبيبات والتشوه و كثافة العيوب بطريقة ويليام صون هول:

يمكننا ويليام صون هول من حساب الحجم الحبيبي(D)، التشوه (ε)، وكثافة العيوب(δ).

انطلاقا من علاقته المبينة في الفصل الثاني.

نجد من المنحنيات التالية معادلات خطية من الشكل

$$X = \frac{4*\sin\theta}{\lambda}$$
, $Y = \frac{\beta_{hkl}*\cos\theta}{\lambda}$ ن $Y = \epsilon X + \frac{1}{D}$

		%0	2%	4%	6%	8%	10%
111	$4\sin\theta/\lambda$	4,284334	4,28639	4,282140	4,277017	4,278158	4,278534
	$\beta \cos \theta / \lambda$	0,0341223	0,04166	0,044905	0,054003	0,046282	0,049922
220	$4\sin\theta/\lambda$	6,975272	-	-	7,122787	-	-
	$\beta \cos \theta / \lambda$	0,0496311	-	-	0,038893	-	-
311	$4\sin\theta/\lambda$	8,195901	8,19771	8,18024	8,156415	8,183030	8,188084
	$\beta \cos \theta / \lambda$	0,04034	0,05256	0,031759	0,049207	0,039036	0,032692
222	$4\sin\theta/\lambda$	8,555871	8,56009	8,551267	8,564149	8,562878	8,543538
	$\beta \cos \theta / \lambda$	0,0378099	0,04575	0,056475	0,049207	0,051553	0,050556
511	$4\sin\theta/\lambda$	12,851565	12,8351	12,84168	12,82771	12,83453	12,8346366
	$\beta \cos \theta / \lambda$	0,0492499	0,06535	0,063590	0,056886	0,047879	0,0512542

الجدول ((.2. III): يمثل قيم $\frac{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}{\lambda}$ و $\frac{4 \cdot \sin \theta}{\lambda}$ لكل مستوي.

انطلاقا من نتائج الجدول (2 - III) نرسم منحنيات تغيرات $\frac{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}{\lambda}$ بدلالة المبينة

في الشكل (3. III).



D.1.2.2. III حساب حجم الحبيبات

إستنادا بالمنحنيات التي كانت عبارة عن مستقيمات وبعد ايجاد معادلاتها تمت المطابقة بين علاقة وليام صون هول والمعادلة الخاصة بكل منحنى تحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (III –3),أين تم حسابه من خلال إيجاد مقلوب نقطة تقاطع المنحني مع محور التراتيب لكافة الأغشية المحضرة في جميع الاتجاهات أي (X = 0) ومنه $\frac{1}{D}$

2.2.2. III. حساب التشوه

 $\varepsilon = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$ تحسب ε من إيجاد ميل المنحنيات الموضحة في الشكل(1.111) أي $\varepsilon = \varepsilon$

δ العيوب عثافة العيوب.3.2.2. III

تشهد مراحل نمو الطبقات الرقيقة تشوهات داخل الشبكة التي يمكن تحديدها باستخدام التقريب المبسط لSMALLMANو WILLIAMSON المعطى بالعبارة (5.II)، والتي تفسر سبب الاختلاف في المقاومة الكهربائية كنتيجة لزيادة الاضطربات[5].

-قيم حجم الحبيبات، التشوه، كثافة العيوب بدلالة النسب الوزنية ل La موضحة في الجدول(III-3)

(%)Laالانثانوم	3	D	δ
0%	0.00139	32.4254	0.000951
2%	0.00275	35.4736	0.000795
4%	0.00238	32.1027	0.000970
6%	0.000737	24.1371	0.001716
8%	0.000754	25.8264	0.001499
10%	0.000288	22.8990	0.001907

الجدول(3.III): يوضح قيم حجم الحبيبات والتشوه وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (H. III): يمثل تغيرات كل من الحجم الحبيبي , التشوه بدلالة نسبة التطعيم.

من خلال الشكل (III .4.) نلاحظ أن كل من المنحنيين الخاص بالحجم الحبيبي والتشوه لأغشية اكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم متوافقين في الشكل.حيث يتناقص حجم الحبيبات من القيمة (35.4736 nm) مع زيادة نسبة التطعيم من (%6-%2) لتبلغ القيمة (24.1371nm) ثم تتزايد إلى أن تصل (25.8264nm) من (%8-%6) ثم تعاود التناقص عند %10 الى القيمة (22.8990nm). وبالمقابل نجد أن التشوه يتناقص من القيمة (0.000795 nm) مع زيادة نسبة التطعيم من (6%–2%) لتبلغ القيمة (0.001716nm) ثم تتزايد إلى أن تصل (0.001499nm) من (8%–6%) ثم تعاود التناقص عند 10% الى القيمة(0.001907nm) .

– الشكل (III .5.) الذي يوضح تغيرات كل من الحجم الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم . حيث نلاحظ أن كل من الحجم الحبيبي وكثافة العيوب لأغشية الكوبالت المطعمة باللانثانوم متناسبة عكسيا, أي عندما يزداد تركيز التطعيم تزداد كثافة العيوب وفي المقابل ينقص الحجم الحبيبي وهذا نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين الشريحة و سطح الركيزة المرسب عليها وبالتالي فإن هذا المقدار الفيزيائي يعبرعن نسبة العيوب داخل الشبكة البلورية مما يعطي تصورا حول تبلورالشبكة أي أنه بزيادة نسب التطعيم تتناقص حجم الحبيبات مما تزداد عنه نسبة حدود الحبيبات التي تعتبر عيوب بنيوية.



الشكل (S. III) : يمثل تغيرات كل من الحجم الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسبة التطعيم.

4.2.2. III. تحديد ثابت الشبكة البلورية و المسافة بين المستويات:

إن لتأثير التطعيم داخل البنية البلورية دور كبير في تغيير أكثر الخصائص الفيزيائية، يمكن للذرات الشائبة المضافة أن تغير حجم البلورة وبالتالي المسافة بين المستويات البلورية، مما يتسبب بدوره بإزاحة مواقع القمم في محور زاوية الحيود (20)ضمن منحنى حيود الأشعة السينية إلى قيم أكبر أو أقل إعتمادا على القطر الأيوني لذرات مادة التطعيم عند مقارنتها مع المادة المضيفة في الشبكة، ومن المعروف أيضا أن التأثير الفعال للتطعيم يحصل عندما تكون ذرات مادة التطعيم أمس أو مساوية للقطر الأيوني للمادة المضيفة [4].

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية(b) في الاتجاهات الثلاث ذات أعلى شدة انعراج {(111), (311), (222) } لنسب التطعيم(0،2،4،6،8،10)% بإستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (3.11) وجد أن قيم المسافة بين المستويات الذرية للأغشية النقية والمطعمة باللانثانوم في الاتجاه(111), تتراوح بين mn(86680 – 0.4669)أما في الاتجاه (311) فقيمتها في حدود mn (0.2440– 0.2440)وفي الاتجاه (222) فقيمتها mn (2023– 20230)وهذا ما يتفق إلى حد ما مع بطاقة(1467–0.0200 والاتجاه (222) فقيمتها mn (2023– 0.2330)وهذا ما يتفق إلى تلاحظ أن التغيير في نسب التطعيم يؤدي إلى تغير في قيمة المسافة بين المستويات البلورية(b) وهذا يدل على أن التطعيم يؤثر على المسافة الشبكية بين الذرات.

 $d_{\rm hkl} = n\lambda \sin\theta$ (3. II)

من اجل الانعكاس الخاص بالمستوي الأول. n=1

يتم حساب ثابت الشبكة(a) لأغشية أكسيد الكوبالت النقي والمطعم بالانثانوم وذلك باستخدام

$$\left(d_{hkl}=rac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}
ight)$$
ليلاقة (4. II) لدينا

يظهر الجدول ((4.11) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد الكوبالت النقي والمطعم، حيث نلاحظ من أجل جميع العينات قيم ثابت الشبكة (a) المتحصل عليها تجريبيا قريبة من القيمة النظرية لثابت الشبكة المتحصل عليها من البطاقة (JCPDS [°] JCPDS) إذ نلاحظ أنه يوجد تغير في قيم ثابت الشبكة (a) بتغيير نسب التطعيم،ونلاحظ نقصان في ثابت الشبكة عند نسبة التطعيم2% كما يتضح في الجدول (4.11) أما بالنسبة للتطعيم (0،4،6،8،10)% نلاحظ أن قيم ثابت الشبكة تتزايد بالزيادة في نسبة التطعيم طرديا ويعزى ذلك إلى توضع شوارد اللانثانوم في الفجوات البينية بين الذرات فتقوم بدفع الأيونات المجاورة وبالتالي فترفع من حجم البلورة وثابت الشبكة.

(h kl)	a(nm)	$d_{hkl}(nm)$	θ(deg)	تركيز اللانثانوم
				(%)La
(111)	0.80855		9.50581	0%
	0.80816	0.4666	9.5104	2%
	0.808963	0.4670	9.500895	4%
	0.8099	0.4676	9.489425	6%
	0.8096	0.4674	9.49265	8%
	0.8096	0.4674	9.49282	10%
(311)	0.8093	0.2440	18.41673	0%
	0.8091	0.24397	18.42094	2%
	0.8109	0.2444	18.38029	4%
	0.8119	0.2447	18.35631	6%
	0.8106	0.24441	18.3868	8%
	0.8101	0.24442	18.3985	10%
(222)	0.8097	0.2337	19.2567	0%
	0.8093	0.2336	19.2666	2%
	0.8102	0.2339	19.24598	4%
	0.8089	0.2335	19.27612	6%
	0.8090	0.2335	19.2731	8%
	0.8109	0.2340	19.2278	10%

التطعيم.	. لالة نسب	البلورية بد	المستويات	البعد بين	الشبكة و	قيم تابت	.4.): يوضح	الجدول(III ا

3. III .3. الخصائص الضوئية

1.3. III. النفاذية

أظهرت نتائج جهاز (UV) دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال

الموجية nm (300- 900) لجميع أغشية أكسيد الكوبالت المحضرة والمطعمة باللانثانوم بستة نسب

مختلفة، ورسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (6.111).





باللانتانوم(La).

اللانثانوم.	بدلالة تركيز	النفاذية	قيمة	:): يمثل	5– III	الجدول(
-------------	--------------	----------	------	----------	--------	---------

10%	8%	6%	4%	2%	0%	تركيز اللانثانوم La(%)
10.62	5.844	7.652	0.425	6.039	3.081	القيمة العظمى للنفاذيةT%



الشكل (.7. III) : أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الكوبالت النقي والمطعم باللانثانوم.

وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية من الطيف ضمن المجال nm (400 – 300) وفي المجال المرئي (400 – 450) nm، وبعدها تبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400 – 400) وفي المجال المرئي (300 – 400) مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400 – 400) مع زيادة تداول الموجية الفوق بنفسجية من الطيف ضمن المجال nm مع زيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (200 – 400) مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400 – 400) مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (200 – 400) مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (200 – 400) مع زيادة قيم الطول الموجي في الأشعة تحت الحمراء كما نلاحظ أنه كلما رادت نسبة التطعيم تزداد نسبة الأعظمية للنفاذية, كما لاحظنا أن الشريحة المطعمة ب 10% من اللانثانوم لها أكبر قدر من الشفافية في المجال المرئي.

2.3. III. نطاق الطاقة

إن اقل طاقة لازمة لنقل الالكترون من قمة عصابة التكافؤ الى أسفل عصابة النقل يعرف الفاصل الطاقي، تم حساب قيمة فجوة الطاقية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لطبقات (co_3O_4) عند نسب تطعيم مختلفة و ذلك باستخدام العلاقة Tauc (16. II) حيث تم رسم العلاقة بين² (αhv) عند نسب تطعيم محتلفة و ذلك باستخدام العلاقة معتقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون حيث $0 = 2^{\circ}(\alpha hv)$

إذ تمثل نقطة تقاطع تمثل قيمة فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة كما هو موضح في الشكل(III .8.)

الفصل الثالث



الشكل (8.III) : منحنيات توضح فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم .



الشكل (9. III) : تغيرات قيم نطاق الطاقة بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم.

من خلال المنحني (9. III) نلاحظ أن هناك تغير في قيمة فجوة الطاقة و تتراوح قيمتها بن خلال المنحني (eV) (eV) (eV

ويمكن تفسير هذا النقصان بأن التطعيم يؤدي إلى تكون مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة النقل وهذه المستويات مهيأة لإستقبال الإلكترونات وتوليد ذيول في الفاصل الطاقي تعمل باتجاه التقليل من الفاصل الطاقي[6].

الجدول (.6. III): يمثل تغيرات النطاق الطاقي بدلالة نسب التطعيم المستخرج من المنحنيات (.8. III).

تركيز اللانثانوم La(%)	0%	2%	4%	6%	8%	10%
$(eV)E_{g1}$ الفاصل الطاقي	1.486	1.482	1.488	1.483	1.479	1.481
الفاصل الطاقي <i>E</i> g2(eV)	2.091	2.086	2.082	2.087	2.074	2.136

t) :(t) ايجاد السمك (t):

لتحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد الكوبالت المطعم باللانثانوم باستخدام برنامج محاكي يسمح بحساب سمك الأغشية بالإعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول (10.5.) بالإعتماد على العساب سمك الأغشية بالإعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول (10.5.) بالإعتماد على على العلاقة (17.11) $\frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} = t$ في الفصل الثاني (علاقة التداخل البصري) القيم المتحصل عليها محصورة ضمن المجالmm(17.19). الجدول (11.17) ... الجدول (11.17) الحدول (11.10).

الشريحة بدلالة نسب التطعيم.	: يمثل تغيرات سمك	(.7. III	الجدول (
-----------------------------	-------------------	----------	----------

10%	8%	6%	4%	2%	0%	تركيز اللانثانوم La(%)
750.307	856.911	400.493	880.0814	785.619	562.911	سمك الشريحةt (nm)



الشكل (La.) : منحنى تغيرات السمك بدلالة t تغير نسب التطعيم (La%).

نلاحظ من الشكل (10. III) تذبذب في تغير سمك الشريحة بدلالة تركيز التطعيم حيث أن السمك يكون أكبر مايمكن (nm 856.911) عند(8%) وأصغر (400.493) عند(6%).يمكن القول ان تركيز التطعيم لا يؤثر مباشرة على سمك الشريحة.

3. III. الخصائص الكهريائية:

: σ و حساب المقاومية R و حساب الناقيلية 3. III

تم قياس قيم المقاومة السطحية (Rs) بتقنية المسابر الأربعة لأغشية أكسيد الكوبالت (Co₃O₄) النقي والمطعم باللانثانوم (La) إنطلاقا من تطبيق تيار كهربائي و قراءة لفرق الجهد الموافق له ، تعد الناقلية (σ) من أهم الخصائص الكهربائية ويعبر عنها إنطلاقا من قيم المقاومة السطحية من الفصل الثاني لدينا العلاقة (22. II) $\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{t}$ حيث

$$K = \frac{\pi}{\ln 2}$$
; $Rs = \frac{U}{I}$; $R = \frac{\rho}{t}$ $\sigma = \frac{1}{R}$ σ $rac{1}{R}$ $rac{1}{R}$ $rac{1}{R}$

والنتائج ملخصة في:

% La	R sheet (Ω)* 10 ³	$R(\frac{\Omega}{cm}) = R \text{ sheet}^{*}t^{*}\frac{\pi}{ln^{2}}$	$\sigma(\frac{\Omega}{Cm})^{-1} = \frac{1}{R}$
%0	57.01	0.7325	1.3652
%2	57.1	0.1501	6.6622
%4	47.5	0.1006	9.9404
%6	82.6	0.2246	4.4524
%8	84	0.2291	4.3640
%10	100.03	0.2732	3.6603

الجدول(III.) : يمثل تغيرات كل من قيم المقاومية والناقلية الكهربائية بدلالة نسب التطعيم.

من خلال قيم الجدول(e. III) نلاحظ أن كل من المقاومية والناقلية الكهربائية تتغير بتغير

نسب التطعيم (La %) وفي المقابل نجد أن الناقلية تتزايد بتزايد نسب التطعيم إلى غاية القيمة

$$\sigma(rac{\Omega}{Cm})^{-1} = 3.6603$$
 عند النسبة (4%) و تعاود الإنخفاض الى القيمة $\sigma(rac{\Omega}{Cm})^{-1} = 9.9404$

عند النسبة (10%). وتغسر الزيادة في الناقلية الكهربائية إلى نقصان في المقاومة السطحية، وإلى كون التطعيم بالللانثانوم أدى إلى زيادة حاملات الشحنة (الثقوب)

4. III. الخلاصة

حوت أجزاء الدراسة في هذا الفصل على نتائج معاينة العينات المحضرة سابقا بإتباع طريقة الرش الهوائي , من بين أبرز النتائج المتحصل عليها من تقنيات التوصيف ان أغشبة أكسيد الكوبالت المطعمة باللانثانوم ذات بنية متعددة البلورات (Cubic spinl) المتفقة مع البطاقة (JCPDS 00-042-1467) . ووجد أن التطعيم باللانثانوم يُبدي تأثير على البنية البلورية مما أدى إلى تغيير في قيم ثابت الشبكة(a)، وزيادة قيم النفاذية الضوئية في مجال الطيف المرئي، كما شهد الفاصل الطاقي تغيرا في قيمه تبعا لنسب التطعيم، ومن جهة أخرى شهدت قيم المقاومية تغير أسفرت إلى تغيير في قيم الناقلية الكهربائية .

مراجع الفصل الثالث

 [1]A. Allag. «Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO2 par spray ». Thèse Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. 2018.

[2] N. Kouidri. « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique ». These de doctorate. University Mohamed Khider – Biskra. 2019.

[3] L.Drici-N.Djahra « Etude des propriétés des couches minces Co3O4 : Ag élaborées par spray pneumatique». Mémoire de Master (2019-2020).

[4]A.R. Balu. V. S. N. Nagarethinam . Arunkumar. «Nano crystalline NiO thin films prepared by a low cost simplified spray technique using perfume atomizer». Received 22-01-2012, 13-02. 2012.

[5] A.RAHAL «optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO2 élaborées par ultrason». thèse de doctorat, université de Biskra, (2017) 37.

[6]ج. بوصبيع صالح- ص.لبيهيات «دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO)المطعمة بالنحاس(C)» ، ماستر أكاديمي جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي2018.
الخلاصة العامة

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة للمواد الناقلة المؤكسدة تقدم ملحوظ في ميدان الصناعة الإلكترونيك والإكتروضوئي , وذلك من خلال تتالي الأبحاث والدراسات على هذه المواد . ويعود الفضل في ذلك إلى الخصائص الجيدة والمتميزة التي تتمتع بها هذه المواد بالإضافة إلى تعدد طرق الترسيب التي من بينها طريقة الرش الهوائي المستعملة في بحثنا هذا.

تضمن هذا العمل أولا على دراسة نظرية للمواد الناقلة المؤكسدة بصفة عامة وأكسيد الكوبالت (Co₃O₄) بصفة خاصة, وقمنا بتوضيح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للمواد الناقلة المؤكسدة بنوعيها الفيزيائية والكيميائية وقد أكدت تقنية الرش الهوائي في هذه الدراسة على بساطتها فهي تقنية ناجحة في تحضير الأغشية الرقيقة لأكاسيد المعادن كونها تتصف بمواصفات مميزة وجيدة. بعدها تطرقنا إلى طرق المعاينة التي تصف مميزات هذه الطبقات والمتمثلة في مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية –المرئية (UV) وجهاز الأشعة السينية (DRX) وتقنية المسابر الأربعة .

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية (DRX) أن جميع الأغشية المحضرة تمتعت ببنية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي سبينيل، وبالاتجاه السائد (111) لجميع الأغشية المحضرة، وقد وجد أن قيم ثابت الشبكة (a) يتغير بتغير نسب التطعيم . أوضحت الدراسة الضوئية للأغشية من خلال منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (200 – 300) أنها تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (200 – 300) أنها تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى منحنى النواسة الضوئية للأغشية من خلال منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (900 – 300) أنها تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى المحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (900 – 300) أنها تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى المحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (900 – 300) أنها تزداد بزيادة منب التطعيم حتى المراس المواي الموجية (900 – 300) منحان الموجية المحال المرئي ويعود ذلك إلى وجود نقصان في قيم المحال المرئي ويعود ذلك الم وجود نقصان في قيم الإمتصاصية. كانت قيم الفاصل الطافي للأغشية النقية في حدود 200 F_{g1} = 1.480 و 2.091 مكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الاربعة من الحصول الإمتصاصية. كانت قيم منا الطافي للأغشية النقية في حدود 200 مكان المربعة من الحصول الإمتصاصية. الما الما الموال الموال الموال الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الاربعة من الحصول الإمتصاصية. حدواله الما الطافي للأغشية النقية المسابر الاربعة من الحصول الإمتصاصية.

على مقاومة سطحية عالية للأغشية النقية ثم تناقصت قيمتها بزيادة نسبة التطعيم مما أدى إلى تزايد في قيمة الناقلية.

إن مجريات هذا العمل إقتصرت فقط على معرفة مدى تأثير تغير نسب التطعيم باللانثانوم على مختلف خصائص أغشية أكسيد الكوبالت، في حين تجدر الإشارة إلى أنه يوجد عدة عوامل أخرى تستطيع أن تغير خواص هذه الأغشية الرقيقة كالتغيير في درجة حرارة الركيزة أو في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم آخر.

في هذا العمل تم نحضير أغشية رقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم باللانثانوم بنسب تطعيم مختلفة (0% ,%2, %4, 6%, 6%, 8%, 8%, 01%) , على صفائح من الزجاج وذلك بإستعمال طريقة الرش الهوائي ,أين تم دراسة تأثير التطعيم على خواص الطبقات المترسبة, تم إستخدام العديد من النقنيات لتوصيف أغشيتنا :حيود الأشعة السينية للخصائص البنيوية , مطيافية الأشتعة المورسبة, تم إستخدام العديد من التقنيات لتوصيف أغشيتنا :حيود الأشعة السينية للخصائص البنيوية , مطيافية الأشتم الطبقات المترسبة, تم إستخدام العديد من التقنيات لتوصيف أغشيتنا :حيود الأشعة السينية للخصائص البنيوية , مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية للخصائص الصوئية و تقنية المسابر الأربعة للخصائص الكهريائية. تظهر العينات المودعة أن أغشيتنا لها بنية متعددة البلورات ذات بنية مكعبية سبينبل في الإتجاه المفضل (111) عند الزاوية $^{\circ}$ 1850.9 = θ , تبلغ أغشيتنا لها بنية متعددة البلورات ذات بنية مكعبية سبينبل في الإتجاه المفضل (111) عند الزاوية $^{\circ}$ 1800.9 = θ , تبلغ أغشيتنا لها بنية متعددة البلورات ذات بنية مكعبية سبينبل في الإتجاه المفضل (111) عند الزاوية $^{\circ}$ 1800.9 = θ , تبلغ أغشيتنا لها بنية متعددة البلورات ذات بنية مكعبية سبينبل في الإتجاه المفضل (111) عند الزاوية $^{\circ}$ 1800.9 = θ , تبلغ مطيافية الأعمية للنفاذية (20.01%) عند نسبة التطعيم (%10) من اللانثانوم في المجال المرئي حسب ما أظهرته مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية وأن أخفض مستوي طاقة الفجوة عند (%8) والمساوية إلى المرعي لهرته مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية وأن أخفض مستوي طاقة الفجوة عند (%8) والمساوية إلى المرعي الموريه بلى رفع مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية وأن أخفض مستوي طاقة الفجوة عند (%8) والمساوية إلى ((eV)) مطيافية الذي التطعيم يكمن في خفض المقاومية التي تؤدي بدورها إلى رفع مطيافية الأشعة الفوق بنفسرية الرول ((eV)) عند نسبة الطعيم يكمن في خفض المقاومية التي تؤدي بدورها إلى رفع مطيافية الأخيرة أقل مايمكن ((-(m))) عند النسبة ((m)) وأكبر مايمكن ($(-(m))^{-1}$).

Abstract

In this work, thin films of cobalt oxide doped with lanthanum were prepared with different grafting rates (0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%), on glass sheets using the aerosol method, where the effect of grafting on Characteristics of the precipitated layers, several techniques were used to characterize our films: X-ray diffraction for structural properties, UV spectroscopy for optical properties, and the four probes technique for electrical properties. The deposited samples show that our films have a polycrystalline structure with a spinable cubic structure in the preferred direction (111) at the angle θ = 9.50581°, the maximum transmittance value is (10.62%) when doped with (10%) of lanthanum in the visible field as shown by spectroscopic Ultraviolet rays and that the lowest energy level of the gap is at 8%) which is equal to Eg2=2.074(eV). We also obtained from the results of the four probes technology that the effect of grafting lies in reducing the resistance, which in turn leads to raising the conductivity, where the latter was as low as possible (1.3652 (Ω/Cm)⁻¹) at the ratio (0%) and as much as possible (9.9409 (Ω/Cm)⁻¹) at (%4).