

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



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
تخصص فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

يوبي سلمى

يوم: 10/06/2024

دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية للشرايح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم

لجنة المناقشة:

رئيس	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	منصر منصور
مقرر	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	بن الشارف زهية
مناقش	أ. د.	جامعة محمد خيضر بسكرة	العائل السعيد

السنة الجامعية: 2023-2024

الإهداء

من قال أنا لها "نالها"

لم تكن الرحلة قصيرة و لا ينبغي لها أم تكون،

لم يكن الحلم قريبا و لا الطريق كان محفوا بالتسهيلات،

لكن فعلتها و نلتها.

الحمد لله حبا و شكرا و امتنانا على البدء و الختام، وآخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين، بعد

تعب و مشقة دامت خمس سنوات ها أنا أقف على عتبة تخرجي و أقف على ما كان بالأمس

حلما و الآن أصبح حقيقة لأجني ثمار تعبي و ارفع قبعتي فخرا وفرحا، فالله لك الحمد منك

التوفيق و الوصول لهذا النجاح و تحقيق هذا الحلم.

اهدي هذا العمل أيضا إلى من قال سبحانه و تعالى في حقهما "وقل ربي ارحمهما كما ربياني

صغيرا" إلى والدي اللذين جعل مني إنسانة أفضل.

إلى جميع إخوتي و أخواتي حفظهم الله

إلى من قضيت معهم السنين و طويونا صفحات من العلم سويا ولمن جعلوا المشوار أجمل

بالذكريات (جميع زميلاتي دون استثناء)

إلى كل من كان له فضل في تعليمي منذ بداية مسيرتي إلى حد النهاية.

شكر و عرفان

جزيل الشكر والامتنان لجميع أساتذتي المحترمين.

أتقدم بالشكر الجزيل و العرفان بالجميل إلى الأستاذة صاحبة الفضل في إتمام هذا

العمل بإذن الله الأستاذة المحترمة:

بن الشارف زهية.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة المكونة من الأستاذين الفاضلين:

الأستاذة: منصر منصوره والأستاذ: العاقل السعيد

كل الشكر و الامتنان لكل أعضاء مخبر الفيزياء

والكيمياء لجامعة محمد خيضر بسكرة.

وأتقدم بالشكر الجزيل لكل أعضاء مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة

وتطبيقاتها لجامعة محمد خيضر بسكرة.

الفهرس

الإهداء

شكر و عرفان

الفهرس

1	مقدمة عامة
2	المراجع
3	الفصل الأول
3	عموميات حول أكسيد الكوبالت
- 4 -	I. 1. مقدمة
- 4 -	I. 2. أكاسيد المعادن الانتقالية (TMOs)
- 4 -	I. 3. بنية الاسبنيل
- 5 -	I. 4. ماهو الكوبالت
- 5 -	I. 1.4. اكتشافه
- 6 -	I. 2.4. تعريفه
- 6 -	I. 5. بنية الكوبالت
- 7 -	I. 6. الخصائص العامة للكوبالت
- 8 -	I. 7. التطبيقات
- 8 -	I. 8. أكاسيد الكوبالت
- 8 -	I. 8.1. أكسيد الكوبالت من نوع CoO
- 9 -	I. 1.1.8. الخواص الفيزيائية و الكيميائية لCoO
- 9 -	I. 2.8. أكسيد الكوبالت من نوع Co ₂ O ₃
- 10 -	I. 3.8. أكسيد الكوبالت من نوع Co ₃ O ₄
- 10 -	I. 1.3.8. التركيب البلوري
- 10 -	I. 2.3.8. الخواص الفيزيائية و الكيميائية لCo ₃ O ₄
- 11 -	I. 3.3.8. الخواص المغناطيسية
- 12 -	I. 4.3.8. الخواص الكهربائية
- 13 -	I. 5.3.8. الخواص الضوئية
- 15 -	I. 6.3.8. تطبيقات Co ₃ O ₄
- 16 -	I. 9. أكسيد الزنك Zn
- 16 -	I. 1.9. الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للزنك
- 16 -	I. 10. أكسيد القصدير SnO ₂
- 17 -	I. 1.10. خصائص أكسيد القصدير
- 18 -	الخاتمة

19 -	مراجع الفصل الأول
22	الفصل الثاني
22	عموميات حول الشرائح الرقيقة و طرق التحليل
23 -	II .1. مقدمة
23 -	II .2. لمحة تاريخية
24 -	II .3. الشرائح الرقيقة
24 -	II .1.3. مفهوم الشرائح الرقيقة
24 -	II .2.3. تطبيقات الشرائح الرقيقة
25 -	II .3.3. مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة
25 -	II .4.3. آليات تشكل الشرائح الرقيقة
26 -	II .5.3. نمو الشرائح الرقيقة
27 -	II .6.3. أنماط نمو الشرائح الرقيقة
28 -	II .4. طرق ترسيب الشرائح الرقيقة
29 -	II .1.4. الطرق الفيزيائية للترسيب
29 -	II .1.1.4. الترسيب الفيزيائي للأبخرة pvd
32 -	II .2.1.4. طريقة الرش بالأمواج الصوتية
32 -	II .2.4. الطرق الكيميائية للترسيب
32 -	II .1.2.4. الترسيب الكيميائي للأبخرة cvd
33 -	II .2.2.4. تقنية المحلول الهلامي (sol-gel)
35 -	II .3.2.4. تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
37 -	II .5. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
37 -	II .6. طرق معاينة الشرائح الرقيقة
37 -	II .1.6. الخصائص البنيوية
37 -	II .1.1.6. انعراج الأشعة السينية DRX
37 -	II .2.1.6. مبدأ انعراج الأشعة السينية
38 -	II .3.1.6. جهاز انعراج الأشعة السينية
39 -	II .4.1.6. العوامل البنيوية
40 -	II .2.6. الخصائص الضوئية
40 -	II .1.2.6. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV – VIS
41 -	II .2.2.6. تحديد معامل الامتصاص (α)
42 -	II .3.2.6. تحديد عرض الفاصل الطاقى Eg
42 -	II .4.2.6. تحديد طاقة أورباخ Eu
42 -	II .3.6. الخصائص الكهربائية

- 42 - II. 1.3.6. تقنية النقاط الأربعة
- 44 - الخاتمة
- 45 - مراجع الفصل الثاني
48..... الفصل الثالث
48..... تحضير العينات، تحليل النتائج و مناقشتها
- 49 - III.1. مقدمة
- 49 - III.2. تحضير و ترسيب الشرائح بتقنية الرش بالانحلال الحراري
- 49 - III.1.2. التركيب التجريبي للجهاز
- 50 - III.3. تحضير الشرائح الرقيقة
- 50 - III.1.3. اختيار المساند
- 50 - III.2.3. تنظيف المساند
- 50 - III.3.3. ترسيب الشرائح الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري
- 51 - III.4. المواد الكيميائية المستعملة
- 51 - III.1.4. تحضير المحاليل
- 52 - III.2.4. طريقة حساب نسب التطعيم
- 52 - III.3.4. الشروط التجريبية
- 53 - III.4.4. مراحل ترسيب الشرائح الرقيقة من CO_3O_4
- 53 - III.5. الخصائص البنيوية
- 53 - III.1.5. حيود الأشعة السينية
- 56 - III.2.5. تحديد ثابت الشبكة
- 56 - III.3.5. القد الحبيبي D
- 57 - III.4.5. التشوه
- 58 - III.5.5. تحديد كثافة الانخلاعات δ
- 59 - III.6.5. سمك الشريحة
- 60 - III.6. الخواص البصرية
- 60 - III.1.6. النفاذية
- 62 - III.2.6. النطاق الممنوع Eg
- 64 - III.3.6. طاقة أورباخ E_u

- 66 - III.7. الخصائص الكهربائية
- 68 - مراجع الفصل الثالث
- 71 - خاتمة عامة
- 73 - ملخص

مقدمة

مقدمة عامة:

في مجال البحث العلمي تحظى الأكاسيد المعدنية الانتقالية باهتمام كبير في العديد من مجالات العلوم والتكنولوجيا وذلك بسبب خصائصها الفريدة مثل الوفرة والخصائص المغناطيسية والبصرية والكهروكيميائية. حيث تسمح هذه الخصائص بتطبيق هذه الأكاسيد في شتى الميادين التكنولوجية كتحزين الطاقة وأجهزة الاستشعار [1].

تعتبر هذه الأكاسيد من أكثر العناصر الموجودة في الأرض حيث تتكون من مزيج من المعادن الانتقالية والأكسجين، وهي عبارة عن عوازل وأشباه موصلات ومن بين هذه الأكاسيد المعدنية الانتقالية يعتبر أكسيد الكوبالت أحد أكثر الأكاسيد التي تمت دراستها والذي يمكن ان يتكون بثلاث أشكال وهي (CoO) و (Co₂O₃) و (Co₃O₄) ، من الصعب الحصول على CoO بسبب عدم استقراره في درجة حرارة الغرفة. ويتم تحويل Co₂O₃ إلى Co₃O₄ بسهولة لذلك نقول أنها المرحلة الأكثر استقرارا وهذا هو سبب اهتمام الباحثين [2].

أكسيد الكوبالت هو من الأكاسيد المعدنية الانتقالية ومن أشباه موصلات من النوع p، مستقر ويحتوي على نطاقين مباشرين في درجة حرارة الغرفة تبلغ 1.48 و 2.19 إلكترون فولط. يتبلور في بنية سنبل المكعب حيث تحتل أيونات Co²⁺ موقع رباعي السطوح و Co³⁺ موقع ثماني السطوح، مع ثبات درجة الحرارة امتصاص عال في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (VIS-UV) و مقاومة ميكانيكية عالية [3,4].

يمكن تطوير طبقات أكسيد الكوبالت وذلك باستخدام طرق وتقنيات مختلفة مثل ترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD وترسيب الكيميائي للأبخرة CVD ، من بين هذه التقنيات تقنية الرش بالانحلال الحراري حيث هي تقنية بسيطة للغاية و فعالة من حيث التكلفة ومن مزاياها ترسيب طبقات رقيقة مع التحكم في السماكة والتكوين [5] ، قمنا باستخدام هذه التقنية في هذا العمل بغرض دراسة تأثير تطعيم القصدير والزنك على الخواص البصرية والكهربائية لأكسيد الكوبالت على مساند زجاجية بنسب مختلفة، وتمت الدراسة لهذا العمل في ثلاث فصول وهي:

الفصل الأول: يشمل دراسة عامة حول أكسيد الكوبالت من خلال ذكر خصائصه (المغناطيسية، البنيوية، الضوئية، الكهربائية) و وصف تفصيلي للمادة المدروسة و مجال تطبيقاته المتعددة.

الفصل الثاني: يقدم تعريف الشرائح الرقيقة و تقنيات الترسيب سواء كانت فيزيائية أو كيميائية، بالأخص تقنية الرش بالانحلال الحراري التي قمنا باستخدامها في هذا العمل، و كذلك تقديم وصف للأجهزة المعاينة والتشخيص للشرائح الرقيقة منها انعراج الأشعة السينية و تقنية المسابر الأربعة.

الفصل الثالث: في الأخير تم تخصيص محصلة للمناقشة والنتائج التي تم الحصول عليها من خلال ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الكوبالت المطعم بالقصدير والزنك بتركيز مختلفة.

المراجع:

- [1] A. Tyagi, S. Banerjee, J. Cherusseri, & K. K. Kar, «Characteristics of transition metal oxides». Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics (2020) 91-123.
- [2] R. Xu, J. Wang, Q. Li, G. Sun, E. Wang, S. Li, J. Gu, & M. Ju, «Porous cobalt oxide (Co_3O_4) nanorods: facile syntheses, optical property, and application in lithium-ion batteries», J. Solid State Chem. 182 (2009) 3177–3182.
- [3] A. El Bachiri, L. Soussi, O. Karzazi, A. Louardi, A. Rmili, H. Erguig, & B. El Idrissi, « Electrochromic and photoluminescence properties of cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis ». Spectroscopy Letters 52 (2019) 66-73.
- [4] E. Saptura, S. Muhammad, H. Sun, H. Ang, M.O.Tade, and S.Wang, « A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions» , Journal of Colloid and Interface Science 407 (2013) 467–473.
- [5] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, & M. D. Dramićanin, « Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials». Nanomaterials for Green Energy (2018) 55–81.

الفصل الأول:

عموميات حول أكسيد
الكوبالت

I. 1. مقدمة:

شهدت المواد المبنية عن الكوبالت (Co) اهتماما كبيرا من قبل الباحثين مجددا و ذلك منذ تطور و تقدم طرق تحضير الطبقات الرقيقة بما فيها متعددة الطبقات أو السبائك [1]. وعلى الرغم من أهميتها التكنولوجية إلا أن كمية المعلومات المتاحة والمتحصل عليها حول Co_3O_4 مازالت محدودة [2].

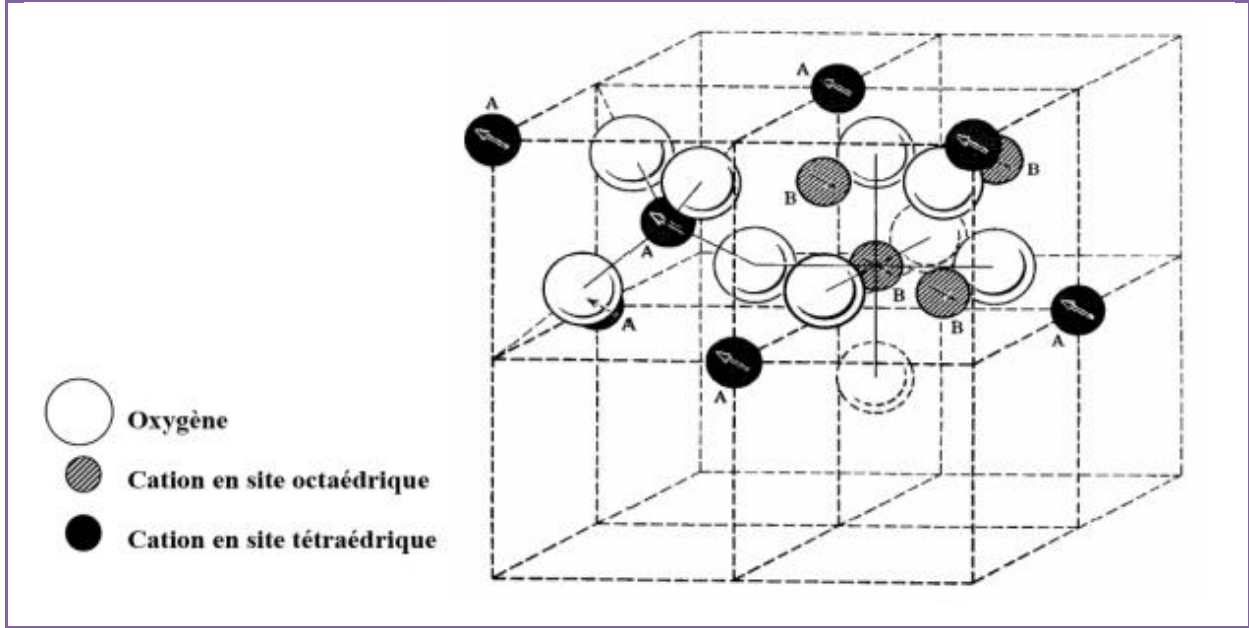
I. 2. أكاسيد المعادن الانتقالية (TMOs) :

أكاسيد المعادن هي معادن شائعة يمكن استخراجها وجمعها وتفاعلها لإنتاج مواد خام مفيدة [3]. معظم أكاسيد المعادن الانتقالية غير سامة و مستقرة كيميائيا و ذات مواد وفيرة غالبا ما تكون تصنع بطرق غير مكلفة في الظروف المحيطة [4].

تتميز أكاسيد المعادن الانتقالية (TMOs) بخصائص وظيفية تتراوح من أبسط الأكاسيد الثنائية إلى مركبات أكاسيد أكثر تعقيدا و تتراوح هذه الخواص سلوكا عازلا أو معدنيا إلى سلوك كهربائي أو مغناطيسي أو المقاومة المغناطيسية أو فائقة التوصيل [4]. واليوم تتعدد المواد القائمة على أكاسيد المعادن الانتقالية بقدر تنوعها ويمكن أن تكون هذه المواد بلورية أو غير بلورية أو نقية أو مختلطة أو على شكل مركبات ذات أحجام كبيرة كلية أو متناهية في الصغر أو نانومترية، بعبارة أخرى يمكن أن نقول أنها مستخدمة في أشكال لا حصر لها وتطبيقاتها هي سلوكها الكهربائي و البصري و الحراري و الميكانيكي، ولعل اهتمامها الأكبر تكمن في إمكانية تعديل خواصها بطرق مختلفة [5].

I. 3. بنية الاسبنيل:

تم تحديد بنية الاسبنيل لأول مرة بواسطة Bragg و Nishikawa عام 1915 [6]. في الأكاسيد ذات البنية الاسبنيلية تشكل O^{2-} تشكل وجها لشبكة مكعبة متمركزة الوجوه مما يحدد المواقع الكاتونية رباعية الأسطح بالرمز A و المواقع ثمانية الأسطح بالرمز B. خلية الوحدة عبارة عن خلية معينة تحتوي على مجموعتين من شكل AB_2O_4 ، نظرا لأنه ليس مناسباً لوصف البنية، و سيتم وصف أصغر شبكة مكعبة متعددة. تحتوي هذه الشبكة على 32 ذرة أكسجين و التي تحدد 32 موقعا B و 64 موقعا A، تشغل الكاتونيات 8 مواقع A و 16 موقع B فقط، أصغر شبكة مكعبة تحتوي على 8 مجموعات من النوع AB_2O_4 [7].



شكل (I - 1) : شبكة أولية لبنية الاسبنيل توضح مواضع الأيونات في مكعبين متجاورين [7] .

I .4. ما هو الكوبالت؟:

I .1.4. اكتشافه:

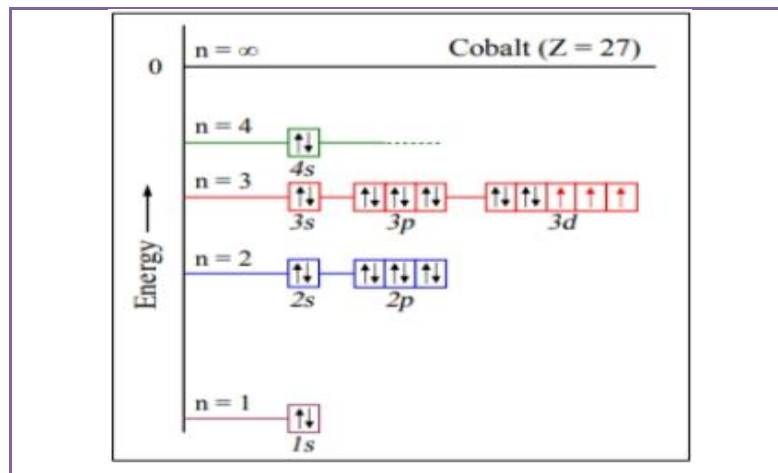
اكتشف في السويد من طرف الكيميائي جورج برانندت (Georg Brandt) في عام (1694-1768) مع والده، كان له منجما يقوم فيه بإجراء التجارب الكيميائية الأولية، كان يجد صعوبة في عزل النحاس من الخام لكن في عام 1735 استطاع أن يفصل عنصر جديد أطلق عليه "الكوبالت" و مع ذلك لم يتم عزله كعنصر معدني حتى القرن الثامن عشر [3] .



الشكل (I - 2) : الكوبالت على شكل معدن [9] .

I. 2.4. تعريفه:

هو فلز انتقالي مغناطيسي حديدي، رمزه الكيميائي Co يحتل المرتبة 27 في الجدول الدوري، وهو معدن يشترك في خصائصه مع الحديد و النيكل، وله التركيب الالكتروني $[Ar] 4s^2 3d^7$ يتميز بكونه صلبا ولونه رمادي لامع، وهو واحد من العناصر الـ 33 الأكثر وفرة في القشرة الأرضية. ويعتبر أول فلز انتقالي في المجموعة VIII B [10] ، حيث لا يتفاعل مع الماء و لا مع الهواء عند درجة حرارة الغرفة، يمكن أن يكون بحالات أكسدة +2 و +3 وتعتبر الحالة (Co^{+2}) الأكثر استقرارا في اغلب الظروف البيئية [11] .

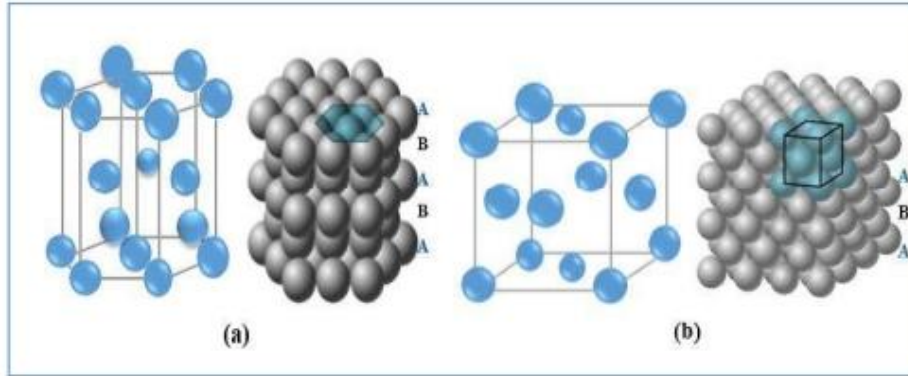


الشكل (I -3) :مخطط يوضح هيكل الكوبالت الالكترونية [12] .

للكوبالت نظائر عديدة بأعداد تتراوح كتلتها بين 47 و 77، لكن هناك نظير واحد مستقر هو الكوبالت 59، الذي تعطى له كتلة قياسية تقدر $58.933195 u$ [13] ، أما النظائر الأخرى فهي إشعاعية، ويعتبر الكوبالت 60 النظير الأكثر طولاً لنصف عمره و الذي يبلغ 5.2714 سنة، يليه الكوبالت 57 الذي يبلغ نصف عمره 271.8 يوماً، من الرغم من اختلاف هاته النظائر في الاستقرار إلا أنها لها نفس سلوك المواد الكيميائية [14] .

I. 5. بنية الكوبالت:

يمكن للكوبالت أن يتبلور في بنيتين هما: بنية سداسية أو مكعبة متمركزة الوجه.
في الشكل التالي يوضح هاتين البنيتين حيث: a- بنية سداسية.
b- بنية مكعبة متمركزة الوجوه.



الشكل (I - 4) :رسم توضيحي يمثل بنية الكوبالت [15] .

6. I الخصائص العامة للكوبالت:

يمكن أن نلخص هذه الخصائص (فيزيائية - كيميائية) للكوبالت في الجدول التالي:

الخصائص	القيم
الصيغة الجزيئية	Co
الحالة الفيزيائية	صلب
الكثافة	8,83 (g/cm ³)
نقطة الانصهار	1495 ° C
نقطة التبخر (درجة حرارة البخار)	1530 ° C
نصف قطر الأيون	0,58 Å
نقطة الغليان	2 927 ° C
دالة العمل	5 eV
الكتلة الذرية	58,9332 g/mol
المقاومية الكهربائية عند 20 ° C تحت ضغط جوي واحد Bar	6,24 μΩ.cm
الحالة المغناطيسية	μferro = 1,72 μB (hcp) μferro = 1,85 μB (fcc) μpara = 3,13 μB (T > TC)
نقطة كوري Curie	1 111 ° C

السلوك المغناطيسي	ATC=1121°C, transition Ferromagnétique paramagnétique
-------------------	---

الجدول (I - 1) : جدول يمثل القيم المقاسة المتعلقة بخصائص الكوبالت [16] .

I. 7. التطبيقات:

للكوبالت تطبيقات مختلفة يمكن استخدامها في السبائك مثل:

- السبائك الفائقة لأجزاء معينة من توربينات الغاز و السبائك المقاومة للتآكل.
- المغناطيسيات و وسائط التسجيل المغناطيسية [17] .
- يستخدم كمصفوفة للكربيدات المعدنية و الأدوات الماسية التي تستعمل في التصنيع و القطع أو قطع المعدات الثقيلة.
- يستعمل كمحفز لمختلف التفاعلات سواء في صناعات الكيماوية و البيتروكيماوية.
- يستخدم على شكل كربوكسيالات كعامل مسرع.
- استخدام مركبات الكوبالت كصبغيات خاوية (زرعاء - خضراء) ولايزال موجود في صناعات البلورات و السيراميك [18] .

I. 8. أكاسيد الكوبالت:

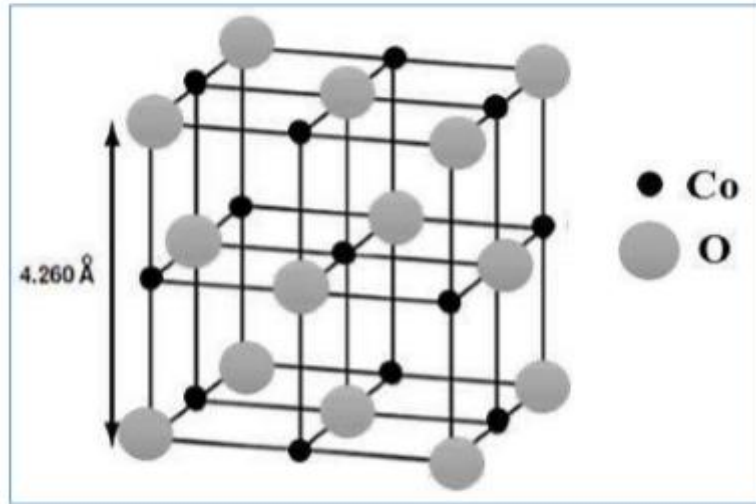
أكسيد الكوبالت هو واحد من أكاسيد المواد المتعددة الاستخدامات ويعد كذلك من أكثر الأكاسيد للمعادن الانتقالية تنوعا، يوجد في ثلاثة أشكال بلورية مختلفة من نوع p، وهي أكسيد الكوبالت CoO، وأكسيد الكوبالت Co₂O₃، و أكسيد الكوبالت Co₂O₃، حيث يستخدم أكسيد الكوبالت Co₂O₃ في معظم الأبحاث بسبب استقراره الكيميائي.

و يمكن أن تأخذ بلورات أكسيد الكوبالت الأشكال ثلاث: (I) Co O ، (II) Co₂O₃ ، Co₃O₄ (II , III) [11] .

I. 8. 1. أكسيد الكوبالت من نوع CoO:

هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية CoO يكون على شكل مسحوق بلوري لونه أخضر زيتوني في الحالة النقية، ويكون لونه رمادي داكن في الحالة الشائبة، أما في حالة الرطوبة فإنه يتأكسد بسهولة الى هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي. ويظهر سلوكا مضادا لأكسيد الكوبالت الأحادي CoO

للمغناطيسية عند درجة حرارة نيل Néel التي تبلغ 290 كلفن، ومع ذلك تختلف هاته القيمة في هياكل الأفلام بحيث تتغير قليلا وذلك اعتمادا على سمك CoO، هيكلته البلورية من نوع fcc هيكل من نوع NaCl (لاحظ الشكل) يظهر كتداخل بين شبكات Co^{+2} و O^{-2} ، ثابت الشبكة لهذه البنية $a=4.260 \text{ \AA}$ ، ويكون التوزيع الإلكتروني CoO هو Co 3d و O 2p . [1].



الشكل (I - 5) : البنية البلورية لأكسيد الكوبالت الأحادي [19].

I. 1.1.8. الخواص الفيزيائية و الكيميائية لCoO :

الخواص الفيزيائية و الكيميائية.	
CoO	الصيغة الجزيئية.
74.93 g/mol	الكتلة المولية.
6.45 g/mol	الكثافة.
1795 C°	نقطة الانصهار.
علميا لا يتحلل في الماء	الذوبانية في الماء.

جدول (I - 2) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لCoO .

I. 2.8. أكسيد الكوبالت من نوع Co_2O_3 :

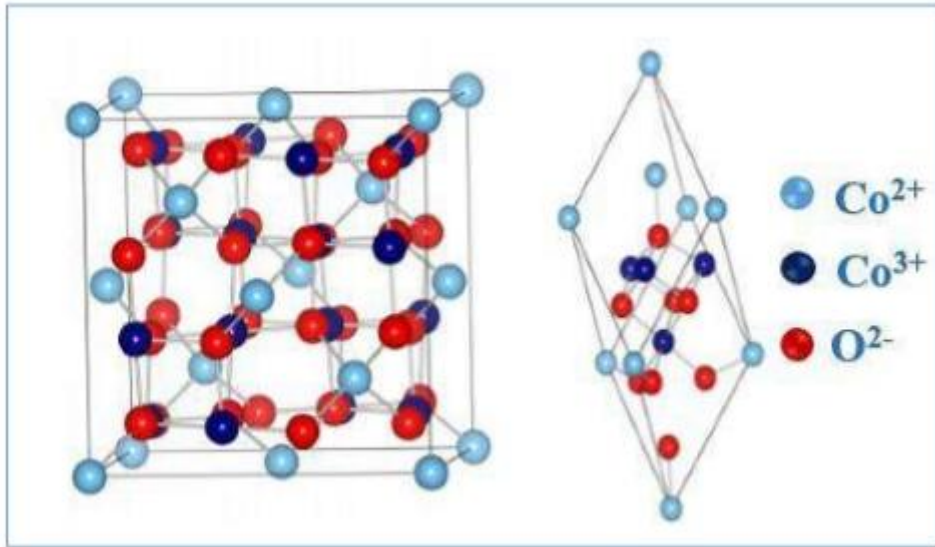
هذا النوع من الأكسيد غير قابل للاستقرار بشكل كبير ولم يتم التحقق من وجوده في الحالة الصلبة بشكل واضح حتى الآن، يفترض أن يكون Co_2O_3 في حالة هيكل سداسية hcp مع ثابت الشبكة $a=4.640 \text{ \AA}$ و $c=5.750 \text{ \AA}$ ، حيث درس Brundle وآخرون تفاعل الأكسجين والهواء مع أسطح الكوبالت

النقية باستخدام التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS) ولم يتمكنوا من إثبات وجود سبيكة Co_2O_3 . [1].

I. 3.8. أكسيد الكوبالت من نوع Co_3O_4 :

I. 1.3.8. التركيب البلوري:

في ظل الظروف PA و RT (درجة الحرارة و الضغط) تفضل الديناميكا الحرارية أكسيد Co_3O_4 (رباعي أكسيد ثلاثي الكوبالت) الذي يتبلور في نفس بنية الاسبينيل المكعب مثل Fe_3O_4 ، يبلغ ثابت الشبكة 8.080Å ومجموعة الفضاء Fd_3 (نوع Al_2MgO_4) ويعد هذا النوع أكثر تعقيدا من أكسيد الكوبالت الأحادي على عكس CoO ، يحتوي على نوعين من الأيونات Co^{+2} (II) في شكل رباعي السطوح و Co^{+3} (III) في شكل ثماني السطوح. المسافة بين الذرات CoO تساوي 1.929Å و 1.916Å في الحالتين الرباعية و ثمانية السطوح على التوالي بينما 2.130Å في خلية Co_3O_4 ، يوجد 32 من O^{2-} و 8 من Co^{+2} (في مواقع 8a) و 16Co^{+3} (في مواقع 16d)، مما يعطي خلية مكونة من 56 ذرة [19]، لاحظ الشكل.



الشكل (I-6) : رسم توضيحي لبنية Co_3O_4 (شبكة على اليسار، وخلية بدائية على اليمين) [2].

I. 2.3.8. الخواص الفيزيائية و الكيميائية ل Co_3O_4 :

الجدول التالي يمثل لهذه الخصائص:

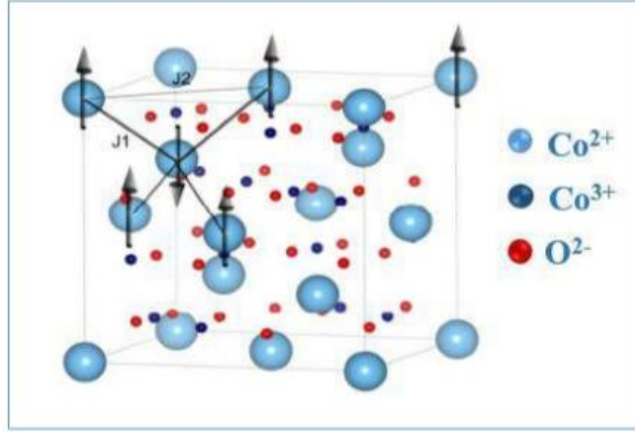
الخواص الفيزيائية و الكيميائية.	
Co ₃ O ₄	الصيغة الكيميائية.
g/mol 240.80	الكتلة المولية.
صلبة سوداء	المظهر.
g/cm ³ 6.07	الكثافة.
1168K	نقطة الانصهار.
1170K	نقطة الغليان.
لا يتحلل في الماء لكن قابل للذوبان في الأحماض.	الذوبانية في الماء.

جدول (I - 3) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ل Co₃O₄

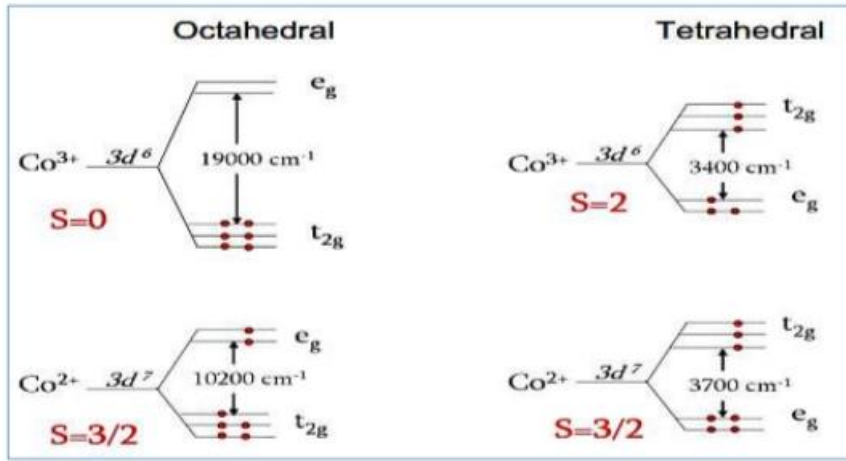
I. 3.3.8. الخواص المغناطيسية:

يحتوي Co₃O₄ على نفس بنية الاسبينيل مثل Fe₃O₄ ، مع وجود CO⁺² في مواقع رباعية السطوح و CO⁺³ في مواقع ثمانية السطوح، في هذا النوع من الاسبينيل تكون التفاعلات بارا مغناطيسية بين المواقع الرباعية و الثمانية هي المسيطرة، و يعتمد العزم المغناطيسي لايونات Co على حالة الأكسدة و أيضا على تماثل المجال البلوري الذي يحدد تقسيم حالات t_{2g} و e_g على سبنيل المثال بالنسبة ل Co₃O₄، فان الايونات CO⁺² في رباعي السطوح لا يحتفظ بالعزم المغناطيسي لذلك لا يوجد تفاعلات بارامغناطيسية بين ايونات Co الرباعية و ثمانية السطوح لذلك نقول أن بارا مغناطيسية في مواقع ثمانية السطوح هي السائدة لهذا الأكسدة عند درجات حرارة نييل Néel منخفضة وتكون 40 كلفن [20] ، و عزم CO⁺² في حالة البارامغناطيسية هو 3.26 Ib عند 4.2 كلفن [21] انظر شكل (I - 7) .

بالعودة إلى الوصف الالكتروني يمكننا وصف 6 حالات مختلفة موضحة في شكل (I - 8) بما في ذلك الحالة d ذات التماثل t_{eg} الموجودة في ايونات CO⁺³ و CO⁺² ، تنقسم إلى مدارات مغزلية مختلفة التفاعل بسبب التفاعل التبادلي بين e_g و t_{2g} ، مدارات eg⁻² Co أعلى طاقة من مدارات t_{2g} CO⁺²، ومن ثم المساهمة الرئيسية في كمية الحرارة الذرية ل CO⁺² يكون تأين من مدارات الثلاثة المشغولة بناءا على ذلك فان خواص العزم المغناطيسي لايونات CO⁺² يعطي القيمة التجريبية 3.26 μB = CO⁺² μ. بالإضافة إلى ذلك يتميز Co₃O₄ على أنها ليست بارا مغناطيسية فقط بل شبه موصلة أيضا [22] .



الشكل (I - 8) : رسم تخطيطي للتكوين البارا مغناطيسية و معامل اقتران Co_3O_4 [2] .



الشكل (I - 9) : يمثل رسم تخطيطي لانقسام النطاق ثلاثي الأبعاد لايونات Co^{+2} و Co^{+3} في وجود مواقع الرباعية و الثمانية [20] .

4.3.8. I. الخواص الكهربائية:

تعتبر خواص التوصيل الكهربائي في Co_3O_4 كما هو حال في معظم أكاسيد الاسبنيل، عموماً ما يتم تفسيرها بظاهرة القفز لاكسيدات أي البولارونات الصغيرة، و البرلارون هو كيان مكون من ثقب أو إلكترون المحبوس و المصحوب بالاستقطاب الذي يحدثه عند إدخال مادة صلبة أيونية وفق Verwey، وهذه القفزات تكون ممكنة بين كاتيونات العنصر نفسه التي تملك حالات تأين مختلفة بوحدة واحدة وتشغل مواقع بلورية متكافئة، و تزداد احتمالية القفز بين مواقع ثمانية السطوح لان المسافة بين هذه المواقع اصغر من المسافة بين المواقع رباعية السطوح.

يكون Co_3O_4 عازلاً في درجة حرارة الغرفة و يكون التوزيع بحيث لا يوجد كاتيون له درجات حرارة مختلفة من التكافؤ على نفس الموقع البلوري للسماح بنقل الشحنة عن طريق القفز، وتكون قياسات المقاومة

النوعية على بلورة واحدة من رتبة $106 \Omega \cdot \text{cm}$ ، ومع ذلك تم الحصول على قيم المقاومة اقل من رتبة $5.1104 \Omega \cdot \text{cm}$ في الأدبيات الخاصة بالسيراميك.

يمكن تفسير الانخفاض في المقاومة من خلال قياس فرعي للمركب من خلال قياس الأكسجين تحت المتكافئ للمركب و الذي سيتعين تقليل جزء من Co^{+3} إلى Co^{+2} في موقع الأكتاهيدرا لاستعادة الحياد الكهربائي و من ثم يصبح التوصيل الكهربائي ممكنا عن طريق التنقل ممكنا. عادة ما يكون Co_3O_4 شبه موصل من نوع p في درجة حرارة الغرفة وذلك عن طريق الفلم أو السيراميك [23].

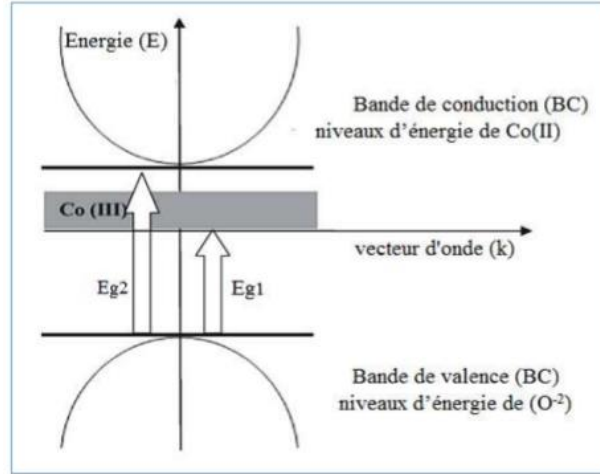
I. 5.3.8. الخواص الضوئية:

يحتوي النشاط التحفيزي الضوئي لمركب Co_3O_4 بامتصاص الضوء المرئي و التأثيرات الكهروكيميائية الضوئية [24]، تظهر نفاذية عالية في نطاق الضوء المرئي ($\sim 85\%$ من Co_3O_4 النقي وبين 60% و 75% لجميع العينات) و يعزى ذلك إلى تجانس هيكلي أفضل. ومن المعروف أن Co_3O_4 (أي $2\text{O}_4 [\text{Co}^{3+} + \text{Co}^{2+}]$)

له بنية بلورية اسبنيلية عادية، مع العلم أن أيونات Co^{+2} تشغل المواقع رباعية السطوح و الأيونات Co^{+3} تشغل مواقع ثمانية السطوح، بما أن حالات p لأيونات O^{-2} تقع بالقرب من حالات d لأيونات Co^{+3} فيمكن أن تخضع الإلكترونات للانتقال بسهولة عند درجات حرارة منخفضة، تنقسم هذه الذروة و ينتج عن ذلك وجود ثنائي يقابل

$\text{p} (\text{O}^{-2}) \rightarrow \text{eg} (\text{Co}^{+3})$ و $\text{p} (\text{O}^{-2}) \rightarrow \text{t}_2 (\text{Co}^{+2})$ التي تسمى انتقالات طاقة فجوة النطاق (Eg1 و Eg2) ويجب أن تكون الحافة العليا للفجوة ترتبط بانتقال الشحنة $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{+2}$ (التكافؤ في نطاق التوصيل للإثارة)، و الجزء السفلي من فجوة النطاق المرتبط بانتقال شحنة $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{O}^{-2}$ (مع وجود مستوي Co^{+3} أسفل نطاق التوصيل) [25].

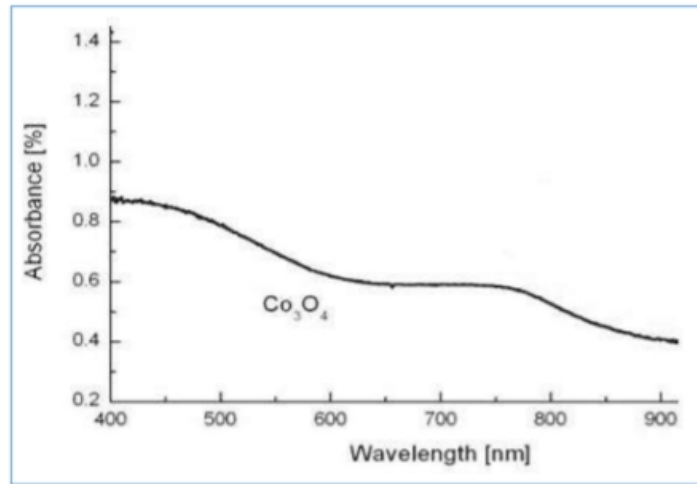
يمكن أن تعزى الزيادة في فجوة نطاق الجسيمات Co_3O_4 النانوية إلى تأثيرات الحصر الكمي، قد يكون أحد أسباب الانزياح الأزرق في فجوة نطاق الطاقة وقد يرجع إلى حقيقة أنه إذا كان حجم أشباه الموصلات صغيرا بما فيه الكفاية فان تفاعلات إلكترون-ثقب مع الواجهة يكون قويا [19]. يقترح Jacqwer Pankove أن فجوة نطاق الطاقة المتعددة الشرائح الرقيقة Co_3O_4 قد تكون بسبب انحطاط نطاق التكافؤ، بالإضافة إلى ذلك فان التوصيل الكهربائي من Co_3O_4 يحدث من خلال القفز بين تكافؤين مختلفين من أيونات الكوبالت المختلفة. ويرد تمثيل تخطيطي لبنية نطاق ل Co_3O_4 النقي في الشكل (I-9) [26].



الشكل (I - 10) : تمثيل تخطيطي لبنية نطاق الطاقة في Co_3O_4 [19] .

يتميز طيف امتصاص Co_3O_4 بنطاقين للامتصاص أحدهما في نطاق الأشعة البنفسجية (UV)

و الآخر في نطاق الأشعة المرئية (VIS) لاحظ الشكل التالي (I - 10) .

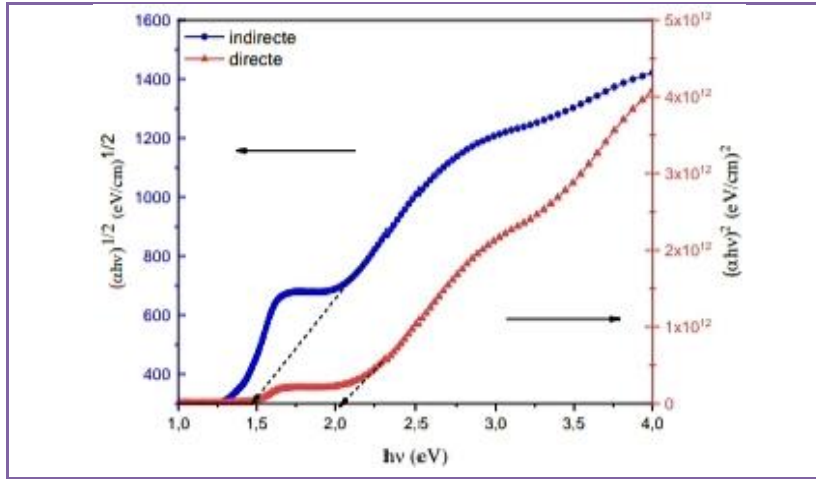


الشكل (I - 11) : امتصاصية Co_3O_4 في شكل طبقة بدلالة طول الموجة [23] .

و يعزي نطاق الامتصاص الأول عند 400 نانو متر إلى انتقال الشحنة المختلط بين ذرات أيون - كاتيون، أي انتقال الشحنة O^{2-} (2p6) إلى مدارات Co^{+2} (3d7) ، يمكن تفسير وجود نطاق الامتصاص عند حوالي 700 نانو متر من خلال انتقال الشحنة بين الذرات كاتيون - كاتيون من المدارات d (t2g) من كاتيون Co^{+3} للكاتيون في موقع ثماني السطوح و المدارات d (t2) للكاتيون Co^{+2} في موقع رباعي السطوح [23] .

بالإضافة الى ذلك من الممكن تحديد قيمة E_g من خلال تقاطع الاستقرار الخطي ل (x) مع محور

الفواصل (hu) .



الشكل (I -12) :تحديد فجوة الطاقة

توجد فجوتان مرتبطتان بجهتي امتصاص الملحوظة في الشكل (I -11) و بالتالي تتطابق النتائج التي تم الحصول عليها مع قيم انتقالات فجوة الطاقة $E_{g1}=1.5\text{eV}$ و $E_{g2}=2\text{eV}$. تعتبر القيم القريبة و الأقل من 2eV بنقل الشحنة $\text{Co}^{+3}\text{d}(t_2g)\rightarrow\text{Co}^{+2}\text{d}(t_2g)$ ، و لوحظ لأعلى فجوة طاقة مرتبطة بنقل الحمل $\text{Co}^{+2}(3d^7)\rightarrow\text{O}^{-2}(2p^7)$ و $\text{Co}^{+3}(3d^6)\rightarrow\text{O}^{-2}(2p^6)$.

I .6.3.8. تطبيقات Co_3O_4 :

يعد أكسيد الكوبالت Co_3O_4 من أحد أكثر الأكاسيد التي خضعت للدراسة بسبب أهميته في مختلف المجالات العلمية، و يعتبر شبه موصل من نوع p وهو من بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي نالت اهتماما كبيرا [19] ، بالإضافة إلى ذلك فإنه يتمتع بخصائص ضوئية و كهربائية و مغناطيسية استثنائية [27] والتي تم استخدامها في تطبيقات مختلفة منها:

- ❖ التحليل الطيفي لأصباغ الملوثة بسبب ارتفاع نسبة السطح/الحجم، منخفض التكلفة، ملاءمتها للبيئة، سهولة تحضيرها، بالإضافة إلى خصائصها الفيزيائية و الكيميائية الممتازة [28] .
- ❖ نشاط التحفيز الضوئي [24] .
- ❖ مكثف فائق [29] .
- ❖ يعتبر Co_3O_4 مرشحا محتملا للمكثفات الفائقة و البطاريات [30] .
- ❖ أجهزة تخزين الطاقة [29،31] بسبب استقراره الكهروكيميائي فإن مادة الانود في بطريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن [32،33] .
- ❖ جهاز استشعار للغازات [33] .
- ❖ ممتص الصدمات الانتقائي للطاقة الشمسية [19] .

- ❖ شبه موصل من نوع p، وخاصة تتصرف على أنها بارا مغناطيسية مع درجة حرارة نيل 290كلفن [26].
- ❖ أظهرت الدراسات أن Co_3O_4 يظهر فجوة نطاق المباشر متعدد الطاقات ($E_{g1}=1.48eV$ و $E_{g2}=2.24eV$) [26].
- ❖ موصلة عالية، كما يتميز أيضا بمقاومة جيدة لمقاومة الصدمات و الأكسدة و الأشعة فوق البنفسجية والتآكل [26].

9. I. أكسيد الزنك :

يعد من المواد الناقلة الشفافة المهمة و ذلك لخصائصه الضوئية الجيدة، غير سام وغير ملوث ومتوفر، وهو عبارة عن مادة شبه ناقلة من النوع n مع عصابة ممنوعة مباشرة واسعة $3.37eV$ عند $300K$ ، وعند مقارنته بالأكاسيد الأخرى فهو مستقر، ومن مميزاته يحتاج إلى درجة حرارة منخفضة [34].

1.9. I. الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد الزنك:

الخاصية	الرمز (الوحدة)	القيمة
كثافة	ρ ($g\text{-cm}^{-3}$)	5.606
مظهر	-	مسحوق أبيض غير متبلور
كتلة المولية	M (g/mol)	81.389
الرائحة	-	بلا رائحة
درجة الانصهار	T_f (k)	2250
بنية البلورية	-	سداسي
نقطة الغليان	C°	2360
نقطة الانصهار	C°	1970/110

جدول (I -4) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للزنك

10. I. أكسيد القصدير SnO_2 :

يعد من أحد أشباه الموصلات التي أثارت اهتمام كبير لأنه يجمع بين المقاومة الكهربائية المنخفضة و الانتقال البصري العالي في المجال الطيفي المرئي و انعكاس الأشعة تحت الحمراء، و كذلك الاستقرار

الكيميائي في مختلف البيئات الحمضية أو الأساسية، حيث تسمح هذه الخصائص باستخدامه في مجموعة متنوعة من الطبقات بما في ذلك الخلايا الشمسية، و استخدامه ككاشف للغاز و مواد الأنود في بطاريات الليثيوم [35].

1.10. I. خصائص أكسيد القصدير:

اسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO ₂
البنية البلورية	رباعي
ثوابت الشبكة البلورية	a=4.738Å / c=3.187Å
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
درجة الغليان	1800-1900
درجة الانصهار	1500-1630
الكتلة المولية	g/mol 150.69
الكثافة	g/cm ³ 3.90

الجدول (I - 5) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزنك

الخاتمة:

في هذا الفصل قمنا بدراسة معلومات عامة حول الكوبالت من خلال خصائصه الضوئية و الكهربية و الفيزيائية و الكيميائية، و كذلك إلى أهم تطبيقاته الواسعة المختلفة في مجالات عديدة.

مراجع الفصل الأول:

- [1] H. Garad, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique: de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université Grenoble (2012).
- [2] Jia Chen, Xifan Wu, Annabella Selloni, « Electronic structure and bonding properties of cobalt Oxide in the spinal structure » (2011).
- [3] Nathaniel Coleman, « Synthesis and characterization of metal doped titanium dioxide, transition metal phosphides, sulfides and thiophosphates for photocatalysis and energy applications », PhD Thesis, University of Iowa, ProQuest Dissertations Publishing, USA, 2015.
- [4] F. A. d. S. LIMA, « Application of Transition-Metal-Oxide-Based Nanostructured Thin Films on Third Generation Solar Cells », PhD Thesis, Universidad Federal Do Ceara, Brazil, 2015.
- [5] S. TERNY, M. C. MOLINA, & M. A. FRECHERO, « Transition metal ions in solid electrolytes. Ceramics and glasses », *Metal Oxide Defects*, Elsevier, (2023). 1-25.
- [6] Anne Le Nestour, « Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-VIS-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de Zinc de type spinelle et Wurtsite », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [7] Karima Belakroum, « Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.30$): Frustration et comportement verre spin », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [8] M. Halka & B. Nodstrom, « Transition Metals ». 2nd Edition, *Copyright*, 2019.
- [9] <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>.
- [10] N. DJOUDI, « Conception, développement et mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération du cobalt (II) issu de mines secondaires par précipitation », Thèse de Doctorat, Université Lorraine, (2020).
- [11] F. Fenanir, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abass de Sétif1, (2009).
- [12] M. Molina Ruiz, « Growth and characterization of CoO ultra thin films », Final project, Universitat Autònoma de Barcelona, 2011.
- [13] M. Cataldi, « Cobalt », in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, Elsevier (2010) 1-26.
- [14] A. G. Blackman, « Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry Based in part on the article Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry by David A. Buckingham », *First Edition. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.

- [15] Victor Antonio, Peña O'Shea, Iberio, P. R. Moreira, Alberto Roldán, and Francesc Illas, «Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The α , β , and ε -phases from density functional theory calculations», J. Chem. Phys. 133(2010) 024701.
- [16] S .Haffas M .Berak, « Caractérisation des couches minces Co_3O_4 : Cu élaborée par La technique spray pneumatique», Mémoire de Master, Univ- Medkhider- Biskra, (2020).
- [17] W.Heimer, A.Khamouli, « L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des Couches minces d'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ Medkhider- Biskra, (2019).
- [18] A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy, Panorama 2013 du Marché du cobalt.
- [19] N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », Thèse de Doctorat, Univ- Medkhider Biskra, (2019).
- [20] M. A. García, F. Jiménez-Villacorta, A. Quesada, J. de la Venta, N. Carmona et al, « Surface magnetism in $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ mixtures», Journal of Applied Physics Volume 107 (2010) 043906.
- [21] Xiang-Lan Xu a, Zhan-Hong Chen, Yi Li a, Wen-Kai Chen a, Jun-Qian Li, «Bulk and surface properties of spinel Co_3O_4 by density functional calculations», Surface Science 603(2009)653-658.
- [22] Bhawana, «Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of thechnology», Indian institute of technology Roorkee, (2006).
- [23] S. Guillaume, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à Partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O », Thèse de Doctorat, Université Toulouse (2013).
- [24] A.F.Lima, « Interpretation of the optical absorption spectrum of Co_3O_4 with normal Spinel structure from first principles calculations», Journal of Physics and Chemistry of Solids75 (2014)148–152.
- [25] S. Thota, Ashok Kumar, Jitendra Kumar, «Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates», Materials Science and Engineering B 164 (2009) 30-37.
- [26] Abdelhak Lakehal, Benrabah Bedhif, Amar Bouaza, Benhebal Hadj, Abdelkader Ammari, Cherifa Dalache, «Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co_3O_4 prepared via Sol-Gel technique», Mat. Res, 21 (3) (2018).

- [27] M. Ghosh, E.V. Sampathkumaran et C.N.R. Rao, « Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles», Chem. Mater, 17 (2005) 2348–2352.
- [28] R. Edla, N. Patel, M. Orlandi, N. Bazzanella, V. Bello, C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi and A. Miotello, «Highly photo-catalytically active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured Co₃O₄ coating synthesized by Pulsed Laser Deposition », Appl. Catal. B 166 (2015) 475-484.
- [29] F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor and A. Asghari, «Preparation and application of cobalt oxide nanostructures as electrode materials for electrochemical supercapacitors», RSC Adv. 5 (2015) 76458.
- [30] Nagesh Kumar, Yun-Cheng Yu, Yi Hsuan Lu, Tseung Yuen, «Fabrication of carbon nanotube/cobalt oxide nanocomposites via electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes», J Mater Sci 51 (2016) 2320–2329.
- [31] Dr. S.V. Jagtap, A.S. Tale, S.D. Thakre, «Synthesis by sol gel method and characterization of Co₃O₄ nanoparticles», Int. J. Res. Eng. Appl. Sci. 7(2017) 1-6.
- [32]. D. Barreca, M.C. Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, A. Pozza, C. Sada, L. Sanchez, E. Tondello, J. Phys. Chem C., 114 (2010) 10054.
- [33]. M. Gattaoui, M. Krarbi, " Elaboration et caractérisation d'oxyde de cobalt par la méthode spray pyrolyses " , Memoir de Master, Univ Kasdi-Merbah, Ouargla, (2021).
- [34] Özgür, Ü & Alivov, Yahya & Liu, Chunli & Teke, Ali & Reshchikov, Michael & Dogan, Seydi & Avrutin, V. & Cho, Seong-Jun & Morkoç, A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301-041301.
- [35] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films 108, no. 3(1983) 333–340.

الفصل الثاني:

عموميات حول الشرائح
الرقيقة

وطرق التحليل

II. 1. مقدمة:

تمتلك الشرائح الرقيقة مميزات وخصائص لا تتوفر في تراكيب مواد أخرى، مما نال اهتمام كبير من طرف الباحثين ودفعهم إلى استحداث هذه الطرق مما جعلها أكثر تطورا في تحضير الطبقات، و أصبحت أكثر دقة في تحديد سمكها وتجانسها، إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة في مواد أخرى وبعضها سهل للاستعمال و البعض الآخر معقد [1].

في هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق تحضيرها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية المستخدمة في تحليل ودراسة خصائصها.

II. 2. لمحة تاريخية:

في بداية القرن التاسع عشر تطورت دراسة الجانب العلمي للشرائح الرقيقة ؛ حيث تم استخدام العديد من أنصاف النواقل لتحضير أغشية رقيقة مثل السيليسيوم و السليكون [2,3]، وقد شهد مجال الشرائح الرقيقة تقدما كبيرا من طرف العديد من العلماء. وفي سنة 1852 توصل كل من العالمين بنزن وكروف (Bunsen and Grov) إلى تحضير شرائح معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي، وفي حين تمكن العالم فاراداي (Faraday) سنة 1857 على الحصول على شريحة رقيقة باستخدام تقنية التبخير الحراري [4]، أما في سنة 1876 فقد قام العالم ادامز (Adams) بتحضير شرائح رقيقة من السيليسيوم المرسب في البلاتين، وتقدمت دراسة الشرائح الرقيقة من خلال دراسات عديدة.

أما بالنسبة للجانب النظري فقد درست من طرف العالم درود (Drude) من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية مع بداية القرن العشرين وحققت هذه البحوث تطورا في المجال. وعلى مرور السنين تعددت طرق تحضير الشرائح الرقيقة حيث لكل طريقة ميزة خاصة تميزها عن غيرها للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتناسب مع التطبيقات العلمية المختلفة [5].

II. 3. الأشرائح الرقيقة:

II. 1.3. مفهوم الأشرائح الرقيقة:

الأشرائح الرقيقة لمادة هي عبارة عن ترتيب هذه العناصر في بعدين بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا حيث هذا البعد يعرف بالسمك ويتغير من مادة إلى أخرى وفق الخواص الفيزيائية للمادة ويكون من رتبة النانومتر [6].

إن الفرق بين حالة المادة في الأشرائح الرقيقة وفي حالة المادة الصلبة يكمن في الحالة الصلبة للمادة بحيث نهمل دور السطوح في الخصائص و أما في حالة الأشرائح الرقيقة يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب، أي كلما زاد سمك المادة زاد تأثير السطوح في الخصائص العامة للمادة [7].
تكمن الميزة الأساسية للأشرائح الرقيقة في الآلية المتبعة في تصنيعها، حيث ترسيب الأشرائح الرقيقة دائما على مسند تستند إليها لهذا يأخذ بعين الاعتبار طبيعة المسند لأن له تأثير كبير على الخصائص البنوية للأشرائح الرقيقة المرسبة عليها [8].

II. 2.3. تطبيقات الأشرائح الرقيقة:

إن الأشرائح الرقيقة تستخدم في العديد من المجالات العلمية حيث كان لهذه التطبيقات أثرا واضحا أهمها نذكر:

*التطبيقات الضوئية:

استخدمت الأشرائح الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والألياف البصرية التي تستخدم في نقل المعلومات والاتصالات، وتستخدم أيضا في بصريات الليزر كطلاءات معدنية عاكسة لها القدرة على تحمل شدات عالية من الإشعاع [9].

*التطبيقات الإلكترونية:

استخدمت الأشرائح الرقيقة في صناعة المقاومات والمكثفات الثنائية كما تستعمل في الثنائيات الباعثة للضوء ولوحات عرض البلازما [9].

*التطبيقات البيولوجية:

استخدمت في أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة والرقائق الحيوية كذلك المواد الموافقة حيويا [9].

*التطبيقات في مجال الحرارية:

هو من أحد المجالات التي استمرت فيه الشرائح الرقيقة، ظهرت في تفاعلات الحرارية بواسطة استخدام شرائح من أجل التقليل من تبادل الحراري بين الوسط الخارجي والوسط الداخلي الذي يؤدي إلى تحسين أداء المتفاعلات [9].

II 3.3. مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة:

عملية تشكل الشرائح الرقيقة من مادة معينة تتمثل في توضع جسيمات هذه المادة على المسند وبفضل قوى van der waals بحيث تتماسك جسيمات هذه المادة على المسند أو تتفاعل كيميائياً مع المسند، يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات، ويمكن أن تكون أداة نقل المواد إلى المسند أما عن طريق المواد السائلة أو غازية أو في الفراغ [10].

✚ حالة وسط النقل السائل: تتميز هذه الطريقة بسهولة استعمالها بسبب تنوع طرق الترسيب في هذه الحالة، كمثال طريقة "هلام سائل" (sol-gel) [11].

✚ حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ: تتمثل هذه الطريقة في تقنيات ترسيب بالأبخرة الكيميائية، حيث الاختلاف الأساسي يكمن بين الوسط الغازي والفراغ في قيمة المسار بين تصادمين للجزيئات [12].

ملاحظة: من الأهم أن نشير أنه لا يوجد طريقة مرجعية لترسيب الشرائح الرقيقة حيث يمكننا استعمال طرق متنوعة إضافة إلى تحضير مسند خطوة مهمة للحصول على شرائح جديدة [13].

II 4.3. آليات تشكل الشرائح الرقيقة:

بالرغم من وجود العديد من طرق الترسيب التي تستخدم في تحضير الشرائح الرقيقة إلا أن جميع هذه الطرق تمر عبر أربع مراحل أساسية والتي يمكن اختصارها في الشكل التالي [14]:



شكل II-1 رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الشرائح الرقيقة [14].

•المصدر: هو المنبع الأساسي للمادة التي نريد ترسيبها لتشكيل شرائح رقيقة، و تكون هذه المادة صلبة أو سائلة أو غازية [15].

•النقل: تنقل المواد من المصدر إلى المسند عبر وسط بيني حيث إن الوسط البيني يمثل موضع التفاعلات الكيميائية بين ذرات المادة المرسبة و المحيط [16].

•الترسيب: تتمثل هذه العملية عندما تصل المواد المراد ترسيبها من المصدر إلى سطح المسند عبر وسط بيني تلتصق بها أما عن طريق قوى (van der waals) أو عن طريق تفاعل كيميائي [17].

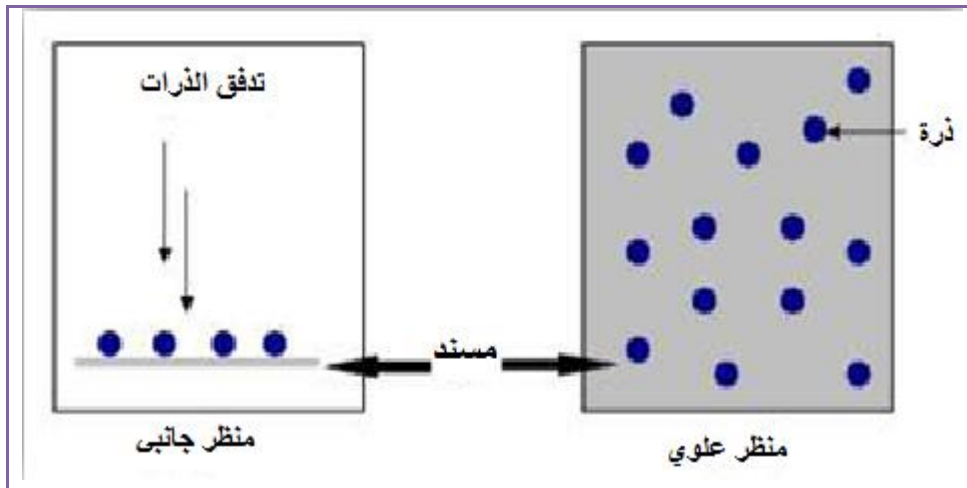
•التحليل: هي آخر خطوة من عملية تحضير الشرائح الرقيقة حيث تقوم بإجراء قياسات مباشرة على خصائص الشرائح الرقيقة [18].

II . 5.3 . نمو الشرائح الرقيقة:

يعد نمو الشرائح الرقيقة على المستوى الذري أمراً أساسياً لكل من علم التكنولوجيا للشرائح الرقيقة، خاصة في الحصول على شرائح ذات خصائص ممتازة، ولأن أصبح معروفاً أن العوامل المتحكمة في: التنوية، النمو، التطور البنيوي، التبلور، كذلك الخصائص الفيزيائية للشرائح هي: مادة الشرائح الرقيقة، الطاقة الحركية للذرات أو الجزيئات الموجودة على السطح والمسند، التدفق، درجة حرارة النمو، وعوامل متعلقة بالمسند مثل: المواد المكونة له، التبلور، اتجاه التبلور، نظافة السطح [19].

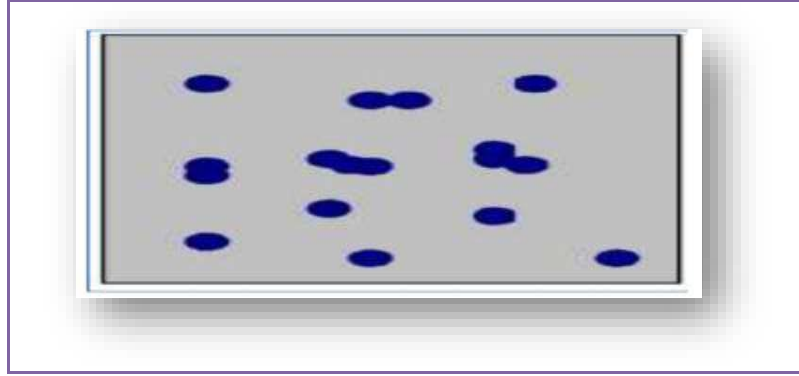
وبعض النظر عن طبيعة المادة وطريقة الترسيب، نذكر مراحل الرئيسية في نمو الشرائح الرقيقة:

مرحلة تكثيف وتنوية الذرات على السطح: الذرات التي تصل إلى المسند إما تنعكس مباشرة أو تتبخر مرة أخرى في لحظات صغيرة أو تظهر تجمعات من المادة المرسبة على المسند وتظهر تغيرات على حالة المادة بحيث تتفاعل هذه المادة مع المسند والجزء الذي لا يتفاعل تكون لديه حركة خفيفة ، فأثناء التنوية تتجمع الذرات على سطح المسند وتلتصق به وتشكل ما يسمى بالتجمعات أو الأنوية المنشأة أما عن طريق تفاعل كيميائي أو عن طريق روابط فان دير فالس (van der waals) ، كما في الشكل التالي:



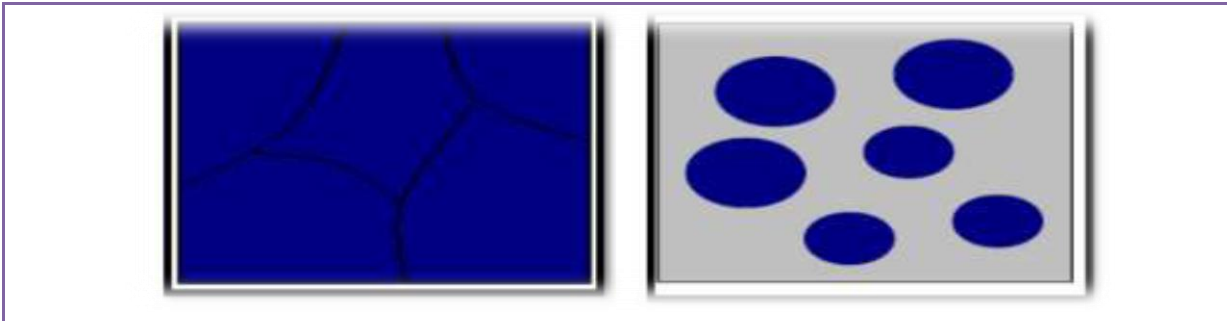
الشكل (II - 2): رسم تخطيطي لمرحلة التنوية لتشكيل شرائح رقيقة [6].

مرحلة الالتحام (نمو الأنوية): في مرحلة التنوية يزداد حجم الأنوية وتتمو النواة بتجمع الذرات التي تصل إليها حتى تصل إلى أقصى كثافة فتلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها البعض لتشكيل غشاء يغطي المسند ، كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (II -3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [8].

مرحلة النمو: هي آخر مرحلة لتشكيل الغشاء بزيادة حجمه ليغطي الشريحة ويزداد اقترابها ببعضها البعض لتملأ الفراغات عن طريق زيادة درجة حرارة المسند ، كما هو موضح في الشكل التالي:



(ب) نمو الغشاء الرقيق.

(أ) الخطوة الأخيرة للالتحام.

الشكل (II -4): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الشرائح الرقيقة.

II . 6.3 . أنماط نمو الشرائح الرقيقة:

وقد تم ملاحظة تجريبيا وجود ثلاث أنماط أساسية لنمو الشرائح الرقيقة على المسند وهي:

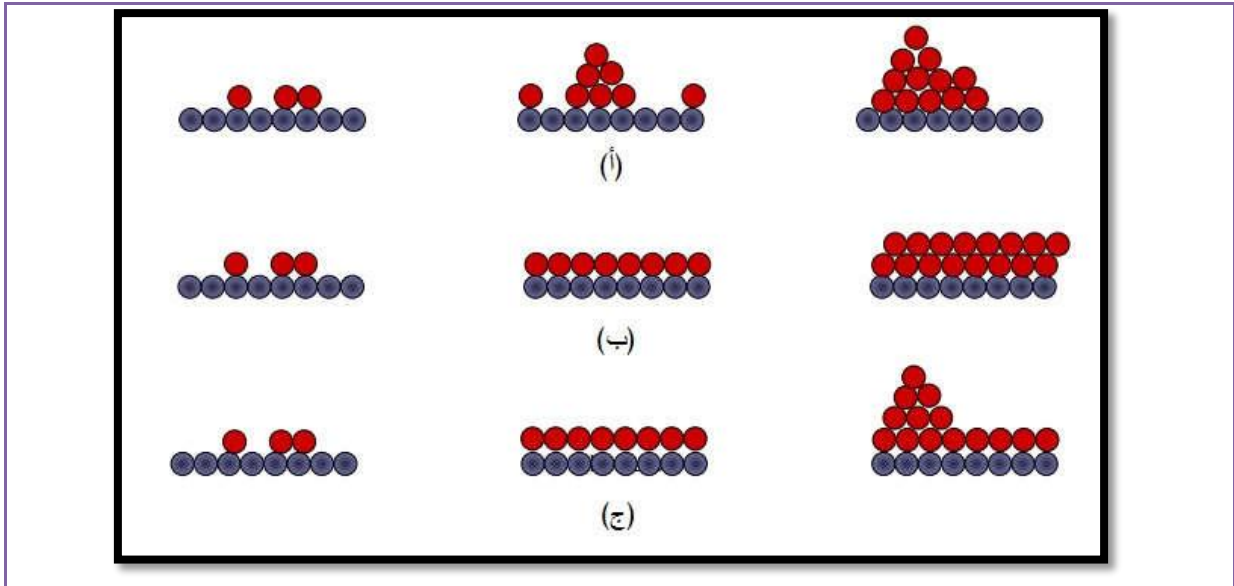
1. نمط الجزيرة (متعدد الطبقات أو ثلاثي الأبعاد): يحدث هذا النمط في نمو الشرائح الرقيقة عندما تكون

أكثر ارتباطا ببعضها البعض من ارتباطها بالمسند أي يكون تفاعل قليل بين المسند و الشرائح الرقيقة،

بحيث تكون على شكل مجموعات ويسمى هذا النمط فولمر وبيبر (volmer-weber) [8-20].

2. نمو طبقة بطبقة (ثنائي الأبعاد): في هذا النمط يتم ترسيب الذرات على المسند طبقة طبقة ولما تكون الربط بين الذرات المتوضعة على المسند أقل أو تساوي الموجودة بين المسند والذرات، وذلك راجع إلى عدة عوامل منها نظافة وتجانس المسند، يسمى هذا النمط فان دير ميروي (Frank-van der Merwe) [21-20].

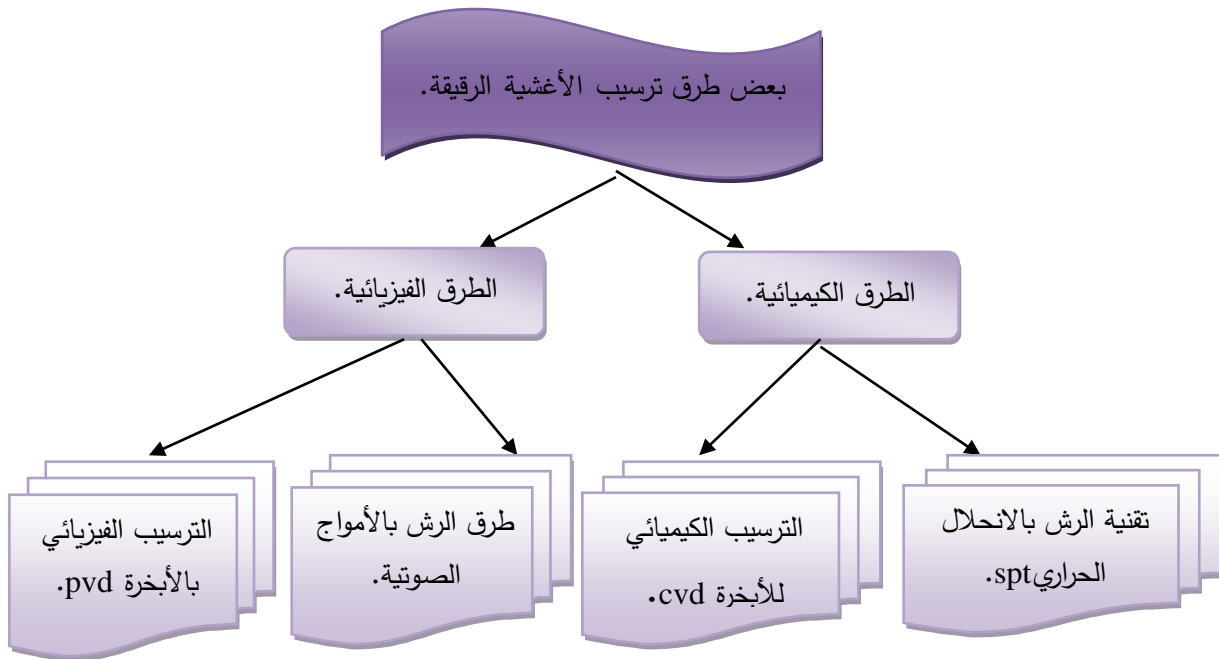
3. النمو المختلط: هذا النمط هو مزيج بين الأولين ، وفي هذه الحالة بعد تشكل طبقة واحدة أو أكثر من طبقة ثنائية الأبعاد من بنية غير متجانسة ويصبح نمو الطبقة الإضافية غير ممكن وتتشكل جزر ثلاثية الأبعاد [19].



الشكل (II-5): يوضح أنماط نمو الشرايح الرقيقة (ا) نمط الجزيرة (ب) نمط ثنائي الأبعاد (ج) نمط المختلط [20].

II. 4. طرق ترسيب الشرايح الرقيقة:

هناك العديد من طرق ترسيب الشرايح الرقيقة تم التوصل إليها من خلال التطور العلمي والتكنولوجي أدى إلى تنوعها ، إما فيزيائية مثل طرق التبخير أو كيميائية مثل الطرق الكيميائية الغازية و السائلة ، وهذا راجع إلى تنوع الأكاسيد الناقلة الشفافة كشرايح رقيقة ، والشكل التالي يوضح بعض تقنيات تحضير الشرايح الرقيقة [11].



الشكل (II - 6): مخطط يوضح طرق ترسيب الشرائح الرقيقة.

II. 1.4. الطرق الفيزيائية للترسيب:

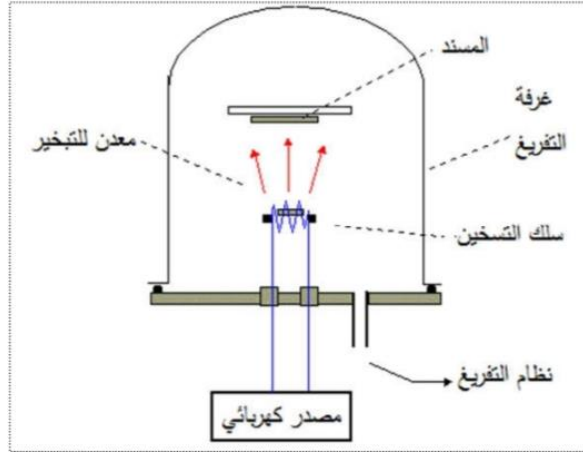
II. 1.1.4. الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD:

هذه التقنية لها العديد من المزايا مقارنة مع تقنيات الترسيب الكيميائي للأبخرة ، حيث هي من التقنيات العالية الغير ملوثة و تكون الطبقات المترسبة كثيفة وسهلة المراقبة ، كما تعتمد تقنية التبخير الحراري على ضغط منخفض ومن بين هذه الطرق لدينا طريقة التبخير في الفراغ والاقتران بالليزر والرش المهبطي و القذف الأيوني [6].

∴ التبخير في الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها بالاعتماد على التسخين تحت درجة حرارة عالية، وذلك باستعمال عدة طرق حسب طبيعة المادة، وتعتبر هذه التقنية من أحد التقنيات القديمة التي تستخدم في ترسيب الأغشية الرقيقة على سطح المواد الصلبة إلا أنها مفيدة ولا زالت قابلة للتطبيق، حيث تتم هذه العملية في غرفة مفرغة من الهواء فيتكون البخار بسبب تعرض المادة لدرجة الحرارة العالية فينتقل البخار إلى المسند من خلال الفراغ عن طريق عملية التكثيف بحيث أن الفراغ يقلل من نسبة الملوثات الغازية أثناء الترسيب، بحيث تختلف طرق التسخين منها باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة.

إذا كان الضغط منخفضا فان الترسيب يكون قليل التماسك ويكون الترسيب مرتفع مقارنة بطرق الترسيب الفيزيائي للبخر، وبذلك يمكن القول أن سرعة الترسيب تعتمد على عاملين أساسيين هما درجة حرارة المصدر و المسافة بين المسند والمبخرة [8].

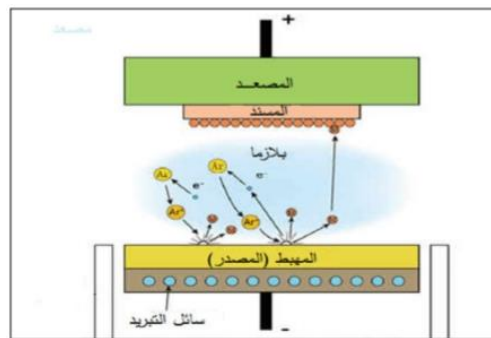


الشكل (II -7): رسم تخطيطي لطريقة التبخير في الفراغ [20].

:. الرش المهبطي:

تعتمد هذه الطريقة على وضع المسند داخل غرفة تحتوي على غاز الأرجون نظرا لكتلته وحجمه الأكبر مقارنة بالنيون والهيليوم لأن الكتلة التي تكون أكثر تؤدي إلى تصادم أكبر مع المصدر و بالتالي يكون المردود جيد، في ضغط منخفض مما يؤدي إلى حدوث التفريغ الشحني، حيث يلعب دور في تأين ذرات الغاز. ويتم تسريع الأيونات الناتجة بواسطة فرق جهد لتصادم بالكاثود عند انتقال الذرات الغازية الناتجة نحو المصدر يحدث الرش مما يؤدي إلى ترسيب الشرايح الرقيقة على سطح المسند. في بعض الأحيان يتم إدخال غاز آخر داخل الغرفة مع الأرجون ويتفاعل كيميائيا مع الذرات المقذولة لتتشكل مركبات تتوضع على المسند [8.6].

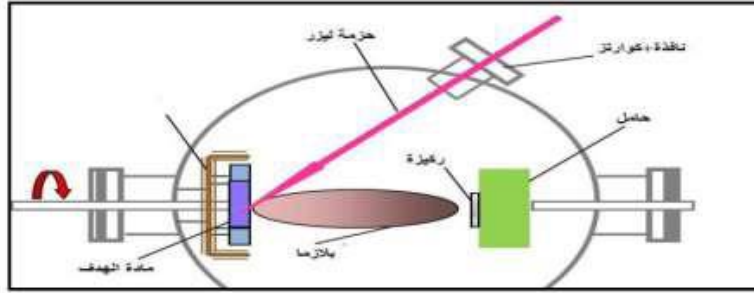
في طريقة الرش المهبطي تستخدم عدة أنواع للطاقة، الضغط اللازم استعماله متعلق بهذه الطاقة حيث يمكن استعمار التيار المستمر بوضع المصدر عند المهبط و وضع المسند عند المصعد.



الشكل (II -8): رسم تخطيطي يوضح طريقة الرش المهبطي [20].

:. الاقتلاع بالليزر:

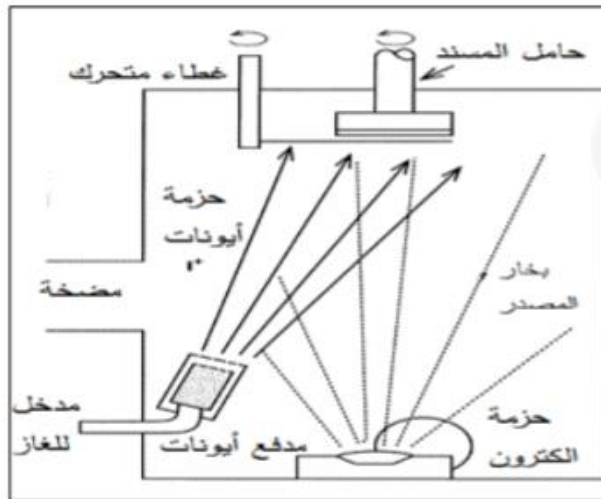
تعتمد هذه التقنية على هدف صلب يتكون من المادة المراد ترسيبها بإرسال حزمة من الليزر مكثفة تكون عالية الطاقة، ترسل باتجاه عمودي وتكون ذات استطاعة عالية، بحيث يتم إخراج كمية من مادة الهدف لتشكل سحابة من المادة المقطعة التي تترسب على المسند ويكون ساخن، المسافة بين المسند و الهدف تكون صغيرة جداً أي بضع السنتيمترات فقط وتكون موازية له [7].



الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح طريقة الاقتلاع بالليزر [6].

:. طريقة القذف الأيوني:

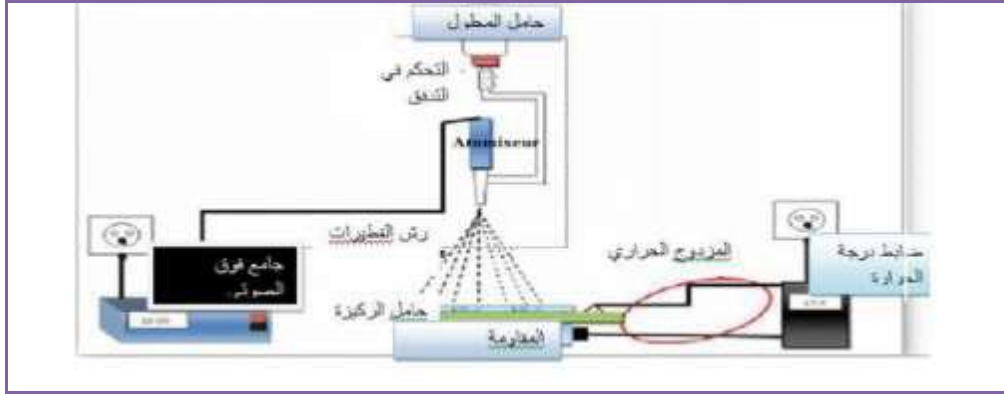
في هذه الطريقة يتم القذف المستمر أو المتقطع لأيونات مسرعة لتسهيل عملية ترسيب الشرائح الرقيقة، في البداية يتم تبخير مادة الترسيب من المصدر من خلال مختلف التقنيات، ثم تنقل الذرات نحو المسند ويساعد قذف الأيونات نحو المصدر عند نمو الشرائح الرقيقة على تراص الذرات المترسبة، بالتالي إنشاء أغشية أكثر كثافة. وهذا ما يجعل هذه الطريقة مناسبة لترسيب أغشية رقيقة ذات صلابة شديدة [20].



الشكل (II-10): طريقة القذف الأيوني [20].

II. 2.1.4. طريقة الرش بالأمواج الصوتية:

تعتمد هذه التقنية على رش محلول من عناصر متفاعلة على شكل رذاذ وذلك باستعمال أمواج فوق الصوتية من خلال مولد للموجات عالية التردد وذلك من أجل تحويل المحلول الابتدائي إلى حبيبات رذاذ متناهية في الصغر على مسند ساخن لأن درجة الحرارة توفر طاقة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات، بالإضافة إلى ذلك تستخدم هذه التقنية في الهواء أو في غرفة تحت الفراغ [22].



شكل (II - 11): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواج الصوتية [10].

II. 2.4. الطرق الكيميائية للترسيب:

II. 1.2.4. الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD:

عملية الترسيب الكيميائي للبخر هو مصطلح شامل لعملية ترسيب شرائح رقيق عبر تفاعل كيميائي متسلسل، بحيث تستخدم في عدد كبير من المجالات من بينها و الأكثر استعمالا في مجال أنصاف النواقل، تحدث عملية تكون الشرائح عندما تتفاعل مكوناتها في الحالة البخارية قريبة من السطح أو على سطح المسند مما يؤدي إلي نموها، بحيث يكون المسند ساخن تحت درجة حرارة تتراوح بين 500°C و 2000°C و ذلك حسب طبيعة المادة من أجل إنشاء شرائح رقيق صلب على سطح المسند وتنشيط التفاعل الكيميائي [23].

و الآن أصبحت الاحتياجات الصناعية تتطلب درجة حرارة منخفضة إلا أن هذه التقنية تعتمد على درجات حرارة عالية لذلك تم تحسين هذه التقنية من خلال بعض العوامل لخفض درجة الحرارة منها:

• الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة لبلازما:

في هذه الطريقة تستخدم لبلازما لضمان استمرار تنشيط التفاعل الكيميائي، مما يسمح بتوفير درجات حرارة منخفضة (اقل من 300°C) وبالتالي تؤدي إلى تخفيض العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. لكن

عيوب هذه التقنية إمكانية تفاعل المسند مع لبلازما، بالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة على طول المسند [8].

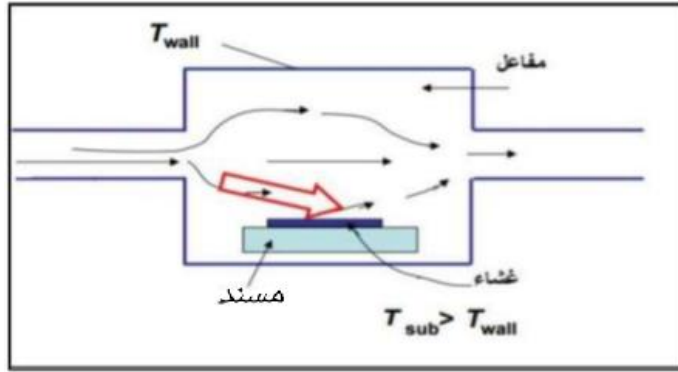
أ- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض:

في هذه الحالة تحدث نوعان من التفاعلات تحت ضغط منخفض منها:

- مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة تكون كامل الغرفة ساخنة فتسمح بالترسيب عند ضغط منخفض حوالي (9.99 Pa) و يكون الترسيب على المسند جيد.
- مفاعل الجدار البارد: المسند فقط يكون ساخنا في هذه الحالة، ولا يكون التفاعل فعال إلا في هذه الأخيرة و يحدث الترسيب في الضغط الجوي [5].

ج- الترسيب الكيميائي للأبخرة في فراغ عال:

في هذه الحالة يكون الضغط اقل من (10^{-6} Pa) وذلك لتجنب الملوثات الغازية الموجودة في محيط التجربة، من ايجابيات هذه الطريقة التمكن من بلورة الأغشية دون اللجوء إلى عملية التآين والتحكم في تكوين شرائح ذات سمك و تركيب متجانس من خلال الترسيب، كما لهذه التقنية ايجابيات لها سلبيات ففي حالة ما وجدت بقايا من الغازات المتفاعلة لشرائح سابقة فنتنتج لدينا أغشية غير متجانسة وغير نقية، كذلك درجة حرارة التنشيط غالبا ما تكون عالية [8.4].



الشكل (II-12): رسم توضيحي لتقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة [6].

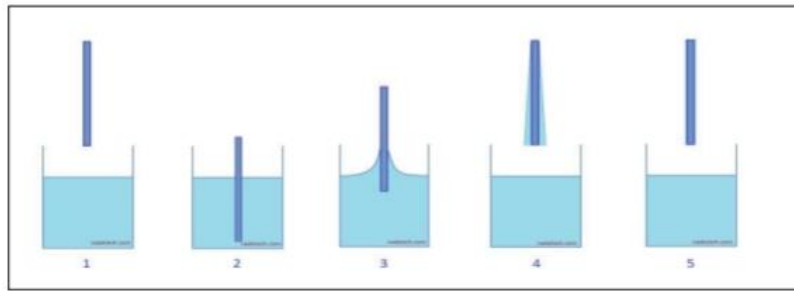
II. 2.2.4. تقنية المحلول الهلامي (sol-gel):

تعد هذه التقنية من التقنيات المستخدمة في الطرق الكيميائية و أكثر استعمالا، تعتمد انطلاقا من محلول مكون من متفاعلات مذابة في كحول غالبا. حيث تعتمد على أسلوبين لتشكيل شرائح رقيقة إما تكون عن طريق الغمس أو عن طريق الطرد المركزي.

الترسيب بالغمر: تعتمد هذه التقنية على مبدأ تغميس المسند في محلول ويتم سحبها بسرعة ثابتة دون ارتجاج أو اهتزاز تحت درجة حرارة محددة، من ثم يتم تبخير المركبات المتطايرة مع تحديد سمك الطبقة

الرقيقة من خلال عدة عوامل منها: سرعة السحب والمحلول المنغمس فيه، كعامل لزوجة المحلول، التوتر السطحي، زاوية الغمس. ويمكن أن نلخص خطوات هذه التقنية في خمس خطوات متتالية:

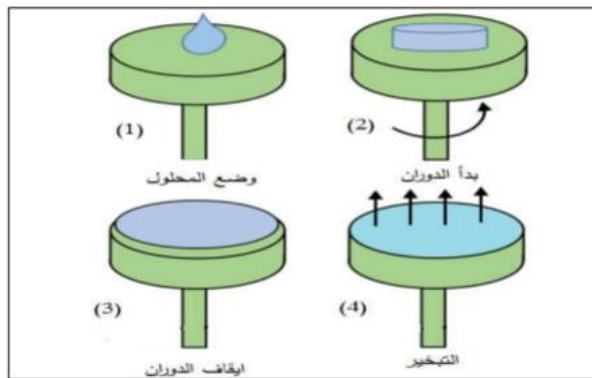
- الغمر: من خلال تغميس المسند داخل المحلول من المادة المرغوب ترسيبها.
- السحب: سحب المسند بسرعة بعد فترة زمنية من الغمر.
- ترسيب: يتم تشكيل الغشاء الرقيق على المسند عند سحبه للأعلى بثبات لتفادي أي اهتزاز.
- إزالة المحلول الزائد من السطح.
- التبخير: و ذلك بتبخير بقايا المذيبات المتطايرة من على الشرائح المترسب.



الشكل (II - 13): رسم توضيحي لخطوات الترسيب بالغمر [20].

طريقة الترسيب بالطرد المركزي: تتكون هذه التقنية من تصنيع محلول عن طريق الطلاء المركزي يتم ترسيبه بشكل زائد على المسند، وذلك من خلال أربع مراحل بداية من وضع المحلول على المسند، بداية الدوران، الدوران بسرعة ثابتة، والتبخير.

وذلك من خلال وضع المادة على القرص ثم يتم تدويره ليتوزع المحلول على كامل السطح بسبب قوة الطرد المركزي وتدفق المحلول الزائد خارج المسند، من سرعة الدوران يتشكل شرائح متماسك ومتجانس، من بعد المرحلة هذه يتم إيقاف الدوران وتبخير المذيبات المتطايرة مما يزيد من تقليل سمك الطبقة المترسبة.



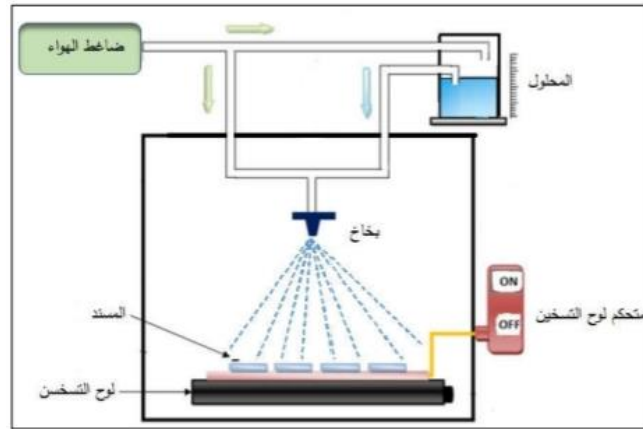
الشكل (II - 14): رسم يوضح تقنية الترسيب بالطرد المركزي [20].

II. 3.2.4. تقنية رذاذ الانحلال الحراري (spray pyrolysis):

هذه التقنية المتبعة لتشكيل الشراخ الرقيقة في هذا البحث، وتعد من أكثر التقنيات استعمالاً وشيوعاً لتحضير هذه الشراخ الرقيقة، تعتبر تقنية بسيطة ومن أسهل الطرق وتتميز بسهولة التنفيذ وإعطاء نتائج ممتازة من خلال تحضير شراخ ذات مساحات كبيرة و متجانسة في الخصائص الفيزيائية. تطورت هذه التقنية في الستينات و في عام 1959 استعملت لأول مرة من طرف الباحثان (Auger - Hotele) في ترسيب شراخ من النحاس الأسود على مسند من الألمنيوم.

II. 1.3.2.4. مبدأ عمل تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

تستعمل هذه التقنية لتشكيل أغشية رقيقة عالية الجودة مثل الأكاسيد الناقلة الشفافة، يتم ترسيب الشراخ من خلال رش محلول الحاوي على عناصر المادة المختلفة المراد ترسيبها على شكل رذاذ على سطح المسند الساخن، و ذلك عند درجة حرارة كافية ليحدث انحلال حراري للعناصر ليشكل مركب كيميائي، ويتم تحديد المواد الكيميائية المتفاعلة (مواد متطايرة) عند هذه درجة الحرارة لتخلص منها ليبقى المركب لوحده ليتم ترسيبه على المسند [25] كما هو في الشكل التالي:



الشكل (II -15): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرذاذ الحراري [20].

II. 2.3.2.4. أجزاء منظومة رذاذ الانحلال الحراري:

- نظام التسخين: يتكون من سطح مسخن، يمتد هذه السطح حوالي بضعة المليمترات فوق مقاومة مدرجة في حوض من المعدن درجة حرارته متجانسة تتوزع على سطحها، يمكن قياس هذه الحرارة والتحكم فيها من خلال جهاز خاص بالتحكم في درجة الحرارة.
- محلول الرش: عبارة عن محلول أو مادة مودعة.

➤ **نظام الرش:** يقوم هذه النظام بتحويل السائل إلى قطرات دقيقة لها شكل مخروطي يسمح سطح المسند بشكل منتظم [26].

المرداذ في نظام الرش هو نظام إسقاط وتحويل المحلول المكون من (غاز - سائل) على المسند حيث يقوم بتحويل المحلول إلى رذاذ نستطيع السيطرة على حجم القطرات من خلال فتحة الصنبور، حجم القطرة له دور مهم في تشكيل الغشاء الرقيق، في حالة كانت حجم القطرة كبيرا نسبيا فان الحرارة الممتصة غير كافية لتبخير المحلول فعند اصطدام القطرة بالقاعدة تتكون شرايح غير متجانس حيث له تأثير على الخواص الفيزيائية كما في الحالة A، أما إذا كانت حجم القطرة صغير جدا فتجف قبل وصولها إلى المسند مثل الحالة C، وإذا كانت حجم القطرة متوسط و التي تعتبر الحالة المثالية للترسيب، إذ يتبخر المذيب قبل أن يصل إلى المسند وبالتالي وصوله للمسند الساخن في شكل بخار فيحدث التفاعل لتتشكل شرايح كما في الحالة B.

و الشكل التالي يوضح حجم القطرات المذكورة أعلاه [6].



الشكل (II - 16): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة [6].

من ايجابيات و مميزات هذه التقنية:

- ✓ قليلة التكلفة و سهلة في تحضير الشرايح الرقيقة.
- ✓ نستطيع أن نحضر مزيج من مادتين أو أكثر مع اختلاف درجة انصهار كل مادة.
- ✓ الحصول على شرايح متجانسة وحيدة وبمساحات كبيرة.
- و من سلبياتها:
- ✓ تتطلب وقتا كبيرا للحصول على الشرايح المرغوب فيها.
- ✓ لا يمكن ترسيب مسحوق من المادة بطريقة مباشرة أو باستعمال السبائك، لأنها تستخدم المحاليل الكيميائية فقط [12،27].

II. 5. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

تحسين الشرائح المرغوبة تحضيرها من خلال فهم جيدا لمزايا و عيوب كل تقنية ، حيث يعتمد اختيار تقنية ترسيب المناسبة على عدة معايير منها: القيود التي يفرضها المسند مثل درجة حرارة الترسيب القسوى، وكذلك معدل الترسيب، توفير المعدات اللازمة، نوع المادة المرسبة ... الخ [28].

II. 6. طرق معاينة الشرائح الرقيقة:

أهمية وصف الشرائح الرقيقة تكمن في معرفة خصائصها وكذلك الثوابت المميزة لها و لهذا وضعت مجموعة من الطرق لتحديد هذه الخصائص منها البنيوية و الضوئية و الكهربائية [6،26].

II. 1.6. الخصائص البنيوية:

تتم الدراسة في هذه الخاصية عن طريق انعراج الأشعة السينية بهدف معرفة هوية الشرائح الرقيقة المتحصل عليها كطبيعة الأطوار الموجودة [29].

II. 1.1.6. انعراج الأشعة السينية DRX:

تستعمل هذه التقنية بشكل كبير و واسع في تحديد الخصائص البنيوية لمواد الصلبة و كذلك الشرائح الرقيقة، باعتبارها تقنية غير مدمرة للعينات، حيث تسمح لنا بالحصول على المعلومات حول البنية كدراسة حالة الإجهاد المطبق على الشرائح إضافة إلى البنية المجهرية كذلك مثل اتجاه النمو البلوري وحجمها و قياس ثوابت الشبكة. ويجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة للحصول على هذه المعلومات.

II. 2.1.6. مبدأ انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ هذه التقنية بتعريض حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على العينة حيث ينعكس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة، بحيث يعتمد مبدأ قياس هذه الأشعة على قانون براغ.

من خلال هذا القانون يمكن أن نستطيع توضيح موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على بلورة بنموذج بسيط بفرض أن الأشعة تنعكس بطريقة منتظمة من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، ونلخص ذلك من خلال علاقة براغ التالية [7].

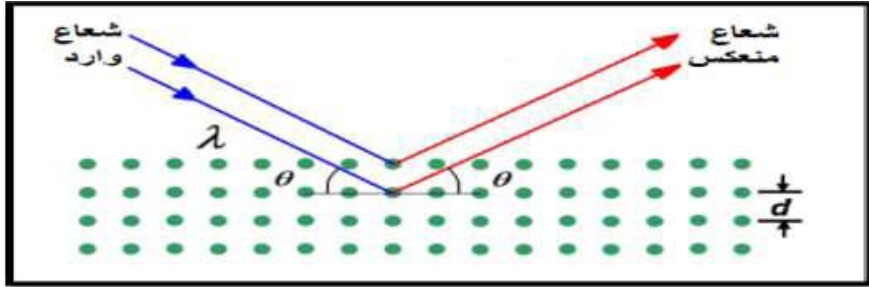
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(1 - II)$$

حيث:

λ : طول الموجي للأشعة السينية.

: زاوية انعراج الأشعة السينية. θ .

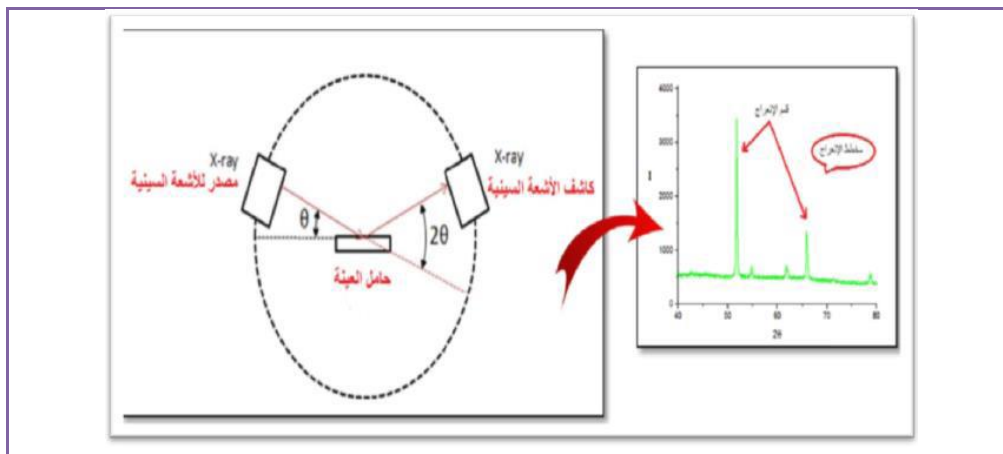
: المسافة بين مستويات الشبكة. d_{hkl} .



الشكل (II -17): رسم توضيحي لانعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ [8]. انعكاس براغ يحدث فقط عندما يكون طول الموجي (λ) في العلاقة (II -1) أصغر أو مساوياً لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متتاليين في البلورة، حيث أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو ($\lambda \leq 2d_{hkl}$) [8,26].

II. 3.1.6. جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون هذا الجهاز من حامل العينة و كاشف الأشعة السينية و مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، حيث يعمل هذا الكاشف بتسجيل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة الزاوية حيث تولد مواضع الزاوية (2θ) و شدة القمم المنعرجة مخططاً ثنائي البعد يسمى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، بحيث كل هذه القمم تمثل على المخطط حزمة الأشعة السينية على مجموعة من المستويات الشبكية (hkl) وهذا المخطط مميز للمادة المراد درسها.



الشكل (II -18): مخطط يوضح جهاز انعراج الأشعة السينية [25].

يوجد العديد من الطرق لتحديد التركيب البلوري حيث تعتمد على العينة وشكلها سواء كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وتعتمد كذلك على نوع الأشعة المستعملة أن كانت أشعة طيف مستمر أو أشعة أحادية الموجة.

وفي دراستنا هذه تم استعمال الجهاز الموضح في شكل (II - 19).



الشكل (II - 19): صورة موضحة لجهاز الأشعة السينية DRX.

II. 4.1.6. العوامل البنيوية:

تعتمد معرفة العوامل البنيوية للمادة على طيف حيود الأشعة السينية يعتبر أمرا أساسيا في تفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة [30].

حيث تمتلك المواد بنية بلورية تتميز بثابت يتعلق بالمسافة d و معاملات ميلر

$$d_{hkl} = \frac{\alpha_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots (2 - II)$$

كما تتعلق بالقد الحبيبي للطبقات (D) الذي يتعلق بالخواص البنيوية و الميكانيكية للمادة ونعبر عنه بالعبارة التالية و التي تسمى عبارة شيرر:

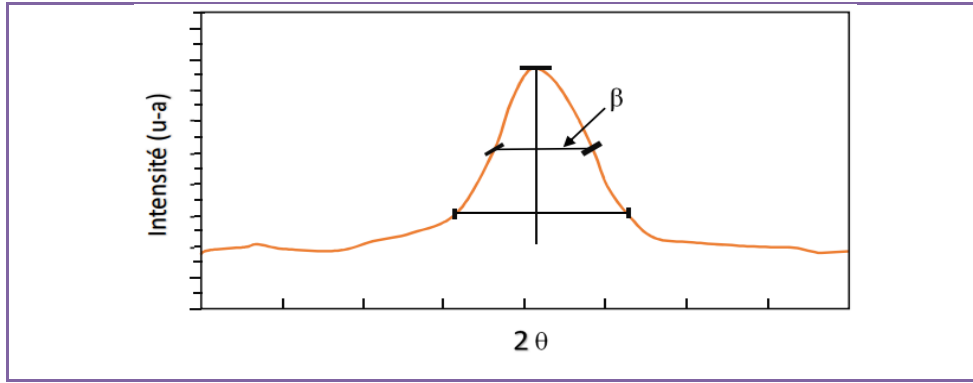
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (3 - II)$$

حيث:

λ : طول الموجي للأشعة السينية.

β : قيمة العرض عند المنتصف (FWHM).

θ : زاوية براغ.



الشكل (II-20): تحديد قيمة β انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية [25].

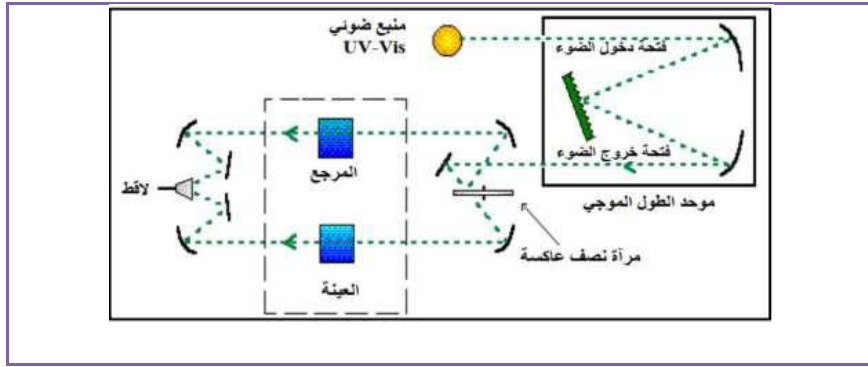
II. 2.6. الخصائص الضوئية:

تسمح الخصائص الضوئية بوصف عدد هائل من الثوابت المميزة للشعاع الرقيقة وتمتاز هذه التقنيات الضوئية على الأساليب الكهربائية لأنها غير حساسة و مدمرة، ولهذا تم الاعتماد على الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للشعاع الرقيقة منها: الانعكاسية و النفاذية، من خلال هذه القياسات تسمح لنا بتحديد معامل الامتصاص و الفاصل الطاقى وغيرها [31].

II. 1.2.6. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV - vis:

تعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المرغوب تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط تمتصه العينة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فأن تلك الطاقة الممتصة تسبب اختلال و اضطراب في البنية الالكترونية للشعاع الرقيقة، مما يؤدي إلى انتقال الكترونات من مستوى الطاقة إلى مستوى طاقة أعلى، حيث تكون هذه التحويلات الالكترونية في المجال المرئي (350-800 نانومتر) و الأشعة فوق البنفسجية في المجال (200-350 نانومتر).

يبين الشكل التالي مبدأ عمل المطيافية UV - vis حيث يتم توجيه طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء UV- vis فينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فإحدهما تتوجه للعينة و الأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة من بعدها ليستقبل لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر جهاز حاسوبي لرسمها و مقارنة النتائج [6,26].



الشكل (II - 21): رسم توضيحي لمطيافية uv - vis [6].

الشكل (II - 22) يمثل صورة لجهاز التحليل الطيفي:



الشكل (II - 22): جهاز التحليل الطيف uv - vis [31]

مطيافية فوق البنفسجية و المرئية تسمح بحساب و استنتاج العوامل الوصفية للمادة من بينها [6]:

II. 2.2.6. تحديد معامل الامتصاص (α):

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل α للامتصاص و معامل الإخماد K للأغشية الرقيقة، وذلك من خلال علاقة

Bouguer – Beer والتي تسمى بقانون Beer ويكتب بالعبارة التالية:

$$T = \exp (-\alpha.d) \dots \dots \dots (4- II)$$

حيث:

d: سمك الطبقة الرقيقة.

T: هي النفاذية.

أما معامل الإخماد يكتب بالعبارة التالية:

$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (5- II)$$

وإذا أخذنا عبارة النفاذية (T%) فان معامل الامتصاص يكتب كما يلي:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{t_d} \ln \frac{100}{(T(\%))} \dots\dots\dots(6- \text{II})$$

3.2.6. II. تحديد عرض الفاصل الطاقي Eg:

يعد من الثوابت البصرية المهمة وتزيد قيمته في بعض أشباه النواقل وفي بعض الأحيان تقل، ويعرف بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة النقل، وسميت بالفاصل الطاقي بكون أن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر الالكترونات في أنصاف النواقل النقية وتكون في أشباه النواقل المطعمة لفترة قصيرة. ويمكن حساب هذا الفاصل الطاقي من علاقة (Tauc) التي تربط بين معامل لامتصاص α و الفاصل الطاقي Eg [25]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (7- \text{II})$$

حيث:

B: ثابت.

Eg: الفاصل الطاقي وحدته (eV).

h ν : طاقة الفوتون وحدتها (eV).

4.2.6. II. تحديد طاقة أورباخ E_u:

تعد كذلك من احد الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية و البنيوية لطبقات الشرائح الرقيقة، و العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص كالتالي:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \dots\dots\dots(8- \text{II})$$

و يمكن التعبير عن العلاقة بين طاقة أورباخ و معامل لامتصاص بالعلاقة التالية:

$$\text{Ln } \alpha = \text{Ln } \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \dots\dots\dots(9- \text{II})$$

3.6. II. الخصائص الكهربائية:

تتم هذه الدراسة عن طريق تقنية المسابر الأربعة و التي تعطي الثوابت المميزة للشرائح الرقيقة كالمقاومة و الناقلية الكهربائية لعينة [6].

1.3.6. II. تقنية النقاط الأربعة:

هذه التقنية تهدف إلى لتحديد المقاومة السطحية Rsheet لشرائح الرقيقة وبعدها معرفة قيمة ناقليتها، بحيث يكون الجهاز المعتمد عليه على أربعة مسابر متصلة بالعينة و تكون متباعدة متساوية و يوفر مصدر تيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة، ويقاس الجهد V في المسابرين الداخليين مثل ما هو في

الشكل أسفله، عندما يكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير مقارنة مع سمك الشريحة d فيمكن اعتبار أبعاد الأطراف لا نهائية، ونعتبر أن العينة نموذج ثنائي الأبعاد و من العلاقة التالية يمكن من خلالها تحديد قيمة المقاومة:

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

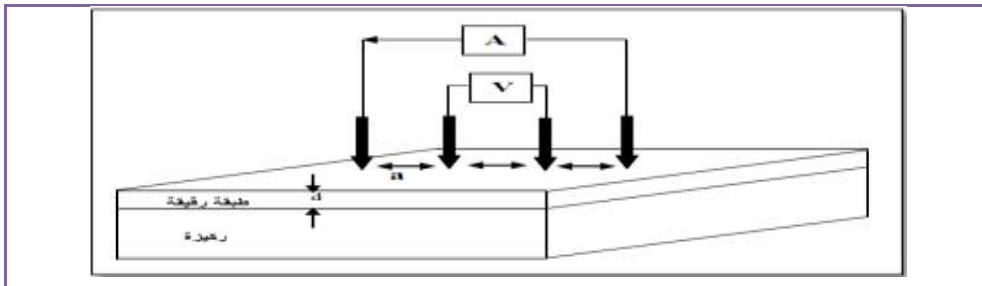
حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

النسبة $\frac{\rho}{d}$: خاصية للأشرائح الرقيقة ورمزها R_{sheet} (المقاومة السطحية)، وهي مهمة و ضرورية في معامل التناسب k وتمثل النسبة بين V و I .

تنتشر خطوط الحقل على شكل اسطواني في الغشاء وبالتالي معامل k يكتب من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$ وبتعويض العلاقة السابقة ل k نجد العلاقة لحساب المقاومة بمعرفة السمك d [33].

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \dots\dots\dots(11- II)$$



الشكل (II-23): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة [33].

والشكل التالي يمثل صورة توضيحية للجهاز:



الشكل (II-24): صورة لجهاز رباعي النقاط المستخدم.

الخاتمة:

في هذا الفصل تعرفنا على مفهوم الشرائح الرقيقة وتطرقنا إلى آليات نموها و كيفية إنشائها، وكذلك إلى تقنيات وطرق الترسيب المختلفة الفيزيائية و الكيميائية، أي أن لكل تقنية من هذه التقنيات ميزة خاصة بها تميزها عن غيرها ولكل واحدة مساوئ وإيجابيات وجميعها تستعمل لإنشاء و تحضير الشرائح الرقيقة بحيث تكون ذات خصائص جيدة إذا توفرت جميع الشروط و اللوازم، وتعرفنا أيضا على الطريقة التي درسنا بها في بحثنا من حيث مبادئها وخصائصها، وتطرقنا إلى مختلف طرق التحليل وأجهزة المعاينة والتي بها يمكننا تحديد خصائص الشرائح المراد ترسيبها.

مراجع الفصل الثاني:

- [1]F.Kemiche , " Elaboration de Couches Minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique" , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentour Constantine , (2015).
- [2]A. F.AL-Ameen , "Optical prosperities of (CdS) and (pbS) Thin Films and their mixtures " , M. Sc. Thesis, University of Baghdad, Iraq, (1996).
- [3]K.SEGGER, "Semiconductors Physics" , 2nd ed , New York , USA , (1980).
- [4]L.ECKERTOVA , "Physics of Thin Films " , Plenum presses , New york and London , (1977).
- [5]K. D. LEAVER , "Thin Films" , Wykeham publications London (L.T.D)London , (1971).
- [6]B. Khrira , "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de (ZnO) par spray" , Univ Mohamed Kheider , Biskra (2003).
- [7] A.MOUSTAGHFIR, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", Univ BLAISE PASCAL, pp (19), novembre (2004).
- [8] م. ص. كروش ، دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي (α -Fe₂O₃) المطعم بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر ، جامعة حمى لخضر الوادي ، (2018).
- [9] و. بن علي ، ص. بوشول ، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريت الكاديوم الكيميائي (CBD) المرسبة بطريقة الحمام الكهربائي (CBD)، مذكرة ماستر ، جامعة حمى لخضر الوادي ، (2018).
- [10] م. براءة، ن. دبة ، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2017).
- [11] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De (ZnO) Sur Des Verres Ordinaires" , Mémoire de magister, Universite D'el Oued. (2013).
- [12] ج. بوصبيح صالح ، ص. لبيهايات ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) ، مذكرة ماستر ، جامعة حمى لخضر الوادي ، (2018).
- [13] A . HAFDALLAH, "Etude du Dopage des Couches Minces de (ZnO) Elaborées par Spray Ultr-asonique", Mémoire de magister, université de Constantine, (2007).
- [14]S. Belhamri , "Elaboration Et Caractérisation Structurale De Couches Minces Sur Dioxyde D'étain Sno₂", Thèse De Magiste ,Ecole Normale Supérieure De L'enseignement Technologique D'oran (2011).
- [15] ف.بوحفص، خ. سعد الله، دراسة الخصائص الضوئية الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بأيونات الليثيوم، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2021) .
- [16] Y. KANG, C. G. VANDERWALL, electrical compensation mechanism in Fluorine –

doped (SnO₂), Appl. phys. Lett. 111(2017)152107.

[17] O.Daranfad , "Elaboration et caracterisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray Ultrasonique", thèse de magister , Université de constantine, (2010).

[18] س. رحماني ، ج. واسع ، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).

[19]Zangwill A, Epitaxy, In Physics at Surfaces, Cambridge: Cambridge University press (1988) 421-432.

[20] ب. زوبيري، دراسة الشرائح الرقيقة لاكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقا من مصادر مختلفة للزنك، جامعة محمد خيضر، (2021).

[21] M.GAIDI,"films minces de (SnO₂) dopés au palladium et utilises pour la détection des gaz polluants analyses in-situ des corrélation entre la répons électrique et le comportement des agrégats métallique", thèse de doctorat, institut national poly technique de Grenoble,(1999).

[22] L. Baghriche, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Obtenues Par Pulvérisation réactive Et Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister, Université De Constantine, (2006).

[23] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider- Biskra,(2010).

[24] خ.شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).

[25] أ.عزوزة، تحضير و دراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي CuO و المطعم بالسترونتيوم Sr، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2022).

[26] أ.ميموني، ر.حسيني، تحضير و دراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري تأثير تركيز المحاليل، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2022) .

[27] ط.أرفيس، الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف المسيلة، (2018) .

[28] S.BENHAMIDA, Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse, Thèse Doctorat en sciences en Physique, Université Mohamed Khider – BISKRA, (2018).

[29] ر.صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $(Ni_{(1-x)}Zn_xO)$ المحضرة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة ديالى العراق، (2013) .

[30] ع.دقة، ط.مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد، مذكرة ماستر، جامعة حمى لخضر الوادي، (2017) .

[31] R. JURGEN, MEYER-ARENDET, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995) .

[32] م.حشف، أ.عيشوش، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating) ،مذكرة ماستر، جامعة حمى لخضر الوادي، (2018) .

[32] ا.هاني، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم، مذكرة ماستر، جامعة حمى لخضر الوادي، (2016)

الفصل الثالث:

تحضير العينات، تحليل

النتائج

ومناقشتها.

III.1.1. مقدمة:

نقدم في هذا الفصل الخطوات المتبعة لتقنية ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بالقصدير بنسب مختلفة (0, 1, 2, 3, 4%) والزنك عند نسبة ثابتة 6% بطريقة الرش بالانحلال الحراري بكونها طريقة سهلة وبسيطة وغير مكلفة مقارنة بالطرق الأخرى.

كما سنتطرق إلى تحليل النتائج المتحصل عليها بعد إجراء جميع القياسات التجريبية و نشرح تحليل الخصائص البنيوية لهذه الطبقات باستعمال:

○ حيود الأشعة السينية (DRX) لدراسة التطعيم على الخصائص البنيوية و قطر الحبيبات والانخلاعات.

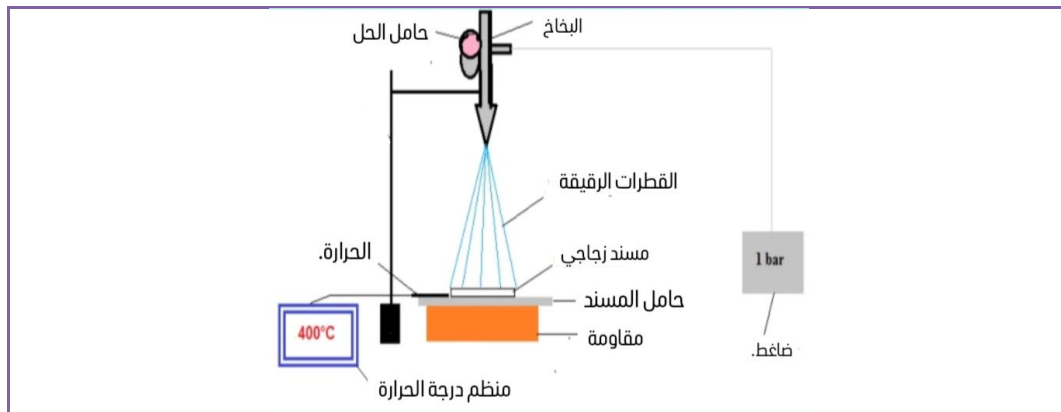
○ لدراسة الخواص الضوئية (UVis) التحليل الطيفي للأشعة.

○ طريقة النقاط الأربع لدراسة الخواص الكهربائية.

III.2. تحضير و ترسيب الشرائح بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

III.2.1. التركيب التجريبي للجهاز:

تم انجاز هذا العمل التجريبي في مخبر الفيزياء جامعة محمد خيضر بسكرة، وقد استخدم جهاز الرش بالانحلال الحراري، الشكل (III-1) التالي يوضح رسم تخطيطي للجهاز.



الشكل (III-1): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالانحلال الحراري المستعملة [1].

نقوم بوضع المحلول في البخاخ لئتم رش لقطرات المحلول على مسند زجاجي بحيث يكون ساخن لئتم تبخر هذا الأخير ويبقى المركب المكون للطبقة الرقيقة فقط، يتم قياس درجة الحرارة من خلال منظم درجة الحرارة لترفع من 0 إلى 400 درجة مئوية، بعد ترسيب الشرائح يتم تنظيف المسند بالماء المقطر من أجل إزالة الجزيئات المتبقية التي لم تتبخر لئتم الحصول على طبقة رقيقة وموحدة ذات خواص التصاق جيدة.

III.3. تحضير الشرائح الرقيقة:

III.3.1. اختيار المساند:

إن اختيار نوعية المساند المستعملة في عملية الترسيب تعد جد مهمة للحصول على طبقات و شرائح رقيقة جيدة ذات خصائص ممتازة والتصاق الجيد.



الشكل (III-2): صورة المسند المستعملة.

III.3.2. تنظيف المساند:

تعتمد نوعية وجوده الشرائح المرسبة على نظافة سطح المسند وهو أمر مهم، حيث يمكن من وجود بعض الشوائب التي تمنع من الالتصاق الجيد أثناء الترسيب، تمر عملية تنظيف هذه القواعد الزجاجية وفق الخطوات التالية:

- التنظيف الأول يكون بغسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر لمدة 6 أو 10 دقائق.
- تنظيفه باستعمال الأسيتون لإزالة بعض الملوثات العضوية الباقية من الخطوة الأولى.
- تجفيفه باستعمال مجفف كهربائي.

III.3.3. ترسيب الشرائح الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

يتم ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الكوبالت النفي على مساند زجاجية باستعمال طريقة الرش بالانحلال الحراري، حيث قمنا باستخدام كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ذو اللون الأرجواني على شكل مسحوق كمصدر لأيونات الكوبالت.

تعتمد هذه التقنية على آلية لتشكيل الشرائح الرقيقة في الحالة النقية وذلك من ارتباط شوارد كلوريد الكوبالت مع شوارد الأكسجين التي في الهواء، والتصاق على سطح المسند والذي يعتمد على درجة حرارة المسند ومن هنا يحدث الترسيب. كما تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها:

- أنواع المادة الأولية.
- نوع المسند و درجة حرارته.
- معدل الترسيب.

➤ المسافة الفاصلة بين المسند و جهاز الرش.

III. 4. المواد الكيميائية المستعملة:

	<p>1. كلوريد الكوبالت: الصيغة الجزيئية $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ الكتلة المولية 237.93g/mol الكثافة 1.920g/cm^3 درجة الانصهار 56C°</p>
	<p>2. كلوريد القصدير: الصيغة الجزيئية SnCl_2 الكتلة المولية 150.69g/mol الكثافة 3.90g/cm^3 درجة الانصهار 1500-1630</p>
	<p>3. كلوريد الزنك: الصيغة الجزيئية ZnCl_2 الكتلة المولية 81.389g/mol الكثافة 5.606g/cm^{-3} درجة الانصهار 1970-110</p>

III. 1.4. تحضير المحاليل:

من أجل ترسيب شرائح رقيقة من Co_3O_4 عن طريق تقنية الرش بالانحلال الحراري على مساند زجاجية ساخنة تحت درجة حرارة 400 درجة مئوية ل 0.1 مولارتي الموافقة 100 ml، باستخدام كلوريد الكوبالت مقوم بإتباع الخطوات التالية:

✚ نقوم بغسل البيشر جيدا لتنتيقته من جميع الشوائب العالقة فيه من ثم نقوم بتجفيفه.

✚ نقوم بوزن g 2.3793 من كلوريد الكوبالت كمصدر للكوبالت Co.

✚ نزن في كل مرة اوزان مختلفة من كلوريد القصدير و كلوريد الزنك لنتحصل على نسب كتلية التالية (0%، 1%، 2%، 3%، 4%) من القصدير و 6% دوما من الزنك.

في كل مرة نقوم بخلط كلوريد الكوبالت مع كلوريد القصدير وفي حجم 10 ml من الماء المقطر بعدما قمنا بتثبيت الزنك، ونخلطها باستعمال خلاط مغناطيسي.



الشكل (III-3) : صورة المحاليل المحضرة بنسب مختلفة.

III.2.4. طريقة حساب نسب التطعيم:

$$m_{ClCo} = M_{ClCo} \cdot C \cdot V \dots\dots\dots(1-III)$$

$$m_{ClSn(\%)} = m_{ClCo} \cdot (x\%) \cdot \frac{M_{ClSn}}{M_{ClCo}} \dots\dots\dots(2-III)$$

حيث:

m_{ClCo} : كتلة المركب (ClCo) الذي هو مصدر لأيونات الكوبالت.

m_{ClSn} : كتلة المركب (ClSn) الذي هو مصدر لأيونات القصدير.

M_{Co} : الكتلة المولية ل Co فقط.

M_{ClCo} : الكتلة المولية ل ClCo فقط.

M_{Sn} : الكتلة المولية ل Sn فقط.

M_{ClSn} : الكتلة المولية ل ClSn .

III.3.4. الشروط التجريبية:

بعد انجاز الخطوات السابقة لعملية تحضير المحلول النهائي بهدف دراسة تأثير القصدير و الزنك على طبقات الرقيقة لأكسيد الكوبالت تم ضبط عدة شروط و اختيار ظروف التجربة أهمها نذكرها:

- حجم المحلول 10 ml .
- التركيز المولي 0.1mol/L .
- درجة حرارة المسند 400 °C .
- المسافة بين المسند و المرذاذ 14 Cm .
- الضغط 1 bar .

- زمن الترسيب 8 min.

III.4.4. مراحل ترسيب الشرائح الرقيقة من Co_3O_4 :

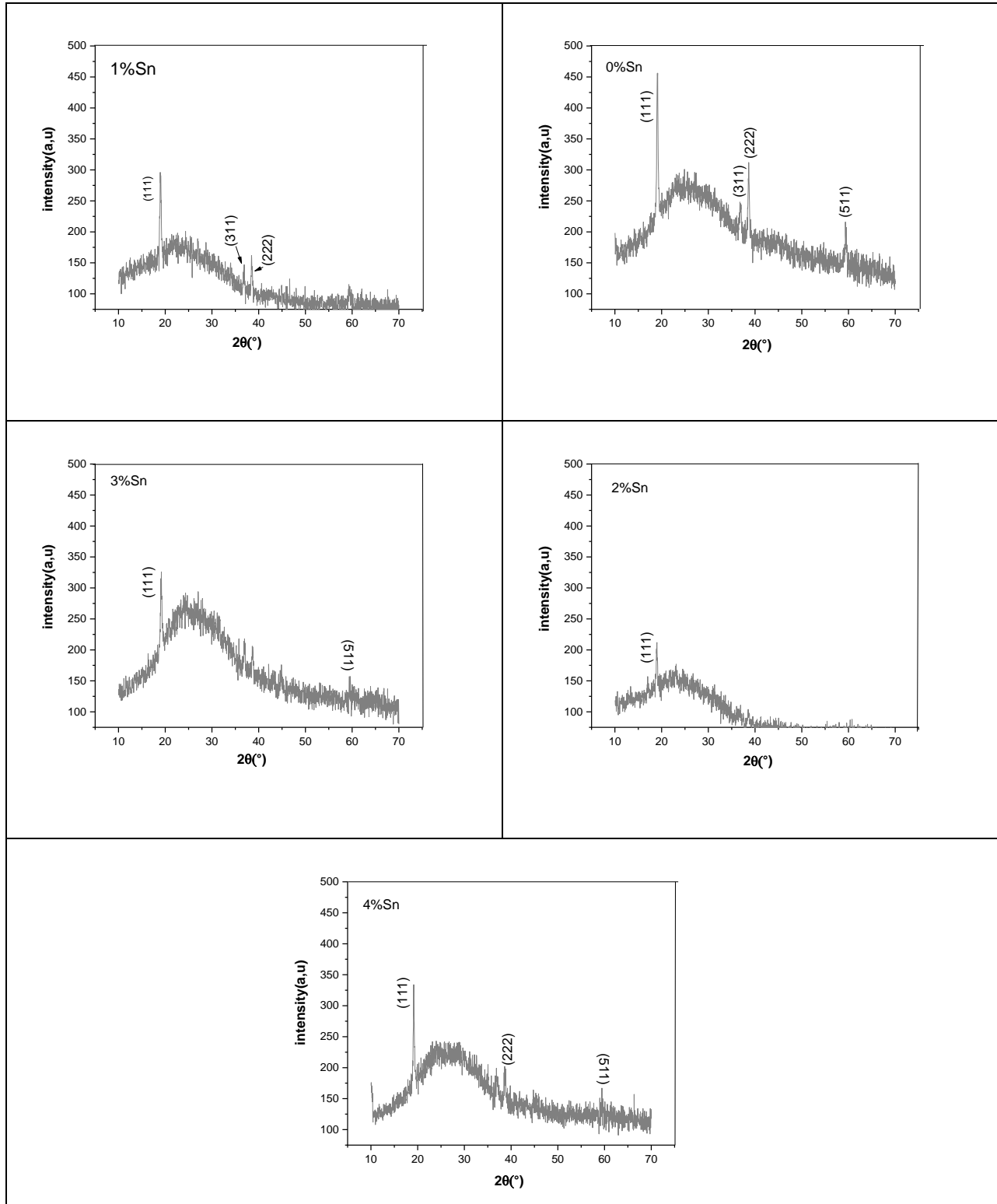
بعد تنشيط المسند و تحضير المحاليل تجري عدة مراحل للقيام بعملية الترسيب، بحيث نقوم بوضع المسند على المسخن الكهربائي حتى تصل درجة حرارة إلى 400 درجة مئوية بعدها مباشرة يبدأ المرذاذ بعملية رش القطيرات على المسند الساخن ذهابا و إيابا لمدة 8 دقائق تقريبا، بحيث يتم تنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات ويتبخر المذيب بسبب تفاعل الماص للحرارة للمركبين المكونين للطبقة الرقيقة، في نهاية الترسيب يتم إيقاف التسخين وتترك المساند الزجاجية فوق حامل المسند إلى أن تصل لدرجة حرارة الغرفة، وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى انكسار المساند الزجاجية.

III.5. الخصائص البنيوية:

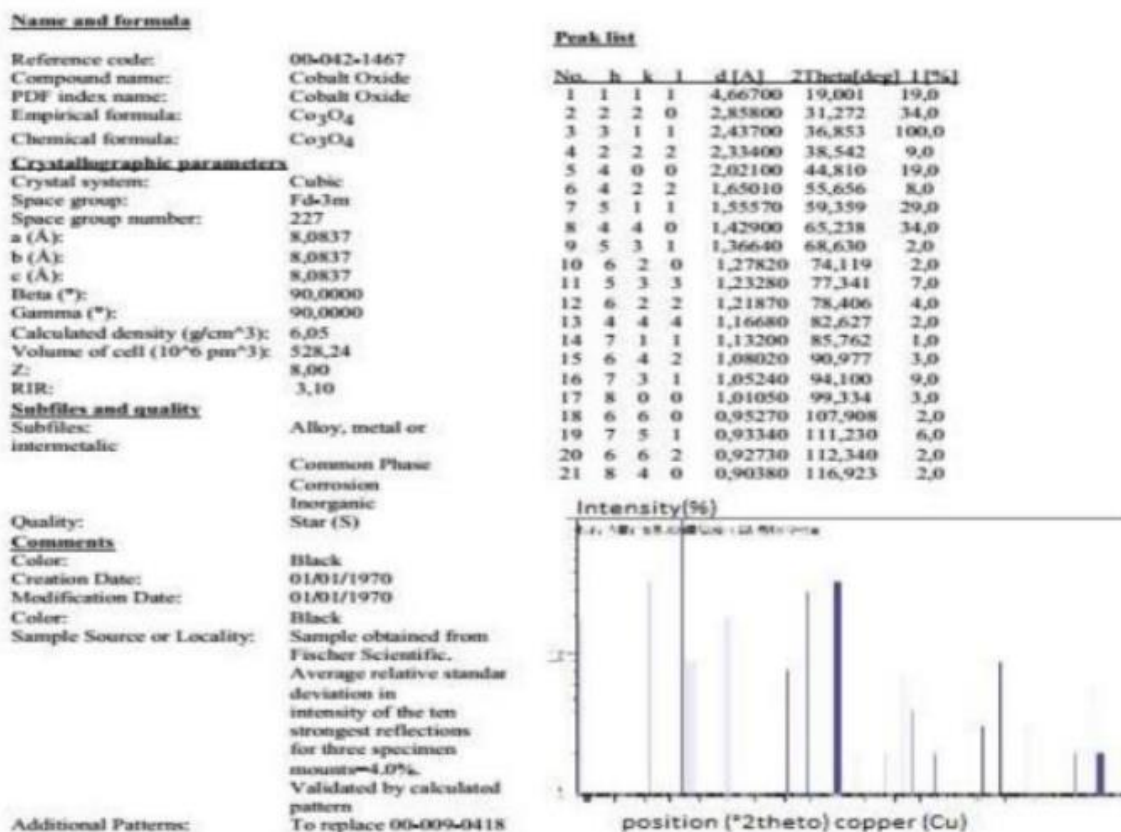
لدراسة هذه الخصائص للطبقات الرقيقة استخدمنا انعراج الأشعة السينية DRX من نوع 600 Miniflex، الموجود بالمخبر للشرائح الرقيقة وتطبيقاتها، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز مولدة من أشعة ذات طول الموجي $(\lambda = 1.540598 \text{ \AA})$ ولدراسة تأثير نسب التطعيم من القصدير و الزنك على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بطريق الرش بالانحلال الحراري و بنسب مختلفة من القصدير ونسبة الزنك مثبتة عند 6%.

III.1.5. حيود الأشعة السينية:

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية DRX لشرائح أكسيد الكوبالت Co_3O_4 المطعم ب Sn بنسب مختلفة (0، 1، 2، 3، 4) % و Zn بنسبة ثابتة عند 6% لتقنية الرش بالانحلال الحراري تحت درجة حرارة 400 درجة مئوية الموضحة في الشكل (III-4). نلاحظ أن الشرائح تنمو في اتجاه بلوري واحد و الذي يوافق اتجاه بنية الاسبينيل المكعب المطابق للبطاقة الدولية (JCPDS 00-024-1467) للقياسات السابقة الموضحة في الشكل (III-5).



الشكل (III-4): مخطط الانعراج لشرائح أكسيد الكوبالت Co_3O_4 المطعم بالقصدير Sn و الزنك Zn.



الشكل (III-5): البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 00-024-1467).

تمت دراسة تأثير شرائح رقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم عند نسب مختلفة (0، 1، 2، 3، 4 % من القصدير و 6% دوما ثابتة من الزنك. حيث نلاحظ من خلال المنحنيات المتحصل عليها ظهور عدة أهداب (Peak)، التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزمة من الأشعة بزوايا مختلفة على الشرائح، بحيث يمكن لهذه الأشعة أن تتداخل فيما بينها تداخلا بناءً وذلك عند توفر شرط براغ. من خلال الأنماط المسجلة في الشكل (III-4) من أنماط DRX نلاحظ أن الانعراج يصل إلى ذروته عند 19، 36.87، 38.49، 59.22 تقابل المستويات التالية:

(111)، (311)، (222)، (511) على الترتيب، تتوافق مع بنية الاسبنيل المكعب Co₃O₄ و ذلك وفق البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 00-024-1467) [2]، فنلاحظ أن الاتجاه المفضل للنمو هو (111) و هذا يتوافق مع دراسات سابقة [3,4].

الجدول (III-1) يمثل قيم كل من 2θ و d_{hkl} عند كل نسب التطعيم.

نسب التطعيم ل Sn	2θ	$d_{hkl}(A^\circ)$	Hkl
0%	19.0988	4.6432	(111)
1%	18.9972	4.6678	(111)
2%	18.9752	4.6922	(111)
3%	19.1519	4.6026	(111)
4%	19.1692	4.6042	(111)

III. 2.5. تحديد ثابت الشبكة:

يحدد ثابت الشبكة من خلال زاوية الانعراج المرافقة للهدب (111) لشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بالقصدير والزنك التي يمكن حسابها من العلاقة التالية:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots\dots\dots(III-3).$$

حيث:

a : ثابت الشبكة.

hkl : قرائن ميلر.

الجدول (III-2) يمثل ثابت الشبكة عند النسب من التطعيم بالقصدير و الزنك.

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
$d(A^\circ)$	4.6432	4.6678	4.6922	4.6026	4.6042
$\alpha(A^\circ)$	8.0422	8.0848	8.1271	7.9719	7.9747

III. 3.5. القد الحبيبي D:

من خلال علاقة شيرر يمكن حساب القد الحبيبي بناء على عرض قيمة الحيود المرتبطة بقطر البلورات:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots\dots\dots(III-4)$$

حيث

D : القد الحبيبي.

λ : طول الموجي للأشعة السينية (Cu K α =1.540589 A $^\circ$) [5].

β : قيمة العرض للهدب عند المنتصف (FWHM) K: ثابت شيرر قيمته تساوي 0.9.

θ : زاوية براغ.

الجدول (III-3) يوضح قيمة العرض عند منتصف الارتفاع (β) والقذ الحبيبي D.

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
β (rad)	0.0054	0.0061	0.0050	0.0068	0.0046
D (nm)	26.06	23.06	28.14	20.69	30.59

III.4.5. التشوه ϵ :

يمكننا حساب التشوه باستعمال العلاقة التالية:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots \dots \dots (III-5).$$

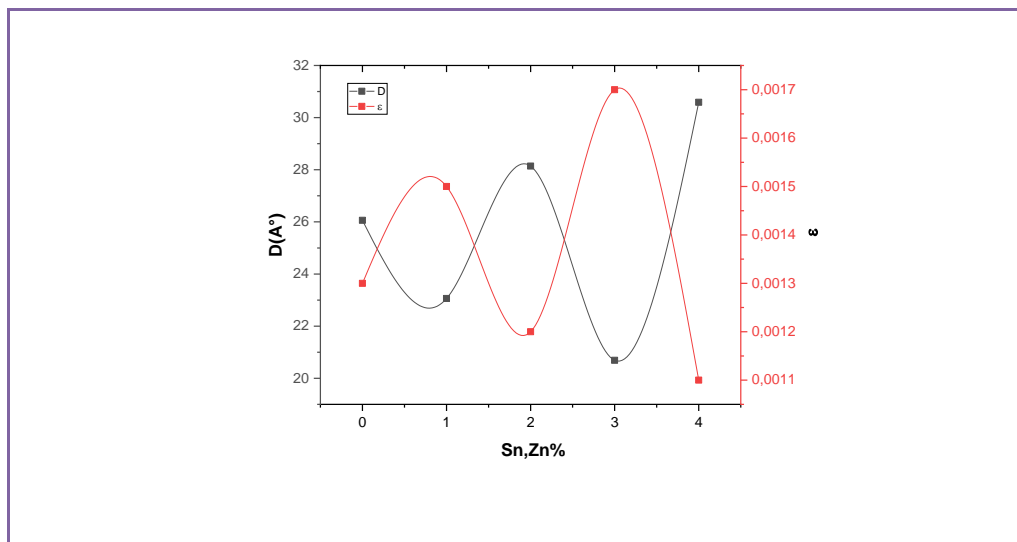
حيث:

β : قيمة العرض للهدب عند المنتصف (FWHM).

θ : زاوية براغ.

الجدول (III-4) يمثل قيم التشوه عند نسب التطعيم بالقصدير و الزنك.

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
β (rad)	0.0054	0.0061	0.0050	0.0068	0.0046
ϵ	0.0013	0.0015	0.0012	0.0017	0.0011



الشكل (III-6): تبيان القذ الحبيبي D و التشوه ϵ عند نسب التطعيم.

في البداية نلاحظ تناقص طفيف في قد الحبيبات من القيمة $A^{\circ}26.06$ إلى $A^{\circ}23.06$ وذلك عند 0% إلى 1% من التطعيم من القصدير، أما عند نسبة التطعيم 2% من القصدير نلاحظ أن قد الحبيبات في تزايد لتصل $A^{\circ}28.14$ ، وبعدها تتراجع في تناقص لغاية القيمة $A^{\circ}20.6$ عند 3% من التطعيم بالقصدير، لنتزايد إلي قيمة عظمى عند التطعيم الموافقة ل 4% من القصدير بقيمة $A^{\circ}30.5$. كما نلاحظ في منحنى التشوه تكون الزيادة و النقصان عكس قد الحبيبات حيث تبدأ بالزيادة من 0% إلى 1% من القصدير لترجع تتناقص عند 2% من القصدير، لنتزايد بعدها عند نسبة التطعيم 3% لتصل إلى قيمتها 0.0017 وهي أعلى قيمة لها، ثم تنقص مجددا عند 4% من القصدير.

III. 5.5. تحديد كثافة الانخلاعات δ :

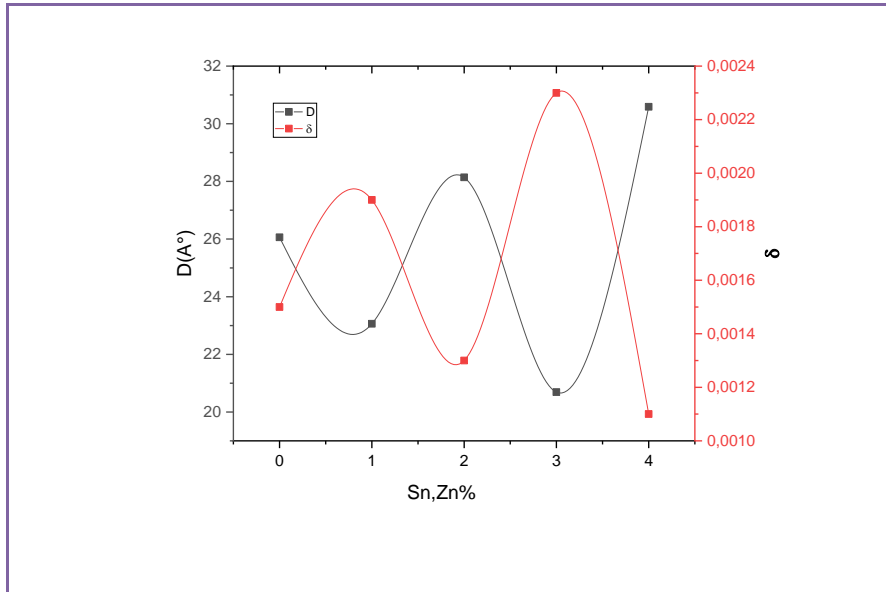
كثافة الانخلاعات لها دور مهم في تباين المقاومة الكهربائية للشرائح الرقيقة و كذلك تحديد طول خطوط الانخلاعات لكل وحدة من المساحة.

حيث يتم حساب قيمة كثافة الانخلاعات من قيم قد الحبيبات D بالعلاقة التالية [6] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots(III-6)$$

النتائج المتحصل عليها في الجدول (III-5) الذي يمثل قيم كثافة الانخلاعات.

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
D(A°)	26.06	23.06	28.14	20.69	30.59
δ	0.0015	0.0019	0.0013	0.0023	0.0011



الشكل (III-7): قد الحبيبات D و كثافة الانخلاعات δ عند كل نسب التطعيم.

نلاحظ أن هناك علاقة عكسية بين تزايد وتناقص في قيمة قد الحبيبات و كثافة الانخلاعات، حيث نلاحظ في البداية أن قد الحبيبات في تناقص بينما كثافة الانخلاعات في تزايد وذلك في المجال 0% إلى 1% من التصدير هذا ما يدل على أن كثافة الانخلاعات تساهم في انقسام قد الحبيبات، أي عند انخفاض قد الحبيبات تزداد كثافة الانخلاعات بشكل حاد، ثم نلاحظ أن قد الحبيبات تزداد على عكس كثافة الانخلاعات تكون في تناقص عند 2% من التطعيم بالتصدير و ذلك يدل على أفضل تبلور للشرائح الرقيقة، ثم في المجال 2% إلى 3% قد الحبيبات تنقص و كثافة الانخلاعات تزداد، أما في المجال التالي يكون العكس.

III. 6.5. سمك الشريحة:

نستعمل القانون التالي لحساب سمك الشريحة:

$$t_d = \frac{m}{s \cdot \rho} \dots \dots \dots (7-III)$$

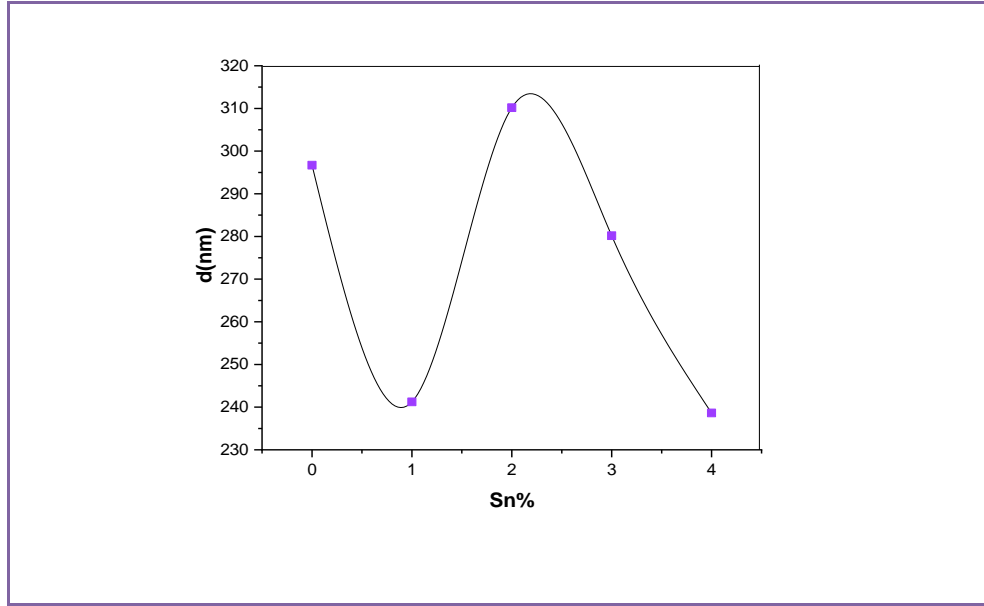
m : كتلة.

s : مساحة.

ρ : كثافة الحجمية.

و الجدول التالي (III-6) يوضح النتائج المتحصل عليها:

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
سمك الشريحة (nm)	296.69	241.23	310.17	280.96	238.64



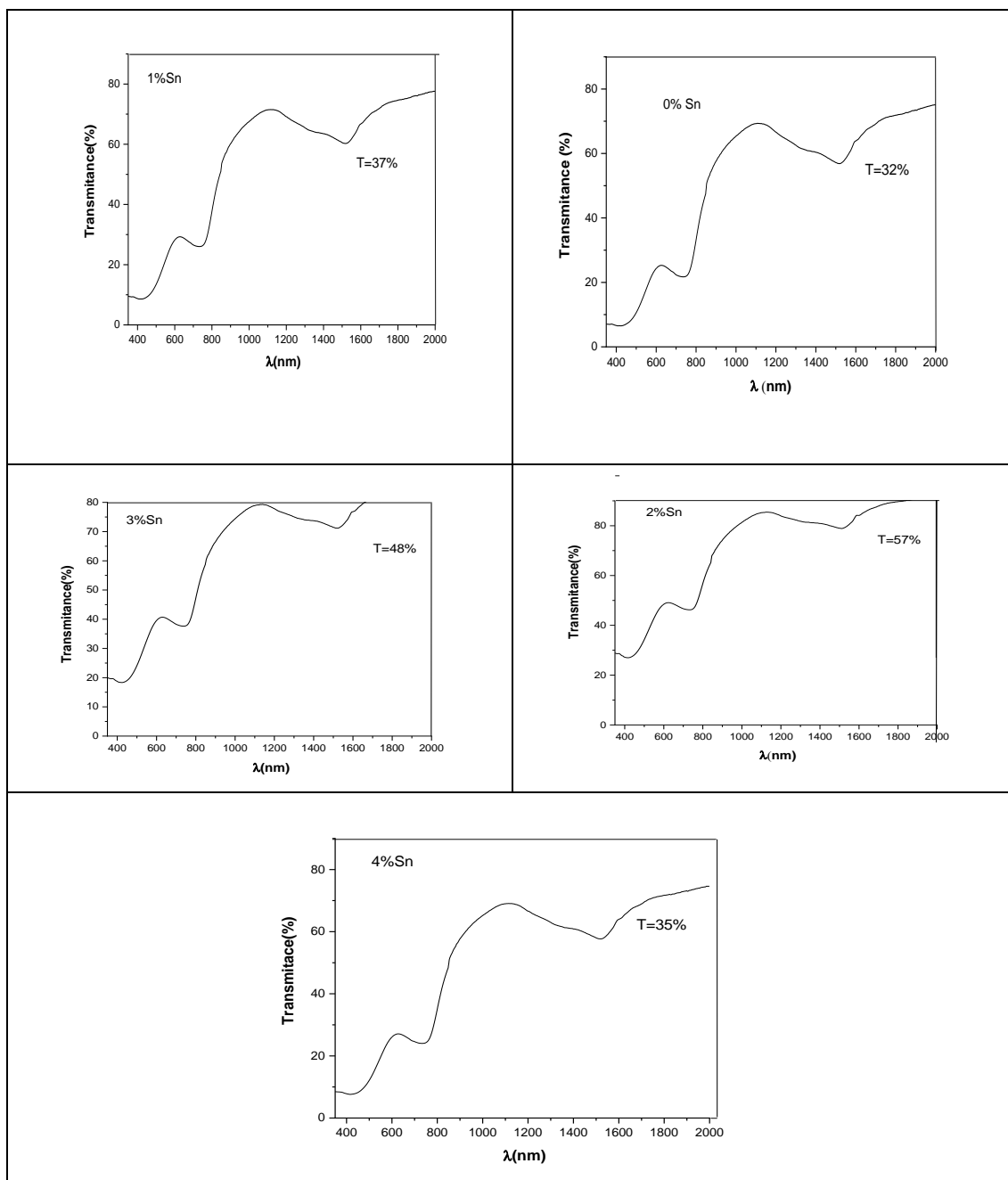
الشكل (III-8): منحنى تغيرات الشرائح الرقيقة بدلالة نسب التطعيم بالقصدير.

نلاحظ من خلال الشكل تذبذب في تغير سمك الشريحة بدلالة تركيز التطعيم حيث السمك يكون أكبر ما يمكن (310.17) عند النسبة من 3% Sn، وأصغر قيمة (238.64) عند 4% من Sn، يمكن القول أن تركيز التطعيم لا يؤثر مباشرة على سمك الشريحة (أي أن سمك الشرائح لم يكن دالة للتطعيم).

III.6. الخواص البصرية:

III.6.1. النفاذية:

في الأشكال (III-9) توضح أطيف النفاذية الضوئية للشرائح الرقيقة المطعمة بالقصدير و الزنك باستخدام تقنية الرش الهوائي.



الشكل (III-9): أطيف النفاذية الضوئية لأكسيد الكوبالت المطعم بنسب مختلفة من Sn.

الجدول (III-7) يمثل قيم النفاذية:

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
نسبة النفاذية T%	32	37	57	48	35

تظهر أطياف النفاذية الضوئية للشرائح الرقيقة المطعمة المرسبة على مساند زجاجية عند درجة حرارة 400 درجة مئوية، حيث نلاحظ أن جميع الطبقات تقدم انتقالاً ضوئياً متوسط في المجال المرئي، بحيث نلاحظ أن هناك زيادة و ذلك بزيادة نسبة التطعيم من القصدير عند (0، 1، 2) % ، من ثم تتناقص عند النسبتين (3، 4) % من القصدير، فنلاحظ أن أحسن قيمة من الشفافية في المجال المرئي عند النسبة 2% من القصدير بقيمة (57%) .

إن اختلاف في قيم النفاذية لشرائح المترسبة يمكن أن يفسر على أساس تأثير العيوب السطحية إضافة إلى تأثير اختلاف السمك، إذ أن طيف النفاذية يعتمد بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب البلوري و الكيميائي للمادة [7] .

يتم تحديد قيمة فجوة النطاق المباشر من خلال مستويات التكافؤ المرتبطة بخصائص O^{-2} (2P6) القوية وكذلك بمستويات التوصيل الذي يتم بتقديم المساهمة الرئيسية بواسطة المدارات Co^{+2} (3p7). حيث يؤدي وجود Co^{+3} (3d6) في Co_3O_4 إلى ظهور نطاق فرعي يكون داخل فجوة الطاقة. يجب أن ترتبط فجوة النطاق السفلية بنقل الشحنة $O^{-2} \rightarrow Co^{+3}$ ، و فجوة العلوية بنقل الشحنة $Co^{+2} \rightarrow O^{-2}$ [9،8] .

يتم ظهور الأطياف في منطقتين:

المنطقة الأولى في نطاق الأشعة فوق البنفسجية عندما يكون طول الموجة محصور في المجال [300-40] nm، حيث أن الطبقات تتمتع بشفافية منخفضة وذلك لسبب أطوال الموجة الصغيرة تكون الطاقة عالية، مما يسمح انتقالاً للإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل [11] . المنطقة الثانية تكون في المجال المرئي عندما يكون طول الموجة ما بين [800-400] nm، حيث أن الطبقات تتمتع بشفافية عالية مما يدل على أن طاقة الفوتونات الساقطة صغيرة مقارنة بقيمة طاقة الفجوة [11] .

III. 2.6. النطاق الممنوع Eg:

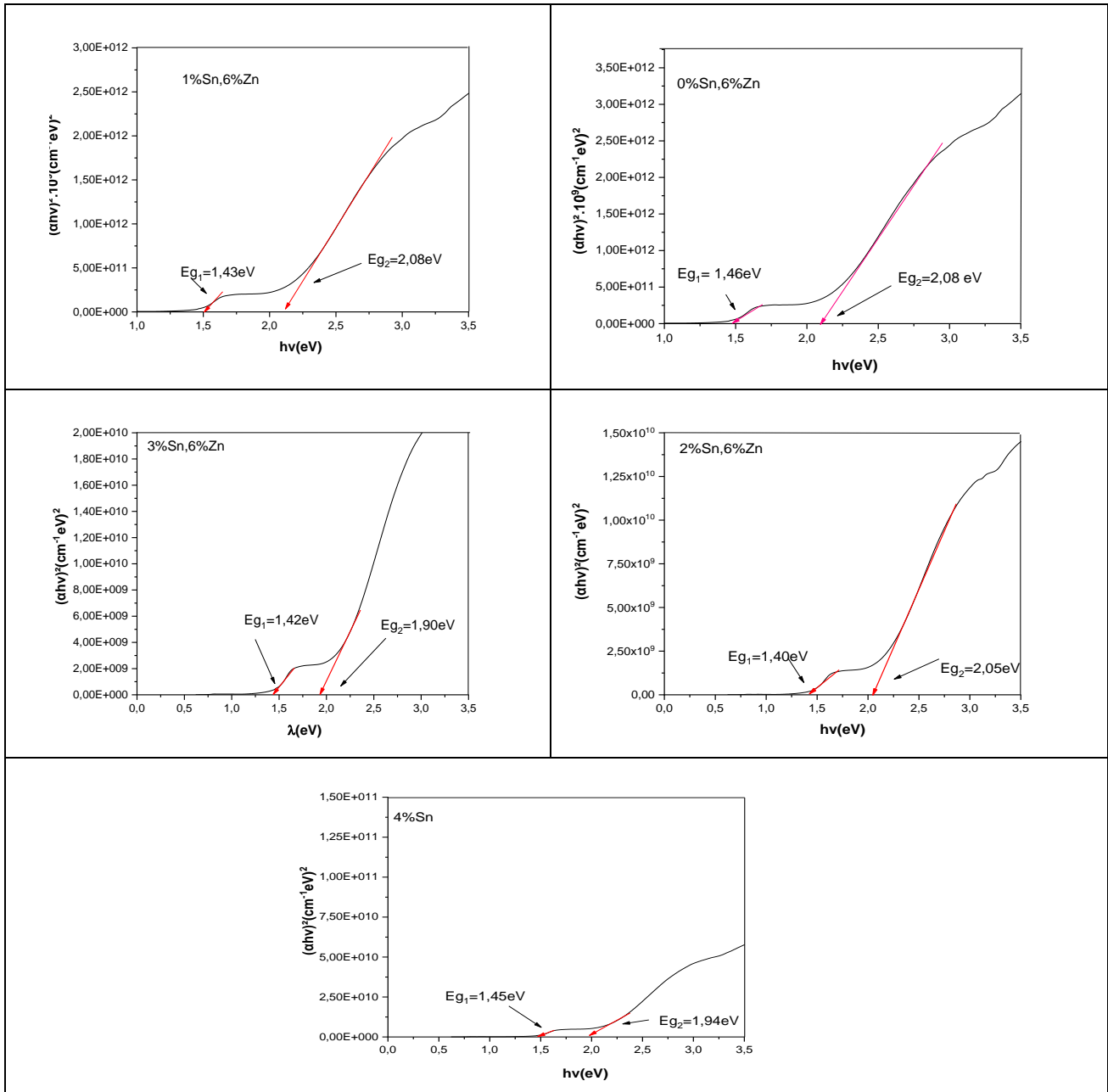
هي أقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من أعلى عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة النقل، و يتم تحديد فجوة النطاق المباشر من خلال المنحنيات البيانية ل $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$. يؤدي وجود Co^{+3} (3d6) في أكسيد الكوبالت إلى وجود نطاق فرعي يقع داخل فجوة الطاقة حيث يتزامن ذلك مع Eg_1 حيث يتوافق مع بداية Co^{+3} (t2g) إلى O^{-2} (2p) و Eg_2 يتوافق مع بداية Co^{+2} (t2g) إلى O^{-2} (2p) والذي يعين التكافؤ لإثارة نطاق التوصيل.

أكسيد الكوبالت معروف أنه يمتلك امتصاصاً قوياً في المنطقة المرئية، ولحساب فجوة الطاقة Eg المرتبطة بطاقة الفوتون الساقط $h\nu$ ومعامل الامتصاص α ، نستخدم المعادلة التالية [12،13] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (8-III)$$

حيث أن:

B: ثابت التناسب. E_g : فجوة النطاق.



الشكل (III-10) : منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لطبقة رقيقة من Co_3O_4 المطعمة.

تظهر منطقتان خطيتان مما يدل على وجود قيمتين مختلفتين لفجوة النطاق [13]. يعطي استقراره خطين مستقيمين يقطعان المحور $(h\nu)$ في القيمتين الموافقة لفجواتي النطاق المباشر لشرائح رقيقة Co_3O_4 المطعم أي $((\alpha h\nu)^2=0)$.

الجدول (III-8) يبين قيم فجوة النطاق البصري E_{g1} و E_{g2} لجميع العينات.

نسبة التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
الفاصل الطاقى $E_{g1}(eV)$	1.46	1.43	1.40	1.42	1.45
الفاصل الطاقى $E_{g2}(eV)$	2.08	2.08	2.05	1.90	1.94

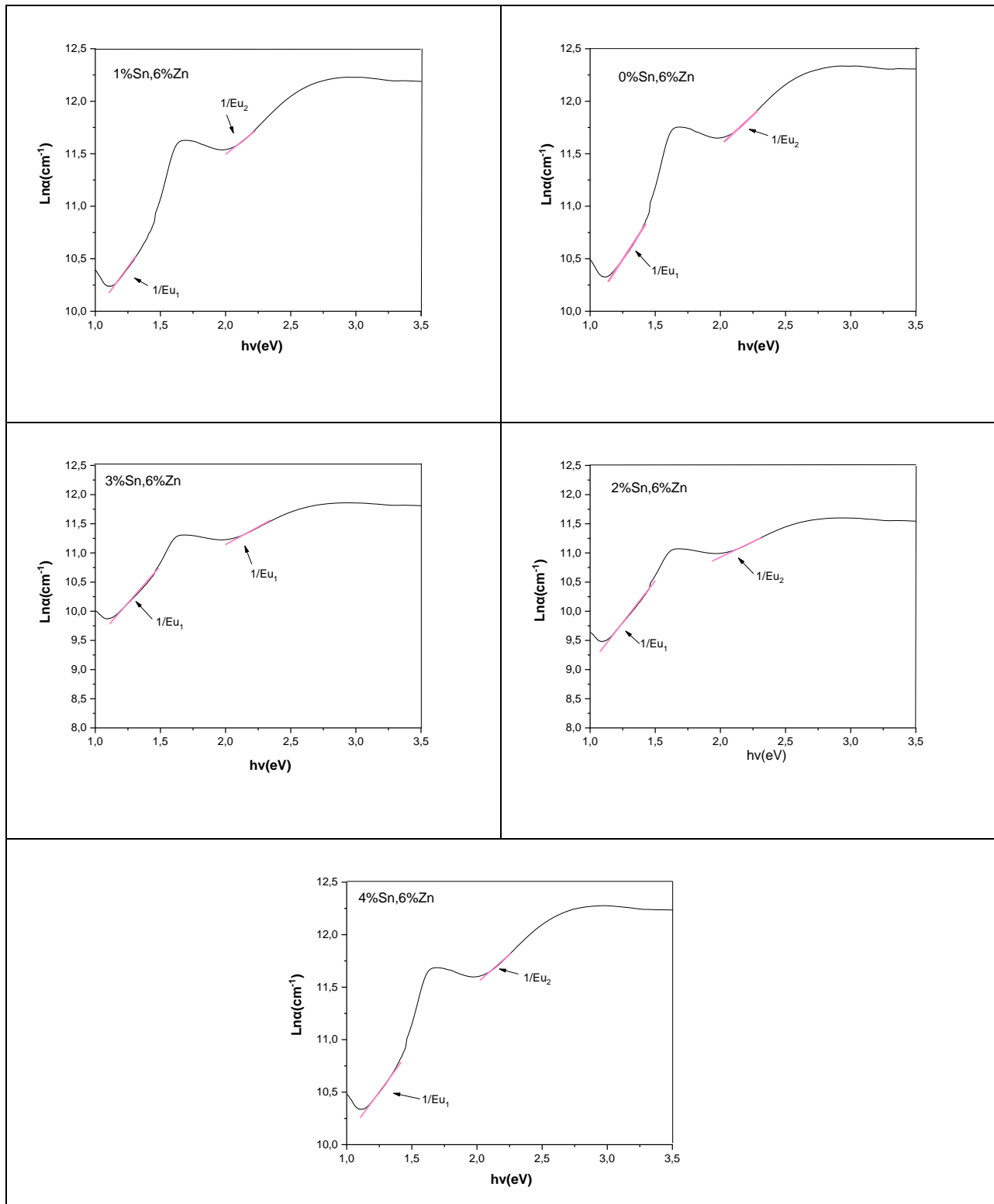
من خلال الجدول نلاحظ أن هناك تغير في فجوة الطاقة و تتراوح قيمتها بين الموجودة E_{g1} (1.45-1.46eV) و E_{g2} (1.94-2.08eV) حيث نجد أنه عند نسبة التطعيم (3%) من القصدير كانت أقل طاقة لأكسيد الكوبالت لنتزايد بعد هذه القيمة. و يمكن تفسير هذا النقصان إلى تكوين مستويات موضعية أعلى حزمة التكافؤ مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة و بالتالي زيادة في الانتقالات الالكترونية و من ثم نقصان الفاصل الطاقى [15] ، يمكن القول أن هناك الكثير من العوامل التي تؤثر على فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر و طريقة الترسيب ، و كذلك بطبيعة البنية التركيبية للأغشية و مدى الانتظام البلوري [7] . بينما الزيادة فهي راجعة إلى زيادة الالكترونات في عصابة النقل.

III.3.6. طاقة أورباخ E_u :

هي مقدار فيزيائي يمثل اضطراب المادة، وتتعلق بالامتصاصية وفق العلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u)$$

حيث يتم تحديد E_u من خلال رسم منحنى تغيرات $\ln\alpha$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون $h\nu$ ، حيث تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى.



الشكل التالي (III-11) يوضح طاقة أورباخ لطبقات أكسيد الكوبالت المطعمة.

و الجدول (III-9) يلخص قيم طاقة أورباخ عند نسب التطعيم المختلفة.

نسب التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
طاقة أورباخ E_{u1}	0.75	0.62	0.35	0.4	0.57
طاقة أورباخ E_{u2}	0.86	1	1.09	0.94	0.95

نلاحظ من خلال الجدول أن قيم طاقة أورباخ لشرائح أكسيد الكوبالت المطعمة بنسب مختلفة تكون متزايدة عند نسب التطعيم (0، 1، 2 %) من القصدير ثم تناقصت عند النسب (3، 4%) حيث نفسر هذه الزيادة في طاقة أورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم و الذي يؤدي إلى نقصان الفاصل الطاقى.

ويعود نقصان في طاقة أورباخ إلى عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقى البصري يقل مما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقى و بالتالي تقل طاقة أورباخ و هذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب عكسياً مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى و ذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة و زيادة الامتصاص [16].

و نلاحظ أن العلاقة بين طاقة أورباخ و فجوة الطاقة علاقة عكسية حيث أن السلوك البصري لطاقة أورباخ يكون معاكساً لسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة، كما نلاحظ أيضاً وجود منطقتان خطيتان تدلان على وجود قيمتين مختلفتين لطاقة أورباخ.

III.7. الخصائص الكهربائية:

تعتبر الناقلية أحد أهم الخصائص الكهربائية و يمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية R_{sheet} و السمك t ، و لقياس المقاومة السطحية R_{sheet} باستخدام تقنية المسابر الأربعة حيث يتم تطبيق تيار كهربائي I بين سلكين خارجيين و يتم قراءة قيمة فرق الجهد V عبر السلكين الداخليين و من ثم يتم حساب المقاومة R_{sheet} من العلاقة الموالية:

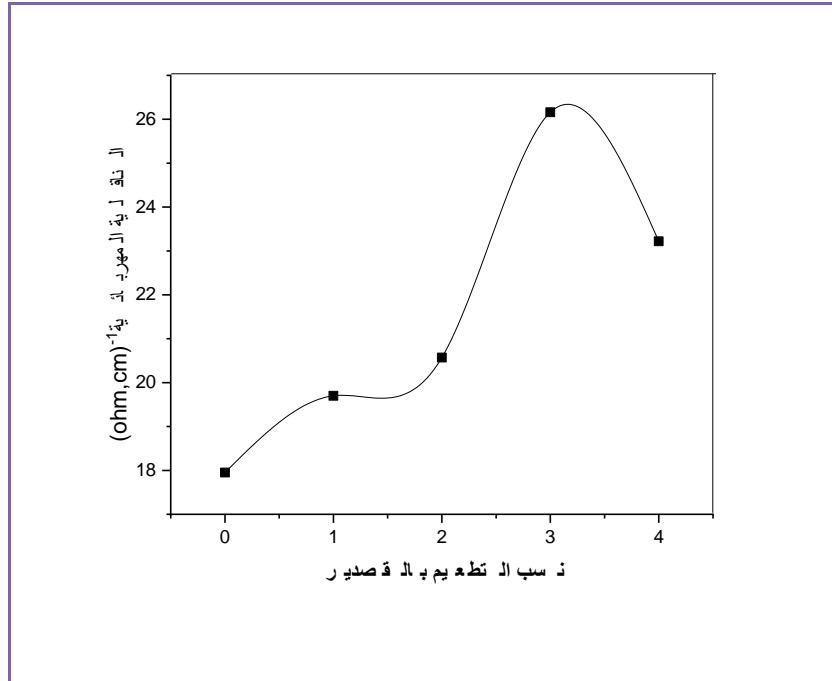
$$R_{sheet} = \frac{\pi V}{Ln_2 I} \dots\dots\dots (9-III)$$

من ثم يتم حساب قيم الموصلية σ للشرائح الرقيقة من خلال العلاقة التالية:

$$\sigma = \frac{1}{R_{sheet} \cdot t_d} \dots\dots\dots (10-III)$$

الجدول (III-10) قيم الناقلية الكهربائي لكل عينة.

نسب التطعيم Sn	0%	1%	2%	3%	4%
السمك t_d (nm)	296.69	241.23	310.17	280.96	238.64
المقاومة $R_{sh}(\Omega)$	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
الناقلية $\sigma^{-1}(\Omega \cdot cm)$	17.95	19.70	20.57	26.16	23.22



الشكل (III-12): منحنى الناقلية الكهربائية لأكسيد الكوبالت المطعم بالقصدير بنسب مختلفة و الزنك عند نسب ثابتة 6%.

من خلال العلاقة نلاحظ أن الناقلية الكهربائية تتناقص مع زيادة المقاومة السطحية، عندئذ يمكن اختصار الزيادة في المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم، حيث نلاحظ σ تكون متزايدة مع زيادة نسبة التطعيم من 0% إلى 3% من القصدير، و ثم تنخفض عند النسبة 4% من Sn، تدل هذه الزيادة إلى زيادة تركيز الثقوب في نطاق التكافؤ بسبب الانتقالات و التحولات الالكترونية في نطاق التوصيل، و الثقوب الناتجة عن القياس الغير المتكافئ لشبكة أكسجين في الحبيبات Co_3O_4 [17]. من جهة أخرى يؤدي تقلل حجم الحبوب و زيادة التطعيم إلى ظهور مستويات طاقة منفصلة.

مراجع الفصل الثالث:

- [1] Z.Bencharef, " Study of the effect of dopant on oxide thin films for optoelectronic applications " ,These de doctorat, univ Mohamed Khider, biskra, (2022).
- [2] R.C. Ambare, S.R. Bharadwaj, B.J. Lokhande, Electrochemical characterization of Mn: Co₃O₄ thin films prepared by spray pyrolysis via aqueous route, Current Applied Physics, 14(2014) 1582-1590.
- [3] Nabila Kouidri . Saâd Rahmane. Abdelkrim Allag, Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30 (2019) 1153–1160.
- [4] R. Venkatesha, C. Ravi Dhasa, R. Sivakumarb, T. Dhandayuthapanib, P. Sudhagarc, C. Sanjeevirajad , A. Moses Ezhil Rajee. Analysis of optical dispersion parameters and electrochromic properties of manganese-doped Co₃O₄ dendrite structured thin films. Journal of Physics and Chemistry of Solids 122 (2018) 118–129.
- [5] S. Derradji, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄, Mémoire de magister, Univ. Biskra, (2015).
- [6] B. Hayet, Synthèse d'une oxyde transparent conducteur par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), mémoire de magister, Univ. Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [7] ع.د.عبد الله النعيمي، أ.م.د.م.ف.جواد الزبيدي، ز.ح.حياة، دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كاديوم CdSO₄ الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 27، العدد 14، (2009) .
- [8] J. Pal, P. Chauhan, Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals Materials characterization. 61 (2010) 575-579.
- [9] J. P. Jacobs, A. Maltha, J. G. Reintjes, J. Drimal, V. Ponec, H. H. Brongersma, The Surface of Catalytically Active Spinels, Journal of Catalysis. 147 (1994) 294-300.
- [10] M. Shelef, M. A. Z. Wheeler, H. C. Yao, Ion scattering spectra from spinel surfaces, Surface Science. 47 (1975) 697-703.
- [11] ص. عليوي ضبع، "دراسة تأثير التشيع والمعاملة الحرارية على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بالانديوم In", مجلة كلية التربية الأساسية، العدد 51(2017).
- [12] J. Tauc., R. Grigorovici., and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", Physica Status Solidi (B), 15(2), (1966) 627- 637.

- [13] J.H. Richter, Electronics Properties of Metal Oxide Films Studied by Core Level Spectroscopy, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Faculty of Science and Technology, 228 (1969).
- [14] A. Allag. « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray ». Thèse Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. 2018.
- [15] ف.خلفاوي، تحديد خصائص أفلام القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر، جامعة حمى لخضر الوادي، (2018) .
- [16] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, 12, (2016) 61-74.
- [17] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah,. “Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films”, Iraqi Journal of Physics,10 (2012) 12-17.

خاتمة العامة

خاتمة عامة:

شهدت تطبيقات الشرائح الرقيقة تقدماً كبيراً في مجال الصناعة و خاصة في مجال الإلكترونيات و ذلك من خلال الأبحاث المتتالية على هذه المواد لخصائصها المتميزة التي تحظى بها من جهة و إلى تعدد تقنيات الترسيب من جهة أخرى.

في هذا العمل تم تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الكوبالت المطعم بنسب مختلفة من القصدير والزنك بنسبة ثابتة عند 6% بتقنية الرش بالانحلال الحراري على مساند زجاجية عند درجة حرارة 400 درجة مئوية، بهدف دراسة تأثير التطعيم لأكسيد الكوبالت بالقصدير والزنك على الخواص البنيوية، و البصرية، والكهربائية، ولتوصيف هذه العينات استخدمنا العديد من التقنيات مثل حيود الأشعة السينية لتوصيف البنيوي، و التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية للتوصيف البصري، وطريقة النقاط الأربع للتوصيف الكهربائي.

❖ يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي:

○ حيود لأشعة السينية:

أظهرت الدراسة البنيوية للشرائح بواسطة (DRX) أن جميع الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بالقصدير والزنك تتبلور في تركيب المكعب لنوع الاسبينيل مع اتجاه مفضل للنمو وفق المستوى (111) في البنية متعددة البلورات، ومن خلال هذه الأطياف قمنا بمعرفة قيم قطر الحبيبات و كانت أفضل بنية عند نسبة التطعيم 4% من القصدير و 6% من الزنك بقيمة 30.26nm، التي توافقت قيم التشوه و كثافة الانخلاعات.

○ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية:

أظهر التوصيف البصري أن الشرائح الرقيقة بها منطقتان للامتصاص وهذا ما يشير إلى وجود طاقتين ذات فجوة نطاق، حيث كانت نتائج UV-VIS أن النفاذية تقدم انتقالاً ضوئياً في المجال المرئي و أن أكبر قيمة للشفافية عند نسبة التطعيم 2% من القصدير بقيمة 57%، و من ناحية أخرى تتراوح قيم الطاقة للفجوة الضوئية (E_{g1}) بين 1.46 إلى 1.45 إلكترون فولت حيث أقل طاقة كانت 1.40eV عند 2% من القصدير، و تتراوح قيمة الطاقة للفجوة الضوئية (E_{g2}) ما بين 2.08 إلى 1.94 إلكترون فولت و أقل قيمة هي عند نسبة التطعيم بالقصدير 3% بقيمة 1.9 إلكترون فولت، و لاحظنا أن طاقة أورباخ تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم حيث (Eu_1) أكبر قيمة لها عند نسبة التطعيم 0% بالقصدير بقيمة 0.75 إلكترون فولت، و (Eu_2) أكبر قيمة عند النسبة 2% بالقصدير بقيمة 1.09eV.

○ طريقة النقاط الأربعة:

أظهرت القياسات الكهربائية أن الناقلية الكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت أفضل قيمة لها عند نسبة التطعيم 3% بالقصدير في حدود $26.16 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

ملخص:

إن أكسيد الكوبالت من الأكاسيد الناقلة الشفافة التي لها خواص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في العديد من المجالات مثل الإلكترونيات الضوئية.

في هذا العمل اخترنا في دراستنا أكسيد الكوبالت المطعم بالقصدير والزنك، تم ترسيب الشرائح الرقيقة من Co_3O_4 على مساند زجاجية ساخنة ($T=400^\circ C$) باستخدام طريقة الرش بالانحلال الحراري، تركيز المحلول 0.1 مولارتي، وتم دراسة تأثير تركيز التطعيم على الخواص البنيوية والبصرية والكهربائية لأكسيد الكوبالت، تميزت الشرائح بانحراف الأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وقياسات النقاط الأربع.

أظهرت دراسة DRX أن جميع الأفلام كانت متعددة البلورات و تتكون من طور مكعب من الاسبينيل موجه على طول مستوى (111) ، وأظهرت مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية أن النفاذية تتراوح ما بين (32% -57%) في المجال المرئي، و تختلف فجوات النطاق الممنوع E_{g1} و E_{g2} بقيم (1.46 eV -1.45 eV) و (2.08 eV -1.94 eV) على التوالي، بالإضافة إلى ذلك طاقة أورباخ E_{u1} و E_{u2} بقيم (0.75 eV -0.57 eV) و (0.95 eV -0.86 eV) على الترتيب.

بالإضافة إلى ذلك يظهر القياس الكهربائي للناقلية الكهربائية أن أقصى قيمة لها عند نسبة التطعيم 3% من القصدير و 6% من الزنك.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، الرش بالانحلال الحراري، التطعيم، أكسيد الكوبالت، Co_3O_4 .

Abstract

Cobalt oxide is a transparent conductive oxide with important physical properties, which makes it one of the most widely used materials in many fields such as optoelectronics. In this work, we chose cobalt oxide doped with tin and zinc, thin films of Co_3O_4 were deposited on heated glass substrates ($T=400^\circ C$) using pyrolysis spray method, the concentration of solutions was 0.1mol/L, and the effect of codoping concentration was studied. The effect of codoping concentration on the structural, optical and electrical properties of cobalt oxide.

The thin films were characterised by X-ray diffraction, UV-visible and UV spectroscopy, and four-point measurements.

The DRX study showed that all films were polycrystalline and consisted of a cubic spinel phase oriented along the (111) plane, and UV-visible spectroscopy showed that the transmittance ranged from (32%-57%)

In the visible range, the band gaps E_{g1} and E_{g2} vary with values of (eV 1.45 - eV 1.46) and (1.94-2.08 eV) , respectively. In addition to the Auerbach energy of E_{u1} and E_{u2} with values of (eV 0.57 - eV 0.75) and (eV 0.86 - eV 0.95) , respectively.

In addition, the electrical conductivity measurement shows a maximum value at a doping ratio of 3% tin and 6% zinc.

Keywords: Thin films, pyrolysis spraying, grafting, cobalt oxide, Co_3O_4 .



Département des Sciences de la matière

قسم علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): السيد بن سيوي

تخصص: فيزياء الجوامد

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 20.9.1.7.9.4.2.8 الصادرة بتاريخ: 3.10.2023

المسجل بكلية: كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والبيئة قسم: علوم المادة
والمكلف بانجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: دراسة الخصائص الفيزيائية والكهربائية للمنتج
الرقميّة كإستراتيجية للتعليم

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2024

إمضاء المعني بالأمر