

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
علوم مادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع فيزياء
تخصص فيزياء المواد
رقم:

إعداد الطالبة:

زريقط إيمان

يوم: 2024/06/10

تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية لطبقات رقيقة

من أكسيد النيكل

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.م.أ	مسعي نادية
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.م.أ	بلحمرة نجاهة
مؤطرا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.د	بلحسن عقبة

السنة الجامعية: 2024/2023

الشكر والتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على نبينا محمد عليه صلوات ربي والناس اجمعين وكل من اتبع هداه وسار سيره إلى يوم الدين.

ها هنا وصلت بنا أحلامنا الصغيرة التي كنا نحجل بها والتي كانت كالنجوم تضيء لنا سماءنا الصغيرة وزرعت فينا ذلك الفتيل الصغير الذي كبر معنا وزاد اشتعاله إلى اخر النفق ليعطينا شرارة دفعت بنا نحو الامام متسلحين بالإيمان والمعرفة وما أروع طعم تحقيق الأحلام إذ يعجز اللسان عن الكلام ولكن الواجب يقتضي أن نحمل راية العلم عن أناس أفنوا أعمارهم لينشروا غاية المعرفة ونكمل خطاهم وسماهم النبيلة.

وبمناسبة تخرجي لا يسعني وبعد كلامي وأحلامي وطموحاتي الكثيرة إلا ان أتقدم بالشكر الجزيل وفائق الاحترام إلى الأستاذ الطيب والكريم والذي لم يبخل بعلمه ونصحه لي الأستاذ **بلحسن عقبة** متمنية له دوام الصحة والعافية وإلى لجنة المناقشة الاستاذتين الفاضلتين **مسعي نادية** رئيسا و **بلحمره نجاة** ممتحنا على قبولهما مناقشة المذكرة وتقييم عملي هذا وإلى كل أساتذة علوم المادة الذين قاموا بتدريسي وارشادي طوال سنواتي الجامعية ومخابر الفيزياء والكيمياء وإلى طالبة الدكتوراة **بوعيشة صليحة** لها الشكر الجزيل على ما قدمته لي من نصح ومساعدة وإلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل.



الإهداء

مرت سنوات التعب والشقاء بسرعة مجلوها ومرها بمطباتها ونجاحاتها وبتوفيق من المولى عز وجل وصلت إلى آخر الطريق لأتوج بتاج العلم والمعرفة متمنية أن أنتفع وأنفع به بلدي وأمتي وما كان لي شرف الحصول عليه لولا دعاء صديقتي ومؤنستي وملاذي وغاليتي أمي حبيبتي ولا تعب حصني وجنتي التي لطالما أبي حب نفسه علي أبي الغالي أهديكما ثمرة نجاحي وأن كانت لا تضاهي شيئاً أمامكما داعية ذا الجلال والإكرام أن يرزقكما من فضله وعطائه ولا أنسى أحبة قلبي وسر سعادتي إخوتي رباب وياسمين وأيوب حفظكم الله وألحظكم بمنزلة علمائه الصالحين وإلى كل أفراد عائلتي الكريمة وبالأخص خالاتي زبيدة وصباح وعائشة وحدي وعمي جموعي ادامكم الله لي و إلى صديقتي متمنية لهن التوفيق في مشوارهم العلمي والعملية و إلى كل من قام بتشجيعي والدعاء لي.



فهرس المحتويات

Iالشكر والتقدير
IIالإهداء
IIIفهرس المحتويات
VIIقائمة الاشكال والصور
Xقائمة الجداول
1المقدمة العامة
3مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
5تمهيد
51-I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
52-I بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
63-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة
61-3-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية
62-3-I الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة
84-I الخصائص الفيزيائية
81-4-I الخصائص الكهربائية
102-4-I الخصائص الضوئية
145-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
156-I أكسيد النيكل NiO
151-6-I تعريف عنصر النيكل
172-6-I تعريف أكسيد النيكل NiO
183-6-I الخواص الفيزيائية لـ NiO
181-3-6-I الخصائص البنيوية لـ NiO
192-3-6-I الخصائص الكهربائية لـ NiO
203-3-6-I الخصائص الضوئية لـ NiO
204-3-6-I الخصائص المغناطيسية لـ NiO
214-6-I تطبيقات أكسيد النيكل

22 Cu 7-I النحاس
22 Cu 1-7-I تعريف عنصر النحاس
23 NiO 8-I الأعمال السابقة حول أغشية
24 NiO 1-8-I أغشية غير المطعمة
25 NiO 2-8-I أغشية المطعمة
27 الخاتمة
28 مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: تقنيات وطرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة
34 تمهيد
34 1-II نبذة تاريخية
34 2-II مفهوم الطبقات الرقيقة
35 3-II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
36 4-II أليات نمو الطبقات الرقيقة
37 5-II مراحل تكوين الطبقات الرقيقة
38 6-II أنماط نمو الطبقات الرقيقة
40 7-II تطبيقات الطبقات الرقيقة
40 8-II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
41 PVD 1-8-II الطرق الفيزيائية
41 Epitaxial growth 1-1-8-II تقنية
42 PLD 2-1-8-II الإقتلاع بالليزر
43 الرش المهبطي 3-1-8-II
45 التبخير في الفراغ 4-1-8-II
46 الطلاء الأيوني 5-1-8-II
46 CVD 2-8-II الطرق الكيميائية
46 CBD 1-2-8-II الحمام الكيميائي
47 الترسيب الكهربائي 2-2-8-II
48 3-2-8-II تقنية المحلول الهلامي
49 (spin-coating) 1-3-2-8-II الترسيب بالطرد المركزي

50 2-3-2-8-II الترسيب بالغمس (Dip-coating)
51 4-2-8-II الترسيب الكيميائي للأبخرة
52 5-2-8-II تقنية الرش بالانحلال الحراري
55 9-II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
56 10-II تقنيات المعاينة
57 1-10-II قياس السمك
57 1-1-10-II طريقة فرق الوزن
57 2-1-10-II التداخل
58 2-10-II الخصائص البنيوية
58 1-2-10-II انعراج الأشعة السينية
61 3-10-II الخصائص الضوئية
61 1-3-10-II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)
64 4-10-II الخصائص الكهربائية
64 1-4-10-II تقنية النقاط الأربع
65 الخاتمة
66 مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج	
71 تمهيد
71 1-III الجانب التجريبي
71 1-1-III الجانب التركيبي لتقنية الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolysis
72 2-1-III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolysis
72 3-1-III تهيئة الركائز الزجاجية
73 4-1-III تنظيف الركائز الزجاجية
73 5-1-III تحضير المحاليل
73 1-5-1-III تحضير محلول عينات NiO النقية
74 2-5-1-III تحضير محلول عينات NiO المطعمة

75	6-1-III الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس ..
76	7-1-III ترسيب أغشية أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري Spray Pyrolysis ...
76	2-III النتائج والمناقشة
76	1-2-III الخصائص البنيوية
76	1-1-2-III حيود الأشعة السينية DRX
80	2-2-III الخصائص الضوئية
80	1-2-2-III طيف النفاذية الضوئية
80	2-2-2-III الامتصاصية A
81	3-2-2-III الانعكاسية R
82	4-2-2-III معامل الامتصاص α
83	5-2-2-III الفاصل الطافي Eg
84	6-2-2-III طاقة أورباخ Eu
86	7-2-2-III معامل الخمود K
87	3-2-III الخصائص الكهربائية
89	الخاتمة
90	مراجع الفصل الثالث
92	الخاتمة العامة
94	الملخص

قائمة الأشكال والصور

قائمة الأشكال والصور

الصفحة	قائمة الأشكال والصور
6	الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من الناقل وشبه الناقل والعازل [6].
8	الشكل (2-I): تمثيل لبنية عصابة الطاقة في الحالة الذاتية a والحالة المطعمة b.
12	الشكل (3-I): تفاعل الضوء مع شبه الناقل. [23]
13	الشكل (4-I): طيف النفاذية والإمتصاص والانعكاس لأوكسيد الناقل الشفاف بدلالة الطول الموجي لعينة SnO ₂ : F.
15	الشكل (5-I): تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). [15]
16	الشكل (6-I): عنصر النيكل [24].
17	الشكل (7-I): البنية البلورية ممرزة الوجوه لاكسيد النيكل NiO.
19	الشكل (8-I): بنية الفاصل الطاقى لاكسيد النيكل [36].
20	الشكل (9-I): مخطط النفاذية لأغشية الـ NiO [38].
21	الشكل (10-I): ترتيب مرتب لدوران أيونات Ni ²⁺ في NiO / أيونات O ²⁺ غير موضحة.
41	الشكل (11-I): معدن النحاس [41].
35	الشكل (1-II): ترسيب طبقة رقيقة على ركيزة [5].
36	الشكل (2-II): مرحلة توضع الطبقات الرقيقة.
37	الشكل (3-II): مرحلة الالتحام.
37	الشكل (4-II): مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [7].
38	الشكل (5-II): مراحل تكوين الطبقات الرقيقة [10].
39	الشكل (6-II): نمط نمو Franck-Van den Meer [12].
39	الشكل (7-II): نمط نمو Volmer-Weber [12].
40	الشكل (8-II): نمط نمو Stranski-Krastanov [13].
41	الشكل (9-II): طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.
42	الشكل (10-II): رسم تخطيطي لنظام الـ MBE.
43	الشكل (11-II): رسم تخطيطي لاقتلاع الليزر.
44	الشكل (12-II): تقنية الرش المهبطي [20].

قائمة الأشكال والصور

45	الشكل (II-13): تقنية التبخير في الفراغ [19].
46	الشكل (II-14): نظام الشعاع الأيوني [27].
47	الشكل (II-15): نظام الترسيب CBD [31].
48	الشكل (II-16): تقنية Electrodeposition [33].
49	الشكل (II-17): تقنية المحلول الهلامي (sol-gel) [35].
50	الشكل (II-18): مراحل تقنية الطرد المركزي [37].
50	الشكل (II-19): تقنية الترسيب بالغمس [18].
51	الشكل (II-20): رسم توضيحي لتقنية عمل CVD [19].
54	الشكل (II-21): مراحل ترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.
55	الشكل (II-22): منظومة الرش بالانحلال الحراري [48].
58	الشكل (II-23): طريقة التداخل لحساب سمك الطبقة.
59	الشكل (II-24): مبدأ حيود الاشعة السينية.
61	الشكل (II-25): تعيين عرض منتصف اعلى قمة.
62	الشكل (II-26): جهاز قياس الاشعة فوق البنفسجية المرئية.
63	الشكل (II-27): مخطط أساسي لانتشار كثافة الحالات في نطاق الفجوة.
65	الشكل (II-28): رسم توضيحي لتقنية النقاط الأربع [52].
71	الشكل (III-1): مخطط لعملية الترسيب بالانحلال الحراري [1].
73	الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستعملة وقلم القطع الماسي.
74	الشكل (III-3): عملية وزن كتلة نترات النيكل بواسطة الميزان الإلكتروني.
75	الشكل (III-4): تحضير محاليل العينات المطعمة بالنحاس.
77	الشكل (III-5): مخطط انعراج الاشعة السينية لأفلام أكسيد النيكل النقية والمطعمة والبطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049).
78	الشكل (III-6): منحنى تغيرات كل من D و a و 2θ لأغشية NiO النقية والمطعمة بدلالة نسبة التطعيم.
79	الشكل (III-7): منحنى تغيرات كل من الحجم البلوري وكثافة الانحلال والتشوه لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بدلالة نسب التطعيم.
80	الشكل (III-8): أطياف النفاذية للأغشية النقية والمطعمة بدلالة الطول الموجي.

قائمة الأشكال والصور

81	الشكل (9-III): أطياف الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للأغشية النقية والمطعمة.
82	الشكل (10-III): أطياف الانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأغشية النقية والمطعمة.
82	الشكل (11-III): منحنى معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون للأغشية النقية والمطعمة.
83	الشكل (12-III): منحنيات تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) للأغشية النقية والمطعمة
85	الشكل (13-III): منحنيات تغيرات $(L\alpha)$ بدلالة (hv) .
86	الشكل (14-III): منحنى تغيرات الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.
86	الشكل (15-III): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول الموجة للأغشية النقية والمطعمة.
88	الشكل (16-III): تغيرات E_g و σ و R_s بدلالة نسب التطعيم $Cu\%$.

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الصفحة	قائمة الجداول
7	الجدول (1-I): تطعيم الاكاسيد الناقلة الشفافة [12-11].
9	الجدول (2-I): قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [14].
14	الجدول (3-I): خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة [19].
16	الجدول (4-I): بعض خصائص معدن النيكل الفيزيائية والكيميائية.
17	الجدول (5-I): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل NiO.
19	الجدول (6-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [35].
20	الجدول (7-I): بعض الخواص الضوئية لـ NiO .
23	الجدول (8-I): الخواص الفيزيائية لمعدن النحاس.
56	الجدول (1-II): مقارنة بين طرق الترسيب المختلفة للأغشية الرقيقة [48].
75	الجدول (1-III): النسب الوزنية للعينات النقية والمطعمة.
79	الجدول (2-III): ملخص المعلومات البلورية للأغشية المحضرة NiO للمستوي (111).
84	الجدول (3-III): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس.
85	الجدول (4-III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس.
87	الجدول (5-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (σ) و (R_{Sh}) بتقنية المسابر الأربع.

المقدمة العامة

المقدمة العامة

ان دراسة المواد المترسبة بشكل طبقات رقيقة تعد احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي ، حيث لقيت الأكاسيد الشفافة الناقلة (موصلة) أهمية لدى الباحثين بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة الى امتيازها بناقلية كهربائية جيدة وفي السنوات الاخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة و تحضير الطبقات الرقيقة من الاكاسيد الشفافة الثنائية و الثلاثية منها (Zn-Sn-O) و أكسيد الأنديوم و الكاديوم (Cd-In-O) [1] ، وتطلق تسمية الطبقات الرقيقة على طبقة أو مجموعة من الطبقات التي تحتوي ذرات المادة والتي لا يتجاوز سمكها (1µm) [2].

تعد الاكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الاساسية التي تدخل في صناعة الاغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الاخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها مجال الالكترونيات، الالكترونيات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف والمحفزات الضوئية [3] وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة والمتحسسات الغازية [4]، وكما ذكرنا سابقا في بداية المقدمة فإن من أهم الخصائص المميزة لـ (TCO) الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء وناقلية جيدة تقارب ناقلية المعادن [5]، أي أنها عبارة أشباه نواقل مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيديه مثل (In₂O₃، SnO₂، NiO، ZnO) حيث أن مجمل استعمالات الأكاسيد الناقلة الشفافة كانت على شكل أغشية رقيقة [6-7]. ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد السمك وتجانس الغشاء. حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [8]، بداية من تحضير الأغشية الرقيقة بطرق مختلفة على شكل طبقات لا يتجاوز سمكها 1µm إلى غاية ترسيبها على مواد صلبة مثل الزجاج والسليكون وتدعى بالركائز substrates. ومن أهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري التي سيتم أخذها في هذا العمل.

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

أكسيد النيكل (NiO) من أوائل الأكاسيد الشفافة من نوع p المكتشفة وكان ذلك عام 1993 من قبل "H.Stao" [9]، يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية فريدة ومتميزة مما أهله لان يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات فيزيائية مثل: الخلايا الشمسية، حساسات الغاز والصمامات الباعثة [10].

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من مادة النحاس Cu على ركائز زجاجية حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم على الخواص الفيزيائية (البنوية والكهربائية والبصرية) لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الانحلال الحراري حيث بذلك يمكن الإجابة على التساؤل المطروح:

• ما مدى تأثير التطعيم على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO)؟ .

ولهذا يمكننا تقسيم هذا العمل إلى ثلاث فصول:

الفصل الأول: يتم عرض فيه عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وعنصر النيكل وأكسيد النيكل بالتفصيل بالإضافة إلى خصائص عنصر النحاس Cu وبعض الاعمال السابقة لتحضير طبقات رقيقة من النيكل.

الفصل الثاني: سنعرض فيه تقنيات وطرق ترسيب الأغشية الرقيقة بالتفصيل وكيفية تحضير الطبقات الرقيقة باستخدام تقنية الانحلال الحراري كما سنتطرق إلى تعريفات وشرح طرق المعاينة والتوصيف المستعملة في تحديد الخصائص الفيزيائية لأغشية المحضرة كتقنية طيف انعراج الأشعة السينية XRD وتقنية الأربع النقاط (Four pointes) وطيف نفاذية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) حيث هذه الطرق تساهم في التعرف على خصائص أكسيد النيكل المطعم بالنحاس مثل: الناقلية وعرض النطاق الممنوع والنفاذية.

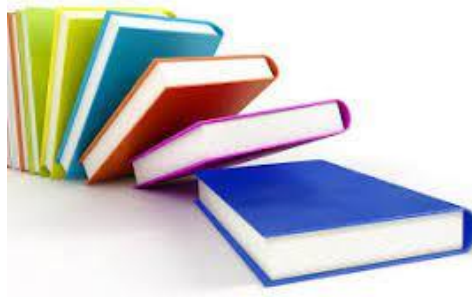
الفصل الثالث: يتضمن الجزء التجريبي ونتائج الدراسة التجريبية ومناقشتها واستنتاجات حول مدى تأثير التطعيم على الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل كحوصلة لعملنا التجريبي.

المراجع باللغة العربية

- [1] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقة 2016
- [2] ك. عبد الواحد عادم، أهاني هادي، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 10، العدد 2، 2010.
- [3] س. خذري، ش. دروج، تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة تركيز وعدد الطبقات، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر، بسكرة 2020
- [4] ل. الزهرة " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة"، (2016).
- [8] س. احمد الدليمي، تحضير اغشية رقيقة من صبغة ليزيرية و مطعمة بالبوليمر و قياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 25، العدد 2، 2012.

References in English

- [5] B. A. azzououm, Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO Mémoire magister, de université des sciences et de la technologie d'oran mouhamed boudiaf.12-02-2014.
- [6] O. Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films, Solar Energy Material, Vol. 7, P. 65, 1982.
- [9] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature 389. (1997) 939.
- [7] R. Barnum, Biotechnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis drive, Belmont CA 94200, USA, 2005.
- [10] F. Cesbron, P. Lebrun, Le Cléach J.-M, Deville J. Quartz Et Autres Minéraux De La Silice, Minéraux ET Fossiles, Hors-Série N°11, P100, (2000).



الفصل الأول

عموميات حول الأحماد الناقل الشفاف
(TCO)

تمهيد:

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من أولوية العلماء والباحثين والمصنعين في فيزياء انصاف النواقل نظرا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الجيدة والمتمثلة في: الناقلية، المقاومة السطحية، الحركية، النفاذية والسلك الصغير للطبقة والعديد من الخصائص الأخرى التي تساهم في تحسين جودة الصناعات التكنولوجية بأقل جهد وأقل تكلفة وبأسرع وقت حسب الإمكانيات المتوفرة. لهذا سنتطرق في هذا الفصل الى مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة مع التطرق إلى أهم الخصائص الفيزيائية (الكهربائية والبصرية) للمواد (TCO). مع اختيار مادة من مواد (TCO) كعينة تجريبية والتطرق إلى مفهومها وخصائصها البنوية والبصرية والكيميائية والكهربائية والمتمثلة في عنصر أكسيد النيكل (NiO) والذي سوف يطعم بعنصر النحاس Cu. لتحسين هذه الخصائص.

1-I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) Definition of TCO

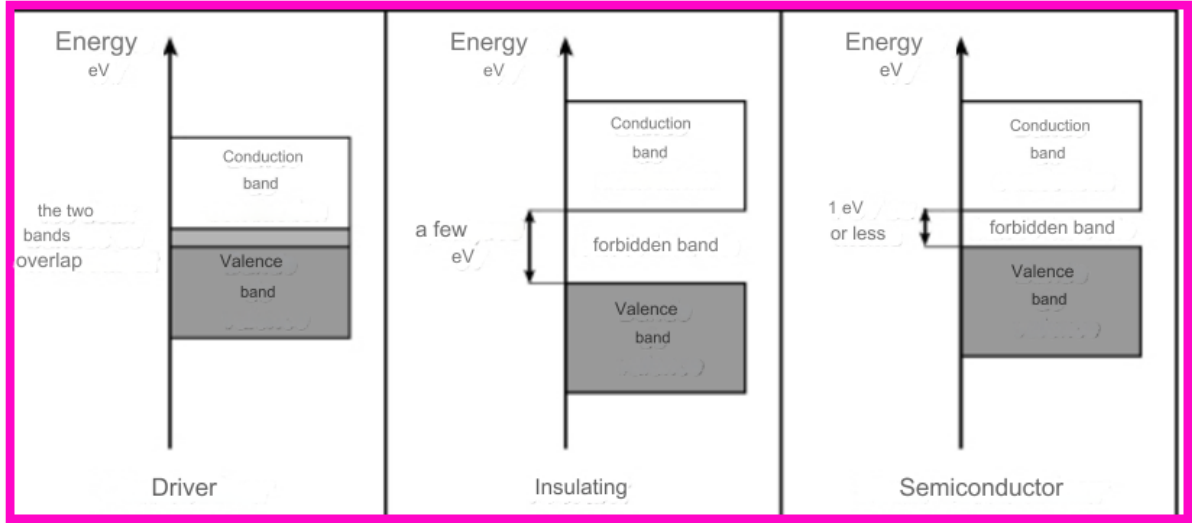
اكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بداية القرن العشرين من طرف العالم Karl Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [1] والذي يعد أول أكسيد يبدو شفافا وموصلا ومع ذلك كان أول (TCO) ذوفائدة للتطبيقات العلمية هو أكسيد الأندنيوم المشوب بالقصدير ($In_2O_3:SnO_2$) وقد تم تطويره في بداية الخمسينات وظلت خصائصه البصرية والكهربائية هي الأفضل مقارنة مع المواد الأخرى [2-3].

والأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي أشباه موصلات مركبة من معدن إتحد مع الأكسجين وهي أشباه نواقل أكسيدية مثل: ZnO , NiO [4]. كذلك الأكاسيد الموصلة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية تحتوي على واحد أو إثنان من العناصر المعدنية وهي عبارة على أشباه نواقل منحنطة (حيث مستوى فارمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3eV تكون جيدة الناقلية بحيث تكون ناقليتها في حدود $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$ وذات شفافية عالية في المجال المرئي $400nm < \lambda < 800nm$ [5].

2-I بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) Structure of TCO

وفقا لنظرية عصابات الطاقة هناك ثلاثة تصنيفات ممكنة للمواد وهي: النواقل، العوازل، أشباه النواقل. في النواقل تتداخل عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) مما يسمح بحركة الإلكترونات بحرية أما بالنسبة لأشباه النواقل فلديها فجوة تفصل بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ تدعى بالنطاق الممنوع ويرمز لها بالـ (Eg) (Energy gap)، في حالة إذ ما تجاوز النطاق الممنوع 5eV عندها تصبح بنية

(TCO) ضمن تصنيف العوازل [5]، حيث يوضح الشكل (1-I) بنية حزم الطاقة لكل من النواقل وأشباه النواقل والعوازل.



الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من الناقل وشبه الناقل والعازل [6].

3-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة

Intrinsic (TCO)

1-3-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداداً متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) وهذه تمثل حالة توازن لشبه الناقل أي أن في هذه المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة التوصيل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [7].

Doped (TCO)

2-3-I الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب (Impurities) إلى بلورة شبه الموصل تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping) وتعرف كمية الشوائب بمنسوب التطعيم (Doping Level)، وإن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفجوة (الفاصل الطاقوي) المحصورة بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الموصل المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة [8].

❖ التطعيم نوع N

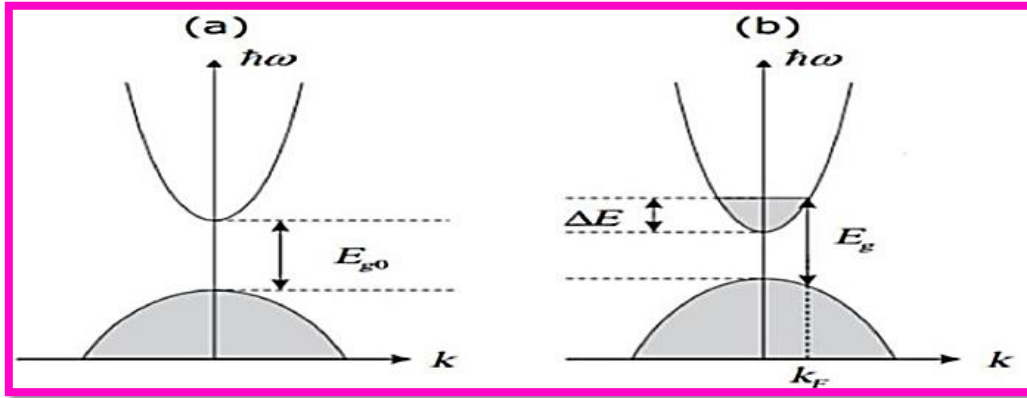
ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين في الشبكة البلورية ويعتمد نجاح هذا التطعيم على حجم المادة المضافة وقابليتها للذوبان في شبكة الأكسيد الناقل. يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بإستخدام عناصر مثل: الفلور (F)، الأنتيموان (Sb) وأيضاً بواسطة بعض المعادن مثل النحاس (Cu)، الكوبالت (Co)، الحديد (Fe) والنيكل (Ni) أما بالنسبة لأكسيد الزنك ZnO فغالباً ما يتم تطعيمه بواسطة الألمنيوم (Al) وأحياناً بواسطة الغاليوم (Ga) والأنديموم (In) [9]. ويطلق هذا النوع من أشباه الموصلات بالنوع السالب لكون حاملات الشحنة الغالبية (Majority Carriers) هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات (Minority Carriers) [8].

❖ التطعيم النوع P

هذا النوع من أشباه الموصلات تكون فيه حاملات الشحنة الغالبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع السالب من أشباه الموصلات [8] وفيما يتعلق بالتطعيم من النوع P للأكاسيد الناقلة الشفافة فإن هذا لا يزال موضوعاً قابلاً للدراسة، حيث في دراسة أكسيد الزنك يمكن تحقيق التطعيم من النوع باستبدال الأكسجين بالنيتروجين (N) أو بإستخدام مزيج من الألمنيوم والنيتروجين (Al-N).

الجدول (1-I): تطعيم الاكاسيد الناقلة الشفافة [11-12].

Types of TCO		
Intrinsic TCO	Doping TCO	
	n-types	p-types
CdO, SnO_2 , ZNO, In_2O_3 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 , MgIn_2O_4 , CdGa_2O_4 , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, ZnGa_2O_4 , $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, GaInO_3 .	CuMO_2 (M=Al, Ga, Sr, and Ln=lanthanides), in which Cu acts as dopant Or - M_2O_3 : In_2O_3 A : g ZnO : (Ga and N) (codoped)	ZnO : B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In_2O_3 : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO_2 : Sb, As, P, F, Cl CdSb_2O_6 : y



الشكل (2-I): تمثيل لبنية عصابة الطاقة في الحالة الذاتية a والحالة المطعمة b.

يرجع التغير في قيمة الفاصل الطاقى إلى التطعيم والزيادة في تركيز حاملات الشحنة يؤدي إلى الزيادة في قيمة الفاصل الطاقى [10] كما يتضح في المعادلة التالية:

$$\Delta E = \Delta E_g - \Delta E_{g0} \quad (1-I)$$

ΔE_g هو مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss.

Physical properties

4-I الخصائص الفيزيائية

Electrical properties

1-4-I الخصائص الكهربائية

Band gap width

❖ عرض النطاق الممنوع E_g

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3ev و 5ev وتتغير قيم الفاصل الطاقى تبعاً لطريقة الترسيب ونوع مركبات المحلول بالإضافة إلى شروط التجريبية للترسيب. [13] والجدول (2-I) يمثل بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المرفقة بقيم الفاصل الطاقى:

الجدول (2-I): قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [14].

ITO	NiO	TiO ₂	ZnO	SnO ₂	ZTO	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2	(4-3.6)	(3.2-3)	(3.3-3.2)	(4.2-3.6)	3 <	Eg (eV)

conductivity Electrical

❖ الناقلية الكهربائية σ

من أهم الخصائص الكهربائية لـ (TCO) الناقلية الكهربائية σ وحدتها $(\Omega.cm)^{-1}$ كما لوحظ أن سبب الناقلية الكهربائية للمواد (TCO) يرجع إلى وجود عيوب جوهريّة (شواغر الأكسجين وذرات المعدن في المواضع الفارغة) أو إلى كمية التطعيم الخارجية المضافة للمادة [9] بالإضافة إلى تأثرها بدرجة الحرارة حيث تزداد الناقلية بزيادة تركيز حاملات الشحنة ودرجة الحرارة [15] وتعطى بالعلاقة (2-I) التالية:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (2-I)$$

✓ n : كثافة حاملات الشحنة cm^{-3} .

✓ μ : حركية حاملات الشحنة $(cm^2/V.s)$.

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

Electrical mobility

❖ الحركية الكهربائية μ

الحركية الكهربائية لحاملات الشحنة عنصر أساسي تعمل على تحسين الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة كما تحدد قيمة الناقلية فزيادة تركيز حاملات الشحنة يؤدي إلى انخفاض في قيم الحركية μ والتي بدورها تتسبب في نقصان قيم الناقلية الكهربائية σ وحدتها $(cm^2v^{-1}s^{-1})$ وتعطى بالعلاقة التالية [16-17]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^*V} \quad (3-I)$$

✓ q : الشحنة الكهربائية (C).

✓ τ : زمن استرخاء بين تصادمين.

✓ m^* : الكتلة الفعالة بين تصادمين.

✓ l : المسار الحر بين تصادمين.

✓ V_f : سرعة الإلكترون الحر.

Surface resistance

❖ المقاومة السطحية R_s

تعتبر المقاومة السطحية R_s للأكاسيد الناقلة الشفافة خاصية مميزة تشرح طبيعة السطح المترسب على شكل طبقات رقيقة لـ (TCO)، وتعرف المقاومة السطحية بأنها النسبة بين المقاومة ρ وسمك الطبقة الرقيقة d ووحدتها (Ω) وتعطى بالعلاقة التالية [15-18]: المادة.

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (4-I)$$

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

✓ d : سمك الطبقة (cm).

Optical properties

2-4-I الخصائص الضوئية

Transimission

❖ النفاذية T

عند سقوط حزمة ضوئية على المادة فإن جزءاً من هذه الأشعة الساقطة سوف ينعكس وجزءاً تمتصه المادة والجزء المتبقي ينفذ عبر المادة. إذن يمكننا تعريف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الضوئي النافذ عبر المادة وشدة الإشعاع الضوئي الساقط (الوارد) على السطح [20] وتعطى بالعلاقة التالية:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (5-I)$$

$$T(\%) = 100.T \quad (6-I)$$

✓ I_0 : شدة الإشعاع الضوئي الوارد.

✓ I_T : شدة الإشعاع الضوئي النافذ.

Refectance

❖ الإنعكاسية R

النسبة بين شدة الضوء المنعكس على السطح المادة وشدة الإشعاع الضوئي الوارد إليها، وتعطى بالعلاقة التالية [21]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (7-I)$$

$$R(\%) = 100 \cdot R \quad (8-I)$$

✓ I_0 : شدة الإشعاع الضوئي الوارد.

✓ I_R : شدة الإشعاع الضوئي المنعكس.

Absorption

❖ الإمتصاصية A

تعرف الإمتصاصية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص من طرف سطح المادة وشدة الإشعاع الوارد إليها وتعطى بالعلاقة (9-I) التالية:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (9-I)$$

$$A(\%) = 100 \cdot A \quad (10-I)$$

✓ I_0 : شدة الإشعاع الضوئي الوارد.

✓ I_A : شدة الإشعاع الضوئي الممتص.

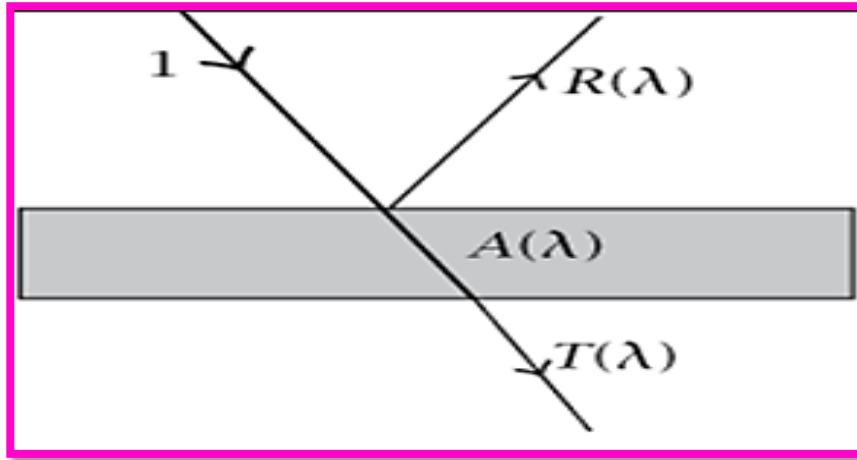
تتعلق الإمتصاصية والإنعكاسية بقيمة النفاذية على التوالي بالعلاقات التالية [21]:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (11-I)$$

$$I_A + I_R + I_T = I_0 \quad (12-I)$$

كما يمكننا حساب قيمة الإمتصاصية إنطلاقاً من قيم النفاذية والإنعكاسية من العلاقة (13-I) [22]:

$$A + R + T = 1 \quad (13-I)$$



الشكل (3-I): تفاعل الضوء مع شبه الناقل. [23]

Absorption coefficient

❖ معامل الإمتصاصية α

يعطى معامل الامتصاص إنطلاقاً من علاقة بير-لامبير Lambert-Beer التي تربط بين معامل الامتصاص α و R و T وتعطى العلاقة كالتالي:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha.d} \quad (14-I)$$

✓ T : معامل النفاذية.

✓ R : معامل الإنعكاسية.

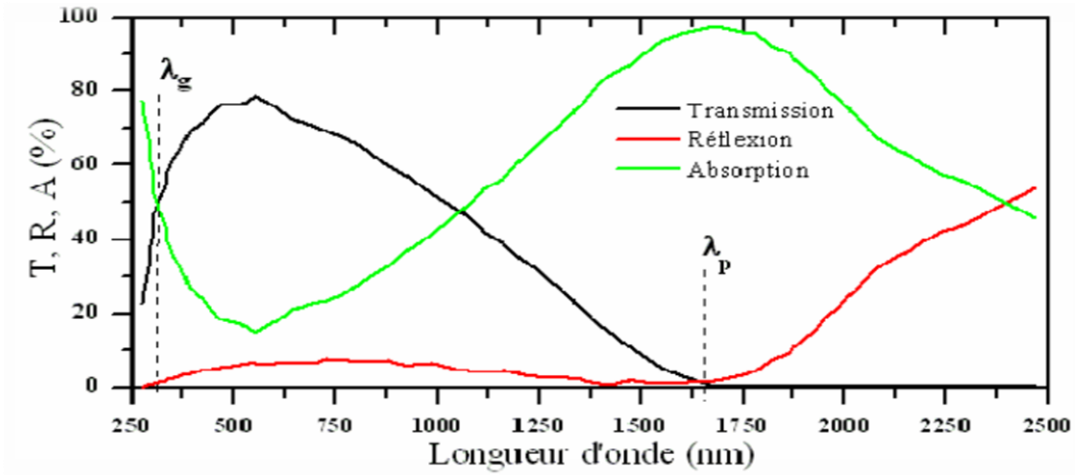
✓ α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}) يعتمد على المادة والطول الموجي λ .

Extinction coefficient

❖ معامل الخمود K

يعرف معامل الخمود أو معامل التوهين لمادة معينة بأنه كمية فقدان طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي يمر عبر الوسط [9]، أي بسبب تفاعل بين الموجة ذات الطول الموجي λ والمادة التي تؤدي إلى فقدان طاقة الموجة الكهرومغناطيسية. وتعطى العلاقة معامل الخمود (15-I) كالتالي:

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



الشكل (4-I): طيف النفاذية والإمتصاص والانعكاس لأكسيد الناقل الشفاف بدلالة الطول الموجي لعينة SnO₂: F.

- تكون طاقة الفوتون في مجال الفوق البنفسجية عالية وأكبر أو تساوي الفاصل الطاقى حيث يتم امتصاص هذه الطاقة من طرف الإلكترونات وتحويلها الى انتقالات من نطاق التكافؤ إلى نطاق النقل.
- في المجالات الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذو خاصية مضادة للانعكاس.
- في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة فوق (1200 nm) تكون امتصاصية الأكاسيد الناقلة الشفافة عالية.

يتم تفسير تناقص النفاذية بالاعتماد على نموذج درود الذي يشرح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. حيث تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد ν_p ، وتتعلق بالطول الموجي λ_p ، أين يتم التعبير عنه بالعلاقة (16-I) التالية [10]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}} \quad (16-I)$$

الجدول (3-I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [19].

الخصائص	(TCO)
المقاومية ρ	أقل من $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
المقاومة السطحية R_s	10Ω
كثافة حاملات الشحنة n_v	أكبر من $1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$
معامل الامتصاص α	أقل من $11.0 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$
فاصل طاقي E_g	4-3.1
النفذية T	أكبر من 90%
الحركية μ	$50 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

5-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) Applications of (TCO)

تستخدم الـ (TCO) في مجالات وتطبيقات عديدة نذكر منها [10]:

- النوافذ العاكسة.
- الشاشات المسطحة.
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- الخلايا الشمسية.
- شاشات التحكم باللمس.
- الحساسات الغازية.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- العاكس الحراري.



الشكل (5-I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). [15]

Nickel oxide

6-I أكسيد النيكل NiO

Definition of Ni

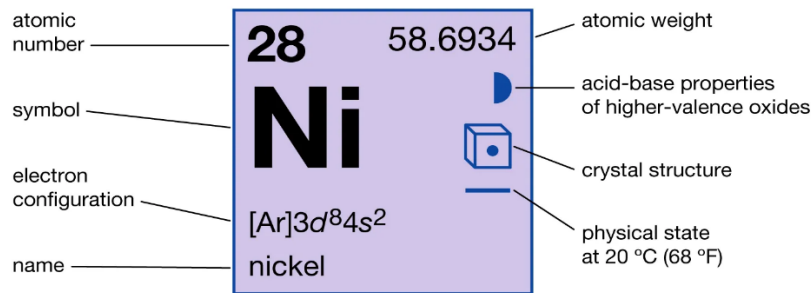
1-6-I تعريف عنصر النيكل

النيكل عنصر كيميائي رمزه Ni وعدده الذري 28 وهو يقع في عناصر المجموعة العاشرة في الجدول الدوري ويصنف كيميائياً ضمن الفلزات الانتقالية، النيكل فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف وهو أحد المواد المغناطيسية كئلته المولية 58.6934 g/mol توزيعه الإلكتروني $4s^2 3d^8 [Ar]$ ، نقطة إنصهاره $1455^\circ C$ وهو عبارة عن بلور صلب كثافته 8.908 g.cm^{-3} غير قابل للذوبان ذو بنية بلورية (CFC) ممرضة الوجوه يمتلك ناقلية مميزة للحرارة والكهرباء ويستعمل في تركيبية الصناعية لأنواع خاصة من الفولاذ وفي تصنيع البطاريات والزجاج والطلاء الكهربائي بالنيكل وصناعة السبائك ونظراً لتمتعه بمقاومة كيميائية إتجاه الأحماض فإنه يستخدم في صناعة بعض التجهيزات المخبرية مثل البواتق كما أنه يساهم في تعزيز مقاومة الشد وزيادة اللدونة. ومن أهم العناصر التي تدمج مع عنصر النيكل: Fe، Co، Cr، Al، Pb، Au [24-25].

الجدول (4-I): بعض خصائص معدن النيكل الفيزيائية والكيميائية.

النيكل Ni	الخاصية
Ni	الصيغة الكيميائية
فلزي انتقالي	تصنيف العنصر
58.6934g/mol	الكتلة الذرية g/mol
8.908	الكثافة g/cm ³
1455	نقطة الانصهار (°C)
2730	نقطة الغليان (°C)
صلب	الطور
[Ar] ; 3d ⁸ 4s ²	التوزيع الإلكتروني
CFC	البنية البلورية
26.07j/mol.k	السعة الحرارية
28	العدد الذري

Nickel



	Transition metals		Solid
	Face-centred cubic		Weakly basic

© Encyclopædia Britannica, Inc.

الشكل (6-I): عنصر النيكل [24].

Definition of NiO

2-6-I تعريف أكسيد النيكل NiO

أكسيد النيكل هو شبه ناقل من نوع P يعرف باسم Bunsénite نسبة لـ R.Bunsén تم إكتشافه في عام 1858 ولا يوجد نقيًا في الطبيعة إلا في عدد قليل من الأماكن حول العالم لذا يتم إنتاجه بشكل مصطنع. الصيغة الكيميائية لأكسيد النيكل هي NiO وهو مادة مستقرة كيميائياً ويصنف من المعادن الانتقالية النادرة يمتلك فجوة طاقة مباشرة (3.6eV-4eV)، يتواجد على شكل مسحوق بلوري اسود وأخضر يحتوي الـ NiO الأخضر تقريبا على تركيبة متكافئة من ذرة Ni وذرة O أي ما يتوافق مع الصيغة $Ni_{1.00} O_{1.00}$. أما بالنسبة لـ NiO الأسود فيحتوي على فائض من O أي نقص في Ni وهو ما يتوافق مع الصيغة المعطاة $Ni_{0.98} O_{1.00}$ والتي تنتمي إلى فئة المركبات غير المتكافئة، مصادر الـ NiO هي: النترات والكلوريد والاستينات. قابل للذوبان في الكحول ولكن قابليته ضئيلة في الماء، شفاف لأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء المرئية والقريبة. [26-27] والجدول التالي يوضح أكثر الخواص الكيميائية والفيزيائية لأكسيد النيكل:

الجدول (5-I): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل NiO.

الخاصية	أكسيد النيكل
الصيغة الكيميائية	NiO
نوع الموصلية	Type P
الشكل	مسحوق بلوري
متوسط الكتلة الذرية (g)	27.35
اللون	أخضر أو أسود
الكتلة المولية (g/mol)	74.69
قابلية الذوبان	1.1 عند 20 °C
الكثافة (g/cm ³)	6.72
درجة حرارة الانصهار (°C)	1960
أنتالبي التشكيل (kJ/mol d'atomes)	-240 عند 298K
التوزيع الإلكتروني	3d ⁸ 4s ²
أعداد الأكسدة	+4, +3, +2, 0

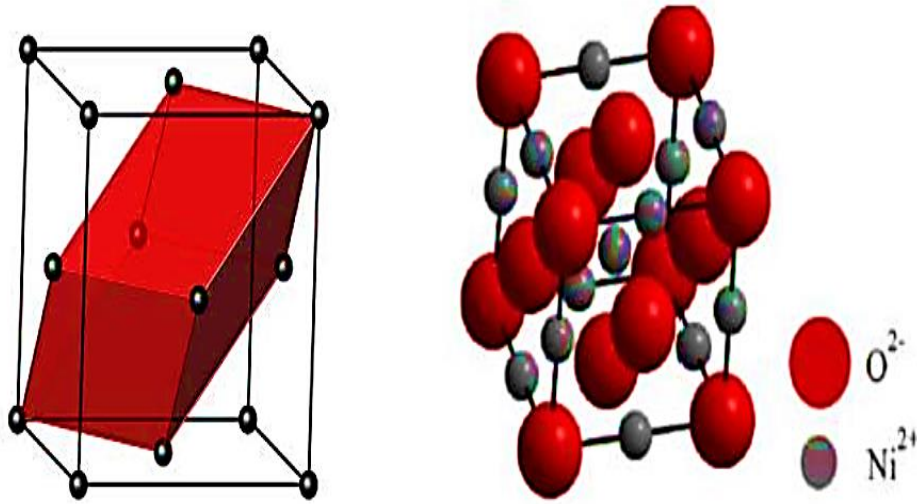
Physical Properties of NiO

3-6-I الخواص الفيزيائية لـ NiO

Structural Properties of NiO

1-3-6-I الخصائص البنيوية لـ NiO

يمتلك أكسيد النيكل بنية بلورية مكعبة ممركرة الأوجه CFC تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم NaCl كما هو موضح في الشكل (7-I)، وتحتوي كل خلية وحدة مكعبة على 4 ذرات Ni و4 ذرات O ويحد كل ذرة نيكل 6 ذرات أكسجين ونفس الشيء بالنسبة لذرة الأكسجين التي تحيط بها 6 ذرات نيكل [28]، وتكون مواقع أيونات الأكسجين في رؤوس المكعب ومراكز الأوجه بينما مواقع أيونات النيكل في المركز ومنتصف أضلع المكعب بحيث يكون كل من النيكل والأكسجين بتكافؤ ثنائي يعطى بالصيغة (Ni^{+2}, O^{+2}) [29]. حيث يوضح الشكل (7-I) بنية أكسيد النيكل:



الشكل (7-I): البنية البلورية ممركرة الوجوه لأكسيد النيكل NiO.

تحتل ذرة الأكسجين الموقع $(0.5, 0, 0)$ بينما تحتل ذرة النيكل الموقع $(0, 0, 0)$ [30]، وتشارك كل من ذرة النيكل بـ 50% والأكسجين بـ 50% في المستوي (100) عكس المستوي (111) فهو بالتناوب وقطبي أي انه غير مستقر والمستوي (100) غير قطبي أي أنه مستقر [31]، يمتلك NiO زمرة فضائية $(Fm3m)$ وثابت شبكة بلورية $a = 4.117 \text{ \AA}$ [32] ويعطى نصف القطر الذري للنيكل والأكسجين بـ [33]:

$$R (Ni^{+2}) = 72.0 \text{ Pm} = 72000 \text{ nm.}$$

$$R (O^{-2}) = 140 \text{ Pm} = 140000 \text{ nm.}$$

Electrical properties of NiO

2-3-6-I الخصائص الكهربائية لـ NiO

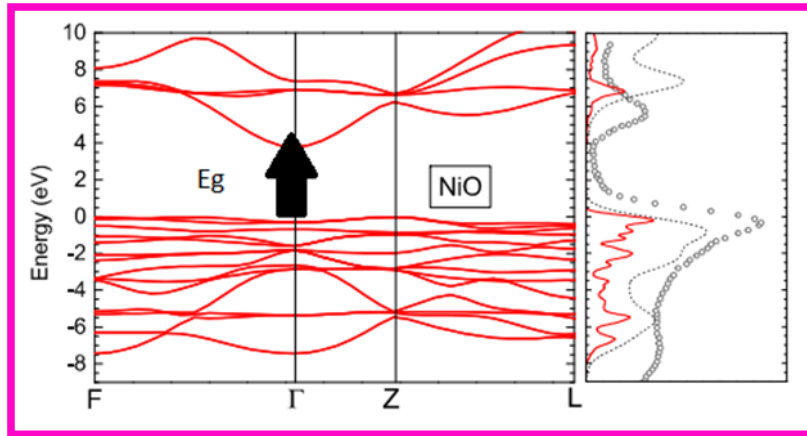
يعد أكسيد النيكل نصف ناقل من النوع P بتركيز حاملات شحنة بين (10^{18} - 10^{19}) ويتراوح فاصله الطاقى بين (3.6ev-4ev) الجدول (6-I) يوضح الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [35]:

الجدول (6-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [35].

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

✓ الفاصل الطاقى لـ NiO

إن لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقى مباشر يتراوح ما بين (3.6-4ev) ويختلف حسب التقنية المستعملة في عملية الترسيب والشكل (8-I) يوضح بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل:



الشكل (8-I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [36].

Optical properties of NiO

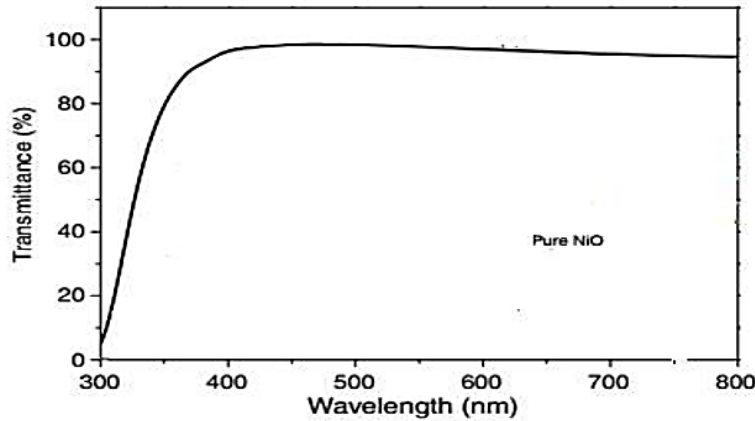
3-3-6-I الخصائص الضوئية لـ NiO

هو مركب نصف ناقل شفاف لأشعة فوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء القريبة والمرئية والجدول (7-I) يوضح بعض الخصائص الضوئية [37]:

الجدول (7-I): بعض الخواص الضوئية لـ NiO .

2.33	معامل الانكسار
40%-80%	النفاذية

الشكل (9-I) يوضح مخطط النفاذية لأغشية الـ NiO المحضرة بواسطة تقنية الـ Spray



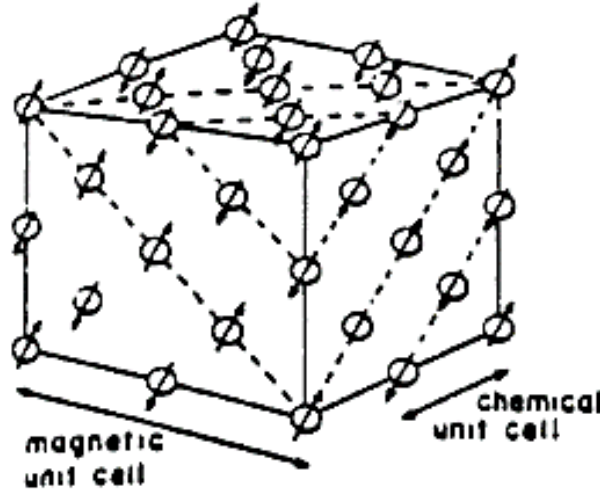
الشكل (9-I): مخطط النفاذية لأغشية الـ NiO [38].

Magnetic properties of NiO

4-3-6-I الخصائص المغناطيسية لـ NiO

أي تعديل في البنية البلورية الموافقة مع درجة الحرارة يرتبط في الواقع بالخواص المغناطيسية. درجة حرارة Néel وهي الحرارة (TN) التي تتحول عندها المقاومة المغناطيسية إلى البارامغناطيسية، أكسيد النيكل مضاد للمغناطيسية الحرارية في درجة حرارة الغرفة ومغناطيسي فوق درجة حرارة Néel $TN=250\text{ }^{\circ}\text{C}$. عند درجة حرارة أعلى من TN يكون هيكل البلورة مكعباً بينما تحت TN يصبح هيكل الشبكة مشوهاً إلى معيني الشكل. ويتكون هذا التشوه من تناقص في البنية المكعبة على طول المحاور (111). بالإضافة إلى ذلك تم التحقق من صحة تكوين الدوران في أكسيد النيكل باستخدام طريقة حيود

النيترونات. حيث يوضح الشكل (10-I) ترتيب دوران أيونات النيكل في NiO تحت درجة حرارة TN [28].



الشكل (10-I): ترتيب مرتب لدوران أيونات Ni^{2+} في NiO / أيونات O^{2+} غير موضحة.

Applications of Nickel Oxides

4-6-I تطبيقات أكسيد النيكل

نظرا للخصائص المختلفة لأكسيد النيكل (الكهربائية والمغناطيسية والبلورية والضوئية) تجعل منه مادة مميزة يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات من بينها [39]:

- ✚ تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية.
- ✚ مفيدة في تكنولوجيا النواذ الذكية والمتحسسات والأجهزة المهمة التي تدخل في صنع الليزر والطلاءات غير العاكسة.
- ✚ تدخل في صناعة الخزف الكهربائية.
- ✚ تلوين النظارات والخزف والتزجيج.
- ✚ شوب الذهب بأكسيد النيكل لاستخدامها في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.
- ✚ يستخدم في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن، وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.

يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح والمركبات الأخرى مثل (سulfates النيكيل) لظلي الأقطاب الكهربائية. في إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.

The Copper

Definition of Cu

معدن النحاس هو عنصر نقي وناعم إلى حد ما. وهو معدن قابل للتلدين مع ناقلية كهربائية وحرارية عالية بشكل خاص مما يجعله مثاليا لمجموعة متنوعة من الاستخدامات ومما يعني قابليته للطرق وإمكانية تشويبه لصنع الانابيب ويستخدم النحاس في صناعة العملات المعدنية والأسلحة والأسلاك الكهربائية تبلغ درجة انصهار 1084.62°C [40] والشكل (11-I) يوضح شكل معدن النحاس:



الشكل (11-I): معدن النحاس [41].

والجدول (8-I) يوضح بعض خصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس [42-43]:

الجدول (8-I): الخواص الفيزيائية لمعدن النحاس.

Cu	الصيغة الكيميائية
$3d^{10} 4s^1$	التوزيع الإلكتروني
Fcc	البنية البلورية
$a = 0.361 \text{ nm}$	ثابت الشبكة
اصفر	اللون
63.54 g/mol	الكتلة المولية
8.93 g/cm^3	الكتلة الحجمية
1273 °C	درجة التبخر (°C)
2855 °C	درجة الغليان (°C)

لماذا تم استخدام النحاس كمطعم لـ NiO؟

يتم استخدام النحاس كمطعم لعدة أسباب [44]:

- يحتوي النحاس تقريباً على نفس نصف القطر الأيوني للنikkel، مما يؤدي إلى تكوين بديل أيون في الشبكة البلورية NiO لتقليل عيوب شغور النikkel.
- النحاس، كعنصر معدني انتقالي، له حالتان كيميائيتان: Cu^{2+} و Cu^{0+} والتي يمكن أن تعزز موصلية NiO أثناء التحويل بين الحالتين.
- يمكن تشكيل المدار الهجين بين $\text{Cu } 3d^{10}$ وأعلى شريط التكافؤ NiO، والذي يمكن أن يخفف التأثير المحلي لحاملات الثقوب بواسطة مستوى الطاقة $\text{O } 2p^6$ وذلك لتعزيز حركة ناقل NiO.
- يمكن للنحاس ضبط نطاق التكافؤ موضع فيلم NiO بشكل صحيح لتقليل إمكانية حقن ثقب الحاجز بين NiO و QDs.

8-I الأعمال السابقة حول أغشية NiO Previous works on NiO membranes

Undoped NiO thin films

1-8-I أغشية NiO غير المطعمة

(2010)، Nibras وآخرون. [45] قاموا بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل على ركائز زجاجية نظيفة عند درجة حرارة 498 K باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري بسمك (1451.8 Å)، تمت دراسة أطياف الفيلم باستخدام قياسات الامتصاصية الضوئية التي تم التقاطها في المنطقة الطيفية من المجال 300 nm إلى 1100 nm. كما تمت دراسة أطياف النفاذية والانعكاس للفيلم في مجالات UV-VIS وتم تحديد منها الثوابت الضوئية مثل طاقة الفجوة ومعامل الانكسار ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود والتوصيلية الضوئية. ووجد ان الفيلم يظهر نفاذية عالية (87-55%) وقيم الامتصاص عالية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية بينما تنخفض بسرعة في المنطقة المرئية وتحت الحمراء، وكانت قيم طاقة النطاق الضوئية المسموح بها للانتقالات المباشرة 3.694 eV والانتقالات المباشرة الممنوعة 3.653 eV.

(2014)، Tareq وآخرون. [46] قاموا بإعداد أغشية رقيقة من NiO على ركائز الكوارتز باستخدام ليزر YAG النبضي ذو الطول الموجي 532 nm حيث أظهرت قياسات الأشعة XRD ان العينات ذات طبيعة بلورية. كما تم دراسة شكل العينات باستخدام تقنيتي (SEM) و (AFM). وتبين مع زيادة درجة حرارة التلدين يزداد الحجم الحبيبي، حيث تصل قيم الاحجام الحبيبية إلى 10.23 nm و 40 nm عند درجات حرارة تلدين (200, 300, 400 °C). وفي نفس القيم نلاحظ نقصان قيم خشونة الاسطح المحضرة، كما أظهرت القياسات بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية شفافية عالية تصل إلى 92% وقيم فجوة النطاق المباشرة مسموح بها من 3.51 eV إلى 3.6 eV.

(2016)، Goma. [47] تم ترسيب أغشية من NiO على ركيزة زجاجية باستخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي باستخدام هيدروكسيد النيكل الذي ينتقل إلى متعدد البلورات مع التلدين حيث تتميز الأغشية الملدنة ببنية مكعبة واتجاه (200) مفضل. واما الرش بالانحلال الحراري فأغشية NiO المرشوشة ذات بنية مكعبة واتجاه (111) تفضيلي، يوضح التحليل الطيفي ان فجوة نطاق الطاقة تكون ما بين 2.1 eV و 3.9 eV مع زيادة درجة حرارة التلدين من 300 K إلى 473 K كما تم قياس قيم النفاذية البصرية للأفلام المرشوشة في المنطقة المرئية 70% و 40%.

(2019)، Kate وآخرون. [48] على ركيزة زجاجية تم ترسيب أغشية رقيقة من NiO باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري في درجة حرارة ركيزة (350-390 °C)، ثم تمت دراسة تأثير درجة حرارة

الركيزة على طبقة NiO المرسبة واستخدمت عدة تقنيات لقياس الخواص الفيزيائية منها حيود الأشعة السينية والتحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري التفاضلي والمجهر الماسح الإلكتروني. تشير قياسات XRD ان طبقات NiO ذات بنية مكعبة متعددة البلورات. كما تم حساب الخواص الضوئية بمساعدة بيانات النفاذية والامتصاص في نطاق طول موجي بين 200 nm و 900 nm زادت قيم طاقة الفجوة من 3.1 eV الى 4 eV، إضافة لذلك تم حساب معامل الخمود والانكسار والاجزاء الحقيقية والتخيلية لثابت العزل الكهربائي والناقلية الكهربائية حيث يوضح قياس المقاومة الكهربائية لأغشية NiO ان ناقلية الطبقة تزداد مع زيادة درجة الحرارة.

(2021)، Patil وآخرون. [49] تم تحضير الأغشية الرقيقة من NiO من خلال خطوتين الأولى تصنيع طبقة NiO الرقيقة باستخدام تقنية الحمام الكيميائي انطلاقاً من ترسيب Ni على ركيزة زجاجية ثم تلدين هذه الأغشية في الهواء لمدة ساعتين في درجة حرارة 300°C. تمت دراسة الخواص البنيوية والمورفولوجية لـ NiO و Ni باستخدام قياسات XRD و SEM، حيث لوحظ ان تكوين البلوري لأغشية NiO يكون دوماً بالقمم (111) و (200) و (220)، بينما كانت بنية Ni الشبيهة بالفشرة أكثر خشونة بسبب التلدين وتبين باستخدام قياس الالتصاق ان التصاق أفلام الأكسيد اعلى من التصاق الأفلام المعدنية.

Doped NiO thin films

I-8-2 أغشية NiO المطعمة

(2012)، Moghe وآخرون. [50] قاموا بترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش الكيميائي منخفضة التكلفة حيث تمت دراسة هذه الأفلام بتقنيات حيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية ومجهر القوة الذرية وقياسات مقاومة المسبار، حيث تم التوصل لنتائج مثيرة للاهتمام على مدى تأثير مستوى التطعيم بـ (Cu) على تباين الخواص البصرية. ولوحظ أن النسب 10%، 5%، 1% تقابل ذروة 430 nm في أطيف الامتصاص بحيث تزداد بزيادة تركيز النحاس، كما لوحظ انخفاض طاقة تنشيط التفاعل أين تراوحت بين 0.282-0.307 eV، إضافة الى انخفاض المقاومة وقيمة فجوة النطاق من 3.20 eV الى 2.96 eV مع زيادة التطعيم كما يوضح تحليل XRD أن جميع أفلام لها بنية مكعبة ذات اتجاه مفضل (111) وذات خشونة تتراوح بين 6.5-15 nm.

(2014)، Ben Amor وآخرون. [51] قاموا بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعمة بالمغنيسيوم (NiO: Mg) بنسب 0%، 1%، 2%، 3% بتقنية الرش بالانحلال الحراري على ركائز زجاجية

عند درجة حرارة $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. أظهرت نتائج XRD بنية مكعبة للأفلام ومستوى (111) كاتجاه مفضل. ووجد ان طاقة الفجوة تتراوح بين 3.56 eV - 3.62 eV مع تطعيم Mg وتمت دراسة الناقلية الكهربائية باستخدام التحليل الطيفي للمقاومة في تردد ما بين 5 Hz - 13 Hz مع درجات حرارة بين $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. (2017) **Ben Amor** وآخرون. [52] نجحوا في تطوير أغشية من أكسيد النيكل المطعم بالكاديوم باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري عند درجة $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ بنسب 0%, 1%, 2%, 3% على ركائز زجاجية. وقد أشارت تحليلات XRD الى تعدد بلورات للأفلام ذات البنية المكعبة وأن الاتجاه (111) يكون تفضيلي، كما وجدو ان الشفافية عالية تصل الى 80% في المنطقة المرئية وان طاقة الفجوة مع التطعيم بعنصر Cd تكون في نطاق 3.80 eV - 3.89 eV كما ان Cd قد أدمج جيدا في شبكة NiO دون تدمير البنية البلورية.

(2020) **Hameed** وآخرون. [53] قاموا بإجراء ترسيب بالليزر النبضي PLD على أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بـ (Ag) على قواعد زجاجية بتراكيز (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) في درجة حرارة الغرفة وتم اجراء عملية التلدين الحراري عند $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ودراسة الخواص التركيبية والبصرية حيث أدت عملية التلدين الى انتاج عينات اكثر تجانسا وذات نفاذية عالية كما وجد أيضا ان النفاذية تزداد مع تركيز التطعيم على عكس قيم فجوة نطاق الطاقة التي انخفضت من 3.3 eV الى 3.2 eV أي ان النشاط الطيفي لعينات المطعمة (NiO: Ag) يتجه نحو المجال المرئي.

(2021) **Muzamil** وآخرون. [54] تم تحضير أغشية NiO المطعمة بنسب مختلفة (0.1-25%) من النحاس بتقنية الانحلال الحراري على ركائز من الصودا والجير ثم تسخينها الى $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ حيث أعطت نتائج الخواص البصرية وكذلك المقاومة الكهربائية بواسطة مقياس الطيف فوق البنفسجي المرئي وقياس هول حافة امتصاص تقع في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (280-380 nm). إضافة الى زيادة معامل الانعكاس من 2.15 الى 2.42 عند التطعيم وكان متوسط الانعكاس 16.9% بينما كان معامل العزل الكهربائي منخفض دليل على الاستجابة البصرية الجيدة واما فجوة الطاقة فهي في حدود 3.21 eV - 3.5 eV ، حيث أدى التطعيم بالنحاس الى زيادة كبيرة في قيم الموصلية الكهربائية.

(2022) **Fangyuan Zhao** وآخرون. [55] قاموا بدراسة تجربة حول تحسين الأداء الكيميائي لقطب أكسيد النيكل عن طريق التطعيم بالنحاس، اين تم استخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي CBD وذلك بتحضير طبقة من NiO المطعمة بـ Cu بنسب مختلفة. حيث توضح الخصائص البنوية ان التطعيم يزيد

بشدة من مسامية الأقطاب الكهربائية ونسبة Ni^{2+}/Ni^{3+} مما يساعد على اختراق المنحل بالكهرباء والتفاعل الكيميائي. كما يزداد تعديل النفاذية من 54.56% إلى 67.72% مع زيادة النسبة المولية Cu/Ni من 0 إلى 0.5.

(2024) Amira R، وآخرون. [56] تم دراسة تأثير المنشطات على السلوكيات البصرية الخطية وغير الخطية وذلك بتطعيم NiO بعنصر Nb. حيث كشفت قياسات حيود الأشعة السينية أن التطعيم بأيونات Nb يزيد من ثابت الشبكة مع الحفاظ على البنية المكعبة لـ NiO إلا أن التشويب بـ Nb أظهر انخفاضاً في فجوة النطاق البصري من 3.41 eV إلى 2.6 eV، كما تمت دراسة البنية السطحية للأغشية باستخدام مجهر القوة الذرية ولوحظت زيادة في حجم الحبيبات وخشونة السطح مع زيادة التطعيم حيث متوسط الحبيبة يتراوح ما بين (6.8-17.8 nm) مع زيادة تركيز التطعيم من 0 إلى 17%. ليتوصلوا إلى أن الأفلام المودعة $Ni_{1-x}Nb_xO$ ($0 \leq x \leq 0.17$) تعطي تعزيزاً للخواص البصرية الخطية وغير الخطية.

من النتائج والدراسات نتأكد أن طرق الترسيب المتنوعة وتنوع التطعيم والتراكيز بعناصر مختلفة في طبقة NiO بالإضافة إلى أعداد الحرارة وعامل الزمن... إلخ، يساهم في اختلاف جودة الأغشية ذات التركيبة الواحدة بحد ذاتها بل وتعتبر كمعايير تحدد الخواص الفيزيائية كاختلاف جودة الأغشية NiO المطعمة بالنحاس عند Fangyuan Zhao فمثلاً من ناحية النفاذية من 54.56% إلى 67.72% مقارنة بدراستنا التي تحصلنا فيها على أغشية ذات نفاذية تصل إلى 77% بنفس التطعيم نجد زيادة ملحوظة مما يؤكد أن اختلاف أعداد واحد مثل تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي مقابل الرش بالانحلال الحراري أدى إلى تغيير التركيبة الكيميائية والفيزيائية للأفلام المحضرة، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار معايير اختيار تقنيات الترسيب المناسبة إضافة للعوامل الحرارة والزمن..... إلخ.

الخاتمة

تم التطرق في هذا الفصل إلى دراسة عامة حول تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة المعروفة بمختصر (TCO) ومميزاتها البنيوية وأنواعها كما أخذنا بعين الاعتبار أهم خواصها الضوئية والكهربائية التي تسمح بتطوير المركبات الصناعية بأعلى جودة وأقل تكلفة إضافة إلى تطبيقاتها وكمثال عن الأكاسيد الناقلة الشفافة تم إعطاء أكسيد النيكل كمثال تجريبي للدراسة مع ذكر خواصه الفيزيائية والكيميائية إضافة لذلك تم التطرق للعنصر النحاس كمطعم يتم استغلاله خلال عملنا التجريبي من أجل تحسين خواص أكسيد النيكل الناقل الشفاف وفي آخر الفصل تم المرور بأهم الأعمال التجريبية السابقة عن أكسيد النيكل المطعم والنقي لعلماء وباحثين في الشرائح الرقيقة ساهموا في تحسين نوعيته من أجل استغلاله في التكنولوجيات الحديثة.

المراجع باللغة العربية

- [4] ر. عبد الله منيف، ر. عبد الوهاب إسماعيل، ص. جاسم محمد، " دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، 2012.
- [7] ع. مدخل، ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة الترنيد البلازما المغناطيسي المستمر، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي 2019.
- [8] ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (أكسيد الزنك- قصدير) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي"، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق، ص 19، 2012.
- [18] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، جامعة بغداد، العراق، (2012).
- [29] ن. ع. بكر، ز. ط. خضير، ر. ص. عبد الستار، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-X)ZnX$ O لمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد 10، العدد 3، (2014).
- [39] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $Ni(1-x)Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [49] ا. حامية، دراسة التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2021.

References in English

- [1] G .M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display.
- [2] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films **102** (1983) 1.
- [3] R. G. Gordon, MRS Bulletin **25** (8) (2000) 52.
- [5] K. BADEKER," Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds", Ann. Phys.vol 22, p749, (1907).
- [6] L. Youssef, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis", Mémoire De Magister, Université Des Sciences Et Technologie D'oran, (2011).
- [9] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Mémoire de Magister, UNIVERSITE D ' ELOUED, (2013).
- [10] J. M. Dekkers, Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition, Ph.D. thesis Univ of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, N° 4, (2007).

- [11] A.N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50 (2005) 52e105.
- [12] Z. Yanwen, "THE PRODUCTION AND PROPERTIES OF TCO COATINGS PREPARED BY PULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM POWDER TARGETS", The University of Salford, Salford, UK, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements of the Degree of Doctor of Philosophy, January 2005.
- [13] E. ELANGO VAN, K. RAMAMURTHI, a study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science, vol 249, p183-196, (2005).
- [14] J.WANG.V.SALLET,F.JOMARO,A.M.BOTELHO,E.ELAMURUGU,R MARTINS ,E. FORTUNATO , "Influence of Substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering" , Thin Solid Films, Vol 515,p8785-8788,(2007).
- [15] T. Abdelaziz, Optimization des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).
- [16] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253 2006.
- [17] El .H .CHAREF," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'ELOUED (2012).
- [19] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [20] R. Z. Hadi ,A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)_{1-X} (SeO₂)_X By (Sol-Gel spin coating), Kirkuk Université Journal,vol12, No 1, (2017).
- [21] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [22] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).
- [23] <https://images.app.goo.gl/HMdgBNmTMnYo9dLaA>.
- [24] <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element/images-videos>.
- [25] A. Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.Sc 'An-Najah National University 'Palestine, 2012.

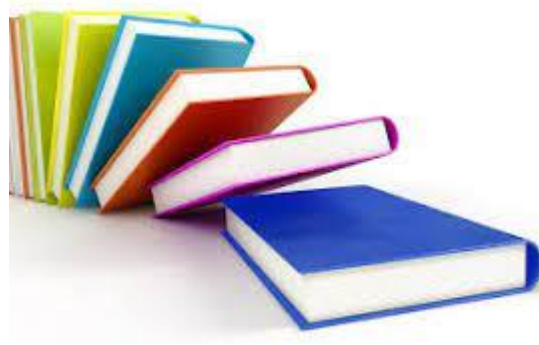
- [26] Department of Health, Public Health Service.ATSDR. Toxicological Profile for Nickel. Atlanta, GA, USA: US (2005).
- [27] B. Sasi, Gopchandran KG, Manoj PK, et al. Preparation of transparent and semiconducting NiO films. Vacuum. 2003 ; 68:149–154.
- [28] S. Benhamida, Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel Elabore Par Spray Pyrolyse, Thèse de doctorat, Universite Mohammed Khider. Biskra, 2018.
- [30] M. BOUNIF, Modélisation et affinement des structures locales de matériaux désordonnés a base d'oxyde –hydroxyde de nickel par spectroscopie d'absorption des rayons x, université paris-est, Thèse de Doctorat, 2009.
- [31] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms of sol-gel NiOTiO₂ layers and devices built with them. Thèse, 2006.
- [32] Z. Zhiwei, Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and catalyst support, PhD thesis, Case Western Reserve University, 1993.
- [33] S. STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – StrasbourgI, (2002).
- [34] ESTEBAN DAMIAN AVENDANOSOTO, thèse de doctorat, ACTA UNIVERSITATIS UP SALIENSIS UPPSALA (2004).
- [35] B. Chavillon, Sunthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Universite de Nantes, (2011).
- [36] R. Gillen, and J, Robertson.Accurate screened exchange band structures for the transition metal monoxides MnO,FeO,CoO and NiO.Journal of physics, Condensed Matter,Vol.25, n016, 2013.
- [37] A. Venter Johannes, R. Botha Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, Department of Physics, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, 2011.
- [38] S. Chen, T. Kuo, Y. Lin and H. Lin, Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films Thin Solid Films, **519** (2011) 4944–4947.
- [40] A. DOUGAT, Caractérisation Mécanique de L'alliage de Cuivre CuSn, Mémoire de Master, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA 2017.
- [41] A. Yakoubi, « Les alliages de cuivre Département de l'ingénieure Mécanique » Université Moustafa Ben Boulaide-Batna 2021.

- [42] J. Braim.Thompson" OPTICAL SCIENCE AND ENGINEERING", These doctorat , Univ of Rochester, New yoek, America, pp(122-124), 1964.
- [43] A S. Sabr,"Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline (SnO₂) Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique", University of Technology/Bagdad Journal of Engineering and Technology, Volume 34, Part B (Issue 5, 2016).
- [45] F. Nibras. Al.Shammary, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, Journal of kufa- Physics, 2 1 (2010).
- [46] H.S. Tareq, Study the Effect of Rapid Thermal Annealing on Thin Films Prepared By Pulse Laser Deposition Method, Eng. &Tech. Journal, 32 3 (2014) 444-452.
- [47] M.M. Gomaa, , M. Boshta, , B.S. Farag, M.B.S. Osman, Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition and by spray pyrolysis techniques, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 27 (2016) 711-717.
- [48] Kate, Ranjit, Baulkhe, Suraj, Deokate, Ramesh, Effet of Substrate Temperature on Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films by Spray Pyrolysis. Journal of Electronic Materials, 2021, 48. 10.1007/s11664-019-07074-0.
- [49] P.K. Salokhe , S.S. Shetti , V.D. Patil , T.R. Patil, R.M. Nille, A.B. Chougale, K.T. Gurav, R.B. Sutar , A.A. Jatratar , G.G. Chougale , J.B. Yadav , B.M. Mohite , S.M. Bargir, Rahul B. Patil, Sikandar H. Tamboli" Study of physical properties of chemical bath deposited nickel oxide thin films" Materials Today: Proceedings 43 (2021) 2810-2813.
- [50] S. Moghe, A.D. Acharya, R. Panda, S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi , V.Ganesan,Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films, Renewable Energy, 46 (2012) 43-48.
- [51] M. Ben Amor, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, Structural, optical and electrical studies on Mg-doped NiO thin films for sensitivity applications, Materials Science in Semiconductor Processing, 27(2014) 994-1006.
- [52] M. Ben Amor, A. Boukhachem, A. Labidi, K. Boubaker, M. Amlouk, Physical investigations on Cd doped NiO thin films along with ethanol sensing at relatively low temperature, Journal of Alloys and Compounds, 693 (2017) 490-499.
- [53] M A. Hameed, O A. Ali, Sarmed S.M. Al-Awadi"Optical properties of Ag-doped nickel oxide thin films prepared by pulsed-laser deposition technique" Optik-International Journal For Light and Electron Optics 206 (2020) 164352.

[54] M. Aftab, M.Z. Butt, Dilawar Ali, Farooq Bashir, Taj Muhammad Khan, Optical and electrical properties of NiO and Cu-doped NiO thin films synthesized by spray pyrolysis, Optical Materials, Volume 119, 2021, 111369, ISSN 0925-3467.

[55] F. Zhao, He H, Cheng Z, Tang Y, Li G, Liu Y, Han G. Improving electrochromic performance of nickel oxide electrode via Cu doping. Electrochimica Acta.2022; 417:140332.

[56] R. Abdullah .Amira, Magdy Y. El-Ashry, El-Shazly M. Duraia, Waleed E.Mahmoud, The doping effect on the linear and nonlinear optical behaviors of nickel oxide films for multiple optoelectronic applications, Micro and Nanostructures, volume 188, 2024, 207785, ISSN2773-0123.



الفصل الثاني

تقنيات وطرق ترسيب ومعاينة الطبقات

الرقيقة

تمهيد:

بدأ الاهتمام بتقنية الطبقات الرقيقة في أوائل القرن التاسع عشر والتي ساهمت في فهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة الشبه الناقلة وذلك عن طريق ترسيبها على شكل أغشية رقيقة تسهل دراستها وتوصيفها وإستعمالها، ولقد اختلفت طرق ترسيب هذه الطبقات وطرق معاينتها تبعا للنوعية المادة المدروسة ولوجود أسباب أخرى كتكلفة تحضيرها. حيث سيتم في هذا الفصل التطرق إلى مفهوم الأغشية الرقيقة مبدأ وأليات وطرق ترسيبها وطرق معاينتها بإستخدام أجهزة خاصة للحصول على أكاسيد ناقلة شفافة ذات جودة وناقلية وشفافية عالية بشكل طبقات رقيقة.

A brief history

1-II نبذة تاريخية

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

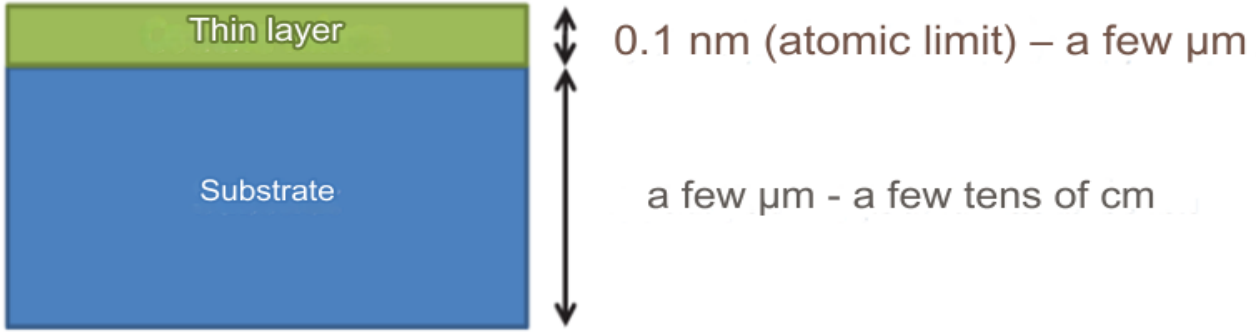
The concept of thin films

2-II مفهوم الطبقات الرقيقة

يعرف مفهوم الاغشية الرقيقة بأنه وصف لطبقة أو عدة طبقات مكونة من العديد من الذرات التي لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترات. يتم ترسيبها على أسطح صلبة (ركائز) مثل: الزجاج والسيليكون بحسب نوعية الدراسة [2] ومن حيث المبدأ فإنه يكون السمك المتمثل في البعد الثالث صغير لايتعدى (1µm) [3]، ويتعلق السمك بطبيعة الخواص الفيزيائية للمادة، أما بالنسبة لطبقات الرقيقة فمن مميزاتها الهامة تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية بحيث يكون غالبا أي كلما قل سمك الطبقة زاد تأثير السطح على عكس المواد الصلبة التي يهمل فيها دور السطح على الخصائص الفيزيائية، بالإضافة إلى ميزة

الفصل الثاني: تقنيات وطرق ترسيب ومعالجة الطبقات الرقيقة

إختلاف طريقة الترسيب ونوعية الركيزة التي تستند عليها والتي تؤثر بشكل كبير على الخواص البنيوية للطبقة الرقيقة [4] مما تساهم في الاقتصاد عند استخدام المادة والحفاظ على الخواص الفيزيائية.



الشكل (1-II): ترسيب طبقة رقيقة على ركيزة [5].

3-II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة The principle of thin films deposition

لتكوين طبقة رقيقة على سطح صلب (ركيزة أو قاعدة)، يجب أن تعبر جسيمات المكونة للطبقة وسطا موصلا يكون متصلا بالركيزة. عند وصول جسيمات المادة إلى الركيزة جزء منها يلتصق بالسطح بفضل قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة، ويمكن أن تكون الجسيمات عبارة عن جزيئات أو ذرات أو أيونات أو أجزاء من الجزيئات المتأينة. وتكون وسيلة نقل المادة إلى الركيزة عبارة عن مواد صلبة أو سائلة أو غازية أو في الفراغ [6].

✓ **وسط النقل صلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة على اتصال مع المادة المراد ترسيبها. فقط الجزيئات التي تنتشر من المادة الصلبة نحو الركيزة هي التي تشكل الطبقة وغالبا ما يكون من الصعب الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التلامس بين المواد الصلبة.

✓ **وسط النقل سائل:** وهي أسهل طريقة في الاستخدام من الحالة الأخرى نظرا لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل (sol gel، électrochimique،épitaxie).

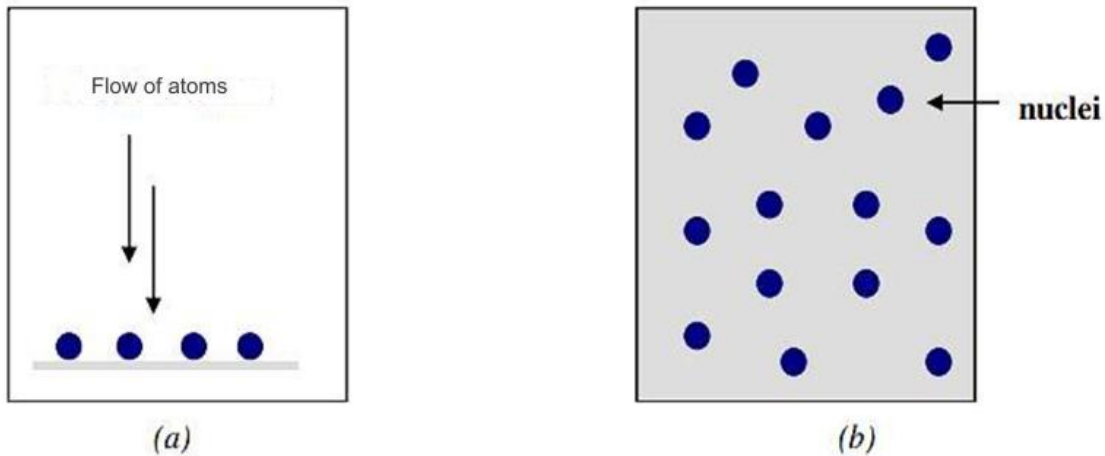
✓ **وسط النقل غازي أو فراغ:** تتضمن طرق الترسيب بالأبخرة الكيميائية CVD والفرق الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ هو متوسط الزمن الحر للجزيئات ومن المثير للاهتمام ملاحظة أنه لا يوجد طريقة قياسية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة. وغالبا ما يكون إعداد الركيزة الخطوة المهمة لترسيب الأغشية الرقيقة من أجل الحصول على إتصاق جيد.

Thin-film growth mechanisms

4-II أليات نمو الطبقات الرقيقة

1-4-II مرحلة توضع الذرات Nucleation

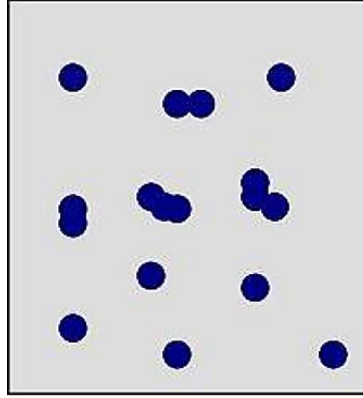
تصاحب هذه الظاهرة تغيرات في حالة المادة حيث تعرف هذه التغيرات بأنها نقطة التحول التي تتطور من خلالها حالة المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة، تفقد الجزيئات المتناثرة التي تصل إلى الركيزة سرعتها العادية ويتم امتصاصها فيزيائياً على سطح الركيزة. وتتفاعل هذه الجزيئات الغير المتوازنة ترموديناميكياً مع الركيزة وتنتقل عبر سطحها بشكل كامل في هذه الحالة تتفاعل هذه الجزيئات مع بعضها البعض وتشكل ما يسمى بالمجموعات المعروفة أيضاً باسم النوى وهي غير مستقرة وتميل إلى التحرر في ظروف معينة للترسيب، تتصادم هذه الأخيرة مع جزيئات أخرى ممتصة وتبدأ في النمو بعد بلوغ حجم حرج تصبح هذه المجموعات ثابتاً ترموديناميكياً. يمثل الشكل (2-II) مرحلة توضع الذرات [7]:



الشكل (2-II): مرحلة توضع الطبقات الرقيقة.

2-4-II مرحلة الالتحام Coalescence

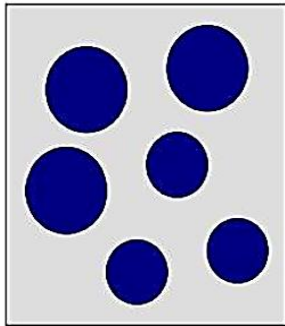
توافق الخطوة الثانية لمراحل نمو الطبقات الرقيقة حيث يزيد حجم النوى وكذلك عددها حتى تصل إلى كثافة قصوى من عملية التكاثر وتعتمد هذه الكثافة وحجم النوى المعروفة أيضاً باسم الجزر على عدة متغيرات مثل معدل الرش وطاقة التنشيط وطاقة الجزيئات المرشوشة، الامتزاز والانتشار الحراري ودرجة حرارة الركيزة والطبيعة الكيميائية للركيزة. الشكل (3-II) يوضح مرحلة الالتحام [7].



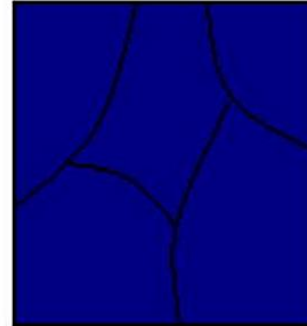
الشكل (3-II): مرحلة الالتحام.

3-4-II مرحلة النمو the growth

يزيد نمو الجزر بزيادة درجة حرارة الركيزة مما يترك فجوات على الركيزة، يتغير تركيب الطبقة في هذه المرحلة إلى نوع الشبكات المسامية حيث يتم تكوين طبقة مستمرة عند ملئ هذه الفجوات [8].



(a)



(b)

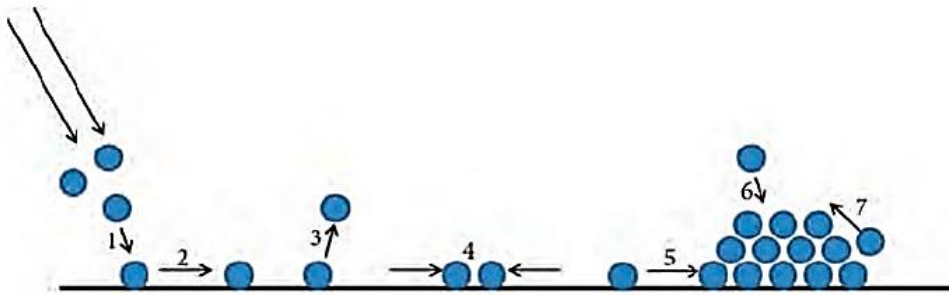
الشكل (4-II): مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [7].

Stages of thin film formation

5-II مراحل تكوين الطبقات الرقيقة

يمر تشكيل الطبقات الرقيقة بثلاث مراحل أساسية [9]:

1. **الإنبعاث Emission:** المصدر التي تنبعث منه الذرات أو الجزيئات التي تشكل الطبقة الرقيقة.
2. **النقل Transport:** نقل الذرات أو الجزيئات على الركيزة التي ستترسب على الطبقة الرقيقة.
3. **التكثيف Condensation:** يجب أن تستقر الذرات أو الجزيئات على الركيزة لتشكل الطبقات الرقيقة.



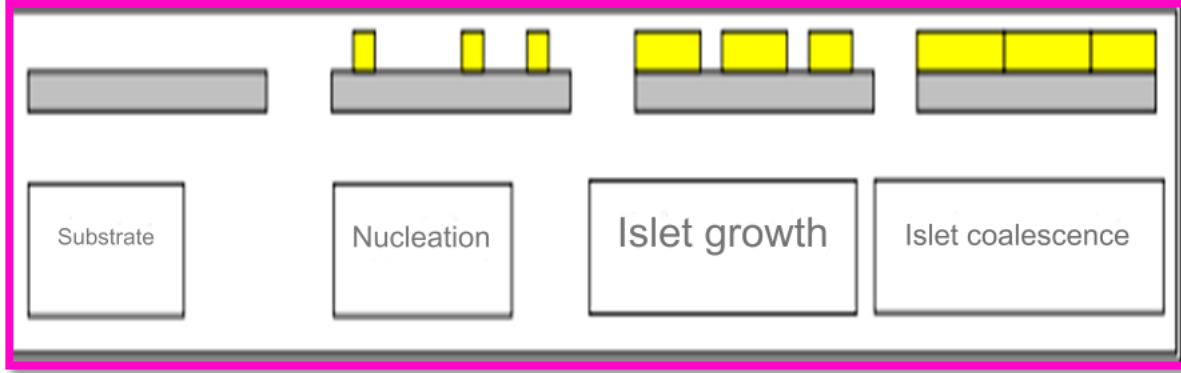
الشكل (5-II): مراحل تكوين الطبقات الرقيقة [10].

Thin film growth formes

6-II أنماط نمو الطبقات الرقيقة

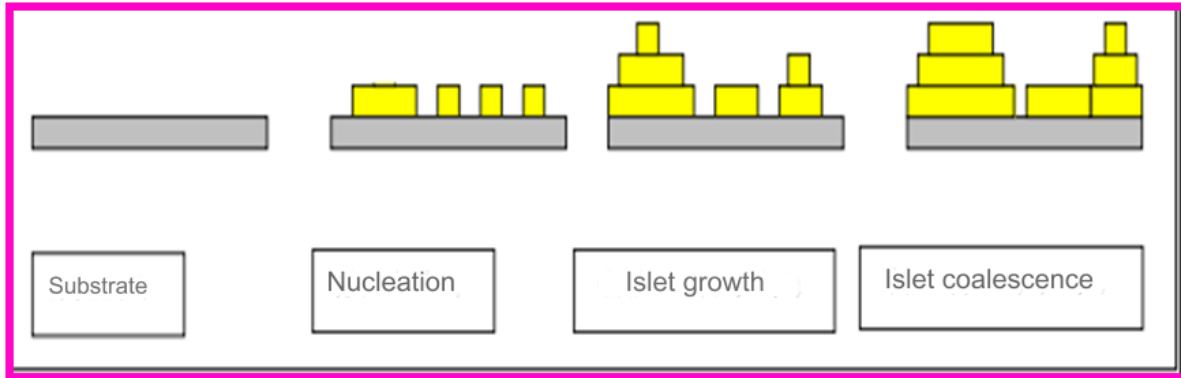
هناك ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة [11]:

- ✓ **نمط النمو ثنائي الأبعاد (2D) (Franck-Van den Meer):** تتجمع الذرات التي تصل إلى السطح بأكمله ونشهد هنا نموا ثنائي الأبعاد للنوى لتشكيل طبقة ثم نمو طبقة بعد طبقة. لذا يمكننا أن نعتبر النمو كترام للطبقات الذرية التي تنمو واحدة تلو الأخرى.



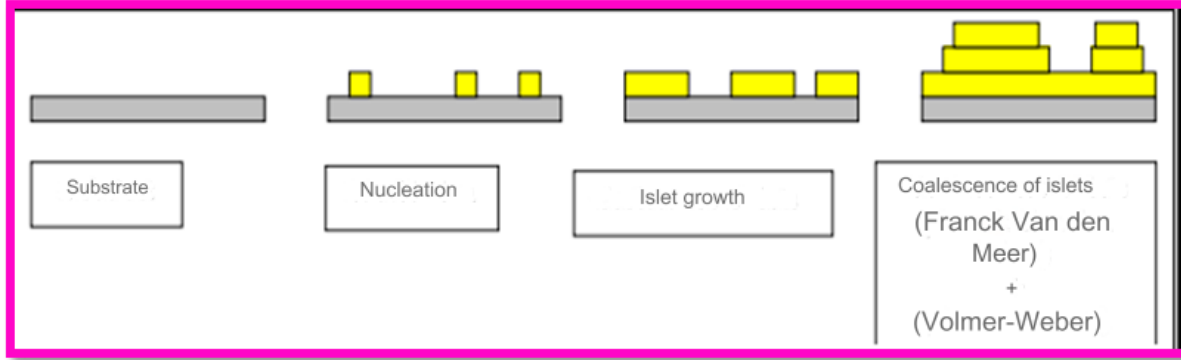
الشكل (II-6): نمط نمو Franck-Van den Meer [12].

✓ **نمط النمو ثلاثي الأبعاد (Volmer-Weber):** يفضل هذا النمط لأن ذرات الطبقة المترسبة تكون شديدة الالتصاق بالركيزة. في هذه الحالة تتشكل نوى صغيرة على سطح الركيزة وتنمو هذه النوى لتشكل جزر تلتحم فيما بعد لتكوين طبقة مستمرة.



الشكل (II-7): نمط نمو Volmer-Weber [12].

✓ **نمط النمو المختلط Stranski-Krastanov:** إنه نمو يبدأ على أنه نمو ثنائي الأبعاد ولكن بعد تشكل بضع طبقات ذرية تنخفض طاقة التفاعل بين الذرة والركيزة تدريجياً ويصبح النمو ثلاثي الأبعاد.



الشكل (8-II): نمط نمو Stranski-Krastanov [13].

Thin film applications

7-II تطبيقات الطبقات الرقيقة

من تطبيقات الاغشية الرقيقة [14-15]:

الإلكترونيات الدقيقة: الديود، الترانزستور، الموصلات الكهربائية، الاتصالات الكهربائية، LED، المواد
.....piézoélectrique

البصريات: الطبقات العاكسة والمضادة للانعكاس في الخلايا الشمسية، كشف الصور، شاشات العرض
المسطحة، التطبيقات الطبية - طب العيون

الميكانيك: طبقات التشحيم المضادة للاحتكاك، طبقات المقاومة للتآكل، حواجز الانتشار، الهندسة
المعمارية.....

الكيمياء: مستشعر الغاز، الطلاءات التحفيزية، الطبقات الواقية.....

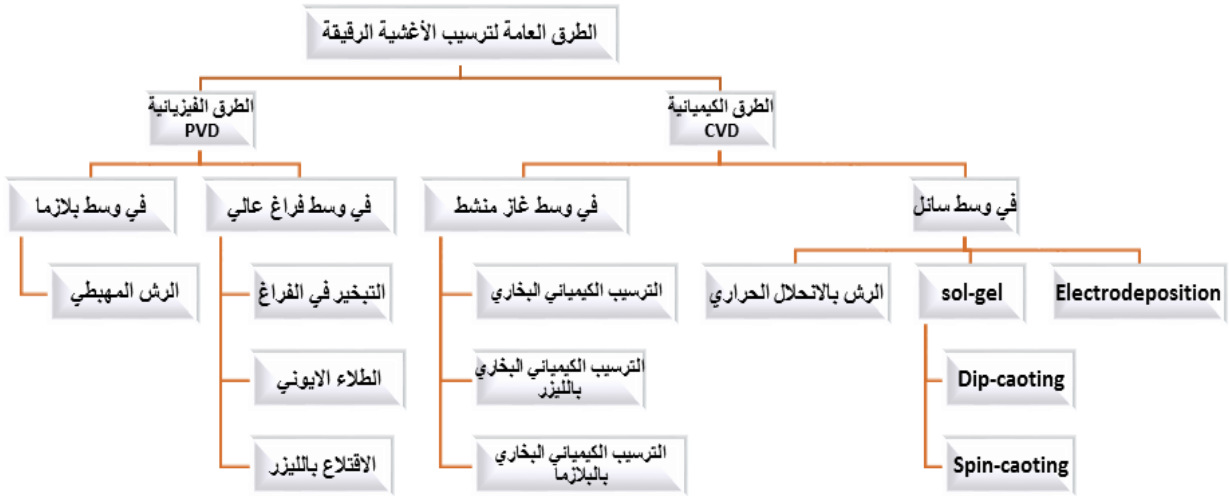
الحراري: تحسين أداء المفاعلات (زيادة في درجة الحرارة الداخلية)

المغناطيسي: تخزين المعلومات (ذاكرة التخزين للكمبيوتر)، أجهزة الأمن...

Thin film deposition methods

8-II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

يتطلب تصنيع الأغشية الرقيقة عن طريق الترسيب نقل الأنواع الذرية أو الجزيئية من المادة
المستهدفة إلى سطح الركيزة. ويمكن تحفيز هذا النقل حرارياً عن طريق الفوتونات أو الأيونات حيث يشكل
التفاعل الكيميائي مركب الطبقة (الغشاء) النهائي المطلوب وفي طريقة تفاعل هذا الترسيب يمكن أن يحدث
هذا النقل الجزيئي من خلال البخار أو الطور السائل [10]، بحيث تتعدد طرق الترسيب حسب نوعية
وظروف وتكلفة تحضير المادة. الشكل (9-II) يوضح لنا أكثر الطرق المختلفة للترسيب:



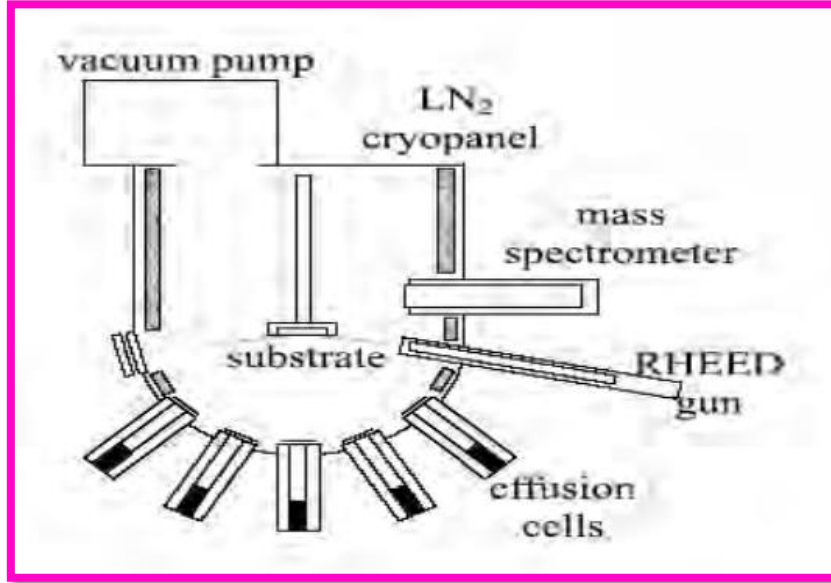
الشكل (9-II): طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.

PVD Physical Methods

1-8-II الطرق الفيزيائية PVD

1-1-8-II تقنية Epitaxial growth

Epitaxy هي كلمة يونانية Epi تعني on وتعني Taxi تعني الترسيب. في الأساس Epitaxy تعني نمو الفيلم مع وجود علاقة بلورية بين الفيلم والركيزة. ويتم استخدام Epitaxy الشعاعي الجزيئي MBE في الكثير من الأحيان لمزاياها الجيدة مقارنة بالطرق الأخرى، الـ MBE هي تقنية للنمو الفوقي عبر تفاعل واحد أو أكثر من الحزم الجزيئية أو الذرية التي تحدث على سطح ركيزة بلورية ساخنة، حيث في المخطط التالي يظهر نظام الـ MBE النموذجي ويتم وضع المواد الصلبة في خلايا التبخر لتوفير التوزيع الزاوي للذرات أو الجزيئات في الشعاع ويتم تسخين الركيزة إلى درجة الحرارة اللازمة وعند الحاجة يتم تدويرها بشكل مستمر لتحسين تجانس النمو. $10^{-8} \text{ Pa} > (\text{UHV})$ هي البيئة الأساسية لـ MBE لذلك يجب أن يكون معدل تطور الغاز من المواد الموجودة في الغرفة منخفضاً قدر الإمكان، يمكن لـ MBE تحقيق تحكم دقيق في التركيب الكيميائي كما يمكن صناعة بنية بلورية متعددة الطبقات بأبعاد حسب ترتيب الطبقات الذرية باستخدام الـ MBE [16]. الشكل (10-II) يوضح البنية التركيبية للجهاز الـ MBE:

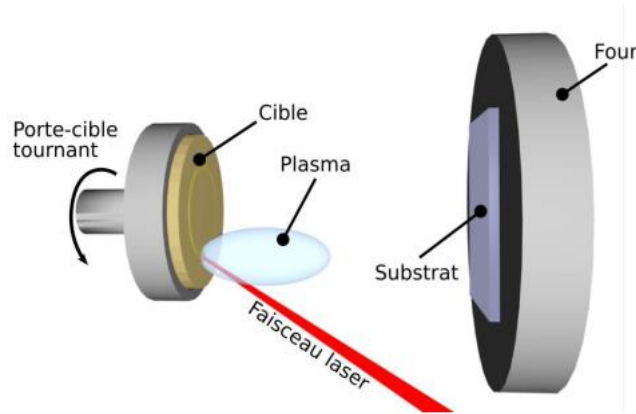


الشكل (10-II): رسم تخطيطي لنظام الـ MBE.

Pulsed Laser Deposition

2-1-8-II الإقتلاع بالليزر PLD

تم تخطيط المبدأ الأساسي لـ PLD إنطلاقاً من تركيز إشعاع الليزر المكثف من خلال نافذة غرفة مفرغة على سطح الهدف، حيث يتم امتصاص الشعاع جزئياً من كثافة طاقة معينة يتم توفيرها ويتم انتزاع كمية كبيرة من مادة الهدف على شكل بخار كثيف ومضيء (بلازما). تعتمد كثافة طاقة العينة التي تتطور من خلالها البلازما على مادة الهدف وشكلها وأيضاً خصائص مصدر الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبضة وتتراوح عتبة استئصال الجزيئات من $(10-50 \text{ MW/cm}^2)$ لليزرات من النوع UV، توجد الركيزة على بعد بضعة سنتيمترات من مادة الهدف وتتكاثف المواد المنتزعة على سطح الركيزة بحيث يتم الحصول على طبقة رقيقة بعد عدة نبضات متتالية. خلال عملية نمو يمكن إدخال غاز خامل أو فعال إلى الغرفة المفرغة مما يؤثر على سطح الغشاء المتنامي. يمكن كذلك تسخين الركيزة أثناء النمو لتوفير طاقة إضافية للمواد الممتصة وبالتالي تعزيز تبلور الطبقة الرقيقة [17] الشكل (11-II) يوضح بنية جهاز PLD :



الشكل (II-11): رسم تخطيطي لاقتلاع الليزر.

إيجابيات PLD [18]:

- ✓ تكوين جزيئات عالية الطاقة مما يسمح بنمو طبقات ذات نوعية جيدة.
- ✓ الجهاز التجريبي بسيط ويتم الترسيب تحت ضغط عالي (10^{-5} - 10^{-1} Torr).
- ✓ لا يتطلب أي مصادر حرارية ملوثة داخل الغرفة.
- ✓ إنتاج أفلام بلورية عالية الجودة مع سرعة ترسيب عالية في درجة حرارة منخفضة.

سلبيات PLD [18]:

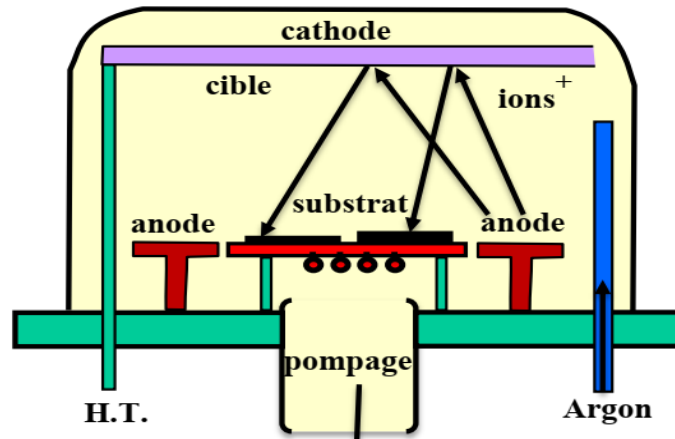
- ✓ سطح الركيزة الذي تغطيه المادة المترسبة ذو تجانس جيد ولكن صغير جدا.
- ✓ الجسيمات المقذوفة ليست في حالة توازن ديناميكي حراري.
- ✓ عدم موثوقية الليزر وارتفاع تكاليفه.

sputtering

II-8-1-3 الرش المهبطي

هو أسلوب يتكون من قذف الهدف (المهبط) باستخدام غاز حامل (الأرغون عموماً) بحيث يتم ترسيب الأنواع الكيميائية المقذوفة من الهدف على الركيزة التي تلعب دور المصعد، يتم قذف الهدف الذي يتم وضعه على المهبط مما يجذب الأيونات الموجبة المتولدة في بلازما الغاز عند الضغط المنخفض ومن الإعدادات المهمة في ترسيب الطبقات الرقيقة عبر طريقة الرش المهبطي نجد [19]:

- الضغوطات المتبقية وعامل الغرفة.
- تكوين الغازات المتبقية.
- كثافة التيار.
- هندسة النظام.
- جهد استقطاب حامل الركيزة.
- وجود او عدم وجود المجالات المغناطيسية.



الشكل (12-II): تقنية الرش المهبطي [20].

تسمح هذه التقنية بترسيب جميع أنواع المواد البسيطة والمركبة والموصلة أو العازلة للحرارة على جميع أنواع الركائز التي تقبل التسخين تحت الفراغ والارتفاع الطفيف في درجة الحرارة (60-70°C) [21]، وتتم عملية الرش المهبطي في غرفة مفرغة حيث يتم وضع الركيزة والهدف تحت ضغط يتراوح بين قيمتين 10^{-1} و 10^{-3} Torr [22].

وهناك عدة أنواع للرش اعتمادا على طريقة تكوين البلازما أو طبيعة مادة الهدف [18]:

- ✓ Diode courant continue DC.
- ✓ Diode courant alternatif AC.
- ✓ Magnétron RF.

Thermal evaporation

4-1-8-II التبخير في الفراغ

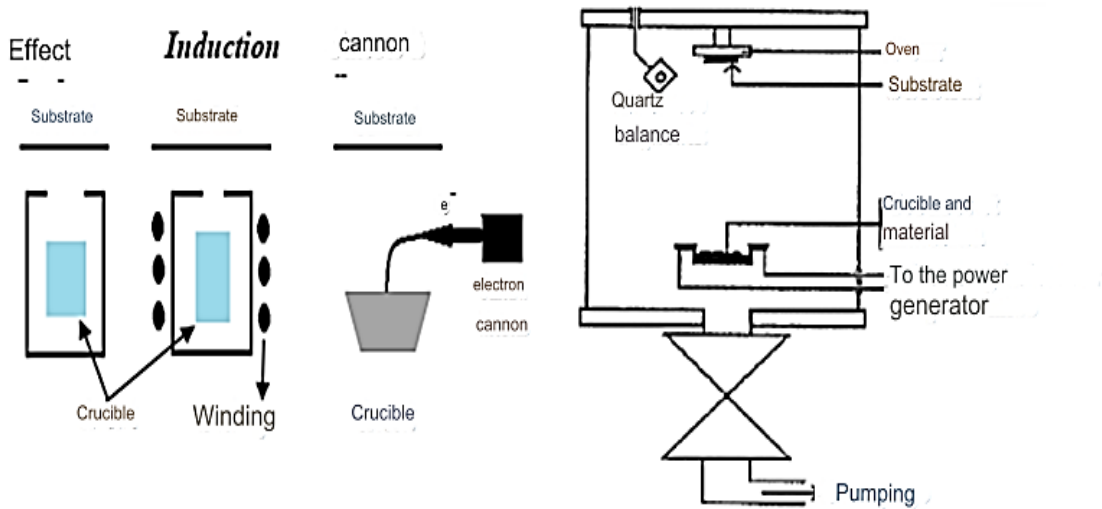
تتكون هذه الطريقة ببساطة من تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها في بوتقة مفرغة عن طريق تسخينها إلى درجة حرارة عالية، تترسب المادة المتبخرة عن طريق التكثيف على الركيزة المراد تغطيتها وهناك عدة طرق للتسخين المادة كاستخدام أسلاك حرارية بتأثير فعل جول (5-10 kev)، الحث، المدفع الإلكتروني، شعاع الليزر أو arc électrique [23] ويتم التبخير تحت فراغ عالي (ضغط عالي يتراوح بين 10^{-3} و 10^{-4}) [24].

الإيجابيات [25]

- ✓ إنتاج مواد نقية للغاية ولكنها أكثر نقاء حيث يكون الضغط أثناء الترسيب منخفض.
- ✓ طريقة بسيطة لأنه ليس هناك حاجة للتزويد بالغاز من أجل تكوين بلازما على عكس طرق الـ PVD الأخرى.

السلبيات

- ✓ تلوث الطبقات عن طريق التفاعل مع البوتقة.
- ✓ من الصعب ترسيب المواد شديدة المقاومة للحرارة أو منخفضة الضغط.
- ✓ صعوبة التحكم في التركيب الكيميائي في حالة السبائك بسبب تأثير التقطير.
- ✓ يمكن أن تسبب الأشعة السينية الناعمة المنبعثة عيوباً بلورية.

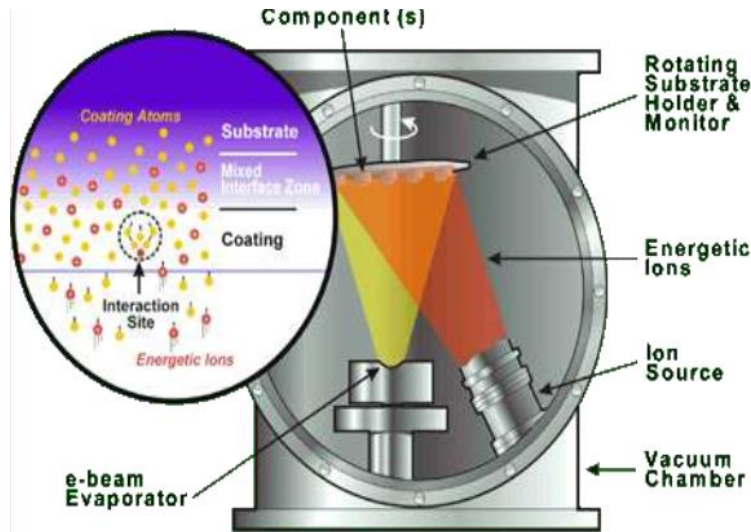


الشكل (II-13): تقنية التبخير في الفراغ [19].

Ion Beam assisted Deposition

5-1-8-II الطلاء الأيوني

إن الترسيب بمساعدة الشعاع الأيوني تقنية حديثة وقوية لإنتاج طبقات رقيقة تتميز بالتصاق جيد وذات خصائص خاصة، يتكون جهاز IBAD من غرفة مفرغة وحامل هدف مبرد دوار ومدفع إلكتروني مزود بمصدر تبخير ومصدر duoplasmatron ion للأيونات الغازية وإمدادات الطاقة، أجهزة التحكم الشكل (14-II) يوضح بنية جهاز IBAD حيث تصل الذرات المتبخرة والأيونات الخاملة المتسارعة في وقت واحد على سطح المادة المراد تعديلها، يوفر مصدر الأيونات توصيل أيونات يصل إلى 30keV من الطاقة الموجهة إلى السطح المكون [26].



الشكل (14-II): نظام الشعاع الأيوني [27].

CVD Chemical Methods

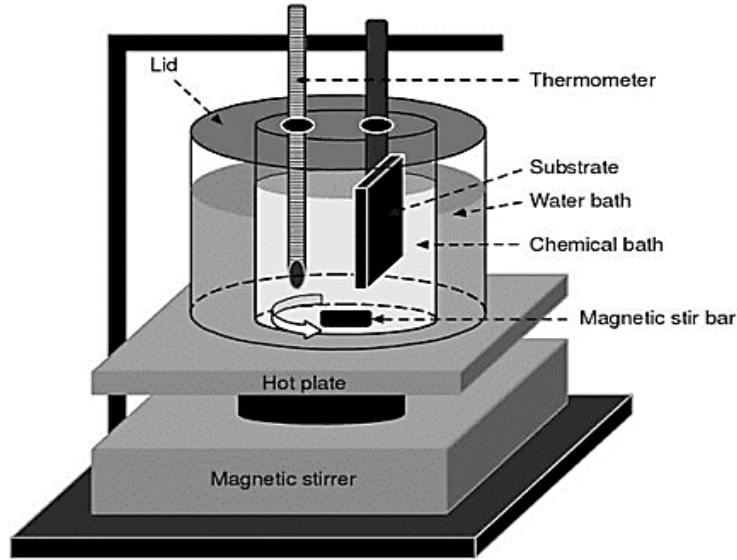
2-8-II الطرق الكيميائية CVD

Chemical bath deposition

1-2-8-II الحمام الكيميائي CBD

يتم استخدام تقنية الحمام الكيميائي في ترسيب الأغشية الرقيقة منذ أكثر من 150 عام [28] بحيث يحدث الترسيب الكيميائي للأغشية على ركيزة صلبة بسبب التفاعلات التي تحدث في المحلول المائي (الحمام الكيميائي). لذا فإن CBD تقنية يتم فيها ترسيب الأغشية على ركائز مغمورة في محاليل مخففة

[29] وتستخدم تقنية نمو المحلول CBD في الغالب لتحضير أفلام Chalcogenide بالإضافة إلى أفلام أكاسيد المعادن [30] الشكل التالي يوضح بنية جهاز ال CBD:

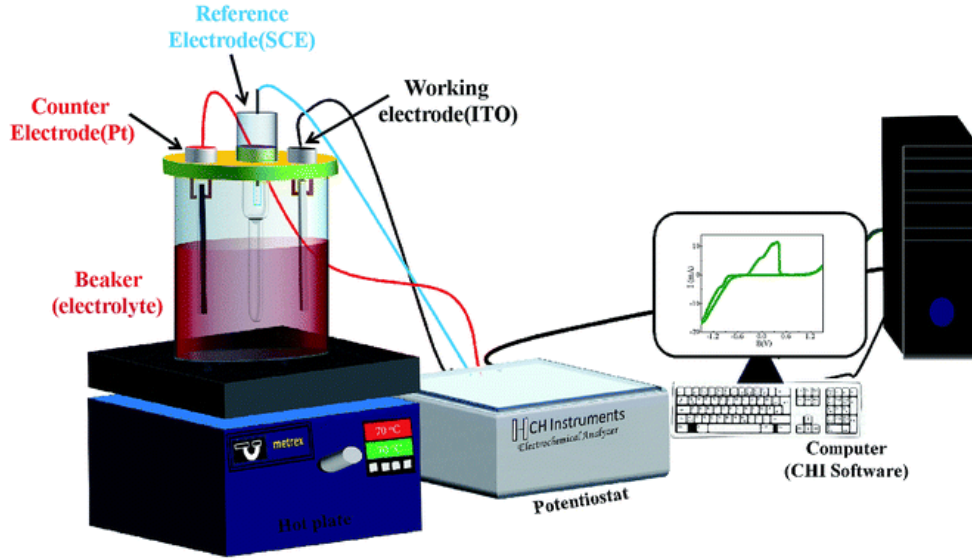


الشكل (II-15): نظام الترسيب CBD [31].

Electrodeposition

II-8-2-2 الترسيب الكهربائي

الترسيب الكهربائي عبارة عن تقنية تتكون من ترسيب طبقة سطحية على ركيزة (قطب كهربائي) باستخدام قطب كهربائي مطبق بين قطبين كهربائيين مغمورين في محلول إلكتروليتي يحتوي على أيونات معدنية من المعدن المراد ترسيبه ويتم الحصول على تكوين الرواسب بفضل اختزال أيونات المعادن الناتجة عن التيار الكهربائي [32].



الشكل (II-16): تقنية Electrodeposition [33].

Sol-Gel

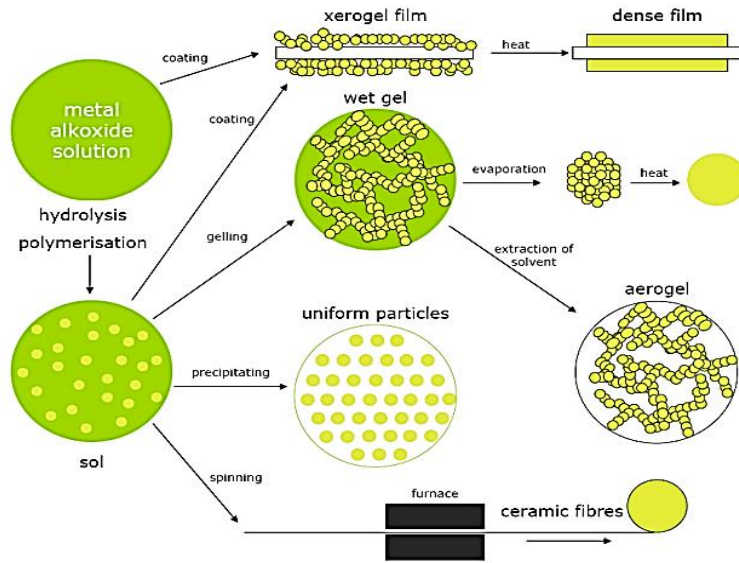
3-2-8-II تقنية المحلول الهلامي

تعتبر تقنية sol-gel طريقة مثالية لتصنيع المواد الخزفية، المساحيق، والألياف والأغشية الرقيقة. وهي تتألف من التحلل المائي وتكثيف المركبات الكيميائية، الفكرة الأساسية لعملية sol-gel بسيطة حيث يتم تحويل خليط من المركبات الكيميائية السائلة إلى مادة صلبة عن طريق تفاعل كيميائي من نوع التشبع البوليميري عند درجة حرارة منخفضة، sol هو محلول colloïdale يحتوي كيانات جزيئية صغيرة إلى متوسطة متفرغة عموماً (1-1000 nm)، يتم استخدام alcoxydes métalliques والتي تملك صيغة عامة $M(OR)_n$ حيث:

- M : المعدن.
- n : عدد التنسيق.
- R : مجموعة عضوية من النوع (-C_nH_{2n+1}) alkyl.

مزايا sol-gel الرئيسية هي: قابلية الذوبان العالية والنقاء العالي الذي يتم الحصول عليه سواء من خلال استخدام منتجات عالية النقاء أو عمليات تنقية إضافية [34]. تعتبر الـ sol-gel عملية ثنائية تشمل إثنان من التفاعلات:

1. Hydrolysis
2. Condensation

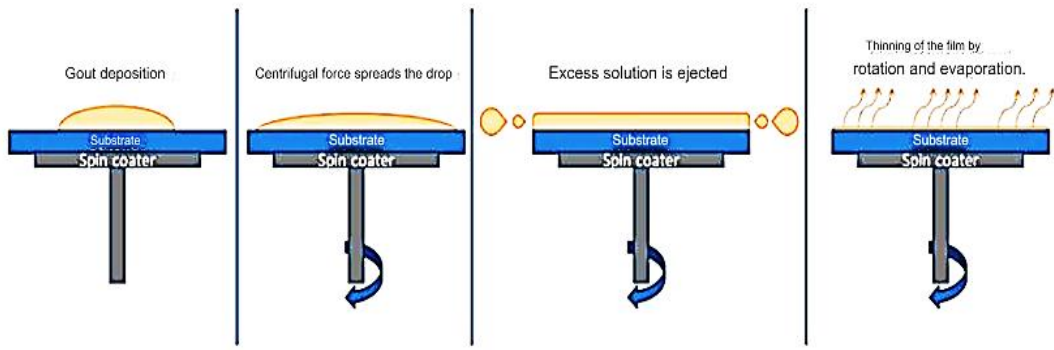


الشكل (II-17): تقنية المحلول الهلامي (sol-gel) [35].

وهناك نوعان لتقنية sol-gel:

II-8-2-3-1 الترسيب بالطرد المركزي (spin-coating)

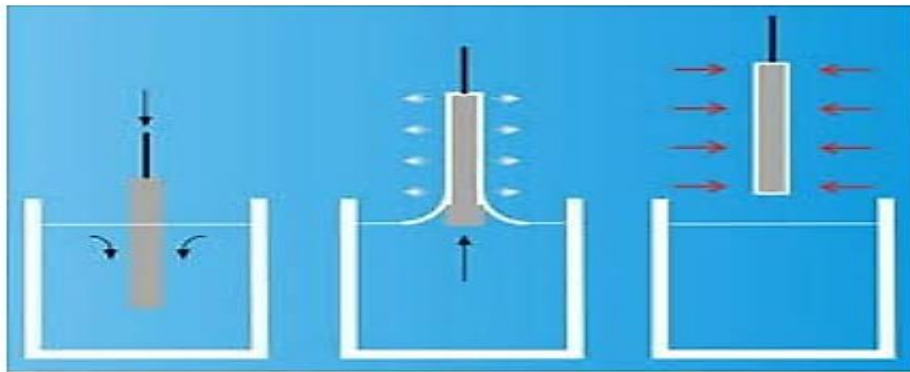
هي تقنية تستخدم لترسيب أغشية رقيقة موحدة على ركائز صلبة وهي تتألف من نشر محلول عن طريق الطرد المركزي على ركيزة تدور بسرعة عالية تبدأ هذه العملية أولاً بترسيب محلول سائل على الركيزة الغير المتحركة ثم يتم تدوير هذه الأخيرة، ولهذا الغرض يتم نشر السائل وإخلاء السائل الزائد المترسب [36]، كما يمكن تعديل في خصائص سمك الطبقة من خلال التحكم في سرعة الدوران ولزوجة المحلول بالإضافة إلى المعالجة الحرارية للطبقة لضمان إزالة المذيب حيث تساهم هذه الخطوة في خفض نسبة العيوب البلورية وتحسين من الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة، الشكل (II-18) يوضح مراحل عملية الطرد المركزي:



الشكل (II-18): مراحل تقنية الطرد المركزي [37].

II-8-2-3-2 الترسيب بالغمس (Dip-coating)

يتم طلاء الطبقة على الركيزة عن طريق الفرز البطيء والرأسي للركيزة المغمورة مسبقا في محلول وذلك لإيداع طبقة سائلة رقيقة وهذا كله يتم مع التحريك المنتظم في ضغط ودرجة حرارة محددتين مسبقا مع السحب السريع للشريحة بسرعة ثابتة من أجل تجفيف والحصول طبقة هلامية تخضع في المرحلة الأخيرة للمعالجة الحرارية لإزالة العيوب البلورية وإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، كلتا الطريقتين يكون تبخر المذيب سريع جدا وتتشركان في المعالجة الحرارية لضمان إزالة كلية للمذيب [38]، الشكل (II-19) يوضح أكثر مراحل الترسيب بالغمس.



الشكل (II-19): تقنية الترسيب بالغمس [18].

chemical vapor deposition

4-2-8-II الترسيب الكيميائي للأبخرة

تتكون عملية ترسيب البخار الكيميائي من تفاعل الغازات كيميائياً مع الركيزة المسخنة للحصول على طبقة رقيقة صلبة بحيث تتراوح درجة الحرارة للركيزة ما بين ($500-2000\text{ C}^\circ$) حسب طبيعة المادة، بالإضافة إلى ان هذه التقنية تتطلب درجات حرارة عالية لحدوث التفاعل بينما تتطلب الصناعات الحديثة درجة حرارة منخفضة لهذا تمت إضافة تحسينات عليها وهي [39]:

الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما

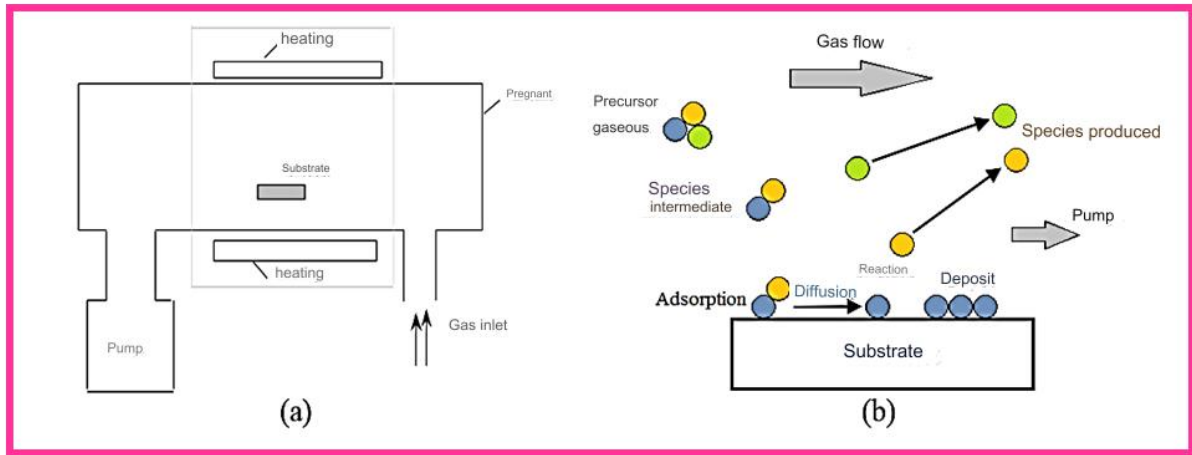
تسمح هذه الطريقة بتحسين وتنشيط سرعة التفاعل وترسيب المادة في درجة حرارة منخفضة، إلا أنها قد تتسبب بالحصول على طبقة غير متجانسة في حالة إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة [39].

الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV – CVD

يكون ترسيب الطبقات الرقيقة في ضغط اقل من 10 Pa [40].

الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD

يكون ترسيب الطبقات الرقيقة عبر التفاعلات الكيميائية في ضغط يتراوح بين ($10\text{ Pa}-10^3\text{ Pa}$) [40].



الشكل (20-II): رسم توضيحي لتقنية عمل CVD [19].

Spray pyrolysis technique

5-2-8-II تقنية الرش بالانحلال الحراري

الرش بالانحلال الحراري هي تقنية يتم أخذها في الأبحاث العلمية لتحضير الأغشية الرقيقة والسميكة والطلاءات ومساحيق السيراميك، على عكس العديد من تقنيات ترسيب الطبقات الأخرى يمثل الانحلال الحراري بالرش طريقة معالجة بسيطة جدا وفعالة نسبيا من حيث التكلفة (خاصة فيما يتعلق بتكاليف المعدات). كما لا يتطلب الرش بالانحلال الحراري ركائز أو مواد كيميائية عالية الجودة [41].

Spray : هي كلمة إنجليزية تشير إلى الرذاذ وتدفق السائل (عطر، مبيد حشري، مزيل العرق....) وذلك عبر قطرات ناعمة عن طريق الرش.

Pyrolysis : (الانحلال الحراري) وتشير إلى تسخين الركيزة حيث توفر درجة حرارة الركيزة الطاقة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات [16].

كما تم تطوير أجهزة الانحلال الحراري بالرش لاستغلال إمكانية التقنية المقترنة بالخصائص التركيبية للمحاليل مما أدى إلى ظهور تقنيات مختلفة حسب البنية العملية والشروط المتوفرة [42]:

• Pressurized air blast : تستخدم انفجار الهواء المضغوط وتسمى بترسيب الرذاذ المضغوط PSD (يتم تعريض السائل لتيار من الهواء).

• Ultrasonic : الرش بالانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية.

• Electrostatic : (ESD) الرش الكهروستاتيكي (السائل يتفاعل مع وجود مجال كهربائي عالي).

على العموم يتم استخدام النوع الأول والثاني حيث في التقنية الأولى العامل المؤثر هو تأثير ضغط الغاز الناقل الذي يتسبب في رذاذ السائل إلى قطرات رقيقة، أما في التقنية الثانية للرش بالأموج فوق الصوتية فيتم تفكيك السائل بواسطة الموجات فوق الصوتية. في الحالة 1 يخرج الرذاذ بسرعة حسب قيم الضغط وقطر فتحة المرذاذ لكن العيب بها هو أن احجام القطرات ليست متجانسة على عكس الحالة 2 تكون سرعة خروج الرذاذ معدومة ولكن حجم القطرات يكون ناعما جدا ومتجانسا.

✓ مميزات تقنية spray pyrolysis

هناك العديد من الإيجابيات التي كانت دافع وراء إختيار هذه التقنية نذكر منها [43-44]:

• طريقة بسيطة لترسيب الأفلام بأي مكون تقريبا وفي أي نسبة ببساطة عن طريق إضافته في نوع ما إلى دقة الرش.

- بالمقارنة مع طريقة CVD المغلقة لا تحتاج طريقة الرش بالانحلال الحراري إلى أهداف أو ركائز عالية الجودة ولا تحتاج إلى فراغ في أي مرحلة، وهذه ميزة كبيرة إذا تم استخدام التقنية في التطبيقات الصناعية.
- من خلال إعدادات spray pyrolysis يمكن التحكم بسهولة في سمك الأغشية ومعدل الترسيب، مما يقضي على العيب الرئيسي للطرق الكيميائية مثل sol-gel التي تنتج طبقات ذات سمك محدود.
- تعمل هذه الطريقة عند درجات حرارة متوسطة تتراوح بين 200-600 C°.
- إمكانية إجراء ترسيبات على الأسطح الكبيرة جدا مثل حالات الخلايا الشمسية والشاشات المسطحة.
- جودة جيدة للأغشية المحضرة بهذه التقنية.
- تقنية ذات تكلفة منخفضة واقتصادية. يمكن تطبيقها في الصناعة.
- تتيح التحكم في التركيب الكيميائي للمادة المراد الحصول عليها.
- إمكانية الاستخدام في العديد من المنتجات وفي نفس الوقت، خاصة في مجال التطعيم.

✓ ترسيب الأغشية الرقيقة بواسطة تقنية spray pyrolysis

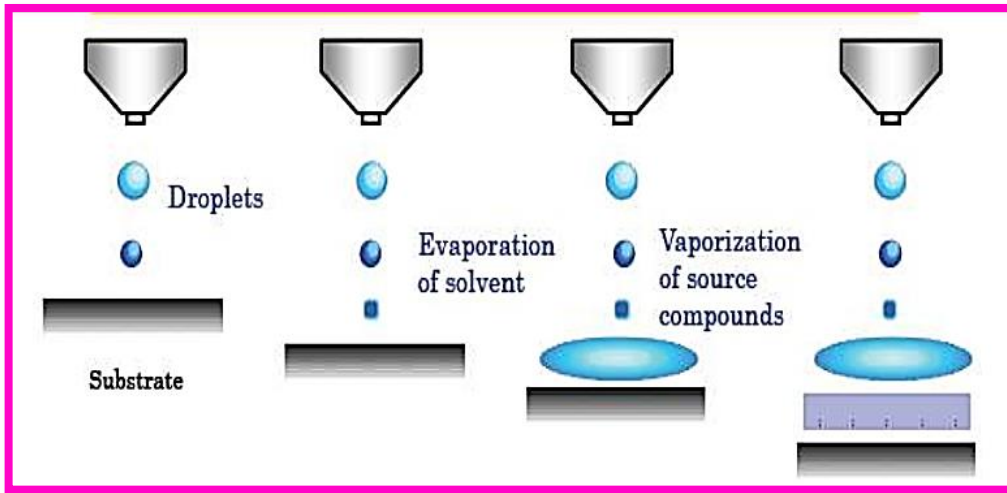
(a) **المصدر:** يتم تحديد تركيبة المحلول الأولي بواسطة الكواشف المذابة في المذيب وفق نسب متكافئة ومحددة مسبقا، تستخدم في العادة مواد كيميائية غير مكلفة مثل النيترات والكلوريد والاسيتات والتي تصنف من فئة الكواشف. وغالبا ما يستخدم الماء المقطر والكحول كمذيب في المحلول الأساسي ومن الضروري القضاء على مشاكل الذوبان وفصل الطور، حيث تترسب المكونات المختلفة في أزمنة مختلفة. وللتغلب على ذلك والحصول على محاليل متجانسة نوصي بإضافة كمية صغيرة من الحمض على سبيل المثال (nitrique) أثناء التحضير. كما يمكن أن يختلف التركيز الكلي للمحلول من 0.01 إلى بضعة mol/l. حيث نلاحظ أن التغيير في هذه الخاصية لها تأثير على الحجم المتوسط للقطرات المرشوشة.

كما يمكن إضافة بعض التقنيات لتعديل خصائص المحاليل الكيميائية مثل تقنيات تسخين المحلول، أي يمكن أن يكون التسخين المسبق مفيدا في بعض الأحيان ويعزز أو يسرع التفاعل على الركيزة وبالتالي زيادة سرعة الترسيب وتحسين جودة الطبقات الرقيقة [45].

(b) **النقل (توليد القطيرات):** يمكن تحديد تجانس المادة المترسبة انطلاقا من حجم القطرات المرشوشة وتركيز المحلول بينما أيضا يمكن تحديد شكلها من خلال تركيز وسرعة القطرات التي ينتجها المرذاذ. فيما يتعلق بالمرذاذ هو جهاز إنتاج القطرات ورشها في الهواء [45].

(c) التفاعل الكيميائي على الركيزة (الترسيب): عندما تقترب القطرات من سطح الركيزة الساخنة ($200-600\text{ C}^\circ$)، في ظل الظروف التجريبية المناسبة يمنع البخار المتكون حول القطرة الاتصال المباشر بين الطور السائل وسطح الركيزة، يسمح تبخر القطرات هذا بالتجديد المستمر للبخار وبالتالي تخضع القطرات للانحلال الحراري وتعطي تكوين طبقات شديدة الالتصاق [46]. ويمكننا تلخيص مراحل ترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الانحلال الحراري في أربع خطوات [27]:

- I. تتطاير القطرة على السطح وتتبخر وتترك راسبا جافا يحدث فيه التحلل.
- II. يتبخر المذيب قبل ان تصل القطرة إلى السطح ويصطدم الراسب بالسطح الذي يحدث فيه التحلل.
- III. يتبخر المذيب عندما تقترب القطرة من الركيزة ثم تتبخر المادة الصلبة المنصهرة (أو تنسامي) وينتشر البخار على الركيزة ليخضع لتفاعل غير متجانس.
- IV. عند أعلى درجات الحرارة يحدث التفاعل الكيميائي في مرحلة البخار.



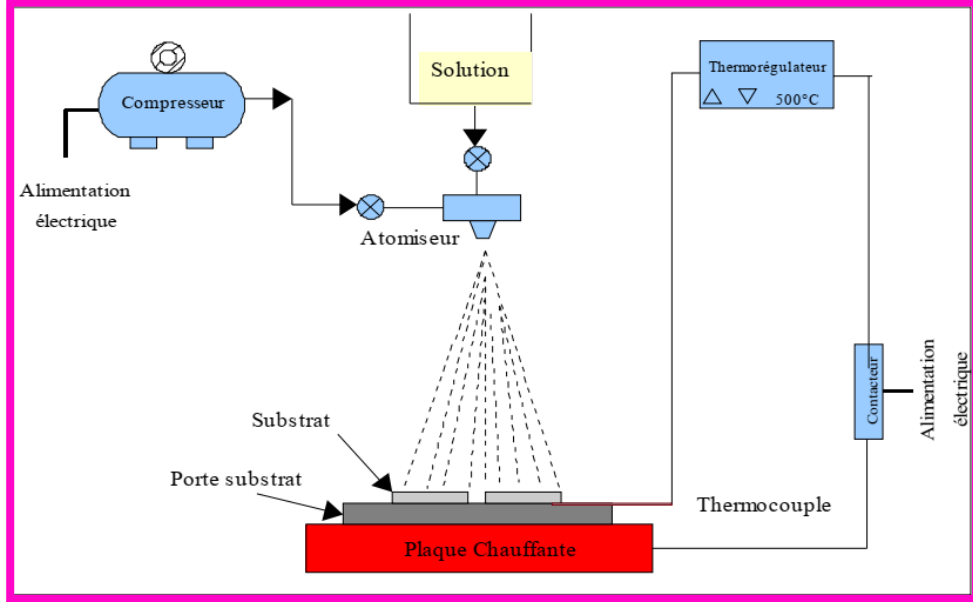
الشكل (II-21): مراحل ترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

✓ منظومة جهاز الرش بالانحلال الحراري

يتكون جهاز الرش بالانحلال الحراري من العناصر الآتية:

- ✓ ضاغط الهواء (Un compresseur).
- ✓ جهاز الرش (Atomiseur).
- ✓ السخان الكهربائي (plaque chauffante).
- ✓ المزدوج الحراري (Thermo couple).

- ✓ مقياس التدفق (Thermo régulateur).
- ✓ حامل الركيزة (Une porte substrat).



الشكل (II-22): منظومة الرش بالانحلال الحراري [48].

9-II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة

تختلف طرق نمو أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وجودتها تبعاً لطريقة الترسيب المعتمدة في تحضيرها حيث تؤثر هذه الأخيرة في الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لنفس العنصر أي أن الأكسيد الناقل الواحد يمكن أن تتفاوت جودته وخواصه الفيزيائية والكيميائية وقابلية نموه في شكل طبقات وتكلفته بمجرد تغيير طريقة الترسيب ولا يتوقف الأمر عند نوع الطريقة بحد ذاته فإن تغيير الشروط التجريبية للطريقة بحد ذاتها يؤثر بشكل ملحوظ عليه الجدول (II-1) يعطي مقارنة بين مختلف طرق الترسيب ومدى فعاليتها على مختلف الخواص الفيزيائية والكيميائية للأكاسيد الناقلة الشفافة إضافة للتكلفة التحضير.

الجدول (1-II): مقارنة بين طرق الترسيب المختلفة للأغشية الرقيقة [48].

Evaporation التبخير	Ion plating الطلاء الايوني	Sputtering الرش	Spray الرش بالانحلال الحراري	CVD	تقنية الترسيب
مرتفعة	حرارة الغرفة	منخفضة	مرتفعة	مرتفعة	درجة حرارة الركيزة
مرتفعة	منخفضة	منخفضة	مرتفعة	مرتفعة	معدل النمو
معتدلة	ممتازة	ممتازة	منخفض جدا	مرتفعة	تماثل
معتدلة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	معتدلة	التكلفة
معتدلة-ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة- ممتازة	معتدلة- ممتازة	الناقلية الكهربائية
معتدلة	ممتازة	ممتازة	معتدلة- ممتازة	معتدلة- ممتازة	النفاذية
معتدلة	ممتازة	ممتازة	معتدلة	مرتفعة	قابلية التكرار

10-II تقنيات المعاينة

تستخدم تقنيات المعاينة لدراسة خواص مختلف المواد ومدى تأثرها بالتغيرات والشروط التجريبية كما أنها تختلف بحسب نوع الخاصية المدروسة سواء كانت بنيوية أو كهربائية أو ضوئية لهذا سنتطرق في هذا الفصل إلى شرح مفصل لأنواع طرق المعاينة مع ذكر أهم الثوابت التي تسمح بقياسها.

Thickness measurement

1-10-II قياس السمك

Weight difference method

1-1-10-II طريقة فرق الوزن

الخاصية أكثر استعمالاً وأهمية هي سمك الطبقة في دراسة خصائص العينة، حيث تم استخدام تقنيات مختلفة لتقدير سماكة الطبقة وطريقة الوزن بسيطة ومريحة ويتم قياس السمك d بالعلاقة (1-II) التالية [49]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (1-II)$$

✓ S مساحة الشريحة.

✓ Δm الفرق في الكتلة.

✓ ρ كثافة المادة.

يتم قياس الكتلة m باستخدام Microbalance.

من مساوي طريقة الفرق الوزن الارتياح في القياس فهي تعتمد بشكل كبير على دقة نتائج الميزان.

Interference method

2-1-10-II التداخل

يمكننا قياس سمك العينة بطريقة التداخل، ويمكننا رسم منحنيات تمثل انتقال النفاذية، كدالة لطول الموجي في النطاق المرئي للأشعة فوق البنفسجية وبالقرب من الأشعة تحت الحمراء وباستخدام الاعدادات الفيزيائية المحددة في الشكل (23-II) ومن خلال طيف النفاذية الذي تم الحصول عليه، يمكننا تحديد سمك الطبقة على النحو التالي [50]:

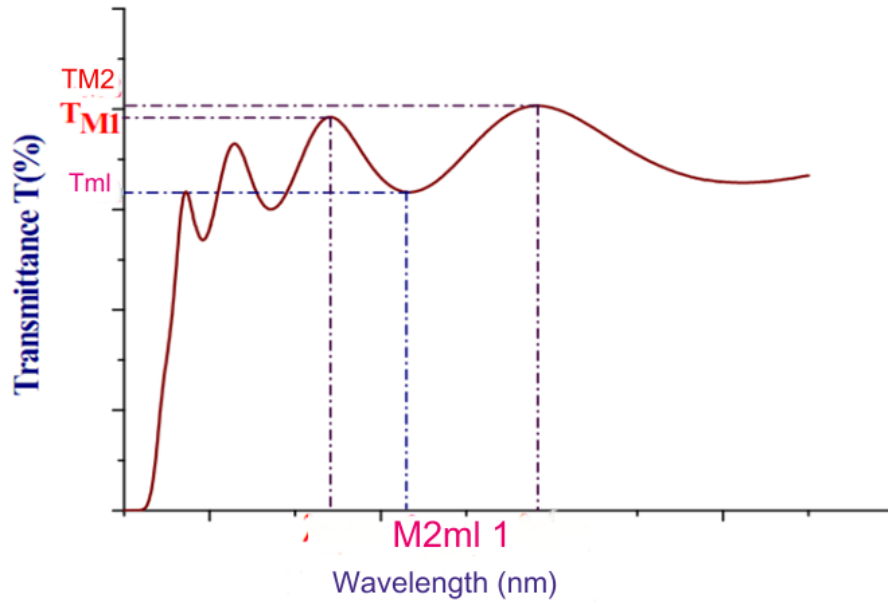
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2-II)$$

n_1 و n_2 هي مؤشرات انكسار الطبقة للأطوال الموجية λ_1 و λ_2 ، n_1 و n_2 مأخوذة من العلاقة (3.II):

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2} + S^2)^{0.5})^{0.5} \quad (3-II)$$

S هو معامل انكسار الزجاج يساوي 1.5 ويمكن حساب $N_{1,2}$ بالعلاقة (4.II):

$$N_{1,2} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (4-II)$$



الشكل (23-II): طريقة التداخل لحساب سمك الطبقة.

Structural characterization

2-10-II الخصائص البنيوية

X-ray diffraction (XRD)

1-2-10-II انعراج الأشعة السينية

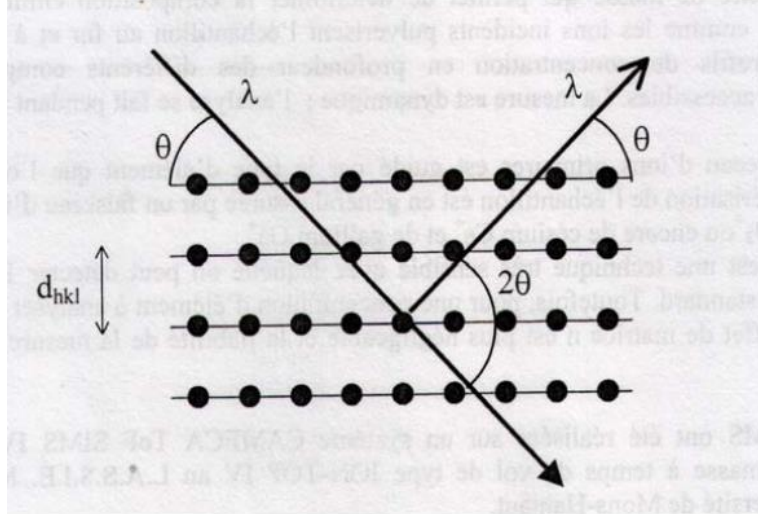
الأداة الرئيسية المستخدمة لتحديد تبلور المواد هي حيود الأشعة السينية (XRD). أثناء التحليل

باستخدام هذه التقنية، يتم توجيه حزمة أشعة سينية منبعثة من المصدر إلى العينة المراد تحليلها بزاوية θ

الشكل (24-II) ويستقبل كاشف شعاع الأشعة السينية المنبعث من العينة ويسجل شدته كدالة للزاوية الحيود

2 θ . عندما يتم التحقق من قانون براغ يتم الحصول على قمة الحيود المقابلة لعائلة المستويات، المخطط

التالي يوضح عائلة المستويات البلورية المتحصل عليها بتطبيق قانون براغ [47]:



الشكل (24-II): مبدأ حيود الأشعة السينية.

ويربط قانون براغ بين الاعدادات: المسافة بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} والطول الموجي للأشعة السينية λ والزاوية θ بالعلاقة التالية:

$$2. d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda , n = 1, 2, \dots \quad (5-II)$$

يوفر تحليل أطراف الأشعة السينية معلومات عن:

- ✓ الأطوار البلورية (موضع القمم (pics).
- ✓ حجم البلورات (عرض القمم عند نصف الارتفاع).
- ✓ عيوب التراص (شكل الذرة).
- ✓ اتجاه البلورات (وجود أو غياب الانعكاسات).

يتم تحديد هوية المركبات أو الأطوار من خلال مقارنة قيم المسافات بين الشبكية والشدات المقابلة d_{hkl} و I_{hkl} والتي يوفرها حيود الأشعة السينية مع تلك الموجودة في مراجع JCPDS.

Inter planar Spacing

✓ التباعد بين المستويات

تم حساب التباعد بين المستويين d من معطيات حيود الأشعة السينية باستخدام المعادلة [51] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6-II)$$

باستخدام قيم d تم تحديد مجموعة المستويات الشبكية (hkl) من البيانات القياسية ويتوقع حدوث قمم (pic) قوية عند استيفاء شرط Bragg، يمكن حساب قيم معاملات الشبكة للأنظمة البلورية المختلفة من المعادلات التالية باستخدام معاملات (hkl) والتباعد بين المستويين:

✓ بالنسبة للأنظمة المكعبة:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (7-II)$$

✓ بالنسبة للأنظمة الرباعية:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8-II)$$

✓ بالنسبة للأنظمة السداسية:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9-II)$$

Crystallite size

✓ حجم البلورة

يمكن تحديد حجم البلورات أو الحبيبات في العينات باستخدام صيغة شيرز [51]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10-II)$$

حيث D هو متوسط حجم البلورة الذي يفترض انه يساوي او أصغر من حجم الحبيبات، λ وهو الطول الموجي المطبق للأشعة السينية (1.54Å) و θ زاوية براغ الراديان، β هو اتساع الخط عند نصف اقصى كثافة ($FWHM$).

Dislocation density

✓ كثافة الانخلاع

يتم تحديد كمية العيوب في المادة عن طريق حساب كثافة الانخلاع من المعادلة التالية [51]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (11-II)$$

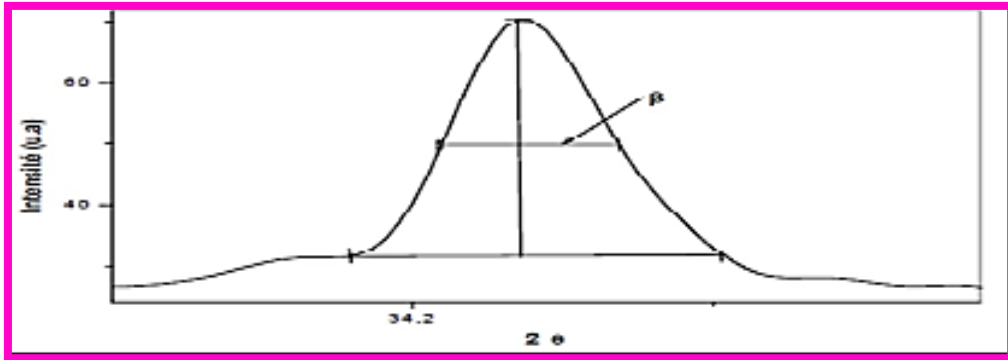
Microstrain

✓ التشوه

تعطى قيمة التشوه للمواد حسب العلاقة التالية:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \times 100 \quad (12-II)$$

حيث β هو قيمة منتصف عرض أعلى قمة (قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية النصف القطرية) بالراديان [45].



الشكل (25-II): تعيين عرض منتصف اعلى قمة.

Optical characterization

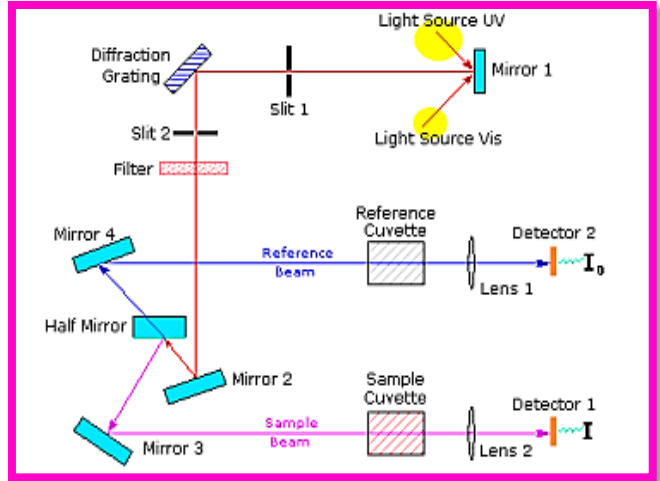
3-10-II الخصائص الضوئية

1-3-10-II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)

يتم تمييز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقا لنطاق الطول الموجي الذي يتم فيه اخذ القياسات وهي: الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء والموجات الدقيقة. في حالتنا، استخدمنا مقياس تسجيلي ثنائي الحزمة للتسجيل، يظهر مبدأ تشغيله في الشكل (26-II) بحيث قمنا برسم منحنيات تمثل

الفصل الثاني: تقنيات وطرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة

التباين في الإرسال كدالة للطول الموجي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة (200-800nm). باستخدام هذه المنحنيات يمكن تقدير سمك الطبقة وتحديد خصائصها البصرية: عتبة الامتصاص الضوئي، معامل الامتصاص، عرض نطاق التكافؤ ومعامل الانكسار [52]:



الشكل (II-26): جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

the band gap energy

✓ تحديد طاقة النطاق الممنوع E_g

طاقة النطاق الممنوع هي إحدى الخصائص الأساسية للمواد الضوئية، لا يعتمد قياس طاقة الفجوة على المادة فحسب، بل يعتمد على خصائصها وقياس العناصر المتكافئة. وتعرف الطاقة المحدودة لأعلى حد أقصى لحزمة التكافؤ وأدنى حد لحزمة التوصيل باسم طاقة النطاق الممنوع E_g ، تعطى بالعلاقة التالية (II-13) [53]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (13-II)$$

- B : ثابت لا يرتبط بطاقة الفوتون.
- α : معامل الامتصاص.
- $(h\nu)$: طاقة الفوتون.
- n : معامل يشير إلى ميكانيكية الامتصاص الضوئي يأخذ القيم (3, 2, 3/2, 1/2).

Urbach Energy

✓ تحديد طاقة أورباخ

في الامتصاص الضوئي، يتم تحفيز الإلكترون من أعلى نطاق التكافؤ إلى أسفل نطاق التوصيل عبر فجوة نطاق الطاقة. أثناء هذه الانتقالات تحدث اضطرابات في الإلكترونات مما يسبب زيادة في كثافة الحالات حيث تعبر هذه الاضطرابات عن منطقة أورباخ وفيها يمكن التعبير عن معامل الامتصاص بالعلاقة (14-II) [54]:

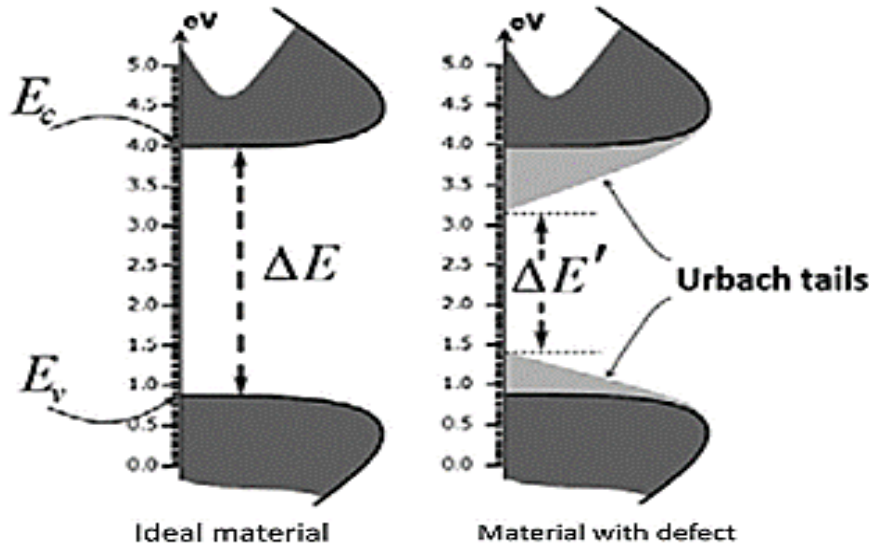
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (14-II)$$

• α_0 ثابت و E_u طاقة أورباخ.

ويمكن كتابتها بالعلاقة (15-II):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (15-II)$$

تعطي هذه العلاقة ميل المنحنى ويمكن من خلالها تعيين قيمة طاقة أورباخ والشكل (27-II) يوضح أكثر كيفية توزع كثافة الحالات [55]:



الشكل (27-II): مخطط أساسي لانتشار كثافة الحالات في نطاق الفجوة.

Absorption coefficient

✓ تحديد معامل الامتصاص

يبدأ الانتقال الإلكتروني بين حزمتي التوصيل والتكافؤ في البلورة عند حافة الامتصاص التي تساوي أقل تباين في الطاقة بين أعلى حد أقصى لحزمة التكافؤ وأدنى حد أقصى لحزمة التوصيل. إذا كانت هذه الحدود القصوى تقع عند نقطة متماثلة في الفضاء K فإن الانتقال يكون مباشراً. وإذا كان عكس ذلك فإن الانتقالات تتم بمساعدة الفوتونات فقط وهي انتقالات غير مباشرة، أين يرتبط الامتصاص الضوئي للمواد ارتباطاً مباشراً بمعامل الامتصاص وسمك الأغشية الرقيقة عند سقوط الحزم الضوئية عليها فجزء ينعكس وجزء يمتص وجزء من هذه الطاقة الضوئية ينفذ عبر سطح الغشاء بالإضافة إلى الطول الموجي حيث تم تحديد معامل الامتصاص بقانون Beer-Lambert [53]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (16-II)$$

T النفاذية، t السمك.

Electrical Characterization

4-10-II الخصائص الكهربائية

Four Points Technique

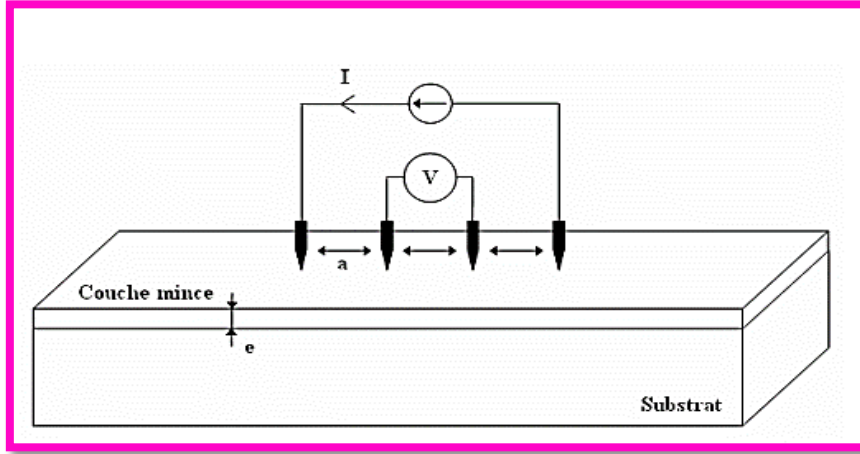
1-4-10-II تقنية النقاط الأربع

إحدى التقنيات الأكثر شيوعاً للقياس المقاومة هي طريقة المسابر الأربع أو النقاط الأربع وينبغي أن تكون المجسات الأربع على استقامة واحدة مع وجود مسافات متساوية. ويتم امداد التيار I من خلال المجسات الخارجية ويقاس انخفاض الجهد U بين المجسين الداخليين الشكل (II-28)، يمكن تقدير المقاومة العينة فقط وذلك بالتخلص من مقاومة المسامير. عندما تكون المسافة a بين الطرفين أكبر بكثير من سمك الغشاء الرقيق أي $d \ll a$ يمكن اعتبار الأبعاد الجانبية لانهاية في هذه الحالة يتم انشاء نموذج ثنائي ابعاد التوصيل وتعطى العلاقة (II-17) كالتالي [6]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (17-II)$$

• $\frac{\rho}{d}$: المقاومة السطحية Rs.

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



الشكل (II-28): رسم توضيحي لتقنية النقاط الأربع [52].

الخاتمة

لقد تم التطرق في هذا الفصل الى مفهوم الطبقات الرقيقة (الأغشية) وأهم خصائصها وتصنيفاتها وأنماط تشكلها بالإضافة الى أنواع وطرق ترسيبها الكيميائية والفيزيائية ومميزات كل طريقة مع اخذ بعين الاعتبار بعض السلبيات والايجابيات التي تؤثر بشكل ملحوظ على خواص نمو الطبقات وتحسين جودتها. كما تم عرض أهم طرق معاينة الطبقات الرقيقة التي تسمح بالكشف عن جودتها وخصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية والمتمثلة في تقنيات إنعراج الأشعة السينية DRX وتقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS) وتقنية النقاط الأربع Four points.

المراجع باللغة العربية

- [1] س. قنفوذ، ع. عيدان، "دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2020.

References in English

- [2] J.I.,Ponkove,(1971)," Optical Processes in semiconductors"1sted,PrenticeHall,Inc,New JERSEY,PP.(34-36).
- [3] R.Kareem Ismail AL-ageedie, study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe₂O₄ Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, A Thesis Submitted to the Council of College of Science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in Physics, 2012.
- [4] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", J. Mater. Chem., vol7, p1421, (1997).
- [5] Z. Haddad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickel dopé Cobalt, Master Thesis, Biskra University Alegria (2022).
- [6] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
- [7] O. DARANFAD," Elaboration et Caractérisation des Couches minces de Sulfure de Zinc préparées par Spray ultrasonique", Mémoire de Magistère Université de Constantine, pp (16),2010.
- [8] A. Zangwill., Epitaxy, In Physics at Surfaces, Cambridge: Cambridge University Press (1988) 421-432.
- [9] L. Herissi. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. Mémoire Doctorat, université Oum El Bouaghi 2016.
- [10] P. Netzer, Noguera C. Oxide Thin Films and Nanostructures .Oxford University Press, Oxford, United Kingdom 2021.
- [11] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanooptiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [12] S. Mathew, P.S. Mukerjee, K.P. Vijayakumar, Thin Solid Films. 254 (1995) 278.
- [13] J. He, X.-N. Zhao, J.-J. Zhu, J. Wang, J. Crystal Growth. 240 (2002) 389.
- [14] L. Pauling. Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
- [15] Wosten W. J., Geers M. G. J. Phys. Chem. 66 (1962) 1252.

- [16] M. Sharmin, characterization of boron doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis deposition technique, Master of philosophy in physics, Bangladesh University, 2015.
- [17] S. Tricot « Comparaison des procédés d’ablation par faisceau laser et par faisceau d’électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d’orléans, (2008).
- [18] H. Mokhtari, «Etude des propriétés physiques des oxydes nanomatériaux pour des applications en photovoltaïques et optoélectroniques», Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf Oran, (2018).
- [19] K. Kamli « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, université badji Mokhtar Annaba, (2017).
- [20] N. Benchiheb, Diagnostic d’un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique, Thèse de doctorat, Univ. Frère Mantouri Constantine 1, 2017.
- [21] H. BAHTOUN, ÉLABORATION ET CARACTERISATION DIFFERNTES TECHNIQUE DE COUCHES MINCES D’OXYDES METALLIQUES UTILISABLES COMME CAPTURES ET POUR PHTOCATALYSE, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M’Hidi, Oum El Bouaghi, 2023.
- [22] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [23] A. Mahroug, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, (2015).
- [24] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [25] A. Bosseboeuf, thèse (Orsay, 1989) p. 223.
- [26] G. K. Wolf, K. Zucholi, M. Barth, and W. Ensinger, “Equipment for ion beam assisted deposition,” Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. With Mater.Atoms, vol. 21, no. 1–4, pp. 570–573, Jan. 1987.
- [27] Ch. Khelifi, Tin dioxide SnO₂ thin films deposited by ultrasonic spray technique properties and applications, Doctorate Thesis, Biskra University Algeria (2018).
- [28] G. k. welener, Phys Rev. (1971) PP.960.
- [29] D. Lincot, Hodes, G., “Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Nonmetallic Films”, Proc. Int. Symp. Electrochem. Soc., 2003-2032, (2006).
- [30] Mane RS, Lokhande CD. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. Mater. Chem. Phys. 2000; (1):1–31. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00217-0.
- [31] K. Chattopadhyay, A. Banerjee, Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, Prentice Hall of India, 2009.

- [32] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtement électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, thèse de doctorat, université de la Rochelle, (2010).
- [33] S. Yadav, B.S. Yadav, S. Chaudhary, D.K. Pandya, Deposition potential controlled structural and thermoelectric behavior of electrodeposited CoSb₃ thin films, RSC Adv. , 7 (2017) 20336-20344.
- [34] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [35] “Centexbel, Textile Competence Centre.” AvailableL <http://www.centexbel.be> [Accessed: 22-Dec-2016].
- [36] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films”, Journal of Crystal Growth, **287**, 78–84, 2006.
- [37] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys., 49, 3993, (1978).
- [38] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [39] L. Bornstein. Semiconductor quantum structures. Sub volume C; optical properties, part3, Vol 34. Springer, (2004).
- [40] L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).
- [41] D. Perednis and L. J. Gauckler, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis,” Electroceramics, vol. 14, pp. 103–111, 2005.
- [42] S. Pawar, synthesis and characterization of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ films for solid oxide fuel cell application, PhD thesis, Shivaji University Kolhapur, 2011.
- [43] H. A. Hamedani, “Investigation of Deposition Parameters in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes,” Georgia Institute of Technology, 2008.
- [44] K. M. Jadhav, Structural electrical optical and magnetic properties of some ferrite thin film prepared by spray pyrolysis technique, PhD thesis, Babasaheb Ambedkar Marathwada University, 2017.
- [45] F. Ynieb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2010).

- [46] F-Josef Haug, «High efficiency thin-film passivatedsiliconsolarcells and modules THIFIC: Thin film on crystalline Si», Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [47] S. rahmane, elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron, Doctoral Thesis, Biskra University Algeria (2008).
- [48] I. Saadeddin, “Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films”, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [49] Jyoti P. Borah, J.Barman, K.C.Sarma, Chalcogenide Lettres, Vol 5, No. 9 (2008) 201-208.
- [50] O. Benkhetta, Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique, Master Thesis, Biskra University Algeria (2019).
- [51] A J. Ragina, Preparation and characterization of tin based semiconducting thin films, PhD thesis, Kannur University, 2012.
- [52] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Doctoral Thesis, Biskra University Algeria 2012.
- [53] P. Sharma, an optical study of chalcogenide glasses using Uv-Visible-Nir spectroscopy, PhD thesis, Jaypee University, 20.15.
- [54] M. Rezvani, L. Farahinia, tructure and optical band gap study of transparent oxyfluoride glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals Materials & Design, 88 (2015) 252-257.
- [55] A. Loukil, A. Boukhachem, M. Ben Amor, M. Ghamnia, K. Raouadi, Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows, Ceramics International, 42 (2016) 8274-8289.



الفصل الثالث

العمل التجريبي والنتائج

تمهيد

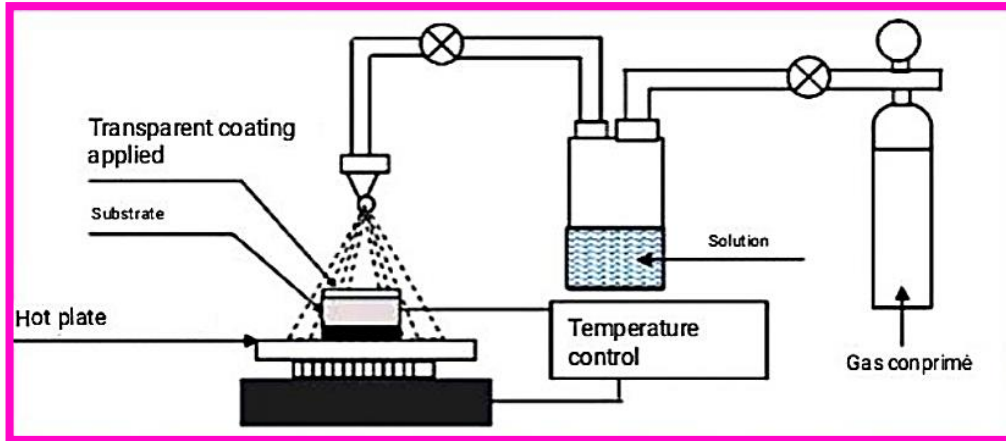
يهدف هذا الفصل إلى تقديم دراسة حول أغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس (Cu) حيث سنعرض الجانب التجريبي لهذه الدراسة مع تقديم وصف مفصل لتحضير أغشية أكسيد النيكل المطعمة بنسب مختلفة من تراكيز النحاس (0%, 1%, 2%, 3%) بتقنية الرش بالانحلال الحراري مما يسمح إضافة لذلك بالتعرف على خصائص أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس (Cu) اعتمادا على عدة تقنيات وتجهيزات مخصصة لهذا الغرض ومن أهمها:

- جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS).
- النقاط الأربعة (Four-point probe).

1-III الجانب التجريبي

1-1-III الجانب التركيبي لتقنية الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolysis

تم إنجاز العمل على ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بعنصر (Cu) بتراكيز مختلفة (0%, 1%, 2%, 3%) على مستوى المخبر، الشكل (1-III) الجانب العملي المستعمل في الدراسة.



الشكل (1-III): مخطط لعملية الترسيب بالانحلال الحراري [1].

III-1-2 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolysis

يتم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرذاذ بالانحلال الحراري، بحيث تم استعمال في عملنا التجريبي مادة نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ على شكل مسحوق ذو لون أخضر كمصدر للنيكل، ومادة كلوريد النحاس ذات الصيغة $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للنحاس وتعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها:

✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

✓ الضغط.

✓ معدل الترسيب.

✓ نوع الركيزة الزجاجية المستخدمة.

✓ أنواع المواد الأولية المستعملة.

✓ درجة حرارة الركيزة.

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد النيكل مع شوارد الأكسجين في الهواء في حالة المحاليل النقية، أما بالنسبة للمحاليل المطعمة فترتبط شوارد النيكل وشوارد النحاس مع شوارد الأكسجين ثم تتوضع على سطح الركيزة الزجاجية في شكل طبقة حيث تعتمد هذه المرحلة بشدة على درجة حرارة الركيزة وهذا ما يسمى بالترسيب.

حيث تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بعدة مراحل هي:

✓ تهيئة القواعد الزجاجية وتنظيفها.

✓ تحضير المحاليل النقية أغشية أكسيد النيكل والمطعمة بالنحاس.

✓ ترسيب المحاليل على قواعد زجاجية بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

✓ توصيف ودراسة خصائص العينات المتحصل عليها بالتقنيات المذكورة سابقا.

III-1-3 تهيئة الركائز الزجاجية

تم استخدام قواعد زجاجية من نوع (GLASS SLIDE 7105) ذات سمك (1-1.2mm) وأبعاد $(25.4*76.2\text{mm}^3)$ الموضحة في الشكل (III-2) حيث يتم تقسيم الشرائح الزجاجية لمربعات صغيرة بواسطة قلم القطع الألماسي.



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستعملة وقلم القطع الماسي.

III-1-4 تنظيف الركائز الزجاجية

تعد عملية تنظيف الركائز الزجاجية عملية مهمة في ترسيب أغشية ذات جودة وسمك والتصاق جيدين حيث تتم إزالة الشوائب والخدوش والغبار باتباع خطوات سهلة وبسيطة تتمثل في:

- ✓ تنظيف القواعد الزجاجية بواسطة الصابون والماء جيدا لإزالة الشوائب المترابطة على السطح.
- ✓ نعيد غسلها بالماء المقطر جيدا.
- ✓ تغمر الركائز الزجاجية في محلول الإيثانول لمدة 5min لإزالة العوالق المترابطة على السطح.
- ✓ توضع الركائز الزجاجية في الماء المقطر مجددا لمدة 5min.
- ✓ تغمر القواعد الزجاجية في محلول الاسيتون (CH_3COOH) لمدة 10min.
- ✓ تجفيف القواعد الزجاجية بمجفف كهربائي مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلويثها.

III-1-5 تحضير المحاليل

III-1-5-1 تحضير محلول عينات NiO النقية

نقوم بإذابة 0.5816g من مادة نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ذات الكتلة المولية ($M=290.81\text{g/mol}$) والكثافة ($d=2.05$) بتركيز مولي ($C=0.2 \text{ mol/l}$) في حجم ($V=10 \text{ ml}$) فنحصل على الكتلة m إنطلاقا من العلاقة (III-1):

$$m = C.M.V$$

(1-III)

- C : التركيز المولي mol/l.
- M : الكتلة المولية g/mol.
- V : الحجم المولي ml.
- m : الكتلة g.



الشكل (3-III): عملية وزن كتلة نترات النيكل بواسطة الميزان الإلكتروني.

بعد عملية تحضير محلول العينة النقي نقوم بوضعه في الخلاط المغناطيسي لمدة $t=2$ h حتى ذوبان العينة مع إضافة قطرات من حمض HCl لتصفية المحلول وإزالة الشوائب.

III-1-5-2 تحضير محلول عينات NiO المطعمة

أما بالنسبة لتحضير محلول أعشية النيكل المطعمة بالنحاس (NiO: Cu) فقد تم استخدام مادة كلوريد النحاس كمصدر للنحاس بحيث يتم تحضير المحلول بإذابة نفس الكتلة السابقة من نترات النيكل (m=0.5816 g) في حجم قدره (V=10 ml) في نفس التركيز المولي (C=0.2 mol/l) حيث يتم حساب النسب الوزنية (3%, 2%, 1%, 0% wt%) للنحاس إنطلاقاً من العلاقة التالية:

$$wt\% = \frac{m_{Cu}}{m_{Ni}} \quad (2-III)$$

إنطلاقاً من المعادلة السابقة يتم حساب كتل مادة كلوريد النحاس وفق النسب الوزنية المطلوبة wt% وهذا بتطبيق العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{m_{CuCl_2}}{M_{CuCl_2}} \quad (3-III)$$

الجدول (1-III): النسب الوزنية للعينات النقية والمطعمة.

العينة	A	B	C	D
النسب الوزنية %	0 Wt%	1 Wt%	2 Wt%	3 Wt%



الشكل (4-III): تحضير محاليل العينات المطعمة بالنحاس.

III-1-6 الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس

بعد تحضير الإعدادات السابقة وتحضير المحاليل المطلوبة، يجب ضبط الشروط التجريبية لضمان الحصول على نتائج جيدة:

- ✓ تثبيت درجة الحرارة عند $400^{\circ}C$.
- ✓ حجم المحلول الابتدائي المستعمل ($v=10 \text{ ml}=0.01 \text{ l}$).
- ✓ التركيز ($C=0.2 \text{ mol/l}$).
- ✓ المسافة بين الركيزة الزجاجية والمرذاذ تقدر ب (24 cm) بالتقريب.

✓ ضغط الهواء (4atm).

III-1-7 ترسيب أغشية أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري Spray Pyrolysis

بعد إعداد الركيزة الزجاجية وتهيئة المحاليل نبدأ بعملية ترسيب الأغشية الرقيقة بجهاز الانحلال الحراري وفق خطوات معينة:

✓ توضع الركائز الزجاجية فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا الى درجة الحرارة المطلوبة 400°C .

✓ بعد تسخين الركيزة الزجاجية ترش بالمحلول لمدة (1min) تعقبها فترة توقف لمدة (1min) من أجل ضمان إعادة الركيزة الى درجة حرارة القاعدة 400°C .

✓ استئناف الرش مرة أخرى حتى يتبخر كل المذيب في درجة الحرارة العالية والحصول على طبقة مترسبة على سطح الركيزة من مادة أكسيد النيكل.

✓ بعد الانتهاء من عملية الترسيب نقوم بإيقاف سخان الكهرباء ونترك الركيزة فوق الحامل حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة لضمان عدم تكسر أو تشقق الركائز الزجاجية بسبب الاختلاف المفاجئ في درجة الحرارة.

Result and discussions

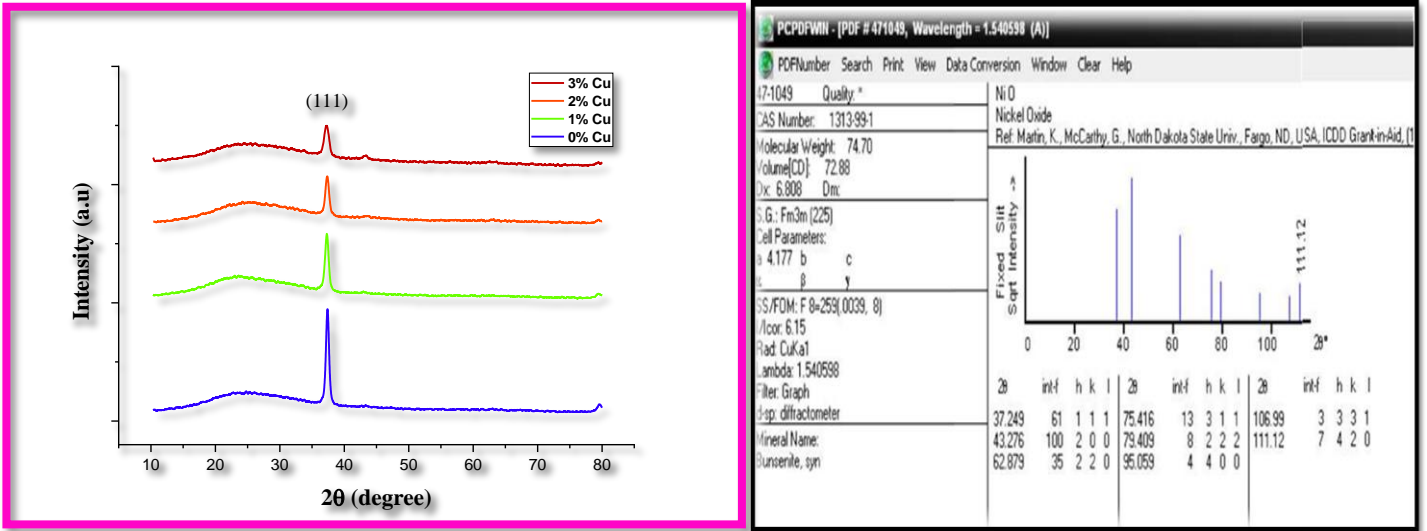
III-2 النتائج والمناقشة

Structural properties

III-2-1 الخصائص البنيوية

III-2-1-1 حيود الأشعة السينية XRD

تم بطريقة حيود الأشعة السينية تحديد الخواص البنيوية لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس حيث أظهرت أطياف XRD إلى أن الأغشية المدروسة ذات بيئة مكعبة متعددة البلورات وهذا ما يتوافق تقريبا مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049)، حيث لوحظت أن انعكاسات براغ تقع بالقمم (111) عند تسليط مجموعة من حزم الأشعة السينية بزوايا محددة ومختلفة بحيث تتداخل ذرات النحاس في بنية أكسيد النيكل تداخلا لهذا يعد الاتجاه (111) اتجاه تفضيلي في زاوية $(2\theta = 37.16)$ تنقص حدته وشدته مع زيادة نسبة التطعيم، الشكل (III-5) يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية لاتجاه (111) لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس.



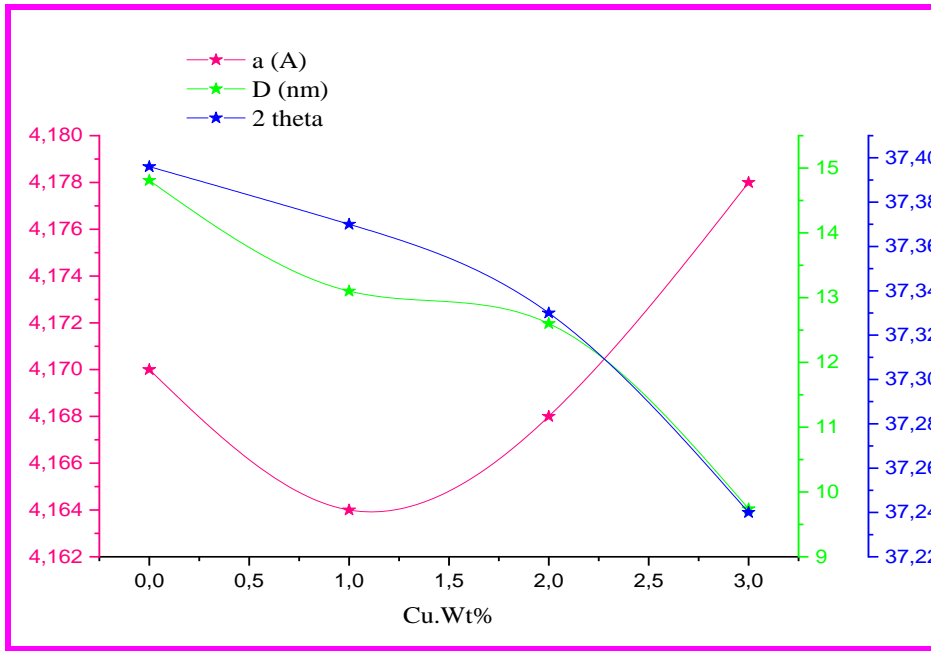
الشكل (5-III): مخطط انعراج الاشعة السينية لأفلام أكسيد النikel النقية والمطعمة و البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049).

تم تحديد الثوابت الشبكية للأغشية الرقيقة النقية والمطعمة انطلاقاً من العلاقات المعطاة في الفصول السابقة ✓
 المسافة بين المستويات البلورية في الاتجاه (111) يعطى بالعلاقة (6-II) انطلاقاً من قانون براغ مع اخذ بعين الاعتبار ان البنية مكعبة $a=b=c$.
 نلاحظ ان التطعيم بـ (Cu) يؤدي الى الزيادة في قيم المسافة بين المستويات البلورية وذلك يعود الى اختلاف الأقطار الايونية لذرات النikel ($r_{Ni^{+2}}=0.72 \text{ \AA}$) وذرات النحاس ($r_{Cu^{+2}}=0.69 \text{ \AA}$) أي اندماج ذرات النحاس في الشبكة البلورية لأكسيد النikel.

✓ تم حساب ثابت الشبكة a انطلاقاً من العلاقة (7-II) لأغشية النقية والمطعمة اعطت النتائج التجريبية قيماً مقارنة للقيم النظرية الموجودة في بطاقة (JCPDS 47-1049). يمكننا ان نلاحظ ان التباين في a اين يتناقص مع معدل التطعيم بالنحاس، حيث نلاحظ بان ثابت الشبكة a للعينة NiO النقية يتناقص بـ 3% عن القيمة النظرية ($a=4.177 \text{ \AA}$) دلالة على وجود انضغاطات أي اجهادات وفيرة على بنية الشبكة البلورية، اما بالنسبة للتطعيم 3% فنلاحظ زيادة تقريبية تقدر بـ 4.178 \AA حيث يمكننا ملاحظة ان الزيادة في تطعيم النحاس تحول القمم (111) نحو الزوايا المنخفضة كما يتضح في الشكل (6-III)، عند التطعيم بالنسب 1% و 2% يسجل تناقص في قيم ثابت a مع معدل التطعيم بالنحاس بحيث عند الاخذ بعين الاعتبار انصاف اقطار ذرات Ni و Cu سنجد بان ايونات النحاس Cu^{+2} قد احتلت مواضع ايونات نيكل Ni^{+2} معينة، اين تنتج اجهادات (انضغاطات) في الطبقات مما يؤدي الى

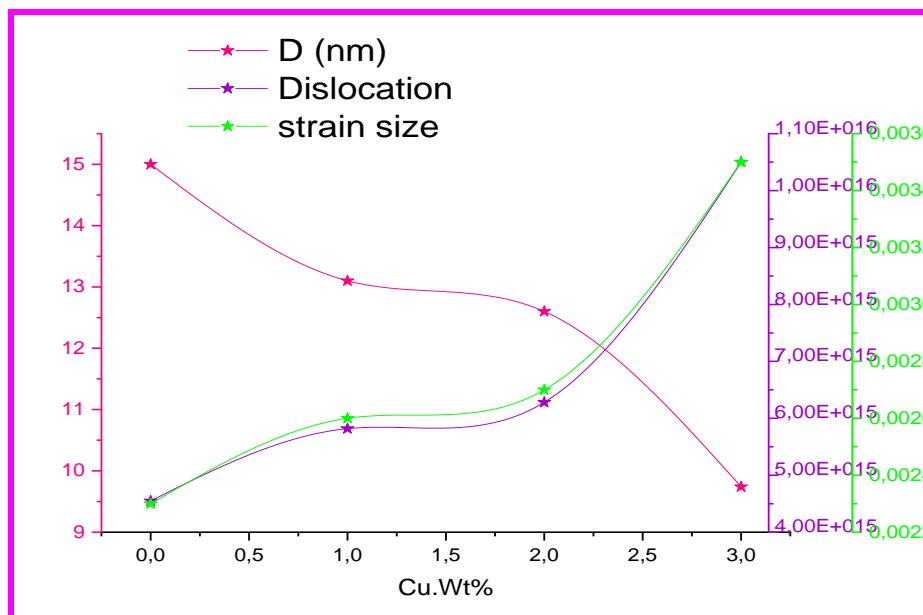
انخفاض في ثابت الشبكة a بسبب صغر حجم الحبيبات بدلالة التطعيم، أي تزاوج الذرات بالنسبة الى موضعها في الشبكة.

✓ D تم حساب الحجم البلوري للمستوي (111) للأغشية الرقيقة باستخدام معادلة Debye-Scherrer (10-II). وتم تحديد β منتصف عرض اعلى قمة انطلاقا من مخطط أطيف انعراج الأشعة السينية بالطريقة الموضحة بالشكل (25-II)، وقد وجدت انها تتراوح بين القيم (0.566° - 0.860°) اما بالنسبة الى الحجم البلوري فقيمه تتراوح بين (14.81-9.47 nm) الشكل (6-III) يوضح تغيرات كل من الزوايا والحجم البلوري وثابت الشبكة بدلالة التطعيم:



الشكل (6-III): منحنى تغيرات كل من a و 2θ لأغشية NiO النقية والمطعمة بدلالة نسبة التطعيم.

✓ تعرف كثافة الانخلاع δ بانها عيب خطي يمتد داخل البلورة وهي كقيمة عددية تحدد كمية العيوب داخل الشبكة البلورية، تعطى بالعلاقة (11-II) اما بالنسبة الى التشوه ϵ فيعطى بالعلاقة (12-II) وهو يعبر عن نسبة العيوب كذلك والتشوهات التي طرأت على الشبكة البلورية بسبب الاجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والطبقة المتحصل عليها، حيث نلاحظ من الشكل (7-III) ان حجم البلورات يتناسب تناسبا عكسيا مع متوسط الاجهاد والتشوه وقد يعزى ذلك الى زيادة العيوب والمساحات الفارغة في البنية البلورية مع تناقص حجم البلورات، أي ان كل من كثافة الانخلاع والتشوه يؤثران سلبيا على جودة تبلور الأفلام الرقيقة.



الشكل (III-7): منحنى تغيرات كل من الحجم البلوري وكثافة الانخلاع والتشوه لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بدلالة نسب التطعيم.

الجدول (III-2): ملخص المعلومات البلورية للأغشية المحضرة NiO للمستوي (111).

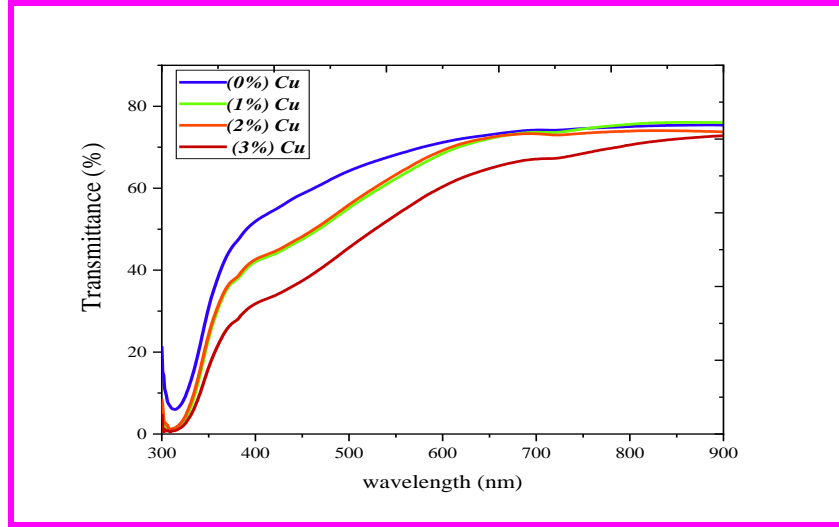
δ (lines/m ²).10 ¹⁶	ϵ (%)	D (nm)	a (Å)	d _{hkl} (Å)	FWHM β (°)	hkl	2 θ (degree)	الخاصية العينة
0,455458	0,23393	14,8175293	4,170	2,40277053	0,566	(111)	37,396	0%
0,582428	0,264534	13,1032466	4,1645	2,4043825	0,640	(111)	37,370	1%
0,628967	0,2749	12,6091556	4,1688	2,40686692	0,665	(111)	37,330	2%
1,05248	0,355604	9,74751981	4,1785	2,41247675	0,860	(111)	37,240	3%

Optical properties

2-2-III الخصائص الضوئية

1-2-2-III طيف النفاذية الضوئية

تمت دراسة النفاذية ضمن مجال الأطوال الموجية (300-900nm) لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة، حيث يوضح الشكل (8-III) العلاقة البيانية للنفاذية بدلالة الطول الموجي:

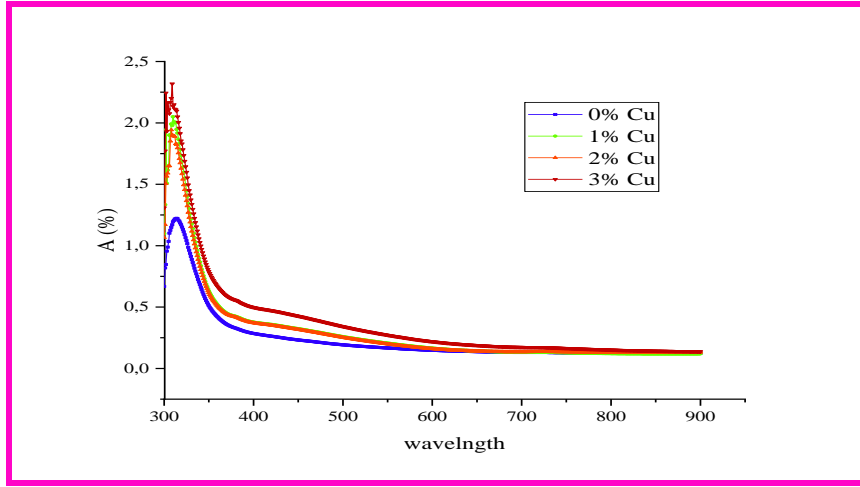


الشكل (8-III): أطياف النفاذية للأغشية النقية والمطعمة بدلالة الطول الموجي.

لقد أوضحت النتائج ان النفاذية تزداد بزيادة الاطوال الموجية للأغشية الرقيقة بحيث تأخذ قيم النفاذية قيم منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي (300-370 nm)، وتبدأ بالازدياد تدريجيا مع قيم الاطوال الموجية في المنطقة المرئية (400-700nm)، اين تسجل النفاذية اعلى قيمة بمقدار 75% حيث نلاحظ ان حافة الامتصاص تختلف مع اختلاف نسب التطعيم. أما بالنسبة للمنطقة تحت الحمراء القريبة فقيم النفاذية تأخذ منحى ثابت يتراوح ما بين 65% و 77%. اين يفسر النقصان في النفاذية كلما زادت نسبة التشويب بان زيادة الشوائب أدت الى تكوين مستويات مانحة او قابلة داخل فجوة الطاقة عملت على إزاحة مستوى فيرمي ومن ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة وذلك حسب كثافة حاملات الشحنة التي تتناسب بشكل عكسي مع النفاذية [2].

2-2-2-III الامتصاصية A

تعطى الامتصاصية بالعلاقة (I-11):



الشكل (III-9): أطيف الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للأغشية النقية والمطعمة.

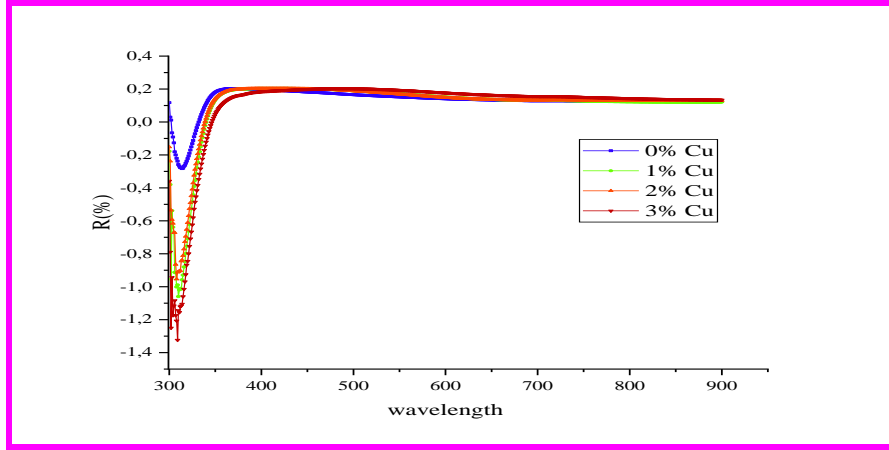
تبين النتائج منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس. تمت دراسة قياسات الإمتصاصية تحت نفس ظروف النفاذية. يتضح من النتائج أن الإمتصاصية تتناقص بصورة تدريجية مع زيادة الطول الموجي، حيث تصل إلى أقصى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة. يعود هذا الانخفاض التدريجي في الإمتصاصية إلى قدرة الأغشية على امتصاص طاقة الفوتونات الساقطة التي تكون متقاربة لطاقة الفجوة الممنوعة. بينما يفسر تناقص قيم الإمتصاصية عند الأطوال الموجية الطويلة بنقص طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. هذا يعني وجود علاقة عكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتونات [3].

III-2-2-3 الانعكاسية R

تم حساب الانعكاسية انطلاقاً من طيف الامتصاصية بقانون حفظ الطاقة:

$$T + A + R = 1 \rightarrow R = 1 - T - A \quad (4-III)$$

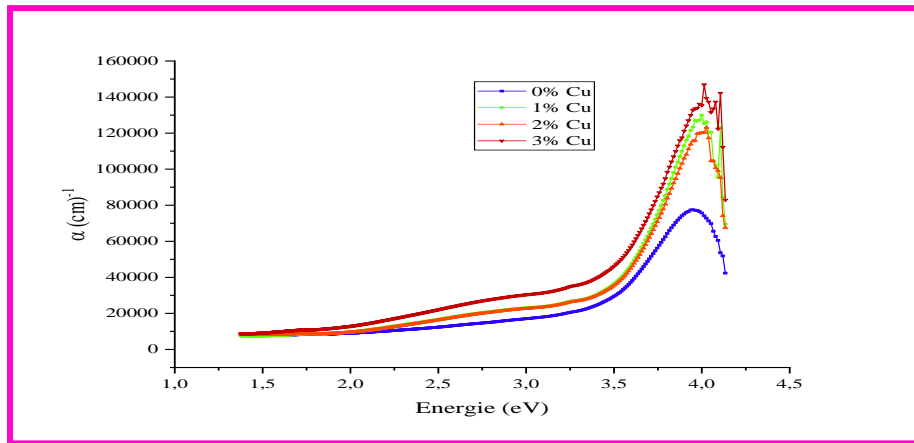
يوضح الشكل (III-10) منحنى تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بـ (Cu)، اين نلاحظ ان أطيف الانعكاسية تزداد فجأة في مجالات الأشعة فوق البنفسجية بنسبة 20% ثم تثبت القيم في مجالات النطاق المرئي والأشعة تحت الحمراء.



الشكل (10-III): أطيف الانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأغشية النقية والمطعمة.

III-2-2-4 معامل الامتصاص α

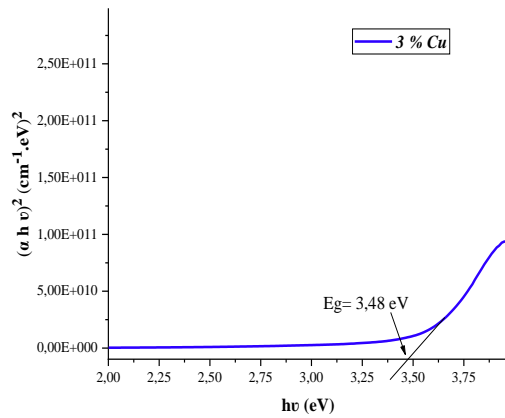
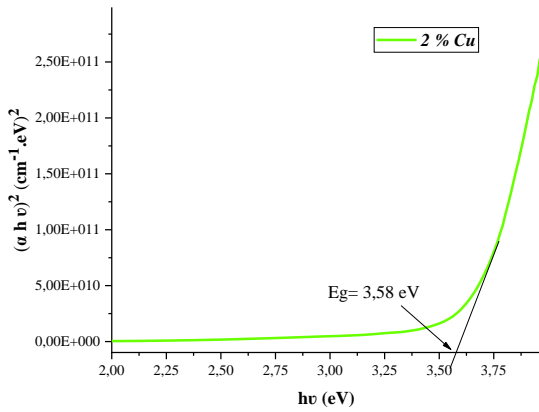
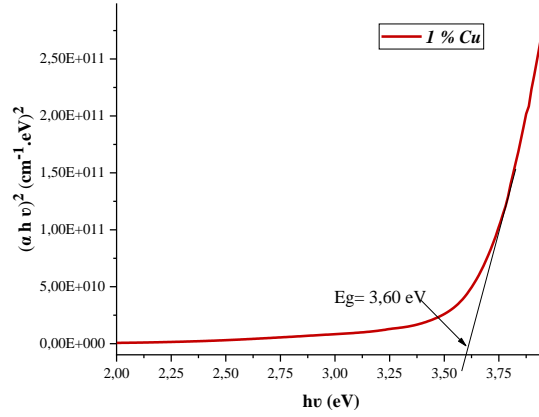
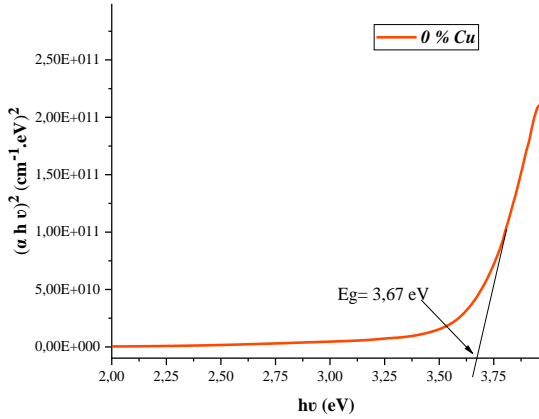
تم حساب قيم معامل الامتصاص لجميع أغشية أكسيد النيكل المطعم بـ (Cu) باستخدام العلاقة (16-II)، حيث رسمت المنحنيات انطلاقاً من العلاقة البيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما يوضح الشكل (11-III). اين نلاحظ من المنحنى ان قيم معامل الامتصاص تزداد تدريجياً مع زيادة الطول الموجي لأغشية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية حيث انه عند هذه الطاقات يمتلك أكبر قيمة ويرجع هذا التزايد الى ان التطعيم أدى بدوره الى زيادة حاملات الشحنة وحصول انتقالات مباشرة مسموحة [4].



الشكل (11-III): منحنى معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون للأغشية النقية والمطعمة .

III-2-2-5 Eg الفاصل الطاقي

يتم تحديد قيم الفاصل الطاقي من خلال علاقة (tauc)، حيث يتم انشاء التمثيل البياني لدالة $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة المتغير (hv) ثم رسم مماس يقطع منحنيات الطاقة اين تمثل نقاط التقاطع قيم الفاصل الطاقي، الشكل (III-12) يوضح كيفية تعيين قيم الفاصل الطاقي:



الشكل (III-12): منحنيات تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) للأغشية النقية والمطعمة.

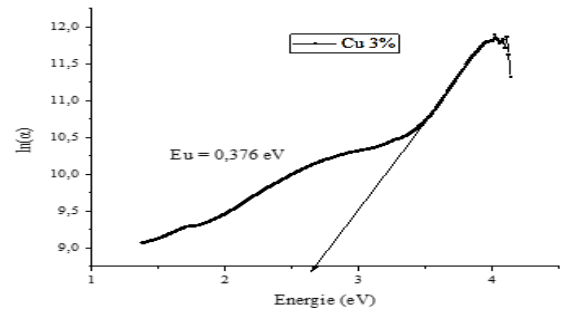
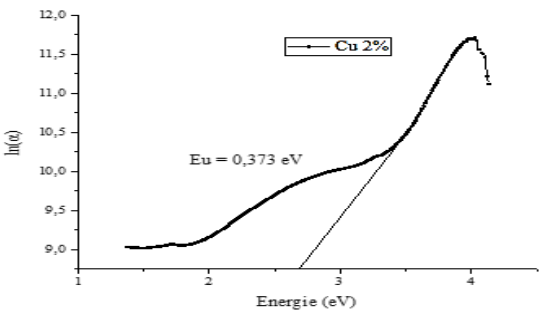
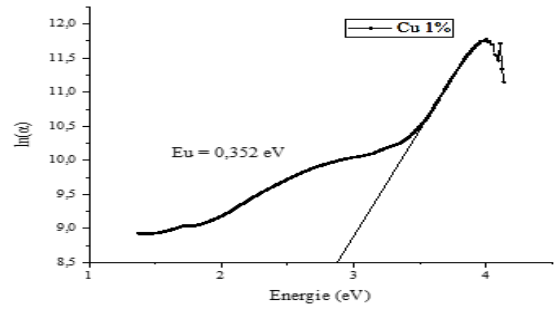
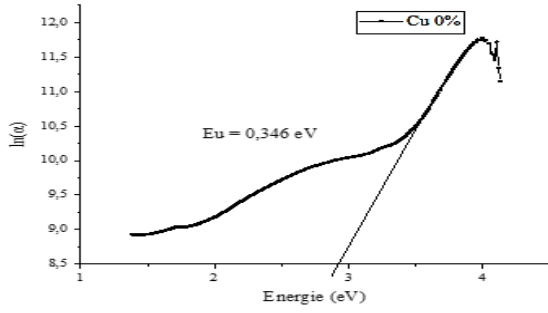
الجدول (3-III): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس.

Cu (%)	0%	1%	2%	3%
Eg (eV)	3.67	3.60	3.58	3.48

يمثل الجدول (3-III) قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة، حيث نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها ان الفاصل الطاقي يتناقص بزيادة نسبة التطعيم بقيم تتراوح ما بين (3.48-3.67eV) ويفسر النقصان بان زيادة نسبة التشويب تؤدي الى تكون مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول في فجوة الطاقة البصرية وهذه الذبول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة وهي أحد العيوب البلورية [2]. اما بالنسبة الى زيادة قيم الفاصل الطاقي فهي راجعة الى فعل انزياح (Moss-Burstien) حيث ينشأ مستوي مائحات نتيجة استبدال ذرات النيكل بالنحاس وتكون قريبة جدا من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الالكترونات لعصابة النقل فيمتلئ قعر عصابة النقل لتزداد قيمة الفاصل الطاقي [5].

III-2-2-6 طاقة أورباخ Eu

هي مقدار فيزيائي يمثل اضطراب المادة وتعلق بالامتصاصية وتعطى انطلاقا من العلاقة (II-14)، يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ من خلال رسم منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون لأغشية المحضرة كما هو موضح في الشكل (III-13)، اين تمثل Eu طاقة أورباخ ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص.

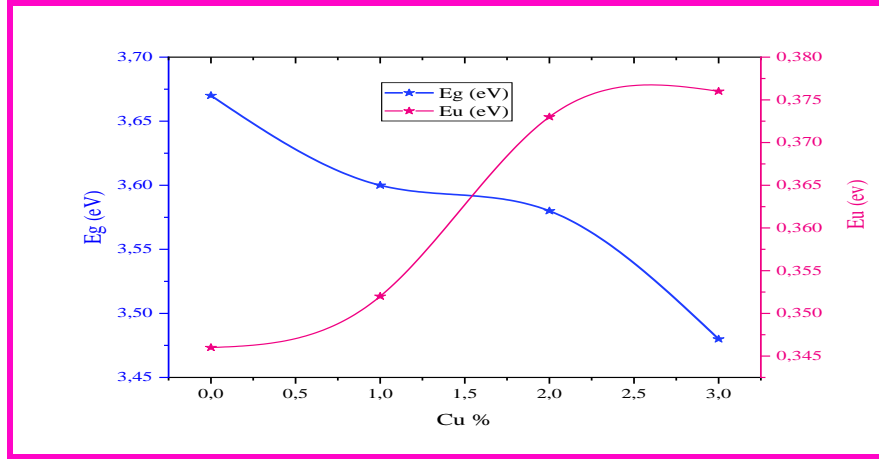


الشكل (III-13): منحنيات تغيرات $(L\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$.

الجدول (III-4): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس.

Cu (%)	0%	1%	2%	3%
Eu (eV)	0.346	0.352	0.373	0.376

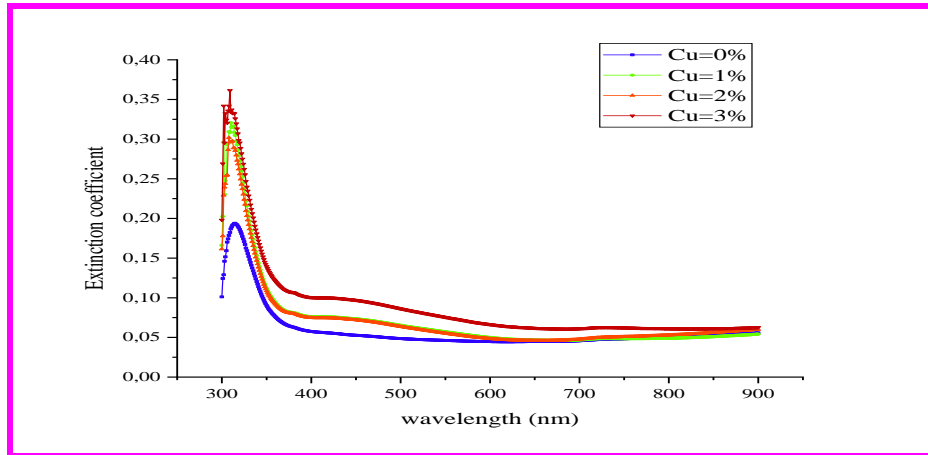
أعطى الجدول نتائج طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بـ (Cu) حيث نلاحظ تزايد قيم طاقة أورباخ مع زيادة نسب التطعيم ويفسر ذلك بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم والذي أدى الى تناقص قيم الفاصل الطاقى حيث تتناسب طاقة أورباخ عكسيا مع قيم الفاصل الطاقى وهذا الأخير يقل كلما زادت نسبة التطعيم بزيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وهو ما يتوافق مع الدراسات [6].



الشكل (III-14): منحنى تغيرات الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.

III-2-2-7 معامل الخمود K

تم حساب معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة وفق العلاقة (I-15)، اين تم رسم العلاقة البيانية لمعامل الخمود كدالة لطول الموجي حيث نلاحظ من الشكل ان معامل الخمود يتناقص تدريجيا بتزايد الطول الموجي الفوتون عند منطقة الطيف فوق بنفسجي، بينما لاحظنا استقرار لهذا الأخير في منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة، وهذا ما يفسر على أن هناك زيادة في الامتصاصية عند منطقة الطيف فوق بنفسجي أدت بدورها إلى زيادة معامل الامتصاص ومن ثم زيادة في معامل الخمود.



الشكل (III-15): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول الموجة للأغشية النقية والمطعمة.

Electrical properties

3-2-III الخصائص الكهربائية

تمكنا باستخدام تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية R_{Sh} والناقلية الكهربائية σ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (NiO: Cu) وذلك انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي حيث تعتبر الناقلية من أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقاً من العلاقة (10-II) لنجد:

$$R_{Sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \quad (5-III)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{Sh}d} \quad (6-III)$$

✓ d السمك (cm).

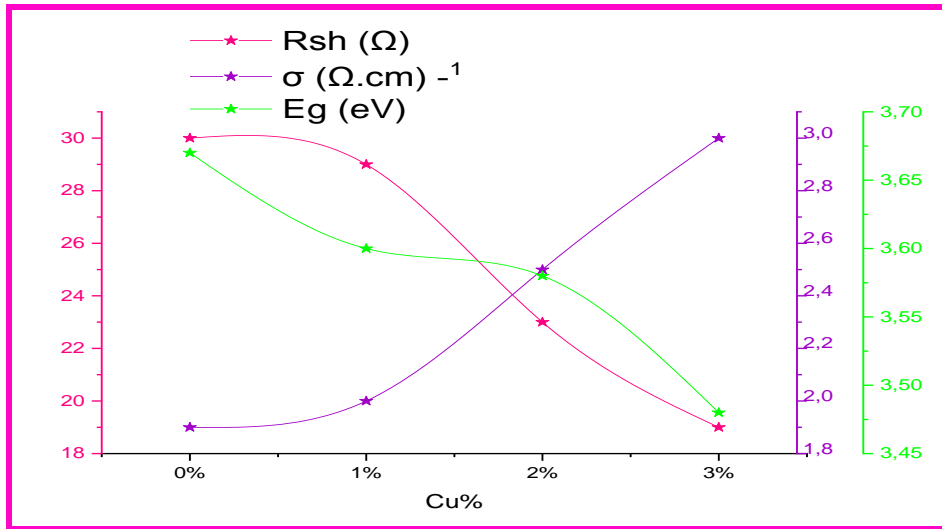
✓ ρ المقاومة $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

الجدول (5-III) يلخص قيم المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس بنسب مختلفة:

الجدول (5-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (σ) و (R_{Sh}) بتقنية المسابر الأربعة.

$\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot 10^{-3}$	$R_{Sh} (\Omega) \cdot 10^6$	(NiO : Cu)%
2.1	30	0%
2	29	1%
2.5	23	2%
3	19	3%

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ تناقصا ملحوظ في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) عند زيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) ويمكن تفسير ذلك بان النحاس يؤدي الى زيادة عدد حاملات الشحنة، بحيث عند استبداله مكان ذرات النيكل يساهم بالثغرات وزيادة نسب التطعيم تؤدي الى زيادة تموضع المزيد من ذرات النحاس داخل الشبكة البلورية اين تتوضع في الفراغات البينية بالإضافة الى احتلالها المواقع الاستبدالية وبالتالي المساهمة بالمزيد من الثغرات. كما أوضحت النتائج تغيرات الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة المصنوعة من أكسيد النيكل بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس تزايد الموصلية بزيادة نسبة التطعيم حتى 3% حيث حصلنا على اقصى قيمة للناقلية والتي قدرت بـ $(3 \times 10^{-3} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$ اين يمكن تفسير الزيادة في الموصلية لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بإزاحة الالكترونات وتشكل الجزيء NiCuO على السطح أي ان التطعيم بـ (Cu) أدى الى زيادة حاملات الشحنة، اين يوضح الشكل (III-16) التناسب العكسي بين قيم المقاومة السطحية والناقلية وفجوة الطاقة ، حيث ما توضحه النتائج من انخفاض في قيم طاقة الفجوة والحجم البلوري وقيم المقاومة مع زيادة قيم الناقلية والنفاذية دليل على التبلور الجيد للأغشية المحضرة.



الشكل (III-16): تغيرات E_g و σ و R_s بدلالة نسب التطعيم Cu%.

الخاتمة

تم في هذا الفصل دراسة ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس بنسب متفاوتة (0%, 1%, 2%, 3%) على ركيزة زجاجية بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي انطلاقا من تحضير محلول باستخدام نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وكلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصادر لـ Ni و Cu حيث تم ذكر جميع الخطوات التجريبية المستعملة في تحضير طبقة رقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم، ومن خلال دراستنا البنيوية للأغشية تبين ان الاغشية المحضرة تتمتع ببنية بلورية مكعبة ذات اتجاه (111) تفضيلي كما لوحظ تناقص الحجم البلوري و التباين في قيم d_{hkl} وثابت الشبكة a مع زيادة كثافة الانحلال والتشوه اما بالنسبة لدراسة الضوئية ف لوحظت زيادة في قيم النفاذية تصل الى 75% ومعامل الامتصاص وطاقة أوريباخ والانعكاسية بزيادة التطعيم بأيونات النحاس على عكس قيم الفاصل الطاقى والامتصاصية ومعامل الخمود التي شهدت انخفاضا بدلالة النسب الوزنية للتطعيم، اما بالنسبة لنتائج الدراسة الكهربائية فقد أعطت العينات قيم جيدة للناقلية مع زيادة نسب التطعيم في ظل انخفاض المقاومة السطحية.

المراجع باللغة العربية

- [2] ع. نجم صالح، ح. ذياب غانم، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 22، الرقم 12، ص. 91-97، 2017.
- [4] ع. نجم صالح، أ. إبراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم 1، ص. 13-126، 2015.

References in English

- [1] T. GOUDJIL, «Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque», mémoire de magister, Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (2013).
- [3] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 1, p. 60-76, (2016).
- [5] M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs", Materials Science and Engineering, vol. 56, pp. 1-11, (1999).
- [6] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 3, p. 61 - 74, 2016.



الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس بنسب وزنية (0%, 1%, 2%, 3%) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolysis عند درجة حرارة 400°C، حيث استعملنا محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر لعنصر النيكل بتركيز مولاري (C=0.2 mol/l) ومحلول كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للنحاس Cu بنفس التركيز السابق، اين تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية للأغشية النقية والمطعمة.

تمت دراسة الخصائص البنيوية بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية XRD، اين أظهرت النتائج أن الأغشية المحضرة ذات بيئة مكعبة متعددة البلورات والاتجاه السائد (111) هو المفضل لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة، كما وجد أن قيم الحجم البلوري تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم وان الحجم البلوري يتناسب عكسياً مع قيم كثافة الانخلاع والتشوه ويعود ذلك الى زيادة العيوب والمساحات الفارغة في البنية البلورية مع تناقص حجم البلورات، كما تم تسجيل زيادة في المسافة بين المستويات البلورية ويعزى ذلك الى اختلاف الأقطار الأيونية لـ Cu و Ni .

تمت دراسة الخواص الضوئية للأغشية المحضرة بتقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، اين سمحت الدراسة البصرية من خلال منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900nm) فقد وجد أن النفاذية تأخذ أعلى قيمة 75% أي ان العينات المطعمة تمتلك شفافية جيدة في المجال المرئي تتميز الأطياف الامتصاصية بأنها تظهر أقصى امتصاص عند الأطوال الموجية فوق البنفسجية القصيرة، ثم تقل تدريجياً مع زيادة الطول الموجي. بالمقابل تزداد أطياف الانعكاسية بسرعة في منطقة فوق البنفسجية حتى تصل إلى (20%)، ثم تسجل استقراراً في النطاق المرئي والأشعة تحت الحمراء. تم تحديد الفاصل الطاقى للأغشية المحضرة وتبين أن قيمته ينخفض بزيادة التطعيم وهذا النقصان في قيم فجوة الطاقة للأغشية المطعمة يرجع إلى تأثير التطعيم بذرات النحاس، حيث أدى هذا التطعيم إلى تكوين مستوى موضعي جديد أو ما يُعرف بمستوى المانحة والذي يتواجد داخل فجوة الطاقة وبالقرب من عصابة التوصيل. هذا المستوى الموضعي بدوره عمل على إزاحة مستوى فيرمي نحو عصابة التوصيل، مما تسبب في امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل وبالتالي حدث انخفاض في قيم فجوة الطاقة الممنوعة، بالمقابل تزداد قيمة طاقة أورباخ بزيادة التطعيم.

معامل الخمود ينخفض تدريجياً مع زيادة طول الموجة للفوتون في منطقة الطيف فوق البنفسجية، بينما لاحظنا استقراراً في هذا المعامل في منطقة الطيف المرئي والمنطقة القريبة تحت الحمراء. يُفسر هذا بوجود زيادة في القدرة الامتصاصية عند منطقة الطيف فوق البنفسجية، مما ينجم عنه زيادة في معامل الامتصاص وبالتالي زيادة في معامل الخمود.

الذاتمة العامة

من خلال دراسة الخواص الكهربية باستخدام تقنية المسابر الأربعة، تم الحصول على مقاومة سطحية (R_s) عالية للأغشية النقية، ثم لاحظنا تناقص قيمتها مع زيادة نسبة التطعيم. هذا الانخفاض في قيمة مقاومة السطح سبب زيادة في قيمة الناقلية.

تمحور هذا العمل حول استكشاف تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل التي تم تحضيرها باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري على الرغم من ذلك ينبغي مراعاة أن هناك عوامل أخرى عديدة يمكن أن تؤثر على خواص هذه الأغشية مثل التغييرات في عناصر التطعيم والتغيرات في درجة الحرارة، وتغييرات في زمن الترسيب، وتأثير التغيير في عدد الطبقات. ومن هنا يمكن لكل من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال، حيث يمكن لدراسة كل عامل على حدة أن تسهم في تعميق فهمنا لخصائص الأغشية النانوية وتحسين أدائها في التطبيقات المختلفة.

ملخص

قمنا في هذا العمل بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة بالنحاس على ركائز زجاجية بتقنية الرش بالانحلال الحراري عند درجة حرارة (400°C) بنسب وزنية مختلفة (0%, 1%, 2%, 3%)، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية، وقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية ان الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري مكعبي وباتجاه سائد (111)، كما أظهرت نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية تزايد تدريجي في قيم النفاذية بزيادة نسب التطعيم تصل إلى (75%) في المجال المرئي و الأشعة تحت الحمراء إضافة الى تزايد قيم الانعكاسية وطاقة أورباخ ومعامل الامتصاص على عكس قيم الامتصاصية ومعامل الخمود و فجوة الطاقة (3.48-3.67) فقد شهدت انخفاضا ملحوظا، اما المقاومة السطحية فقد شهدت انخفاضا واضحا بعد التطعيم مما يعني تحسن الناقلية الكهربائية. **الكلمات المفتاحية:** أكسيد النيكل، أغشية رقيقة، معدن النحاس، التطعيم، تقنية الرش بالانحلال الحراري، انعراج الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي لأشعة فوق البنفسجية، تقنية النقاط الرابع.

Summary

In this work, we deposited thin films of un-doped and copper (Cu)-doped nickel oxide on glass substrates using the thermal decomposition spray technique at a temperature of 400°C with different weight percentages (0%, 1%, 2%, 3%). The aim of this work is to study the effect of doping on structural, optical, and electrical properties. X-ray diffraction results indicated that the prepared films have a cubic crystal structure with a predominant (111) orientation. Additionally, UV-Vis spectroscopic analysis showed a gradual increase in transmittance values with increasing doping ratios, reaching up to 75% in the visible range and infrared rays. Furthermore, reflectance values, Urbach energy, and absorption coefficient showed an increasing trend, while absorptivity values, extinction coefficient, and energy gap (3.48-3.67 eV) exhibited a noticeable decrease. Surface resistance also decreased significantly after doping, indicating an improvement in electrical conductivity.

Keywords: Nickel oxide, thin films, copper metal, doping, spray pyrolysis technique, X-ray diffraction, UV-Vis spectrophotometer, four-point probe technique.



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،

السيدة) : السيد) :

الصفة : طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

..... حسين بياض صواد

الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم : الصادرة بتاريخ : 2018 | 15 | 16

المسجل بكلية : علوم الدخيمية وعلوم الطبيعة والبيئة
قسم : علوم الفيزياء
والمكلف بإنجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الفيزياء
عنوانها : أكسيد النيكل

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 | 2 | 22

إمضاء المعني بالأمر

Zeriguel