جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية علوم الدقيقة

علوم المادة

مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

بلقاسمي لمياء

يوم:02/06/2025

تأثير التطعيم المشترك على خواص الطبقات الرقيقة لأكسيد الكوبالت Co_3O_4

لجنة المناقشة:

وهاب عبد الوهاب	أ	جامعة بسكرة	رئيس
بلحمرة نجاة	أ. مح أ	جامعة بسكرة	مقرر
علمي كنزة	أ. مح أ	جامعة بسكرة	مناقش

السنة الجامعية:2024-2025

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي هدانا لهذا، وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله أسأله تعالى أن يجعل هذا الجهد خالصًا لوجهه الكريم وأن يرزقنا به العلم والنفع في الدنيا والآخرة.

أتوجه بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذتي المشرفة **بلحمرة نجاة** التي لم تبخل عليّ بتوجيهاتها السديدة ولا بدعمها المتواصل فكانت نعم المُرافقة خلال فترة إعدادي لهذه المذكرة، فلها مني كل التقدير والاحترام.

كما أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى رئيس لجنة المناقشة **الأستاذ وهاب عبد الوهاب**، على تشريفه لنا بقبول رئاسة اللجنة

وإلى **الأستاذةعلمي كنزة** على قبولها فحص هذا العمل ومناقشته، وعلى ملاحظاتها القيّمة التي أثرت هذا البحث.

ولا يفوتني أن أعبر عن بالغ امتناني لكل الأساتذة الذين لم يبخلوا علينا بعلمهم وتوجيهاتهم طيلة سنوات الدراسة.

وإلى كل من ساهمة في إتمام هذا العمل،لقد كان لدعمهما وتوجيههما الأثر الكبير فيما وصلت إليه من بينهم **الأستاذ خروب النوى والأستاذة بن تركي نورة وشني شيماء**.

وإلى كل أعضاء مخبر البحث العلمي للفيزياء والشرائح الرقيقة وتطبيقاتها.

وإلى مسؤولي مخابر الفيزياء والكيمياء الذين كانوا عونا في أداء التجارب.

وإلى طالبة الدكتورة **حفاص صباح** لها الشكر الجزيل على ما قدمته لي من مساعدة.

وسلام عليكم ورحمة الله وبركاته

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي وفقني وأعانني وسهل لي سبل العلم والعمل ,وإلى الله سبحانه وتعالى الشكر والثناء على نعمته التي لا تُعدّ ولا تحصى وعلى توفيقه الذي كان السبب في إتمام هذا العمل بفضله وحده تحققت هذه اللحظة التي طالما انتظرتها.

اهدي تخرجي إلى من دعواتهم سرّ نجاحي ورضاهم سرّ توفيقي إلى من علّماني معنى الصبر ومنحني أجنحة الطموح.

إلى **أمي** التي كان دعائها رفيق دربي وصبرها ودعمها هما سر نجاحي في كل حين، كانت دومًا مصدر قوتي وحبها هو الحافز الذي دفعني للمضي قدمًا.

إلى **أبي** الذي زين اسمي بأجمل الألقاب ودعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة وداعمي الأول في مسيرتي وسندي وقوتي فأنتم السبب الأول في كل ما حققتُه

إلى إخوتي **عماد، حكيم** حفظهم الله.

إلى **صديقاتي** رفاق الدرب الذين كان لوجودهم أثر جميل في كل محطة وشاركوا معي أجمل اللحظات وأصعبها **أمينة، دعاء، آية، كوثر،أميمة**.

أهديكم جميعًا هذا العمل مع خالص الحب والتقدير سائلًا الله العلي القدير أن يوفقنا جميعًا لما فيه خيرلنا وخير الأمة لي الإسلامية.

بلقاسمي لمياء

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تعد أكاسيد المعادن الانتقالية(TMOs)من المواد الهامة التي تُستخدم على نطاق واسع في الأجهزة الكهروضوئية والإلكترونية، نظرًا لتنوع خصائصها الفيزيائية والكيميائية ومرونتها في التعديل من خلال التطعيم أو تغيير ظروف التحضير. هذه الأكاسيد يمكن تصنيفها إلى نوعين رئيسيين وفقًا لطبيعة ناقلي الشحنة: أكاسيد من النوعN، وأكاسيد من النوعP.

أكسيد الكوبالتCo_3O_4هو أحد أكاسيد المعادن الانتقالية(TMO) من النوع P الذي أثارة اهتمام العديد من الباحثين، حيث يوجد في ثلاث أشكال هي(CoO)، (Co_2O_3)، و(Co_3O_4) يعتبر CoO صعب الحصول عليه بسبب عدم استقراره، عند درجة حرارة الغرفة، يتحولCo_2O_3 بسهولة إلىCo_3O_4 لذا فإن المرحلة الأكثر استقرارًا هيCo_3O_4[1]، ويتخذ بنية السبينيل المكعب من النوعAB_2O_4، حيث يشغل أيونCo^{2+}الموقع رباعية السطوح، بينما يشغل الأيونانCo^{3+} المواقع ثمانية السطوح[2]، إذ يتمتع بخواص كهرو فيزيائية مميزة يمكن تحسينها وتعديلها باستخدام تقنيات التطعيم الأحادي أو المشترك، وله نطاقين مباشرين عند درجة حرارة الغرفة بقيم1.48 ev و2.19 ev ، كما يتمتع بامتصاص قوي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية(UV-VIS)، وموصلية كهربائية جيدة، لذلك يُعتبر من أكثر المواد شبه الموصلة وعوداً لتطبيقات تكنولوجية متعددة، مثل تخزين الطاقة، والتحفيز غير المتجانس، واستخدامه كأنودات في بطاريات الليثيوم أيون القابلة لإعادة الشحن، وكجهاز لامتصاص الطاقة الشمسية[3،4] .

يمكن تطوير طبقات أكسيد الكوبالت وذلك باستخدام طرق وتقنيات مختلفة مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، والترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)، وتقنية السول–جيل(Sol-Gel)، والطرق الكهروكيميائية...إلخ. ومن بين هذه الطرق نجد طريقة الانحلال الحراري بالرش

(Spray Pyrolysis Pneumatique)[5]، وهي تقنية بسيطة جدًا وذات فعالية من حيث التكلفة، من بين مزاياها القدرة على ترسيب طبقات رقيقة مع تحكم دقيق في السمك والتركيب، قمنا باستخدام هذه

التقنية بهدف دراسة تأثير تطعيم المشترك لأكسيد الكوبالت بالنحاس والبسميث على الخصائص البنيوية، البصـــرية، والكهربائية للطبقات الرقيقة منCo_3O_4، وذلك على الطبقات الرقيقة منCo_3O_4 المترســـبة على ركائز زجاجية تمت عملية التحضـــير والتوصـــيف للطبقات الرقيقة في مخبر فيزياء الطبقات الرقيقة وتطبيقاتها بجامعة محمد خيضر بسكرة ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول مختلفة كما يلي :

- **الفصل الأول:** يشمل دراسة عامة حول أكاسيد المعادن الانتقالية(TMOs)، بالإضافة إلى التركيز على المادة المدروسة في هذا العمل وهي أكسيد الكوبالتCo_3O_4 .سيتم خلال هذا الفصل وصف أهم خصائصه الفيزيائية (البنيوية، البصرية، الكهربائية والمغناطسية) ، و بعض تقنيات الترسيب التي تُستخدم حالياً للحصول على طبقات رقيقة، و ملخصًا لأبرز الأعمال البحثية التي تناولت تأثير تطعيم لهذا الأكسيد ببعض العناصر، بالإضافة الي استعراض تطبيقاته المتعددة في المجالات التكنولوجية والصناعية المختلفة.
- **الفصل الثاني:** سنقدم فيه التقنية المستعملة في هذا العمل وهي تقنية الانحلال الحراري بالرش وكذلك طريقة التحضير والترسيب الشرائح الرقيقة، وأيضاسيتم التطرق إلى مختلف تقنيات التحليل والتوصيف المستخدمة لدراسة خصائص الطبقات الرقيقة، مثل تقنية حيود الأشعة السينية(XRD)، والمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(UV-Visible)، وتقنية القياس بالنقاط الأربع لتحديد الخصائص الكهربائية.
- **الفصـــل الثالث:** يجمع هذا الفصـــل النتائج التجريبية المختلفة التي تم الحصـــول عليها من الترســـيب الطبقات الرقيقة لأكســـيد الكوبالت Co_3O_4 المطعم بالنحاس والبســـميث مع التركيز على الخصـــائص البنيوية، البصرية، والكهربائية للمادة المدروسة.

وفي الختام نجمع اهم النتائج المتحصل عليها في خاتمة عامة.

المراجع:

[1] Xu R, Wang J, Li Q, Sun G, Wang E, Li S, Gu J, Ju M. Porous cobalt oxide (Co_3O_4) nanorods: facile syntheses, optical property, and application in lithium-ion batteries. J Solid State Chem. 2009;182:3177–82.

[2]El Bachiri A, Soussi L, Karzazi O, Louardi A, Rmili A, Erguig H, El Idrissi B. Electrochromic and photoluminescence properties of cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis. Spectrosc Lett. 2019;52:66–73.

[3]Abbas SZ, Aboud AA, Irfan M, Alam S. Effect of substrate temperature on structure and optical properties of Co_3O_4 films prepared by spray pyrolysis technique. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2013;60(1):012058.

[4]Saptura E, Muhammad S, Sun H, Ang H, Tade MO, Wang S. A comparative study of spinel structured Mn_3O_4, Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. J Colloid Interface Sci. 2013;407:467–73.

[5]Gavrilović TV, Jovanović DJ, Dramićanin MD. Synthesis of multifunctional inorganic materials. In: Nanomaterials for Green Energy. 2018. p. 55–81.

الفصل الأول:

عموميات حول أكسيد الكوبالت Co_3O_4

I .1.المقدمة

اكاسيد المعادن الانتقالية Transition metal oxides(TMOs)هي عبارة عن مركبات نانوية شبه موصلة semiconductorتتكون من ذرات اكسجين مرتبطة بمعادن انتقالية [1]. تتميز هذه الاكاسيد بخصائص الكترونية ومغناطسية وبصرية فريدة [3،2]. عرفت اكاسيد المعادن الانتقالية تطبيقات مختلفة، بما في ذلك الالكترونيات وتخزين الطاقة والاستشعار [3]، كما يمكن استخدامها في تطبيقات الطاقات الشمسية نظرا لخصائصها الكهربائية المميزة كفجوات النطاق Eg(Gap Energy)وهذا ما يعزز الكفاءة في تقنيات الطاقة المتجددة [4,3]، وقد عرفت (TMOs) اهتماما كبيرا في التحفيز الضوئي خاصة في تقنية المياه الملوثة [5،1].

يعد أكسيد الكوبالت، وخاصة Co_3O_4، أحد أكاسيد الفلزات الانتقالية من النوع Pالتي جذبت اهتمام الباحثين. فهو مستقر في درجة حرارة الغرفة، ويتبلور في هيكل الاسبينيل المكعب، وله امتصاص قوي في نطاق UV-VISوموصلية كهربائية جيدة، ويعتبر مادة أشباه الموصلات الواعدة لمختلف التطبيقات التكنولوجية مثل تخزين الطاقة، والمحفزات غير المتجانسة [7،6].

I .2.اكسيد الكوبالتCo_3O_4

يوجد أكسيد الكوبالت في ثلاث نماذج، وهي أكسيد الكوبالت ثنائي الاكسدة (CoO) وأكسيد الكوبالت ثلاثي الاكسدة (Co_2O_3) وأكسيد الكوبالت مختلط الاكسدة (Co_3O_4) ، حيث يعد Co_3O_4 و CoO الأكثر شيوعًا، نظرًا لاستقرارهما الحراري الممتاز وخصائصهما الفيزيائية والكيميائية الاستثنائية. يمكن ان يتحلل أكسيد الكوبالت Co_3O_4 الي CoO عند 900°م، وهو الأكثر استقرارا في درجة حرارة الغرفة [8،6]. الجدول (I-1) يلخص اهم خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

الجدول(I-1): الخصائص الكيميائية والفيزيائية Co_3O_4[9].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية	
الصيغة الكيميائية	Co_3O_4
الكتلة المولية	g/mol 240.80
المظهر	صلب أسود
الكثافة	g/mol 6.07
نقطة الانصهار	1168K
نقطة الغليان	1170K
الذوبان	لا يتحلل في الماء لكن قابل للذوبان في الأحماض

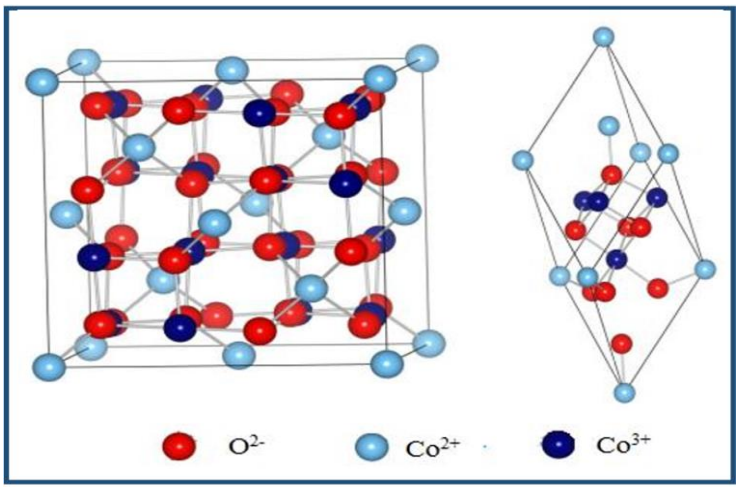
I .1.2.خصائص اكسيد الكوبالت

I .1.1.2.الخصائص البنيوية

أكسيد الكوبالت Co_3O_4يظهرفي شكل بلوري من نوع الاسبينيل في الصيغة AB_2O_4 يشبه Al_2MgO_4. حيث يمثل A وB المواقع الرباعية التي تشغلها أيونات Co^{+2}والمواقع الثماني التي تشغلها أيونات Co^{+3}، على التوالي [10]. وهو ينتمي الى مجموعة الفضاء Fd3m بثابت الشبكةa=8,16Å. أكسيدالكوبالت هو مركب غير عضوي وباعتباره مركبًا مختلط التكافؤ، فإن صيغته تكتب على شكل$CoIICoIII_2O_4$ أو $CoO.Co_2O_3$ أو Co_3O_4، وهو ما يعرف ببنية الاسبينيل الشكل **(1.I)**.أيوناتCo^{+2} تشغل مواقع رباعي السطوح (8a) وأيونات Co^{+3} في مواقع ثماني السطوح(16d) بناءً على المصفوفات المكعبة المكدسة من أيونات الأكسيد[8]. الجدول(I-2) يلخص مواقع الذرات.

الذرة	مواقع ويكوف	X	Y	Z
Co^{2+}	8a	-0.125	-0.125	-0.125
Co^{3+}	d16	0.500	0.500	0.500
O^{2-}	32^{e}	0.263	0.263	0.263

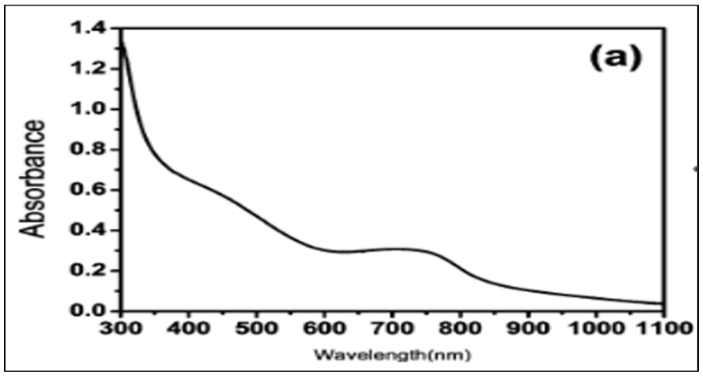
الجدول(2.I): البيانات البلورية ل Co_3O_4 عند درجة حرارة الغرفة[11].



الشكل(1.I): الرسم توضيحي لبنية الكوبالت Co_3O_4[12].

I .2.1.2.الخصائص البصرية

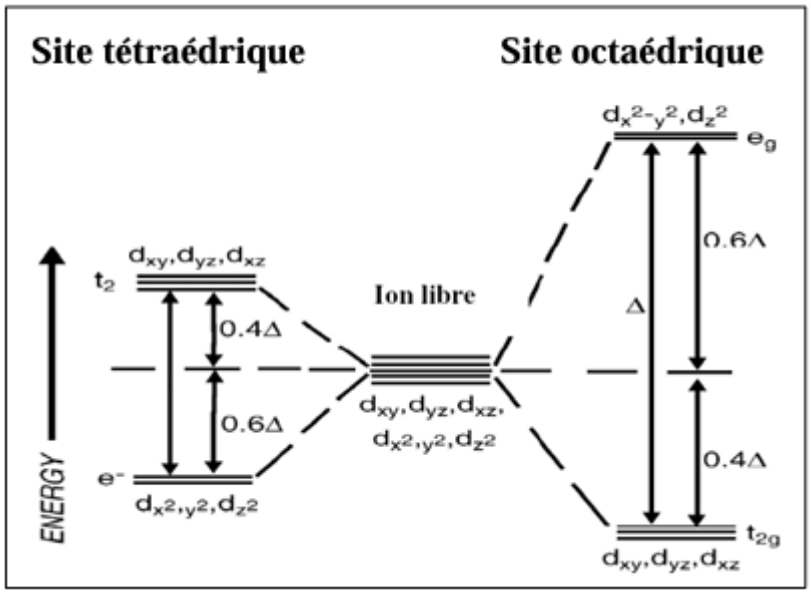
طيف الامتصاص لـCo_3O_4 يتميز بشريطين من الامتصاص، أحدهما يقع في منطقة الأشعة المرئية(VIS) والأخرى في المنطقة القريبة من الأشعة تحت الحمراء(IR)والآخر في الشكل(2.I).



الشكل(2.I): الامتصاصية Co_3O_4 في شكل فيلم كدالة للطول الموجي تتراوح من المرئي إلى القريب من الأشعة تحت الحمراء[10].

من خلال الشكل يمكن وصف الامتصاص الضوئي في نطاقين للطول الموجي: الأول في 300–700 nm والثاني في 700–1100 nm.

- ✓ نطاق الامتصاص الأول، عند 400 نانومتر، يعزي ذلك إلى انتقال الشحنة بين الذرات" المختلط" بين مدارات $O^{-2}(2p^6)$ ومدارات Co^{+2} $(3d^7)$ وكذلك مدارات Co^{+3} $(3d^6)$.
- ✓ نطاق الامتصاص الثاني عند 700 نانومتر، يعزي الى انتقال الشحنة بين الذرات بين مدارات $d(t_{2g})$ الخاصة بكاتيون Co^{+3} في المواقع الثمانية الأوجه ومدارات d (t_2) لكاتيون Co^{+2} في المواقع الرباعية الأوجه الشكل(3.I)[13].

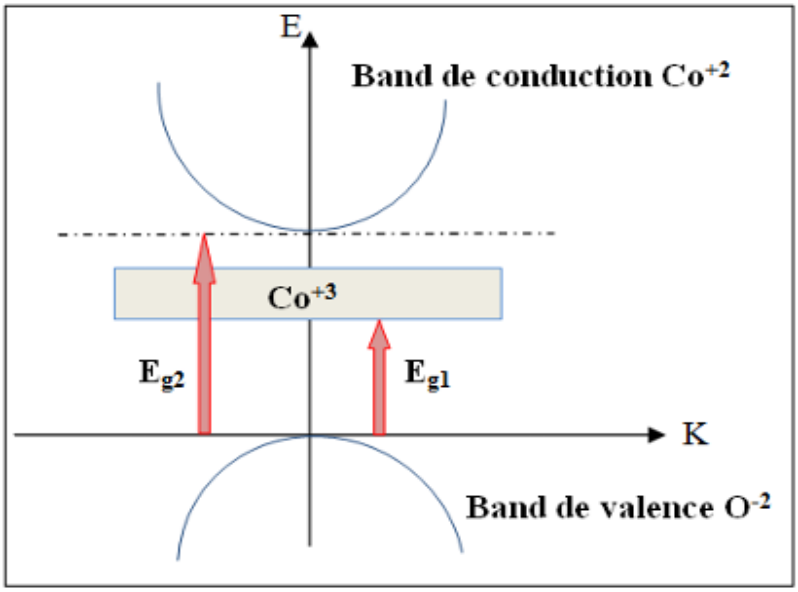


الشكل(3.I): تأثير الحقل البلوري على المدارات ثلاثية الأبعاد لموقع رباعي الأوجه وموقع ثماني الأوجه[13].

أكسيد الكوبالت Co_3O_4 يحتوي على أيونات Co^{2+} وأيونات Co^{3+}. تتميز منطقة التكافؤ بتوزيع قوي لذرات O^{-2} بينما تأتي المساهمة الرئيسية في نطاق التوصيل من مدارات 3d لذرات Co^{2+}. بناءا عليه، بسبب قرب مستويات الطاقة بين المدارات 2p للأوكسجين (O^{2-}) والمدارات 3d للكوبالت Co_2 و Co^{3+}،

يمكن للإلكترونات الانتقال بين هذه المدارات. هذه الانتقالات تحدث غالبًا في نطاق الفجوة الممنوعة أو بالقرب منها. تســـبب هذا في وجود طاقات مميزة تُســـمى Eg نتيجة لتوزيع الإلكترونات والانتقالات بين الحالات.عادة، يتم تقســـيم المدارات dللكوبالت إلى مجموعتين Eg وt_{2g} بناءً حســـب البنية البلورية (في الحالة المواقع الرباعية او المواقع الثمانية):

- ✓ في حالة Co^{3+}، هناك انتقالات من المدارات p للأوكسجين إلى المدارات Eg الخاصة بـ Co^{3+}التي تكون موجودة عند طاقة معينة، تُسمى Eg1.
- ✓ بالنسبة لـ Co^{2+}، تحدث انتقالات من المدارات pللأوكسجين إلى المدارات t_{2g}الخاصة بـ Co^{2+}، تُسمى Eg2[14].



الشكل(4.I): الرسم التخطيطي لبنية النطاقات لأوكسيد الكوبالت Co_3O_4[14].

I .2 .3.1.الخصائص الكهربائية

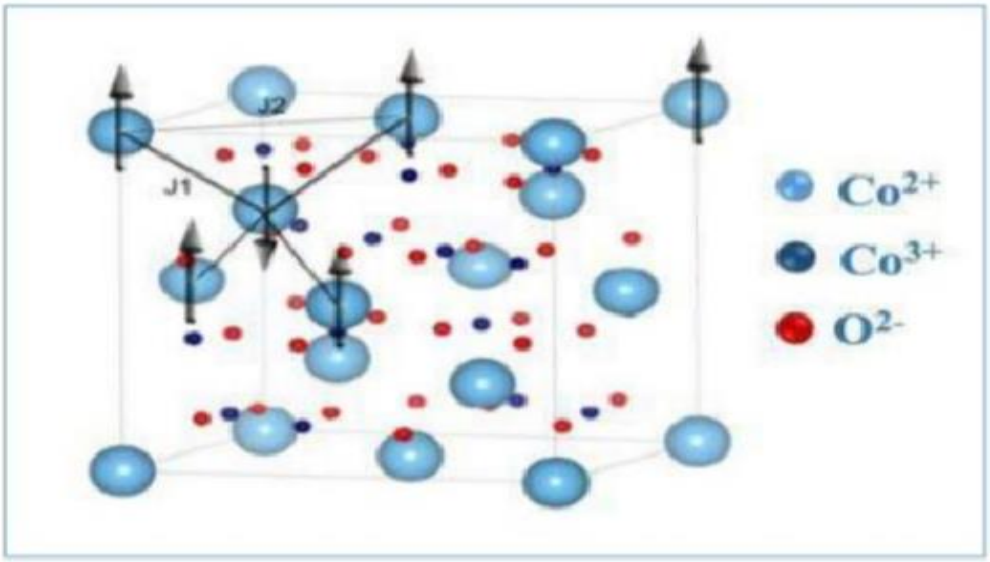
تُفسر خصائص التوصيل الكهربائي في Co_3O_4، كما هو الحال في معظم أكاسيد الاسبينيل، بشكل عام بظاهرة قفز القطبية الصغيرة. والبولارون هو كيان يتكون من ثقب أو إلكترون محبوس مصحوب بالاستقطاب الذي يحدثه عند إدخاله في مادة صلبة أيونية. ووفقًا لفيروي، فإن هذه القفزات ممكنة بين

كاتيونات العنصر نفسه التي تمتلك حالات تأين تختلف بوحدة واحدة وتشغل مواقع بلورية متكافئة. مواقع بلورية متكافئة. تزداد احتمالية القفز بين بين المواقع الثماني الأوجه لأن المسافة بين هذه المواقع أقل من المسافة بين المواقع الرباعية الأوجه عازل في درجة حرارة الغرفة. يكون التوزيع بحيث لا يكون لأي كاتيون له درجة تكافؤ مختلفة على نفس الموقع البلوري للسماح فإن انتقال الشحنة عن طريق القفز. تبلغ قياسات المقاومة النوعية على بلورة واحدة من رتبة ($\Omega.10^6$ cm). ومع ذلك، تم الحصول على قيم مقاومة أقل من رتبة ($\Omega.cm5.1 *10^4$) في الأدبيات الخاصة بالسيراميك. يمكن تفسير الانخفاض في المقاومة النوعية عن طريق قياس الأكسجين الفرعي للمركب، والذي يجب أن يقلل جزء من Co^{3+}إلىCo^{2+} في موقع ثماني الأوجه لاستعادة الحياد الكهربائي للمركب، ومن ثم يكون التوصيل عن طريق القفز ممكنًا. تكون الموصلية عند درجة الحرارة المنخفضة من النوع p، وتكون جوهرية عند درجة الحرارة المرتفعة، مع فجوة مقاسة تبلغ (1.6 eV) لفيلم نانوي متبلور [15].

I .2 .4.1. الخصائص المغناطسية

يتبلور Co_3O_4 في خلية وحدة مكعبة (F d3m) مع a = 8.082 À، وهي تتكون من أيونات Co^{2+} المنسقة رباعية السطوح ومواقع Co^{3+} المنسقة ثماني السطوح والتي يتم ترتيبها في هيكل سبيني (spin) عادي يشار إليه باسم tet (Co^{3+}) وoct (Co^{2+})، تم الإبلاغ عن أن أيونات Co^{3+} الثمانية السطوح تظهر في حالة دوران منخفضة تنتج S = 0، وبالتالي فإن الجوانب الثمانية السطوح تتصرف بشكل مغناطيسي. تكون جوانب Co^{2+} رباعية السطوح في حالة دوران عالية وبالتالي تحمل دورانًا قدره S = 3/2، وبالتالي يتم تعزيز الترتيب المغناطيسي داخل Co_3O_4 بالكامل من خلال تفاعل التبادل بين جوانب Co^{2+}المجاورة. ومع ذلك، فإن التفاعل المتبادل بين هذين الجانبين ضعيف مما يفسر أن انتقال الترتيب المغناطيسي Co_3O_4 يبلغ TN = 40K[16].

عند درجة الحرارة الغرفة، يكون سلوك Co_3O_4 من النوع البارا مغناطيسي الكلاسيكيمن ناحية أخرى، تحت درجة حرارة رتبة (Néel) تساوي $TN = 40K°$، يكون لها طابع مضاد للمغناطيسية المضادة، ويرجع ذلك أساسًا إلى الاقتران الطفيف بين أيونات Co^{+2}المتجاورة. ومع ذلك، لا يوجد تفاعل مضاد مغناطيسي مضاد بين الحالتين الرباعية الأوجه (Co^{2+}) والثمانية الأوجه (Co^{3+})، ترجع الخواص المغناطيسية لـ Co_3O_4 إلى العزم المغناطيسي لكاتيونCo^{2+}، وقيمته هي أن $\mu Co^{2+} = 3.26\ \mu B$ الكاتيونات ومن ثَمَّ، تكون كاتيوناتCo^{+2} في تكوين عالي الدوران في بيئة رباعي الأوجه[17].



الشكل(5.I): رسم تخطيطي للتكوين البارا مغناطيسية ومعامل اقترانCo_3O_4[17].

I .2.2.طرق توليف الشرائح الرقيقةCo_3O_4

هناك عدة طرق لإنشــاء الأغشــية الرقيقة، بما في ذلك الانحلال الحراري بالرش(spray pyrolysis) [18،15،7-20]، رش المغنطرون (RF-magnetron sputtering) [21]، طريقة السول–جيل (sol-gel)[22–24]، طريقة الانحلال الحراري بالبخاخات (nebulized spray pyrolysis method) [25]، وترسـيب الحمام الكيميائي(chemical bath deposition) [26].

I .1.2. 2. تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

عملية «التحلل الحراري بالرش» هو عملية يتم فيها ترسيب غشاء رقيق عن طريق رش محلول على سطح ساخن، حيث تتفاعل المكونات لتشكيل مركب كيميائي. يتم اختيار الكواشف الكيميائية بحيث تكون المنتجات غير المطلوب متطايرة عند درجة حرارة الترسب. العملية مفيدة بشكل خاص لترسب الأكسيد[27].

I.1.1.2.2. مبدأ عمل تقنية رذاذ الانحلال الحراري

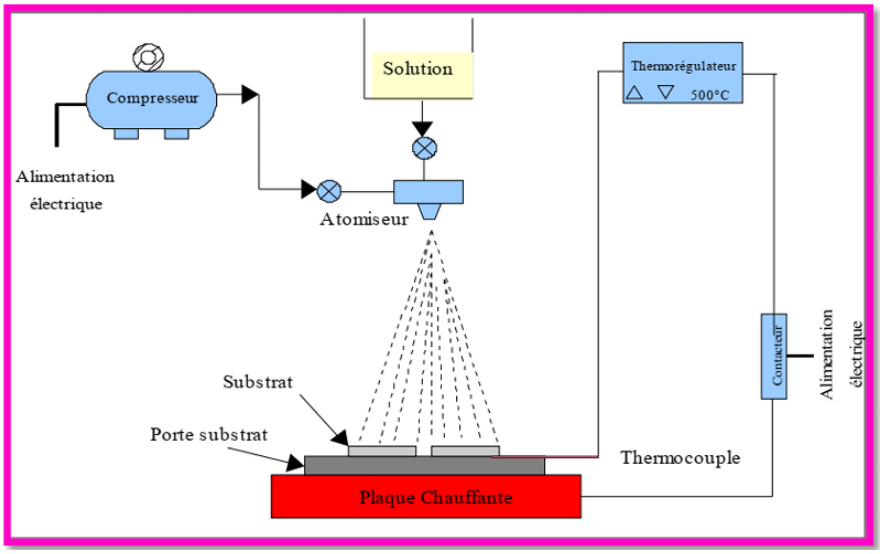
يقوم مبدأ هذه التقنية على تكوين قطرات من محلول يحتوي على مختلف مكونات المركب المنقول بواسطة تدفق يتم ترسيبه على ركيزة يتم تسخينها بواسطة نظام تسخين في درجات حرارة مناسبة (تنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات). وبالتالي يتبخر المذيب وتتفاعل العناصر الأخرى لتشكيل المركب النهائي. ومن هنا جاءت تسمية التقنية: "التحلل الحراري"، حيث تشير كلمة "pyro" إلى الحرارة، و "lysis" إلى الانحلال.

يمكن إجراء هذه التجربة في جو عادي أو في غرفة تفاعل تحت تفريغ من الهواء يبلغ حوالي 50 Torr[28].

بشكل عام، تنقسمالأنظمة المستخدمة لإنتاج الرذاذ الى فئتين:

- ✓ تقنية الرذاذ الهوائي: في هذه الحالة، يكون تأثير ضغط الغاز الناقل هو الذي يرش السائل في قطرات دقيقة.
- ✓ تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية: في هذه الحالة، يتم إنتاج ذرة السائل بواسطة الموجات فوق الصوتية.

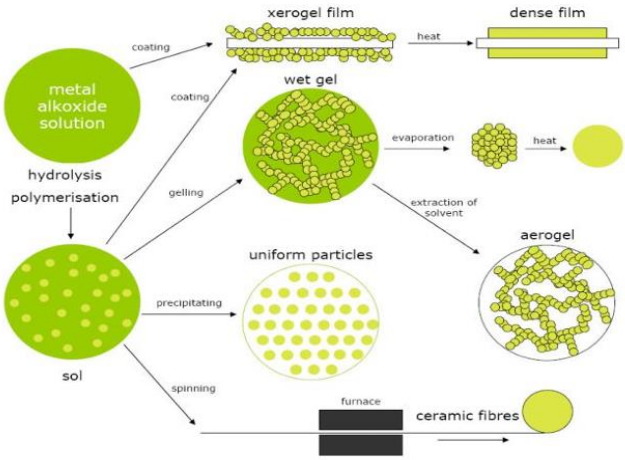
في الحالة الأولى، تخرج المواد الغير مطلوبة من الفوهة بسرعة أولية تعتمد على قيم الضغط وقطر الفوهة، ولكن العيب هو أن أحجام القطرات ليست متجانسة، ومع ذلك، في العملية الثانية، تكون سرعة إخراج الفوهة صفرًا ولكن حجم القطرات جيد جدًا ومتجانس[29].



الشكل (I .6): يوضح التركيب المستعمل طريقة الرذاذ الانحلال الحراري[30].

I .2 .2.2.تقنية الهلام الغرواني(sol-gel):

هي عملية كيميائية تستخدم لتحضير الطبقات الرقيقة، من المحاليل السائلة (السول) عبر تكوين هلام (جيل)، وهي الأكثر استعمالا، تعتمد هذه التقنية على التحلل المائي وتكثيف المركبات الكيميائية، عند درجات حرارة منخفضة، ويمكن تعريفها من وجهة نظر تيرموديناميكية على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، انطلاق من الطور السائل[31].

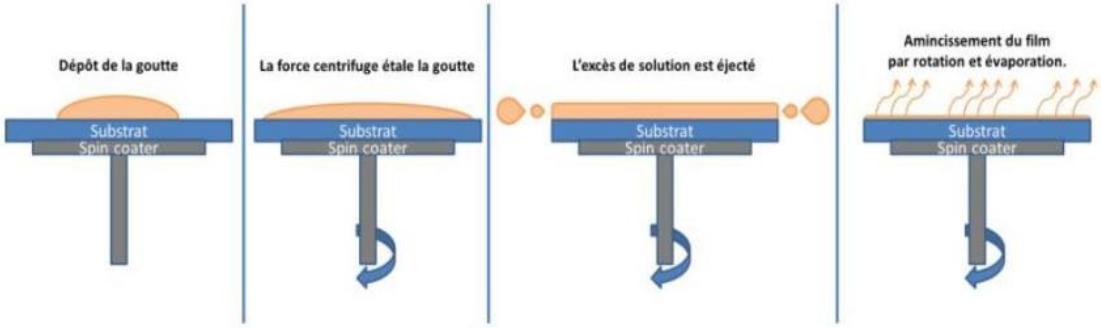


الشكل(I-7):الرسم توضيحي لمراحل تقنية صول– جال[31].

وهناك نوعين من تقنية (sol-gel)

I .2 .2.2.1.الترسيب بالطرد المركزي(Spin-Coating)

تتضمن صب المحلول على ركيزة دوارة، حيث يعمل دوران الركيزة بسرعة عالية على توزيع السائل بشكل متساوٍ على سطحها. تحت تأثير قوة الطرد المركزي، يتم نشر السائل الزائد على الركيزة مما يؤدي إلى تكوين طبقات رقيقة جدًا ومتجانسة. تتميز هذه التقنية بقدرتها على الحصول على طبقات متجانسة للغاية ذات سمك ثابت، على الرغم من أن سمك الطبقات المتكونة عادة ما يكون صغيرًا جدًا. تُستخدم هذه التقنية بشكل واسع في صناعة الطلاءات الرقيقة للأجهزة الإلكترونية، وأجهزة الطاقة الشمسية، وطبقات المواد النانوية وغيرها من التطبيقات التي تتطلب طبقات دقيقة وموحدة [32].



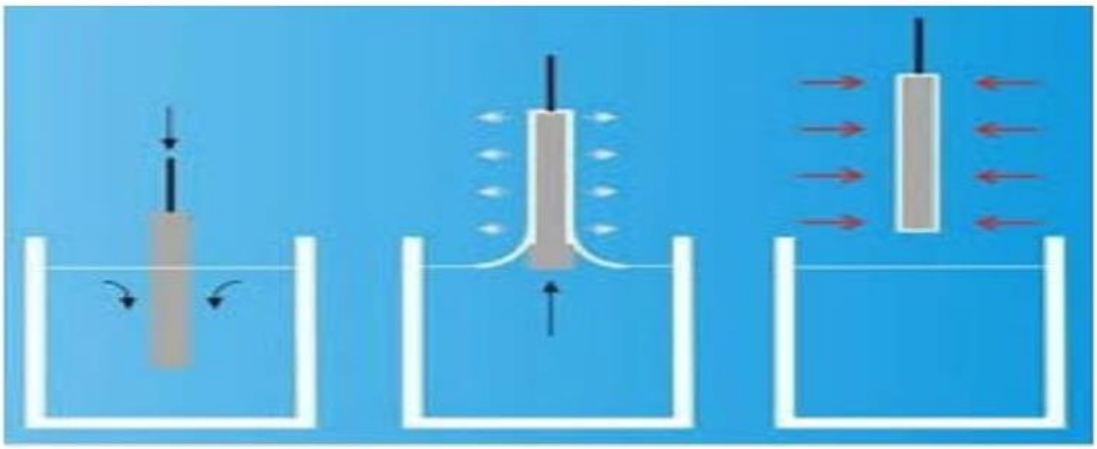
الشكل(I-8) : الرسم تخطيطي لمراحل طرز المركزي[32].

I .2 .2.2.2.الترسيب بالغمس (Dip-coating)

تعتمد هذه التقنية على مبدأ غمر الركيزة في المحلول ثم سحبها بسرعة ثابتة ودون اهتزاز تحت درجة حرارة محددة. يتم بعد ذلك تبخير المركبات المتطايرة، حيث يتم التحكم في سمك الطبقة الرقيقة بواسطة عدة عوامل: التوتر السطحي، وزاوية الغمر، سرعة السحب، لزوجة المحلول، يمكن تلخيص عملية ترسيب في خمس خطوات متتالية.

1. **الغمر(Dipping)** : تم غمر الركيزة في محلول المادة المراد ترسيبها، بحيث تغمر بالكامل أو جزئيًا.
2. **السحب(Withdrawal)**:بعد الغمر، يتم سحب الركيزة من المحلول بسرعة بعد مدة معينة.

3. **الترسيب(Deposition)** : مع سحب الركيزة، يحدث ترسيب المواد من المحلول على السطح بشكل متجانس. تتجمع الجزيئات على السطح وتشكل طبقة رقيقة.
4. **إزالة الفائض(Excess Removal)** : يتم إزالة المحلول الزائد الذي قد يتبقى على السطح.
5. **التبخير(Evaporation)**: بعد إزالة الفائض، يتم تبخير المركبات المتطايرة من الطبقة المُترسبة تحت درجة حرارة معينة. يساعد التبخير على تجفيف المحلول وتثبيت الطبقة على الركيزة.

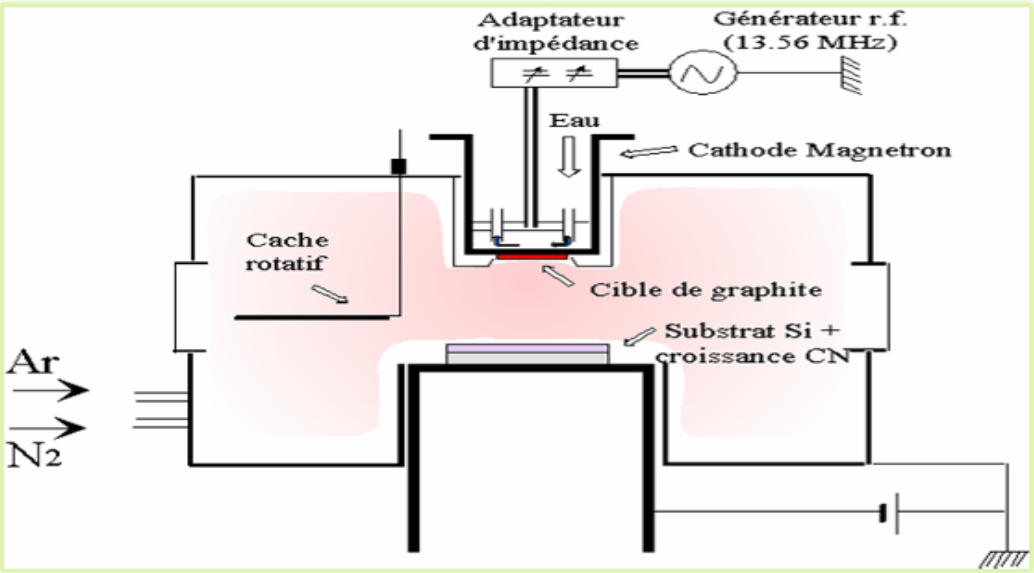


الشكل (I-9):تقنية الترسيب بالغمس[33].

I.2.2. 3.تقنية الترذيذ المغنطرون باستخدام تردد الراديو المعكوس IRF-magnetron (sputtering)

بواسطة الإلكترونات الثانوية المنبعثة من القطب السالب تحت تأثير القصف DC تُحافظ على التفريغ في الصمام الثنائي الأيوني. في هذه الحالة، الإلكترونات التي لا تصادف جزيئات الغاز تبتعد بشكل عمودي عن القطب السالب ويتم التقاطها بواسطة القطب الموجب. إذا تم تطبيق مجال مغناطيسي عمودي على المجال الكهربائي، فإن مسارات الإلكترونات تلتف حول خطوط المجال المغناطيسي، مما يزيد بشكل كبير من احتمالية تأيين جزيئات الغاز بالقرب من القطب السالب.

يتركز التفريغ المتوهج في المنطقة التي يكون فيها المجال المغناطيسي في أقوى حالاته، مما يؤدي إلى تكوّن منطقة متوهجة دائرية على شكل حلقة. بعد عدة ساعات من التشغيل، يتسبب ذلك في انحراف عميق تحت الحلقة المتوهجة. يوجد كاثود المغنطرون في شكلين رئيسيين: الشكل المسطح (مستطيل أو دائري) والشكل الأسطواني[21،34].

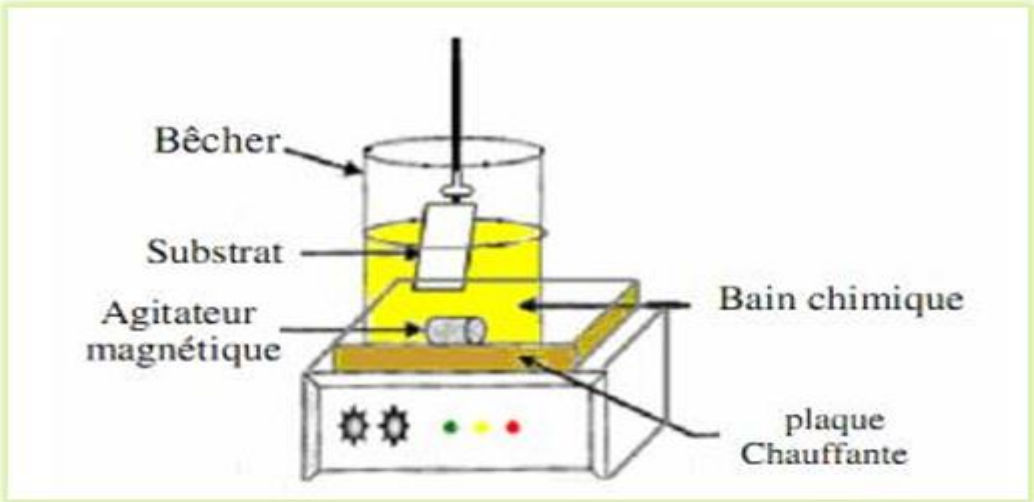


الشكل(I-10): مبدأ الرش المنغطروني [34].

I .2 .2 .4. ترسيب الحمام الكيميائي

الترسيب بواسطة الحمام الكيميائي(Chemical Bath Deposition)، يشير إلى ترسيب الأفلام على ركيزة صلبة من خلال تفاعل يحدث في محلول مائي. يمكن أن يحدث الترسيب بواسطة الحمام الكيميائي بطريقتين حسب آلية الترسيب: عن طريق التكوين المتجانس في المحلول أو عن طريق التكوين غير المتجانس على الركيزة. في التكوين غير المتجانس، يمكن للجسيمات، أو حتى الأيونات الفردية، أن تلتصق بالركيزة.

غالبًا ما تكون الطاقة المطلوبة لتشكيل واجهة بين الجسيمات والركيزة الصلبة أقل من تلك المطلوبة للتنوية المتجانسة. لذلك يتم تفضيل التنوية غير المتجانسة بنشاط على التنوية المتجانسة[35].



الشكل (I-11): مخطط تمثيلي لمعدات الحمام الكيميائي [35].

I .2 .3.الاعمال السابقة المنجزة علىCo_3O_4المطعم

Dalache واخرون [23] قاموا بتوليف أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) غير مطعم والمطعم بالكادميوم (Cd) بنسب مختلفة من التطعيم(3%، 5%، 7% و9%) باستخدام طريقة بسيطة منخفضة التكلفة تعتمد على تقنية سول– جيل (sol-gel) وتم ترسيبها على ركائز من الزجاج والسيليكون عن طريق التغميس (dip coating). تم دراسة تأثير تركيز الكاديوم على الخصائص الهيكلية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة لـCo_3O_4باستخدام تقنيات تحليل متنوعة مثل التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية/المرئية–UV) (Vis، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء(IR)، قياسات حيود الأشعة السينية (XRD)والتحليل الطيفي للمقاومة .(impedance spectroscopy)أكدت أطيافXRDدمجًا تفضيليًا لتطعيم الكادميوم بنسبة 5% في مصفوفة غشاءCo_3O_4الرقيق. كشفت أطياف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية/المرئية (UV-Vis)أن كل من فجوة الطاقة(Eg)والمسامية لأغشيةCo_3O_4الرقيقة تعتمد بشكل قوي على نسبة المولارية لـ Co/Cdأظهرت نتائجFTIR أن العينات التي تحتوي على نسبة تطعيم3% و 5% كانت الأكثر إدماجًا في

مصـفوفة الطبقة الرقيقة (وتم تأكيد النتيجة بواسـطة قياسـاتXRD) .كما أظهرت الملاحظات باسـتخدام المجهر الإلكتروني الماسح(SEM)تكوّن أغشية ذات أسطح منتظمة وخالية من الشقوق.

من جهة أخرى **Muhammad Aadilواخرون [36]**، قاموا بتصـــنيع أوراق$Ag: Co_3O_4$النانوية عالية المسامية باستخدام تقنية التفاعل المائي والتلدين. الغرض من الدراسة هو استكشاف تأثير الفضة على خاصـــية التحفيز الضـــوئي لأكســـيد الكوبالت. كان مردود المحفز$Ag: Co_3O_4$في تدهور الملوثات هو 88.4%، بينما يقوم محفزCo_3O_4النقي بتدهور الملوثات بـــــ34.7% فقط بعد 90 دقيقة من إشـعاع ضـوء الشمس.

LakehalAbdelhakواخـرون[24] اهتـموا بـتوصـــيـف أغشـــيـة رقـيـقـة مـن أكســـيـد الكوبالت(Co_3O_4)المطعمة بالمعادن الانتقالية(TM = Ni، Mn، Cu) من أجل دراسـة خصـائصـها الهيكلية والبصـرية والكهربائية. تم تحضـير المواد باسـتخدام طريقة سـول–جيل وتم ترسـيبها باسـتخدام عملية التغميس. أظهرت نتائجDRX على أن الشـرائح المحضـرة حافظت على هيكلها المكعب (الاسـبينيل) مع تفضـيل التوجه على مسـتوى (311)، تُظهر النتائج البصـرية التي توصـلنا إليها أن نفاذية جميع العينات المطعمـة تنخفض مقارنـةً بعينـات Co_3O_4 غير المخـدرة ويؤدي التطعيم إلى تقليل طـاقـات فجوة النطـاق الخاصة بها.

Lavanyaواخرون[37] اســـتخدموا طريقة الانحلال الحراري بالرذاذ لتحضـــير اغشـــية رقيقة من Co_3O_4النقي والمطعمة بنسب مختلفة من النيكلNi (2، 4، 6، 8، و 10wt.%).أكدت تحليلات حيود الأشعة السينية(XRD) هيكل السبينيل المكعب لأغشيةCo_3O_4مع التوجه السائد في اتجاه (111)، وهو نفس التوجه الموجود في العينـة غير المـدعمـة. تم زيـادة حجم البلورات (31–51 نـانومتر) مع زيـادة نســـبـة التطعيم بـالنيكـل. تم ملاحظـة الحبوب الصـــغيرة (حوالي 40 نـانومتر) من خلال صـــور المجهر الإلكتروني الماسـح .(SEM)أظهرت أطياف الانبعاث الضـوئي(P.L.)ذروة انبعاث قوية حول 613 نانومتر. أكد تحليل

الخصائص البصرية امتصاصًا أعلى للضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية(UV).كانت جميع الأغشية الرقيقة منCo_3O_4النقي والمدعمة بالنيكل حساسة للضوء فوق البنفسجي كما أظهرت نفس العينة :Co_3O_4 (8%) Niأوقات صعود/هبوط سريعة بلغت 4.6/4.8ثانية. تقدم هذه الدراسة التجريبية منصات ممتازة لتطوير مستشعرات ضوئية فوق بنفسجية عالية الأداء، منخفضة التكلفة وفعّالة.

HaffasSabah وآخرون[38]، تضمنت دراستهم تحسين الخواص التحفيزية الضوئية لأغشية أكسيد الكوبالت الرقيقة المُشَوَّبة بالنحاس، بتركيزات تتراوح بين 2%و10%. حيث حضرت الأفلام بطريقة الانحلال الحراري بالرش عند درجة حرارة 400 درجة مئوية. اظهر تحليل حيود الأشعة السينية أن إضافة النحاس (Cu) إلى Co_3O_4 ادى الى زيادة في حجم البلورات وأدى إلى تقليل فجوة النطاق. قُيِّمَ التحفيز الضوئي من خلال تحلل الميثيلين الأزرق. تُظهر النتائج أن التشويب بالنحاس يؤثر بشكل كبير على النشاط التحفيزي الضوئي، حيث بلغ التشويب الأمثل 8%، حيث تم تحقيق تحلل الميثيلين الأزرق بنسبة 85%.

في أعمال **Faiçal Ali وآخرون [39]**، تم تحضير أكسيد الكوبالت المطعم بنسب ذرية مختلفة من الكروم، تتراوح بين10at%–1at% باستخدام طريقة هيدروحرارية بسيطة. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية والكهروكيميائية. أظهر الفيلم المطعّم بنسبة 6 Cr %atأفضل أداء، حيث ان سعة نوعية بلغت 1283 فارد لكل غرام عند سرعة مسح 5 mV/s، أي بزيادة قدرها 67%مقارنة بأكسيد الكوبالت النقي الذي كانت سعته النوعية 860.56 فارد لكل غرام. كما حافظ على 72.86%من سعته النوعية بعد 1000 دورة شحن وتفريغ مستمرة، مما يجعله مادة واعدة لتطبيقات المكثفات الفائقة.

قام **Keerthana وآخرون [40]** بدراسة تأثير إضافة القصدير Snعلى جسيمات Co_3O_4 النانوية المُصنّعة بطريقة الترسيب المشترك لتحسين الأداء التحفيز الضوئي في تحليل صبغة الميثيلين الازرق. حيث كشفت

الدراسة أن Co_3O_4 المُطعم بـ 1مولارية من القصدير أظهر كفاءة تحلل مُحسَّنة، حيث وصل إلى 75%في الضوء المرئي.

I.2 .4. تطبيقات أكسيد الكوبالت Co_3O_4

يعد أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) أحد أكاسيد المعادن الانتقالية، وهو شبه موصل مغناطيسي من النوعP، قد نال اهتمامًا كبيرًا في السنوات الأخيرة نظرًا لإمكانياته التطبيقية في العديد من المجالات التكنولوجية مثلا الممتصات انتقائية (Selective Absorbers) للطاقة الشمسية في درجة حرارة عالية[41]، وتخزين الطاقة[42]، والمكثف الفائق[43]، وتحويل المواد الأولية إلى مواد كيميائية قيّمة وأجهزة استشعار ومشغلات[1]،ومادة الأنود في البطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن[45]، و النوافذ البصرية الذكية، وأجهزة العرض، و الأصباغ للزجاج والسيراميك، ومواد مغناطيسية المحفزات[46]، و يستخدم أكسيد الكوبالت كطلاء واقي لمختلف المواد، مثل المثبتات والبلاستيك والسيراميك[47].

المراجع:

[1] Sahoo S, Wickramathilaka KY, Njeri E, Silva D, Suib SL. A review on transition metal oxides in catalysis. Frontiers in chemistry vol. 12 1374878. 17 May. 2024.

[2] Ram B. Synthesis and advanced applications of transition metal oxides. Int J Multidiscip Res. 2024; 6(5).

[3] Gupta S, Shrikant B. Chapter 5: Transition metal oxide semiconductor materials: properties and applications. Microfabrication and Nanofabrication: Precision Manufacturing, Berlin, Boston: De Gruyter, 2024, pp. 101-132.

[4] Madaka R, Kumar D, Pandey B, Bandaru N, Dasari JR, Zuala L, et al. Two-dimensional transition metal oxides (TMOs) for solar cell applications. In: Springer Nature; 2024. p. 53–86.

[5] Meher S. Transition metal oxide-based materials for visible-light photocatalysis. In: Elsevier; 2022. p. 153–183.

[6] Kouidri N, Rahmane S, Allag A. Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. J Mater Sci Mater Electron. 2019; 30: 1153–1160.

[7] Bencharef Z, Chala A, Messemeche R, Benkhetta Y. The physical properties of spinel cubic Co_3O_4 thin films prepared by a PSM. Main Group Chem. 2022; 21: 1–12.

[8] Mei J, Liao T, Ayoko GA, Bell J, Sun Z. Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. Prog Mater Sci. 2019.

[9]American Elements. Cobalt (II, III) oxide. Available from: https://www.americanelements.com/cobalt-ii-iii-oxide-1308-06-1

[10] Seidov Z, Açıkgöz M, Kazan S, Mikailzade F. Magnetic properties of Co_3O_4 polycrystal powder. Ceram Int. 2016; 42(11): 12928–12931.

[11] Salek G. Élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O [Doctoral thesis]. Toulouse: Université Toulouse III - Paul Sabatier; 2013.

[12] Chen J, Wu X, Selloni A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. PhysRev B. 2011 Jun 20; 83(24): 245204.

[13] Roufeida A. Influence de la molarité des précurseurs sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique [Mémoire de Mastre]. Biskra: Université Mohamed Khider – Biskra; 2023.

[14] Abdelhak L. Synthèse et caractérisation des TCO par voie sol-gel et leurs applications dans le domaine optoélectronique [Mémoire de Mastre]. Tiaret : Université Ibn Khaldoun-Tiaret; 2019.

[15] Kouidri N. Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique [Thése de Doctorat]. Biskra: Université Mohamed Khider – Biskra; 2019.

[16] Roth WL. The magnetic structure of Co_3O_4. J PhysChemSolids. 1964; 25(1): 1–10.

[17] Souici H. L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborée par spray pneumatique [Mémoire de Mastre]. Biskra : Université Mohamed Khider – Biskra ; 2018.

[18] Haffas S, Berak M. Caractérisation des couches minces Co_3O_4: Cu élaborée par la technique spray pneumatique [Mémoire de Mastre]. Biskra: Université Mohamed Khider – Biskra; 2020.

[19] Kouidri N, Rahmane S. Effect of cobalt chloride concentration on structural, optical and electrical properties of Co_3O_4 thin films deposited by pneumatic spray. J New Technol Mater. 2020; 10(1): 56–62.

[20] Hassan AI, Maki SI. Structural and optical properties of copper-doped cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis. Int J EngSci Res Technol. 2017 Mar; 6(3): 527–535.

[21] Lohaus C, Morasch J, Brötz J, Klein A, Jaegermann W. Investigations on RF-magnetron sputtered Co_3O_4 thin films regarding the solar energy conversion properties. J Phys D Appl Phys. 2016; 49(15): 155306.

[22] Švegl F, Orel B, Grabec-Švegl I, Kaučič V. Characterization of spinel Co_3O_4 and Li-doped Co_3O_4 thin film electrocatalysts prepared by the sol–gel route. ElectrochimActa. 2000; 45(25-26): 4359–4371.

[23] Dalache C, Benhebal H, Benrabah B, Ammari A, Kharroubi A, Lakhal A. Cadmium-doped Co_3O_4 thin films: synthesis and characterization. Surf Rev Lett. 2019; 26(01): 1850134.

[24] Lakehal A, Benrabah B, Bouaza A, Dalache C, Benhebal H. Tuning of the physical properties by various transition metal doping in Co_3O_4: TM (TM = Ni, Mn, Cu) thin films: A comparative study. Chin J Phys. 2018; 56(5): 1845–1852.

[25] Venkatesh R, Dhas CR, Sivakumar R, Dhandayuthapani T, Subramanian B, Sanjeeviraja C, Raj AME. Tailoring the physical properties and electrochromic performance of nebulizer spray coated Co_3O_4 films through copper doping. Solid State Ionics. 2019; 334: 5–13.

[26] Kung CW, Lin CY, Li TJ, Vittal R, Ho KC. Synthesis of Co_3O_4 thin films by chemical bath deposition in the presence of different anions and application to H_2O_2 sensing. Procedia Eng. 2011; 25: 847–850.

[27] Mooney JB, Radding SB. Spray pyrolysis processing. AnnuRev Mater Sci. 1982; 12: 81–101.

[28] Boulmelh S. Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse [Mémoire de Mastre]. Constantine: Université Frères Mentouri 1; 2015.

[29] Tabet AL. Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray [Mémoire de Mastre]. Biskra: Université Mohamed Khider; 2013.

[30]زريقط إيمان. تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية لطبقات رقيقة من أكسيد النيكل [مذكرة ماستر]. بسكرة: جامعة محمد خيضر;**2024.**

[31] Daoudi K**.** Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel: potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux [Mémoire de Mastre]. Lyon (France): Université Claude Bernard - Lyon 1 ; 2003.

[32] Smith R, Inomata H, Peters C. Chapter 4 - Historical Background and Applications. In: Supercritical Fluid Science and Technology. Elsevier; 2013. p. 175-273.

[33] Collinson MM, Wang H, Makote R, Khramov A. The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol–gel derived silicate films in solution. J ElectroanalChem. 2002 ; 519 (1-2): 65-71.

[34] Kamli K. Elaboration et caractérisations physicochimiques des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain [Thése de Doctorat]. Biskra Université Mohamed Khider ; 2013.

[35] Meddah F, Hachemi H. L'influence du taux du nickel sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique [Mémoire de Mastre]. Biskra, Algérie : Université Mohamed Khider ; 2021.

[36] Aadil M, Zulfiqar S, Warsi MF, Agboola PO, Shakir I, Shahid M, Al-Khalli NF. Mesoporous and macroporous Ag-doped Co_3O_4 nanosheets and their superior photo-catalytic properties under solar light irradiation. Ceram Int. 2021; 47(7): 9806-9817.

[37] Lavanya S, Kumar TR, Raj ILP, Vinoth S, Isaac RR, Ganesh V, AlAbdulaal TH. Enhanced structural, optical, and photo sensing properties of Ni-doped Co_3O_4 thin films prepared by nebulizer spray pyrolysis method. Physica B: Condens Matter. 2023; 649: 414492.

[38] Haffas S, Belhamra N, Bencharef Z, Redjouh N, Gasmi B, Rahmane S. Impact of copper-doped cobalt oxide thin films on the photocatalytic degradation of methylene blue dye under sunlight irradiation. React KinetMechCatal. 2025; 1–18.

[39] Ali F, Khalid NR. Facile synthesis and properties of chromium-doped cobalt oxide (Cr-doped Co_3O_4) nanostructures for supercapacitor applications. ApplNanosci. 2020; 10: 1481–1488.

[40] Keerthana SP, Yuvakkumar R, Kumar PS, Ravi G, Vo DVN, Velauthapillai D. Influence of tin (Sn) doping on Co_3O_4 for enhanced photocatalytic dye degradation. Chemosphere.2021; 277: 130325.

[41] Oboudi S. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2014; 3(1): 8573-8581.

[42] Hutchins MG, Wright PJ, Grebenik PD. Comparison of different forms of black cobalt selective solar absorber surfaces. Solar Energy Materials. 1987; 16(1-3): 113-131.

[43] Shi Y, Pan X, Li B, Zhao M, Pang H. Co_3O_4 and its composites for high-performance Li-ion batteries. ChemEng J. 2018; 343: 427-446.

[44] Meher SK, Rao GR. UltralayeredCo_3O_4 for high-performance supercapacitorpplications. J PhysChem C. 2011; 115(31): 15646-15654.

[45] Che H, Liu A, Hou J, Mu J, Bai Y, Zhao S, Zhang X, He H. J Mater Sci: Mater Electron. 2014; 25: 3209–3218.

[46] Shelke PN, Khollam YB, Patil KR, Gunjal SD, Jadkar SR, Takwale MG, Mohite KC. Studies on electrochemical deposition and characterization of Co_3O_4 films. J Nano-Electron Phys. 2011; 3(1): 486–496.

[47] Moon J, Kim TK, VanSaders B, Choi C, Liu Z, Jin S, Chen RK. Black oxide nanoparticles as durable solar absorbing material for high-temperature concentrating solar power system. Sol Energy Mater Sol Cells. 2015; 134: 417–424.

الفصل الثاني:

طريقة الترسيب

وتقنيات التوصيف للأغشية الرقيقة

$Cu_x-Bi_{1-x}Co_3O_4$

1.II.المقدمة

لتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 المطعم بالنحاس والبسميث، تم اختيارنا لتقنية الانحلال الحراري بالرش (spray pyrolyse) لسهولتها وتوفرها وجودتها العالية..... إلخ، سيتم شرحها في هذا الفصل بالإضافة إلى عرض تفصيلي لخواص المواد الكيميائية المستعملة لتحضير الشرائح وفي الأخير سنقوم بتقديم تقنيات التوصيف المستعملة لدراسة الخصائص البلورية، البصرية والكهربائية.

2.II.تقنية الانحلال الحراري بالرش(spray pyrolyse)

الانحلال الحراري بالرش هو الاسم الأكثر شيوعًا الذي يُطلق على هذه التقنية ويتكون من: الرش والانحلال الحراري."Spray "هي كلمة إنجليزية تشير إلى الرذاذ وتدفق السائل (عطر، مزيل عرق، مبيد حشري، .....إلخ)وذلك عبر قطرات ناعمة عن طريق الرش ، الرذاذ هو تقنية ترسيب تستخدم في تحضير أغشية رقيقة وسميكة. "Pyrolyse" الانحلال الحراري تشير إلى تسخين الركيزة، حيث توفر درجة حرارة الركيزة الطاقة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات.

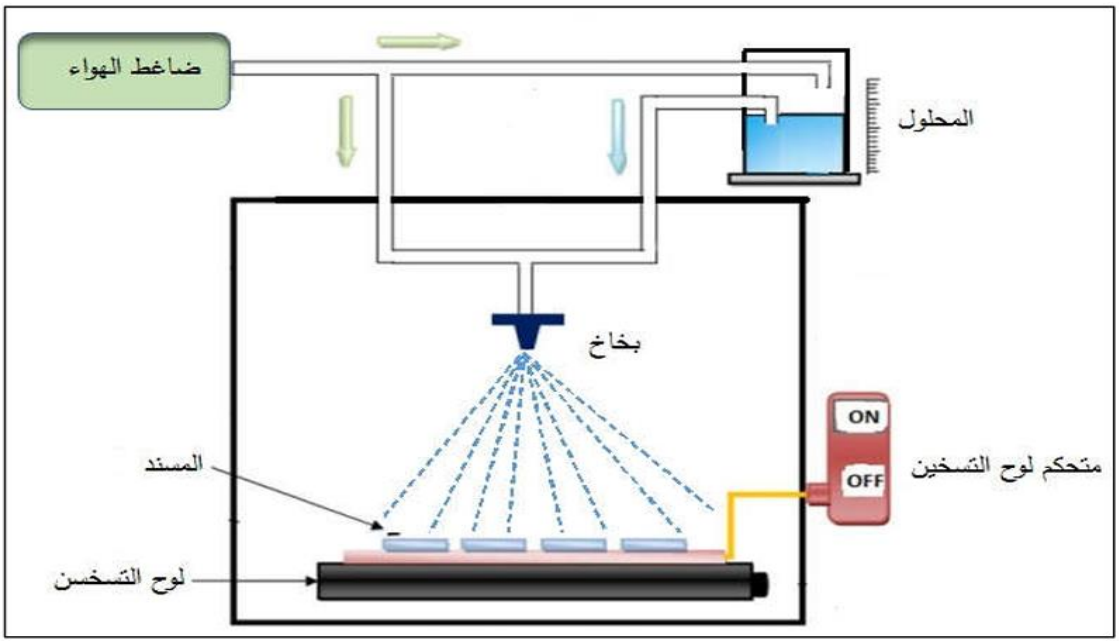
عملية «الانحلال الحراري بالرش» هي طريقة مناسبة تمامًا لتحضير الأغشية الرقيقة، من بضع عشرات من النانومترات إلى عدة مئات من النانومترات. لها العديد من المزايا:

- ✓ سريعة وسهلة الاستخدام.
- ✓ يسمح لنا بالتحكم في التركيب الكيميائي للمادة التي نريد الحصول عليها.
- ✓ يمكن استخدام العديد من المنتجات في نفس الوقت، خاصةً في التطعيم.
- ✓ تتميز الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام هذه التقنية بجودة عالية.
- ✓ هذه تقنية غير مكلفة واقتصادية للغاية. ويمكن أن تكون صناعية.

- ✓ يمكن استخدام هذه الطريقة لترسيب الطلاءات على الأسطح الكبيرة، مثل الخلايا الشمسية أو الشاشات المسطحة[1].

1.2.II.مبدأ عمل تقنية الانحلال الحراري بالرش

تستعمل هذه التقنية لتشكيل أغشية رقيقة عالية الجودة، يتم ترسيب الشرائح من خلال رش محلول الحاوي على عناصر المادة المختلفة المراد ترسيبها على شكل رذاذ على سطح المسند الساخن، وذلك عند درجة حرارة كافية ليحدث انحلال حراري للعناصر ليشكل مركب كيميائي ويتم تحديد المواد الكيميائية المتفاعلة (مواد متطايرة) عند هذه درجة الحرارة لتخلص منها ليبقى المركب لوحده ليتم على المسند [2].



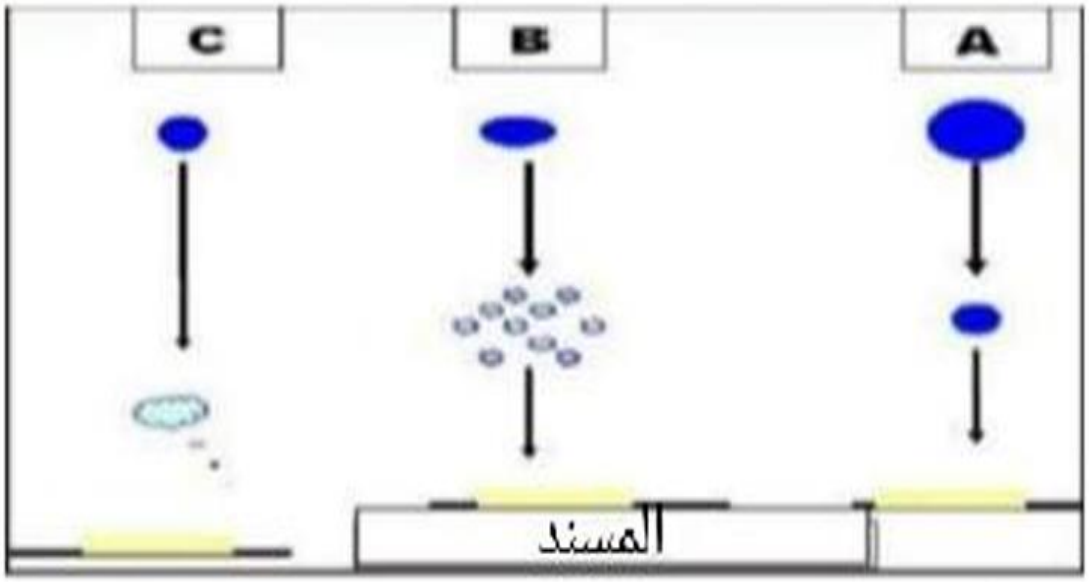
الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الانحلال الحراري بالرش [3].

يمكن تلخيص وصف توليف الطبقات الرقيقة باستخدام طريقة الانحلال الحراري بالرش على النحو التالي:

A.قطرات كبيرة: عندما يكون حجم القطرة كبيرًا نسبيًا، فإن الحرارة الممتصة لا تكون كافية لتبخير المحلول بشكل كامل. وعند اصطدام القطرة بالسطح القاعدي، تتكوّن طبقات غير متجانسة، مما يؤثر سلبًا على الخواص الفيزيائية للطبقة المتكوّنة.

B.قطرات متوسطة: هذه الحالة مثالية للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل أن يصل إلى المسند وبالتالي وصوله للمسند الساخن في شكل بخار فيحدث التفاعل لتشكل شرائح.

C. قطرات صغيرة: إذا كان حجم القطرة صغير جدا فتجف بالكامل قبل وصولها إلى المسند [4].



الشكل(2.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة[4].

3.II. المواد الكيميائية المستعملة

- كمادة أولية لتحضير الشرائح الرقيقة **لأكسيد الكوبالت**، استعملنا كلوريد الكوبالت الثنائي سداسي الماء (المميه)($CoCl_2{\cdot}6H_2O$) وهو المركب الكيميائي للصيغة $CoCl_2$، على الرغم من أنه يسمى أيضًا سداسي هيدرات،$CoCl_2$لونه أزرق بينما لون كلور كوبالت ($CoCl_2$-$6H_2O$)وردي غامق، نظرًا لهذا التغيير الواضح في اللون وسهولة التجفيف والترطيب، يتم استخدام كلوريد الكوبالت كمؤشر على الوجود الماء.

للتطعيم استخدمنا كلوريد النحاس وكلوريد البزموث:

- **كلوريد النحاس الثنائي ($CuCl_2$)** هو مركب ذرة النحاس في حالة الأكسدة +2 وذرتين الكلور، ويتميز بلونه الأخضر المزرق. يتميز بقدرته العالية على الذوبان في الماء وفي بعض المذيبات العضوية مثل الكحول. يستخدم كلوريد النحاس الثنائي في صناعة الأصباغ، والتحفيز الكيميائي، وتحضير مركبات النحاس الأخرى، وكذلك في العمليات المختبرية ككاشف كيميائي.
- **كلوريد البزموث الثلاثي $BiCl_3$** هو مركب كيميائي يتكون من ذرة البسميث وثلاث ذرات من الكلور. يتميز بلونه الأبيض أو الأصفر الفاتح، وهو قابل للذوبان في الأحماض المخففة وبعض المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم، وتفاعله مع الماء ينتج أكسيد الهيدروكلوريد BiOCl وحمض الهيدروكلوريك. يستخدم $BiCl_3$ في الكيمياء العضوية كمحفز للتفاعلات، وفي تحضير مستحضرات التجميل وبعض المستحضرات الطبية.

❖ الخصائص الفيزيائية

الجداول التالية تلخص اهم الخصائص الفيزيائية للمواد المذكورة أعلاه في تحضير شرائح أكسيد الكوبالت النقية والمطعمة:

الجدول(II-1): الخصائص الفيزيائية للمادة أولية كلوريد الكوبالت المميه.

الاسم النظامي (المنهجي)	سداسي هيدرات كلوريد الكوبالت
الصيغة الجزيئية	$CoCl_2.6H_2O$
الكتلة المولية	g/mol 237.93
المظهر	بلورات وردية
الكثافة	$g/cm^3$1.92
نقطة الانصهار	86 C°

الجدول(II-2): الخصائص الفيزيائية لكلوريد النحاس الثنائي.

المطعم الأول هو النحاسِCu	الاسمالنظامي: كلوريد النحاسالثنائي.
الصيغة الجزئية	$CuCl_2$
الكتلة المولية	134.45g/mol
المظهر	بلورات زرقاء مخضرة
الكثافة	3.386g/cm³
نقطة الانصهار	498 C°

الجدول(II-3):الخصائص الفيزيائية لكلوريد البسميث الثلاثي.

المطعم الثاني هو البسميثBi	الإسم النظامي: كلوريد بزموت ثلاثي
الصيغة الجزئية	$BiCl_3$
الكتلة المولية	315.33g/mol
المظهر	بلورات بيضاء
الكثافة	4.75 g/cm³
نقطة الانصهار	233 C°

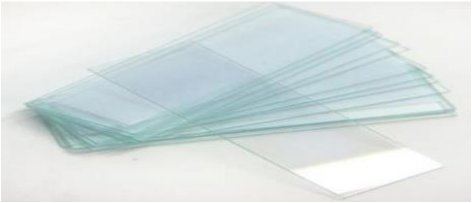
II.4.تحضير الشرائح الرقيقة

II.1.4. اختيار الركائز

يعد اختيار نوع الركائز المستعملة في عملية الترسيب عاملا مهما للحصول على أغشية وأفلام رقيقة جيدة ذات خصائص فيزيائية ممتازة والتصاق جيد مع السطح.

المساند المستخدمة هي شرائح زجاجية ذات مساحة سطح مربعة 2.5× 1.5 سم2. يرتبط اختيار الركيزة بطبيعة التطبيق المطلوب؛ تعتمد خصائص الأفلام بشكل كبير على حالة طبيعة الركيزة وإعداد سطحها. في الواقع، تتأثر عملية الترسيب بشكل مباشر بالخشونة والخصائص الكيميائية وطاقة السطح. ويأتي

اختيار الزجاج لأسباب اقتصادية، وكذلك شفافيته التي تتكيف بشكل جيد مع التوصيف البصري للأفلام في المجال المرئي، كما أنها تتكيف بشكل جيد مع القياسات الكهربائية [5]



الشكل(3.II):صورة الركائز المستعملة.

2.4.II.تنظيف الركائز

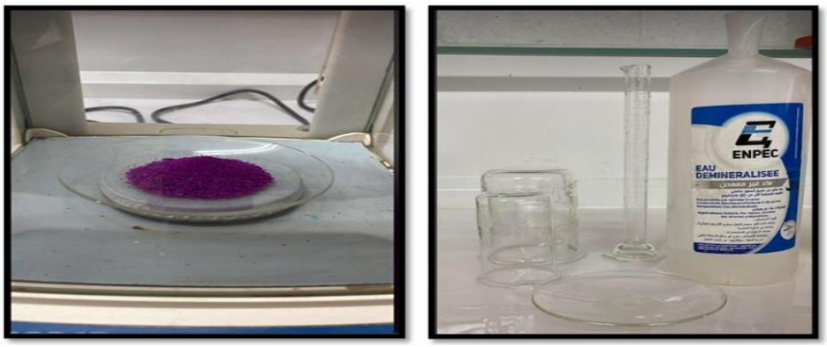
تعد عملية تنظيف الركائز الزجاجية عملية مهمة في ترسيب أغشية ذات جودة وسمك والتصاق جيدين حيث تتم إزالة الشوائب والخدوش والغبار بإتباع خطوات سهلة وبسيطة تتمثل في:

1. يتم تقطيع الركائز باستخدام قاطع زجاج.
2. تنظيف القواعد الزجاجية بواسطة الصابون والماء جيدا لإزالة الشوائب المتراكمة على السطح.
3. نعيد شطفها بالماء المقطر جيدا.
4. توضع الركائز الزجاجية في محلول الإيثانول لمدة 5min لإزالة العوالق المتراكمة على السطح.
5. نعيد غسلها بالماء المقطر.
6. تغمر القاعد الزجاجية في محلول الأسيتون (CH_3COCH_3) لمدة 10min أو أكثر.
7. ثم شطفها بالماء المقطر.
8. تجفيف الركائز بمجفف الكهربائي مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلوثها.

3.4.II. طريقة تحضير المحاليل

أولا: نقوم بغسل أدوات القياس جيدًا باستخدام الماء والصابون، ثم شطفها بالماء المقطر لضمان إزالة أي شوائب أو بقايا، وبعد ذلك تُجفف بعناية تامة، كما هو موضح في الشكل(4.II).

ثانيا: نقوم بوزن (4.7586g) من كلوريد كوبالت.



الشكل(4.II): خطوات تحضير.

ثالثا: نذيب كتلةmمن كلوريد الكوبالت الموافقة للتركيز المولي (0,2mol/l)في(50ml) من الماء المقطر، حيث أن الكتلة m تحسب انطلاق من العلاقة:

$$m = C \cdot M \cdot V \quad \text{(II-1)}$$

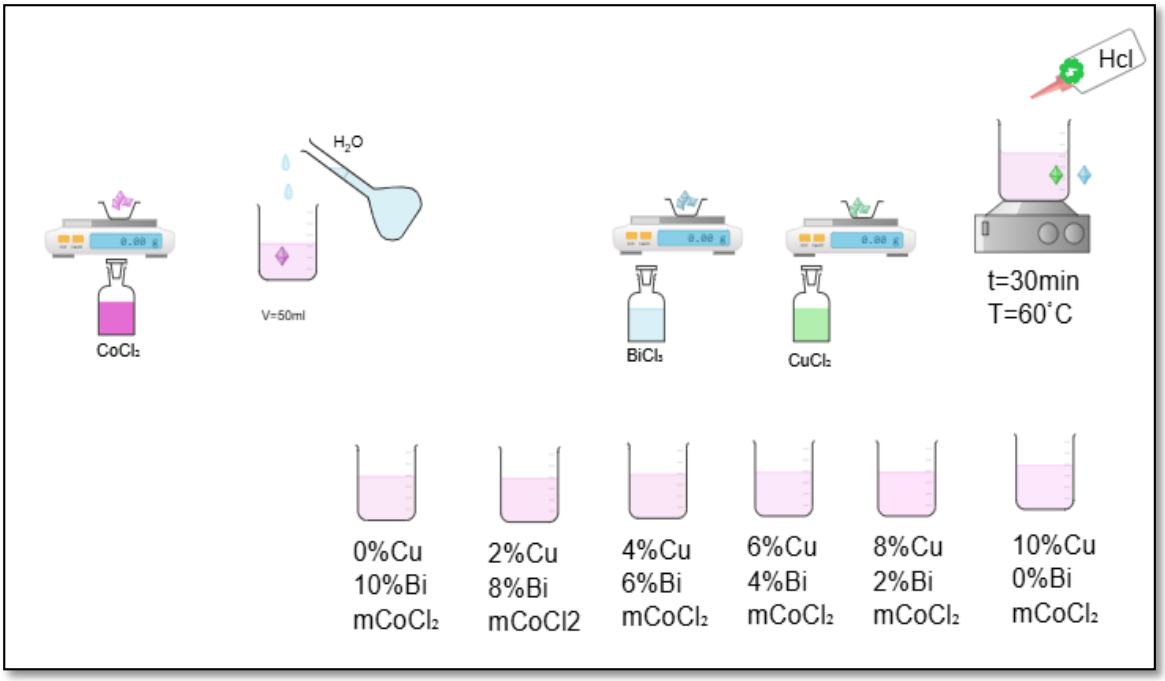
C: التركيز المولي mol/l.

M: الكتلة المولية g/mol.

V: الحجم المولي ml.

m: الكتلة g.

رابعا: نزن في كل مرة أوزان مختلفة من كلوريد النحاس وكلوريد بزموت لنتحصل على نسب كتلية التالية: (0%Bi-10%Cu) (2%Bi-8%Cu)، (4%Bi -6%Cu)، (6%Bi -4%Cu)، (8%Bi-2%Cu)، (0%Cu-10%Bi)، نقوم بوضع الخليط في الخلاط المغناطيسي لمدة (30min) ودرجة حرارة (T=60 °C) مع إضافة 3قطرات من (HCl)، لنتحصل على محلول متجانس.



الشكل(II-5): طريقة تحضير المحاليل.

4.4.II.طريقة الترسيب

بعد إعداد الركيزة الزجاجية وتهيئة المحاليل نبدأ بعملية ترسيب الأغشية الرقيقة بجهاز الانحلال الحراري حيث توضع الركائز فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا الى درجة الحرارة المطلوبة 400 °C بعدها مباشرة يبدأ المرذاذ بعملية رش القطيرات على الركيزة الساخنة لمدة 5 دقائق تقريبا، بحيث يتم تنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات ويتبخر المذيب بسبب تفاعل الماص للحرارة للمركبين المكونين للطبقة الرقيقة، في نهاية الترسيب يتم إيقاف التسخين وتترك الركائز الزجاجية فوق الحامل للركائز الى أن تصل لدرجة حرارة الغرفة ، وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي تؤدي إلى انكسار الركائز الزجاجية .

1.4.4.II. طريقة حساب نسب التطعيم

$$m_{Cu}(wt.\%) = \frac{m_{CoCl_2,6H_2O}}{100} \times \frac{M_{Co}}{M_{CoCl_2,6H_2O}} \times \frac{M_{CuCl_2}}{MCu} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II-2)$$

$$m_{Bi}(wt.\%) = \frac{m_{CoCl_2,6H_2O}}{100} \times \frac{M_{Co}}{M_{CoCl_2,6H_2O}} \times \frac{M_{BiCl_3}}{M_{Bi}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II-3)$$

$m_{CoCl_2,6H_2O}$:كتلة كلوريد الكوبالت الثنائي سداسي الماء المستعملة.

M_{co}:الكتلة المولية للكوبالتCo.

$M_{CoCl_2,6H_2O}$:كتلة المولية لكلوريد الكوبالت الثنائي سداسي الماء.

M_{CuCl_2}: كتلة المولية لكلوريد النحاس.

M_{Cu} : كتلة المولية لكلوريد النحاس.

M_{BiCl_3} : كتلة المولية لكلوريد البيسميث.

M_{Bi}: كتلة المولية لكلوريد البيسميث.

II.4.4.2.شروط التجريبية لتوليف الشرائح الرقيقة

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

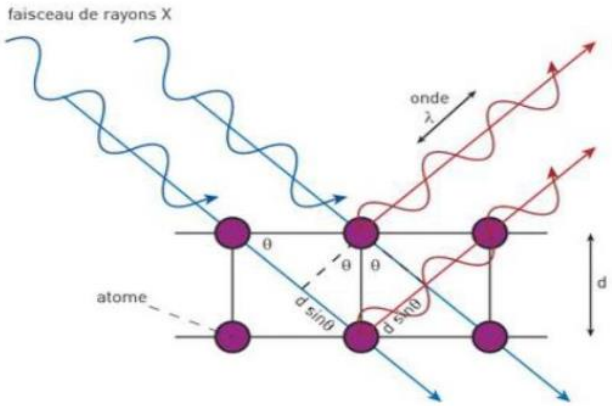
- تثبيت درجة الحرارة عند400 °C.
- حجم المحلول الابتدائي المستعمل (V=50ml=0.05 l).
- التركيز (C=0.2 mol/l) .
- المسافة بين الركيزة الزجاجية والمرذاذ تقدر ب (10cm) تقريبا.
- زمن الترسيب (5min).

II.5.تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة

II.5.1.حيود الأشعة السينية (XRD)

حيود الأشعة السينية هو طريقة غير تدميرية تُستخدم لتحديد طبيعة وبنية المواد المتبلورة. لا يمكن تطبيق هذه الطريقة إلا على المواد ذات الحالة البلورية، أي الترتيب الدوري المنظم للذرات بشـــكل منظم ودوري للذرات المكونة لها. تُستخدم الأشعة السينية، بأطوال موجية أقل من 1 نانومتر، لرصد ظواهر الحيود في البلورات. وتتضمن هذه الطريقة قصف العينة بالأشعة السينية ومراقبة شدة الأشعة السينية المبعثرة وفقًا

لاتجاهها في الفضاء تتداخل الأشعة السينية المبعثرة مع بعضها البعض، فتبلغ الشدة ذروتها في اتجاهات معينة، ويُعرف هذا بظاهرة" الحيود". يتم تسجيل الشدة المكتشفة كدالة لزاوية انحراف الشعاع 2θ[6]. وهذا موضح في الشكل (II-6):



الشكل (II-6): مخطط حيودBragg.

يمكن تحديد الاتجاهات، التي يكون فيها التداخل بنّاءً، والتي تسمى" قمم الحيود"، ببساطة شديدة من خلال الصيغة المعروفة باسم قانون براج[6]:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(II-4)$$

d_{hkl}: المسافة بين العمودين، أي المسافة التي تفصل بين مستويي الدليل (hkl).

$\sin_{hkl}$: زاوية سقوط الأشعة السينية على سطح المادة قيد الدراسة.

n: رتبة الانعكاس (عدد صحيح).

λ: الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

يمكن حساب قيم معاملات الشبكة للنظام التكعيبي من المعادلات التالية باستخدام معاملات(hkl) والتباعد بين المستويين d.

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (II-5)$$

في دراستنا الحالية، استخدمنا مقياس حيود من نوع: "ريجاكو ميني فليكس600" (جامعة محمد خضر بسكرة)؛ تم إنتاج الأشعة السينية من مصدر إشعاع Cuka، بطول موجة يبلغ 1.541838 أمبير، بجهد تسارع 40 كيلو فولت وتيار 40 مللي أمبير[7].

الشكل (II-7): مقياس الحيود "ريجاكو ميني فليكس 600".

1.1.5.II. أبعاد البلورة

يُقدَّر حجم البلورة للعينة المفصَّلة من العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM) لخط الحيود الأكثر كثافة باستخدام معادلة شيرر على النحو التالي [8]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{.....} (II-6)$$

D: حجم البلورة (نانومتر).

λ: الطول الموجي للأشعة السينية (نانومتر).

β: العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى للذروة (FWHM) بالراديان،

θ: زاوية براغ(rad).

يمكن حساب كثافة الانخلاعات(Dislocation Density) باستخدام قيم حجم الحبيبات وفقًا للعلاقة التالية[8]:

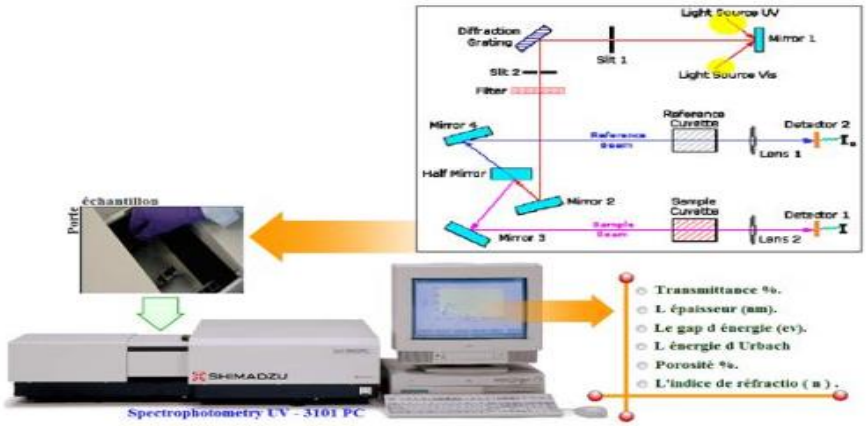
$$\delta = \frac{1}{D^2} \ldots\ldots (II-7)$$

يمكننا حساب التشوه باستعمال العلاقة التالية[9]:

$$\varepsilon = \frac{\beta\cos\theta}{4} \ldots\ldots (II-8)$$

2.5.II.مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)

استخدمنا التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية الذي مكّننا من قياس المنحنيات التي تمثل التباين في النفاذية كدالة للطول الموجي. وباستغلال هذه المنحنيات، يمكننا تقدير سُمك الفيلم وتحديد خواصه الضوئية مثل حافة الامتصاص الضوئي ومعامل الامتصاص وعرض فجوة النطاق وطاقة أورباخ، ويوضح الشكل التالي مبدأ تشغيل مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية والأشعة تحت الحمراء[10].



الش

الشكل(II-8): تمثيل تخطيطي لمقياس الطيف الضوئي.

يُعرّف معامل الإرسال، أو النفاذية (T)، بأنه نسبة شدة الضوء المرسل إلى شدة الضوء الساقط.

ويتم حسابه مباشرة من المعادلة التالية [11]:

$$T = (1-R)e^{-\alpha d} \ldots\ldots (\mathbf{II-9})$$

بالنظر إلى α كمعامل امتصاص للمادة، عندما نفكر في مادة متجانسة بسماكة d ونعرضها للسقوط العمودي، فإن كمية الضوء المنقولة أو النفاذية (T)، ممثلة كنسبة مئوية، تُعرَّف على النحو التالي [11]:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \ldots\ldots (II-10)$$

حيث الضوء المنقول عند الخرج مكتوب وفقًا لقانون بير–لامبرت[12]:

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

2.2.5.II. سمك الغشاء (Swanepoel method):

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \ldots\ldots (II-12)$$

حيث: n_1 وn_2 هما معامل انكسار الفيلم للطول الموجي λ_1وλ_2 على التوالي، يمكننا حساب n_1 وn_2 من العلاقة التالية:

$$n_{1,2} = \left[N_{1,2} + \left(N_{1,2}^2 - S^2\right)^{1/2}\right]^{1/2} \quad \ldots\ldots (II-13)$$

باستخدام هذا الارتباط:$N_{1,2}$هي مؤشرات انكسار الركيزة ويمكن الحصول على sحيث:

$$N_{1,2} = 2S \times \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \times T_m}\right] + \left(\frac{S^2+1}{2}\right) \quad \ldots\ldots (II-14)$$

مع:T_{m1}،$_2$ هو الحد الأدنى للنفاذية الذي يتوافق مع (λ_2) λ_{m1}وT_M هو الحد الأقصى للنفاذية المحصورة بين T_{m1} وT_{m2} [12].

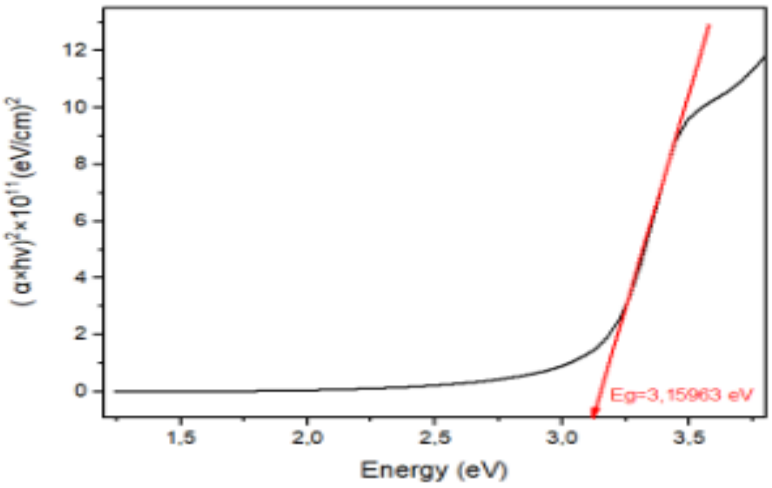
3.2.5.II. فجوة النطاق الممنوع الضوئي Eg

يتم تحديد طاقة الفجوة بواسطة معادلة(Tauc) [13]:

$$(\alpha vh)^n = A'(h \cdot v - Eg) \quad \ldots\ldots (II-15)$$

حيث: hv هي طاقة الفوتون، وEg هي الفجوة الضوئية وA وn هما ثابتان، وnيميز النوع البصري للانتقال ويأخذ القيم 2، 1/2 (2 للانتقالات المباشرة المسموح بها أو 1/2 للانتقالات غير المباشرة المسموح بها). من

أجل تحديد طبيعة الانتقال من الأغشية التي تم إنتاجها في هذه الدراسة، سنقوم برسم المنحنيات $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. يمكننا الحصول على قيمةEgكما هو موضح في الشكل(II-9).



الشكل (II-9):تحديد طاقة الفجوة[14].

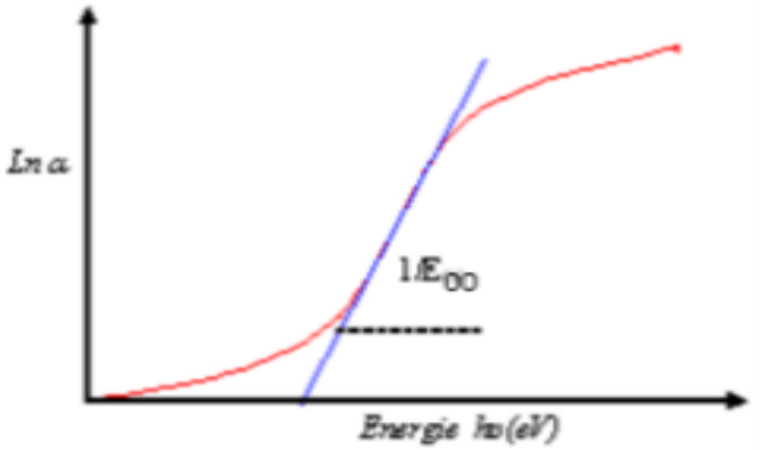
4.2.5.II. طاقة أورباخ

طاقة أورباخ ثابت مهم آخر يميز اضطراب المادة. ووفقاً لقانون أورباخ، يكون تعبير معامل الامتصاص على الشكل [15]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right)} \quad (II-16)$$

حيث α_0 هو ثابت وE_{00} هو طاقة أورباخ. من خلال رسم $\ln(\alpha)$ كدالة لـ $h\upsilon$، يمكننا تحديد قيمة E00:

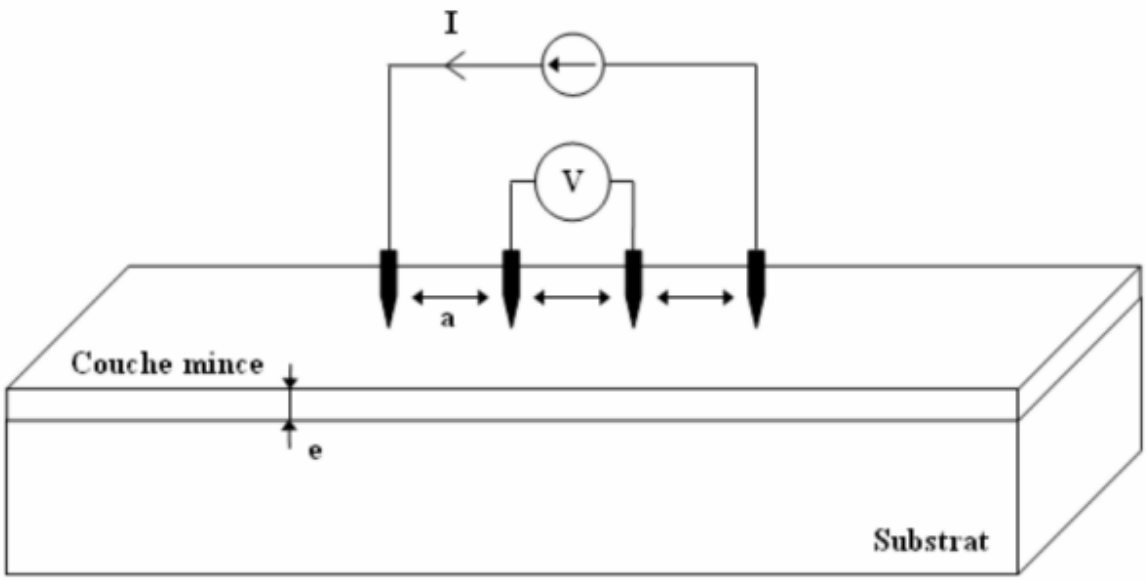
$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (II-17)$$



الشكل (II-10):تحديد طاقة أورباخ[14].

II .3.5.تقنية النقاط الأربع

تُستخدم قياسات المجس رباعي النقاط أو نقاط الأربعة لتحديد المقاومة النوعية للعينة السائبة أو الرقيقة. ومن خلال استخدام ترتيب المجسات الأربعة، تتعلق المقاومة النوعية المقاسة بالعينة نفسها، دون أي تأثير من نقطة التلامس كما هو ملاحظ في إعداد القطبين. يوضح الشكل (11.II) تكوين القياس باستخدام أربعة مجسات. هنا، يتم إجراء تيار (I)عبر العينة، بينما يتم قياس الجهد (V)، كما هو موضح في الشكل. بعد ذلك، يمكن حساب المقاومة النوعية للعينة، تستلزم هذه الحسابات بعض الافتراضات. وبالتحديد، يُفترض أن يكون الطرف المعدني صغيرًا بشكل متناهي الصغر ينطبق هذا بشكل خاص على العينات السائبة حيث يتجاوز سمكها (t) الأبعاد الجانبية بشكل كبير [16].



الشكل(II-11):الرسم التخطيطي لجهاز النقاط الأربعة [16].

1.3.5.II. المقاومة النوعية

$$\rho = R_s \times d = 4.532 \times \frac{U}{I} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II-18)$$

حيث 4.532 هو عامل الشكل الخاص بقياس الغشاء الرقيق V: الجهد المقيس بين المجسّين 2 و3(V)، I: التيار المطبق بين المجسّين 1 و4 (A)، وبمعرفة سُمك الغشاء d.

من المقاومة النوعية للفيلم، يمكننا حساب توصيليته الكهربية باستخدام المعادلة التالية. الموصلية الكهربية هي معكوس المقاومة النوعية ويعبر عنها بوحدة $(\Omega.cm)^{-1}$[16].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II-19)$$

المراجع:

[1]Herissi L. Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt [Mémoire de Mastre], Université Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi.

[2]أ. عزوزة، تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي CuO والمطعم بالسترونتيوم Sr، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2022).

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

[4]Kheira B. Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray [mémoire de magister]. Biskra (Algérie) : Université Mohamed Khider ; 2013.

[5]R. Singh et al, « Optimization of oxide-semiconductor/base-semiconductor solar cells», IEEE Transaction on electron devices, vol. 27, pp.656-662, 1980.

[6]Othmane M. Synthesis and characterization of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis for applying: electronics and photonics [doctoral dissertation]. Biskra (Algeria): Université Mohamed Khider; 2021.

[7]Bencharef Z. Study of the effect of dopant on oxide thin films for optoelectronic applications [doctoral dissertation]. Biskra (Algeria): Université Mohamed Khider; 2022.

[8]Chaima C. Preparation and characterization of ZnO-based Schottky diode prepared with sol-gel [Mémoire de Mastre]. Biskra (Algeria): Université Mohamed Khider; 2024.

[9]Benkhetta Y. Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications [doctoral dissertation]. Biskra (Algeria): University of Biskra; 2019.

[10]Kouidri N. Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique [doctoral dissertation]. Biskra (Algeria): Université Mohamed Khider; 2019..

[11]Maache A**.** Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel [doctoral dissertation]. Sétif (Algeria): Université Ferhat Abbas Sétif 1; 2021.

[12]Yahia A**.** Optimization of indium oxide thin films properties prepared by sol gel spin coating process for optoelectronic applications [doctoral thesis]. Biskra (Algeria): University of Biskra; 2020.

[13]Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. Phys Status Solidi B. 1966;15(2):627-37.

[14] K Y, Temam EG, Saâd R, Barkat H. Effect of film thickness on the electrical and the photocatalytic properties of ZnOnanorods grown by SILAR technique. Phys Scr. 2023; 98(12): 125954.

[15]Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. J Phys E SciInstrum. 1983 ;16(12): 1214.

[16] Benramache S. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium [Thèse de Doctorat]. Biskra, Algérie: Université de Biskra; 2012.

الفصل الثالث: عرض النتائج، تحليلها ومناقشتها

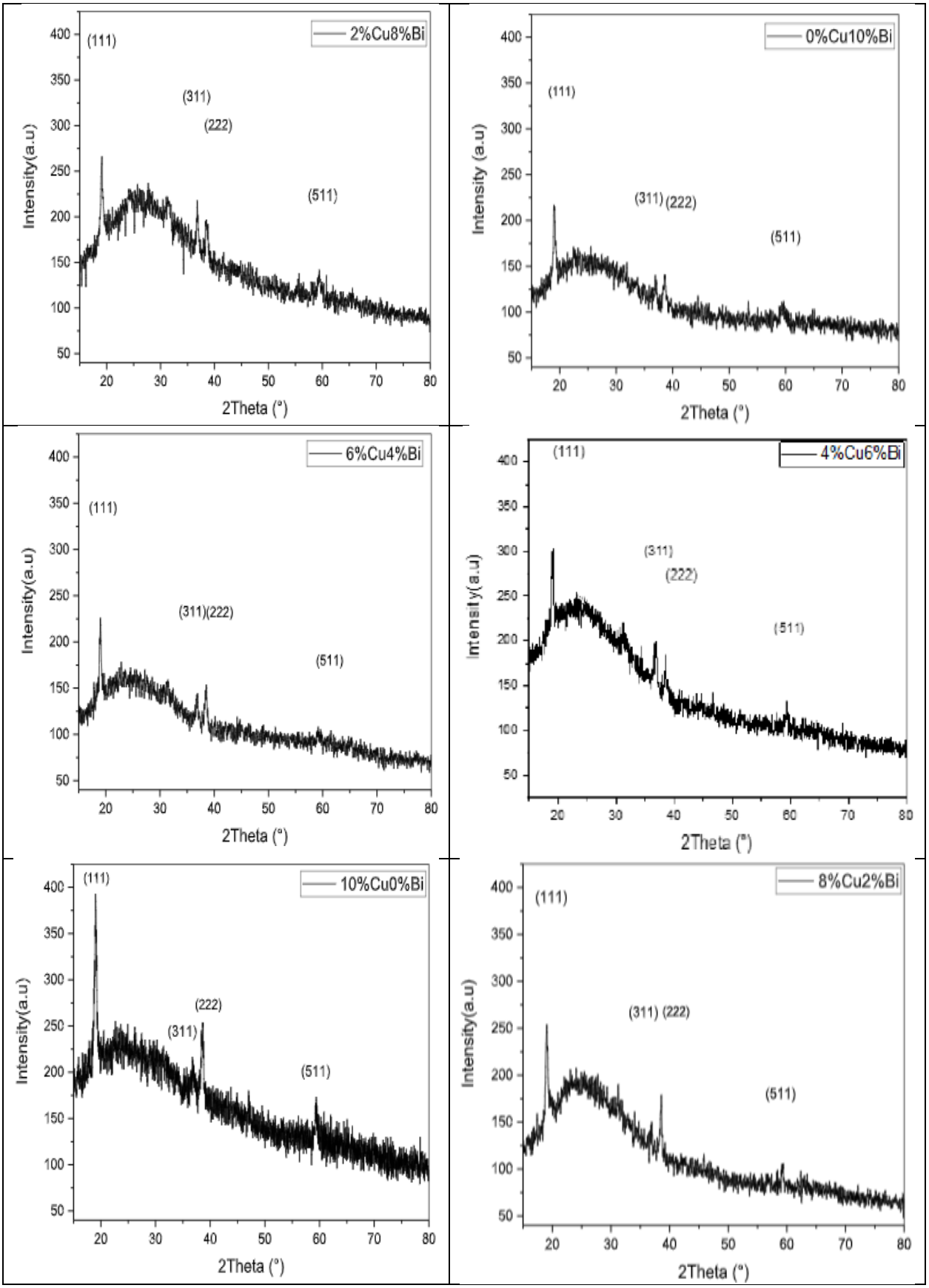
III.1. مقدمة

في هذا الفصل سنتناول تحليل الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المحضر تحت ظروف مختلفة من التطعيم المشترك:(0% Bi -10%Cu)، (2% Bi -8%Cu)، (4% Bi -6%Cu)،(6% Bi -4%Cu)،(8% Bi -2%Cu)،(10% Bi —0%Cu)،من خلال عدة تقنيات منها تقنيات حيود الأشعة السينية (DRX) التي تعطي معلومات حول البنية البلورية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية(UV-visible spectroscopy) وطريقة المسابر الأربعة (Four-point probe).

III.2.الخصائص البنيويةStructural properties

III .1.2.حيود الأشعة السينية XRD

يوضح الشكل (III-1) أنماط حيود الاشعة السينية (X-ray diffraction XRD) لأغشية أكسيد الكوبالت النقية والمطعمة بالتطعيم المشترك بالنحاسCu والبيسميث Bi. حيث نلاحظ من خلال منحنيات أطياف DRX ظهور عدة قمم(Peaks)عند 19.06°، 31.38°، 36.81°، 38.58°، 59.52° تقابل المستويات التالية (111)، (220)، (311)، (222)، (511)على الترتيب، تتوافق هذه النتائج مع بنية الاسبينيل المكعبCo_3O_4وذلك وفق البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 01-073-1701)المدرجة في الشكل (III-2)،حيث لها تناظر المجموعة الفضائية F-43m من الأسبينلCo_3O_4 مع ثابت الشبكة a=8.0835A°.كما لاحظنا أيضا أن الاتجاه (111) هو الأكثر حدة أي له شدة ضوئية عالية. مم يشير إلى أن الاتجاه المفضل يتوافق مع المستوى (111). وهذه النتيجة تتوافق مع دراسات سابقة [2,1].


2%Cu8%Bi
(111)
(311)
(222)
(511)
Intensity(a.u)
2Theta (°)
0%Cu10%Bi
(111)
(311) (222)
(511)
Intensity (a.u)
2Theta (°)
6%Cu4%Bi
(111)
(311)(222)
(511)
Intensity(a.u)
2Theta (°)
4%Cu6%Bi
(111)
(311)
(222)
(511)
Intensity(a.u)
2Theta (°)
10%Cu0%Bi
(111)
(222)
(311)
(511)
Intensity(a.u)
2Theta (°)
8%Cu2%Bi
(111)
(311) (222)
(511)
Intensity(a.u)
2Theta (°)

الشكل (1-III): أطياف الأشعة السينية DRX للشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بالنحاس والبسميث عند نسب مختلفة.

Name and formula

Reference code:	01-073-1701
Compound name:	Cobalt Oxide
Common name:	Cobalt dicobalt(III) oxide
ICSD name:	Cobalt Oxide
Empirical formula:	Co_3O_4
Chemical formula:	Co_3O_4

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8,0835
b (Å):	8,0835
c (Å):	8,0835
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm^3):	6,05
Volume of cell (10^6 pm^3):	528,20
Z:	8,00
RIR:	4,48

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	024210
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	024210
Temperature Factor:	ITF. Chalkogenides of the transition elements. VI. X-Ray, neutron, and magnetic investigation of the spinels Co3 O4, Ni Co2 O4, Co3 S4, and Ni Co2 S4. e d a (FD3-MZ). AB2X4.

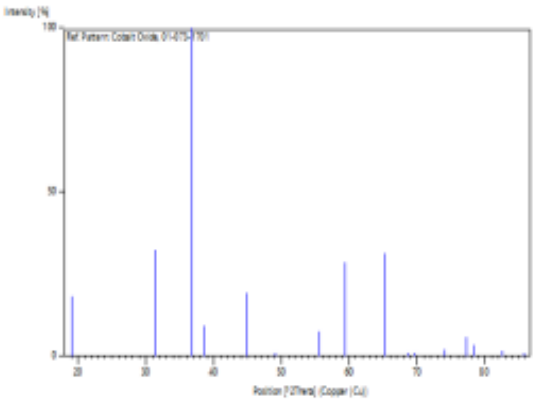
References

Primary reference:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure:	Knop, O., Reid, K.I.G., Sutarno, Nakagawa, Y., *Can. J. Chem.*, **46**, 3463, (1968)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,66701	19,001	18,1
2	2	2	0	2,85795	31,272	32,4
3	3	1	1	2,43727	36,848	100,0
4	2	2	2	2,33351	38,550	9,3
5	4	0	0	2,02087	44,813	19,4
6	3	3	1	1,85448	49,086	0,1
7	4	2	2	1,65004	55,658	7,6
8	5	1	1	1,55567	59,360	28,8
9	4	4	0	1,42897	65,239	31,4
10	5	3	1	1,36636	68,633	1,2
11	4	4	2	1,34725	69,746	0,1
12	6	2	0	1,27811	74,125	2,0
13	5	3	3	1,23272	77,347	5,9
14	6	2	2	1,21863	78,411	3,3
15	4	4	4	1,16675	82,632	1,7
16	5	5	1	1,13192	85,769	0,7

Stick Pattern



الشكل(2-III):بطاقة الدولية للقياسات(JCPDS 01-073-1701) .

2.2.III.تحديد ثابت الشبكة:

لتحديد ثابت الشبكة لشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بالبسميث والنحاس، قمنا بحسابه من خلال زاوية الانعراج الموافقة للهدب (111) باســـتخدام العلاقة(5-II). الجدول (III——1) يلخص النتائج المتحصل عليها.

الجدول (1-III): الخصائص البلورية للشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بالنحاس والبسميث.

نسبة التطعيم لِCu	نسبة التطعيم لBi	a (A°)	hkl	d_{hkl}	2θ
0%	10%	8.0333	(111)	4.638	19.14
2%	8%	8.0661	(111)	4.657	19.06
4%	6%	8.0281	(111)	4.635	19.15
6%	4%	8.0991	(111)	4.676	18.98
8%	2%	8.0731	(111)	4.661	19.04
10%	0%	8.1164	(111)	4.686	19.03

3.2.III.الحجم الحبيبي والانخلاع والتشوه:

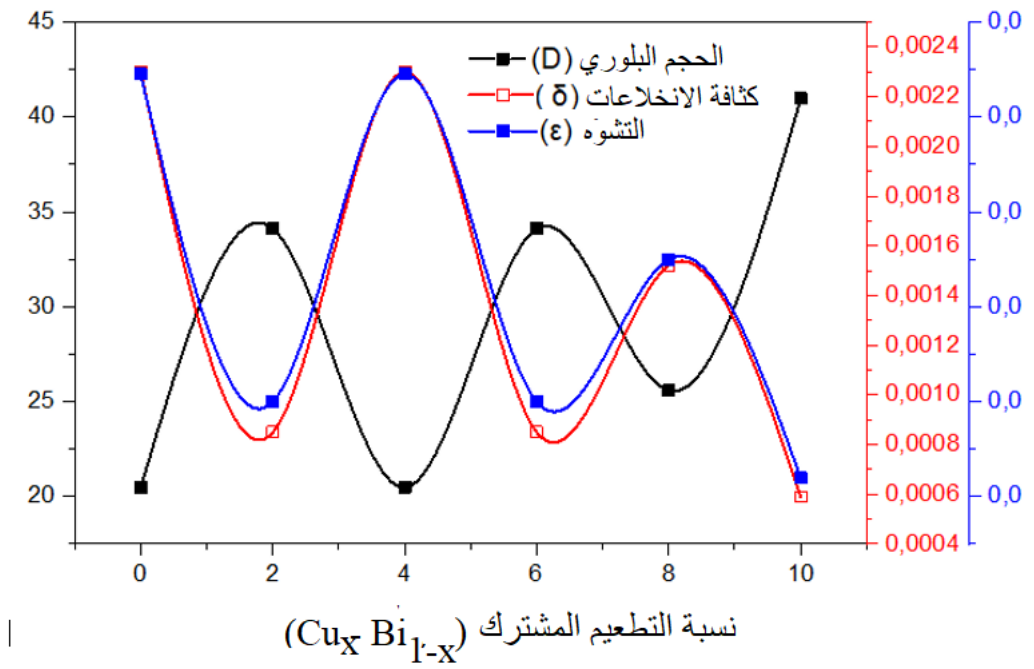
تم حساب الحجم الحبيبيD، كثافة الانخلاع δوالتشوه Εبالاعتماد على العلاقات (6-II)،(7-II) و(8-II). يلخص الجدول (2-III)القيم المناظرة لحجم الحبيبي وكثافة الانخلاع والتشوه لجميع العينات

الجدول (2-III):قيم المتغيرات البنيوية لأغشية Co_3O_4المطعمة بالنحاس والبسميث.

نسبة التطعيم Cu	نسبة التطعيم Bi	السمك d(nm)	β(rad)	D(nm)	ε	Δ
0%	10%	326.71	0.0069	20.4838	0.0017	0.0024
2%	8%	370.72	0.0041	34.1299	0.0010	0.0009
4%	6%	430.35	0.0069	20.4841	0.0017	0.0024
6%	4%	392.52	0.0041	34.1259	0.0010	0.0009
8%	2%	410.05	0.0055	25.5995	0.0014	0.0015
10%	0%	405.91	0.0034	40.9610	0.0009	0.0006

توضح المنحنيات(3-III) تغيرات كل من الحجم البلوري وكثافة الإنخلاعات والتشوه بدلالة نسب التطعيم المختلفة، حيث نلاحظ أن حجم الحبيبات يتغير بشكل تذبذبي، حيث تتراوح قيمتها بين 20.48إلى 40.96 nm، وأنه أكبر قيمة حجم الحبيبي عند (0% Bi -10%Cu) بلغت40.96 nm، قد يرجع هذا الاختلاف الى الاختلاف في سمك العينات. العلاقة بين سمك الأغشية الرقيقة (film thickness) والحجم البلوري (crystallite size)ليست مباشرة دائمًا، لكنها مرتبطة بشكل غير مباشر عبر ميكانيكيات النمو البلوري والتراص البنيوي أثناء الترسيب. قد ينتج هذا عن تأثر الديناميكا الحرارية وحركية نمو البلورات بوجود النحاس، ربما من خلال آليات مثل زيادة حركة الذرات أو تغيرات في طاقة السطح [4,3].

وتعرف كثافة الانخلاع δ بأنها عيب خطي يمتد داخل البلورة وهي كقيمة عددية تحدد كمية العيوب داخل الشبكة البلورية. أما بالنسبة إلى التشوه ε فهو أيضا يعبر عن نسبة العيوب في حدود الحبيبات وكذلك التشوهات التي طرأت على الشبكة البلورية بسبب الاجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والطبقة المتحصل عليه، حيث نلاحظ من الشكل (3-III) أن حجم الحبيبات يتناسب تناسبا عكسيا مع متوسط الإجهاد والتشوه وقد يؤدي ذلك إلى زيادة العيوب والمساحات الفارغة في البنية البلورية مع تناقص حجم الحبيبات والعكس صحيح، أي أن كل من كثافة الانخلاع والتشوه يؤثران سلبا على جودة تبلور الأفلام الرقيقة.

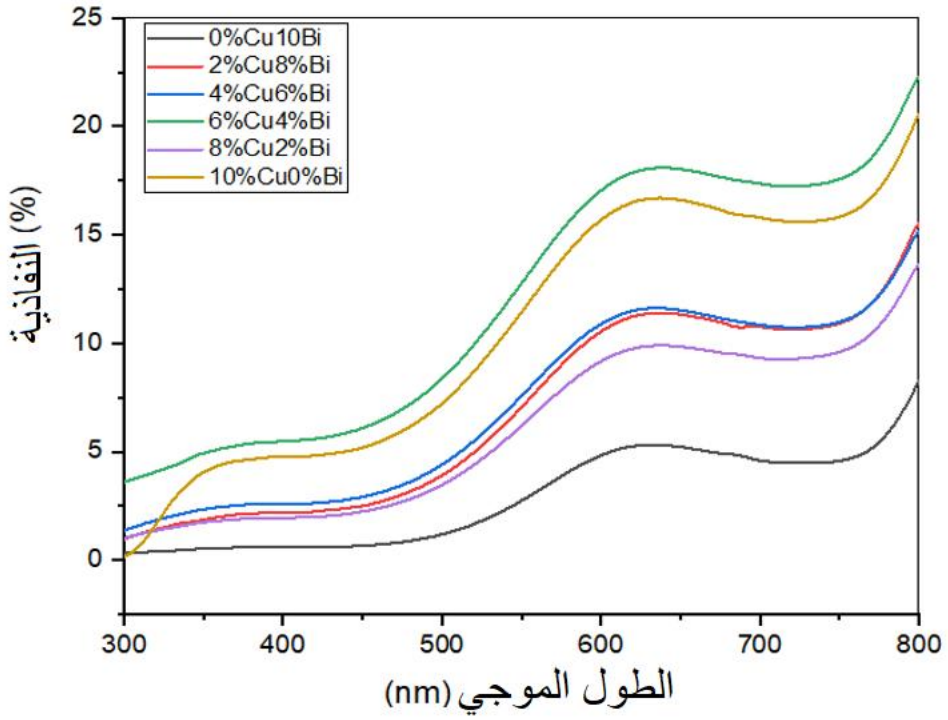


الشكل (3-III): تغيرات كل من حجم البلوري (D) وكثافة الانخلاع (δ) والتشوه (ε) لأكسيد الكوبالت المطعم بالنحاس والبسميث.

3.III.الخصائص البصريةOptical properties

1.3.III. النفاذية

تمت دراسة النفاذية ضمن مجال الأطوال الموجة (300-800 nm) للشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم بنحاس وبسميث بنسب مختلفة، المترسبة بتقنية الانحلال الحراري بالرش، حيث يوضح الشكل(4-III) العلاقة البيانية لأطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي.



الشكل(III-4): أطياف النفاذية الضوئية لأكسيد الكوبالت المطعم بدلالة لطول الموجة.

لقد أوضحت النتائج أنا النفاذية تزداد بزيادة الأطوال الموجية للأغشية الرقيقة، نلاحظ أن أقل نفاذية هي تلك الخاصــة بالفيلم المطعم (10% Bi-0%Cu)، مع زيادة نســبة التطعيم بالنحاس نلاحظ تحســن في قيمة النفاذية، حيث أعلى قيمة كانت عند الفيلم المطعم (4% Bi-6%Cu)، حيث بلغت22% على المجال (600-800 nm).

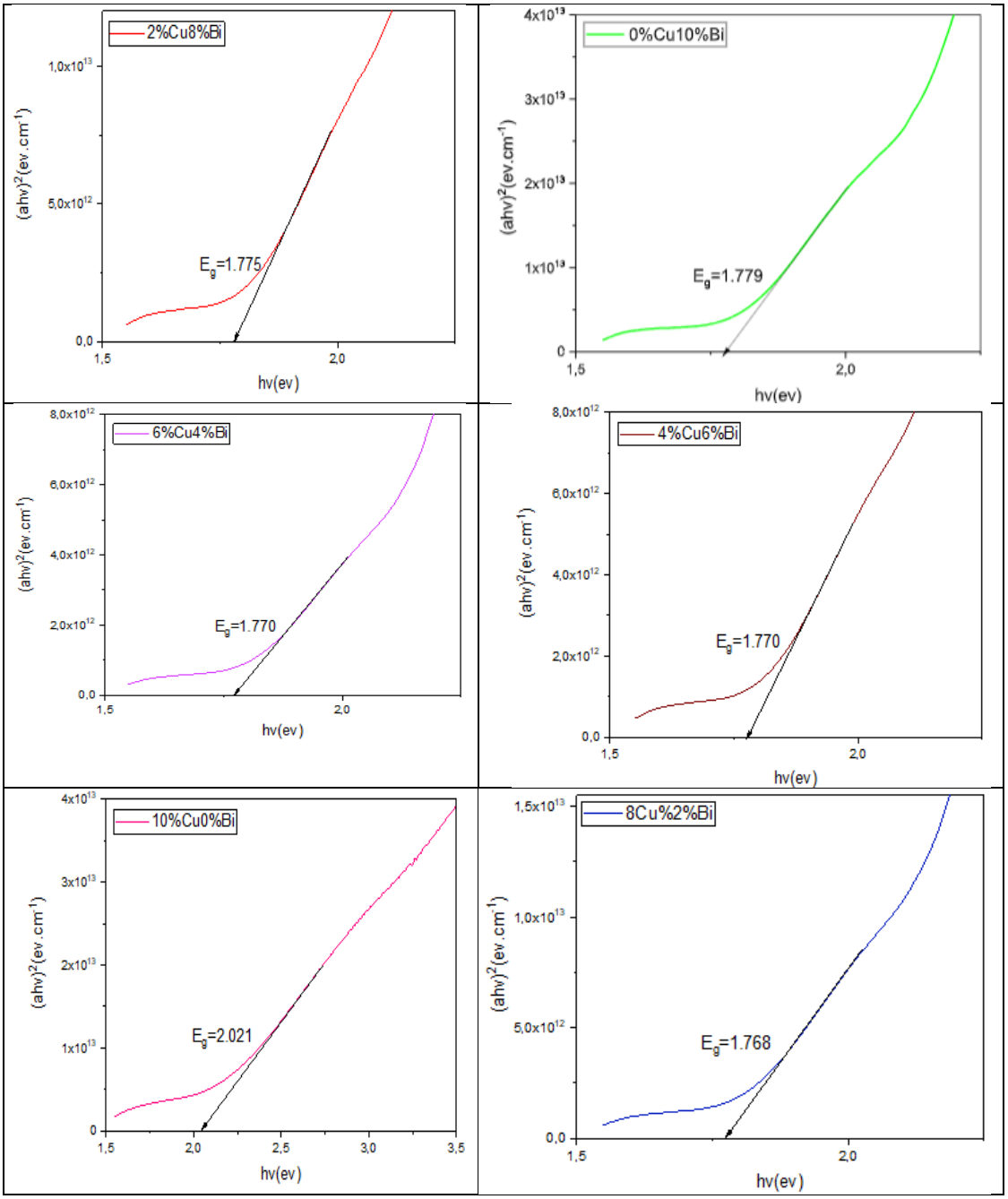
تتميز أطياف النفاذية بشكل عام بوجود منطقتين للامتصاص تقعان بين(300-600nm)، وبين (600-800nm)، ويفسر ذلك بظاهرة انتقال الشحنة ($O^{2-} \rightarrow Co^{+2}$) في النطاق الأول و($O^{2-} \rightarrow Co^{+3}$) في النطاق الثاني للأغشية Co_3O_4، يشير هذا إلى وجود طاقتين لفجوة النطاق كما هو موضح في الأدبيات العلمية[4,2,1].

2.3.III. الفاصل الطاقي Eg

يتم تحديد قيم الفاصل الطاقي من خلال علاقة(Tauc) (15-II)، حيث يتم إنشاء التمثيل البياني لدالة $(\alpha hv)^2$ بدلالة المتغير في طاقة الفوتون(hv) ثم رسم مماس يقطع منحنيات الطاقة أين تمثل نقاط التقاطع مع محور الفواصل قيم الفاصل الطاقي[5]، الشكل (5-III) يوضح كيفية تعين قيم الفاصل الطاقي لأكسيد الكوبالت مطعم بالنحاس والبسميث. تم تسجيل النتائج في الجدول (3-III).

الجدول (3-III): قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأكسيد الكوبالت المطعم بـCu وBi.

نسبة التطعيم لCu	0%	2%	4%	6%	8%	10%
نسبة التطعيم لBi	10%	8%	6%	4%	2%	0%
Eg (eV)	1.779	1.775	1.770	1.770	1.768	2.021
Eu (eV)	0.94	1.04	1.13	1.14	1.20	0.57



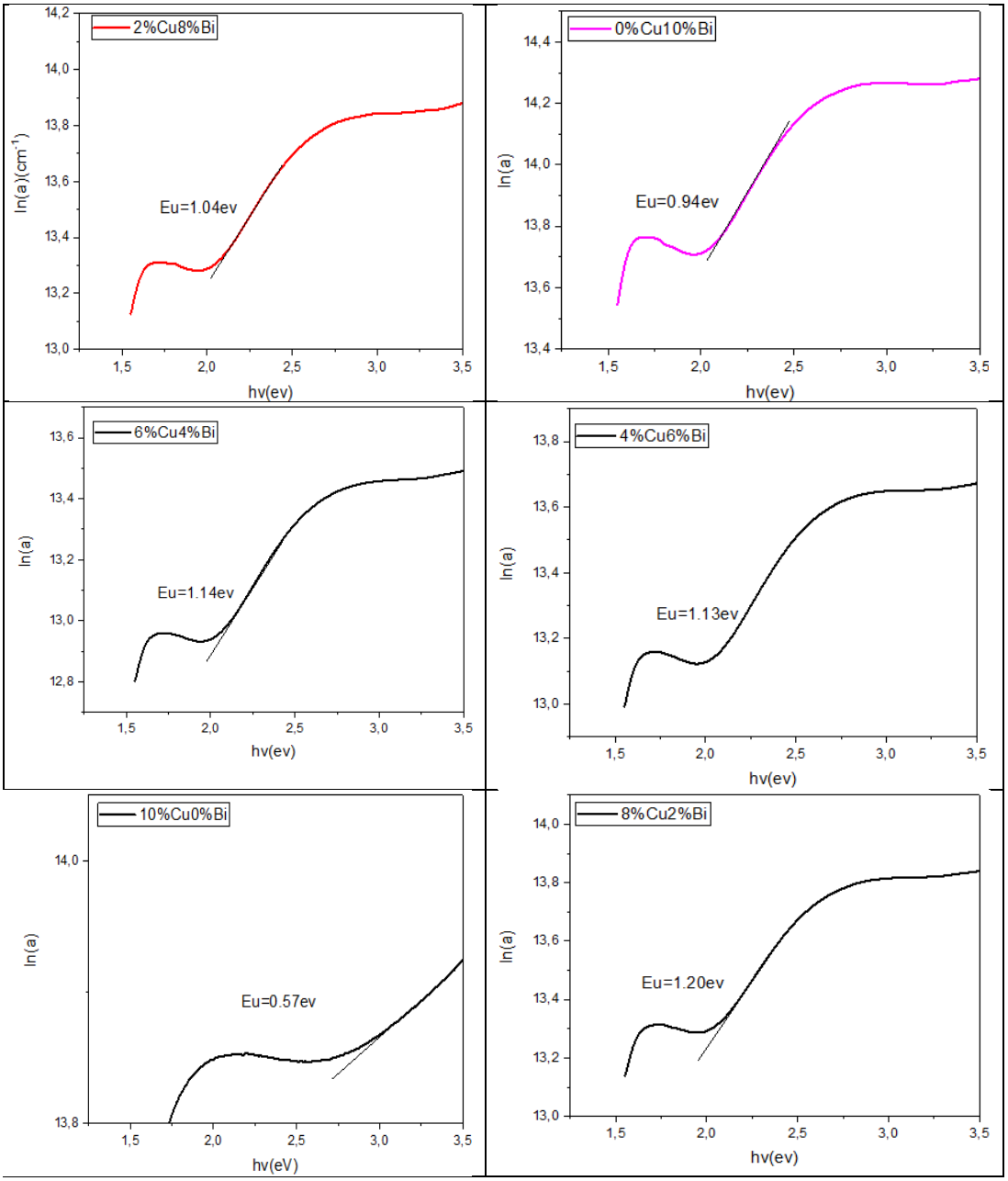
الشكل (5-III): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة (hv) لطبقات الرقيقة من أكسيد الكوبالت Co_3O_4 المطعم بنسب مختلفة من النحاس والبسميث.

من خلال الجدول نلاحظ أن هناك تغير في فجوة الطاقة وتتراوح قيمتها بين(2.021-1.768eV)، حيث أنه مع زيادة نسبة النحاس ونقصان نسبة البسميث نلاحظ تناقص في طاقة الفجوة لأكسيد الكوبالت

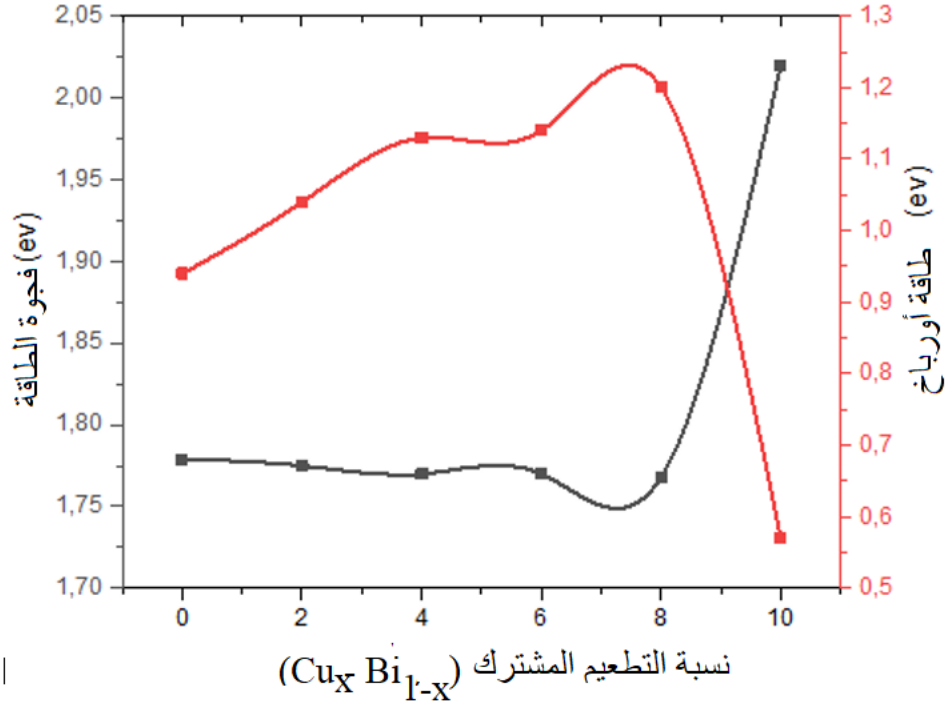
عند نســـبة تطعيم (2% Bi-8%Cu) لتتزايد بعد هذه القيمة إلى أعلى طاقة (2.021ev) وجدت عند (0% Bi-10%Cu). يمكن تفسير هذا الانخفاض في Eg بتكوين مستويات طاقة موضعية بالقرب من حافة حزمة التكافؤ، مما يؤدي إلى امتصـــاص فوتونات ذات طاقة أقل، وبالتالي زيادة الانتقالات الإلكترونية وتقليل الفاصـــل الطاقي. هذا يســـبب انزياحًالحواف الامتصـــاص نحو أطوال موجية أكبر مما يؤدي الى تناقص طاقة الفجوة يمكن ان يعود هذا الانخفاض الى اســـتبدال كاتيون النحاس والبســـميث بأيونات الكوبالت في مواقع الشـبكة البلورية مما يسـبب في تضـيق الفجوة[6]. إن الانخفاض في طاقة الفجوة قد يشير الى تحسين النمو البلوري وتقليل الحصر الكمومي quantum confinement، حيث تقل المسافات المتاحة لحركة الالكترونات والفجوات [7,1]. يمكن القول ان هناك الكثير من العوامل التي تؤثر على فجوة الطاقة منها نوع الغشاء المحضر وطريقة الترسيب وحجم البلورة، تشوه الشبكة، تركيز المادة الاولية.

III.3.3.طاقة اورباخEu

يتم تحديد طاقة أورباخ من خلال رسم منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hv)كما موضح في الشكل(III-6)، اين E_u تمثل طاقة أورباخ وهو ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص[5].نلاحظ من خلال الجدول(III-3)أن قيم طاقة اورباخ لشرائح أكسيد الكوبالت المطعمة تتزايد مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس ونقصان نسبة التطعيم بالبسميث. يمثل الشكل(III-7)تغير الفجوة الطاقة وطاقة أورباخ لأغشية Co_3O_4 بدلالة نسب التطعيم المختلفة، حيث نلاحظ أن العلاقة بين طاقة أورباخ وفجوة الطاقة علاقة عكسية، هذا ناتج عن زيادة عدد الحالات الإلكترونية الموضعية داخل الفجوة الطاقة نتيجة اضطرابات البنيوية و تشويه للشبكة البلورية وخلق عيوب بلورية، هذه الحالات تسمح بامتصاص فوتونات ذات طاقة أقل، مما يقلل من E_g ويرفع E_u[8].



الشكل (6-III):منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) لطبقات الرقيقة من أكسيد الكوبالت Co_3O_4 المطعم بنسب مختلفة من النحاس وبسميث.



الشكل (III-7): تغيرات طاقة فجوة وطاقة اورباخ بدلالة نسب التطعيم المشترك لـ Cuو Bi.

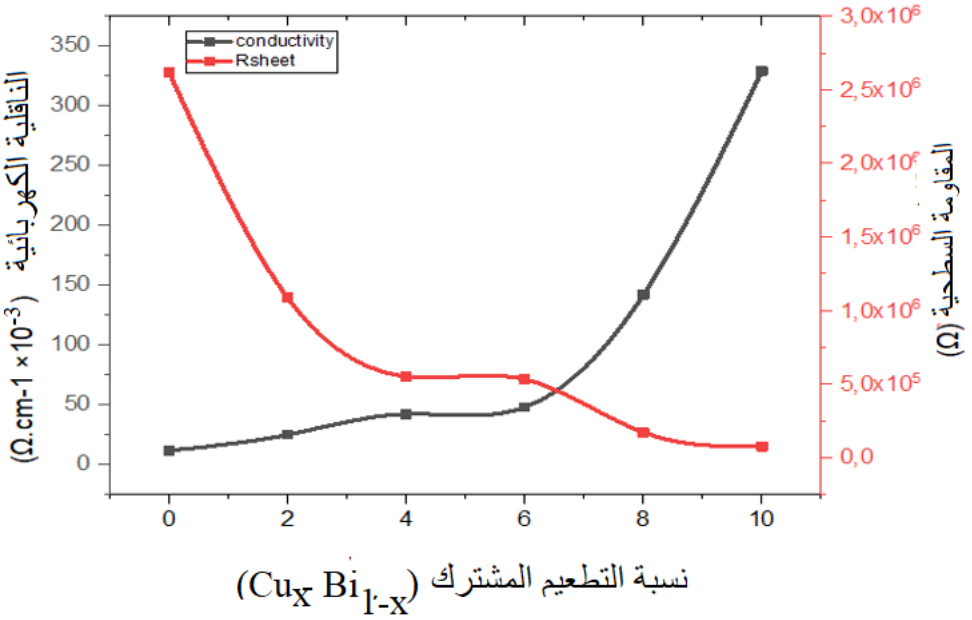
III.4. الخصائص الكهربائيةElectrical properties

تم قياس التباين في الناقلية الكهربائيةσوالمقاومة السطحية R_{sh} لأغشية أكسيد الكوبالت بتقنية النقاط الأربع ودونت النتائج في الجدول (III-4). تُظهر النتائج تذبذبا فيقيم المقاومة (Rsheet) وانخفاضًـــا في المقاومة النوعية، مع زيادة قيم الناقلية الكهربائية كلما زاد التطعيم بـ Cu.

الجدول (III-4): ملخص النتائج المتحصلة عليها بطريقة النقاط الأربعة.

نسبة التطعيم Cu	0%	2%	4%	6%	8%	10%
نسبة التطعيمBi	10%	8%	6%	4%	2%	0%
المقاومة السطحية $R_{sh}(\Omega)$ $\times 10^4$	262.00	108.69	550.93	531.79	171.92	749.20
المقاوميةρ (Ω .cm)	60.85	40.29	23.71	20.87	7.05	3.04
الناقلية الكهربائية $\sigma(\Omega.cm)^{-1}\times 10^{-3}$	11.68	24.82	42.18	47.91	141.85	328.83

يوضح الشكل (III-8) تغيرات الموصلية الكهربائية والمقاومة السطحية للشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم. نلاحظ هناك علاقة عكسية بين الموصلية الكهربائية والمقاومة السطحية، كما نلاحظ زيادة في قيم الموصلية الكهربائية مع الزيادة في نسب التطعيم ب Cu إلى أن وصلت الحد الأدنى $328.83(\Omega.m)^{-1}$. يُعزى هذا الارتفاع بشكل رئيسي إلى زيادة تركيز الناقلات (الفجوات). ويُعزى انخفاض المقاومة الملحوظ مع زيادة معامل الامتصاص إلى زيادة تركيز الفجوات في نطاق التكافؤ نتيجةً للانتقالات الإلكترونية إلى نطاق التوصيل والفجوات الناتجة عن عدم توازن شبكة الأكسجين في حبيبات Co_3O_4 من النوع P [9].



الشكل(III-8): منحنى تغيرات الموصلية الكهربائية والمقاومة السطحية بدلالة نسب التطعيم.

المراجع:

[1]Bencharef Z, Benkhetta Y, Messemeche R, Belhamra N, Rahmane S, Chala A. Remarkable reactions of doped and Co-doped Co3O4 thin films synthesized by spray pyrolysis technique for enhanced catalytic degradation of methylene blue dye under sunlight irradiation. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2025;138(2):1079-1093.

[2]Hafas S, Belhamra N, Bencharef Z, Redjouh N, Gasmi B, Rahmane S. Impact of copper-doped cobalt oxide thin films on the photocatalytic degradation of methylene blue dye under sunlight irradiation. React KinetMechCatal. 2025;1-18.

[3]BouhafKherkhachi I, Attaf A, Saidi H, Bouhdjar A, Bendjdidi H, Benkhetta Y, Azizi R, Aida MS. Structural morphological, optical and electrical characterization of spray ultrasonic deposited SnSO2 thin film. Opti; 2016.

[4]Lakehal A, Bouaza A, Benrabah B, Dalache CH, Benhebal H. Characterization of Mn-doped Co3O4 thin films prepared by sol gel-based dip-coating process. High Temperature Materials and Processes;2018.

[5]Yousra K, Temam EG, Saâd R, Barkat H. Effect of film thickness on the electrical and the photocatalytic properties of ZnOnanorods grown by SILAR technique. PhysicaScripta. 2023;98(12):125954.

[6]Saadi B, Rahmane S, Temam EG. Structural, optical and electrical properties of spray deposited indium-doped Cr2O3. J Opt; 2023.

[7]Hettal S, Ouahab A, Rahmane S, Benmessaoud O, Kater A, Sayad M. Effect of the number of dips on the properties of copper oxide thin films deposited by sol-gel dip-coating technique. Iran J Mater Sci Eng. 2022;19(1).

[8]Zahan M, Podder J. Surface morphology, optical properties and Urbach tail of spray deposited Co3O4 thin films. J Mater Sci Mater Electron. 2019;30(4):4259–69.

[9]Kouidri N, Rahmane S. Effect of cobalt chloride concentration on structural, optical and electrical properties of Co3O4 thin films deposited by pneumatic spray. J New Technol Mater. 2020;10(01):56-62.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم تحضير أغشية أكسيد الكوبالت المطعم بالنحاس بالبسميث $Co_3O_4:Cu_x-B_{1-x}$ بنسب مختلفة(0% Bi -10%Cu)، (2% Bi -8%Cu)، (4% Bi -6%Cu)، (6% Bi -4%Cu)، (8% Bi -2%Cu)، (10% Bi -0%Cu)،على الركائز الزجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolysis عند درجة حرارة 400°C ،حيث استعملنا كلورير الكوبالت ($CoCl_2$،H_2o) كمصدر لعنصر الكوبالت بتركيز مولاري (C=0.2 mol/l) وكلوريد النحاس $CuCl_2$ كمصدر للنحاس Cu وكلوريد البزموت $BiCl_3$ ،اين تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لأغشية المطعمة.

- تمت دراسة الخصائص البنيوية بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية DRX، اين أظهرت النتائج أن الأغشية المحضرة ذات بنية مكعبة متعددة البلورات من نوع الاسبينيل والاتجاه السائد (111) هو المفضل لأغشية أكسيد الكوبالت المطعمة، كما وجدا أنحجم الحبيبي يتناسب عكسيا مع كل من δ وε، ويعود ذلك الى زيادة العيوب والمساحات الفارغة في البنية البلورية مع تناقص حجم الحبيبات والعكس صحيح.
- شخصت الخواص البصرية للأغشية المحضرة بتقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، اين سمحت الدراسة البصرية من خلال منحنى النفاذية في مجال الاطوال الموجية (300-800 nm) فقد وجدا ان النفاذية تزداد بزيادة الأطوال الموجية للأغشية الرقيقة ،حيث أن أقل قيمة للنفاذية سجلت للفيلم المطعم بنسبة(0% Cu – 10% Bi) واكبر قيمة 22%عند العينة المطعّمة بنسبة (6% Cu – 4% Bi)مما يدل على تحسن النفاذية، كما لحظ أن العينة لمطعمة ب (0% Bi -10%Cu) تملك أكبر قيمة للفاصل الطاقي و أقل قيمة لطاقة أورباخ، مما يدل على زيادة عدد الحالات الإلكترونية الموضعية داخل الفجوة الطاقة نتيجة اضطرابات البنيوية.
- من خلال دراسة الخصائص الكهربائية باستخدام تقنية المسابر الأربعة، حيث لوحظ زيادة في قيم الناقلية الكهربائية مع الزيادة في نسب التطعيم ب Cuإلى أن بلغت أعلى قيمة عند $(\Omega.m)^{-1}$ 328.83 ، حيث يرتبط تحسن الناقلية الكهربائية بزيادة تركيز الفجوات في المادة، نتيجة الانتقالات الإلكترونية واختلال في شبكة الأكسجين داخل بنية Co_3O_4.

الملخص

قمنا في هذا العمل بترسيب شرائح الرقيقة من أكسيد الكوبالت المطعم بالنحاس وبالبسميث على ركائز زجاجية بتقنية الانحلال الحراري بالرش عند درجة حرارة400°C بنسب مختلفة، الهدف من هذه التجربة دراسة تأثير التطعيم المشترك بالنحاس(Cu)والبزموث (Bi)على الخصائص الفيزيائية (البنيوية، البصرية والكهربائية) لأفلام أكسيد الكوبالت (Co_3O_4).لتوصيف هذه العينات، استخدمنا عدة تقنيات، مثل حيود الأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وطريقة النقاط الأربع.

أظهرت حيود الأشعة السينية أن الأغشية الرقيقة المترسبة ذات طبيعة متعددة البلورات ولها بنية مكعبة من نوع الإسبنيل وفق الاتجاه المفضل(111)، أما التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن أعلى قيمة للنفاذية سجلت عند22%للعينة المطعّمة بنسبة(6% Cu – 4% Bi)م، كما لوحظ أن العينة ذات نسبة(10%Bi –0%Cu)تمتلك أكبر فجوة طاقوية وأدنى طاقة أورباخ، حيث أن زيادة العيوب البنيوية والتشوه في الشبكة البلورية تؤدي إلى ظهور حالات إلكترونية موضعية داخل الفجوة،أماطريقةالنقاط الأربعة فقد شهدت تحسنا واضحا في الناقلية الكهربائية من 11.68 إلى $328.83\ (\Omega.m)^{-1}$مع ارتفاع نسبة البزموث وانخفاض النحاس. يعود هذا التحسن إلى زيادة تركيز الفجوات، الناتجة عن انتقالات إلكترونية إلى نطاق التوصيل، وكذلك اختلال توازن شبكة الأكسجين في بنيةCo_3O_4.

الكلمات المفتاحية: أفلام رقيقة Co_3O_4، المنشطات Cu-Bi، تقنية الانحلال الحراري، الخواص الفيزيائية.

Summary

In this work, thin films of cobalt oxide Co-doped with copper and bismuth were deposited on glass substrates by spray pyrolysis at a temperature of 400°C with different ratios. This experiment aims to study the effect of co-doping with copper (Cu) and bismuth (Bi) on the physical properties (structural, optical, electrical) of thin films of cobalt oxide (Co_3O_4). To characterize these samples, several techniques were used, such as X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, and the four-point probe method.X-ray diffraction showed that the deposited thin films are polycrystalline and have a cubic spinel structure with the preferred orientation (111). Ultraviolet-visible spectroscopy showed that the highest transmittance value was recorded at 22% for the sample doped with (6% Cu- 4% Bi), indicating an improvement in transmittance. It was also observed that the sample with the ratio (10% Bi – 0% Cu) possesses the largest energy gap and the lowest Urbach energy, as the increase in structural defects and distortion in the crystal lattice leads to the appearance of localized electronic states within the gap.As for the four-point probe method showed a clear improvement in electrical conductivity from 11.68 to 328.83 $(\Omega\cdot m)^{-1}$ with the increase in the bismuth ratio and decrease in copper. This improvement is attributed to the increase in hole concentration resulting from electronic transitions to the conduction band and the imbalance of the oxygen network in the Co_3O_4 structure.

Keywords: Co_3O_4 thin films, Cu-Bi doping, spray pyrolysis technique, physical properties.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des SE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة

Département des Sciences de la matière

قسم :علوم المادة

Filière: Physique

شعبة :الفيزياء

جامعة محمد خيضر بسكرة
قسم علوم المادة
كلية العلوم الدقيقة

تصريـح شرفـــي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

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

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): بلقاسمي لمياء .....

تخصص: فيزياء المادة المكثفة الصفة: طالب سنة ثانية ماستر

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 205143019 الصادرة بتاريخ: 2019/10/09

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة ..... قسم: علوم المادة .....

والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة

عنوانها: تأثير التشعيع المشترك على خواص الطبقات الرقيقة بأكسيد الكوبالت CoO .....

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

التاريخ: 2025/05/26

إمضاء المعني بالأمر