

مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

بن طالب منال

بوعيشة صليحة

يوم: 25/09/2020

دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة
بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.م.ب	بلحمره نجاه
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.م.أ	أعراب لويزة
مؤطرا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.د	بلحسن عقبة

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبتوفيقه لنا أتمنا عملنا وبتحقيقه لآمالنا.
والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله الطاهرين وصحبه الميامين.
نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ صاحب الفضل في اتمام هذا العمل بإذن الله الاستاذ
المحترم

بلحسن عقبة

لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملنا على هذه المذكرة ولم يبخل علينا بملاحظاته وتوجيهاته
ووقته، فله جزيل الشكر على صبره وتعاونه معنا نسأل الله له دوام الصحة والعافية
وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما نتقدم بالشكر الجزيل الى لجنة المناقشة لقبولها مناقشة المذكرة
ونتقدم بالشكر والامتنان للأستاذتين الفاضلتين:

الأستاذة أعراب لويضة

والأستاذة بلحمرمة ماجدة

كما أتقدم بالشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر الفيزياء والكيمياء لجامعة محمد خيضر بسكرة،
وفي نهاية هذا العمل لا يسعني إلا أن أشكر كل أساتذة مشواري الدراسي.

الإهداء

كل الحروف لا تستطيع إيجاد الكلمات الصحيحة ... كل الكلمات لا تستطيع

التعبير عن الامتنان والحب والاحترام والتقدير ...

إلى والديّ الأعزّاء:

عبد الرحمان ومسعودة "صليحة"

عبد الله و خضرة "منال"

الكثير من العبارات مهما كانت معبرة، لا يمكنها إظهار درجة الحب و

المودة لدي لكما. لم تتوقفوا أبداً عن دعمي وتشجيعي طوال سنوات

دراساتي، كنتم دائماً حاضرين بجانبني لتواسوني عند الحاجة. ادعو الله

سبحانه وتعالى ان يمنحكما الصحة والسعادة والعمر المديد حتى أتمكن من تسديد القليل من بحر خيركم.

إلى إخوتي وأخواتي الأعزاء

أتمنى لكم حياة مليئة بالصحة والسعادة.

إلى كل عائلتي، الصغار والكبار

إلى زوجي العزيز من كنت دائماً في ذهني وفي قلبي وسندا لي: دخيل عبد الرزاق "منال"

إلى أصدقائي الأعزاء

أية، ايمان، و داد وسامية

من كنتم دائماً في ذهني وفي قلبي، أنتم إخوان لي.

أتمنى لكم حياة مليئة بالصحة والسعادة.

إلى كل دفعة الفيزياء 2020

فهرس المحتويات

I.....	قائمة الاشكال والصور	19
IV.....	قائمة الجداول	21
V.....	قائمة الرموز والمصطلحات	
19 .	المقدمة العامة	
21	مراجع المقدمة العامة	
I. الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)		
24.....	1.1. مقدمة:	
24.....	2.1. تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO:	
26.....	3.1. اهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	
26.....	4.1. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	
27	5.1. الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	
27	1.5.1. الخصائص الكهربائية:	
29.....	2.5.1. الخصائص الضوئية:	
35.....	6.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:	
35.....	1.6.1. الحالة الذاتية:	
35	2.6.1. الحالة المطعمة:	
37	7.1. الانتقالات الالكترونية في اشباه النواقل:	
37	1.7.1. الانتقالات المباشرة (DIRECT ELECTRONIQUE TRANSITIONS):	

فهرس المحتويات

372.7.I الانتقالات الالكترونية غير المباشرة:
388.I أبرز تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة:
399.I أكسيد النيكل(NiO) :
401.9.I البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):
412.9.I الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO):
413.9.I الخصائص الكهربائية:
424.9.I الخصائص الضوئية:
425.9.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل (NiO):
436.9.I التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO):
4410.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس و أكسيد النحاس:
4511.I الكوبالت (CO):
4612.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت (CO) :
4713.I خلاصة:
49مراجع الفصل الأول

II.الفصل الثاني : طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

541.II مقدمة:
542.II مفهوم الاغشية الرقيقة:
553.II مبدأ ترسيب الاغشية الرقيقة:
554.II طرق تحضير الغشية الرقيقة:
561.4.II الطرق الفيزيائية:
561.1.4.II الترسيب الفيزيائي (PVD) :
572.1.4.II الاقتلاع بالليزر:

فهرس المحتويات

582.4.II الطرق الكيمائية:
581.2.4.II الترسيب الكيمائي للأبخرة (C.V.D):
592.2.4.II طريقة الرش بالإنحلال الكيمائي الحراري:
605.II وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالانحلال الكيمائي الحراري:
616. II اليات نمو الاغشية الرقيقة:
637.II تقنيات وصف الاغشية الرقيقة:
641.7.II الخصائص البنيوية:
641.1.7.II حيود الاشعة السينية:
642.1.7.II مبدأ حيود الاشعة السينية:
653.1.7.II المستويات الشبكية:
654.1.7.II قانون براغ:
665.1.7.II جهاز انعراج الاشعة السينية:
676.1.7.II المعلومات البنيوية:
692.7.II مطيافية الاشعة تحت الحمراء:
701.2.7.II مبدأ مطيافية الاشعة تحت الحمراء:
702.2.7.II كيفية عمل الجهاز:
713.7.II الخصائص الضوئية:
721.3.7.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية:
732.3.7.II تحديد معامل الامتصاص:
743.3.7.II تحديد الفاصل الطاقى:
754.3.7.II تحديد طاقة اورياخ:
755.3.7.II قياس السمك وقرينة الانكسار:
764.7.II الخصائص الكهربائية:
761.4.7.II تقنية المسابر الأربعة:
778.II خلاصة:
78مراجع الفصل الثاني

III. الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

841.III مقدمة:
----	-------------------

فهرس المحتويات

84	2.III ترسبب الأغشفة الرقفة بفقنة الرش بالانحلل الكفمفانف الحرارف:.....
85	1.2.III التركفب الفرفبف للرش بالانحلل الكفمفانف الحرارف (SPRAY PYROLYSIS):.....
87	2.2.III فحففر الاغشفة الرقفة:.....
87	1.2.2.III الشروف الفرفبفة لفحففر اغشفة ذات نوعفة ففة ففة:.....
88	2.2.2.III فهففة القوافع الزفافة:.....
89	3.2.2.III فحففر المفلول المسفءم فف فحففر اغشفة اكسفة النفكل (NIO):.....
90	4.2.2.III فحففر المفلول للففنات المطفمة:.....
92	5.2.2.III فرسبب الاغشفة الرقفة:.....
93	3.III الفصائف البنفوفة للأغشفة المحضرة:.....
93	1.3.III انعراج الاشعة السففنة:.....
94	2.3.III فءفءف فوابف الشبكة البلورفة:.....
94	3.3.III القء الففبف (D):.....
96	4.3.III كفافاة الانفلاع (A) والانفعال المفوسف (E):.....
97	5.III الفصائف الضوئفة:.....
97	1.4.III النفاذفة:.....
98	2.4.III الفافل الطاقف:.....
100	5.III الفصائف الكهربائفة:.....
100	1.5.III المقافمة السطففة والنافلفة:.....
101	2.5.III النافلفة الكهربائفة والقء الففبف:.....
102	6.III الفلاصة:.....
103	مراجع الفصل الفالف.....

106الخاتمة العامة
-----	---------------------

قائمة الاشكال والصور

الصفحة	رقم وعنوان الشكل
24	الشكل (1.I): مخطط توضيحي لعصابات طاقة النواقل، العوازل وانصاف النواقل عند $0K^{\circ}$ [2].
32	الشكل (2.I): طيف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاص والانعكاس) [10].
36	الشكل (3.I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [26].
37	الشكل (4.I): أنواع الانتقالات في اشباه النواقل [22].
38	الشكل (5. I) : تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [27].
39	الشكل (6.I): هيكل أكسيد النيكل [28].
40	الشكل (7.I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [10].
41	الشكل (8.I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حراري مختلفة بالنسبة 2.5h [11].
43	الشكل (9.I): تطبيقات أكسيد النيكل [30].
45	الشكل (10.I): عينة من معدن الكوبالت [36].
53	الشكل (1.II): مخطط يوضح بنية الطبقة الرقيقة [5].
55	الشكل (2.II): الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الاغشية الرقيقة [9].
56	الشكل (3.II): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [10].
57	الشكل (4.II): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [12].
58	الشكل (5.II): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [18].
60	الشكل (6.II): مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.
61	الشكل (7.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة [24].
62	الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح الالتحام [24].
62	الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الاغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو الاغشية الرقيقة [24].
64	الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [27].

قائمة الأشكال والصور

65	الشكل (11.II): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين [29].
66	الشكل (12.II): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم [24].
66	الشكل (13.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية [30].
67	الشكل (14.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [24].
69	الشكل (15.II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [24].
70	الشكل (16.II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [6].
70	الشكل (17.II): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [12].
71	الشكل (18.II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [24].
72	الشكل (19.II): تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي.
74	الشكل (20.II): منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي [24].
76	الشكل (21.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [24].
85	الشكل (1.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.
86	الشكل (2.III): صورة لجهاز الرش المستعمل.
87	الشكل (3.III): صورة للركائز زجاجية.
88	الشكل (4.III): صورة لوسائل المستخدمة في تحضير الطبقات الرقيقة.
89	الشكل (5.III): مادة كلوريد النيكل.
90	الشكل (6.III): مادة كلوريد النحاس وكلوريد الكوبالت على الترتيب.
91	الشكل (7.III): خطوات تحضير المحلول.
92	الشكل (8.III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس والكوبالت.
94	الشكل (9.III): منحني تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.
95	الشكل (10.III): البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049).
96	الشكل (11.III): العلاقة بين حجم البلورات، متوسط الانفعال وكثافة الإنخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس والكوبالت بنسب مختلفة.

قائمة الأشكال والصور

97	الشكل (12.III): أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس والكوبالت (NiO: Cu-Co).
98	الشكل (13.III): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس والكوبالت.
100	الشكل (14.III): يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة الفاصل الطاقي (E_g) .
101	الشكل (15.III): يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) والقد الحبيبي (D) بدلالة الفاصل الطاقي (E_g) .

قائمة الجداول

الصفحة	رقم وعنوان الجدول
25	الجدول (1.I): بعض اكاسيد المعادن.
27	الجدول (2.I): يمثل خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة.
28-27	الجدول (3.I): يبين الفاصل الطاقى لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة.
38	الجدول (4.I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل.
40-39	الجدول (5.I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل.
41	الجدول (6.I): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.
42	الجدول (7.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.
43	الجدول (8.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس.
44	الجدول (9.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس.
45	الجدول (10.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co).
90	الجدول (1.III): احجام المحاليل المطعمة اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.
94	الجدول (2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الاشعة السينية (XRD).
95	الجدول (3.III): ملخص نتائج كثافة الإنخلاعات والتشوه.
98	الجدول (4.III): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالنحاس والكوبالت.
99	الجدول (5.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (Rs) و (σ) بتقنية المسابر الاربعة.

قائمة الرموز والمصطلحات

FTC	معامل الجودة (Ω^{-1})
T	النفذية (%)
R_S	المقاومة السطحية (Ω)
d	سمك الطبقة (nm)
c	معامل التصحيح
v	فرق الجهد (V)
i	شدة التيار (A)
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)
N	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)
L	متوسط المسير الحر
V	سرعة الحرارية للإلكترون (m/s)
I_T	شدة الشعاع النافذ
I_0	شدة الشعاع الساقط
R	الانعكاسية
I_R	شدة الشعاع المنعكس
n	معامل الإنكسار
K	معامل الخمود
A	الامتصاصية
I_A	شدة الضوء الممتصة

قائمة الرموز والمصطلحات

h	ثابت بلانك (j.s)
W	تردد البلازما (rad/s)
C	سرعة الضوء (3.10^8 m/s)
N_e	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})
E_{g0}	الفاصل الطاقى للمادة الأساسية (eV)
E_p	طاقة فونون
E_g	الفاصل الطاقى (eV)
ΔE_g	مقدار انزياح الفاصل الطاقى (eV)
\vec{K}_p	المتجه الموجى (1/cm)
a	ثابت الشبكة (Å)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (Å)
D	القذ الحبيبي (nm)
E_n	سوي طاقة (eV)
E_u	طاقة أورباخ (eV)
TC	معامل التسيج
m	الكتلة (g)
a_{th}	قيمة ثابت الشبكة النظري (Å)
a_p	قيمة ثابت الشبكة التجريبي (Å)
C	التركيز المولى (mol/L)
M	الكتلة المولية (g/mol)
V	الحجم (L)

r نصف قطر ايني (nm)

الرموز اليونانية

ρ المقاومة الكهربائية للمادة ($\Omega \cdot \text{cm}$)

μ حركية الكهربائية ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)

τ زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)

α معامل الامتصاص (cm^{-1})

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

λ الطول الموجي ب (cm)

λ_g طول موجة إمتصاص الفاصل الطاقى (nm)

λ_p طول موجة إمتصاص البلازما (nm)

ν تواتر موجة الضوء

ν_p تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات ($1/\text{cm}$)

ϵ السماحية الكهربائية النسبية

ϵ_0 سماحية الفراغ

ϵ_∞ السماحية عند التردد العالية جدا

θ زاوية براغ ($^\circ$)

β قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)

$h\nu$ الطاقة الضوئية (ev)

δ كثافة الإنخلاعات (Lines/m^2)

ϵ الانفعال المتوسط

الاختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
عصابة التكافؤ	BV
عصابة النقل	BC
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
أكسيد النيكل المطعم بالنحاس والكوبالت	Cu-Co: NiO
انعراج الأشعة السينية	XRD
الفوق البنفسجية	UV
المرئية	VIS
تحت الحمراء	FT-IR
قيمة العرض عند منتصف أعلى القمة	FWHM
البطاقة الدولية القياسية	JCPDS

المصطلحات

English

Transmittance

Absorbance

Absorbtion coefficient

Reflectance

Refractive

Crystalline

DielectricConstant

العربية

النفاذية

الإمتصاصية

معامل الامتصاصية

الإنعكاسية

معامل الاكسار

متبلور

ثابت العزل

قائمة الرموز والمصطلحات

Density	الكثافة
Diract Electronic Transitions	الانتقالات الالكترونية المباشرة
Doping	التطعيم
Electrical Conductivity	الناقلية الكهربائية
Electrical Mobility	الحركية الكهربائية
Electrical properties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقى
Electronic Transitions	الانتقالات الالكترونية
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقى الغير مباشر
Inter planner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
NearInfraredregion	تحت الحمراء القريبة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Cobalt	الكوبالت
Copper	النحاس
Joint Committe of Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية القياسية
Optical properties	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Pure	نقى
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف النواقل

قائمة الرموز والمصطلحات

Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالانحلال الحراري
SprayerNozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
Average grain size	معدل القد الحبيبي
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد انكب العلماء والباحثون على دراسة أشباه النواقل على اختلاف أنواعها ومواصفاتها منذ أوائل القرن التاسع عشر لما أظهرته من ميزات وتطبيقات صناعية جمة، وفي العقود الأخيرة زاد الاهتمام بها أكثر لولوجها في جل الصناعات الإلكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية والتجارية العالميتين، من جهة ومن جهة أخرى أظهرت تطبيقات مهمة في تكنولوجيا النانو إذا حضرت بشكل أغشية رقيقة نانومترية التركيب، ولقد سمح تحضير المادة بشكل أغشية رقيقة بمعرفة الكثير من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها وهي بشكلها الطبيعي، ومن أهم أنواع الأغشية الرقيقة أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة [1].

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907 م من قبل العالم (Karl Badeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكاديوم [2-3] ، وبعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [4-5] ، لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [6-7] ، كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو المجال المغناطيسي أو المجال الكهربائي، وهذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية والصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية [8] و الإلكترونيك والإلكترونيات البصرية والبطاريات [5-9] وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة والمتحسسات الغازية [9] والكثير من التطبيقات الأخرى. نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء. حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [10]. ومن أهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وتمتاز بمواصفات فيزيائية وكيميائية جيد [2].

يعد أكسيد النيكل (NiO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية و كهربائية ومغناطيسية فريدة و متميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كمادة ضديدة الفيريمغناطيسية مثل شاشات العرض المسطحة (LCD) والمتحسسات الغازية وفي صناعة الليزر والمرشحات والطلاءات غير العاكسة، وكذلك يمكن استخدامها كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية الإلكترونية [11].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغيرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (NiO) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب وذلك بعدة مواد من بينها (Zn) الذي أدى إلى زيادة التبلور، زيادة النفاذية و زيادة الفاصل الطاقوي [12] ، كذلك تم التطعيم بالنحاس (Cu) ووجد خلال حيود الأشعة السينية أن المتجه (111) هو اتجاه النمو المفضل، أيضا تناقص قيمة الفاصل الطاقوي بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) [13].

من خلال هذا العمل سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم بالنحاس والكوبالت على الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية (NiO) النقية والمطعمة بالكوبالت والنحاس بنسب مختلفة، والمحضرة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

يمكن ان نلخص فكرة هذا العمل من خلال ثلاث فصول كالآتي:

✓ **الفصل الاول:** تناول دراسة نظرية لاهم المعلومات والمفاهيم حول الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به، كذلك تم تسليط الضوء على اكسيد النيكل (NiO) وخواصه المتعددة ثم القاء نظرة عن مميزات وخواص النحاس والكوبالت.

✓ **الفصل الثاني:** سنقدم فيه تعريفا عاما للأغشية الرقيقة وأهم طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية للأغشية، كما سيتم التطرق فيه إلى شرح موجز لبعض طرق وأجهزة المعاينة والتوصيف المستعملة في تعيين خصائص الأغشية المحضرة كطيف انعراج الأشعة السينية، وطيف نفاذية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وقياسات المقاومة الكهربائية بطريقة المسابر الأربعة.

✓ **الفصل الثالث:** وفيه سنعرض أهم النتائج التجريبية المحصل عليها والتي تخص الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس والكوبالت بغية التعرف على مدى تأثير التطعيم بالنحاس والكوبالت على هذه الأغشية.

مراجع المقدمة العامة

مراجع باللغة العربية:

- [1] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [2] ع. دقة و ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص اغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [3] ل. سقني "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [4] م. ع منصور، ي. ح محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم، المجلد 23، العدد 2، 2012.
- [5] ب. ك. محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية اوكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [9] م، بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية والتكنولوجيا، الحجم. 30، العدد 6، 2012.
- [10] غ. سرحان أحمد الدليمي، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 25، العدد 2، 2012.
- [12] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnXO Ni_(1-X) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [13] ف. شاكر هيثم، تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص التركيبية وفجوة الطاقة البصرية لأغشية اكسيد الننيكل الثانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية، العدد (6)، المجلد (24)، ص (1572)، (2016).

مراجع باللغة الاجنبية:

- [6] T. J. Coutts and D. L. Young and X. Li, “ Characterization of Transparent Oxides”(1990).
- [7] N. M. Revindra and V. K. Sriva,“ Infrared Physics ”, 22(1982) 81.
- [8] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [11] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronic transitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, 2012, p. 57-67.
-

الفصل I

دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I. الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

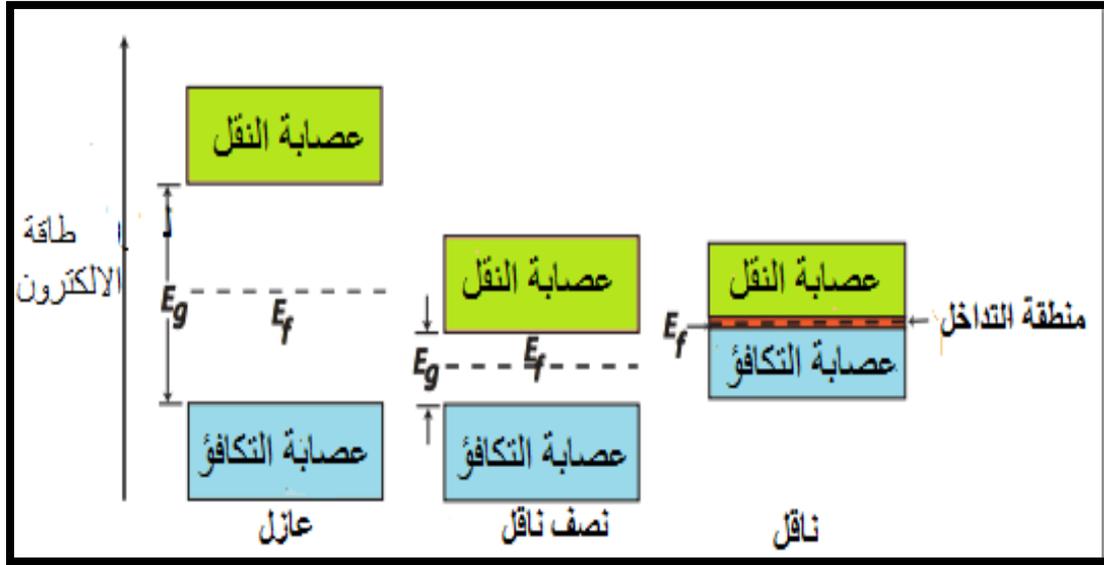
1.1. مقدمة:

إن الهدف المنشود في هذا الفصل هو التعرف على هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز تطبيقاتها وأهم خصائصها الكهربائية والضوئية ومن بينها أكسيد النيكل الذي سيكون محل الدراسة.

2.1. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

في ظل نظريات عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة الى 3 أصناف كبرى وهي: النواقل والعوازل واشباه النواقل في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) متداخلين وهذا ما يسمح بحرية حركة الإلكترونات. بينما في اشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الإلكترونات يفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ والمسماة بفجوة الطاقة (الفاصل الطاقى) ورمزها (E_g)، في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5 eV فنكون عندها نتكلم عن العوازل [1].

فالأكاسيد الناقلة الشفافة عبارة أيضا عن اشباه نواقل منحطة (اي مستوى فيرمي يقع قريب من عصابة النقل او حتى داخلها) في حال ما كانت نسبة التطعيم ل TCO عالية. وهذا يشير الى ان عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة وهذا ما يجعلها ناقلة إضافة على ذلك فإنها تمتلك فاصل طاقي يتراوح ما بين ($3-4 \text{ eV}$) مما يمنعها من امتصاص الفوتونات Ph التي تمتلك أقل من E_{ph} من الفاصل الطاقى E_g ($E_g > E_{ph}$) يتراوح ويجعلها شفافة للضوء المرئي كما تمتلك TCO فائضا من الإلكترونات وهذا الفائض يكون نتيجة عيوب بنيوية خلل ستكيومتري للأكسيد او التطعيم بالمواد المناسبة ويساهم التطعيم ب مواد مختلفة في خاق ثغرات او شوائب مما يزيد من اعداد الإلكترونات الحرة وبالتالي ترتفع الناقلية لتصبح مواد ناقلة.



الشكل (1.I): مخطط توضيحي لعصابات طاقة النواقل، العوازل وانصاف النواقل عند $0K^{\circ}$ [2].

تعرف الاكاسيد الناقلة الشفافة بانها عبارة عن اكاسيد معادن أي انها متكونة من ذرات معدن وذرات اكسجين يرمز لها (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين، Y, X اعداد ستوكيومترية.

تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية، قد تكون نصف ناقل من نوع (p) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب) او تكون نصف ناقل من نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات والجدول (1.I) يوضح بعض أنواع الاكاسيد الناقلة الشفافة:

الجدول (1.I): بعض اكاسيد المعادن [3].

TCO (نوع p)	TCO (نوع n)
NiO	ZnO
TeO ₂	WO ₃
Ag ₂ O	TiO ₂

3.I. اهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

- تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة بكونها أنصاف نواقل عددا كبيرا من مميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات نذكر:
 - ✓ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر [4].
 - ✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية (400-800nm) [5].
 - ✓ مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Négative Thermal Coefficient) مما يؤدي الى زيادة توصيلته الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة [4].
 - ✓ يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية او من خلال التغير في مقاومتها [4].

4.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في جل التطبيقات من الأفضل استعمال أكاسد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة، بمعنى ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي، إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة في التطبيقات، السمك وكذلك التقنية المستعملة، إن كل هذه العوامل تؤثر على كيفية اختيار المواد من (TCO) في التطبيقات العملية. وفي هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية والضوئية الأكاسيد (TCO) من طرف العالم (G.ekcaah) سنة 1976 [6]، ويعرف بالنسبة بين النفاذية (T) والمقاومة السطحية (R_S) ويرمز له بالرمز (F_{TC}) ويسمى بمعامل الجودة ووحدته (Ω^{-1}) ويعطى بالعلاقة (1.I) [3]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (1.I)$$

حيث:

F_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1}).

T : النفاذية.

R_S : المقاومة السطحية (Ω) وتساوي:

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad (2.I)$$

حيث:

d : سمك الشريحة.

ρ : المقاومة الكهربائية.

باستخدام المعادلة (1.I) يمكن مقارنة العديد من (TCO)، إذا كان امتصاص (TCO) مرتفعا جدا تكون التوصيلية منخفضة جدا. أفضل الاكاسيد الناقلة الشفافة يكون لديه توصيلية عالية وامتصاص منخفض للعيان وعامل جودة عالي بين ($0 - 7 \Omega^{-1}$) [7].

5.I. الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بثلاث خصائص مهمة شفافية للضوء عالية جدا، ناقلية كهربائية جيدة. إن جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [8].

1.5.I. الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة في عام (1970) [8]. ومن اهم هذه الخصائص نذكر:

- ✓ الفاصل الطاقي (E_g).
- ✓ الناقلية الكهربائية.
- ✓ المقاومة السطحية.
- ✓ الحركية μ .
- ✓ تركيز حاملات الشحنة ونوعها.

الجدول (2.I): يمثل خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة [3].

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

• عرض الفجوة الطاقية الممنوعة لTCO :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض تتغير من (3.01 – 4.6 eV)، يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها:
 نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب. الجدول (3.I) يوضح بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة [9].

الجدول (3.I): يبين الفاصل الطاقى لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة [10].

الفاصل الطاقى (eV)	TCO
4.2 – 3.6	SnO ₂
3.3 – 3.2	ZnO
4.2	ITO
4 – 3.6	NiO
أكبر من 3	ZTO

• الناقلية الكهربائية والمقاومية:

تعرف الناقلية الكهربائية (cm⁻¹. Ω⁻¹) σ والمقاومية (cm.Ω) ρ بالعلاقة التالية [8]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot n \cdot \mu \quad (3.1)$$

حيث:

q : شحنة حاملات الشحنة.

n : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

• المقاومة السطحية:

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة إذن يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية [11]. وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة وسمك الطبقة. فالمقاومية تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها [12]. فالمواد التي

لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [4]. ويرمز للمقاومية ب (R_S) ووحدتها هي (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (6.I) [11]:

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad (4.I)$$

حيث:

d : سمك الطبقة (nm).

كما تعرف بالعلاقة التالية (7.I) [10]:

$$R_S = c \left(\frac{V}{i} \right) \quad (5.I)$$

حيث:

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532.

v : فرق الجهد .

i : شدة التيار.

• حركية الشحنات μ (الحركية الكهربائية):

الحركية تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية [13]. وكما ذكرنا الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعرف الحركية بالعلاقة (8.I) حيث وحدتها ($cm^2/s.v$) [14].

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (6.I)$$

حيث:

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ : زمن استرخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

V_f : سرعة فرمي للإلكترون.

L : المسار الحر بين تصادمين.

m^* : الكتلة الفعالة.

2.5.I الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي [9]. حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في عديد المجالات الصناعية والمختبرية، وتتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر

أساسية هي : النفاذية، الانعكاسية والامتصاصية [10]. وباستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص البصرية (معامل الامتصاص، معامل الانكسار ومعامل الخمود) [9].

• النفاذية:

تعرف النفاذية على انها النسبة بين شدة الاشعاع النافذ عبر المادة الى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة وتعطى النفاذية من خلال المعادلة التالية [11]:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (7.1)$$

حيث:

I_T : هي شدة الشعاع النافذ.

I_0 : هي شدة الشعاع الساقط .

T : هي النفاذية ويعبر عنها ب (%) .

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، ويعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالا فزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، هناك عامل آخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [11].

• الانعكاسية:

تعرف الانعكاسية بانها النسبة بين شدة الضوء المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما، وشدة الضوء الساقط، وتعطى بالعلاقة التالية [6]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \quad (8.1)$$

حيث:

I_R : شدة الشعاع المنعكس ب (A).

R : الانعكاسية ويعبر عنها (%) .

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فإن تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة (12-I) [15]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (9.1)$$

حيث :

n : معامل الانكسار.

K : معامل الخمود.

وعند K=0 فان [16]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (10.I)$$

• الامتصاصية A :

الامتصاصية للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة والشدة الضوء الساقط I_0 . وتعطى بالعلاقة التالية (14-I) [6]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} . 100 \quad (11.I)$$

حيث:

I_A : شدة الضوء الممتصة ب(A).

A : الامتصاصية ويعبر عنها ب (%).

وبما ان التدفق الكلي محفوظ، يمكن ان نكتب [16]:

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

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

• معامل الامتصاص α :

يعرف معامل الامتصاص بانه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [11]:
من الممكن حساب معامل الامتصاص من خلال تطبيق قانون بير-لامبير بالعلاقة (14.I) [17]:

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

حيث:

α : معامل الامتصاص ب (cm^{-1}).

d : سمك الطبقة (cm).

T و R يمثلان النفاذية والانعكاسية على الترتيب.

• معامل الخمود K:

يعرف معامل الخمود K على انه مقدار التوهين الحاصل في شدة الاشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الاشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [11].

من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة (15.I):

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

حيث:

λ : الطول الموجي (cm).

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

• معامل الانكسار:

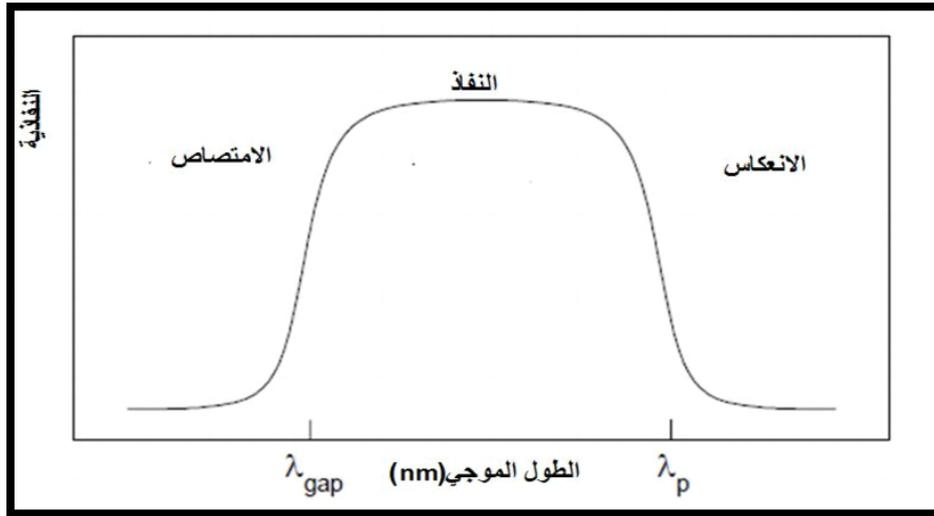
يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) الى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*) [18]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الاتية [19]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (16. I)$$

ان قياس النفاذية والانعكاسية والسمك للأكاسيد الناقلة الشفافة يسمح باستنتاج كل من معامل الاخماد (K) ومعامل الانكسار (n) والفاصل الطاقي (E_g).

يبين منحنى ان طيفي الانعكاس والنفاذ لأكسيد ناقل شفاف محصور بين طولي الموجة λ_g و λ_p يمكن تسمية المجال $[\lambda_g - \lambda_p]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة [20-21].

الشكل (2.I) تعلق طيف النفاذية للمواد (TCO) بكل من λ_g ، λ_p التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي وامتصاص بلازما الالكترونات الحرة على التوالي :



الشكل (2.1): طيف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاص والانعكاس) [10].

في المجال الطيفي اين $\lambda < \lambda_g$ الذي يمثل نطاق الاشعة فوق البنفسجية وتكون عندها طاقة الفوتون أكبر او تساوي من الفاصل الطاقى حيث تمتص الالكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل الى عصابة النقل [10].

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة من (3.6-4.3 eV) ويتوافق هذا الفاصل الطاقى مع اطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 nm الى 400 nm نطاق (UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الفوتونات من BV الى BC كما يمكن في هذا النطاق الموجى تقدير الفاصل الطاقى وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [10]:

$$\alpha^2 \propto (hv - E_g) \quad (17.1)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

v : تواتر موجة الضوء.

h : ثابت بلانك.

E_g : الفاصل الطاقى.

وفي المجال الطيفي اين $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$ يكون الاكسيد الناقل الشفاف في جميع انحاء هذا النطاق والذي يشمل اطوال الموجات المرئية والقريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الاكسيد الشفاف الناقل في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [10].

وفي أطوال الموجات اين $\lambda > \lambda_p$ يكون في نطاق الأشعة تحت الحمراء حيث تنقص نفاذية الأكسيد الناقل الشفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق. ويمكن تفسير انخفاض النفاذية عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج

يتم التعامل من الالكترونات الحرة كبلازما تهتز بتواتر ν_p يتعلق بطول الموجة λ_p والذي يعطى بالعلاقة التالية[6].

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}} \quad (18. I)$$

حيث:

ϵ : السماحية الكهربائية النسبية.

λ_0 : الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس الى اقل قيمة له.

إن الالكترونات الحرة من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند طول الموجي λ_p . حيث تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (I-25) والذي يتعلق بتركيز الالكترونات الحرة Ne، السماحية الكهربائية للمادة ϵ_1 والسماحية في الفراغ ϵ_0 وكذلك الكتلة الفعالة للالكترون m^* كالتالي[6]:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (19. I)$$

وتعطى العلاقة بين طول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p كالآتي (I-26):

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}{N_e q^2}} \quad (20. I)$$

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار (n) والاحماد (k) بواسطة المعادلة التالية (21.I) [16]:

$$\epsilon = (n + iK)^2 \quad (21. I)$$

وتتغير قيم (n) و (k) وفقا لمدى ضوء الطيف.

إذا كان $\lambda > \lambda_p$ او $\nu < \nu_p$ فان الجزء التخيلي للسماحية ϵ يصبح كبيرا والجزء الحقيقي يكون سالبا، هذا يعطي معاملا للانكسار (n) اكبر.

إذا كان $\lambda < \lambda_p$ او $\nu > \nu_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي للسماحية يؤول الى الصفر، بالإضافة الى ان الامتصاص من قبل (TCO) يكون ضعيفا.

ويعطى معامل الانكسار (n) بالعلاقة (22.I)[10]:

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{W_p}{W}\right)^2\right)} \quad (22. I)$$

حيث:

 ϵ_{∞} : السماحية عند الترددات العالية جدا. w, w_p : هما تردد البلازما والقطع من اجل طول موجي معين.**6.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:****1.6.I. الحالة الذاتية:**

إن أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب تدعى بأشباه النواقل الذاتية (من وجهة نظر مثالية)، وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات في حين ستكون عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلية عازلة في هذه الدرجة [22].

ومن جهة اخرى يكون الاكسيد الناقل الشفاف (TCO) ذاتي او نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$ الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقلية الكهربية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الأخذات)، ونحصل على ناقلية من نوع (n) أو (p) [23]، وتتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية بحالتين فأما أن تشغل المواقع الذرية للشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية [24].

2.6.I. الحالة المطعمة:

يمكن زيادة موصيلية اشباه الموصلات النقية وذلك بإضافة شوائب ثلاثية او خماسية التكافؤ الى مادة شبه الموصل النقي بعناية وبمعدل مسيطر عليه [9]. تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الاسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فان شبه الناقل (TCO) ينقسم الى نوعين رئيسيين وذلك حسب نوع الشوائب المضاف اليه [10].

• التطعيم من نوع (n):

في اشباه النواقل يسمى هذا النوع بالنوع (n) الذي يكون فيه حاملات الشحنة الاغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الاقلية هي الفجوات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) الى شبه ناقل نقي، وتكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة [22].

وفي حالة الاكاسيد الناقلة الشفافة يكون التطعيم من النوع (n) وذلك باستبدال ذرة المعدن او الاكسجين، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم وذلك بدرجة مدى ذوبانها في الشبكة البلورية

للأكسيد الناقل الشفاف، مثل التطعيم بذرات النحاس (Cu)، الحديد (Fe) والفلور (F) فهي تعزز الأكسيد الناقل الشفاف من نوع (n)، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم يؤدي الى تطوير هذا السوي وتداخلها مع عصابة النقل، بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، ومنها تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [25].

• التطعيم من نوع (p):

في أشباه النواقل تكون في هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع (n) من اشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع (p). وتكون الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ [26].

وفي حالة الاكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع (P) لا يزال موضوع بحث، وفي السنوات الاخيرة اجريت دراسات تطعيم من نوع (P) على بعض الاكاسيد الناقلة الشفافة، حيث ان اكسيد الزنك هو أكثر انواع الاكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالازوت (N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألنسيوم – نيتروجين (Al-N) [10].

الشكل (3.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة (TCO) نقية و مطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقى الاساسي للمادة و E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم. ويعطي مقدار الازاحة في الفاصل الطاقى بالعلاقة (23.I)، وتكون قيمته موجبة عن فعل (Burstein-Moss) [26]:

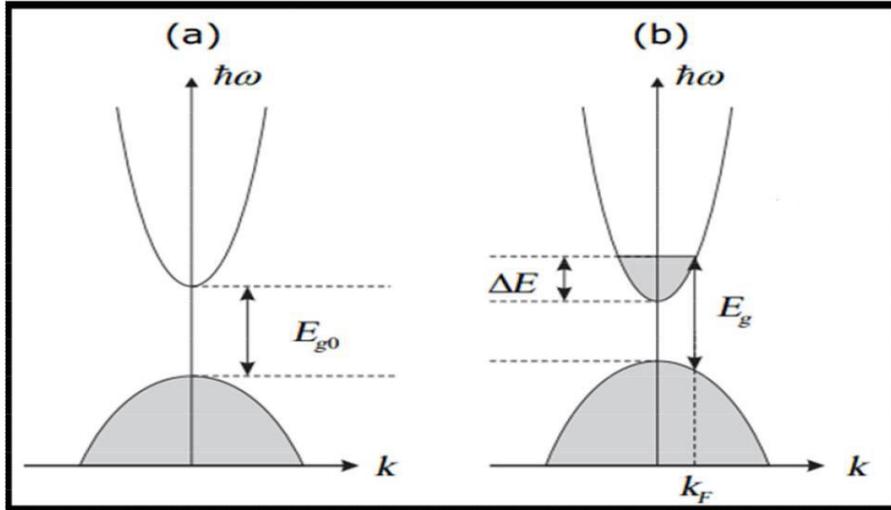
$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (23.I)$$

ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية (30-I):

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3N_e \pi^2)^{-2/3}} \quad (24.I)$$

حيث:

N_e : تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3}).



الشكل (3.I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [26].

7.I. الانتقالات الالكترونية في اشباه النواقل:

هناك نوعان من الانتقالات الالكترونية، وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير مباشرة:

1.7.I. الانتقالات المباشرة (Direct Electronic Transitions):

ويكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ عند نفس النقطة في فضاء (k) ($\Delta k=0$) وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند ($h\nu = E_g$) وهذا النوع يحدث دون تغير ملحوظ في الزخم، وهناك نوعان من الانتقالات المباشرة، فعند حدوث الانتقال بين اعلى واوطى نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فانه يسمى الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition)، اما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى واوطى نقطة فانه يسمى الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition). ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من العادلة التالية [4]:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = (h \nu - E_g)^r \quad (25.I)$$

اذ ان:

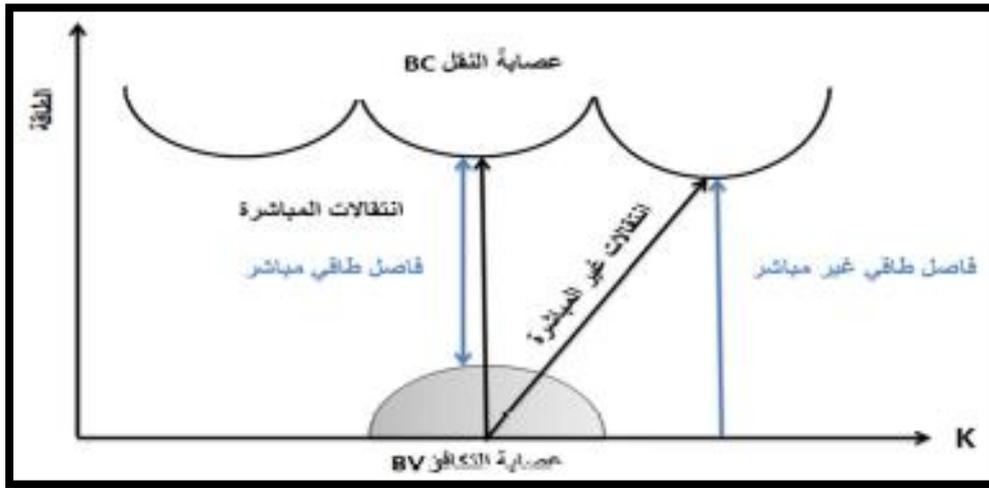
P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

الاس (r) هي قيمة تعتمد على طبيعة الانتقال فاذا كان ($r = 1/2$) يكون الانتقال مباشرا مسموحا، اما إذا كان ($r = 3/2$) فان الانتقال يكون مباشرا ممنوعا [4].

2.7.I. الانتقالات الالكترونية غير المباشرة:

يحصل الانتقال غير مباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة \vec{K} ، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ واية نقطة في

حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة ($\Delta\vec{K} \neq 0$)، وعندها يكون الفاصل الطاقى غير مباشر.



الشكل (4.I): أنواع الانتقالات في اشباه النواقل [22].

8.I. أبرز تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة:

الخصائص المهمة ل (TCO_s) تسمح باستخدامها في العديد من التطبيقات. الشكل (5.I) يوضح بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة، نذكر بعض الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد [27]:

- الشاشات المسطحة.
- تجويف الليزر.
- نوافذ مضادة للتجمد.
- النوافذ التي تعكس الحرارة (المباني، الأفران، ...).
- المرايا والكهروضوئية الكهربائية.
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- الحماية الكهرومغناطيسية.
- جهاز استشعار الغاز.
- تبديد الرسوم الإلكترونية.
- خلايا التربة: نفس الاتصال الأمامي الذي يمر الضوء من خلاله من أجل دخول الخلية الشمسية.



الشكل (5. I) : تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [27].

9.I أكسيد النيكل (NiO) :

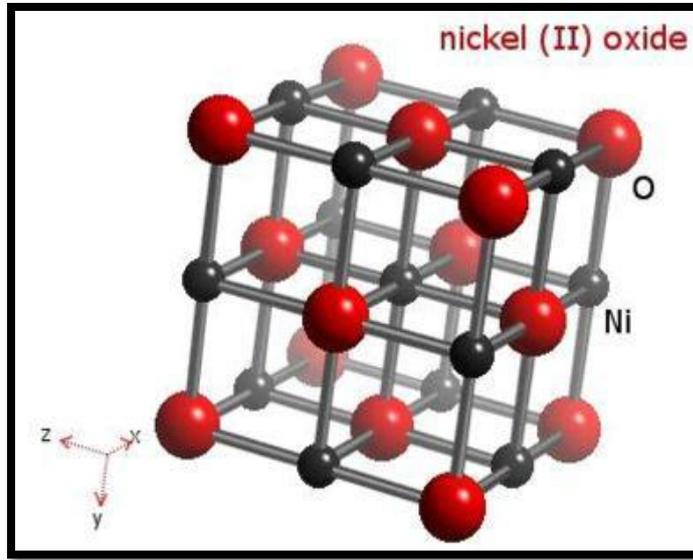
أكسيد النيكل (NiO) هو مركب كيميائي شبه موصل من عائلة الاكاسيد الموصلة الشفافة، يعرف باسم "bunsénite"، ذو توصيلية طبيعية من نوع p [28]، يملك فجوة طاقة واسعة تتراوح ما بين (3.6-4 eV) [9]. يتواجد أكسيد النيكل (NiO) في شكل مسحوق بلوري اما اخضر او اسودا ذات تركيب بلوريا، ويعتبر مادة مستقرة كيميائيا ويتميز بخصائص كهربائية وبصرية هامة وهو عبارة عن مادة ضديدة فيرومغناطيسية [10]. يصنف من اكاسيد المعادن الأساسية ومن مصادره نيترات، الكلوريد والاسيتات. يستخدم في العديد من المجالات التكنولوجية الكثيرة مثل البطاريات، النوافذ الذكية وحساسات الغاز وغيرها من التطبيقات والجدول (4.I) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [28]:

الجدول(4.I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل [28].

18	متوسط العدد الذري
27.35 g	متوسط الكتلة الذرية
6.72 g/cm ³	الكتلة الحجمية
2363 K	درجة حرارة الانصهار
-240 KJ/mol	انتالبي التشكيل في
à atome	

1.9.I. البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل مركب كيميائي صيغته NiO ويعرف باسم أكسيد النيكل الثنائي، ذو تركيب مكعب "CFC" متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم [28] ، حيث ان كل من النيكل والاكسجين يكونان بتكافؤ ثنائي أي (O^{2-} ، Ni^{2+}) كما هو موضح في الشكل (6.I)، حيث تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات (4 ذرات نيكل و 4 ذرات اكسجين) حيث تكون مواقع ايونات الاكسجين (O^{2-}) في رؤوس المكعب بالإضافة الى مراكز الأوجه، وايونات النيكل (Ni^{2+}) في مركز ومنتصف اضلع المكعب، حيث تشكل (O^{2-}) خلية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) وايونات (Ni^{2+}) تمثل الجوار الاقرب [10].



الشكل (6.I): هيكل أكسيد النيكل [28].

وتحتل ذرة الاكسجين الموقع ($1/2 0 0$) بالنسبة لذرة النيكل المرجع ($Ni 0 0 0$) [28]. والمستوى (100) هو مستوى مشترك يتألف من 50% نيكل و 50% اوكسجين، اما المستوي (111) فهو بالتناوب. والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر والجدول (5.I) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [29]:

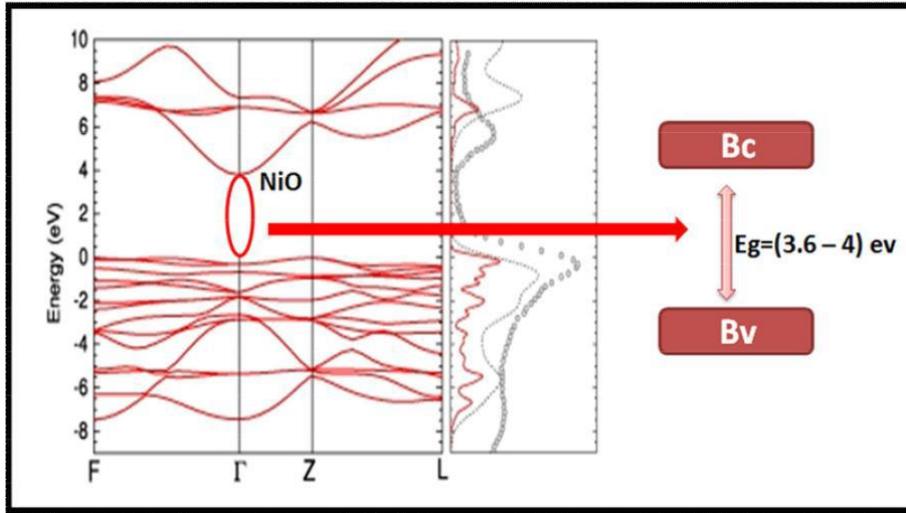
الجدول (5.I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [29].

	NiO
CFC	شبكة

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

2.9.I. الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO):

ان لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقى مباشر يتراوح ما بين (3.6 – 4 eV) ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب. والشكل (7.I) يوضح بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [10]:



الشكل (7.I) : بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [10].

3.9.I. الخصائص الكهربائية:

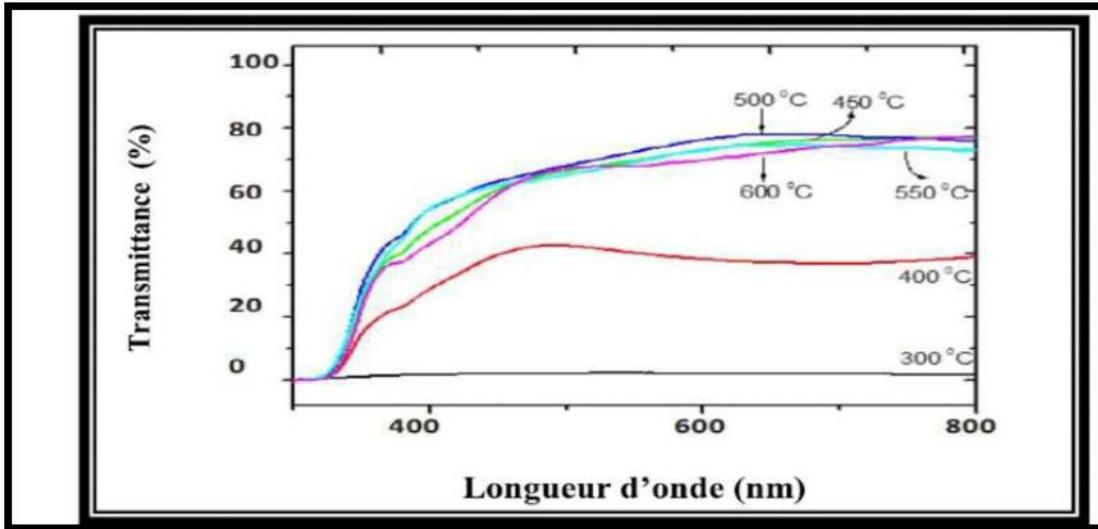
ان أكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة مادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز (106Ω) وكذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة تقدر ب (3.6 – 4 eV)، ويعد أحد المواد الالكترونية المهمة بعد أكسيد التنغيستن، ويملك غشاء أكسيد النيكل كذلك استقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وذو توصيلية من نوع الموجب (type-p). الجدول (6.I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [7]:

الجدول(6.I): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [10].

الناقلية σ	اقل من $10 (\Omega.cm)^{-1}$
الحركية μ	$0.1 - 1 (cm^2/V.s)$
تركيز حاملات الشحنة N	$10^{18} - 10^{19} (cm^{-3})$
الفاصل الطاقي E_g	$3.6 - 4 (eV)$
ثابت العزل الكهربائي ϵ	11.9

4.9.I. الخصائص الضوئية:

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء القريبة، (A.Venter et R.Both) الشكل(8.I) أشاروا الى ان نفاذية الضوء فوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل متعلقة جدا بالحرارة ودرجة التأكسد وضحوا ان النفاذية عند (350 °C) ليست واضحة، اذن من اجل طبقات (NiO) خلال 2.5h ودرجة حرارة (450 °C) النفاذية تأخذ قيمة عظمى من (70%-80%) في مجال الاطوال الموجية (500-1000 nm)[11].



الشكل(8.I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حراري مختلفة بالنسبة 2.5h[11].

5.9.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل (NiO):

يعتبر أكسيد النيكل من نوع (p) ذو فاصل طاقي يتراوح بين (3.6-4 eV) ويملك شفافية ضوئية في المجال المرئي ويعد اكسيذا مستقرا كيميائيا وذو ناقلية كهربائية عالية[25]. والجدول (7.I) يلخص اهم خصائص أكسيد النيكل الفيزيائية والكيميائية.

الجدول (7.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.

المرجع	خصائص أكسيد النيكل (NiO)	
[30]	أكسيد النيكل	الاسم المعدني
	NiO	الصيغة الكيميائية
	842.87 g/mol	الكتلة المولية
	مسحوق بلوري	المظهر
	اسود او اخضر	اللون
	6.67g/cm^3	الكثافة
	1984°C	نقطة الانصهار
	قابل للذوبان في الماء	الذوبان في الماء
[31]	مكعبة	البنية البلورية
	Fm-3m	الزمرة الفضائية
	$a=b=c=4.1769 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
[32]	3.6-4(eV)	الفصل الطاقى
	P	نوع نصف الناقل

6.9.I. التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO):

تعد هذه الأغشية مهمة كونها دخلت في كثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة ومنها [30]:

- ✓ مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- ✓ في صناعة الخزف الكهربائية .
- ✓ في تلوين النظارات والتزجيج .
- ✓ تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية .
- ✓ في إنتاج السبائك وصناعة السيراميك .
- ✓ 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 (سولفات النيكل) لطلي الأقطاب الكهربائية.

✓ يشوب الذهب بأكسيد النيكل لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهروبصرية.



الشكل(9.I): تطبيقات أكسيد النيكل [30].

10.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس و أكسيد النحاس:

✓ معدن النحاس:

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) وكذلك النحاس ثلاثي التكافؤ (Cu^{+3})، يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه [33-34].

الجدول (8.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس [33].

Cu	الصيغة الكيميائية
29	العدد الذري
63.54 g /mol	الكتلة المولية
1273 °C	درجة التبخر
2855 °C	درجة الغليان
8093 g/cm ³	الكتلة الحجمية
a =0.2866 nm	البعد البلوري

✓ أكسيد النحاس:

الجدول(9.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس [34].

CuO	الصيغة الكيميائية
اسود	اللون
79.545 g/mol	الكتلة المولية
1201 °C	درجة الانصهار
2000 °C	درجة الغليان
6.32 g/cm ³	الكثافة
0.69 Å	نصف القطر الأيوني
a =4.6837 Å / b =3.4226 Å / c =5.1288 Å	البنية البلورية
النوع P	نوع نصف الناقل

11.I الكوبالت (Co):

الكوبالت هو المعدن الناقل الموجود (VIII B) من الجدول الدوري، عدده الذري 27، هذا ما يجعل توزيعه الالكتروني الخارجي كالاتي $3d^74s^2$ ، الكوبالت يتشارك مع الحديد و النيكل في الخاصية المغناطيسية ضمن نفس المجموعة، كما يمتلك نظير واحد مستقر و هو $^{59}_{27}\text{Co}$ و نظائر اخرى مشعة معروف منها ^{60}Co ، ^{57}Co ، هذا المعدن يمكن ان يتواجد في حالتي اكسدة هما $(2+)$ ، $(3+)$ ، بالإضافة الى كونه يتميز بالصلابة و بلون رمادي فضي عند درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (12.I) [35].



الشكل(10.I): عينة من معدن الكوبالت [36].

12.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت (Co) :

يعد الكوبالت احد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل إضافة الى الكوبالت في هذه الزمرة الحديد $(Z=26)$ Fe النيكل $(Z=28)$ Ni يتميز بصلابته العالية ولمعانه و ارتفاع درجة انصهاره و غليانه و له الكثير من الخصائص المشابهة للحديد و النيكل و يعد مادة مغناطيسية بامتياز و قد اكتشفه الكيميائي السويدي G.Brandt في عام 1735م و استخلصه من خامته [36].

الكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة وحجم الشبكة $a=2.51\text{\AA}$ يكون الكوبالت 0.00023% وزنا من القشرة الأرضية ويأتي ترتيبه الثلاثين من حيث الانتشار. والجدول (10.I) يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت [36]:

خصائص معدن الكوبالت Co	
الكوبالت – Co – $(Z=27)$	الاسم الكيميائي-الرمز الكيميائي-العدد الذري
$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	التوزيع الالكتروني
فلزي انتقالي	تصنيف العنصر
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية

58.933195 g/mol	الكتلة المولية
0.745 Å	نصف القطر الذري
صلب بلوري	المظهر
1495°C	درجة الانصهار
(T=20°C عند) 62.4 nΩ.m	المقاومة الكهربائية
8.90 g/cm ³	الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)
24.81 J/mol .k	السعة الحرارية المولية (عند T=25°C)

الجدول(10.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)[36].

13.I. خلاصة:

في هذا الفصل تمت دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة والتي تعد من المواد التي تحظى أهمية بالغة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية والضوئية، ثم خصصت الدراسة بصفة خاصة لأكسيد النيكل والذي هو محل الدراسة وتم عرض اهم خصائصه الفيزيائية، الكيميائية والبنوية بالإضافة الى تطبيقاته الواسعة، ومن ثم التعرف على اهم خصائص معدن النحاس (Cu) والكوبالت (Co).

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة العربية:

- [4] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [5] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [6] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2014.
- [8] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [9] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [10] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [12] ع. سعدية، دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الحجم المنتهية. مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2012.
- [18] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وتأثير اشعاع كما عليها، مجلة علوم المستنصرية، المجلد 23، العدد 2، 2012.
- [19] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية بشرائح أكسيد القصدير (SnO₂) مطعم بالانتيموان (Sb) موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2014.
- [20] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.

- [21] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية اغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [24] ب. حمصي، دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لشرائح اكسيد القصدير المطعم بالانتيموان موضع بطريقة الامواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي، الجزائر.
- [25] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية اغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [27] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات احادية وثنائية لأكسيد الزنك واكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [29] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [32] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنوية والضوئية والكهربائية لشرائح اكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [34] ف. خلفاوي، تحديد خصائص افلام اكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [35] ك. محمد صلاح الدين، دراسة خصائص اكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha-Fe_2O_3$) المطعم بالكوبالت (Co)، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.

مراجع باللغة الاجنبية:

- [1] G. Hass and R.E.Thun , " Physics of thin Films ",Academic Press, New York,(1966).
- [2] A. SHAHEEN, W. ZIA, M. SABIEH ANWAR, band structure and electrical conductivity in semiconductorsm, LUMS School of Science and Engineering, (2010)3.
- [3] 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.

- [7] N. Boubrik, comparaison des effets antireflets du (SnO₂) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Memoir magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2013.
- [11] F. O. Hassani, couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinelle-CuOA Proprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gazé, These de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2009.
- [13] E.Chen," Thin Deposition " Applied Physics 2985, Harvard University ,(2004).
- [14] J. I. Pankove, Optical processes in semiconductors, by prentice-Hall, Inc, 1971.
- [15] M. Y. Nadeem, W. Ahmed, Optical properties of ZnO thin films, J. Turk J Phy, Vol. 24, 2000, p. 651-659.
- [16] K. L. Menour, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂- SnO₂-ZnO par APCVD, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizouzou, 2011.
- [17] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [22] C. FONSTAD, R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol 42, No7, p : 2911-2918, (1971).
- [23] T. Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current Version ", 7th edition, perason prentice hall, (2005).
- [26] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Universite Mohamed Khider, Biskra, 2013.
- [28] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them, Thèse de doctorate, 2006.
- [30] P, Dae Hoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, THÈSE DOCTEUR, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2010.

[31] R. Barir, B. BEN HAOUA, and R. GHERIANI, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse, Lab- LRPPS, Ouargla , Algérie, 2016.

[33] Braim J.Thompson, Optical Science And Engineering, These doctorat, Univ of Rochester, New yoerk, America, 1964.

الفصل II

طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

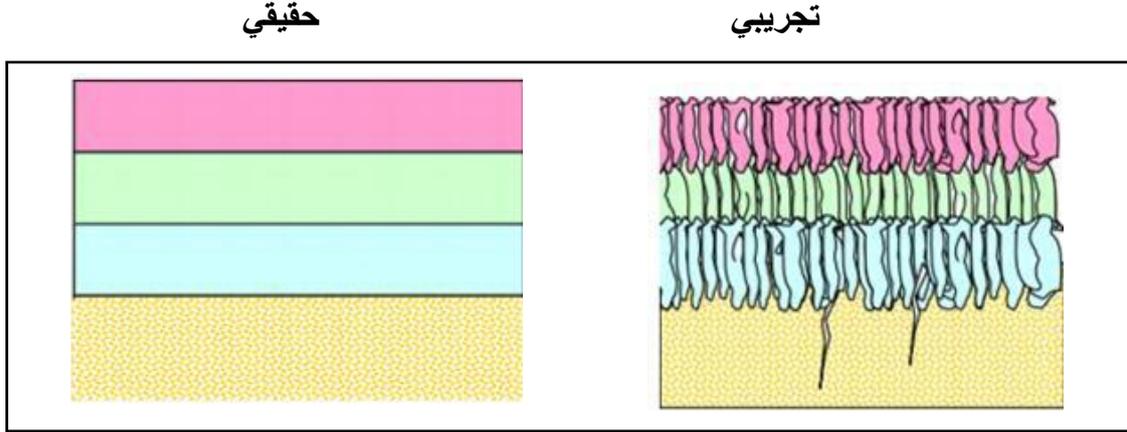
II. الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

1.II. مقدمة:

نعرض في هذا الفصل مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها حيث من اهم الطرق المتبعة طريقة الانحلال الكيميائي والتي سنتناولها في هذا الفصل، بالإضافة الى التعرف على بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضير او ترسيب الاكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة.

2.II. مفهوم الاغشية الرقيقة:

يستعمل مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة او طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا او عدة نانومترا، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج او السيليكون او بعض الاملاح بحسب طبيعة الدراسة. تمتلك الاغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح الى الحجم منحنتها تركيبية فيزيائية فريدة يضاهي تركيب احادي البلورة أحيانا ويفوقها أحيانا أخرى، وتتمتع الاغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [1]، حيث الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في انه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الاغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [2]. لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنيوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة تم اثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع اخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد ان أكسيد القصدير (SnO_2) النقي المرسب على الركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [3]، بناءا على ذلك يجب ان نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيبها [4]. يوضح الشكل (1.II) مخططا لبنية الطبقة الرقيقة.



الشكل (1.II): مخطط يوضح بنية الطبقة الرقيقة [5].

3.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Van der waals، او تتفاعل كيميائيا معها، ويمكن ان تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات او ايونات وقد يكون وسط نقل المواد الى الركيزة سائلا، غازيا، او فراغا [6].

1- وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة

مثل: طريقة المحلول الهلامي.

2- وسط غازي او فراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويمكن الإختلاف

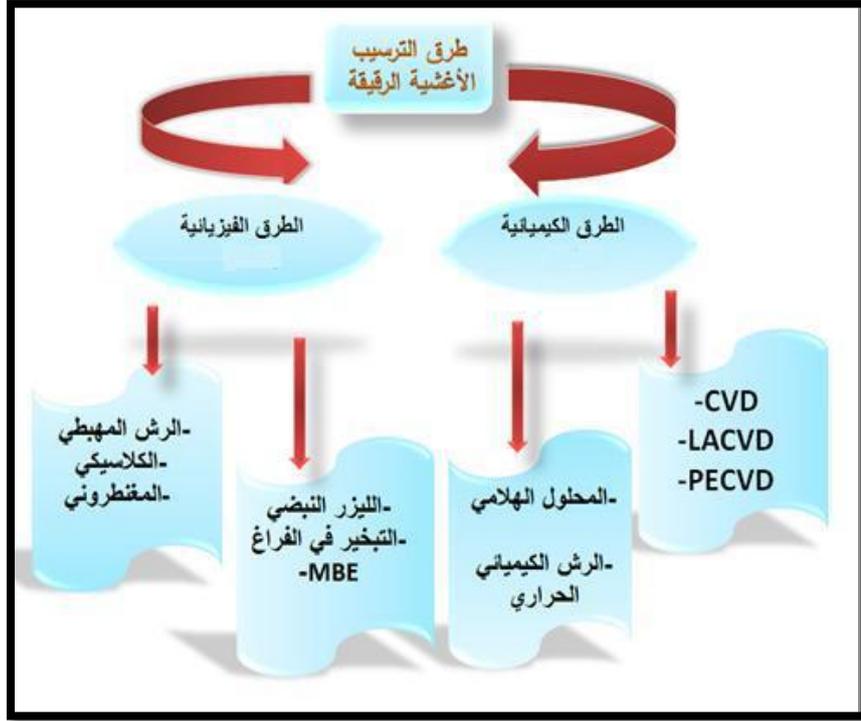
الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) [6].
تجدر الإشارة إلى أنها لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [6].

4.II. طرق تحضير الغشية الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وان استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير،

إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها تكون معقدة [7].

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات وتصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب وهي طرق فيزيائية وطرق كيميائية [8] كما هو موضح في الشكل (2.II):



الشكل (2.II): الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الاغشية الرقيقة [9].

1.4.II. الطرق الفيزيائية:

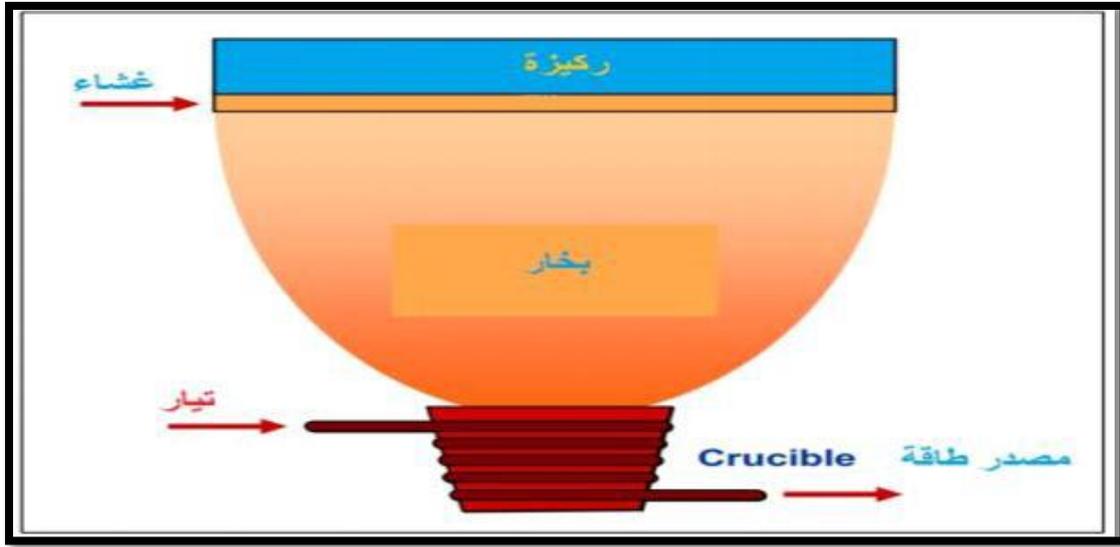
الطرق الفيزيائية للترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، التريذ و غيرها من الطرق [10].

1.1.4.II. الترسيب الفيزيائي (PVD) :

هذه التقنية تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما ان الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين الطرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التفتيت) بالليزر [6].

• التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح ما بين (10^{-4} - 10^{-3} Pa)، المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف والتي تتشكل على سطحها طبقة رقيقة من هذه المادة، بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة إلكترونيات مكثفة عالية الطاقة حيث تستخدم الطريقة الأولى للمواد سهلة الذوبان فهي تستخدم المواد المقاومة للحرارة. عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك وغالبا غير متبلور. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة [11]. يوضح الشكل (3.II) مخططا لطريقة الترسيب بالتبخير في الفراغ.



الشكل (3.II): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [10].

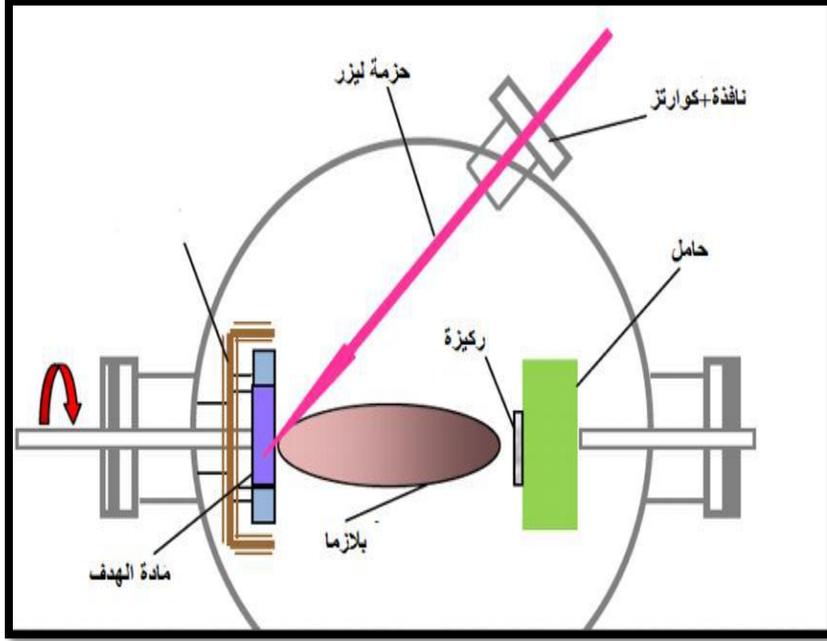
حيث من بين اهم المشاكل التي تواجه هذه التقنية هي:

- ✓ تفكك الاكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
 - ✓ التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.
 - ✓ الانفجارات الصغيرة المصاحبة للمواد المبخرة.
- لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة.

II.1.4.2. الاقتلاع بالليزر:

تعتمد التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها، ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويلها إلى بلازما اعتمادا على كثافة طاقة

المادة المستهدفة، مصدر الليزر ومدة القصف، تحدث هذه العملية سواء في فراغ عال أو في وجود غازات مثل الأكسجين خاصة عند ترسيب طبقات من الأكاسيد، بعد اقتلاع ذرات الهدف تستقبلها ركيزة ساخنة وضعت مقابلة له مباشرة لتتشكل الأفلام الرقيقة، كما يوضحه الشكل (4.II) [12]:



الشكل (4.II): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [12].

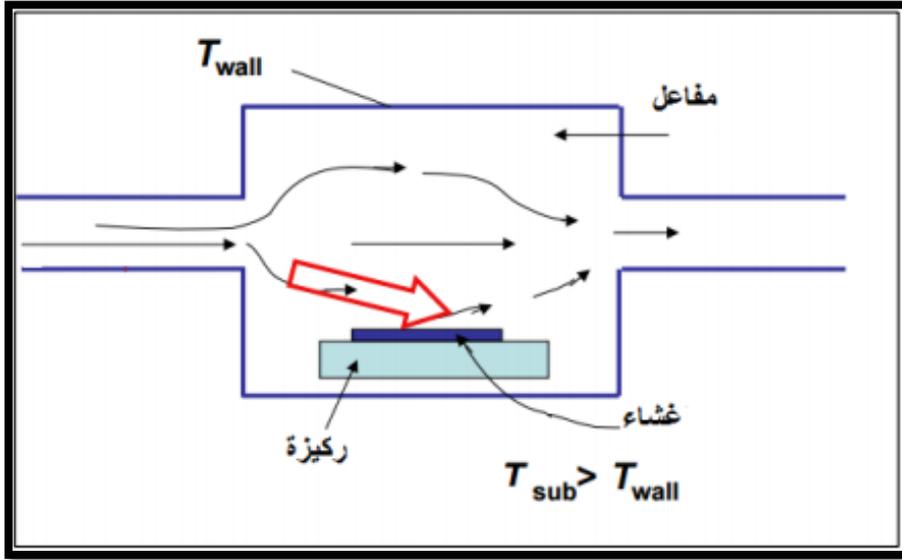
فقد لوحظ تجريبيا التحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك الى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات. ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب التكلفة الباهظة لليزر.

2.4.II. الطرق الكيميائية:

شمل تكوين الطبقة الرقيقة في الطرق الكيميائية على هذه التقنيات وهي:

1.2.4.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة (C.V.D):

تسمح تقنية CVD (Chemical Vapor Deposition) بنمو الطبقات الرقيقة لمواد مختلفة (نصف ناقل، معدن، مركبات متبلورة او امورفية) انطلاقا من التفاعل الكيميائي بين المادة المراد ترسيبها من غازات أخرى مناسبة [13]، اين تلعب درجة حرارة الركيزة عاملا مهما في تحديد طبيعة جودة الأفلام [14]، وعادة ما تجرى هذه العملية في غرفة مفرغة تماما من الهواء [15]. من بين ما يميز CVD هو الحصول على أفلام غير نقية مع ارتفاع تكلفة الإنجاز من جهة، ومن جهة أخرى تعد سهولة التنفيذ وسريعة [16]. يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقا [17] كما هو موضح في الشكل (5.II):



الشكل (5.II): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [18].

II.2.2.4.2. طريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري:

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي (**Chemical Spray Pyrolysis**) وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجية، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلّة تكاليف وبساطة الأجهزة المستخدمة ويمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى وان الطبقات المحضرة لها استقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن وتحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [9].

وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الأغشية ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك سنة 1959 حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [19].

فهذه التقنية تعتمد على المحلول الأيوني الحاوي على عناصر المواد المترسبة، حيث يرش هذا الأخير بالاستعانة بهواء مضغوط عند درجة حرارة ملائمة. بعد وصول رذاذ المحلول إلى الركيزة يمكن أن تتشكل طبقة رقيقة صلبة بعد تفاعل المواد الكيميائية للمحلول مع الهواء على سطح الركيزة [20].

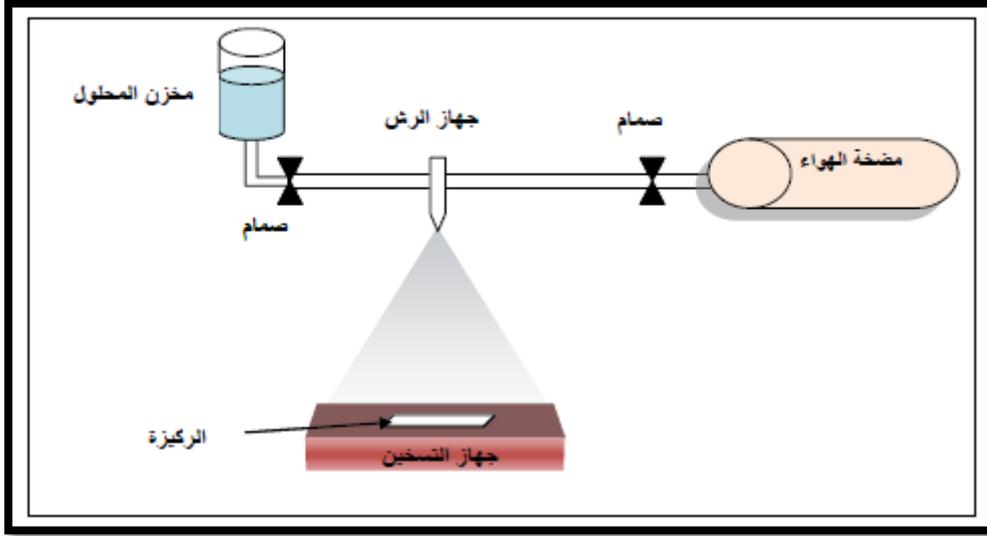
يحضر محلول الرش من المادة المراد ترسيبها بإذابتها في الماء المقطر مرتين مع محفزات تفاعل أخرى تحت معالجة حرارية، بعدها يوضع المحلول في جهاز الرش للحصول على طبقات رقيقة على ركيزة ساخنة بحيث تحدد مدة الرش، تركيز المحلول، ودرجة حرارة سطح الركيزة خصائص هذه الطبقات [21]، [22].

وتمتاز هذه التقنية بإيجابيات تتلخص فيما يلي:

- ✓ اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة واستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى
- أما عيوب هذه التقنية في:
- ✓ أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك [7].

5.II. وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالانحلال الكيميائي الحراري:

تتألف منظومة الانحلال الكيميائي الحراري من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة، الشكل (6.II) يوضح أهم عناصر المنظومة.



الشكل (6.II): مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية:

- 1-مخزن المحلول : يحوي محلول الترسيب.
- 2-جهاز التحكم في تدفق المحلول : يسمح بالتحكم في تدفق المحلول.
- 3-جهاز التسخين : يتم استخدامه بغرض تسخين الركيزة والتحكم بدرجة حرارتها.
- 4-جهاز الرش : ومن خلاله يتم تحويل المحلول إلى رذاذ ورشه على الركيزة.
- 5-حامل جهاز الرش : يتم بواسطته حمل جهاز الرش والذي يسمح بالتحكم في البعد بين الركيزة وجهاز الترسيب.
- 6-الضاغط الهوائي : يزود جهاز الرش بالهواء المضغوط من أجل تحويل المحلول إلى رذاذ.
- 7-جهاز التحكم في ضغط الهواء : ويعمل على التحكم في ضغط الهواء.

6. II. اليات نمو الاغشية الرقيقة:

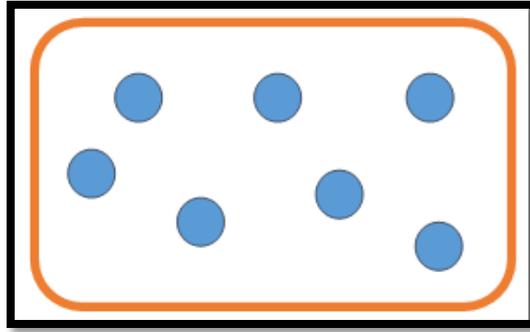
تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور للغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

- إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية والذرية المناسبة.
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات والذرات إلى الركيزة .
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [2].

يحدث في هذه الآلية الأخيرة المراحل الرئيسية الآتية وهي: التئوي (توضع الذرات)، الالتحام والنمو.

• التئوي:

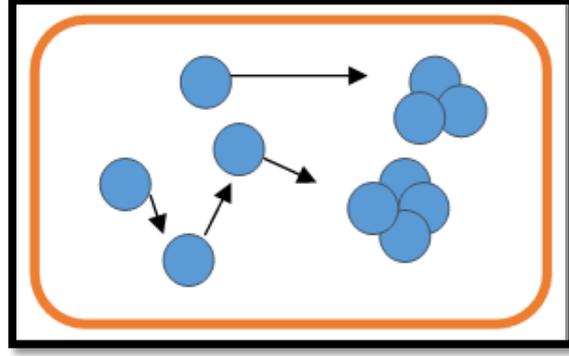
هذه الظاهرة ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، هذه المواد ترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة، وتنتقل على كل السطح، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تسمى أيضاً نوى تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة لتوضع. وبعد وصولها إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكياً وبذلك تكون قد اجتازت حاجز التئوي [23].



الشكل (7.ii): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة [24].

• الالتحام:

هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة والتحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الالتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثل زيادة درجة حرارة الركيزة). عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والانضمام إلى بعضها البعض، إذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الاتجاه ينتج عن هذا الالتحام توضع متعدد البلور، في الحالة المعاكسة طبقة رقيقة أحادية التبلور [1].



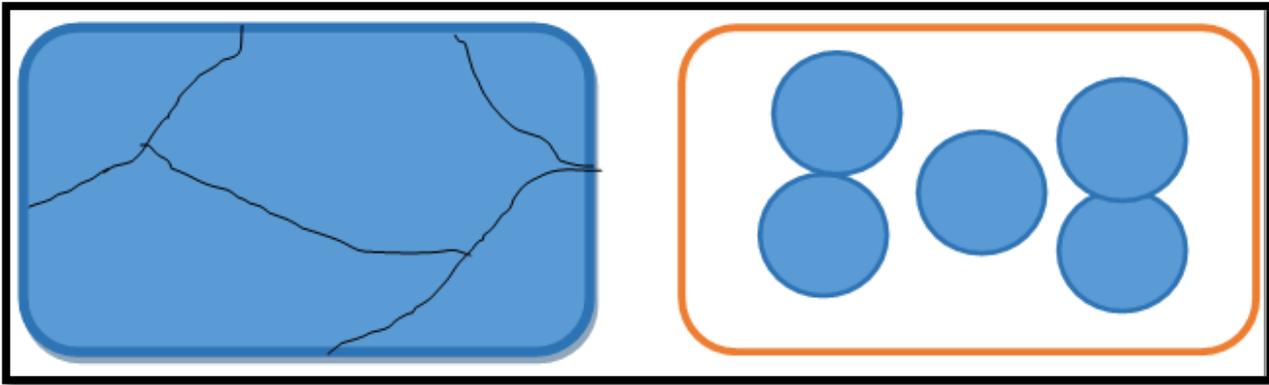
الشكل (8.11): رسم تخطيطي يوضح الالتحام [24].

• النمو:

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكل طبقة رقيقة، كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام، حيث يزيد نمو الجزر ويزيد اقترابها من بعضها (الزيادة في هذا النمو نحصل عليها عن طريق زيادة درجة حرارة الرقيقة) تاركة فجوات على الرقيقة. تكون بنية الطبقة في هذه المرحلة بشكل جزر غير متواصلة ثم إلى شبكة مسامية يتم بعدها تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات (ال فراغات) [1].

(b)

(a)



الشكل (9.11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الاغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو الاغشية الرقيقة [24].

7.11. تقنيات وصف الاغشية الرقيقة:

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات وصف الأغشية الرقيقة أنجح الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من

الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، جهاز قياس المقاومة (الناقلية) ذو النقاط الأربعة... إلخ [10].

1.7.II. الخصائص البنيوية:

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [7].

1.1.7.II. حيود الأشعة السينية:

في عام 1895م اكتشف رونجن (William Conrad Roentgen) سر الأشعة التي تستطيع اختراق جسم الانسان وسماها الأشعة X، لأنه لم يعلم شيئا عن طبيعتها آنذاك، فهي تعتبر أحد أنواع الأمواج الكهرومغناطيسية تقع بين الأشعة غاما (γ) والأشعة فوق البنفسجية من الطيف، طولها الموجي من رتبة أنغشتروم (0.1 nm) [12].

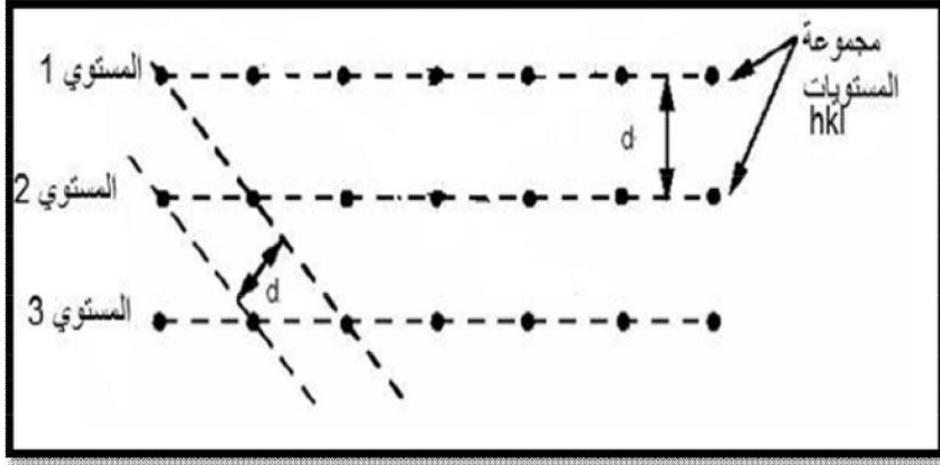
من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية وتسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية وحجم البلورات للعينات المدروسة [9]. تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال 1912م طول موجة الاشعاعات (X) انطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة [24].

2.1.7.II. مبدأ حيود الأشعة السينية:

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص الأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينة، بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة [25]. تعتمد هذه التقنية أساسا على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، فتحدد هذه الأشعة عن مسارها بعد ولوجها إلى العينة مشكلة بذلك شدات متفاوتة تسمى قمم الحيود للأشعة السينية. تنتج هذه الأخيرة من التدخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة المعينة [26].

3.1.7.II. المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية كما هو موضح في الشكل (10.II) [27].



الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [27].

4.1.7.II. قانون براغ:

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، وتعاني الأشعة الساقطة حيوداً أو انحرافاً عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسم أو الفوتون المشتت قسماً من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وان لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن.

وقد تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس ان فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية [7]. وقانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة (1.II) [28] والشكل (11.II) يوضح رسم تخطيطي لقانون براغ:

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

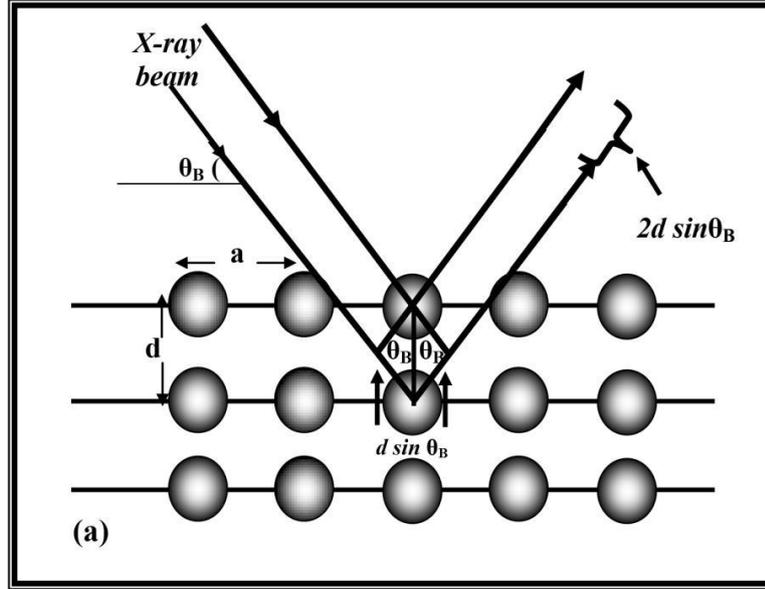
حيث:

θ : زاوية براغ.

λ : الطول الموجي.

d_{hkl} : المسافة بين المستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري.

n : عدد طبيعي ويمثل مرتبة الحيود.



الشكل (11.II): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين [29].

حيث إذا كان n تساوي واحد فان الحيود الاشعة يكون من الرتبة الأولى وكلما ازدادت رتبة الحيود فان الشدة تقل، ويحدث الحيود لأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة (تعيين من خلال d). ويمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج وتقاس زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساويا أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن [10]:

$$\lambda \leq 2d \quad (2. II)$$

5.1.7.II. جهاز انعراج الاشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) ، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [10].

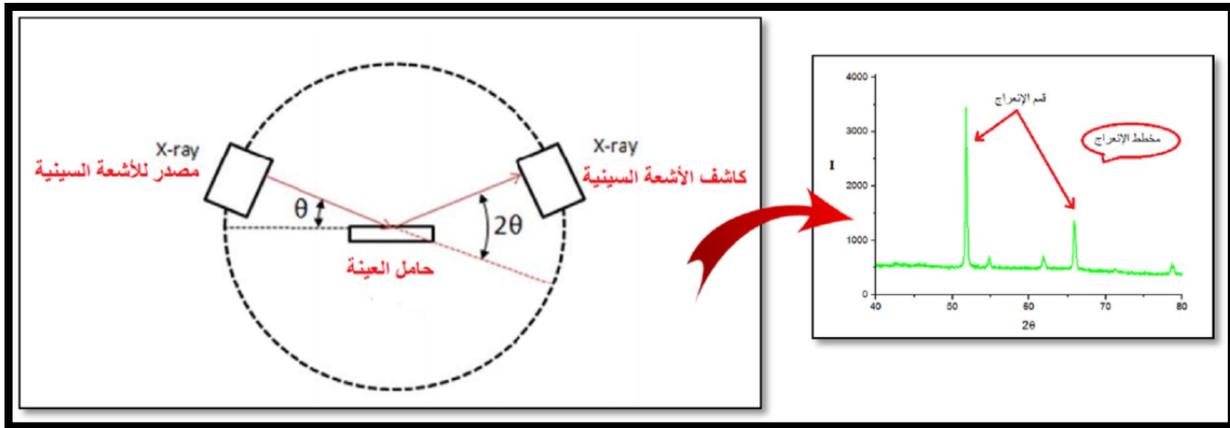
في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (12.II) وهو من نوع (PROTO MANUFACTURING) بإشعاع $(\lambda = 1.54056 \text{ \AA} / \text{Cu K}\alpha)$ وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال $(20^\circ - 80^\circ)$ يعمل عند (30 KV) و $(0-20 \text{ mA})$.



الشكل (12.II): جهاز انعراج الاشعة السينية (XRD) المستخدم [24].

توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [10].

يمثل التركيب في الشكل (13.II) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون.



الشكل (13.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الاشعة السينية [30].

6.1.7.II. المعلومات البنيوية:

• ثابت الشبكة (a):

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة [7]، حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d ومعاملات ميلر (h, k, l) [1]. ففي حالة التركيب المكعب الذي

يمثل النمط السائد لتركيبة (NiO) (a,b,c) تمثل الابعاد الشبكية اذ ان (a=b=c) [7] وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الاتية [28]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3. II)$$

• **القد الحبيبي (D):**

القد الحبيبي للأغشية يتعلق بكل من الحواص الفيزيائية والكيميائية للمادة، حيث سمحت عبارة ديبي-شيرر (Scherrer) بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة (X) [12]، التي تعطى بحسب العلاقة التالية [31]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4. II)$$

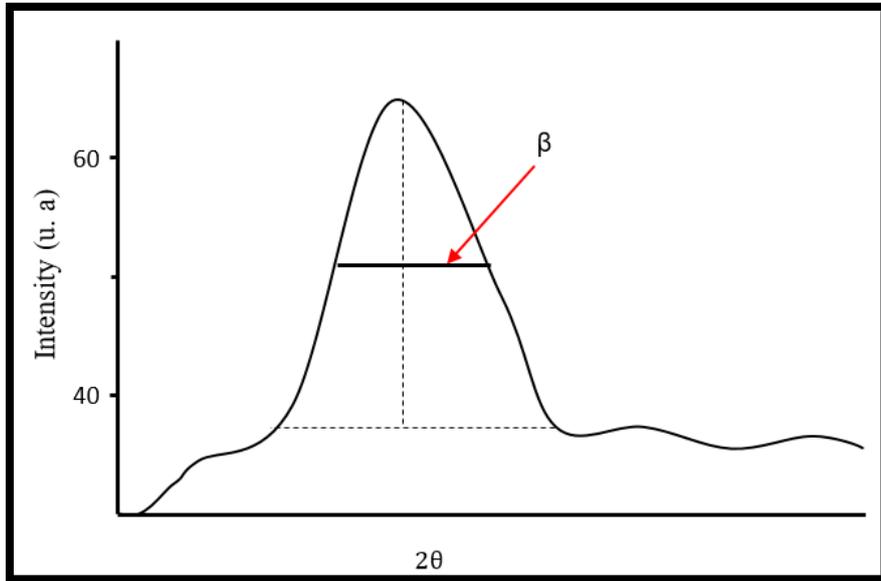
حيث:

K: ثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

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

θ : زاوية براغ.



الشكل (14.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [24].

• **الانفعال المتوسط (ε):**

يعبر الانفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها. يتم تقدير قيم الإنفعال المتوسط (ε) للأغشية أكسيد النيكل وفق الصيغة التالية [32]:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (5. II)$$

حيث:

ε : هو الانفعال المتوسط في الأغشية الرقيقة.

a_0 : ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة.

a : ثابت الشبكة التجريبي.

• كثافة الانخلاعات (δ):

الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر. على خلاف العيوب النقطية كالشواغر والذرات الخالية، فإن الانخلاع ليس خلا في التوازن الترموديناميكي وعليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية لتفسير التسبب في الانخلاع [38]. تمثل كثافة الانخلاعات (δ) عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع ومربع القد الحبيبي (D)، ويتم حساب كثافة الانخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [28]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6. II)$$

2.7.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

في عام 1800 م اكتشف William Herschel الأشعة تحت الحمراء غير المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي [12]، طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات مطاطية وانثناءات في الروابط داخل البلورات. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة وحدثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي:

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

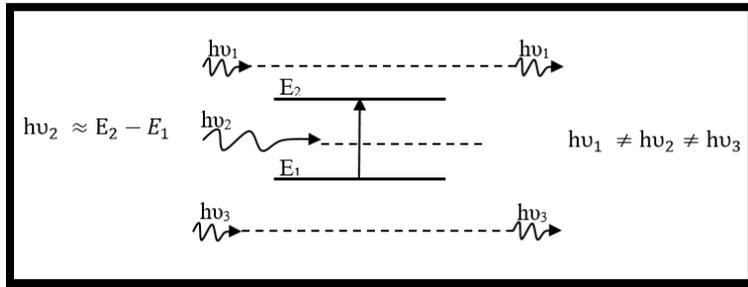
2/ الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$).

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

إن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [27].

1.2.7.II. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيّة. إذ كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز والشكل (15.II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [6].



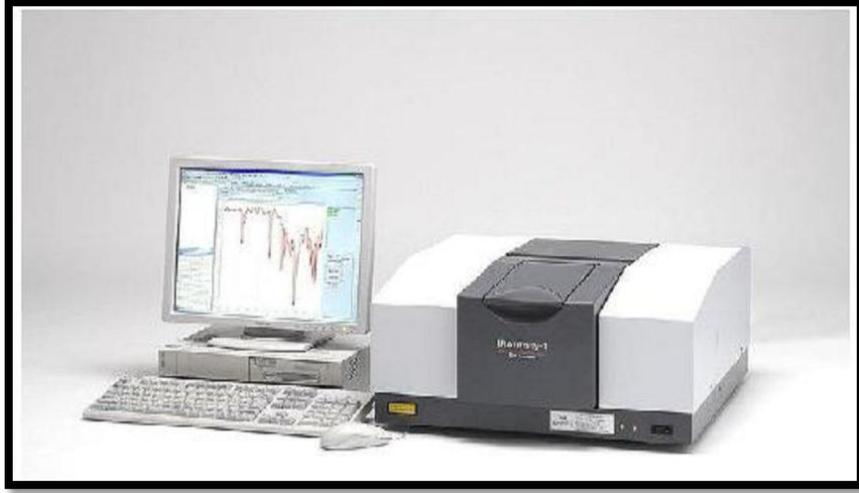
الشكل (15.II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [24].

فقط الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) مساوية لطاقة الانتقال ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [6].

2.2.7.II. كيفية عمل الجهاز:

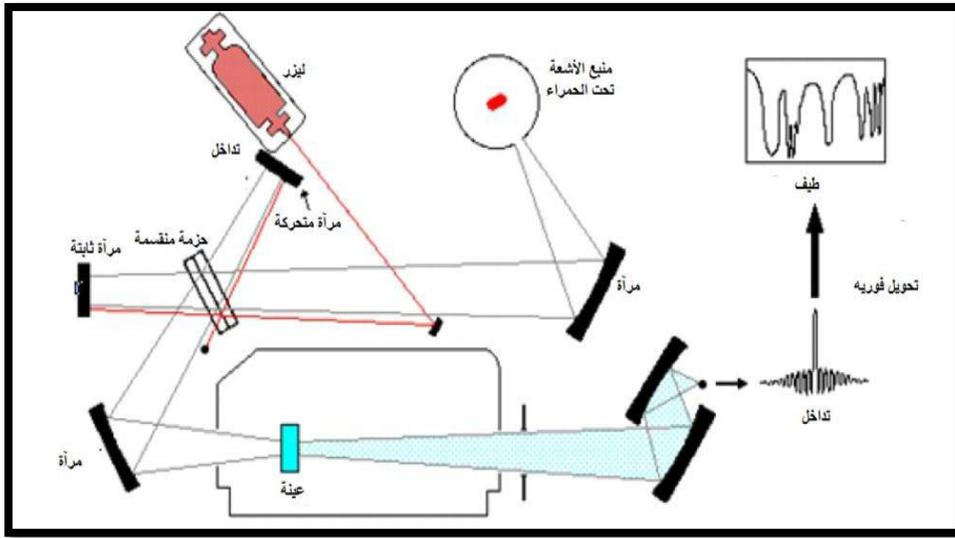
يستعمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، بحيث يحتوي على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآة عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآة أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على

طيف الأشعة تحت الحمراء [33]. الشكل (16.II) يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIMADZU Model Affinity1).



الشكل (16.II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [6].

يوضح الشكل (17.II) مخططاً لمطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية عمله [12].



الشكل (17.II): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [12].

3.7.II. الخصائص الضوئية:

تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي

تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها قياس النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الغشاء والفاصل الطاقى [10].

1.3.7.II. التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة يستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي [20]، حيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800 nm)، الأشعة فوق البنفسجية مجالها بين (200-350 nm).

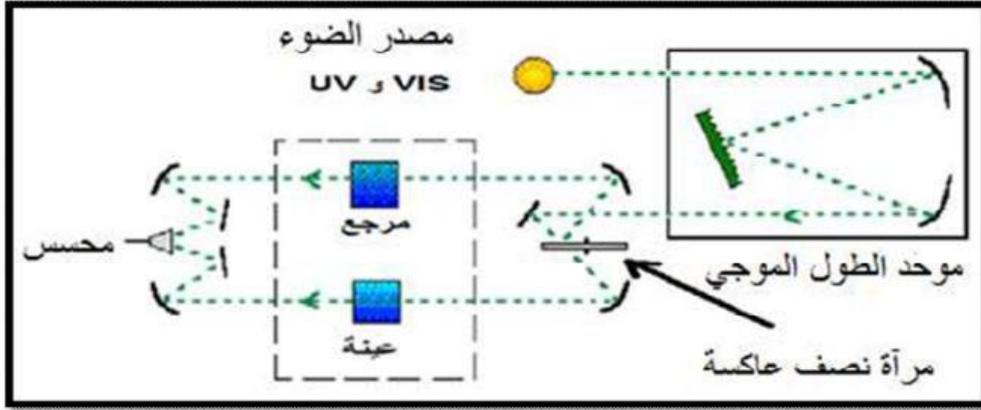
لتحقيق هذه الدراسة نستخدم جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer) يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن - الديتيريوم) كما هو موضح في الشكل (18.II) [9].



الشكل (18.II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [24].

حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي . بعد عملية معالجة الموجة تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج (كونه يمتص الضوء المرئي) ، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها [9].

يوضح الشكل (19.II) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي والمجال المرئي.



الشكل (19.II): تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي والمرئي.

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقى، معامل الانكسار... إلخ [10].

2.3.7.II. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذلك بإستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة (7.II) [34]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (7. II)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الغشاء الرقيق.

ويعطى معامل الإخماد بالمعادلة (8.II) [31]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (8. II)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (7.II) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة

المعادلتين التاليتين [31-34]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (9. II)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (10. II)$$

حيث:

A : الامتصاصية.

3.3.7.II. تحديد الفاصل الطاقى:

يعرف الفاصل الطاقى E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضور أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة. يعد الفاصل الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر [35]. والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص α والفاصل الطاقى تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي [31]:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \quad (11. II)$$

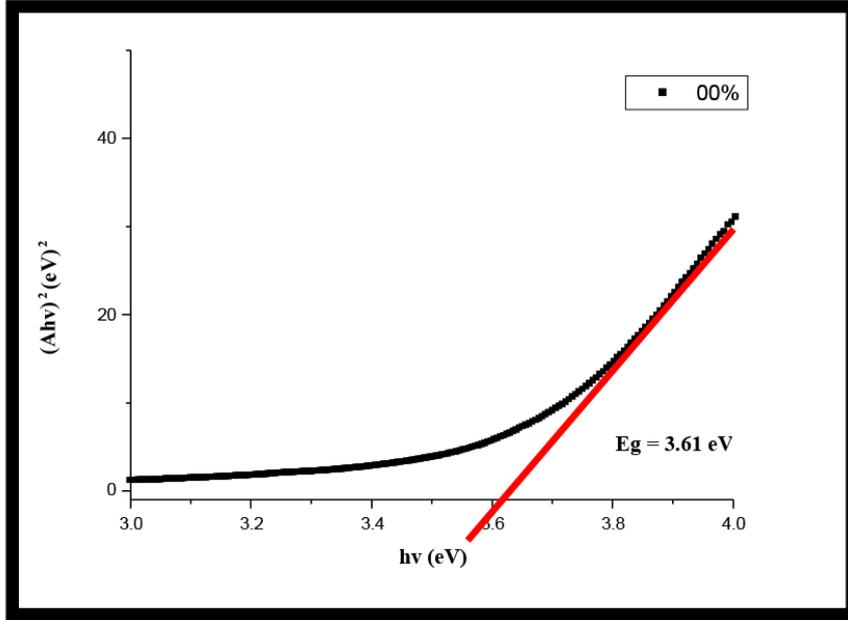
حيث:

B : ثابت.

E_g : الفاصل الطاقى ووحدته (eV).

hv : طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحني بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون (hv) وبمد الجزء المستقيم او رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(hv)^2 = 0$) فنحصل على قيمة الفاصل الطاقى وهذا يحقق المعادلة $(hv = E_g)$ ويمثل الفاصل الطاقى البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي ان نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقى الممنوع للانتقال المباشر المسموح [36].



الشكل (20.II): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأوكسيد النيكل النقي [24].

4.3.7.II. تحديد طاقة اورياخ:

تعد طاقة أورياخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة [37] وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورياخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (12.II) [31]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{hv}{E_u}\right)} \quad (12. II)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة (13.II):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (13. II)$$

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

E_u : طاقة اورياخ.

وهذا عن طريق حساب ميل المنحنى $\left(\frac{1}{E_u}\right)$ الناتج.

5.3.7.II. قياس السمك وقرينة الانكسار:

من أجل حساب سمك وقرينة انكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأوكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم، يمكن استخدام برنامج (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك وقرينة الانكسار لأغشية المحضرة انطلاقاً من قيم النفاذية [10].

4.7.II. الخصائص الكهربائية:

تم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المطعمة والنقية عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومة والناقلية النوعية للعينة [24].

1.4.7.II. تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة (s) التي تفصل بين هذه النقاط أكبر وبكثير من سمك الشريحة (d)، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة [24]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (14. II)$$

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

d : سمك الغشاء الرقيق.

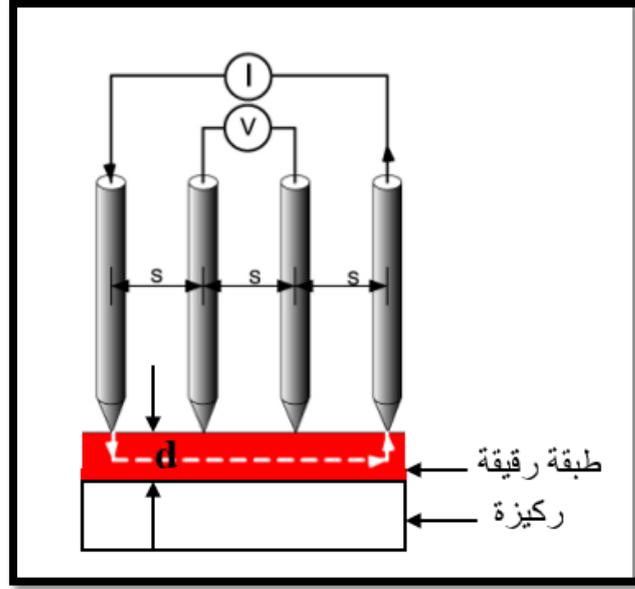
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω).

K : تمثل معامل التناسب من الشكل ($\ln 2 / \pi$).

وبتعويض قيمة K في العلاقة (14-II) نتحصل على العلاقة (15.II) التي تسمح بحساب المقاومة:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \right) \cdot d \quad (15. II)$$

الشكل (21.II) يوضح تقنية المسابر الأربعة.



الشكل (21.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [24].

8.II. خلاصة:

لقد إشتمل الفصل على دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و أهم تقنيات ترسيبها بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، ومميزات أهمية كل طريقة، ومن خلال هذا الفصل توضح أن طرق الترسيب عديدة و مختلفة اختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث كل منها تملك ايجابيات و سلبيات و كل منها مناسبة دون غيرها لترسيب أغشية بميزات معينة، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية تقنية المسابر الأربعة و قياسات فعل ، (IR) ، (UV-VIS) وكذلك (XRD) الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية هول، والتي تمكن من اكتشاف الخواص البنيوية ، الضوئية والكهربائية على التوالي.

مراجع الفصل الثاني

مراجع باللغة العربية:

- [1] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [2] خ. مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) والمسربة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2016.
- [3] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [4] م. جزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2014.
- [6] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2016.
- [7] ع. ردينة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [9] س. رحمان، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [10] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [11] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [12] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.

مراجع الفصل الثاني

- [19] سقني ليلي. تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2016.
- [24] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [27] س. بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، الجزائر، 2012.
- [29] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [33] ك. محمد صلاح الدين، دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) المطعم بالكوبالت (Co)، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [35] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu)، المحاضرة بطريقة المجلد 5، العدد 2، 2012.

مراجع باللغة الاجنبية:

- [5] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère, Université Mohamed Kheider, Biskra, 2013.
- [8] A. Djadel, l'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister ,Université Mohammed Kheider, Biskra, 2112.
- [13] L. B. FREUND, S. SURESH, thin film materials stress, defect formation and surface evolution, Cambridge university Press, New York, (2003)2,11.
- [14] P. Y. YU, M. CARDONA, fundamentals of semiconductors physics and materials properties, Spring, New York, (2010)7, 8.
- [15] L. FILIPPONI, D. SUTHERLAND, nanotechnologies : principes, application, implications and hands-on-activities, European Union, Luxembourg, (2012)146.

- [16] N. BOUBRIK, comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2013)38, 42.
- [17] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen, "Physical Rev", 64 (2001) 235201.
- [18] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [20] B. Hakim, Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdas, 2010.
- [21] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of precurs or concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, journal of nanomaterials, vol. 2017, 5204639, (2017)10.
- [22] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIA, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of spray solution volume on structural and optical properties Nickel oxide thin film, journal of nano and electronic physics, vol. 9, N°. 3,03004(2017)1-5.
- [23] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [25] P. Iman, Synthesis and characterization of Fe-Ni-Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor, doctorate thesis, University Shimla-171005, 2012.
- [26] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine1, Constantine, 2009.

- [28] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the structural parameters of (NiO) films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 10, No. 3, 2014, p. 17-26.
- [30] B. D. Cullity, Element of X-raf Diffraction, Second Edition, Addition wisely, London, 1978.
- [31] F.Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, The determination of the optical band and optical constant of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2180-2185.
- [32] M. Mekhnache, A. Drici, L. S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. C. Bernede and M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, J. Superlattices and Microstructures, Vol. 49, No. 5, (2011), 510–518.
- [34] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aide, Structural and optical properties of CdS thin films.
- [36] B.K. Mohammed, Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J. Technology, Vol. 30, No. 6, 2012, p. 140.
- [37] A. F. Saleh, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, I. J. Application or Innovation in Engineering & Management, Vol. 2, No. 1, (2013),p. 16-21.

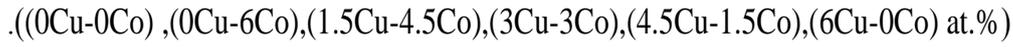
الفصل III

تحضير العينات وتحليل
النتائج ومناقشتها

III. الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

1.III. مقدمة:

يمر هذا الفصل بمرحلتين: الأولى تتطرق الى العمل التجريبي لبحثنا هذا حيث نقدم وصفا موجزا لنظام الرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعمل للحصول على الشرائح الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس والكوبالت بنسب مختلفة:



كما تطرقنا الى وصف اهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية للحصول على اغشية رقيقة ذات خصائص مستحدثة ومتنوعة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات واستخدامات جديدة. بينما ثاني مرحلة سنحاول من خلالها التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الاغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) وكذلك المطعم بنسب مختلفة من النحاس (Cu) والكوبالت (Co) اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن اهم التقنيات والتجهيزات التي استعملت نذكر ما يلي:

- جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis).
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- جهاز المسابر الأربعة لقياس المقاومة الكهربائية.

تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) فمن خلال انعراج الاشعة السينية يتم التعرف على ثوابت الشبكة والقدر الحبيبي، كما تمكن الانتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقوي والنفاذية الضوئية، وهذا ما يسمح بالتعرف على تأثير تطعيم النحاس (Cu) والكوبالت (Co) بنسب مختلفة على كل من ثوابت الشبكة والسلك، الخصائص الكهربائية والضوئية.

فما التأثير الذي يحدثه التطعيم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) على خصائص اغشية اكسيد

النيكل (NiO)؟

2.III. ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري:

بهدف دراسة الخواص البصرية والبنوية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) يتم ترسيب هذه الاخيرة على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، حيث نستعمل كلوريد النيكل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) على شكل مسحوق ذو لون اخضر كمصدر للنيكل، وكلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) على شكل مسحوق ذو لون فيروزي

(ازرق مخضر) كمصدر للنحاس وكلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) على شكل مسحوق بلوري ذي لون زهري (سداسي هيدرات) كمصدر للكوبالت (Co).

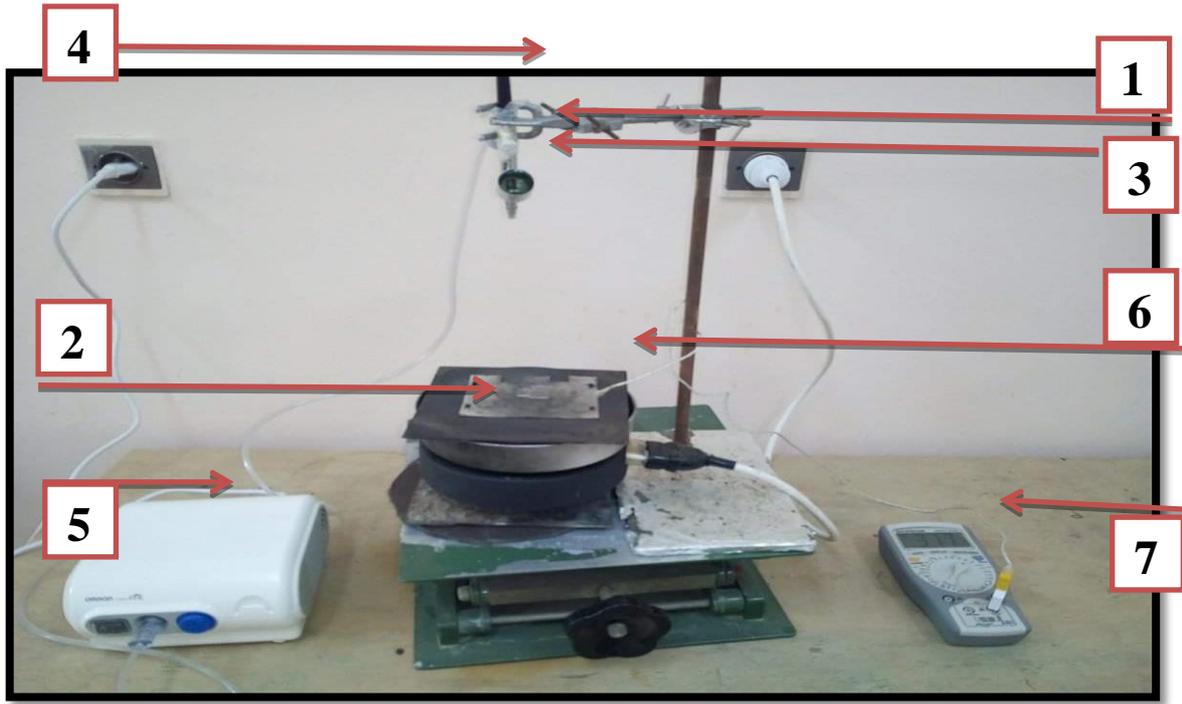
تعتمد طريقة الرش بالانحلال الحراري الكيميائي على عدة عوامل أهمها:

- نوع المواد الأولية .
- نوع الركيزة الزجاجية .
- معدل الترسيب .
- درجة حرارة الركيزة .
- الضغط .
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

إن مبدأ ترسيب الأغشية يعتمد على تفاعل شوارد النيكل المتواجدة في المحلول مع الأكسجين الذي مصدره الهواء مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد النيكل وهذا في حالة عدم التطعيم، أما عند التطعيم فيتم ارتباط شوارد النحاس (Cu) و الكوبالت (Co) أيضا مع الأكسجين معوضة بعض شوارد الكوبالت والنحاس لتتكون طبقة رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co) والتي بدورها تتأثر بالعوامل المذكورة سابقا.

1.2.III. التركيب التجريبي للرش بالانحلال الكيميائي الحراري (spray Pyrolysis):

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) تم إنجازه على مستوى مخبر جامعة محمد خيضر بسكرة. الشكل (1.III) يوضح التركيب التجريبي للرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعمل، حيث تستخدم وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة وبعضها مصنوع محليا.



الشكل (1.III): التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

حيث يحتوي التركيب على العناصر الاساسية التالية:

1. **خزان المحلول** : وهو عبارة عن خزان مفتوح من الاعلى، توضع فيه المواد المراد رشها ويتم رفعه بواسطة حامل بحيث يثبت بواسطة ماسك قابل للحركة صعودا ونزولا وكذلك يمينا ويسارا.
2. **السخان الكهربائي** : يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارية معينة، حيث يعمل في مدى حراري به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي. ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ ان وضعت الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى تكسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الصدمة الحرارية إذ الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية كبير.
3. **جهاز الرش**: هو جهاز به ثلاث فتحات الفتحة الأولى هي فتحة المحلول و تكون موصولة بالخزان عن طريق أنبوب رقيق، والفتحة الثانية للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية. يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام في فتحة المحلول. يوضح الشكل (2.III) صورة لجهاز الرش.



الشكل (2.III): صورة لجهاز الرش المستعمل.

4. حامل جهاز الرش: هو عبارة عن أنبوب معدني قابل للثني يثبت عليه جهاز الرش، مما يسمح بالتحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته، والتحكم في وضعية جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها رذاذ المحلول بوضع عمودي على الركيزة المراد الترسيب عليها الموضوع على السخان الكهربائي.

5. ضاغط الهواء: يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، حيث يحتوي على صمام مزود بمقياس ضغط الهواء يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه باتجاه جهاز الرش وذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.

6. حامل الركيزة.

7. جهاز قياس درجة الحرارة.

2.2.III. تحضير الاغشية الرقيقة:

1.2.2.III. الشروط التجريبية لتحضير اغشية ذات نوعية جيدة:

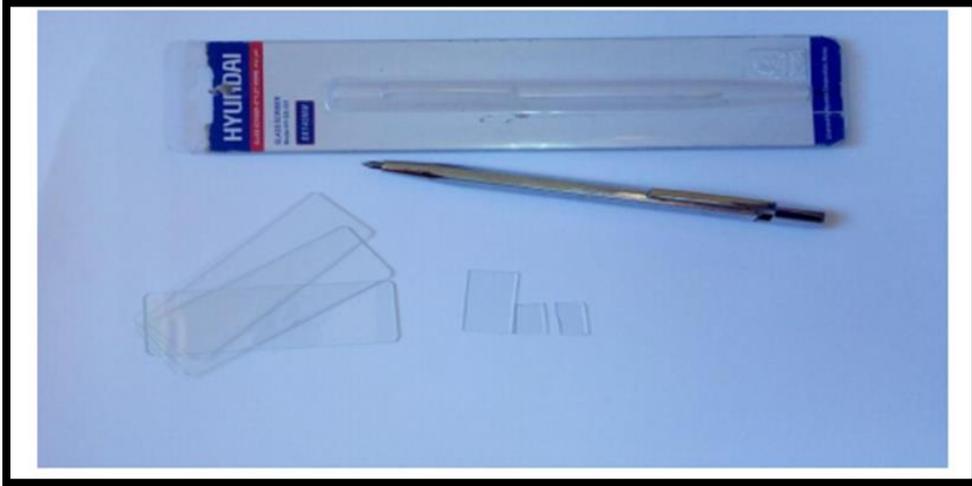
خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول كلوريد النيكل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للنيكل (Ni) ومصدر النحاس (Cu) والكوبالت (Co) على الترتيب هما ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ومن اجل الحصول على اغشية رقيقة ذات نوعية جيدة تم تطبيق عدة شروط تجريبية أهمها:

- ضبط درجة حرارة الركيزة في حدود 380°C .
- الرش لمدة (1 min) وتليها فترة توقف لمدة (1 min)، وتجنباً لبرودة القواعد الزجاجية لا يمكن الرش عليها دفعة واحدة.
- المسافة العمودية بين القاعدة الزجاجية ونهاية جهاز الرش (17.5 cm) تقريبا.

- ضغط الهواء (2bar).

III.2.2.2. تهيئة القواعد الزجاجية:

يتم ترسيب طبقات أكسيد النيكل المطعم ب النحاس (Cu) والكوبالت (Co) على الزجاج كنوع واحد من الركيزة. يرجع اختيار الزجاج إلى التوافق الجيد مع معامل التمدد الحراري الحاضر مع الطبقة المترسبة، وذلك لتقليل الضغط على واجهة طبقة الركيزة. بالإضافة إلى شفافيته التي تتكيف جيداً مع التوصيف البصري للشرائح ولا تهمل الأسباب الاقتصادية.



الشكل (III.3): صورة للركائز زجاجية.

III.2.2.2.1. تنظيف الركائز:

تعتمد جودة ترسيب العينة على نظافة وحالة سطح المادة المتفاعلة. يعد تنظيف الركائز خطوة مهمة للغاية تحدث في مكان نظيف. لأن هذه الخطوة تحدد خصائص الالتصاق والتجانس للطبقات المودعة. الطريقة المستخدمة لتنظيف ركائز الزجاج هي الموصوفة بالخطوات التالية:

- يتم قطع الركائز باستخدام قلم نقطة الماس (stylo à pointe en diamant).
- شطفها بالماء المقطر.
- تنظيفها بالأسيتون لمدة 5 دقائق.
- شطفها بالماء المقطر لمدة 5 دقائق.
- تنظيفها بالكحول لمدة 5 دقائق.
- شطفها بالماء المقطر لمدة 5 دقائق.
- التجفيف بالمجفف.



الشكل (4.III): صورة لوسائل المستخدمة في تحضير الطبقات الرقيقة.

3.2.2.III. تحضير المحلول المستخدم في تحضير اغشية اكسيد النيكل (NiO):
 قمنا بترسيب طبقات رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) انطلاقا من محلول كلوريد النيكل

(NiCl₂.6H₂O) كتلته المولية (M=237.7 g/mol)، لغرض تحضير محلول ذو حجم (V=100 mL) بتركيز مولي (C=0.1 mol/L) نستعمل العلاقة (1.III) للحصول على الكتلة m.

$$m = C \cdot M \cdot V \quad (1. III)$$

C : التركيز المولي (mol/L).

M : الكتلة المولية (g/mol).

V : حجم المحلول (L).

m : الكتلة (g).



الشكل (5.III): مادة كلوريد النيكل.

4.2.2.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة :

تم تحضير محلول التطعيم انطلاقاً من مسحوق كلوريد النحاس كمصدر للنحاس ذو الصيغة $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ وكتلة مولية $(M_{\text{Cu}}=170.54 \text{ g/mol})$ ومن مسحوق كلوريد الكوبالت كمصدر للكوبالت ذو الصيغة $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ وكتلة مولية $(M_{\text{Co}}=237.93 \text{ g/mol})$ ، ولتحضير المحلول تم أخذ كتلة قدرها $(m_{\text{Cu}}=1.7054 \text{ g})$ و $(m_{\text{Co}}=2.3793 \text{ g})$ باستخدام العلاقة (1.III) وذلك بغرض الحصول على محلول تركيزه $(C=0.1 \text{ mol/L})$. لتطعيم أكسيد النيكل بالنحاس والكوبالت تم تطبيق النسب الحجمية بين محلول التطعيم والمحلول الأساسي ذو الحجم $(V_1=100 \text{ mL})$ والتركيز $(C=0.1 \text{ mol/L})$ كما توضحه المعادلة (2.III):

$$(\text{at. \%}) = \frac{V_x}{V_1 + V_2 + V_3} \cdot 100 \quad (2. \text{III})$$

V_1 : حجم المحلول الأساسي (محلول كلوريد النيكل).

V_2 : حجم محلول التطعيم (محلول كلوريد النحاس).

V_3 : حجم محلول التطعيم (محلول كلوريد الكوبالت).

V_x : أما يكون V_2 أو V_3 .

(at. %) : النسبة المئوية الذرية للتطعيم.

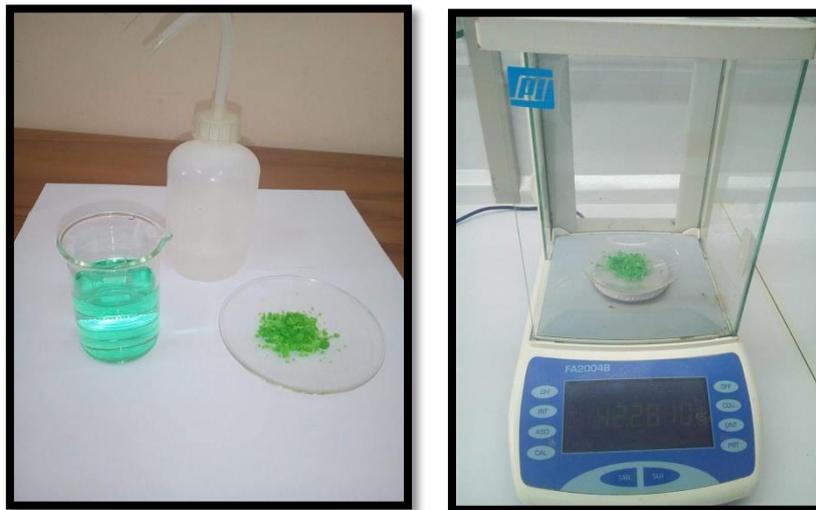


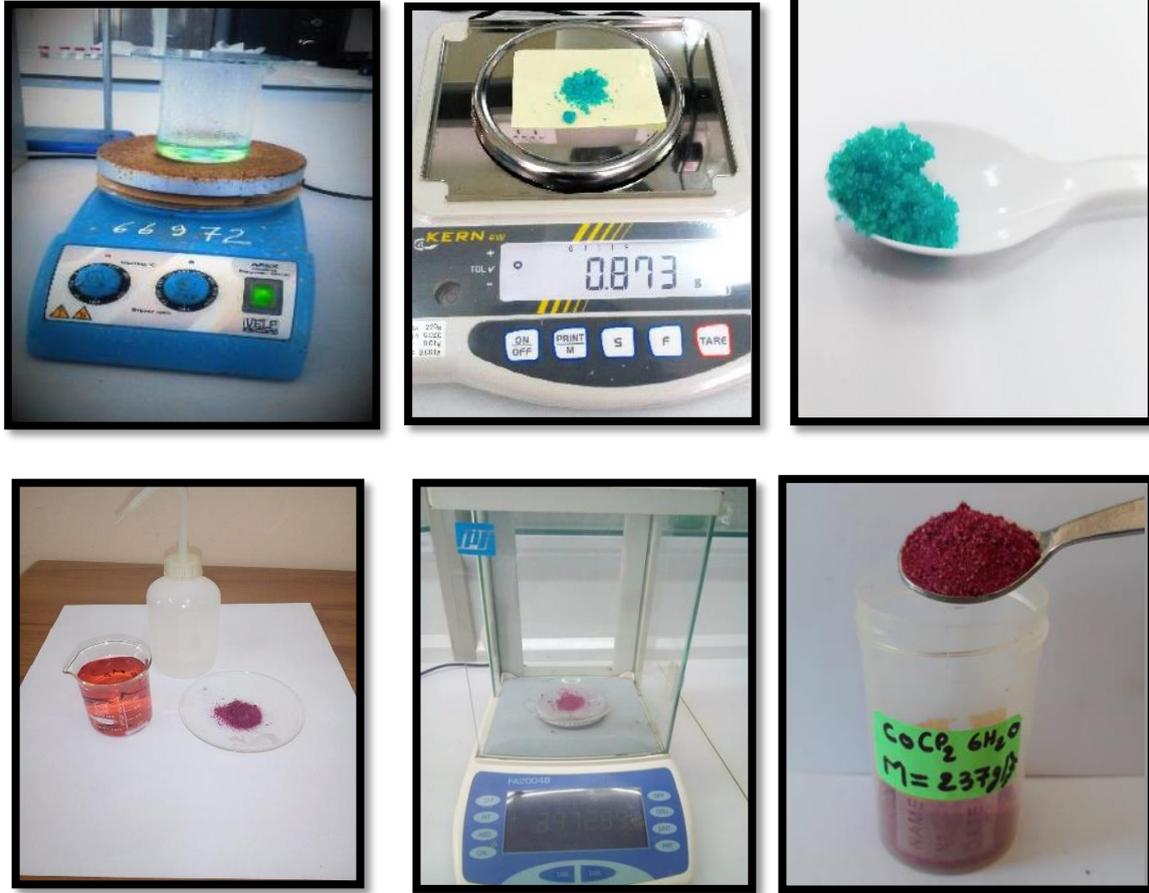
الشكل (6.III): مادة كلوريد النحاس وكلوريد الكوبالت على الترتيب.

الجدول (1.III): احجام المحاليل المطعمة اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.

حجم المحلول المطعم (ml)	(0-0)	(0-1.2)	(0.3-0.9)	(0.6-0.6)	(0.9-0.3)	(1.2-0)
(Cu-Co:NiO)	(0-0)	(0-6)	(1.5-4.5)	(3-3)	(4.5-1.5)	(6-0)

ولضمان الذوبان التام للمحاليل تم استخدام خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة زمنية كافية في حدود (30 min) تضمن عدم وجود رواسب، يوضح الشكل (7.III) خطوات تحضير المحلول.





الشكل (7.III): خطوات تحضير المحلول.

III.5.2.2. ترسيب الأغشية الرقيقة:

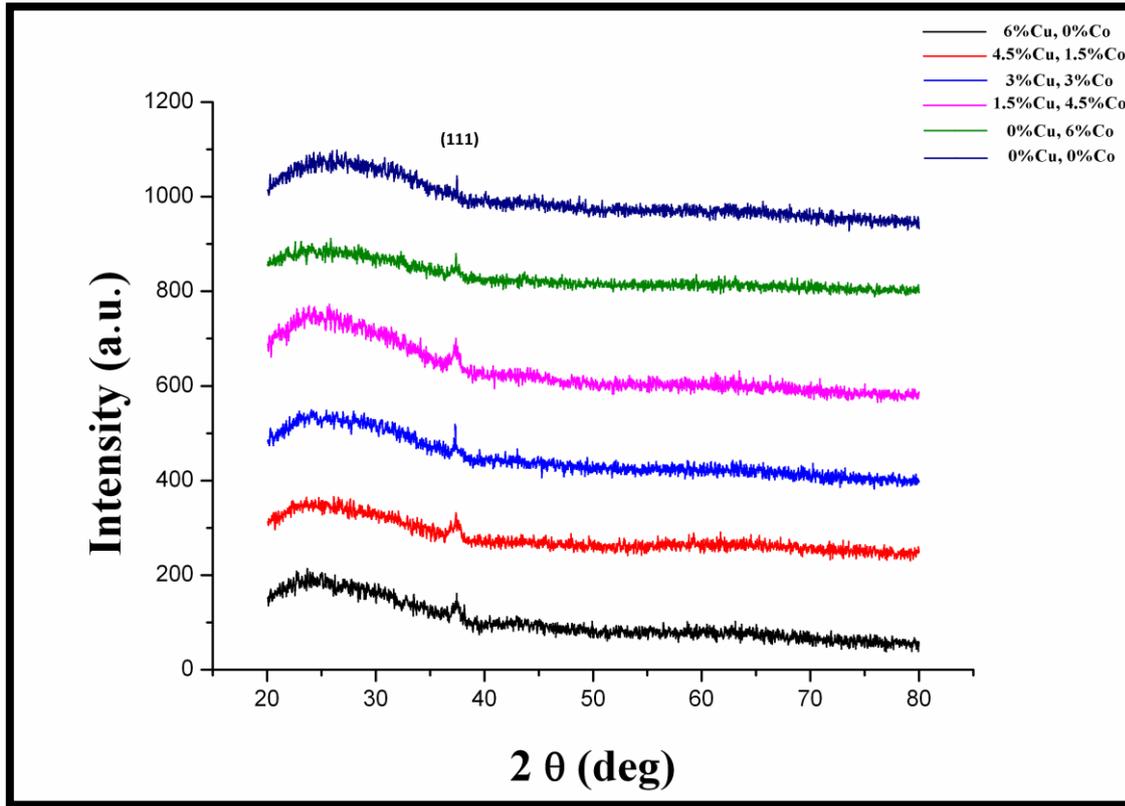
- بعد تحضير المحلول المراد ترسيبه وتنظيف الركائز وتجهيز منظومة الرش نبدأ عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر بمجموعة من الخطوات وهي:
- توضع الركائز الزجاجية فوق السخان الكهربائي ويفتح السخان حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة (380°C)، وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
 - بعد تسخين الركيزة يرش المحلول لمدة (1 min) فقط تجنب للتبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية ويعقبها فترة توقف لمدة (1 min) لضمان عودة درجة حرارة القاعدة إلى القيمة الأصلية، وهكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب.
 - بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب الفروق في درجة الحرارة.

3.III. الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:

1.3.III. انعراج الأشعة السينية:

الشكل (8.III) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة كافة، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بان تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ، نلاحظ ان الاتجاه السائد للنمو هو (111) ولا يوجد تغير في الاتجاه السائد بزيادة نسبة التطعيم بالكوبالت والنحاس لأغشية أكسيد النيكل، حيث نلاحظ ان الاتجاه (111) يبقى هو الاتجاه التفضيلي للأغشية في مجال الزوايا (20) (37.36° - 37.65°).

هذه النتائج تتفق الى حد ما مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049)، أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة النقية والمطعمة بالنحاس والكوبالت بنسب مختلفة، انها ذات تركيب متعدد التبلور من النوع المكعب وهذا ما يتفق مع نتائج البحوث السابقة [2.1].



الشكل (8.III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس والكوبالت.

2.3.III. تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

تم تحديد المسافة بين المستويات البلورية (d) في الاتجاه (111) بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (1.II)، من خلال الجدول (2.III) نلاحظ أن التطعيم بذرات النحاس والكوبالت أدى إلى الزيادة في قيمة المسافة الشبكية (المسافة بين المستويات البلورية) (d)، وهذا التغيير يعزى إلى اختلاف الأقطار الأيونية للنكل، النحاس والكوبالت حيث (r_{Ni²⁺} = 0.72Å)، (r_{Co²⁺} = 0.745 Å) و (r_{Cu²⁺} = 0.69 Å) وهذا يعني اندماج ذرات النحاس والكوبالت في الهيكل البلوري لعشاء [3](NiO).

تم حساب ثابت الشبكة (a) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) باستخدام العلاقة (3.III) ثم حساب قيمته المتوسطة لجميع الأغشية:

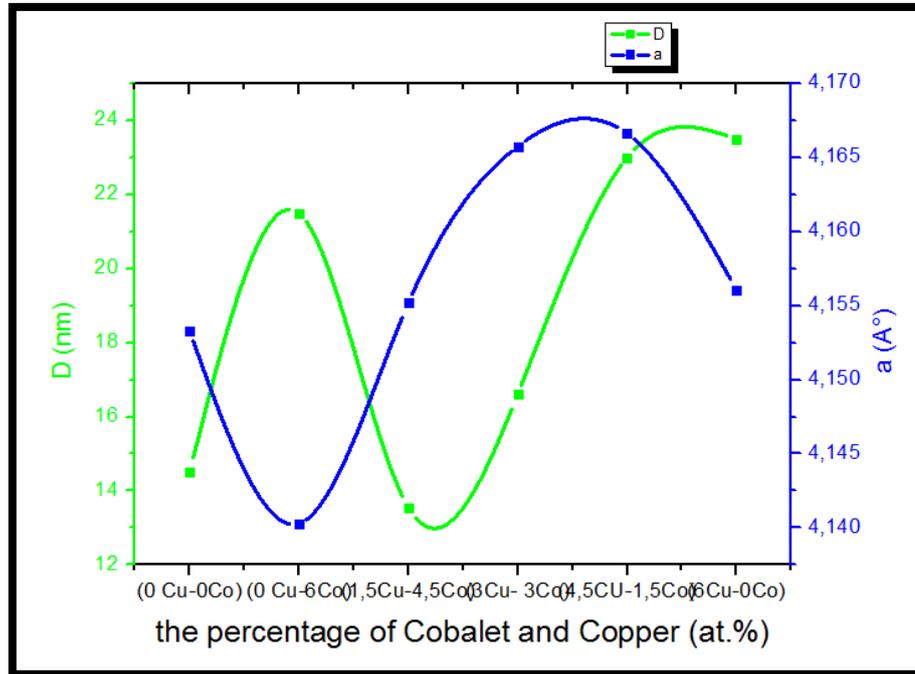
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3. III)$$

يظهر الجدول (2.III) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co). نلاحظ من خلال الجدول أن هناك تقارب كبير بين قيم ثابت الشبكة (a) المتحصل عليها تجريبيا و القيم النظرية (المتحصل عليها من بطاقة JCPDS (a_{th} = 4.177 Å)). نلاحظ نقصان قيمة ثابت الشبكة (a) عند الغشاء النقي ل (NiO) (a_p = 4.17 Å) مما يعني أن هناك إنفعالا كسبيا أي انضغاطا في الشبكة البلورية مما يعني أن هذه الشريحة تخضع لإجهادات كسبية. بينما في حالة العينات المطعمة (% (0Cu-6Co)، (1.5Cu-4.5Co)، (3Cu-3Co) و (4.5Cu-1.5Co) نلاحظ زيادة طفيفة في قيم ثابت الشبكة (a) ،اما بالنسبة للتطعيم % (6Cu-0Co) نلاحظ نقصان في ثابت الشبكة (a) كما هو موضح في الجدول (2.III) يفسر ذلك بان هناك استبدال شوارد النيكل (Ni²⁺) بشوارد النحاس بحيث لدينا (r_{Ni²⁺} = 0.72Å) و (r_{Cu²⁺} = 0.69 Å).

3.3.III. القد الحبيبي (D) :

قد تم حساب قيمة منتصف عرض أعلى قمة استنادا إلى الشكل (14.II) الذي يوضح كيفية تعيين قيمة منتصف عرض أعلى قمة انطلاقا من طيف إنعراج الأشعة السينية، وقد وجد أن قيمه تتراوح بين (0.576°-0.864°). بينما تم حساب القد الحبيبي باستخدام العلاقة (4.II) لكافة الأغشية المحضرة في الاتجاه (111)، حيث أن قيمه تتراوح ما بين (13.55nm - 23.5). ويوضح الشكل (9.III) تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم. حيث نلاحظ تناسبا عكسيا في حالة العينات المطعمة بنسب % (0Cu-0Co)، (0Cu-6Co)، (1.5Cu-4.5Co) و(6Cu-0Co) مما يعني ان التبلور جيد (تزايد قيم القد الحبيبي) قد أدى الى إنقاص قيم ثابت الشبكة والعكس

بالعكس، حيث نلاحظ توافق في تغير القد الحبيبي وثابت الشبكة في حالة التطعيم بالنسب % (3Cu-) و % (4.5Cu-1.5Co).

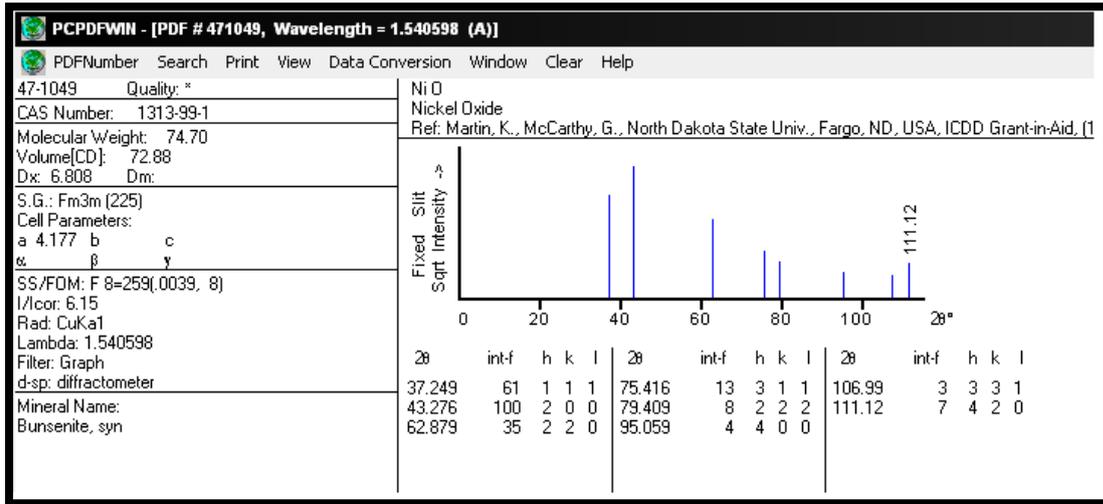


الشكل (9.III): منحنى تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.

الجدول (2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية (XRD).

D(nm)	FWHM $\beta(^{\circ})$	a(Å)	hkl	d _{hkl} (Å)	2 $\theta(^{\circ})$	
.....	4.177	111	37.249	NiO (JCPDS47-1049)
14.50	0.591	4.153285	111	2.3979	37.508	(0Cu-0Co)%
21.49	0.576	4.140294	111	2.3904	37.5983	(0Cu-6Co)%
13.55	0.864	4.15519	111	2.399	37.4307	(1.5Cu-4.5Co)%
16.61	0.72	4.165755	111	2.4051	37.3601	(3Cu-3Co)%
23.00	0.864	4.166621	111	2.4056	37.3841	(4.5Cu-1.5Co)%
23.50	0.8572	4.156056	111	2.3995	37.654	(6Cu-0Co)%

NiO
:Cu-Co



الشكل (10.III): البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049).

4.3.III. كثافة الانخلاع (δ) والانفعال المتوسط (ε) :

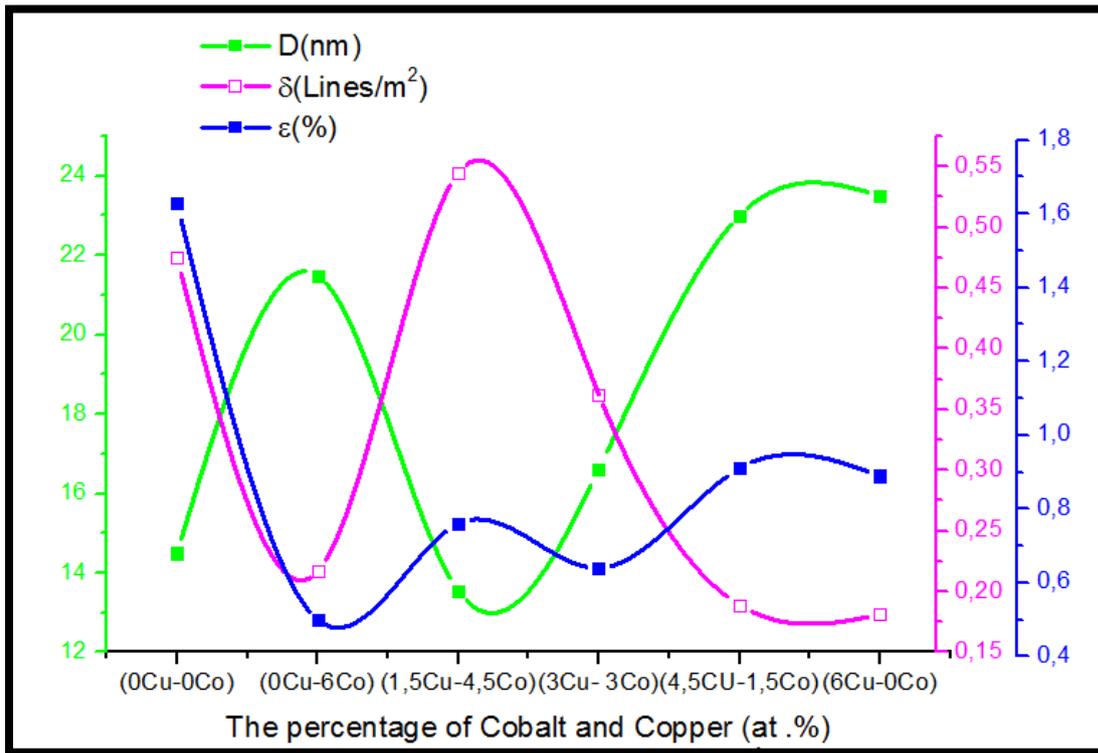
لقد تمت الإشارة في الفصل السابق إلى أن الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر وأن الانفعال يعبر عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها وبالتالي فإن هذان المقداران الفيزيائيان يعبران عن نسبة العيوب داخل الشبكة البلورية مما يعطي تصورا حول تبلور الشبكة البلورية. تم حساب كثافة الانخلاع والانفعال المتوسط وفق العلاقاتين (5.II)، (6.II) على الترتيب والجدول (3.III) يلخص نتائج كل من كثافة الانخلاعات ومتوسط الانفعال.

يوضح الشكل (11.III) التأثير السلبي للعيوب البلورية (الانفعال والانخلاع) على القد الحبيبي بمختلف نسب التطعيم إذ نلاحظ الترابط والتوافق الواضح بين التغيرات في متوسط الانفعال والانخلاع من جهة، ومن جهة أخرى نلاحظ التناسب العكسي بين تغيراتهما وتغيرات القد الحبيبي مما يعني تأثيرهما السلبي على جودة تبلور الأغشية المحضرة وهذا في العينات المطعمة بالنسب ((0Cu-))% (0Co)، (0Cu-6Co)، (1.5Cu-4.5Co)، (3Cu-3Co) و((6Cu-0Co))، اما في العينة المطعمة ب % (4.5Cu-1.5Co) نلاحظ ان هناك تعاكس بين متوسط الانفعال والانخلاع.

الجدول (3.III): ملخص نتائج كثافة الانخلاعات والتشوه.

δ (lines/m ²).10 ¹⁶	ε (%)	D (nm)	(Cu-Co) (at.%)
0.47562	1.63	14.5	(0Cu-0Co)
0.216535	0.5	21.49	(0Cu-6Co)

0.544655	0.76	13.55	(1.5Cu-4.5Co)
0.362461	0.64	16.61	(3Cu-3Co)
0.189036	0.91	23	(4.5Cu-1.5Co)
0.18771	0.89	23.5	(6Cu-0Co)



الشكل (11.III): العلاقة بين حجم البلورات، متوسط الانفعال وكثافة الإنخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس والكوبالت بنسب مختلفة.

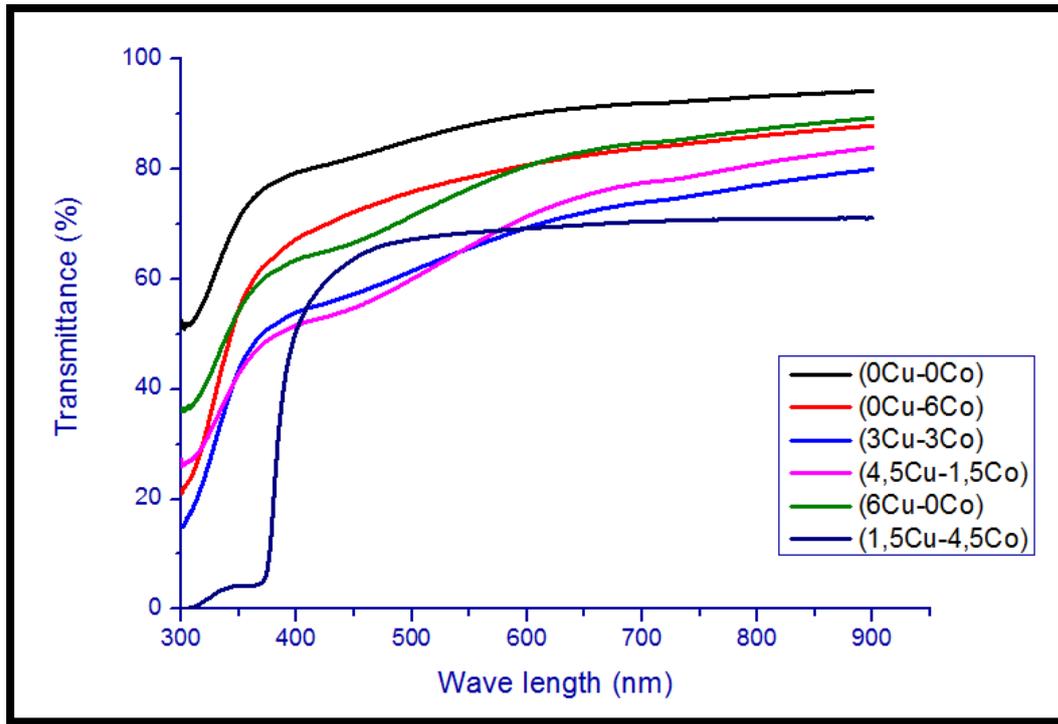
5.III. الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث هذه الخصائص تسمح بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. ومن هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقى.

1.4.III. النفاذية:

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة والمطعمة بالمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) بستة نسب مختلفة، ورسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (12.III)، وقد أوضحت النتائج أن

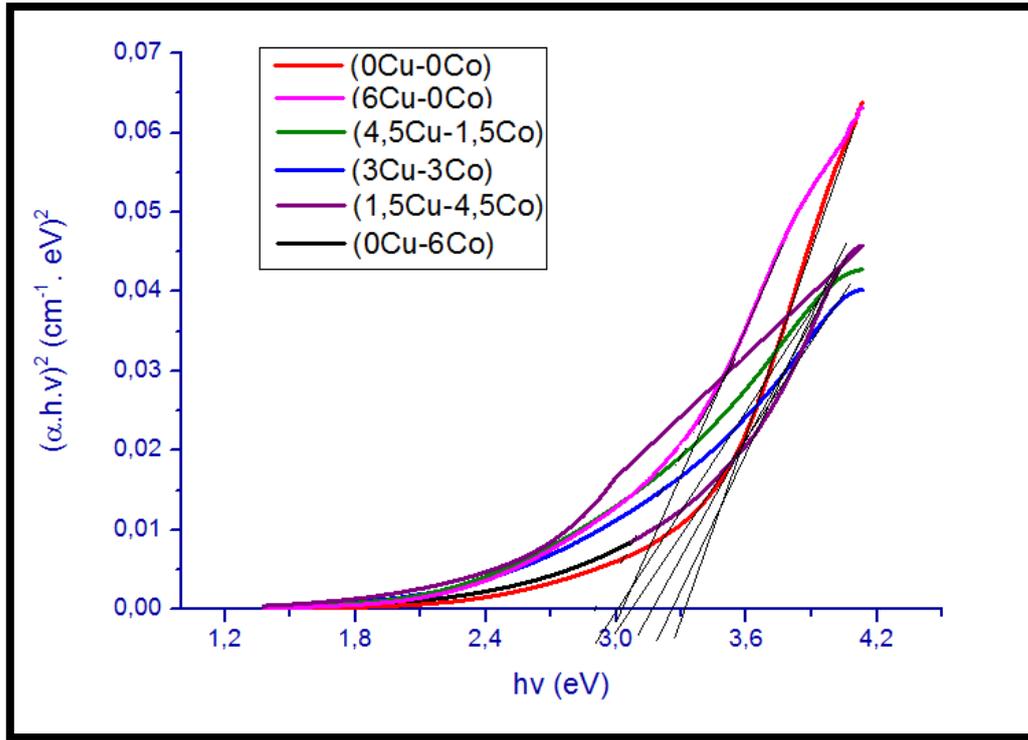
النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية فوق بنفسجية من الطيف ضمن المجال (300-370 nm)، وتبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400-700 nm) ونلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريبا في المنطقة تحت الحمراء القريبة من (67%) الى غاية (90%)، إن أكسيد النيكل النقي له نفاذية تقدر حوالي ب (90%)، اذ نجد ان النفاذية تتناقص عند تغيير نسب التطعيم ويرجع ذلك إلى تكون مستويات للشوائب (Cu) و (Co) داخل فاصل الطاقة التي تؤدي إلى زيادة الامتصاصية وبالتالي نقصان النفاذية.



الشكل (12.III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس والكوبالت (NiO: Cu-Co).

2.4.III. الفاصل الطاقي:

إن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي ($h\nu < E_g$) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ($h\nu > E_g$)، ويمكن حسابه من خلال علاقة (T_{auc}) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة ($h\nu$) والموضحة في الشكل (13.III).



الشكل (13.III): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس والكوبالت.

يوضح الجدول (4.III) قيم الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم المطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) بنسب مختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها أنها تتناقص تدريجياً بزيادة نسبة التطعيم من (3.31) الى غاية (3). يفسر هذا بأن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية أعلى حزمة التكافؤ أدت إلى توسيع ذبول حزمة الطاقة. مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة وبالتالي زيادة في الانتقالات الإلكترونية ومن ثم نقصاناً في قيم فجوة الطاقة البصرية [3].

الجدول (4.III): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالنحاس والكوبالت.

(6-0)	(4.5-1.5)	(3-3)	(1.5-4.5)	(0-6)	(0-0)	(Cu-Co)%
3.02	3.08	3.17	3.28	3.00	3.31	Eg (eV)

5.III. الخصائص الكهربائية:

تحظى الأغشية الرقيقة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لمدى أهمية خصائصها الجيدة وكثرة استعمالها في العديد من التطبيقات الصناعية منها المتحسسات الغازية، الخلايا الشمسية وشاشات العرض... إلخ ومن هذه الخصائص نذكر أهمها الناقلية والمقاومية الكهربائية.

1.5.III. المقاومة السطحية والناقلية:

مكنت تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_s) والناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي وفق العلاقة (16.II)، حيث تعتبر الناقلية (σ) أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) والسُمك (d) وفق العلاقة (4.III) يلخص الجدول (5.III) قيم المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من الكوبالت والنحاس.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s \cdot d} \quad (4. III)$$

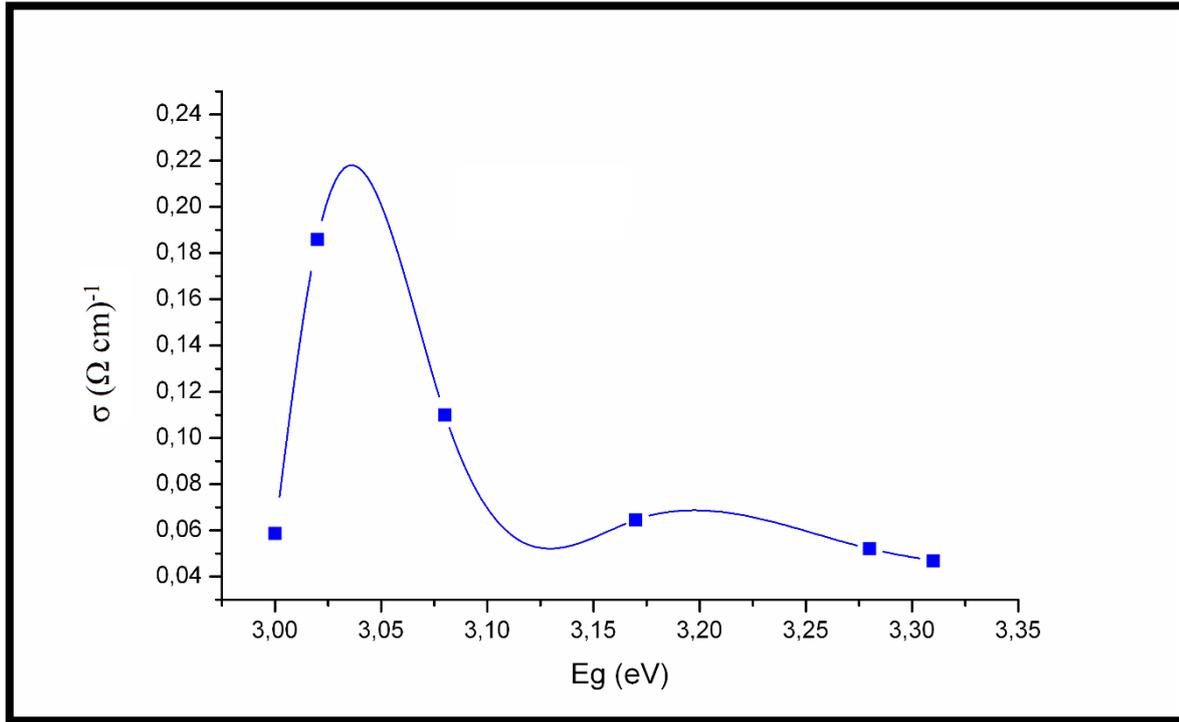
σ : الناقلية الكهربائية $(\Omega. cm)^{-1}$

d : سمك الغشاء (cm).

الجدول (5.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.

$\sigma(\Omega. cm)^{-1}$	$R_s(\Omega).10^5$	E_g (eV)	(Cu-Co)%
0.046912	22.4	3.31	(0-0)
0.058657	12.8	3.00	(0-6)
0.052118	10.6	3.28	(1.5-4.5)
0.064614	8.8	3.17	(3-3)
0.109945	5.8	3.08	(4.5-1.5)
0.185927	4.4	3.02	(6-0)

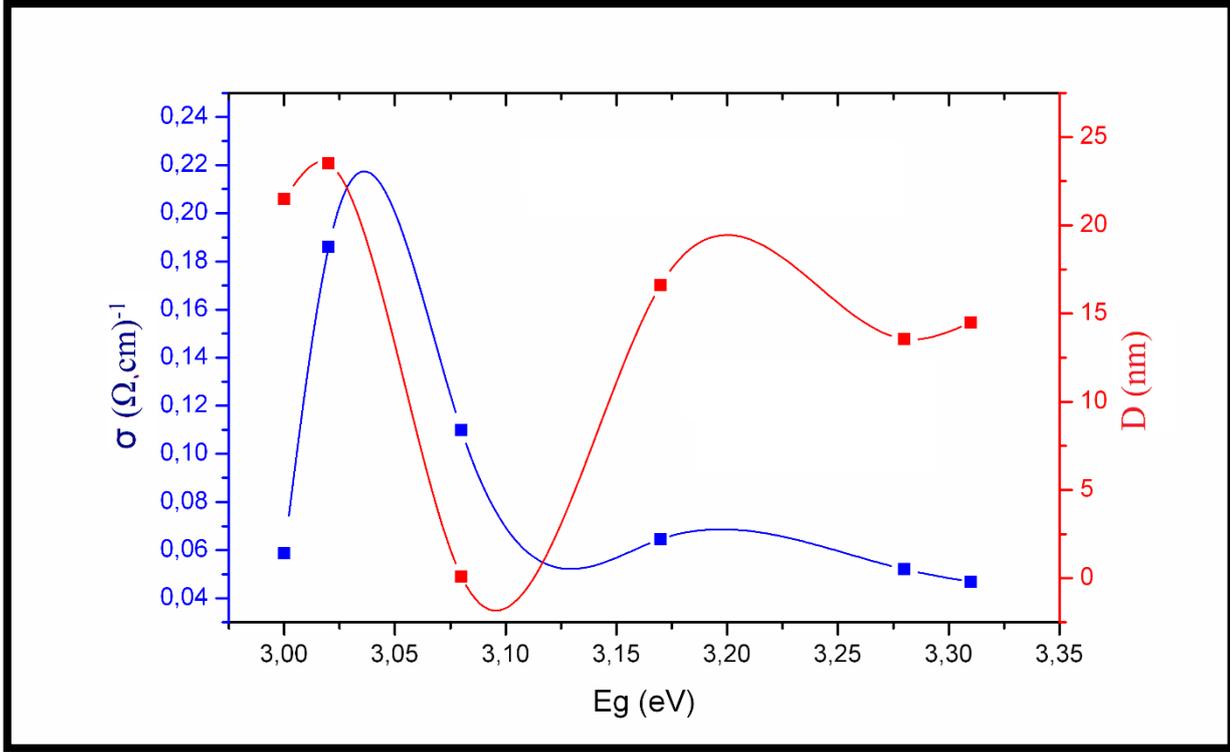
يوضح الشكل (14.III) تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) بدلالة قيم الفاصل الطاقى (E_g) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)، نلاحظ زيادة في قيم الناقلية الكهربائية عند زيادة التطعيم بالنحاس، ويمكن تفسير هذا لكون التطعيم بالنحاس (Cu) أدى إلى زيادة حاملات الشحنة.



الشكل (14.III): يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة الفاصل الطاقي (E_g).

2.5.III. الناقلية الكهربائية والقذ الحبيبي:

يوضح الشكل (15.III) تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والقذ الحبيبي (D) بدلالة الفاصل الطاقي (E_g) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) والنحاس (Cu)، نلاحظ ان هناك توافق بين الناقلية والقذ الحبيبي عند معظم قيم الفاصل الطاقي ما عدا عند ($E_g = 3.31 \text{ eV}$) نجد اختلاف في تغير كل من الناقلية والقذ الحبيبي.



الشكل (15.III): يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) والقد الحبيبي (D) بدلالة الفاصل الطاقي (Eg).

6.III. الخلاصة:

تم التعرف في هذا الفصل على تركيب العمل تجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) والمطعمة بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، وتم التعرف من خلال النتائج والمناقشة ان لأغشية أكسيد النيكل (NiO) بنية بلورية مكعبة، وتبين ان التطعيم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) يبدي تأثير على البنية البلورية مما أدى الى تغير في قيمة ثابت الشبكة (a)، وارتفاع قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي، كما شوهد تغير في قيمة الفاصل الطاقي تبعاً لنسب التطعيم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)، ووجد ان التطعيم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) أدى الى نقصان المقاومة السطحية (Rs) مما أدى الى زيادة الناقلية الكهربائية (σ).

مراجع الفصل الثالث

- [1] A. Al-Askari, Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [2] L. D.L.S.Valladares, A.Ionescu, S.Holmes, S.Holmes, C.H.W.Barnes, A.B.Domínguez, O.A.Quispe, J.C.González, S.Milana, M.Barbone, A.C.Ferrari, H.Ramos Y.Majima, Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air, 2014.
- [3] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 3, 2016, p. 61-74.

الخاتمة العامة

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة إحدى أهم أشباه النواقل، وذلك لما لها من تطبيقات واسعة وخاصة في مجال الإلكترونيات البصرية لامتيازها بعدة خصائص أهمها ناقلتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية العاليتين مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بها، هناك عدة تقنيات مستعملة لترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة ومن بينها تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعملة في عملنا.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية والمطعمة بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) بنسب مختلفة:

((0Cu-0Co),(0Cu-6Co),(1.5Cu-4.5Co),(3Cu-3Co),(4.5Cu-1.5Co),(6Cu-0Co)%))

بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة في حدود (300°C) حيث تم استعمال محلول كلوريد النيكل (NiCl₂.6H₂O) مصدر للنيكل (NiO) بتركيز مولي (0.1 mol/L) ومحلول كلوريد النحاس (CuCl₂.2H₂O) ومحلول كلوريد الكوبالت (CoCl₂.6H₂O) بنفس التركيز المولي السابق مصدرا لعنصري (Cu) و (Co) على الترتيب. وقد تم دراسة أثر التطعيم بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) على الخصائص التركيبية، البصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية (XRD) ان الأغشية المحضرة تمتعت ببنية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي، وبتجاه سائد (111) لجميع الأغشية المحضرة، وقد وجد ان هناك تغير في قيم ثابت الشبكة (a) والقدر الحبيبي (D) بتغير نسب التطعيم.

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال منحني طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900 nm) وقد وجد ان النفاذية لأغشية أكسيد النكل (NiO) النقي اخذت اعلى قيمة (90 %)، اما بالنسبة لباقي الأغشية المطعمة فهي تزداد حسب نسبة التطعيم، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقى بكافة الأغشية الرقيقة منة خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv)، كانت قيم الفاصل الطاقى للأغشية النقية في حدود (3.31 eV) وعند تغير نسب التطعيم تناقصت قيمته من (3.28 eV) الى (3 eV).

مكنت قياسات الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على ناقلية كهربائية عالية، زادت بزيادة نسبة التطعيم.

من خلال هذا العمل تبين أن التطعيم لا يؤدي بالضرورة إلى تغير خواص المادة في الاتجاه المرغوب، فالتطعيم بنسب ذرية معينة قد يحسن خاصية من خواص المادة، في المقابل قد يفسد خاصية

الخاتمة العامة

أخرى، فمثلا أدى التطعيم عند نسب معينة من النحاس والكوبالت إلى تحسين شفافية الأغشية المحضرة في حين أنه لم يحسن عند نسب أخرى.

اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير تغير نسبة تركيز التطعيم بالنحاس والكوبالت على مختلف خصائص أغشية أكسيد النيكل، في حين أنه يوجد عدة عوامل أخرى قد تؤثر على خواص هذه الأغشية كدرجة حرارة الركيزة، طبيعة مادة الركيزة المستخدمة، تركيز أو نوع الشوائب المضافة، مدة الترسيب وغيرها، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

المخلص

في هذه الدراسة تم تحضير اغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) والنحاس (Cu) مرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة (300°C) بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري. درست الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية والمطعمة بالكوبالت (Co) والنحاس (Cu) بنسب تطعيم مختلفة

قد بينت نتائج انعراج الاشعة السينية ان الاغشية المحضرة ذات تركيب بلوري مكعبي ومتعدد التبلور باتجاه سائد (111) لجميع العينات المحضرة. ومن جهة أخرى وجد ان للنفاذية الضوئية تتراوح ما بين (60-80 %)، وكانت قيم الفاصل الطاقى للأغشية النقية في حدود (3.31 eV) لكنها قلت بعد التطعيم اذ تراوحت بين (3-3.28 eV). اما المقاومة السطحية قد انخفضت قيمتها بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) مما يعني تحسن الناقلية الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: اغشية رقيقة، أكسيد النيكل المطعم بالكوبالت والنحاس، تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، الناقلية الكهربائية، (XRD)، (UV-VIS).

Abstract

In this study, thin films were prepared of pure nickel oxide (NiO) inlaid with cobalt (Co) and copper (Cu) deposited on glass substrates at a temperature of (300°C) by thermochemical spraying technique. The structural, optical and electrical properties of pure nickel oxide (NiO) films encrusted with cobalt (Co) and copper (Cu) with different concentrations

The X-ray diffraction results indicated that the prepared films had a cubic crystal structure and multocrystalline with a predominant direction (111) for all the prepared samples. On the other hand, there was found that the optical transmittance is in a range of 60-80 %, and the values of the gap energy of pure films were in the range of (3.31 eV), but it decreased after doping and was between (3 - 3.28 eV). For the surface resistance, its value decreased by increasing the concentration of copper, which means an improvement in electrical conductivity.

Key words: thin films, cobalt-copper alloyed nickel oxide, pyrolysis spray technology, electrical conductivity, (XRD), (UV-VIS).

