

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم-الدقيقة والعلوم الطبيعية والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

الميدان: علوم المادة
الفرع: فيزياء
التخصص: فيزياء المواد
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبين:
سلياني وهيبة-سلطاني دلولة
يوم: 2021/06/.....

تأثير التطعيم بكل من La و Li معا على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الصول-جل

لجنة المناقشة:

مشرفا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ	السعيد العاقل
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أمس أ	زهية بن الشارف
رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أمح أ	ماجدة حمزاوي

السنة الجامعية: 2020-2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها ، الى أول من رأت
عيني ونطق لساني ونبع حناني التي أسع لرضاها و أطمع في دعائها الى من جننتي
تحت

قدميها ، أمي الحنونة الغالية حفظها الله

إلى من فطرني المولى على حبه و الاحسان إليه، إلى من ساهم في تربيته وسعى
جاهدا من

أجل إن أكون في أعلي و أفضل المراتب الى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في
طريق

. العلم ، أبي الحبيب الغالي رعاه الله

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخوتي كل باسمه و زوجة أخي و الكتاكيت محمد أسامة
ريتا نور اليقين والى أختاي العزيزتان التي لم تتجبهما أمي طحاش رقية و سلطاني
دلولة

إلى جدي وأخوالي و زوجاتهم و خالاتي و أزواجهم و أولادهم و كل الأهل
إلى كل الأصدقاء و الزملاء و كل أساتذة قسم الفيزياء .

وهيبة

إهداء

إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى من أحمل اسمه بكل
افتخار إلى

والذي العزيز

رحمه الله وادخله فسيح جناته

ستبقى كلماتك نجوما اهتدي بها اليوم وفي الغد والى الأبد
إلى نبع الحنان إلى من وصفت تحت قدميها الجنان إلى من وهبني كل
العطاء التي سهرت وصبرت في شدائدي، إلى مثلي الأعلى فالصبر و
الإيمان

بالتقدر كيفما كان، حفظها الله وجزاها عني خير الجزاء فالدارين
إليك أمي الحبيبة
هذا العمل اهدي.

إلى الذين تقاسموا معي حلو الحياة ومرها، إلى الشموع التي أضاءت
البيت،

إخوتي: محسن سامي محمد الصالح نذير ميلود و أختي: منال
إلى كل أقاربي، إلى كل رفقائي فالدراسة
و صديقاتي مجدة وهيبة فاتن ... الخ
و أعضاء نادي النجوم و كل أساتذة قسم الفيزياء.

دلولة

شكر و عرفان

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم:

"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

صدق رسول الله صلى الله عليه و سلم

الحمد لله على إحسانه و الشكر له على توفيقه و امتنانه و نشيد أن لا إله إلا الله وحده لا

شريك له تعظيما لشأنه و نشهد أن سيدنا و نبينا محمد عبده و رسوله الداعي إلى رضوانه

صلى الله عليه و على آله و أصحابه و أتباعه و سلم

بعد شكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم بجزيل الشكر

إلى الوالدين العزيزين الذين أعانونا و شجعونا على الاستمرار في مسيرة العلم ، و إكمال

الدراسة الجامعية ؛ كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى من شرفني بإشرافه على مذكرة بحثنا

الأستاذ الدكتور " السعيد العاقل " لتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن ، كما أشكر طالبة الدكتوراه

المحترمة " هناء توهامي " ؛ كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء

اللجنة المناقشة الدكتورة " زهية بن الشارف " و الدكتورة " ماجدة حمزاوي " والشكر موصول

إلى كل من أفادني بدعمه ؛ كما أتوجه بخالص شكري و تقديري إلى كل من ساعدني من قريب

" رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و على والدي و أن أعمل صالحا ترضاه

و أدخلني برحمتك في عبادك الصالحين "

وهيبة- دلولة

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

الشكر واهداء

I.....	فهرس المحتويات
V.....	قائمة الأشكال والصور
IX.....	قائمة الجداول
XI.....	قائمة الرموز والمصطلحات والاختصارات
1.....	المقدمة العام
4.....	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: دراسة عامة حول أكاسيد الناقلية الشفافة

6.....	تمهيد
6.....	1- مفهوم الأكاسيد الناقلية الشفافة:
8.....	2- أهم مميزات الأكاسيد الناقلية الشفافة:
9.....	3- معايير اختيار الأكاسيد الناقلية الشفافة:
10.....	4- أنواع الأكاسيد الناقلية الشفافة:
10.....	1-4- أكاسيد ناقلية شفافة من نوع n:
10.....	2-4- أكاسيد ناقلية شفافة من نوع P:
10.....	5- البنية الالكترونية للأكاسيد الناقلية الشفافة:
11.....	6- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلية الشفافة:
12.....	1-6- الخصائص الكهربائية:
14.....	1-6- الخصائص الضوئية:
18.....	7- الأكاسيد الناقلية الشفافة في حالة النقية والمطعمة:
18.....	1-7- الأكاسيد الناقلية الشفافة النقية:
19.....	2-7- الأكاسيد الناقلية الشفافة المطعمة:
20.....	8- الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:
22.....	9- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلية الشفافة:
22.....	10- النيكل (NiO):
24.....	11- أكسيد النيكل (NiO):
24.....	1-11- تعريف أكسيد النيكل (NiO):
25.....	2-11- خصائص أكسيد النيكل (NiO):
25.....	1-11-2- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO):
25.....	1-11-2-1- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

فهرس المحتويات

- 26.....:11-1-2-2-الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل(NiO):
26.....:11-1-2-2-البنية الخصائص الكهربية لأكسيد النيكل (NiO):
27.....:11-1-2-3-الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO):
28.....:11-1-2-4-الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO):
28.....:11-3-3-تطبيقات لأكسيد النيكل (NiO):
29.....:12-الليثيوم (Li):
31.....:13-لانثانوم (La):
32.....:14-الخلاصة :
34.....مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة.

- 39.....تمهيد
39.....:11-مفهوم :
39.....:21-مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:
40.....:31-طرق تحضير الأغشية الرقيقة:
41.....:31-الطرق الفيزيائية :
44.....:32-الطرق الكيميائية:
44.....:32-1-الترسيب الكيميائي للأبخرة(cvd) :
45.....:32-2-تقنية المحلول الهلامي (gel-Sol) :
47.....:32-3-تقنية الرش بالانحلال الحراري : Spray pyrolyse
48.....:41-آليات نمو الأغشية الرقيقة:
48.....:41-1-مرحلة توضع الأيونات :
49.....:41-2-مرحلة الالتحام:
49.....:41-3-مرحلة النمو:
51.....:51-تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:
51.....:51-1-الخصائص البنوية :
51.....:51-1-1-حيود الأشعة السينية :
51.....:51-1-1-1-مبدأ حيود الأشعة السينية :
52.....:51-1-1-2-المستويات الشبكية :
52.....:51-1-1-3-قانون براغ :
53.....:51-1-1-4-جهاز انعراج الأشعة السينية :
54.....:51-1-1-5-المعلومات البنوية :
55.....:51-2-1-مطيافية الأشعة تحت الحمراء :
56.....:51-2-5-الخصائص الضوئية :

فهرس المحتويات

58	II-5-2-1-تحديد معامل الامتصاص:
58	II-5-2-2-تحديد الفاصل الطاقى :
59	II-5-2-3-تحديد طاقة أورباخ:
59	II-5-2-4-تحديد السمك d :
60	II-5-2-5-تحديد معامل الانكسار n :
60	II-5-3- خصائص الكهربائية:
61	II -7- الخلاصة:
63	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية ودراسة خصائصها

68	تمهيد
68	III-1-تنظيف الأدوات المستعملة:
69	III-2- تحضير الشرائح الرقيقة:
69	III-1-2-1-تحضير المحاليل الكيميائية:
69	III-1-2-1-1-تحضير محلول العينات النقية(الغير مطعمة):
70	III-1-2-2-1-تحضير محلول العينات المطعمة:
70	III-1-2-1-2-1-تحضير محلول النيكل المطعم بالثيوم :
70	III-1-2-2-1-2-2- تحضير محلول النيكل المطعم بالثيوم ولانثانوم :
71	III-2-2-اختيار المسند وطريقة تنظيفه:
72	III-3-2-3-طريقة ترسيب الشريحة:
73	III-2-4- المعالجة الحرارية للأغشية(التلدين):
75	III-3- الخصائص الضوئية:
75	III-3-1-النفذية (T) :
76	III-3-2-الامتصاصية(A) :
76	III-3-3- الانعكاسية(R) :
77	III-4-3- معامل الامتصاص(α) :
78	III-5-3-الفاصل الصاقى (Eg):
79	III-3-6-طاقة أورباخ:
82	III-3-7-معامل الخمود(K):
83	III-3-8-معامل الانكسار(n) :
83	III-3-9-التوصيلية البصرية(σ) :
84	III-3-10- ثابت العزل الكهربائى الحقيقى(ϵ_1) والتخليى(ϵ_2) :
86	III-4- الخصائص الكهربائية :
86	III-4-1-المقاومة السطحية (R_s) و الناقلية (σ) :

فهرس المحتويات

87 III -5-الخلاصة :
89 مراجع الفصل الثالث
91 الخاتمة العامة

قائمة الأشكال والصور

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (1-I): مدى الناقلية لبعض المواد العازلة والشبه ناقلة والعازلة.....7
- الشكل (2-I): مخطط الفاصل الطاقى في درجة الصفر المطلق لكل من(ناقل)- (نصف ناقل) - (عازل) 11
- الشكل (3-I): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة.....13
- الشكل(4-I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.....14
- الشكل (5-I): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة.....16
- الشكل(1-I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.....17
- الشكل(7-I): رسم تخطيطي يوضح مستويات الطاقة ($E_F-E_V-E_C$) 19
- الشكل(8-I): رسم تخطيطي لبنية عصابة الطاقة فيا لحالة النقية(a)والمطعمة (b).....20
- الشكل (9-I): رسم تخطيطي أنواع الانتقالات الإلكترونية.....21
- الشكل (10-I): رسم تخطيطي لبعض استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة.....22
- الشكل (11-I): مظهر معدن النيكل.....23
- الشكل (12-I): البنية البلورية لنيكل وأكسيد النيكل.....25
- الشكل (13-I): المسافة الشبكية بين المستويات.....26
- الشكل(14-I): خلية (NiO) وفق (111) 26
- الشكل (15-I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل.....26
- الشكل(16-I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من(NiO) عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة ل 2.5h 27
- الشكل (17-I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل.....29
- الشكل (18-I): مظهر معدن الليثيوم.....30
- الشكل (19-I): مظهر معدن اللانثانوم.....31
- الشكل (1-II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....41
- الشكل (2-II): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ.....42
- الشكل (3-II): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.....43
- الشكل (4-II): رسم توضيحي لطريقة الإقلاع بالليزر.....43
- الشكل (5-II): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي.....45

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (II-6): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.....46
- الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.....47
- الشكل (II-8): مخطط لتقنية (Sol-gel) بطريقة الطلاء الدوراني.....47
- الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش الانحلال الحراري.....49
- الشكل (II-10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.....49
- الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.....49
- الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.....49
- الشكل (II-13): رسم تخطيطي يلخص مراحل تشكل الطبقات الرقيقة.....50
- الشكل (II-14): رسم تخطيطي لأنماط نمو الطبقات الرقيقة.....50
- الشكل (II-15): رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....51
- الشكل (II-16): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.....52
- الشكل (II-17): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة.....53
- الشكل (II-18): يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية.....53
- الشكل (II-19): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم.....54
- الشكل (II-20): طريقة تحديد عرض منتصف القمة.....54
- الشكل (II-21): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....55
- الشكل (II-22): جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة تحت الحمراء.....56
- الشكل (II-23): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.....56
- الشكل (II-24): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).....57
- الشكل (II-25): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة.....58
- الشكل (II-26): منحى يمثل تحديد الفاصل طاقي لأكسيد النيكل النقي.....59
- الشكل (II-27): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة.....60
- الشكل (III-1): المواد والمحاليل المستعملة.....69
- الشكل (III-2): الخلاط المغناطيسي.....70
- الشكل (III-3): الميزان الإلكتروني.....71

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (III-4): الركائز الزجاجية المستعملة 71
- الشكل (III-5): صورة توضح منظومة الترسيب (spin Coating) 72
- الشكل (III-6): الفرن المستعمل في التجفيف 72
- الشكل (III-7): الفرن المستعمل في المعالجة الحرارية 73
- الشكل (III-8): يوضح العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي 75
- الشكل (III-9): يوضح تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي 76
- الشكل (III-10): يوضح تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي 77
- الشكل (III-11): يوضح تغيرات معامل الامتصاص 78
- الشكل (III-12): منحنى يوضح تغيرات $(\alpha hu)^2$ بدلالة (hu) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة 79
- الشكل (III-13): منحنيات تغيرات $(Ln\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hu) للأغشية النيكل المطعمة 81
- الشكل (III-14): منحنى تغيرات طاقة أوريباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم 82
- الشكل (III-15): منحنى تغيرات معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة بأكسيد النيكل المطعم 82
- الشكل (III-16): منحنى تغيرات معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل المطعم 83
- الشكل (III-17): منحنى تغيرات التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة 84
- الشكل (III-18): تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية المحضرة 85
- الشكل (III-19): تغير قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي كدالة لطاقة الفوتون للأغشية المحضرة 85

قائمة الجداول

قائمة الجداول

- 7.....الجدول (I-1): مدى الناقلية لبعض المواد العازلة والشبه ناقلية والعازلة
- 8.....الجدول (I-2): أهم الأكاسيد الموصلة الشفافة
- 9.....الجدول (I-3): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة
- 10.....الجدول (I-4): بعض أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة
- 11.....الجدول (I-5): خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة
- 12.....الجدول (I-6): يبين الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد
- 23.....الجدول (I-7): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل
- 24.....الجدول (I-8): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل
- 25.....الجدول (I-9): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل
- 27.....الجدول (I-10): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل
- 27.....الجدول (I-11): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل
- 28.....الجدول (I-12): بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل
- 30.....الجدول (I-13): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لليثيوم
- 31.....الجدول (I-14): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للالنتانيوم
- 78.....الجدول (III-1): يلخص قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل المطعم
- 81.....الجدول (III-2): يلخص قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعم
- 86.....الجدول (III-3): ملخص النتائج المتحصل عليه قياسات (R_s) و(σ) بتقنية المسابر الأربعة

قائمة الرموز والمصطلحات
والاختصارات

الرموز

الحروف اللاتينية:

E_g : الفاصل الطاقى (eV) .

q : الشحنة العنصرية للإلكترون (C) .

n : تركيز حاملات الشحنة، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة.

R_s : المقاومة السطحية للعينة (Ω) .

d : السمك (nm) .

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg) .

V_F : سرعة فيرمي للإلكترون (m/s) .

E_{g0} : فجوة الطاقة الذاتية.

ΔE_g : مقدار الازاحة في الفاصل الطاقى.

T : النفاذية.

R : الانعكاسية.

A : الامتصاصية.

K : معامل الإخماد.

h : ثابت بلانك (j.s) .

c : سرعة الضوء في الفراغ ($3 \cdot 10^8$ m/s) .

ϕ_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1}) .

d_{hkl} : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر (hkl) (A°) .

V : سرعة حاملات الشحنة، حجم المحلول ، فرق الجهد.

I : التيار الكهربائي (A) .

M : الكتلة المولية (g/mol) .

m : كتلة المواد المستخدمة (g) .

C : التركيز المولي (mol/l) .

D : القد الحبيبي (nm) .

E_u : طاقة اورياخ (eV) .

W : تردد البلازما.

I_0 : شدة الشعاع الساقط (%) .

I_T : شدة الشعاع النافذة (%) .

I_A : شدة الضوء الممتصة (%) .

I_R : شدة الشعاع المنعكس (%) .

N_e : تركيز الإلكترونات الحر (cm^{-3}) .

n : معامل الانكسار .

n^* : معامل الانكسار المعقد .

a : ثابت الشبكة (\AA) .

الحروف اليونانية:

σ : الناقلية الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ .

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

τ : زمن الاسترخاء (s) .

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}) . ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$) .

λ_p : الطول الموجي للبلازما (nm) .

λ : الطول الموجي (nm) .

λ_g : الطول الموجي للفواصل الطاقية (nm) .

λ_0 : الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا (nm) .

U : تردد موجة الضوء .

U_p : تواتر اهتزاز البلازما الألكترونية .

ϵ : ثابت العزل الكهربائي .

ϵ_1 : ثابت العزل الحقيقي .

ϵ_2 : ثابت العزل التخيلي .

ϵ_0 : السماحية الكهربائية في الفراغ .

ϵ_∞ : السماحية في التردد العالي .

θ : تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية (\AA) .

β : عرض الخط عند نصف الارتفاع (Radian) .

$h \nu$: الطاقة الضوئية .

المصطلحات

English

العربية

Crystalline

متبلور

Dielectr Constant	ثابت العزل
Density	الكثافة
DiractElectronicTransitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
ElectricalConductivity	الناقلية الكهربائية
ElectricalMobility	الحركية الكهربائية
Electricalproperties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقى
Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفصل الطاقى الغير مباشر
InterplannerSpacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
NearInfraredregion	تحت الحمراء القريبة
Optical properties	الخصائص الضوئية
Pure	نقى
Resistance	المقاومة
Resistity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف نواقل
Spin caothing	تقنية الطلاء الدوراني
Structural properties	الخصائص البنوية
Diffraction	انعراج
Visible Region	المجال المرئى
Thin Film Deposition	ترسيب الأغشية الرقيقة
Waveleng	الطول الموجى
X-rays	الأشعة السينية
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Lithium	الليثيوم
Lanthaneium	اللانثانيوم

الإختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent Conductive Oxyde	TCO
عصابة التكافؤ	Bonde de valence	BV
عصابة التوصيل	Bonde de Conduction	BC
أكاسيد معدنية	les oxydes metalliques	MO

قائمة الرموز والمصطلحات والاختصارات

الترسيب الفيزيائي للأبخرة	physical Vapor Deposition	PVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة	chemical Vapor Deposition	CVD
انعراج الأشعة السينية	Diffraction des rayous	RDX
تحت الحمراء	Infra-red	IR
فوق بنفسجية والمرئية	Ultraviolet- Visibl	UV-Vis
قوائم مستويات ميلر	Miller indices of the plance	hkl

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 نانوية 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]، وبعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [3]، لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [4]، 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 [5] والإلكترونيك والإلكترونيات البصرية والبطاريات وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة والمتحسسات الغازية [6] والكثير من التطبيقات الأخرى، بعد هذا توالى الأبحاث في هذا المجال وكانت تتضمن مواد أخرى مثل أكسيد النيكل.

لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، وتوسع استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى تطوير تقنيات التحضير وتلاؤمها مع خصائص الأغشية ومجالات تطبيقها، فاستحدثت العديد من التقنيات.

التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتطبيقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق تحضير تكون فيها الأجهزة أقل تعقيدا وكلفة تحضير منخفضة [7]، ومن بين طرق التحضير التي أثبتت نجاحها في هذا المجال هي طريقة السائل الهلامي (Sol-gel) بواسطة الطرد المركزي، وقد اخترنا هذه التقنية لإنتاج طبقة رقيقة من أكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم بنسب مختلفة بعنصر الليثيوم (Li) واللانثانيوم (La) نظرا لسهولة خطواتها، إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات تحضير الطبقات الرقيقة.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير ومهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغيرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (NiO) وذلك بعدة مواد من بينها (Zn) الذي أدى إلى زيادة التبلور، زيادة النفاذية و الفاصل الطاقى [8]، كذلك تم التطعيم بالنحاس (Cu) ووجد من خلال حيود الأشعة السينية إن المتجه (111) هو اتجاه النمو المفضل، أيضا تناقص قيمة الفاصل الطاقى بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) [9]، كذلك التطعيم بالكوبالت الذي أدى إلى نقصان الفاصل الطاقى بزيادة التطعيم عكس طاقة بلوخ التي تزداد قيمتها تبعا لزيادة نسبة التطعيم، أما المقاومة السطحية فقد انخفضت قيمتها مما يعني تحسن الناقلية الكهربائية [10]، أما التطعيم بالحديد فقد أدى إلى زيادة النفاذية الضوئية عند التطعيم ومن جهة أخرى شهدت المقاومة السطحية ارتفاعا [11].

الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل غير مطعم والمطعم بالنسب (0%-3%-6%) وهذا لدراسة تأثير مختلف نسب التطعيم على الخصائص الضوئية والكهربائية لهذه الطبقات. وبذلك نستطيع الإجابة على التساؤل التالي:

- ما مدى تأثير عملية التطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانيوم (La) على خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO)؟

وللاجابة عن التساؤل أعلاه قسمنا هذا العمل في المذكرة إلى ثلاثة فصول:

الفصل الأول:

سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد تليها الخصائص الكهربائية المتمثلة في الناقلية وعرض فاصلها الطاقى يتبعها أبرز ما تتميز به من خصائص ضوئية، ثم التعرف على معامل الجودة، يلي ذلك دراسة على أحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، أكسيد النيكل

ووصف خصائصه الفيزيائية البنيوية والضوئية والكهربائية في الأخير سيتضمن نظرة على النيكل (Ni) و أكسيده (NiO) وطبيعته وتأثير التطعيم على خواصه مع ذكر بعض مجالات استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة وفي الأخير سنعطي نظرة عامة على خواص ومميزات الليثيوم (Li) و اللانثانيوم (La) .

الفصل الثاني:

سنتناول فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، فيزيائية كانت أو كيميائية ولقد اهتمنا بطريقة السائل الهلامي (Sol-gel) بواسطة الطرد المركزي التي سنعتمدها في هذا العمل. يليها معرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة بذكر آلية نمو الطبقة الرقيقة وطرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية لهذه الطبقات، لمعرفة مميزات الطبقات الرقيقة بتقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-VIS) يليها انعراج الأشعة السينية لمعرفة الخصائص البنيوية وأخيرا تقنية المسابر الأربعة.

الفصل الثالث:

يأتي ليكون بمثابة محصلة لنتائج الدراسة التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بنسب مختلفة من عنصر الليثيوم (Li) والمطعمة بالليثيوم (Li) و اللانثانيوم (La) معا وتحديد خصائص هذه الأغشية، حيث سيتم شرح طريقة تحضير المحلول وكذلك مادة التطعيم وتمثل هذه الخصائص الضوئية مثل الفاصل الطاقوي وطاقة أور باخ ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود..... والخصائص الكهربائية التي تتجسد في المقاومة الكهربائية والمقاومة السطحية والناقلية لهذه الأغشية، ويضم كذلك تحليل نتائج ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة للأكسيد النيكل (NiO) بالليثيوم (Li) وبالليثيوم (Li) واللانثانيوم (La). وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتواصل إليها والملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

مراجع المقدمة العامة

مراجع باللغة الفرنسية

- [1] S. R Nalage ea, M.A. Chougule a, Shashwati Senb, P.B. Joshia, V.B. Patil” Sol-gel synthesis of oxide thin films and their characterization». Thin solid films 520, 4835-4840, (2012).
- [2] H, Sato, T, Minami, S, Takata and T, Yamada ,Thin Solid Films, 236,27, (1993).
- [4] T. Erslev, Q. Chiang, H. David, F. Wager, J. Cohen Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitancemethods. Journal of Non-Crystalline Solid s Vol. 354,N° 19-25,p. 2801,2008.
- [5] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M. Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [7] M. C. Benachour," Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium, A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Mémoire Magistère, Université M'entouré-Constantine, (2011).

المراجع باللغة العربية

- [3] ب.ك.محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية الأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6.
- [6] م.بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة أكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية والتكنولوجيا، الحجم 37، العدد6، 8718.
- [8] ع، ردينه صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية الأغشية (Ni) Zn_xO_{x-1} المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [9] ف، شاكر هيثم، تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص التركيبية وفجوة الطاقة البصرية الأغشية أكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروري، مجلة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية، العدد 6، صفحة1572، المجلد، 2016.
- [10] م.عدانكه، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية الأغشية أكسيد النيكل (NiO)المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.
- [11] ط.مصباحي، ع.دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO)المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

**الفصل الأول: دراسة عامة حول
أكاسيد الناقلات الشفافة**

تمهيد

بدأت دراسة المواد الشبه الناقل في أوائل القرن التاسع عشر ومنها الأكاسيد الناقل الشفافة التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة. تتالت عدة بحوث واكتشافات في الأكاسيد الناقل الشفافة مع مرور الزمن نذكر منها [1].

* سنة (1954) أول استعمال للأكاسيد الناقل الشفافة بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (In nS:3O2) من طرف العالم (upprechtR.G).

* سنة (1960) ظهرت المركبات الثنائية (OnZ₂O₂Sn₃O₂In) واكتشفت بأنها أكاسيد ناقل شفافة جيدة.

* بعد سنة (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل (nICd₂O₄, 4OnS₂dC) وأيضاً متعددة المركبات.

لقد كانت جل الأكاسيد الناقل الشفافة أنصاف النواقل من النوع (n)، أما النوع (p) فقد لوحظ عام (1993) من طرف الباحث (toaS.H) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل [1]، تعددت هذه الأكاسيد الناقل الشفافة وتتنوع خصائصها جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام وأساساً للبحث والتطبيقات على حد سواء، فقد سرعت في تطوير عدة مجالات خاصة الخصائص الكهربائية والضوئية والبنية كذلك.

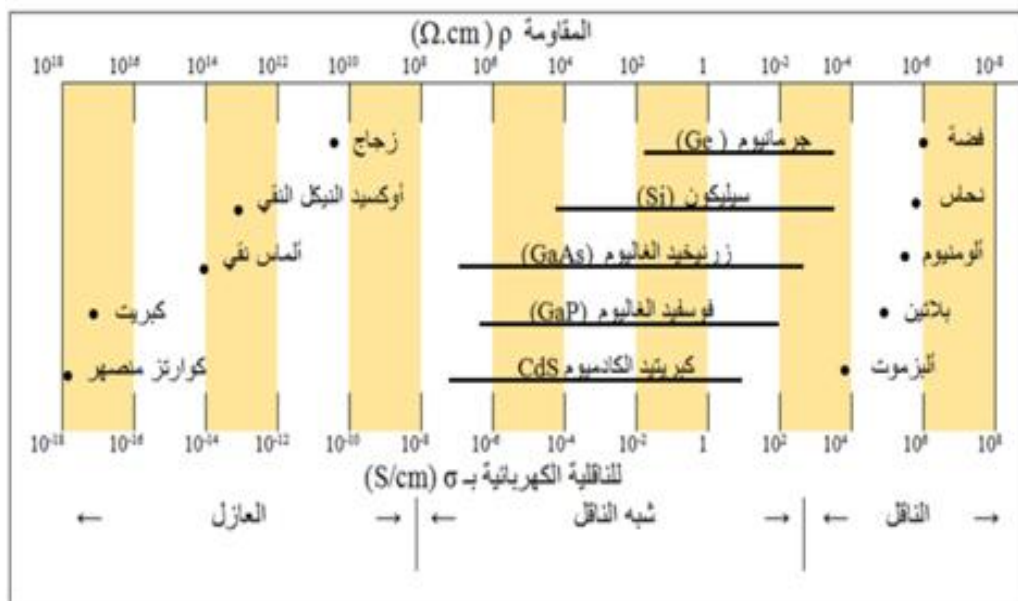
على هذا الأساس سوف يتم التطرق إلى مفهوم الأكاسيد الناقل الشفافة وأبرز تطبيقاتها، وسنرجع في الأخير على أكسيد النيكل الذي سيكون محل دراستنا في الفصول القادمة.

I-1- مفهوم الأكاسيد الناقل الشفافة :

الأكاسيد الناقل الشفافة (TOC) هي اختصار ل Oxyde Transparent Conducteurs حيث اكتشفت في بداية القرن العشرين من طرف العالم BADEKER سنة 1907. حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO حيث كانت أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث. أدت هذه الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد (OCT) [2].

حيث تصنف المواد بالاعتماد على نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع ناقل وعازل وشبه ناقل، في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات في حين أن للعازل عصابة ممنوعة كبيرة تصل قيمتها حوالي (5eV) تسمى بالفاصل الطاقوي يرمز له ب (Eg) لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا عند استلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فاصل طاقتها [3].

أما في أشباه النواقل فتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير منها في العوازل، وتتميز بتأثرها الكبير بدرجة الحرارة تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة النقل (BC) فارغة أي لا توجد بها الإلكترونات حرة وتكون ناقل عند درجات الحرارة العالية، أما في درجة حرارة الغرفة العادية (27°C) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمنتقلة لحزمة النقل قليلة وبهذا تكون هذه المواد الشبه موصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك [3]، يبين الشكل (1.I) تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حسب مدى الناقلية الكهربائية إلى عازل وشبه ناقل وناقل [4].



الشكل (1.1): مدى الناقلية لبعض المواد العازلة والشبه ناقلات والعازلة [4].

تعد الأكاسيد الناقلات الشفافة (TOC) من أهم أشباه الموصلات المركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين (O) [5]، أي أنها مركبات أكسيديه مثل ZnO و SnO . سننتظر في دراستنا لأكسيد النيكل NiO ، تمتلك الأكاسيد فاصل طاقي كبير بسبب فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم تكافؤ الجزئي [6] فتكون حزمة النقل ملينة بالإلكترونات الحرة، كما تتميز بارتفاع ناقليتها ونفاذيتها البصرية يتواجد سوي مستوى فيرمي قريبا جدا من عصابة النقل (BC) أي لها فاصل طاقي محصورة eV (6. $3 \leq E_g \leq 4$) [7] كما أن هناك أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد، وأخرى مركبة تحتوي على أكثر من معدن الجدول (2.1) يوضح بعض هذه الأكاسيد

الجدول (1.1): مدى الناقلية لبعض المواد العازلة والشبه ناقلات والعازلة [7].

NiO	CuO	ZnO	أكاسيد بسيطة
CdIn ₂ O ₄	BaTiO ₃	Cnd ₂ SnO ₄	أكاسيد مركبة

الجدول (2.1) يبين لنا أهم الأكاسيد الموصلة الشفافة مع سنة اكتشافها وتقنية ترسيبها [8]

الجدول(2.1):أهم الاكاسيد الموصلة الشفافة [8].

السنة	المادة	تقنية الترسيب
1931	SnO ₂	الرش الكيميائي
1946	SnO ₂ : Sb	الرش الكيميائي
1947	SnO ₂ :C	الرش الكيميائي
1950	In ₂ O ₃	الرش الكيميائي
1951	SnO ₂ :F	الرش الكيميائي
1953	ZnO	CVD
1971	ZnO:Al	الرداذ
1981	In ₂ O ₃	التبخّر الحراري
1985	ITO	e-beam
1990	In ₂ O ₃ :F	CVD
1990	ZnO	التبخّر الحراري بوجود الغاز
1992	ZnO:Al	CVD
1994	GaInSnO	الاستئصال الليزري
1995	ZITO	الاستئصال الليزري
1998	ZnO:Al	Sol-gel
2000	ZnO:Al	الاستئصال الليزري
2000	ITO	IBAD
2002	ITO	الاستئصال الليزري
2003	ITO	Sol-gel

I-2- أهم مميزات الأكاسيد الناقلّة الشفافة :

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلّة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل [9].
- لشبه الموصل حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة توصيليته عند احتوائه على شوائب أو عيوب، كما يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة وهذا يعني تناقص أو اختفاء النوع الآخر [9].
- الشفافية العالية الأطوال الموجية المرئية (400 - 800)nm وناقلية كهربائية.

3-I- معايير اختيار الأكاسيد الناقلات الشفافة :

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلات الشفافة والاختيار بينها اقترح العالم (G. Haache) معامل سماه بمعامل الجودة وذلك في سنة (1976)^[11,10]، ويربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقل الشفاف، يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي (400-800nm) على المقاومة السطحية وتسمى بالمقاومة المربعة لطبقة الأكاسيد الناقل الشفاف ووحدته (Ω^{-1}) ^[12].

يعطى بالعلاقة (1.I)^[7]:

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

حيث:

F_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1}) .

T : النفاذية.

R_S : المقاومة السطحية (Ω) .

كذلك قام العالم (Gordon G. R) بمقارنة الأكاسيد الناقلات الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (3..I).

الجدول (3.I): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة^[12].

المرجع	معامل الجودة (Ω^{-1})	المواد
[12]	7	F مطعم ZnO
	7	4SnO ₂ Cnd
	5	ZnO مطعم Al
	4	3O ₂ In
	3	2SnO مطعم F
	3	ZnO مطعم Ga
	2	ZnO مطعم B
	0.4	Sb مطعم SnO ₂
	0.2	ZnO مطعم In

كإضافة للخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فهناك معايير مهمة أخرى مؤثرة منها المادة المختارة وطرق الترسيب المختلفة وتكلفة الإنتاج أو مدى سمية المادة والمقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية^[4].

I-4- أنواع الأكاسيد الناقل الشفافة :

يوجد نوعان من الاكاسيد الناقل الشفافة أكاسيد من نوع n و أكاسيد من نوع p .

I-4-1- أكاسيد ناقل شفافة من نوع: n

الأكاسيد الناقل الشفافة من نوع n هي الأكاسيد الناقل الشفافة التي تملك أغلبية حوامل الشحنة هي الإلكترونات سالبة، اغلب الاكاسيد المعروفة من نوع n وبالتالي هي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية. وجود المانحات الخارجية يولد الإلكترونات الحرة الناتجة عن التوصيل من نوع n، تاريخيا أجريت معظم الأبحاث بمساعدة أنصاف النواقل من النوع n، التي تشمل تطوير الطبقات الرقيقة للأكاسيد مثل أقطاب الشفافة TCO الأكثر تأثير من النوع n هو L'TO وذلك بفضل الخصائص الكهربائية والاهتمام البصري. هناك زيادة مستمرة في الطلب للاستخدام التجاري مما يؤدي لزيادة سعره، وهناك جهود مبذولة لتطوير مواد الأكاسيد الناقل الشفافة من أجل حل هذه المشكلة، حاليا eV (2-3) امتصاصية تحت 85% في المجال المرئي ويتم الحصول علي أكسيد الزنك وأكسيد الزنك غالسيوم^[13].

I-4-2- أكاسيد ناقل شفافة من نوع P :

الأكاسيد الناقل الشفافة من نوع P لديه العديد من التطبيقات لكن هذا الأخير لا يقتصر على الأقطاب كهربائية شفافة في شاشات العرض المسطحة والخلايا الشمسية. حاليا من أجل تطبيقات لمختلف الأجهزة فانه من الأهمية وضع اختلاف جديد ل TCO من النوع P مع الخصائص البصرية و الكهربائية الأعلى، في TCO من النوع P أغلبية حوامل الشحنات هي تقوب موجبة. تحضير TCO من النوع P يحتاج لمستويات اقل قليلا من عصابة التكافؤ، موضوع TCO من النوع P هو مجال جديد في تكنولوجيا TCO ، وقد تم العمل المكثف أواخر السنوات من أجل تصنيع TCO من النوع P بواسطة تقنيات الترسيب المختلفة. العديد من الدراسات من الدراسات أدت لفهم الجيد لبنية الخصائص الضوئية والكهربائية ل TCO من النوع P. الناقلية من نوع P للمواد TCO يمكن أن تحدد بواسطة قياس معامل هول HALL Seebeck^[14]، الجدول (4. I) يبين لنا بعض أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة^[15].

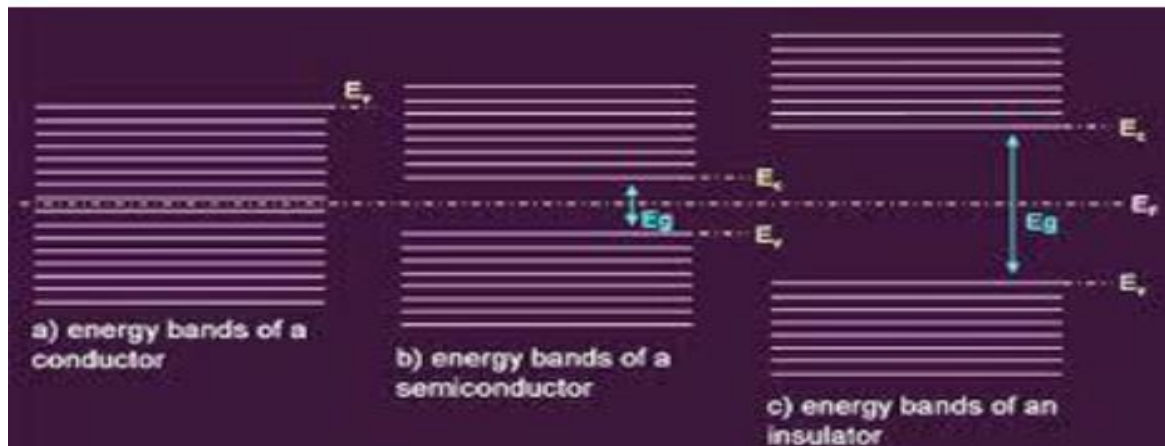
الجدول (4.I): بعض أنواع الاكاسيد الموصلة الشفافة^[15].

TCO من النوع n	TCO من النوع P
WO ₃	NiO
ZnO	PdO
TiO ₂	La ₂ O ₃
In ₂ O ₃	TeO ₂
Ta ₂ O ₅	Ag ₂ O
SnO ₂	BaTiO ₃

I-5- البنية الالكترونية للأكاسيد الناقل الشفافة :

تصنف المواد بالنسبة لعصابات الطاقة إلى ثلاثة أنواع هم كالاتي: عازل خاقل ونصف ناقل.

كما هو موضح في الشكل (2. I) التالي :



الشكل (2.I): مخطط الفاصل الطاقي في درجة الصفر المطلق لكل من

A (ناقل) b- (نصف ناقل) C- (عازل) [16].

في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع يفصل عصابة النقل (BC) عن عصابة التكافؤ (BV) يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقي ويرمز لها ب (Eg) ، في حالة ما إذا كانت فجوة الطاقة $Ve5$ تصبح المادة عازلة [17]، بالنسبة ل (TCO) هي أنصاف نواقل منحطة (مستوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفاصل طاقي يساوي أو يفوق 3eV، تكون الناقلية فيه جيدة في حدود $10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ بالإضافة إلى شفافية عالية %80 [14].

I-6- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلات الشفافة :

تتميز الأكاسيد الناقلات الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة، إن الخصائص الكهربائية والضوئية ل (TCO) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (5. I) حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي [6].

الجدول (5. I) : خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة [7].

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقي (eV) Eg	(3 - 4.6)
المقاومية $\rho (\Omega \cdot cm)$	أقل من (1.0×10^{-4})
المقاومة السطحية $R (\Omega)$	من 10 إلى بعض الآلاف
الحركية $\mu (cm^2 / V.s)$	حوالي 50
كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})	أكبر من (1.0×10^{20})
النفذية (%) T	أكبر من 90
معامل الامتصاص $\alpha (cm^{-1})$	أقل من (11.0×10^4)

I-6-1- الخصائص الكهربائية :

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقل الشفافة، وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبياً، ومن هذه الخصائص نذكر: الفاصل الطاقي، الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية، الحركية الكهربائية.

❖ الفاصل الطاقي E_g لـ (TCO):

تتميز TCO بفاصل طاقي عريض ويسمى أيضاً بفجوة الطاقة تتغير من 3eV الي 4.6eV^[6]، يتغير عرض هذا الفاصل حسب التقنية المستعملة في الترسيب والشروط التجريبية كما يعتمد أيضاً على نوع المركب المستعمل والجدول (6.I) يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد:

الجدول (6.I): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد.

المراجع	الفاصل الطاقي E_g (eV)	الأكاسيد الناقل الشفافة
[12،13]	(3.6 - 4.3)	SnO ₂
[14،15]	(3.2 - 3.3)	ZnO
[7]	(3 - 3.2)	TiO ₂
[16]	(3.6 - 4)	NiO

❖ الناقلية الكهربائية والمقاومية:

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية σ و وحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ويعبر عنها بالعلاقة (2.I)^[18]:

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

حيث:

q: شحنة حاملات الشحنة (C).

n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ : كثافة حاملات الشحنة ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$).

يرمز للمقاومية الكهربائية ρ وهي تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها و وحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})$ ^[19]، فالمواد التي لديها مقاوميه منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة^[9].

❖ المقاومة السطحية:

تحضر الأكاسيد الناقل الشفافة على شكل طبقات رقيقة، تعتبر المقاومة السطحية من أهم خصائصها الكهربائية، إذا يعبر عنها على أنها النسبة بين المقاومة الكهربائية ρ وسمك الطبقة الرقيقة d، ويرمز لها بالرمز R_s و وحدتها (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (3-I)^[20]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I-3})$$

❖ الحركة الكهربائية:

يرمز للحركة الكهربائية الكهربائية بـ (μ) هي تعبر بشكل أساسي عن حركة حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة وتعتبر من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية وتكمن أهمية تزايد هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلات الشفافة، ووحدتها ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{v}^{-1}$). ويعبر عنها بالعلاقة (4.I)^[12]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v} \quad (\text{I-4})$$

حيث:

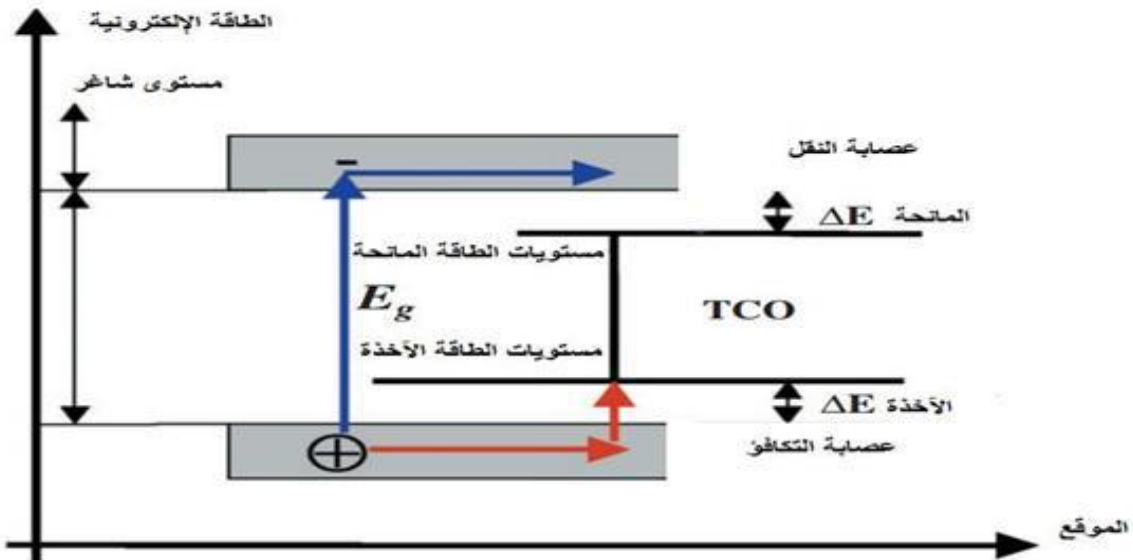
q : شحنة الإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء بين التصادمين متتاليين للإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

l : متوسط المسير الحر بين تصادمين.

v : سرعة الحرارية للإلكترون (سرعة فرمي للإلكترون).



الشكل (3.I): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلات الشفافة^[19].

❖ ثابت العزل الكهربائي:

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة ويسلوك معقد (عدد تخيلي)، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وإن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة. وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط، وما ينتج عنه من استقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط^[21]، الذي يعبر عنه بالمعادلة (5.I):

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (\text{I-5})$$

حيث:

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1 : الجزء الحقيقي ثابت العزل الكهربائي.

ϵ_2 : الجزء الخيالي ثابت العزل الكهربائي.

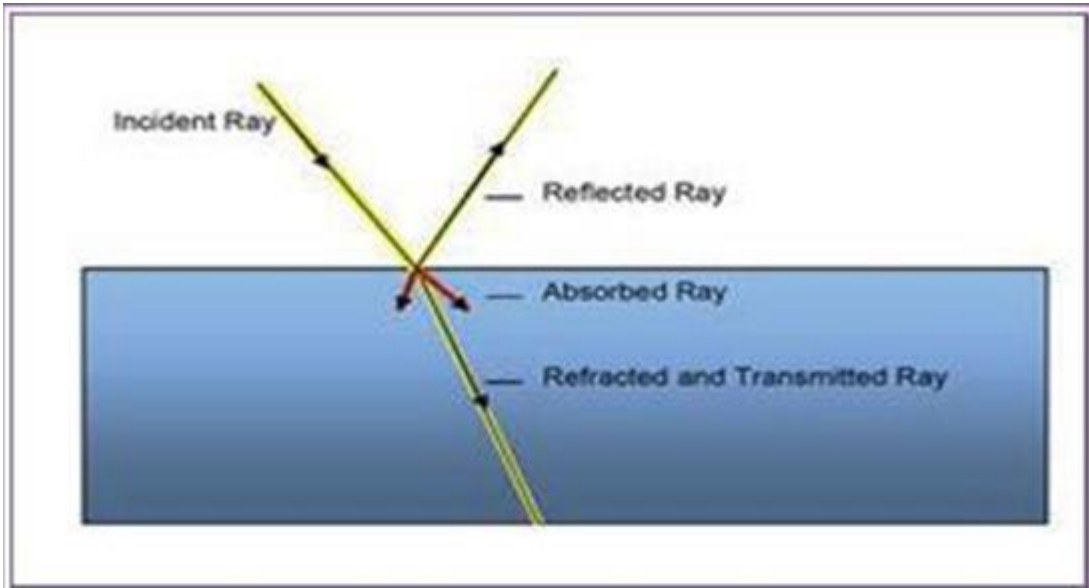
يمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، ومن المعادلة (5.I) يمكن كتابة جزئي ثابت العزل بالعلاقتين (6.I) و (7.I) :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (I-6)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (I-7)$$

I-6-1- الخصائص الضوئية :

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلات الشفافة تكمن في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية وذلك لعدة أسباب منها استخدام هذه المواد في الألياف البصرية (Fibres Optical) والطلاءات العاكسة (Reflecting Coating) والتي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها البصرية على المدى الواسع من الأطوال الموجية، والسبب الثاني هو ارتباط الخواص البصرية لكل المواد بتركيبها الذري، وتركيب حزامها الإلكتروني [22].
وتتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية وهي: النفاذية، والانعكاسية، والامتصاص. والشكل (4-I) يوضح هذه الظواهر الثلاثة



الشكل (4.I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.

ونعبر عن هذه الظواهر بواسطة المقادير التالية [12]:

- ✓ النفاذية أو معامل النفاذ T.
- ✓ الانعكاسية أو معامل الانعكاس R.
- ✓ الامتصاصية A . ومعامل الامتصاص α .
- ❖ النفاذية الضوئية T:

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ، ويرمز للنفاذية بالرمز T ووحدتها (%) وتعطى بالعلاقة التالية [23]:

$$T(\%) = \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (I-8)$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار السويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، وتعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة والتطعيم.

❖ الانعكاسية الضوئية R :

يرمز لها برمز R وتعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R وشدة الضوء الساقط عليها I_0 ، وتعطى بالعلاقة التالية [17]:

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0}\right) \cdot 100 \quad (I-9)$$

أما بالنسبة للشعاع الذي يسقط عموديا على مستوى سطح المادة فان الانعكاسية تعطى بالعلاقة التالية [24]:

$$R(\%) = \left(\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}\right) \cdot 100 \quad (I-10)$$

حيث:

n: معامل الانكسار .

k: معامل الخمول.

أما في حالة معامل الخمول يساوي الصفر ($k=0$) تصبح العلاقة كما يلي:

$$R(\%) = \left(\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}\right) \cdot 100 \quad (I-11)$$

❖ الامتصاصية الضوئية A:

يرمز لها برمز A وتعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 ، وتعطى بالعلاقة التالية [19]:

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right) \cdot 100 \quad (I-12)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (I-13)$$

ويمكن كتابة العلاقة كما يلي

$$A + R + T = 1 \quad (I-14)$$

❖ معامل الامتصاصية α :

يرمز لها برمز α ومن أجل تحديده نستخدم علاقة بيير لامبيرت (Ber -Lumber) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة التالية [25]:

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \left(\frac{1}{d}\right) \cdot \ln \left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (I-15)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d: السمك (cm).

T: النفاذية (%).

❖ معامل الخمول K:

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الامتصاص α وتعطى بالعلاقة التالية [26]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (I-16)$$

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) (COMPLEX REFRACTIVE INDEX) وتعطى بالعلاقة التالية:

$$n^* = n - ik \quad (I-17)$$

حيث:

n : الجزء الحقيقي .

k : الجزء التخيلي .

❖ معامل الانكسار (n) :

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر إلى سرعته في الوسط v ، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*) [27]:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (I-18)$$

حيث:

R : الانعكاسية.

K : معامل الخمود.

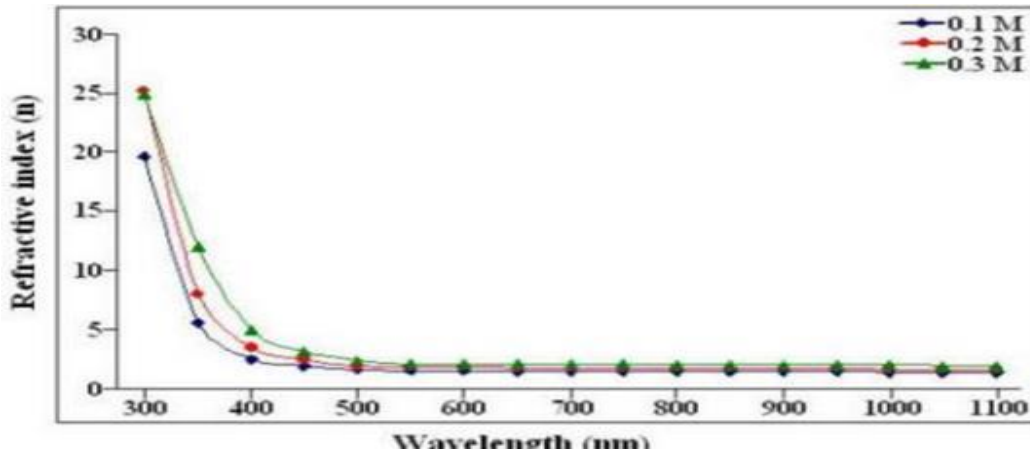
يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [28].

إن قياس النفاذية والانعكاسية والسمك لأكسيد الناقل الشفاف يسمح باستنتاج كل من معامل الإخماد

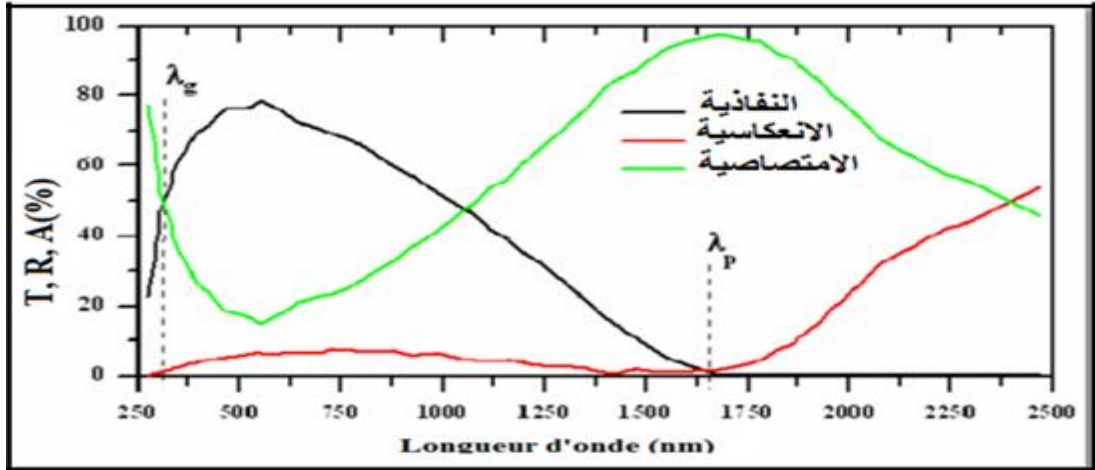
(K) ومعامل الانكسار (n) والفاصل الطاقى (Eg).

الشكل (5-I) يبين تأثير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل، إذ يلاحظ من الشكل أن معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة [9].

والشكل (6-I) يبين طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأحد الاكاسيد الناقل الشفافة، من اعمال E. Elangovan ومساعديه [8].



الشكل (5.I): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة.



الشكل (6.1): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.

يبين المنحنى أن طيفي الانعكاس والنفاذ لأكسيد ناقل شفاف محصور بين طولي الموجة λ_g و λ_p يمكن تسمية المجال $[\lambda_g - \lambda_p]$ بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة [20.19].
المجال $\lambda > \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في مجال أطوال الأمواج فوق بنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه أكبر أو تساوي مقدار فاصل الطاقة للأكسيد (في مجال امتصاصه) فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ للانتقال إلى عصابة النقل.
تمتلك الأكاسيد الناقل الشفافة فاصل طاقي يتراوح بين $(3 - 4.2)$ eV ويتوقف هذا الفاصل مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح في المجال الفوق بنفسجي (VU) بين $(300 - 400)$ nm، عندما يتم امتصاص الفوتونات تعمل طاقتها على حث انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي باستعمال العلاقة التالية:

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (I-19)$$

المجال $\lambda > \lambda_p$: تتمثل هذه المنطقة في مجال الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة، يكون فيها الأكسيد الناقل شفافاً، ويلعب دوراً لغشاء الناقل المضاد للانعكاس وتكون موصلة كهربائياً كذلك [29].

المجال $\lambda \geq \lambda_p$: تتمثل هذه المنطقة في مجال الأطوال الموجية تحت الحمراء القريبة فوق (1200 nm) ، فالأكاسيد الناقل الشفافة لا تنقل الضوء بشكل كبير، بينما تملك امتصاصاً كبيراً.
كما يمكن الاعتماد على نموذج درود في تفسير نقصان النفاذية الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بتردد ν_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ويمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon - 1}} \quad (I-20)$$

حيث:

ϵ : السماحية الكهربائية في المجال المرئي.

λ_0 : الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للانعكاس.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة الأكسيد المترسبة يكون نتيجة الإلكترونات الحرة، تردد البلازما يعرف بتأثير تركيز الإلكترونات الحرة n_e ، سماحية ϵ_1 ، ϵ_0 التي تمثل سماحية الوسط والفراغ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات m^* [30,31].

$$v_p = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{N_e \cdot q^2}{m^* \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_0}} \quad (I-21)$$

حيث:

N_e : تركيز الإلكترونات الحرة.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

ϵ_1 : السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة.

ϵ_0 : السماحية الكهربائية في الفراغ.

العلاقة بين الطول الموجي وتواتر البلازما هي:

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} 2 \cdot \pi \cdot c \sqrt{\frac{m^* \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_0}{N_e \cdot q^2}} \quad (I-22)$$

حيث:

c : سرعة الضوء .

❖ التوصيلية البصرية:

تعرف التوصيلية البصرية بأنها ظاهرة حصول زيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الناقل وحدثها (S^{-1})^[9]. ويعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\sigma = \frac{\alpha \cdot n \cdot c}{4\pi} \quad (I-23)$$

حيث:

n : معامل الانكسار.

c : سرعة الضوء.

I-7-الأكاسيد الناقل الشفافة في حالة النقية والمطعمة :

I-7-1-الأكاسيد الناقل الشفافة النقية :

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات)^[21]، وهذه تمثل حالة توازن لشبه الناقل أي أن في هذه المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة النقل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد الشبه الناقل عازلة عند هذه الدرجة^[32]. أما عند ارتفاع درجة حرارة شبه الناقل تكتسب بعض إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية تسمح لها بكسر رابقتها فتتحرر وتترك في مكانها ما يسمى بالفجوة، في هذه الحالة يصبح لدى شبه الناقل ناقلية كهربائية ، صغيرة جداً، لذلك أجريت العديد من التجارب لتحسين ناقلية شبه الناقل وذلك برفع درجة حرارته أو تطعيمه حيث يزداد عدد حاملات الشحنة ففي حالة التطعيم مثلاً بذرات مانحة أو آخذة نحصل على ناقلية من نوع n أو p على الترتيب.

يقع سوي فيرمي في شبه الناقل الذاتي في منتصف فاصل الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق، كما في المعادلة (I-24)^[3] والشكل (I. 6) يوضح سويات الطاقة.

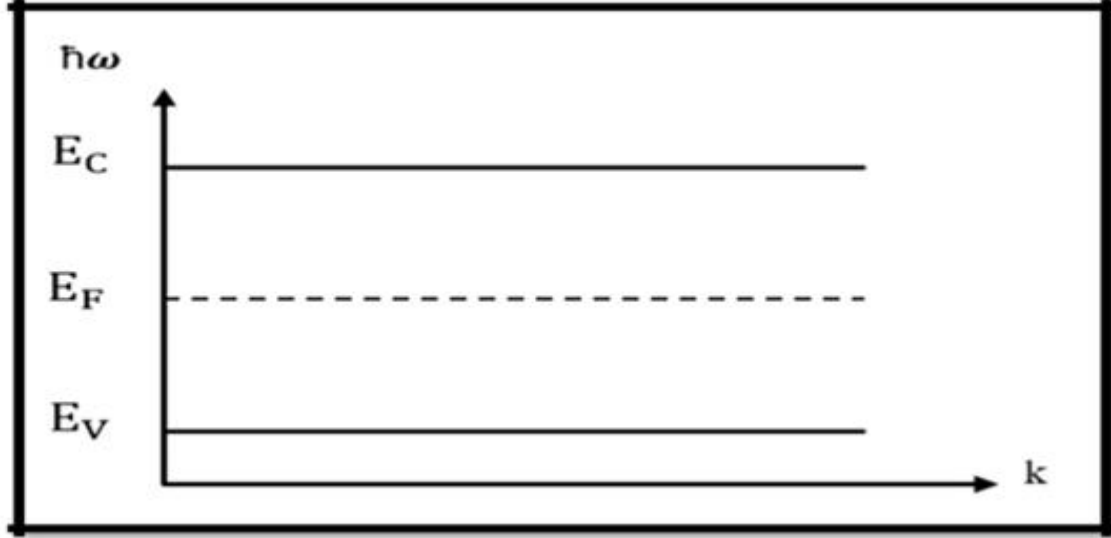
$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} \quad (I-24)$$

حيث:

E_F : طاقة سوي فيرمي..

E_V : طاقة سوي التكافؤ.

E_C : طاقة سوي النقل.



الشكل (7.I):رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة $(E_F - E_V - E_C)$.

I-7-2- الأكاسيد الناقل الشفافة المطعمة :

تدعى عملية إقحام الذرات في بنية شبه الناقل النقي بعملية التطعيم أو التشويب، وإن هذه الشوائب تعمل على تكوين سويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الممنوع بين حزمتي النقل والتكافؤ؛ يصنف شبه الناقل المطعم إلى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة إليه [31]:

❖ التطعيم من النوع n:

يطلق على هذا النوع من أشباه النواقل بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه الناقل، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل (تكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة). وتكون الذرات المضافة خماسية التكافؤ [41].

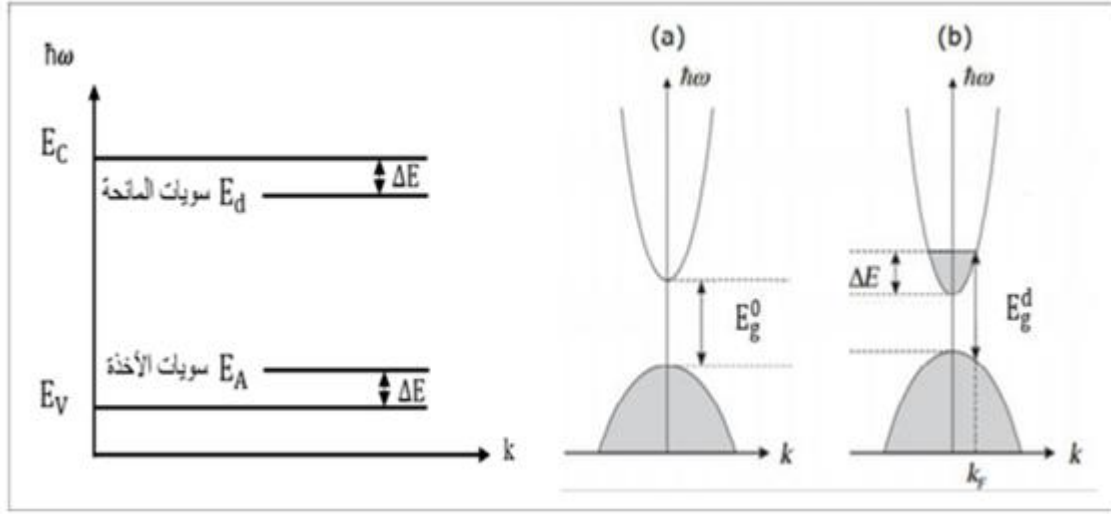
في حالة الأكاسيد الناقل الشفافة يجرى التطعيم من النوع n باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيائية وكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس (Cu) أو الحديد (Fe) أو الفلور (F)، فهي تعزز الأكاسيد الناقل الشفافة من النوع n، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم تؤدي إلى تطوير هذا المستوي بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقي ضعيف وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تشارك في التوصيل، وعليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [33].

❖ التطعيم من النوع p:

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقى قريب جدا من عصابة التكافؤ [32].

في حالة الأكاسيد الناقل الشفافة لا يزال موضوع التطعيم من النوع p قيد البحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت عدة دراسات على التطعيم من النوع p لبعض الأكاسيد الناقل الشفافة، حيث حضى أكسيد الزنك بالحظ الأوفر في هذا النوع من التطعيم، يجرى التطعيم عن طريق استبدال الأوكسجين (O) بالأزوت (N)،

يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم-نتروجين (Al-N)^[4].
يوضح الشكل (I.8) حزمتي التكافؤ والنقل في الحالة النقية (a) والمطعمة (b)^[7].



الشكل (8.1): رسم تخطيطي لبنيه عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b).
فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث E_g^0 يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة و E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم^[33]. و ΔE_g مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي و يكون دوما موجب ناتج عن فعل Burstein- Moss.

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0 \quad (I-25)$$

ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3N_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (I-26)$$

I-8- الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل :

هناك نوعان من الانتقالات الالكترونية في شبه الناقل وهي الانتقالات المباشرة والغير المباشرة، اعتمادا على موقع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، وأدنى نقطة في قعر حزمة النقل^[4].

• الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يحدث الانتقال المباشر من قعر حزمة التكافؤ إلى قمة حزمة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجهة الموجة (K) أي ($\Delta E = 0$)، انتقال الإلكترون يكون عموديا من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل. وهناك نوعان من الانتقالات المباشرة فعند حدوث انتقال بين أعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition). أما عند حدوث انتقال بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition)^[4]، ويمكن حساب معامل الامتصاص للانتقالات المباشرة المسموحة من العلاقة (Taos)^[23]:

$$h\nu\alpha = A(h\nu - E_g^{0pt})^r \quad (I-27)$$

حيث:

E_g^{0pt} : فجوة بصريّة بوحدة (Ve).

$h\nu$: طاقة الإلكترون الممتصة بوحدة (eV).

A : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

r:معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

• الانتقالات الإلكترونية الغيرالمباشرة:

تحدث هذه الانتقالات لما يكون قعر حزمة النقل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (K) أي $(\Delta E \neq 0)$ ، انتقال الإلكترون يكون غير عموديا من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، وتحدث هذه الانتقالات بمساعدة الفونون الناتج عن تغيير متجه الموجة للإلكترون، فعندما يكون الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة النقل فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر المسموح. أما عند حدوث الانتقال بين نقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة النقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع^[14].

$$h\nu = B(h\nu - E_g^{0pt} \pm E_{ph})^r \quad (I-28)$$

حيث:

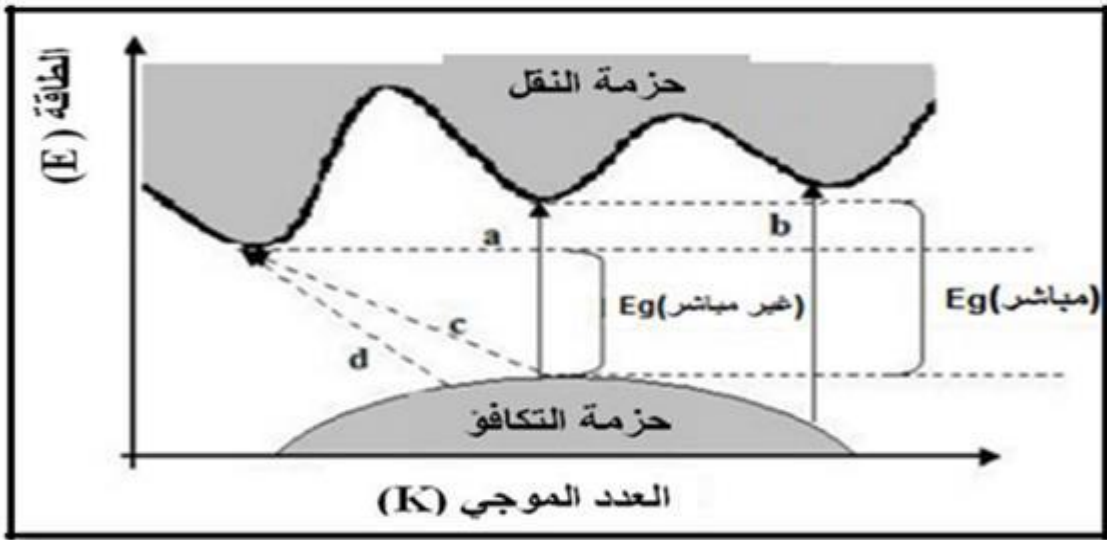
E_g^{0pt} : فجوة بصريّة بوحدة (eV).

$h\nu$: طاقة الإلكترون الممتصة بوحدة (eV).

B: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

r: معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

الشكل (9.1) يبين أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة^[9].



الشكل (9.1): رسم تخطيطي أنواع الانتقالات الإلكترونية^[9].

حيث:

a : انتقال مباشر مسموح.

b : انتقال مباشر ممنوع.

c : انتقال غير مباشر مسموح.

d : انتقال غير مباشر ممنوع.

I-9- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلّة الشفافة :

للأكاسيد تطبيقات واسعة نذكر منها:

- صناعة الخلايا الشمسية.
- صناعة الثنائيات الضوئية والترانزستورات.
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- الشاشات المسطحة (الخاصة بالتلفزيون والحاسبات).
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- الحساسات الغازية.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- أجهزة الموجات السمعية السطحية.
- سماعات الترددات فوق السمعية.
- تجويف الليزر.
- العوازل الحرارية



الشكل (10.I): رسم تخطيطي لبعض استخدامات الاكاسيد الناقلّة الشفافة.

I-10- النيكل (NiO):

❖ معدن النيكل (Ni):

النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni والعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر كتلته المولية 58.6934g/mol ، وهو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النظامية (درجة الحرارة الغرفة والضغط الخارجية)، فلز النيكل قاسي وقابل لطرق وغير قابل للذوبان في الماء^[34]. والجدول التالي يبين بعض الخصائص لمعدن النيكل.

الجدول (I.7): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [35,34].

العنصر	النيكل (Ni)
البنية البلورية	مكعب محوري الوجه
الكتلة المولية (g/mol)	58.6934
الكثافة (g/cm^3)	8.908
نقطة الانصهار ($^{\circ}C$)	1455
نقطة الغليان ($^{\circ}C$)	2730
الشكل	صلب
اللون	أبيض فضي بمظهر ذهبي
العدد الذري Z	28
وفرتة في الأرض (ppm)	80
المقاومة الكهربائية عند $20^{\circ}C$ ($\mu\Omega/cm$)	6.9

والصورة التالية تبين مظهر معدن النيكل



الشكل (I.11): مظهر معدن النيكل.

❖ استخدامات النيكل:

يتم استخدام النيكل فيما يلي:

- إنتاج أنواع خاصة من الفولاذ.
- تصنيع بعض العملات النقدية.
- تصنيع بعض ادوات المطبخ وبعض البطاريات.

- صناعة الاصبغ المعدنية للمعادن والسيراميك.
- يستخدم كعامل محفز في الكيمياء العضوية.

I-11-أكسيد النيكل (NiO):

I-11-1-تعريف اكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبه ناقلّة معروفة باسم ^[36]Bunsénite، يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون أخضر أو أسود ومن مصادره النيترات، الكلوريد و الأستات، يذوب في الكحول والمحاليل الأخرى فيصبح المحلول أخضر غامق^[6]، تكلفة تحضيره منخفضة كما يمتاز بمتانة جيدة^[7]، يملك فجوة طاقة واسعة تتراوح بين (3.6-4)eV وله قابلية عالية على التوصيل الكهربائي^[37]، وكذلك يملك صفات فيرو مغناطيسية عند درجات الحرارة الواطنة بينما يتصرف كمادة بارا مغناطيسية عند درجة الحرارة العالية^[6]، بالإضافة إلي ما يمتاز به من خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية. الجدول التالي يبين أهم خصائص أكسيد النيكل:

الجدول (I, 8): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل^[38,39].

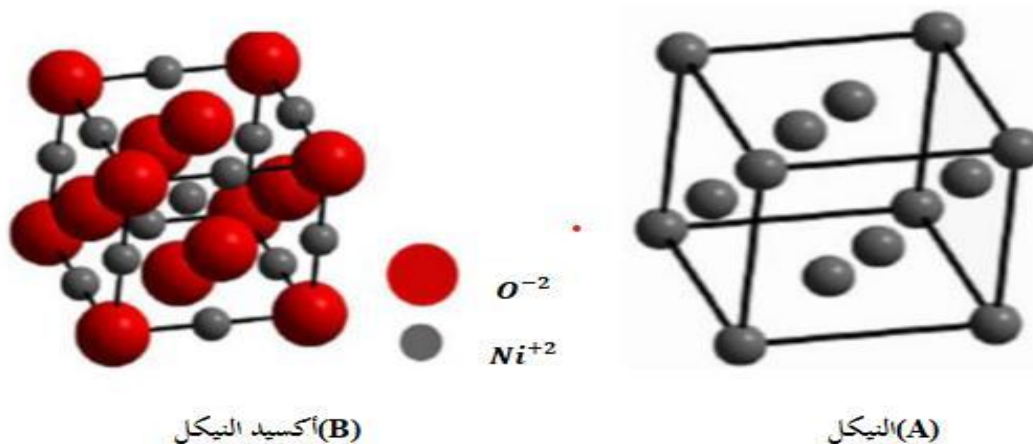
اكسيد النيكل	الاسم المعدني
NiO	الصيغة الكيميائية
مسحوق بلوري	المظهر
أخضر أو أسود	اللون
صلب	الشكل
18	متوسط العدد الذري
74.69	الكتلة المولية (g/mol)
27.35	متوسط الكتلة الذرية (g)
6.72	الكثافة (g/cm^3)
1.1	الذوبانية في الماء عند 20C° (mg/l)
1960	درجة حرارة الانصهار (C°)
-240	انتالبي التشكيل عند 298 °K (Kj/mol d'atomes)
38	أنتروبي (j/K.mol)

I-11-2- خصائص أكسيد النيكل (NiO) :

I-11-2-1- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO) :

I-11-2-1-1- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته (NiO)، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl)^[40]، يكون تكافؤ النيكل (Ni^{+2}) والأكسجين (O^{-2})، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل (11.I)

الشكل (12 .I): البنية البلورية لنيكل وأكسيد النيكل^[41].

تحتل ذرة الأكسجين الموقع (0,0.5,0) أما ذرة النيكل فتحتل الموقع (0,0,0)، والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من (50%) من Ni و(50%) من O، أما المستوي (111) فهو بالتناوب، والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) الذي يعتبر غير قطبي إذن فهو مستقر، تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين^[7] بـ:

$$R(Ni^{+2}) = 0.72^{\circ} A$$

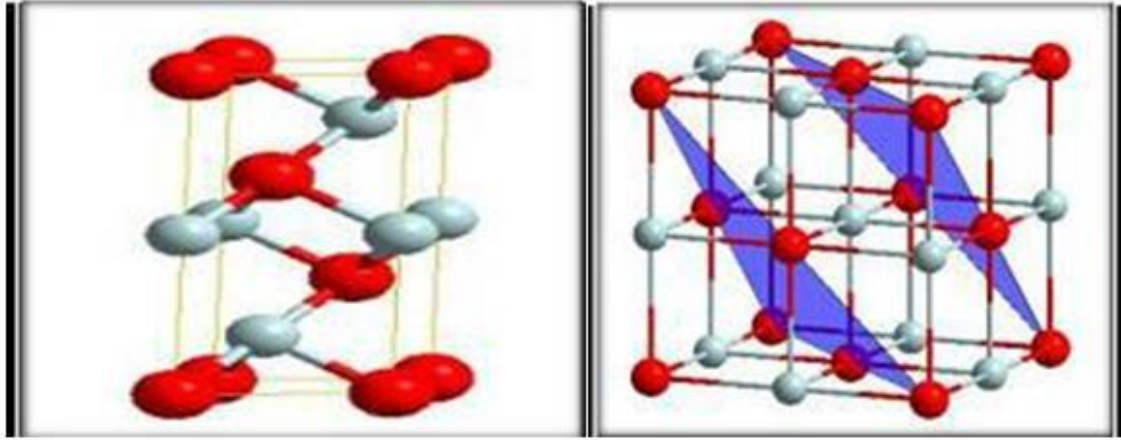
$$R(O^{-2}) = 1.40^{\circ} A$$

الجدول التالي يبين أهم الخصائص البلورية

الجدول (9 .I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل^[42].

	الشبكة	المجموعة	a(A°)	b(A°)	c(A°)	$\alpha(A^{\circ})$	$(A^{\circ})\beta$	$(A^{\circ})\gamma$
NiO	CFC	Fm -3m	4.17	4.17	4.17	90	90	90

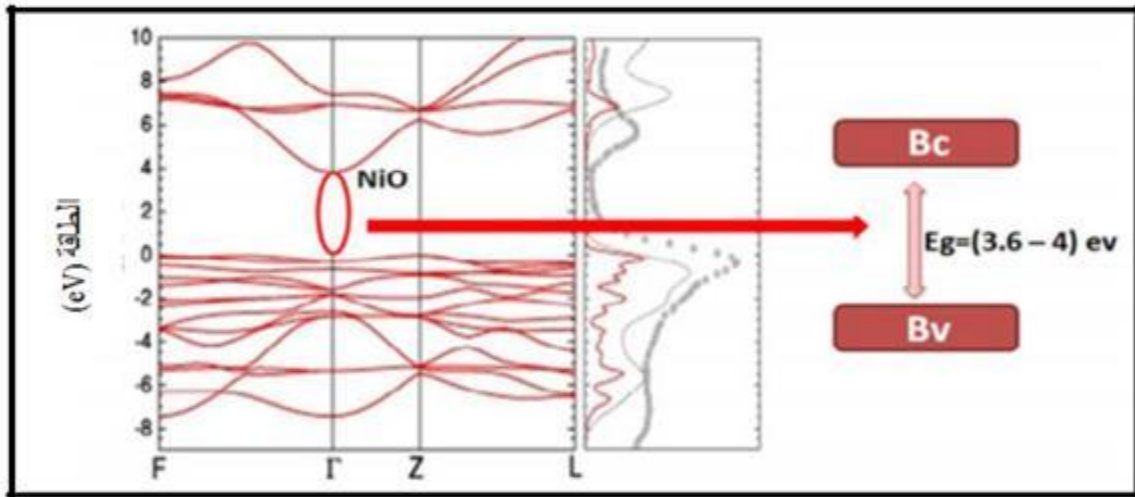
والأشكال التالية تبين المسافة الشبكية بين المستويين وخليّة (NiO) وفق (111).



الشكل (13.I): المسافة الشبكية بين المستويات الشكل (14.I): وخليّة (NiO) وفق (111).

11-I-2-1-2- الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO):

تمتلك أغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين (3.6-4.3) eV^[6,43]، هذا الاختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمة لتحضيرها والشروط التجريبية، يوضح الشكل (14.I) قيمة عصابة التكافؤ وعصابة النقل متموضعة على نفس المحور مع الشعاع الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوان وبالتالي تكون الانتقالات الإلكترونية عمودياً من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ومنه يمكن القول إن أكسيد النيكل يملك فاصل طاقي مباشر^[44].



الشكل (15.I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل^[7].

11-I-2-2- البنية الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO):

يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من النوع p، كما أنه يعد مادة فيزيو مغناطيسية مضادة وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها^[40]، مع مقاومة جيدة تتجاوز (10⁶) ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنتستن، الجدول (10.I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول (I. 10): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [42].

أقل من 10	الناقلية σ ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹
1-0.1	الحركية μ ($\frac{cm^2}{V \cdot s}$)
4-3.6	الفاصل الطاقي E_g (eV)
$10^{19} - 10^{18}$	تركيز حاملات الشحنة N (cm^{-3})
11.9	ثابت العزل الكهربائي ϵ
120-5	معامل هول (cm^3/C)

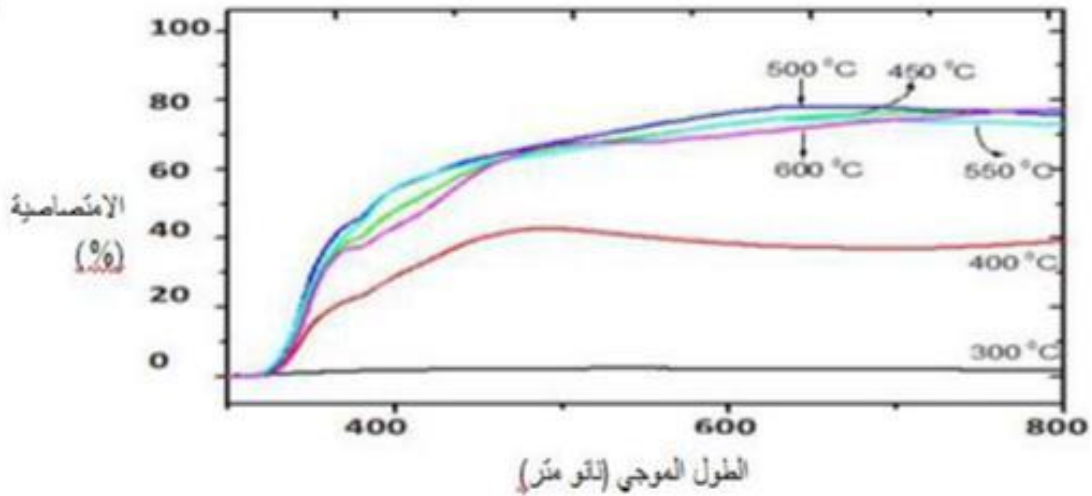
I-11-2-3- الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO):

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [43]، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص؛ الجدول (I. 11) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول (I. 11): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل [34].

2.33	معامل الانكسار n
80-40	النفاذية T (%)

الشكل (I. 16) أشار كل من (R.Both و A.Venter) إلى أن نفاذية الضوء فوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل متعلقة جدا بالحرارة ودرجة التأكسد ووضوحا أن النفاذية عند ($350C^\circ$) ليست واضحة، إذن من أجل طبقات NiO خلال (2.5.h) ودرجة حرارة ($450C^\circ$) النفاذية تأخذ قيمة عظمى من 70% إلى 80% في مجال الأطوار الموجية (500nm-1000nm) [45].



الشكل (I. 16): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة لـ 2.5h.

11-I-2-4- الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO):

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائياً، الجدول (12.I) يوضح بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

الجدول (12 .I): بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل^[34].

أكسيد النيكل	الاسم المعدني
NiO	الصيغة الكيميائية
842.87 g/mol	الكتلة المولية
مكعبة	البنية البلورية
a=b=c = 4.1769 Å	ثوابت الشبكة البلورية
مسحوق بلوري	المظهر
اخضر أو اسود	اللون
قابل لذوبان في الماء	الذوبان في الماء

11-I-3- تطبيقات أكسيد النيكل (NiO):

تمتلك أغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقل الشفافة الأخرى في مجال الاستخدامات التجارية. تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية ومن تطبيقاتها نذكر ما يلي [22]، [21]، [7]، [6]، [50]، [46].

- ✓ صناعة الخزف الكهربائي مثل الثر مستورات.
- ✓ صناعة أصباغ النظارات والخزف والتزجيج.
- ✓ صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية.
- ✓ تدخل في إنتاج السبائك وصناعة السيراميك وقد فاز العالم الفيزيائي (شارل ادوراغيوم) بجائزة نوبل لعام 1920 لدوره في إنتاج سبائك النيكل الصلب.
- ✓ مفيدة في تكنولوجيا النواقد الذكية والمتحسسات والأجهزة المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات وطلاءات الغير عاكسة.
- ✓ في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية إديسون وهي مكونة من خلايا الوقود والكثير من أملاح النيكل والمواد المحفزة وقد تم في الآونة الأخيرة تم استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- ✓ يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح والمركبات الأخرى مثل سولفات النيكل لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.
- ✓ يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي ومتحسسات للغاز في المحفزات.
- ✓ شاشات العرض المسطحة (LCD).

❖ تطبيقات أكسيد النيكل (NiO) حسب خصائصه:

يمتلك أكسيد النيكل تطبيقات مختلفة حسب خصائصه نذكر منها [51]:

- خصائص بصرية: صمام ثنائي عضوي ينبعث منه الضوء.
- خصائص كيميائية: يستخدم في المينا، مواد تخزين أيونية واعدة من حيث الاستقرار الدوري، في التزيين كصبغة، كمتحسس للغاز وفي المستشعرات الكيميائية، صناعة الأجهزة والأوعية الكيميائية.
- خصائص كهربائية: قطب موجب في البطارية، محفز كهربائي، في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا بطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- خصائص مغناطيسية: يستعمل كمحفز في الطاقات المغناطيسية عالية الكثافة، مادة مغناطيسية مضادة ومقاومات مغناطيسية كما يستخدم في صناعة المغناطيس.



الشكل (17.I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل [22].

12-I- الليثيوم (Li):

هو عنصر كيميائي رمزه Li وعدده الذري 3. يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر الدورة الثانية وفي المجموعة الأولى. ويعتبر الليثيوم النقي هو فلز ذو لون أبيض فضي كما هو موضح في الشكل (18.I) وهو لين وخفيف حيث انه الفلز الأول كثافة بين العناصر الكيميائية الصلبة في الظروف القياسية من ضغط ودرجة الحرارة، كما أنه يمتلك نظيرين مستقرة Li^6 (يوجد بنسبة 7.5%) و Li^7 (يوجد بنسبة 92.5%).

تمكن العالم وليام توماس بريند في عام 1821 من الحصول على الليثيوم النقي بإجراء عملية تحليل كهربائي لأكسيد الليثيوم [52]، وفي عام 1917 تمكن العالم فيلهالمشليكنك من اصطناع أول مركب عضوي لليثيوم وذلك من مركبات عضوية للزئبق [53].

لا يوجد الليثيوم في الطبيعة بصورته الحرة نتيجة نشاطه الكيميائي الكبير [53]، لذلك يحفظ عادة ضمن وسط من الزيت معدني عند درجة حرارة الغرفة وفي وسط جاف تماما يبقى الليثيوم لفترة طويلة نسبيا قبل أن يتحول إلي نتريد الليثيوم نتيجة تفاعله مع نتروجين الهواء، تتشكل طبقة رمادية من هيدروكسيد الليثيوم على سطحه في الوسط الرطب.



الشكل (18.I):مظهر معدن الليثيوم.

و الجدول(13.I)يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لليثيوم.

الجدول (I. 13): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لليثيوم [53].

الليثيوم	الاسم الكيميائي
Li	الرمز الكيميائي
3	العدد الذري (Z)
صلب ذو لون ابيض فضي	المظهر
$1S^22S^1$	التوزيع الالكتروني
فلز قلوي	تصنيف العنصر
مكعب ممرکز الجسم	البنية البلورية
6.941	الكتلة الذرية (g/mol)
180.54	درجة الانصهار (C°)
1342	درجة الغليان (C°)
0.534	الكثافة (cm ³ /g) في درجة الغرفة
152	نصف القطر الذري (pm)
92.8	المقاومة الكهربائية (nΩ.m)
24.860	السعة الحرارية المولية (j/mol.K)
84.8	الناقلية الحرارية (W/m.K)

I-13-لانثانوم (La):

هو عنصر كيميائي رمزه La و العدد الذري 57 في الجدول الدوري [54]، له لون رمادي فلزي كما هو موضح في الشكل (19.I). أصل اسمه مشتق من الكلمة اليونانية Lanthane in ومعناها الأكذوبة المخفية، اكتشف عنصر اللانثانوم من طرف العالم الكيميائي السويدي كارل جوستاف موسا ندر عام 1839. وهو عنصر ارضي نادر وله ثلاث نظائر La^{137} (مصطنع) و La^{138} (يتواجد في الطبيعة بنسبة 0.09%) و La^{139} (يتواجد في الطبيعة بنسبة 99.91%).



الشكل (19.I): مظهر معدن اللانثانوم.

و الجدول (14.I) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لللانثانوم.

الجدول (I. 14.): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لللانثانوم [54].

اللانثانوم	الاسم الكيميائي
La	الرمز الكيميائي
57	العدد الذري (Z)
صلب ذو لون رمادي فلزي	المظهر
$5d^1 6s^2$	التوزيع الالكتروني
لانثانيدات	تصنيف العنصر
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية
138.90547	الكتلة الذرية (g/mol)
920	درجة الانصهار (C°)
3464	درجة الغليان (C°)
6.162	الكثافة (g/cm^3) في درجة الغرفة
187	نصف القطر الذري (pm)
615	المقاومة الكهربائية ($n\Omega.m$)
27.11	السعة الحرارية المولية (j/mol.K)
13.4	الناقلية الحرارية (W/m.K)

I-14-الخلاصة :

في هذا الفصل تم التطرق بشكل مختصر على الأكسيد الناقلّة الشفافة واهم خصائصها الكهربائية والضوئية وكذلك أهم تطبيقاتها والأهمية البالغة التي تحظى بها في مجال التكنولوجيا الحديثة.

إضافة إلى ذلك تم التعرف على النيكل (Ni) وأكسيد النيكل (NiO) من حيث خصائصه الفيزيائية والكيميائية والضوئية والكهربائية. ثم تعرفنا على أهم خصائص الفيزيائية والكيميائية كل من الليثيوم (Li) و اللانثانوم (La).

مراجع الفصل الأول

المراجع باللغة العربية

- [1] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع CdS،Cu2S ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، مجلد جامعة تكريت، العراق، 2011 .
- [3] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.30، العدد.6، 2012.
- [5] ع. عبد المحسن شهاب، ط، حمد محمود، دراسة تأثير التشويب بالقصدير في بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم (CdO) النقية مجلة ابن الهيثم للعلوم، المجلد.25، العدد.2، 2012.
- [6] غ. حردان ذياب، ن، عايد، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 22، ال عدد12، 2017.
- [7] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) لمطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [9] ا. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [12] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [19] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد Fe"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [20] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO2 مطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [21] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni(1-x) Zn_x O) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير ، جامعة ديالى، العراق ، 2011.
- [22] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni(1-x) Zn_xO) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [25] س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسينية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. 34، الجزء (B) العدد.5، 2016.
- [26] م.ع منصور، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلد. 5، العدد.2، 2012.
- [32] ن.محمد علي الكرخي ، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة التحليل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير ، جامعة ديالى، العراق ، 2012.
- [33] ب، حمصي، دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم الانتيموان موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي، 2013.
- [37] خ.بن ساسي، ن.مروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2017.
- [38] ج.بوصبيغ صالح ص.لبهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2018).
- [48] س.س. جباد، أ. أ. كامل، أ. ز. عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالى ، المجلد. 10، العدد.3، (2014).
- [49] ز. ع. أسامة، س. ج. سامي، أ. ك. أسعد، تأثير السمك على الثوابت البصرية لأغشية NiO لمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالى، المجلد. 9، العدد.3، (2013).
- [50] ع، ح عمران، ص حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال.2، رقم.2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.

المراجع باللغة الفرنسية

- [8] A. El Hajj , " Elaboration Et Caractérisation D'électrodes Tri-Couches Sans Indium Appliquées Aux Dispositifs Photovoltaïques Organiques ",TheseDoctort, Universite De Limoges, (2013).
- [2] H.M. Smith and A.F.Turner, "Pulse Laser Deposition -Versatile ThinFilm Technique" Appl.Optic. , Vol. 4 , p. 147 ,(1965).
- [4] 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.
- [10] M. I. B. Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.
- [11] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. NeumannSpallart, K.Y. Rajpure, C.H. electrical structural and optical properties of SnO₂:F thin films effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N°.1, p.350-355, 2009.
- [13] Afzal.Khan, Thèse de Doctora ,Synthèse de Cuprate de Strontium (Sr Cu₂O) par MoCVD commecouheminice d'oxyde transparent conducteur de type P ,Université du Grenoble ,2011.
- [14] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, Ann. Phys.vol 22, p749 , 1907.
- [15] 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, Universite Mohamed V-AGDAL, 2013.
- [16] M. G. Yousif, "Solid State Physics", Baghdad University, Vol. 2, (1989).
- [17] L. Youssef, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis", Memoire De Magister, Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran, (2011).
- [18] F.OHASSANI, "Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle-CuO A Proprietes Semi-Conductrices Destinees A La Realisation De Capteurs De Gazé", Thesis de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [23] S.M.H.Al -Jawad, A.S.Sabr, A.K.Elttayef, Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline(SnO₂)Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique,2016.
- [24] J.I.Pankove, " Optical Processes In Semiconductors" By Prentice-Hall, Inc,(1971).
- [27] S.S Al -Rawi, S. J. Shakir and Y N. Husan, "Solid State Physics", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version (1990).
- [28] M. H. Suhail, "Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold- Copper Alloys" M.Sc. Thesis, Al-Mustansiriyah University, (1984).
- [29] E. ELANGO VAN, K. RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science, vol 249, p183–196, (2005).

- [30] K. L. MENOUEUR, " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUDE MAMMERI DE TIZI-OUZOU, (2011).
- [31] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Memoire de Magiter, UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [34] A. Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.Sc 'An-Najah National Université 'Palestine, 2012.
- [35] Bernard H.Kear,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley InterScience),2005.
- [36] 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.
- [39] B. Chavillon, Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2011).
- [40] M.L. Djeddou, Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, 2017.
- [41] 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.
- [42] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them, Thèse de doctorate, 2006.
- [43] A. Venter 'Johannes R. Botha 'Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications 'Department of Physics, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, 2011.
- [44] 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.
- [45] Andre Venter, Johannes R. Botha, "optical and electrical properties of NiO for possible dielectric application", Research Article (2011).
- [46] Benzarouk Hayet, " Synthèse d'une oxide transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)", Thèse de MAGISTER, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [47] Wajeha A. Zoba, "Structural, optical and electrical Properties for 'NiO Thin Films Prepare by Pulsed Laser Deposition", International Journal of ChemTech Research, vol9, No12, University of Babylon, 2016, p798.
- [51] O. Chaima, L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO), mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [52] Emsley, John (2001). Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University Press. ISBN 0-19-850341-5.

- [53] C. Elschenbroich : Organometallchemie. 5. Auflage. Teubner, Leipzig 2005, S. 16.
[54] Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, in Handbook of Chemistry and Physics (PDF). CRC press. 2000. .0849304814 ISBN

**الفصل الثاني: طرق الترسيب
وتقنيات المعاينة**

تمهيد

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي . هذه التقنيات تختلف عن بعضها يرجع ذلك إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، هناك نوعان من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة بعضها فيزيائية والأخرى كيميائية، إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة ومن أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الطبقة المحضرة وكلفة التحضير حيث لقيت التقنيات التي تتميز بتكلفة اقتصادية منخفضة اهتماما واسعا، إذ توجد بعض التقنيات مناسبة لمواد وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها يكون سهل الاستعمال والبعض الآخر يكون معقدا^[1].

وفي هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لتحضير الأكاسيد الشفافة في شكل أغشية رقيقة، حيث من المهم اختيار الطريقة البسيطة والأقل تكلفة، وتعد تقنية (Gel-sol) تقنية بسيطة وأقل تكلفة في تحضير الأغشية الرقيقة مقارنة بتقنيات الأخرى.

II-1- مفهوم :

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات^[2]، ناتجة عن تكتيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة (قاعدة صلبة) تكون من زجاج أو سليكون أو ألمنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة^[3]، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها^[4] (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيائية وكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة) ، لتركيبة الركيزة تأثير على الخصائص البنوية و الفيزيائية للطبقة الرقيقة^[5]، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية^[6] وجد أن أكسيد القصدير (SnO₂) النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم^[7].

II-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (van der waals)، أو التفاعل كيميائيا معها^[8] بحيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فراغ^[8].

❖ حالة وسط صلب:

في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية .

❖ حالة وسط النقل سائل:

تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا. وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هلام سائل .

❖ حالة وسط النقل غازي أو فراغ:

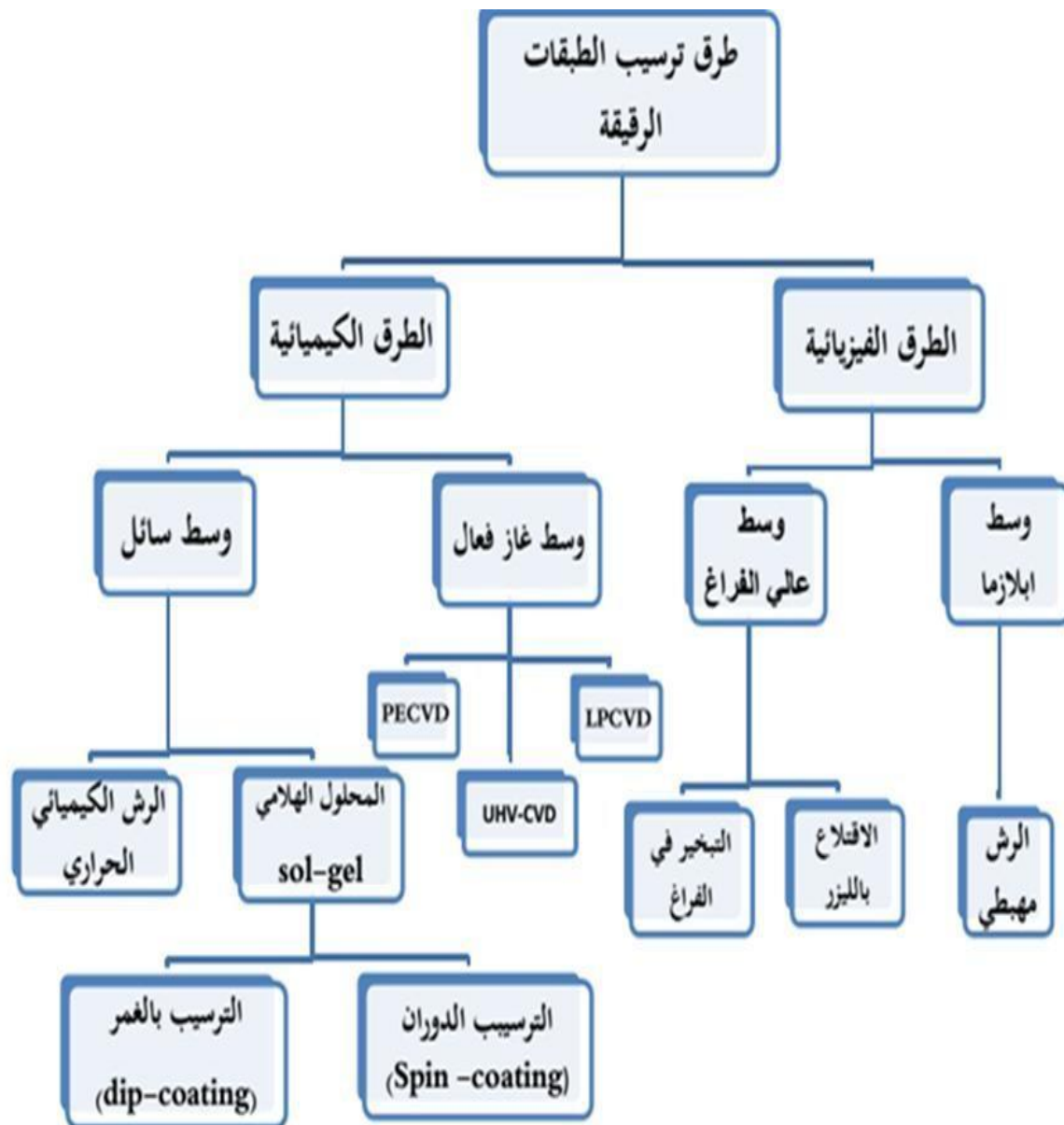
يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين التصادمات) [9].
تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات التصاق جيد بالركيزة).
وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [10].

II-3- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، مما دفعت الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، في الوقت الحالي، تطورت تقنيات الترسيب كثيرا وفقاً لنمو الطلب الصناعي في مختلف التخصصات: الإلكترونيات الدقيقة والبصريات والميكانيكا والكيمياء الطبية الحيوية ... ، التي تتطلب باستمرار استخدام مواد جديدة من جميع الأنواع: العوازل وأشباه الموصلات والموصلات، والموصلات الفائقة، وما إلى ذلك، بالإضافة إلى الهياكل الجديدة التي تتراوح من أحادية إلى متعددة الطبقات.

من بين عدد كبير من التقنيات لإعداد المواد الدقيقة أو النانوية، يمكن الإشارة إلى PVD (ترسيب الأبخرة الفيزيائية) و (CVD ترسيب الأبخرة الكيميائية). وهذه الأساليب الأكثر استخداماً، لكنها تتطلب تنفيذ البنية التحتية الثقيلة. هناك طرق إنتاج أخرى أرخص وأكثر سهولة، بما في ذلك تقنية (الترسيب الذري (l'électrodéposition) والمحلول-هلام (sol-gel) [11].
كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [12]:

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
 - ✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.
 - ✓ كلفة التحضير.
 - ✓ طبيعة الركيزة التي سيتم إيداع الشريحة عليها.
- حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفراً .
تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية، الشكل (II. 1) يوضح مخططاً لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [13].



الشكل (II. 1) : مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [14].

II-3-1- الطرق الفيزيائية :

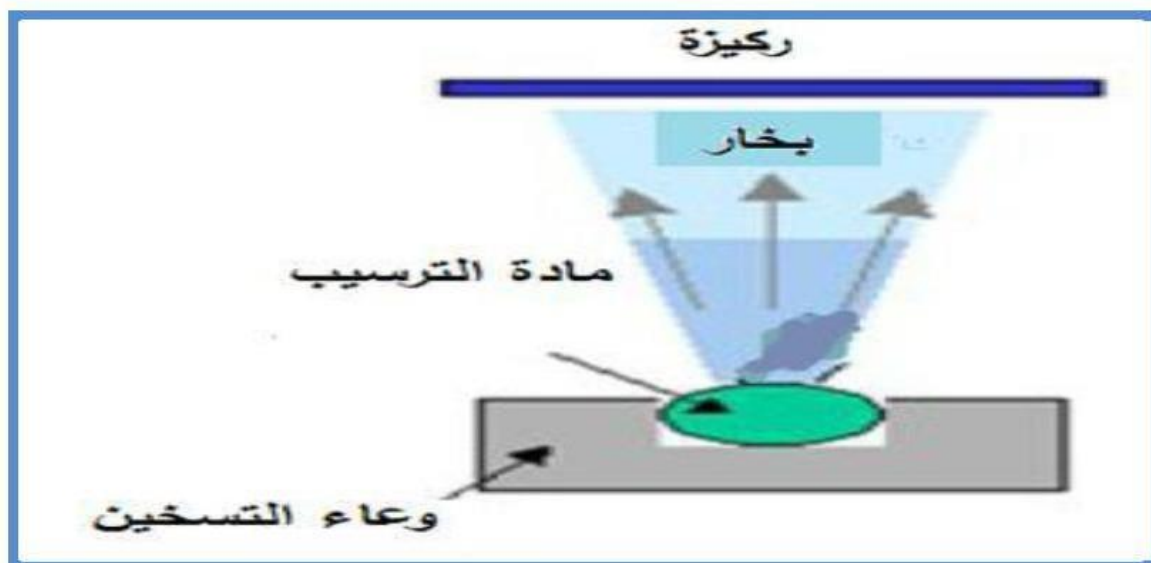
يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتوجد عدة طرق نذكر منها [8]:

➤ الترسيب الفيزيائي للأبخرة (pvd) :

تعتمد هذه التقنية 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 أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي [15]، الاقتراع بالليزر.

❖ التبخير تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها، وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين 10^{-4} و 10^{-3} pa [16].
عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وتترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما: درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة.
يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها: التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، ومن أجل الحصول على أفضل النتائج لا بد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [17].



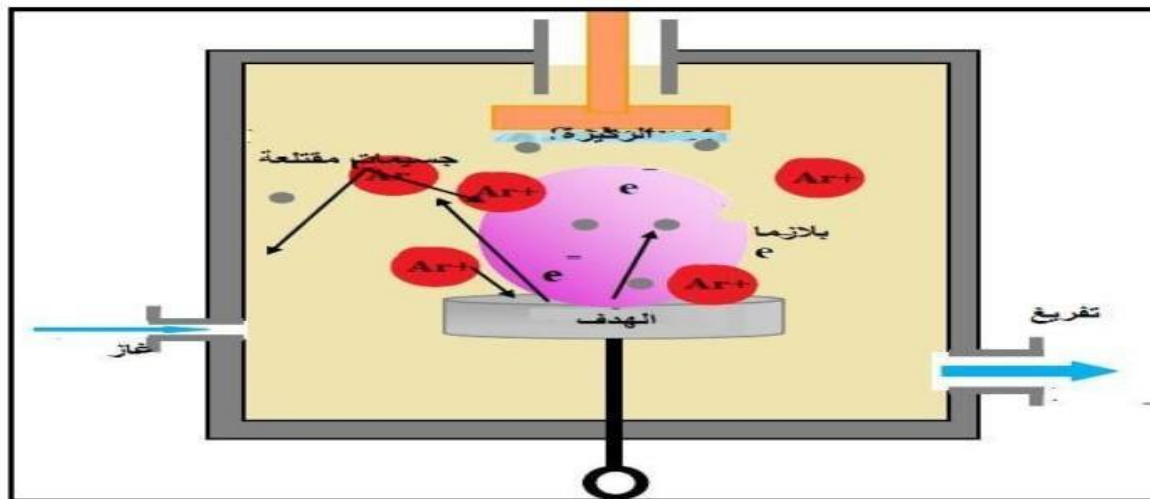
الشكل (II. 2): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ [10].

من سلبيات هذه التقنية:

- تحتاج إلى طاقات عالية.
- نتيجة درجة الحرارة العالية يتم تفكك الأكاسيد.
- عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فان الترسيب يكون قليل التماسك [18].
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تك ون على اتصال فيما بينها [18].

❖ الرش المهبطي:

في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من 29 المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بالهدف. تحت تأثير الأيونات الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة كما هو مبين في الشكل (II. 3) [19]، و من بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، و بالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [20].



الشكل (II 3) : رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [20].

من ايجابيات هذه الطريقة:

➤ الترسيب تحت أجواء مراقبة.

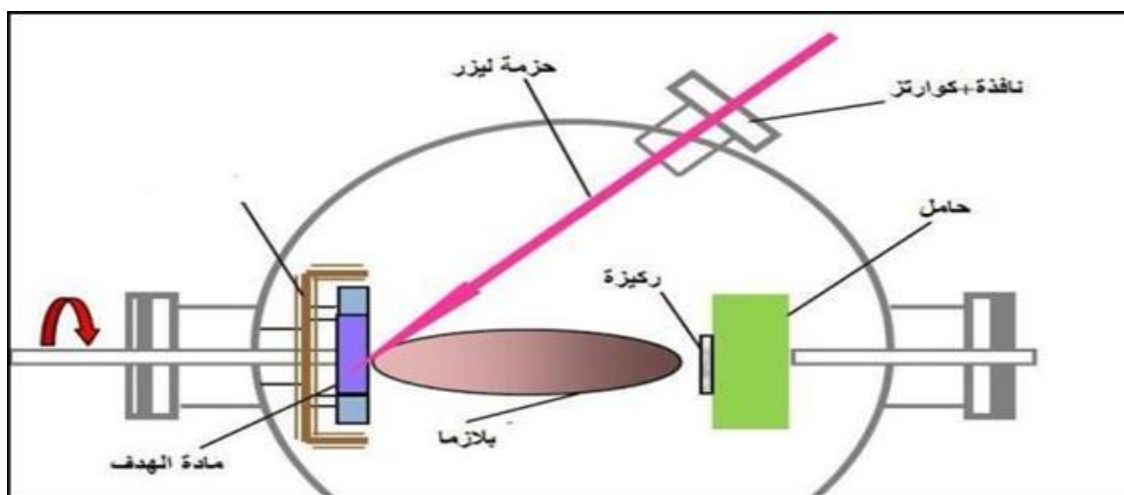
وسليباتها تتمثل في:

➤ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي.

➤ بطيء عملية الترسيب [21].

❖ **الافتلاع بالليزر :**

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد ترسيبها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً ، انطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة يحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة (بلازما) ، بحيث تعتمد كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض ، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف [22] و بوضعية موازية له ، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية ، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة و بالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [23] . والشكل (4. II) يبين عملية الإقلاع بالليزر.



الشكل (II 4) : رسم توضيحي لطريقة الإقلاع بالليزر [20].

من ايجابيات هذه الطريقة:

- بساطة تنفيذها .
- الالتصاق الجيد .
- إمكانية استخدام أهداف صغيرة .
- لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة [24].

أما سلبياتها :

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر .
- التكلفة العالي [24].

II-3-2- الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها، ومن هذه الطرق [25].

II-3-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة (cvd):

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل [27،26] ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائياً مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة، ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة من بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة، كما هو مبين في الشكل (II 5) ، كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل لطاقة التنشيط، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة ، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها [28].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD):

تستخدم هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد [29]، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة.

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض، الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون يتراوح بين 10^3-10 Pa [30].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD):

في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa [31].

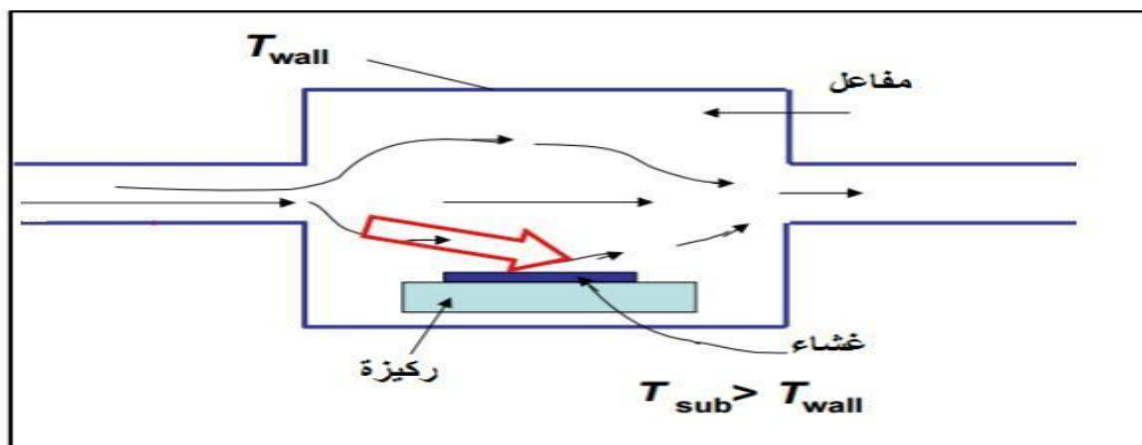
من إيجابيات هذه التقنية:

- تمكين تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين.
- القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- إنتاج شرائح موحدة السمك وممتازة الالتصاق.

أما سلبياتها:

- إعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة.

➤ درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [30].



الشكل (II 5) : رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [32].

II-2-3-2-2- تقنية المحلول الهلامي (gel-Sol):

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام [33]، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية [33]، والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [34].

وهي التقنية المستخدمة في بحثنا هذا وقد تم تطوير هذه الطريقة على مدى العقود الثلاثة الماضية بشكل كبير انطلاقاً من محلول مذاب في الكحول غالباً [35]، واستخدمت هذه الطريقة بكثرة نظراً لما تملكه من صفات ميزتها عن الطرق الأخرى فمثال الأغشية المحضرة بها تكون نقية حيث أن نسبة الشوائب الغير مرغوب فيها تكون قليلة كما أنها طريقة سهلة وغير مكلفة فهي لا تحتاج إلى درجة حرارة عالية وكذلك إمكانية الحصول على أغشية من سطوح كبيرة وطبقات متعددة وسمكات متغيرة. كما تستخدم هذه التقنية في التطبيقات العلمية، كتصنيع العدسات والمرامير ومجزئات الحزمة الضوئية وكذلك في تغطية أسطح المعدات لحمايتها من التآكل والصدأ وغيرها [36].

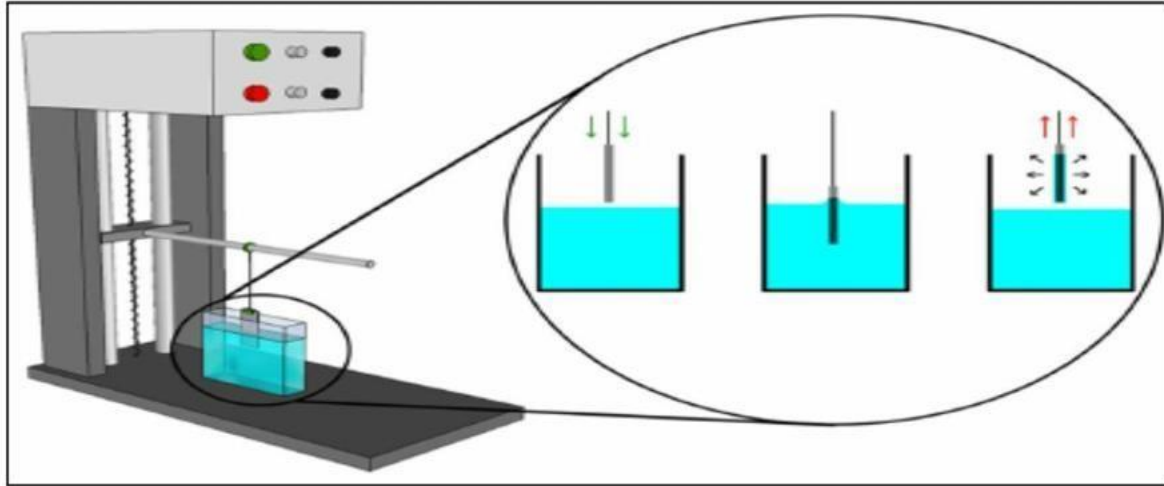
تعتمد تقنية الصول جال على مفهوم المحاليل أو ما يعرف بالكيمياء الرطبة حيث تجرى فيها معالجة الطور السائل (SOL) وتحويله إلى الطور الصلب (GEL) بحيث تؤدي إلى تشكيل مواد هلامية من خليط سائل في درجة حرارة الغرفة [37] ، كمرحلة أولى يتم إذابة مساحيق المادة الأولية في محلول يكون عبارة عن ماء، حمض، قاعدة أو كحول يصبح لدينا محلول غروي sol نتيجة تفاعلات الذوبان و يستخدم في ترسيب الطبقات الرقيقة، و بعد نزع و إزالة الماء من الصول يتكون لنا الهلام gel الذي يجف تجفيفاً سريعاً للحصول على مادة هلامية، وهي عبارة عن جسيمات نانوية تشكلت في تجمعاتها أشكال صلبة عالية النقاوة أي تشكل طبقة رقيقة من Xerogel غير متبلور ثم تتم المعالجة الحرارية وتشكل المواد البلورية واكتساب الخصائص النهائية [30, 38].

يمكن ترسيب طبقات رقيقة باستخدام طرق ترسيب عديدة نذكر منها الترسيب بالغمس والدوران [36]:

الترسيب بالغمس (Dip-coating):

وهي طريقة تعتمد على غمس الركيزة في المحلول الهلامي وسحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، يوضح طريقة الترسيب بالغمس الشكل (II 6)، ويمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي :

- غمر الركيزة.
- سحب الركيزة بسرعة.
- تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل (6. II): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.^[39]

الترسيب بالطرد المركزي (Spin-coating):

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، حيث الشكل (6.II) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان إزالة كاملة للمذيب^[40-41]، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلور^[42].

في هذه العملية يوضع المحلول فوق الركيزة حيث يوزع على سطحها بفعل قوة الطرد المركزي. ويتم تدوير المحرك بسرعة عالية ثم تقوم بعملية تنقيط للمحلول على الركيزة. للمذيبات الكيميائية دور أساسي في تحضير الطبقات الرقيقة حيث بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب فتتشكل الطبقة الرقيقة، وتتميز الطبقات المحضرة بأنها أقل سماكة بالمقارنة مع باقي الطرق^[43]، تستخدم في العدسات البصرية وعدسات النظارات والإلكترونيات وبعض الأجزاء المدمجة في الليزر وكذا كاشفات الأشعة تحت الحمراء وغيرها من التطبيقات الكثيرة^[1]، تمكن هذه الطريقة من الحصول على وجه واحد مرسب يمكن تلخيصها في أربعة خطوات أساسية.

❖ الخطوة الأولى:

يوضع محلول الترسيب على الشريحة ويتم توزيعه على كامل سطحها. ويجب أن تكون كمية المحلول متساوية في جميع الطبقات لتكون هذه الأخيرة متجانسة^[44].

❖ الخطوة الثانية:

يتم تسريع الشريحة بدوران حلزوني إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول على كامل سطح الشريحة بفعل القوة الطاردة المركزية.

❖ الخطوة الثالثة:

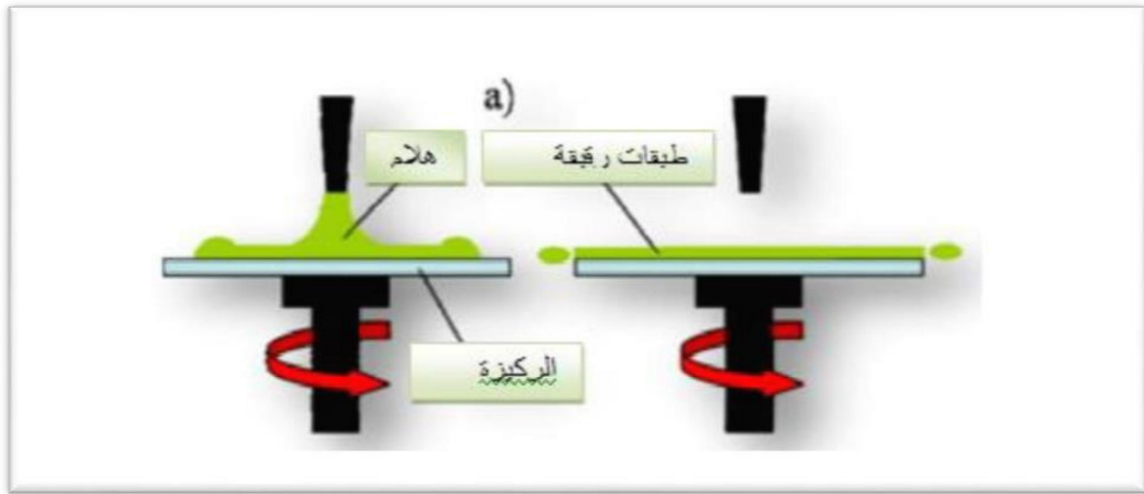
دور الشريحة بسرعة ثابتة حيث تتحكم قوة اللزوجة في سمك الطبقة .

❖ الخطوة الرابعة:

تتحكم نسبة تبخر المذيب في سمك الطبقة وفي هذه الخطوة تتحول الطبقة إلى جيلتين ويكون سمك الطبقة متناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لسرعة الدوران. بالإضافة إلى تأثير خواص المحلول كاللزوجة وكثافة السائل على سمك الطبقة.[43]



الشكل (7.II): رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.



الشكل (8.II): مخطط لتقنية Gel-sol بطريقة الطلاء الدوراني [45-46].

من إيجابيات وسلبيات تقنية الترسيب بالدوران [43]:

إيجابيات:

- درجة الحرارة المنخفضة.
- النقاوة العالية.
- كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة.
- آلية الترسيب سريعة جدا.
- تستعمل لترسيب طبقات متوالية مختلفة على نفس السند.
- سهولة الحصول على المعدات اللازمة.

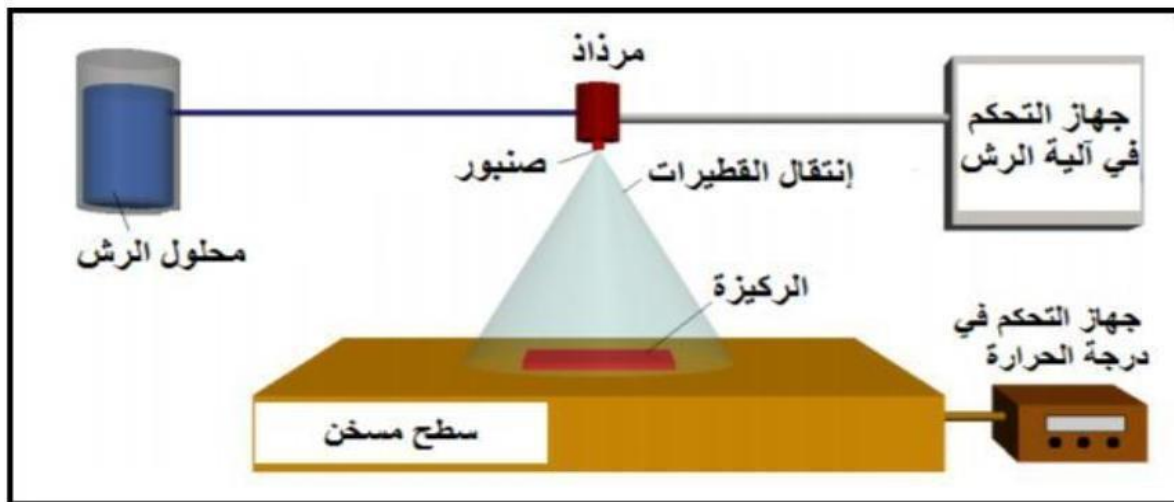
سلبيات:

- تتطلب الخواص محددة للمذيب.
- تظهر إشكالية انتظام السمك في المساندة الكبيرة.

II-3-2-3- تقنية الرش بالانحلال الحراري : Spray pyrolyse

و تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية ، و قد تطورت في الستينيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتو فولطية بحيث أول من استخدم

هذه الطريقة الباحثان (Auger وHotle سنة 1959) ، إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً^[47] و هي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أمالغ مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز حامل ، أما في حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين لضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (شريحة) مع الركيزة كما هو موضح في الشكل (8.II).



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري^[7].

II-4-4- نمو الأغشية الرقيقة:

تتأثر البنية المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك أن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب، ومن هذه العوامل نذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة ومعدل الرش وزمنه، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي :

❖ إنتاج المواد المرسبة المناسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات...).

❖ نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.

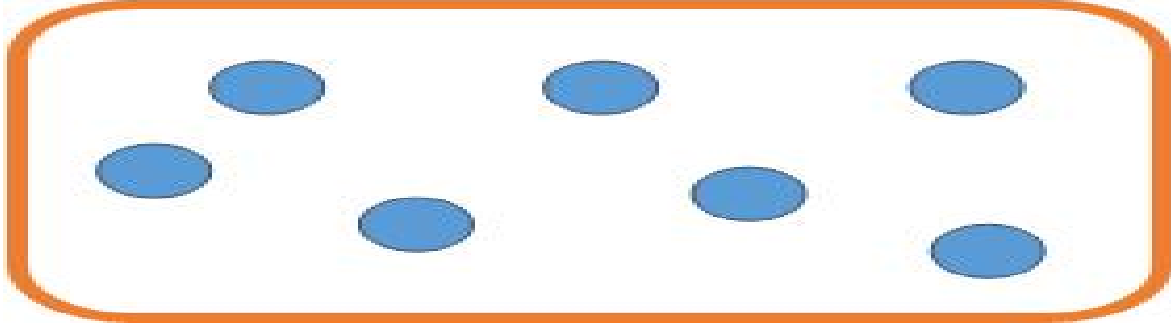
❖ ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل

ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية لتوضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية^[48]:

II-4-4-1- مرحلة توضع الأيونات :

هذه الظاهرة ترافق التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل أيونات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة؛

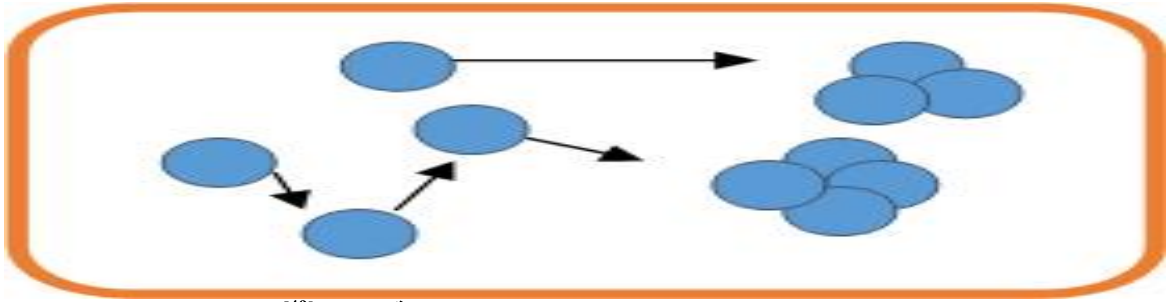
الشكل (10.II) يوضح مرحلة توضع الأيونات.



الشكل: (10.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة^[48].

II-4-2-مرحلة الالتحام:

تتميز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة؛ الشكل (11. II) يوضح هذه المرحلة.



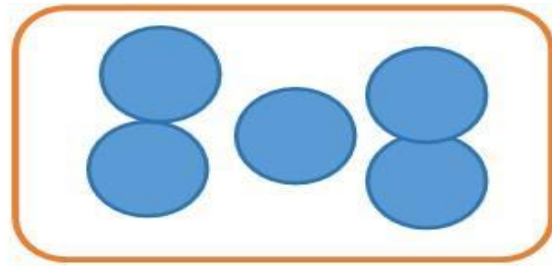
الشكل: (11. II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام^[49].

II-4-3-مرحلة النمو :

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة، الشكل (12. II) يوضح مرحلة النمو.

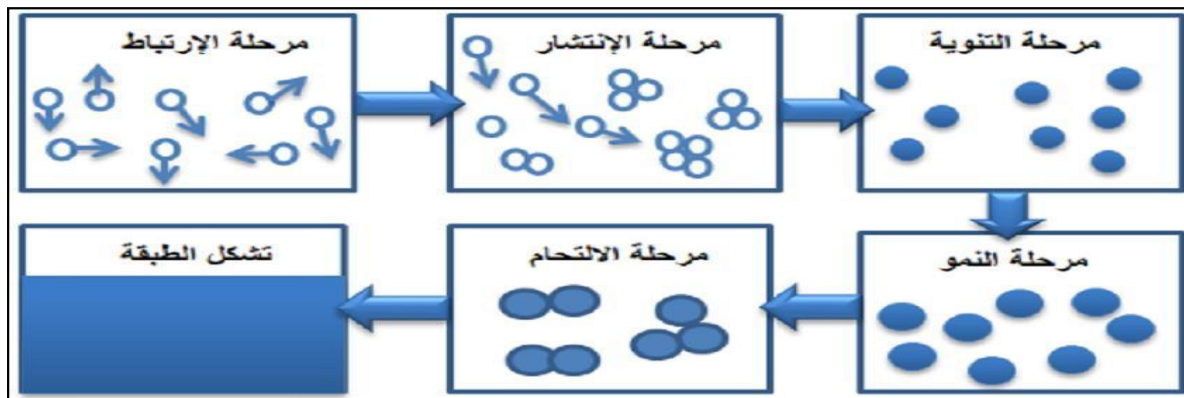


(b)



(a)

الشكل (12. II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.



الشكل (13.II) : رسم تخطيطي يلخص مراحل تشكل الطبقات الرقيقة [51].
فقد لوحظ تجريبيا وجود ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي [48-50]:

✓ نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe):

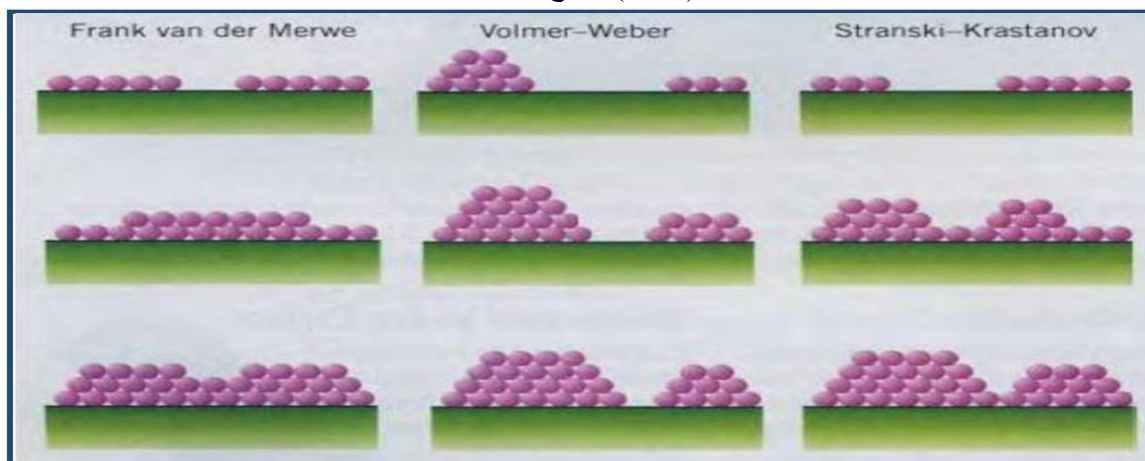
نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة [51].

✓ نمو للجزر (Weber-Volmer):

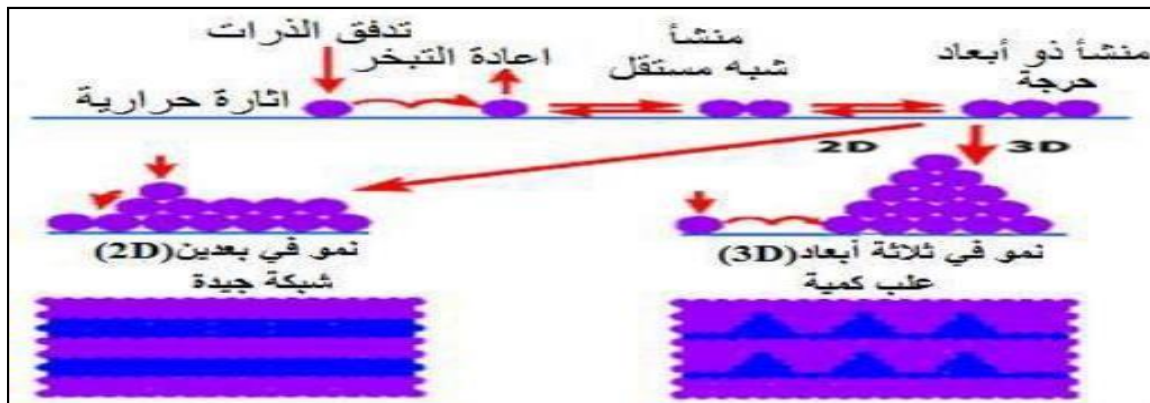
نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات [51].

✓ نمو مختلط (Stranski-Krastanov):

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكل الجزر [51]، والشكل (14.II) يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة.



الشكل (14.II) : رسم تخطيطي لأنماط نمو الطبقات الرقيقة [51].



الشكل (15.II): رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [1].

5-II-5 تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

من أجل الحصول على أغشية مثالية ودقيقة يجب اختيار التقنية المناسبة لتحضيرها، كما أن تقنيات معاينة ووصف الطبقات تعتبر عامل أساسي يمكن من معرفة خصائص البنية البلورية والكهربائية والضوئية للأغشية المحضرة، نذكر من هذه التقنيات جهاز الأشعة السينية وجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية وللأشعة تحت الحمراء وكذلك جهاز المسابر الأربعة.

II-5-1- الخواص البنوية :

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من ثوابت البنية وكذلك المستويات البلورية الساندة، تساعد دراستها على تفسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير من نوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [52].

II-5-1-1- حيود الأشعة السينية :

تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين 10^{-10} إلى 10^{-8} أ، استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها [52]، طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (X) انطلاقاً من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.

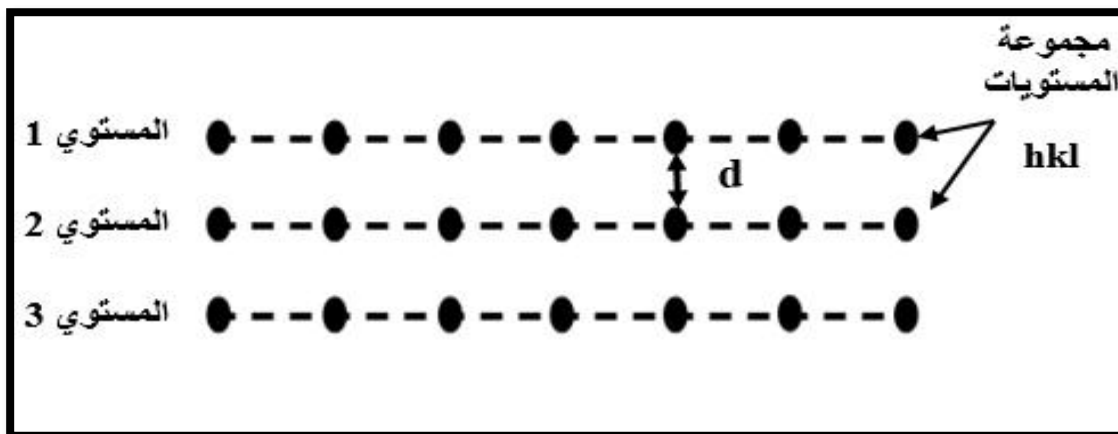
II-5-1-1-1- مبدأ حيود الأشعة السينية :

عموماً إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الانعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث

تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات .

II-5-1-1-2-المستويات الشبكية :

تنتظم الذرات فضائياً في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية^[49]؛ الشكل (II. 16) يوضح ذلك.



الشكل (II. 16): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.

II-5-1-1-3-قانون براغ :

تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة^[53]؛ والشكل (II. 17) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية^[54]:

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

حيث:

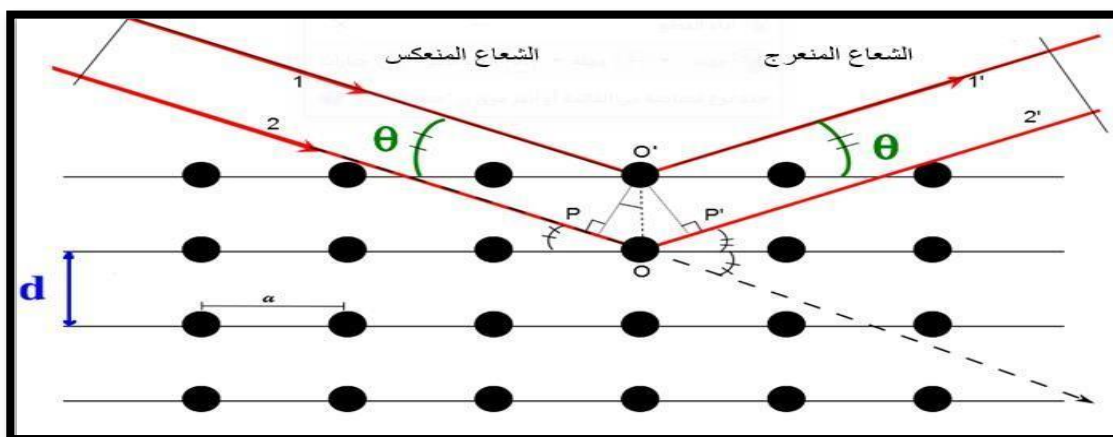
n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

Θ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين من العائلة نفسها.

والشكل (II. 17) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة :

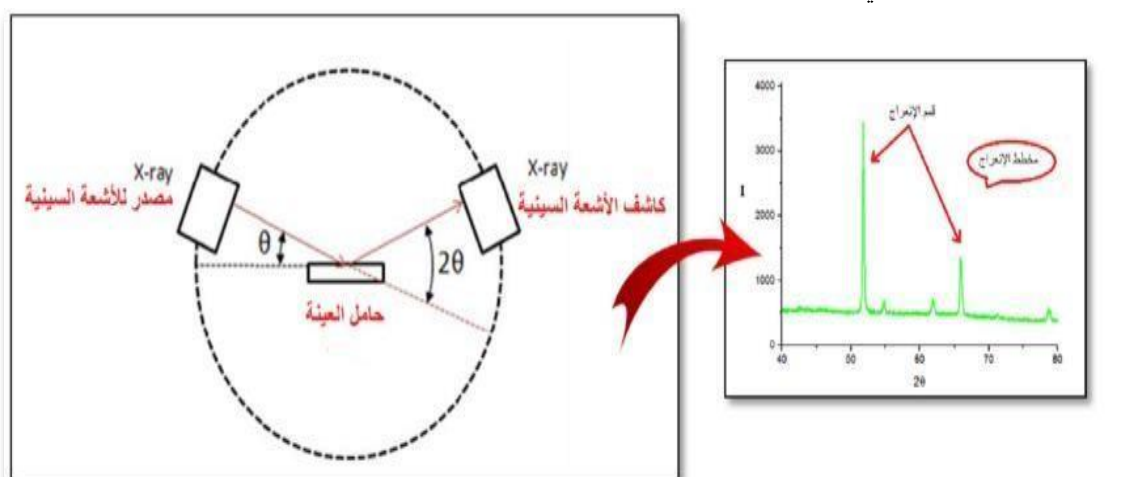


الشكل: (II. 17) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [55].

إن انعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في معادلة (II-1) أصغر أو مساوياً لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [56].

II-1-1-5-4 جهاز انعراج الأشعة السينية :

يمثل التركيب في الشكل (II.18) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون 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 مع 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 [49]، حيث 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 الطول الموجي.



الشكل (II. 18) : يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [49].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (II. 19) وهو من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System) بإشعاع ($\lambda = 1.54251 \text{ \AA}/\text{Cu K}\alpha$) وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال ($20^\circ - 80^\circ$) يعمل عند (30 Kv) و 20 mA^0 .



الشكل: (19. II) جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم.

II-5-1-1-5-المعلومات البنيوية :

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري (NiO) ، حيث تكون الأبعاد الشبكية (a, b, c) متساوية، وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة التالية [52].

$$d_{hkl} = a_0 / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2-II)$$

للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه ب استخدام D إن القد الحبيبي

عبارة شيرر (Scherrer) التالية [54]:

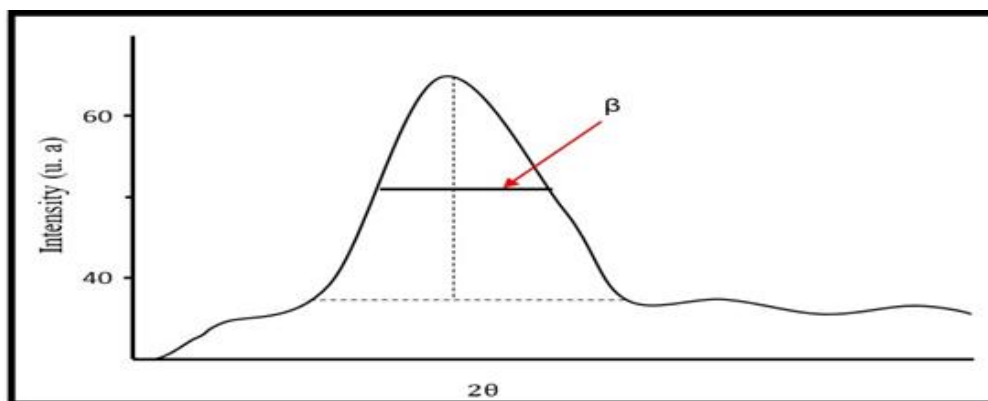
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-II)$$

بحيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$).

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة FWHM).

k: ثابت قيمته 0.9.



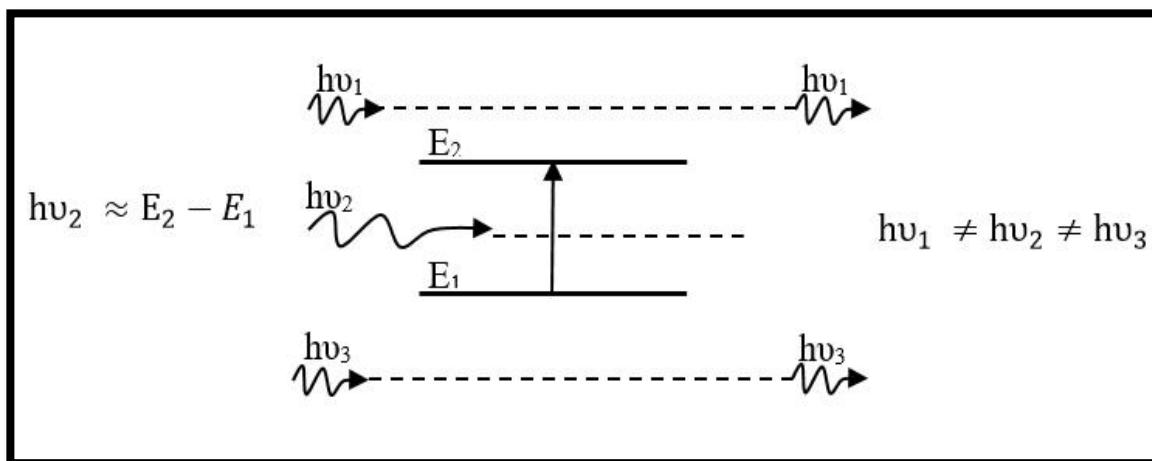
الشكل (20. II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة.

II-1-5-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (امتطاط أو انثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [49] ويوضح الشكل (II. 21) امتصاص الأشعة تحت الحمراء، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000-4000 \text{ cm}^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($650-20 \text{ cm}^{-1}$).

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [49]

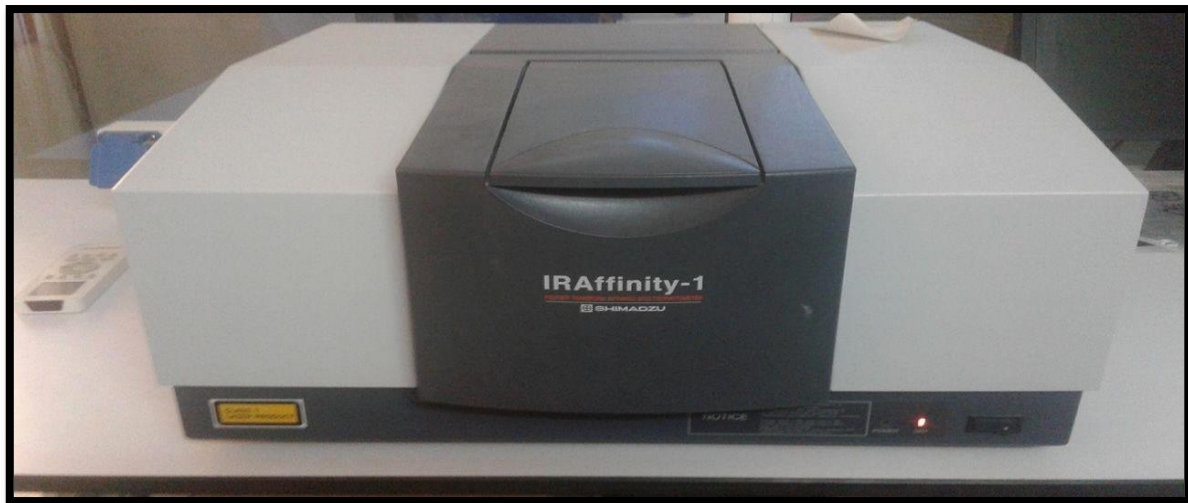


الشكل (II.21): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [49].

الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الامتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [49].

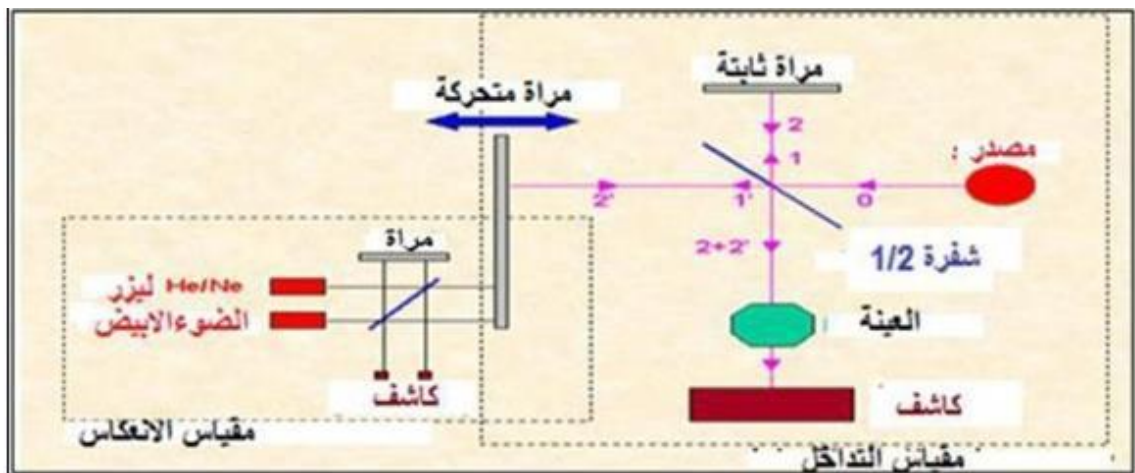
✓ كيفية عمل الجهاز:

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (1- IR Affinity) كما هو موضح في الشكل (II.22)، يستخدم من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات، ثم يتم مقارنة نمط الامتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة، ومبدأ عمله موضح في الشكل (II.23).



الشكل (II. 22) : جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة تحت الحمراء.

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العنبة، يمكن لوحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحني، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراري) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [49].



الشكل (II. 23) : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء تحت الحمراء [49].

II-5-2-الخصائص الضوئية :

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير مكلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، ونذكر منها: النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار وسمك الغشاء الرقيق والفاصل الطاقى.

❖ التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية:

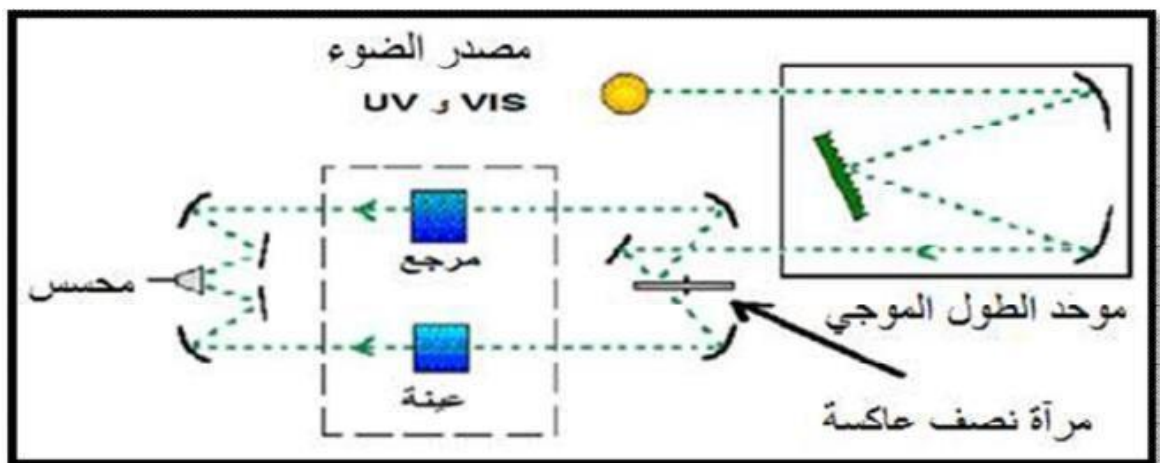
تتميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنتج فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي [56] ، وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، وجزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [48:49].

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين - الديتريوم).



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

والشكل (II. 25) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها) ، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها [8:56].



الشكل (II. 25) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [8].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقى ومعامل الانكسار...

II-5-2-1-تحديد معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد (k) للأغشية الرقيقة، وذلك باستخدام علاقة (Beer-Lambert-Bouguer) ونسعى اختصاراً بعلاقة (Beer) ويعطى بالعلاقة (II-4) [54]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (4-II)$$

في حالة أخذنا النفاذية T (%) هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج من الشكل:

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (5-II)$$

أما معامل الإخماد يعطى كالتالي :

$$k = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (6-II)$$

II-5-2-2-تحديد الفاصل الطاقى :

يعرف الفاصل الطاقى E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جداً في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر. والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي [54]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (7-II)$$

حيث:

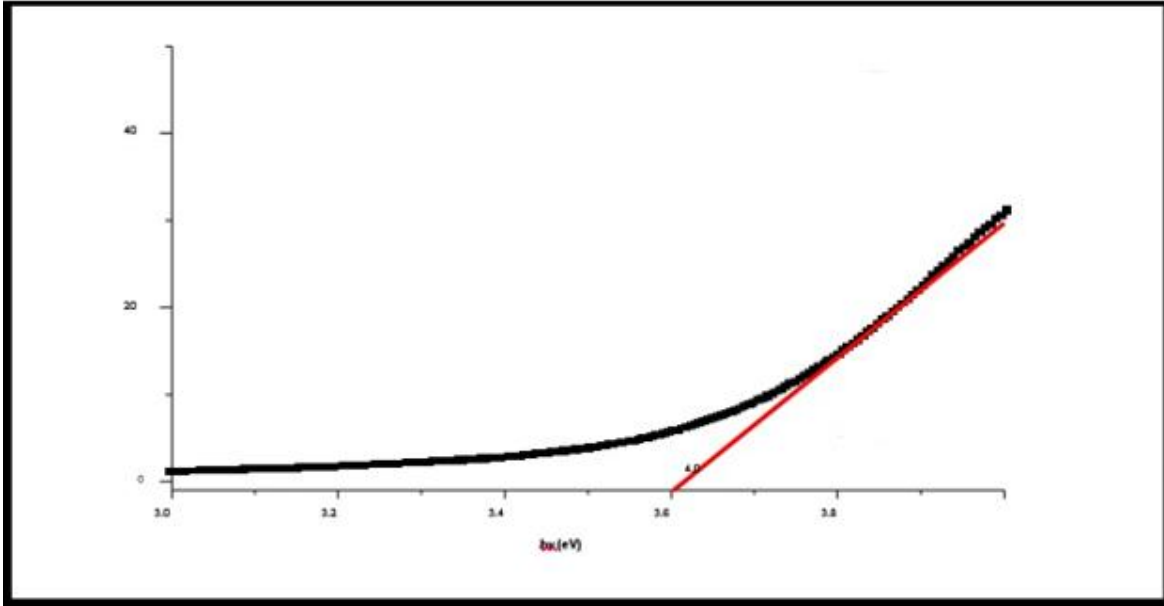
B : ثابت.

E_g : الفاصل الطاقى ووحدته (eV).

$h\nu$: طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحنى بين $(Ah\nu)^2$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((Ah\nu)^2 = 0)$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقى وهذا يحقق المعادلة

($h\nu = E_g$) ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [57].



الشكل (II 26): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأوكسيد النيكل النقي.

II-5-2-3-تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ E_u من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص كالتالي [48]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (8-II)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة II (9-):

$$\alpha \ln = \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (9-II)$$

حيث:

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

E_u : طاقة أورباخ .

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

II-5-2-4-تحديد السمك d :

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة وهذا لما له من أهمية كبيرة لتحديد بعض الثوابت الأساسية ومن هذه التقنيات نذكر:

الطريقة الوزنية:

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركييزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق [57]، ونستطيع حساب السمك بالعلاقة (II-10):

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (10-II)$$

حيث:

Δm : الفرق في وزن الركييزة.

ρ : كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^3).

A : مساحة الركييزة أو الغشاء.

كما يمكن استخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة ومعامل الانكسار للأغشية المحضرة إنطاقا من قيم النفاذية وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظرا لدقتها وسهولتها وسرعتها.

II-5-2-5-5-2-5-5-II تحديد معامل الانكسار n :

يمكن التعبير عن معامل الانكسار لعينات الأغشية الرقيقة المحضرة بالعلاقة (I-18).

II-5-3-5-II خصائص الكهربائية:

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

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 بكثير من سمك الشريحة (d) ، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة:

$$\frac{U}{I} = \frac{\rho}{d} k \quad (11-I)$$

حيث :

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق .

d : سمك الغشاء الرقيق .

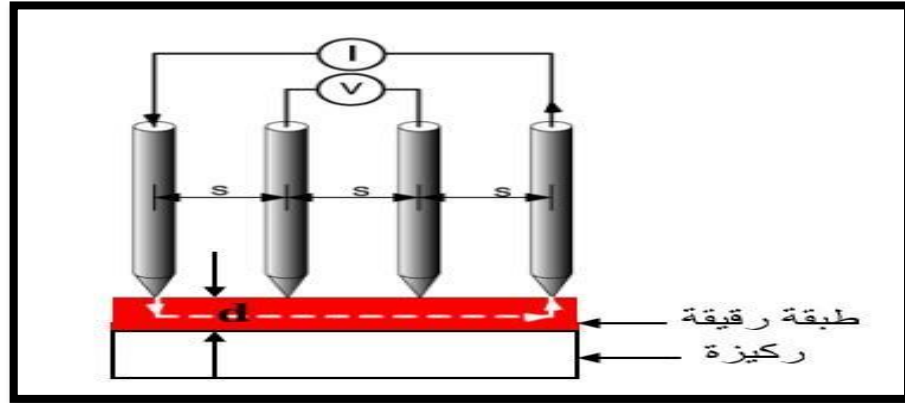
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω).

K : تمثل معامل التناسب من الشكل ($\frac{\ln 2}{\pi}$).

وبتعويض قيمة k في العلاقة (II-12) نتحصل على العلاقة (II-13) التي تسمح بحساب المقاومة:

$$\rho = \left(\frac{U}{I} \right) \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (12-II)$$

الشكل (27.II) يوضح تقنية المسابر الأربعة :



الشكل (27.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [58].

II -7- الخلاصة :

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها ومبدأ ترسيبها وآلية نموها وكذلك طرق ترسيبها، حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكل طريقة إيجابيات وسلبيات، وأضف إلى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية، وتم التطرق إلى الأجهزة المستعملة في المعاينة وكيفية عملها.

لا تقتصر طرق المعاينة على الطرق المتبعة بل توجد طرق أخرى للمعاينة من أجل إيجاد خصائص أخرى.

مراجع الفصل الثاني

- [1] F.Kermiche, "Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique", Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015) .
- [3] P. A. SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. res, 8(5), 1-6, (2016).
- [5] A. TABET, optimisation des conditions d'élaboration (température desubstrat et distance bec-substrat) des films minces des ZnO par spray, mémoire de magister, université Biskra ,4, (2013).
- [6] O. DARANFAD, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 5-13, 16, 17, 21 .
- [10] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, UNIVERSITE D'EL OUED, 2013.
- [11] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [12] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat, (2445).
- [15] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", AcadémiePress, NewYork, 1966.
- [16] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques DeNanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [17] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles,Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [18] J. JacqueBessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur ; Traitement De Surface M5, 1655-1660, (1989).
- [19] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra (2012).
- [23] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes TransparentsConducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).
- [24] H. Benelmadjat , " Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi-Conducteurs", Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007).
- [25] M. Krunks, "Tin Films for photovoltaic by ChemicalMethods", TallinUniv of Technology, Estonia, (2004).
- [26] A. Moustaghfir, " Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc ", Université Blaise Pascal, Novembre, (2004).
- [27] A. Hafdallah," Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Thème De Magister, Université De Constantine, 2007.
- [28] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).

- [29] J. Panigrahi, D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, "Applied Surface Science", 304–311, (2011).
- [30] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [31] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez and J. Kouvetakis, "Applied Physics Letters", 133506, 1-3, (2009).
- [32] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, 2004.
- [33] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale des gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [34] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [35] L. Bornstein. Semiconductor quantum structures Subvolume C; optical properties, part 3, Vol 34. Springer.
- [21] Y.-M. Jiang, "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud, (1992).
- [40] E. Charef, "Détermination Des Caractéristiques Optiques Des Couches Minces Du ZnO Elaborées Par Spray Ultrasonique", Centre Universitaire D'el-Oued, (2012).
- [41] M. Guth, "Propriétés De Transport De Jonction Tunnels Magnétique Utilisant Un Composé II-VI De ZnS Comme Barrière Tunnel", Thèse De Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg, (2003).
- [42] S. Menakh, contribution à l'étude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [45] S. BOUKROUH. Synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂ préparés par pulvérisation réaction DC magnétron, destinés à la photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine 2005
- [47] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009).
- [51] A. Douayar, "Contribution à l'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dopé (Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme)", Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, (2013).
- [53] 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.
- [55] M. L. Djeddou, Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, 2017.

المراجع باللغة العربية

- [2] س. بن عمر دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، مذكرة ماستر اكايمي، 25/05/2016.

- [4] ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الزنك ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22، العدد 1، 2012.
- [7] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [8] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير مطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [9] خ. قنجرأوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام وحساب عرض المجال المحضرة للانتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 36، العدد 5، 2014.
- [13] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [14] ط. ارفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف - المسيلة، 2018.
- [20] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (CO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي (2018).
- [22] ل. الزهرة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (صنع محلي)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [36] ش. مصري، ع. الزغبى، ب. عباس، تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة YIG بتقانة SOL - GEL، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 30، العدد 2014، 2.
- [37] ز. كنزة، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، ماستر أكاديمي، جامعة العربيين لمهيدي، أم البواقي، 2016.
- [38] غ. حردان ذياب، ن. عايد، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 22، العدد 12، 2017.
- [39] د. شيماء، خ. سمية، تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة التركيز وعدد الطبقات، ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2020.
- [43] ح. مهى، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، 2019.
- [44] م. الحامض، ع. مالك، م. غياث، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات العلوم الاساسية، المجلد 39، العدد 2013، 1.
- [46] م. براءالله، ن. دبة، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل NiO، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.
- [48] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [49] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) لمطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [50] م. أ. زين العابدين، تصنيع أغشية رقيقة من مادة أكسيد النيكل ودراسة خواصها الفيزيائية، درجة ماجستير، جامعة دمشق، سوريا.
- [52] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni_(1-x)Zn_x O) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [54] م. ع منصور، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة ب طريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2012، 2.
- [56] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

- [57] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد30، العدد 6، 2012.
- [58] م. م. زكي نعمه، تحضير محس من البولي بيروول بالترذيذ فوق الصوتي، درجة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية. والتكنولوجيا، سوريا.

**الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية
وإدراسة خصائصها**

تمهيد

سنهتم في هذا الفصل بدراسة أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالليثيوم (Li) والمطعم بالليثيوم (Li) معاً لانثانوم (La)، حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستعملة، وسنتطرق أيضاً إلى مجموعة من القياسات التي ستتم على الأغشية المدروسة بواسطة المحلول الهلامي (Sol-Gel) المستعملة في نسب مختلفة (0%-6%) وسنعمل على شرح المنحنيات التجريبية وتفسير الاختلافات ودراستها لمعرفة خصائصها الضوئية والكهربائية التالية:

-الفاصل الطاقى (Eg).

-طاقة أورباخ (E_u).

-ثابت العزل الكهربائي (ε).

-النفاذية الضوئية (T).

- الامتصاصية الضوئية (A).

-الانعكاسية R.

-الناقلية الكهربائية (σ) والمقاومة السطحية R_s.

-التوصيلية البصرية (σ).

-معامل الانكسار (n).

-معامل الامتصاص (α).

-معامل الخمود (K).

وذلك بالاعتماد على عدة تقنيات وتجهيزات تستعمل لهذا الغرض من أهمها ما يلي:

✓ جهاز مطيافية الأشعة المرئية (UV-Visible).

✓ جهاز المسابر الأربعة.

III-1-تنظيف الأدوات المستعملة :

نقوم بتحضير الوسائل المراد استعمالها مثل البشير- المخبار-الجفنة-الملقطة-الملقط، ونقوم بتنظيفها عند كل استعمال وذلك من أجل التخلص من الشوائب والشحوم والغبار الناتجة عن العوامل الجوية من أجل الحفاظ على خصائص العينات، حيث يتم تنظيفها كما يلي:

➤ نقوم بغسلها بالماء والصابون جيداً ثم نشطف بالماء.

➤ نشطف بالماء المقطر.

➤ نتركه يجف.

أو نضع القليل من الإيثانول على الوسائل ونقوم بالتسخين ثم نتركها تجف.

III-2-تحضير الشرائح الرقيقة :

III-1-2-1-تحضير المحاليل الكيميائية :

III-1-2-1-1-تحضير محلول العينات النقية (الغير مطعمة) :

يتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) من محلول نترات النيكل ($N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$) كتلته المولية g/mol ($M=290.8$) وقد حضرة العينات في درجة حرارة الغرفة حيث نقوم بوزن الكتلة اللازمة من نترات النيكل ثم نضعها في بشير مع إضافة المذيب وهو عبارة عن كمية من محلول الايثانول (C_2H_6O) كتلته المولية $(M=46.07)g/mo$ ، ثم نضيف الوسيط (يساعد في تفاعل) وهو عبارة عن قطرات من محلول إيثانول أمين (C_2H_7NO).



الشكل (III-1): المواد والمحاليل المستعملة.

وللحصول على الوزن المطلوب إذابته نستعمل العلاقة التالية:

$$m_T = CVM \quad (III-1)$$

حيث:

m_T : كتلة نترات النيكل (g).

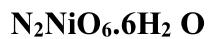
C : التركيز المولي (المولارية) (mol/l).

V : حجم محلول الايثانول (ml).

M : الكتلة المولية لنترات النيكل (g/mol).

ولضمان الذوبان نستعمل خلاط مغناطيسي لمدة 60min في درجة حرارة لا تتعدى $60^\circ C$ وذلك للتأكد من عدم وجود رواسب وتجانس المحلول، ثم نقوم بتغطية المزيج ونترك ليلة كاملة او 24 ساعة وبهذا نحصل على محلول النيكل.

وفق المعادلة الكيميائية التالية:





الشكل (III.2): الخلاط المغناطيسي.

III-2-1-2- تحضير محلول العينات المطعمة :

يمكن تطعيم طبقة أكسيد النيكل بعدد كبير من العناصر مثل الغاليوم (Ga) ^{III} -المغنسيوم (Mg) ^{II} -النحاس (Cu) ^I [3] ،...، وفي هذا العمل سنستعمل كل من الليثيوم (Li) والانتانوم (La) كمواد من أجل التطعيم.

III-2-1-2- تحضير محلول النيكل المطعم بالليثيوم :

يتم تحضير أكسيد النيكل المطعم بالليثيوم من نترات الليثيوم (LiNO₃) كتلته المولية (M=68.95) g/mol بحيث نذيب كمية من نترات النيكل (نفس الكتلة المحضرة سابقا في العينات النقية) مع كتلة من نترات الليثيوم الموافقة لكل نسبة التطعيم المراد ترسيبها (3%-6%) مع إتباع نفس المراحل التي حضر بها العينات النقية ويتم ذلك وفق العلاقة التالية:

$$m_d = x\% \cdot m_T \cdot \frac{M_{Ni} \cdot M_{Li}}{M_{Li(NO_3)} \cdot M_{Ni(N_2O_6)}} \quad (III-2)$$

حيث:

m_d : كتلة نترات النيكل المطعم بنترات الليثيوم (g).

$x\%$: نسبة التطعيم بالليثيوم.

m_T : كتلة نترات النيكل (g).

M_{Ni} : الكتلة المولية الجزيئية لنيكل (g/mol).

M_{Li} : الكتلة المولية الجزيئية لليثيوم (g/mol).

$M_{Li(NO_3)}$: الكتلة المولية الجزيئية لنترات الليثيوم (g/mol).

$M_{Ni(N_2O_6)}$: الكتلة المولية الجزيئية لنترات النيكل (g/mol).

III-2-2-1-2- تحضير محلول النيكل المطعم بالليثيوم ولانتانوم :

نقوم بنفس المراحل السابقة في تطعيم الليثيوم مع إضافة لانتانوم وذلك باستخدام نترات الانتانوم (LaN₃O₉.6H₂O) كتلته المولية (M= 443.01) g/mol الموافقة لنسبة التطعيم (3%) مع إتباع نفس المراحل التي حضر بها العينات السابقة.



الشكل (3. III): الميزان الالكتروني.

III-2-2- اختيار المسند وطريقة تنظيفه :

يعد اختيار نوعية الركيزة (المسند) من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول علي شكل طبقات رقيقة، وفي عملنا هذا اخترنا مسند مصنوع من مادة الزجاج من نوع (Glass Slide Microscopic REF217101) مستطيلة الشكل إبعادها (25.4*76.2mm³) وسمكها (1mm-1.2mm)، نظرا لوفرتة وتكلفته المنخفضة كما يوفر الزجاج خاصية جيدة وهي الشفافية العالية أي لا يؤثر على دراسة الخصائص الضوئية للعينة. حيث تقسم الشريحة الزجاجية إلى مربعات صغيرة إبعادها (2.5×2.5)cm باستخدام قلم القص الخاص بالزجاج تم نقوم بصقل الزجاج بورق كاشط والماء المقطر للحصول على شكل منتظم، يعتبر تنظيف الشريحة الزجاجية من أهم الأشياء التي تساهم في التصاق وتركيب مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه. وذلك حسب الخطوات التالية:

- ✓ وضع المساند في محلول الإيثانول (C₂H₆O) لمدة 10 دقائق.
- ✓ وضع المساند في محلول الأسيتون (CH₃COCH₃) لمدة 10 دقائق.
- ✓ وضع المساند في الماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- ✓ نترك المساند يجف في مجفف.
- ✓ تجنب لمس القواعد الزجاجية في جميع مراحل التحضير واستخدام الملقط من اجل حملها.



الشكل (4. III): الركائز الزجاجية المستعملة.

III-2-3- طريقة ترسيب الشريحة :

- بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول النقي والمطعم نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الطلاء الدوراني (spin-coating) ويتم ذلك عبر عدة خطوات هي:
- نثبت الركيزة فوق جهاز الطلاء الدوراني.
 - نضع فوق الركيزة قطرات من المحلول المحضر (يجب أن يكون السائل فوق الشريحة فقط ويجب أن لا يدخل تحتها).
 - نقوم بعملية التدوير بسرعة (2500) rpm حتى تنتشر على كافة سطح الركيزة.
 - بعد مرور 30 ثانية نوقف الدوران.
 - نقوم بنزع الشريحة بواسطة ملقط ونضعها في فرن لتجفيفها وتبخير المكونات الزائدة في درجة حرارة 200°C مدة 10 دقائق.
 - نتركها تبرد مدة 3 دقائق لتجنب كسرها.
 - تكرر العملية 9 مرات للحصول على طبقات رقيقة مثبتة على ركائز زجاجية.



الشكل (III.5): صورة توضح منظومة الترسيب Spin Coating .

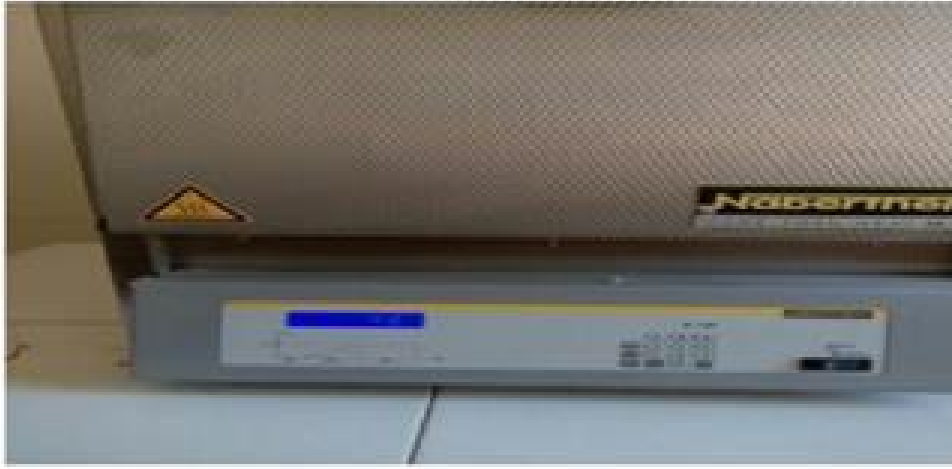


الشكل (III.6): الفرن المستعمل في التجفيف.

III-2-4- المعالجة الحرارية للأغشية (التلدين) :

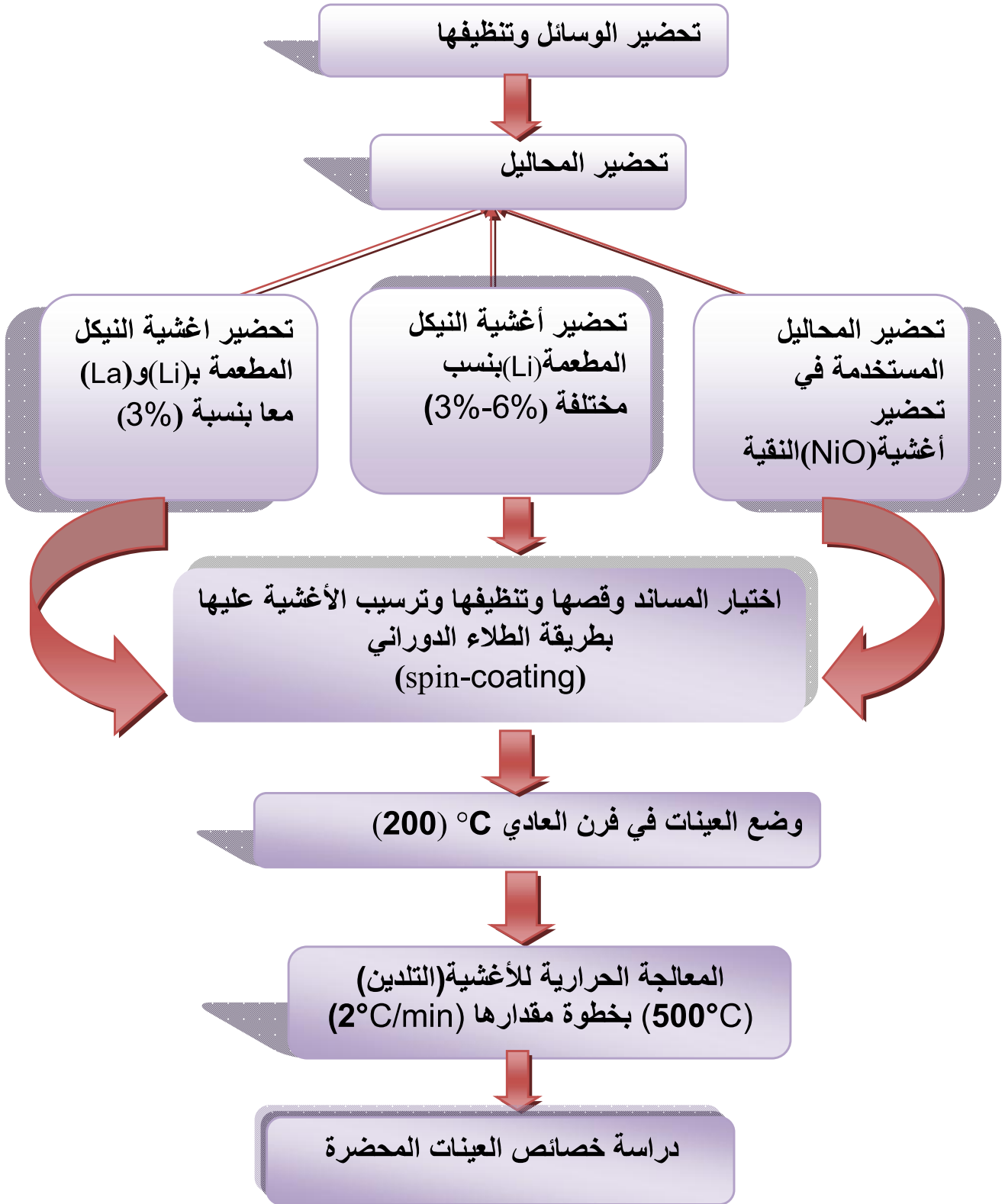
تجرى هذه العملية بالفراغ أو بوجود غاز معين، حيث تفيد المعالجة الحرارية في إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة ونقل من العيوب البلورية الموجودة فيها، إذ تعطي طاقة حركية لذرات المادة ومن ثم فإنها قد تسبب حالتين الأولى تكوين أو إزالة مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة والحالة الثانية تعيد ترتيب ذراتها ضمن التركيب البلوري، إن عملية التلدين تختلف تأثيراتها على المادة وفقا لنوع المادة الملدنة وظروف التلدين من درجة حرارة ونوع الغاز المحيط و زمن التلدين، وتستعمل أحيانا لتحويل غشاء رقيق مكون من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية إلى الحالة المتبلور [4].

- تم إجراء المعالجة الحرارية في هذا العمل باستخدام فرن كهربائي بوجود الهواء الاعتيادي و لمدة ساعتين و تحت درجة الحرارة (500°C) بخطوة مقدارها (2°C/min) .



الشكل (III.7): الفرن المستعمل في المعالجة الحرارية.

يمكن تلخيص خطوات المراحل السابقة في المخطط التالي:

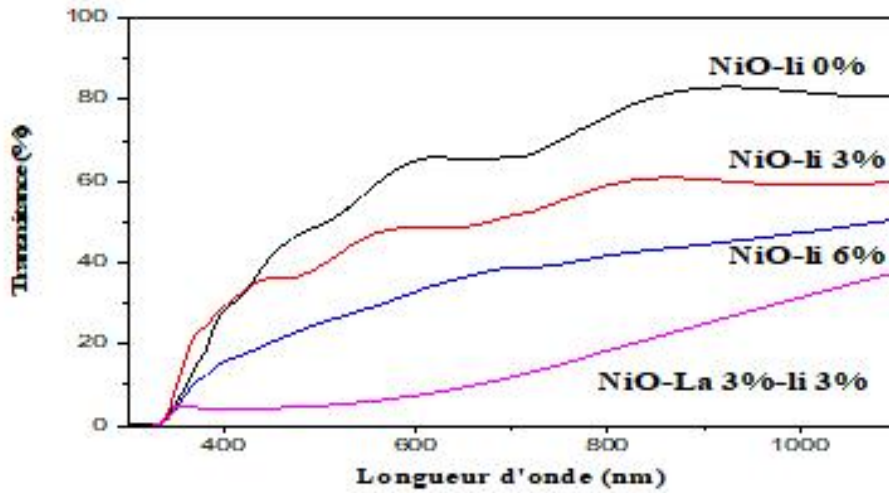


III-3- الخصائص الضوئية :

إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. وتحدد الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة بدراسة تأثير تركيز التطعيم، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ.

III-3-1- النفاذية (T) :

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300- 1100) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم الليثيوم (Li) بنسب مختلفة (3%-6%)، والمطعم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معا عند النسبة (3%) ويوضح الشكل (8. III) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي. 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 nm (350-300)، ثم تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية nm (400-350)، تسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية وتختلف باختلاف نسبة التطعيم، تستمر قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا تبعاً لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية nm (700-400).



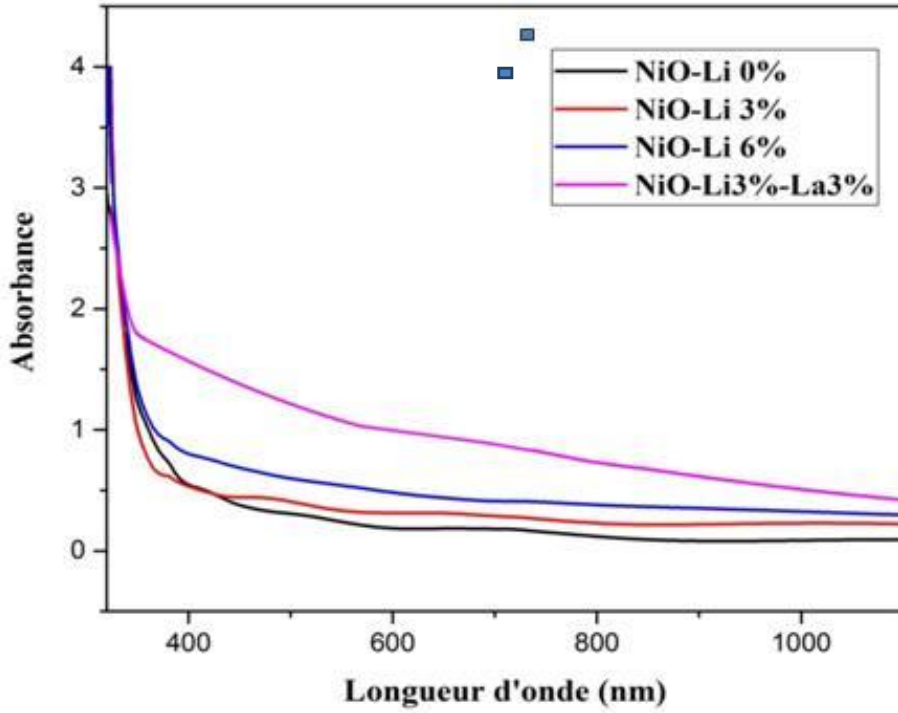
الشكل (8. III): يوضح العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي.

كما تظهر النتائج أن أكسيد النيكل النقي يمتلك نفاذية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (80%) بينما الأغشية المطعمة تتراوح نفاذيتها ما بين (30%-60%)، في منطقة الطيف المرئي ومنطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة، يفسر النقصان في قيم النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة بأن الامتصاص يكون عالي ضمن هذا المجال حيث أن طاقة الفوتونات الواردة تكون مقاربة لحافة الامتصاص (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة). وعند الأطوال الموجية الطويلة تتناقص النفاذية ويعود ذلك إلى وجود زيادة في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية وبالتالي نقصان النفاذية حيث أن التطعيم بالليثيوم (Li) مكان النيكل يقلل عدد الفجوات مما يؤدي إلى زياد في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة بأكسيد النيكل النقي وعند التطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) يقلل عدد الفجوات أكثر مما يؤدي إلى تزداد الإلكترونات الحرة أكثر فيؤدي ذلك إلى وجود زيادة في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية وبالتالي نقصان النفاذية.

III-3-2- الامتصاصية (A) :

تعطى الامتصاصية بالعلاقة:

$$A = \log (1/T) \quad (III-3)$$



الشكل (9. III) : يوضح تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي.

يوضح الشكل (9. III) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم (Li) بنسب متفاوتة والمطعم بالليثيوم (Li) ولانثانوم (La) معا بنسبة (3%). وقد أوضحت النتائج أن الامتصاصية تقل بصورة تدريجية تبعا لزيادة الطول الموجي وزيادة التطعيم لجميع الأغشية المحضرة. حيث تأخذ أقصى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة وهذا يعود إلى امتصاص الأغشية لطاقة الفوتونات الساقطة التي تكون متقاربة لطاقة الفجوة الممنوعة. ويفسر تناقص قيمها عند الأطوال الموجية الطويلة بسبب قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وهذا راجع لزيادة عدد حاملات الشحنة بزيادة التطعيم، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتون [6].

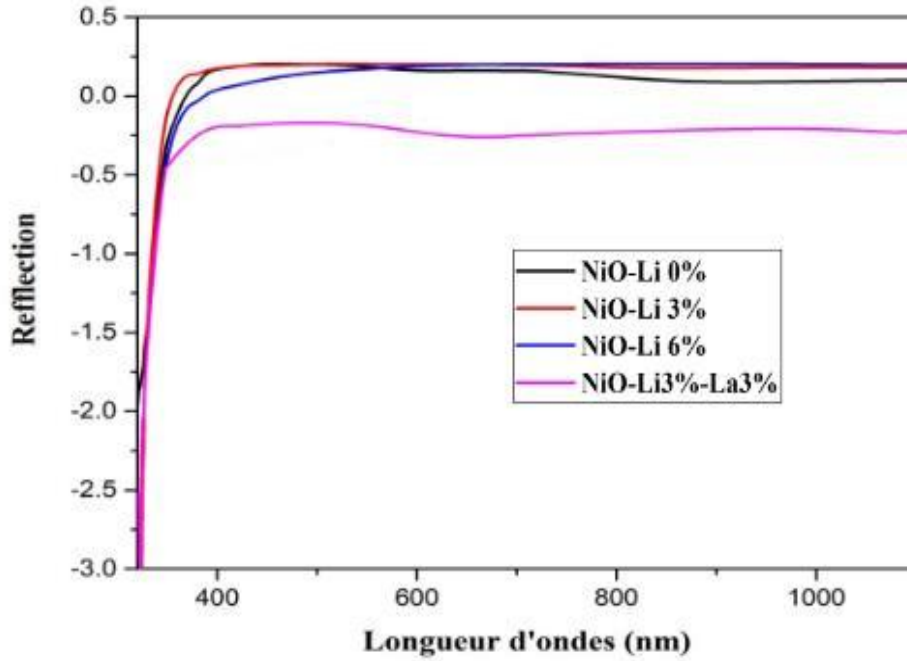
III-3-3- الانعكاسية (R) :

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة الوارد في العلاقة:

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

يوضح الشكل (10. III) منحنى تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم (Li) والمطعم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا بنسب متفاوتة، إذ أن أطيايف الانعكاسية إذ أن أطيايف الانعكاسية تزداد فجأة في المنطقة فوق البنفسجية، ثم تظل هذه الأطيايف ثابتة في النطاق المرئي و الأشعة تحت الحمراء، و نلاحظ أن الطبقة النقية والطبقات المطعم بالليثيوم (Li) أظهرت أكبر قدر من الانعكاس أما عند التطعيم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا فالانعكاسية تكون صغيرة جدا، وتفسير ذلك يعود إلى أن الامتصاص يكون قليلا جدا عند

الطاقات الفوتونية الأقل من قيمة فجوة الطاقة وعند الطاقة المساوية لقيمة فجوة الطاقة تقريبا يزداد الامتصاص نتيجة الانتقالات الالكترونية بين حزمي التكافؤ والتوصيل مما يسبب انخفاضا في قيم الانعكاسية.



الشكل (10.111): يوضح تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي.

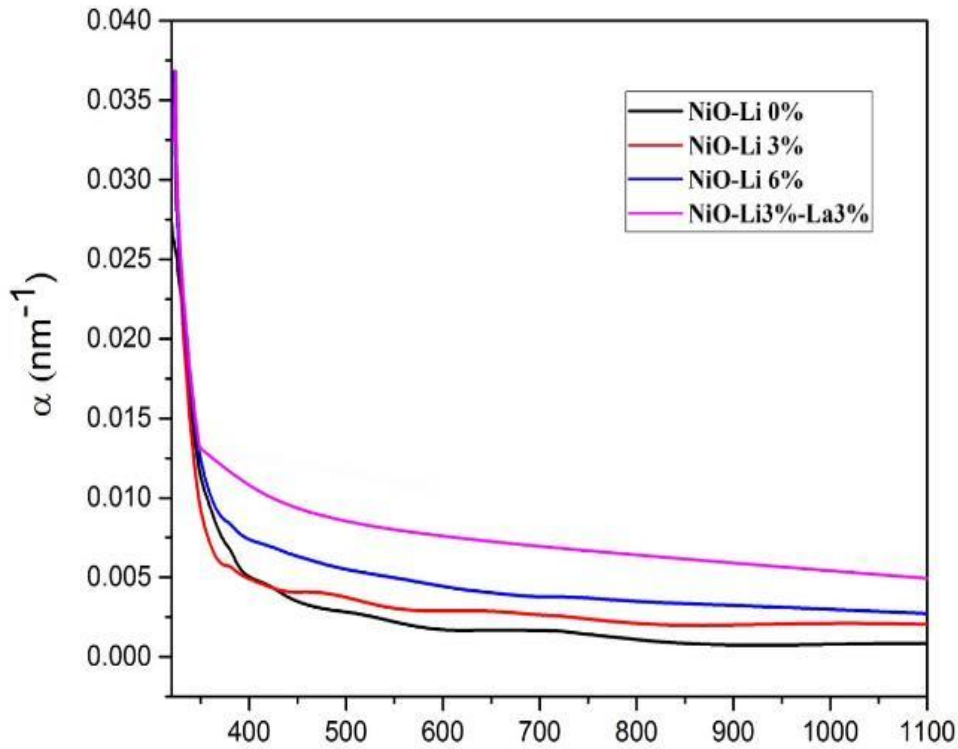
III-3-4- معامل الامتصاص (α) :

تم حساب قيم معامل الامتصاص لجميع أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة باستخدام العلاقة التالية:

$$\alpha = 2.303 A/d \quad \text{(III-5)}$$

أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة والمطعم بالليثيوم و الانثانوم (La) معا بنسبة (3%)، ورسمت علاقة بيانية لمعامل الامتصاص α كدالة لطول الموجي كما في الشكل (11.111).

نلاحظ من الشكل تشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة بأكسيد النيكل المطعم بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة، إذ يقل معامل الامتصاص بصورة تدريجية عند الأطوال الموجية القصيرة تبعاً لزيادة الطول الموجي وزيادة التطعيم، وعندما تقل الأطوال الموجية تزداد الطاقة فيزداد معامل الامتصاص، وذلك راجع إلى زيادة حاملات الشحنة و حصول انتقالات مباشرة مسموحة [5]، ويتناقص معامل الامتصاص عند الأطوال الموجية الطويلة وعند ما تزداد الأطوال الموجية تنقص الطاقة فيقل معامل الامتصاص وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة. أما عند التطعيم بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا يقل معامل الامتصاص بصورة أسرع عند الأطوال الموجية القصيرة جداً تبعاً لزيادة الطول الموجي وزيادة التطعيم و وعندما تقل الأطوال الموجية بالتالي تزداد الطاقة فيزداد معامل الامتصاص، وذلك راجع إلى زيادة حاملات الشحنة و حصول انتقالات مباشرة مسموحة وسريعة، ويثبت معامل الامتصاص عند الأطوال الموجية الطويلة وبالتالي تنقص الطاقة فيقل معامل الامتصاص وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة جداً.



الشكل (11.111) : يوضح تغيرات معامل الامتصاص.

III-3-5- الفاصل الصافي (Eg):

إن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي $h\nu < E_g$ ، وماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها $h\nu > E_g$ ، ويمكن حسابه من خلال علاقة (Tauc) [7]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad \text{(III-6)}$$

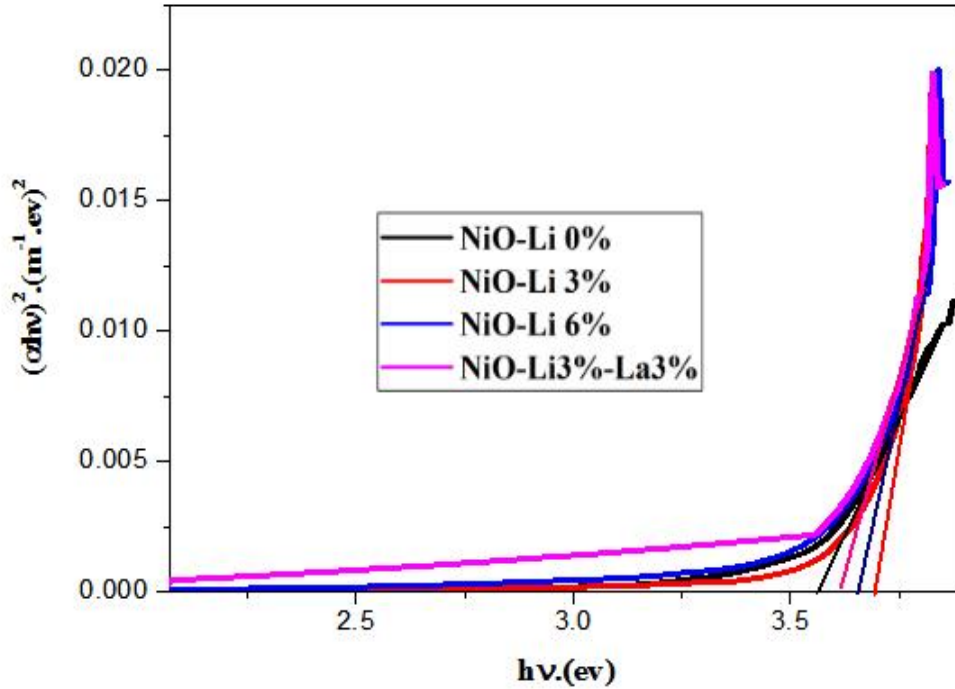
التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ والموضحة في الشكل (12.111). والجدول التالي يلخص قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة والمطعم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا.

الجدول (III.1): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل المطعم.

نسبة التطعيم x(%)	0% NiO	NiO : Li (3%)	NiO : Li (6%)	NiO : Li (3%)+La (3%)
E_g (eV)	3.56	3.69	3.65	3.61

يظهر الجدول (1.111) أن قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها بزيادة نسب التطعيم تتناقص من eV (3.69 إلى 3.61).

يرجع هذا النقصان إلي فعل **Roth** [18] حيث أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطنة وهذا يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية (مستوي فجوات) أعلى حزمة التكافؤ مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة وبالتالي زيادة في الانتقالات الإلكترونية ومن ثم نقصان في قيم الفاصل الطاقى (Eg). حيث ينشئ مستوى مناحات نتيجة استبدال. بينما الزيادة فهي راجعة إلى فعل انزياح (Moss- Burstien) ذرات النيكل بذرات الليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا ويكون قريب جدا من عصابة النقل فتكون درجة الحرارة العادية قادرة علي رفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ قعر عصابة النقل لتزداد قيمة فاصل الطاقى (Eg). من خلال القيم للفاصل الطاقى في الجدول (1. III) نستطيع أن نقول إن أفضل الأغشية هو عندما يكون النيكل نقي لأنها تمتلك أقل قيمة للفاصل الطاقى.



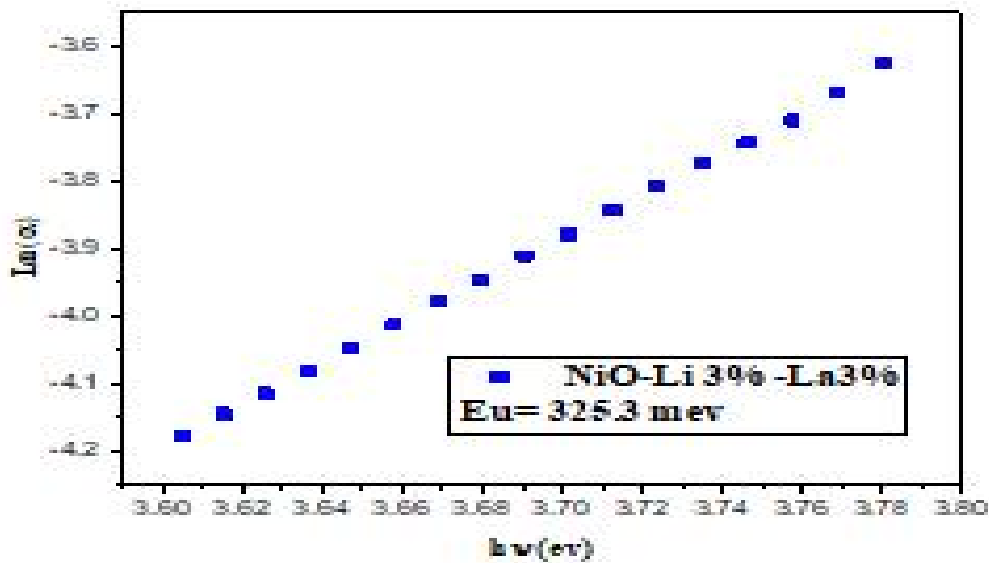
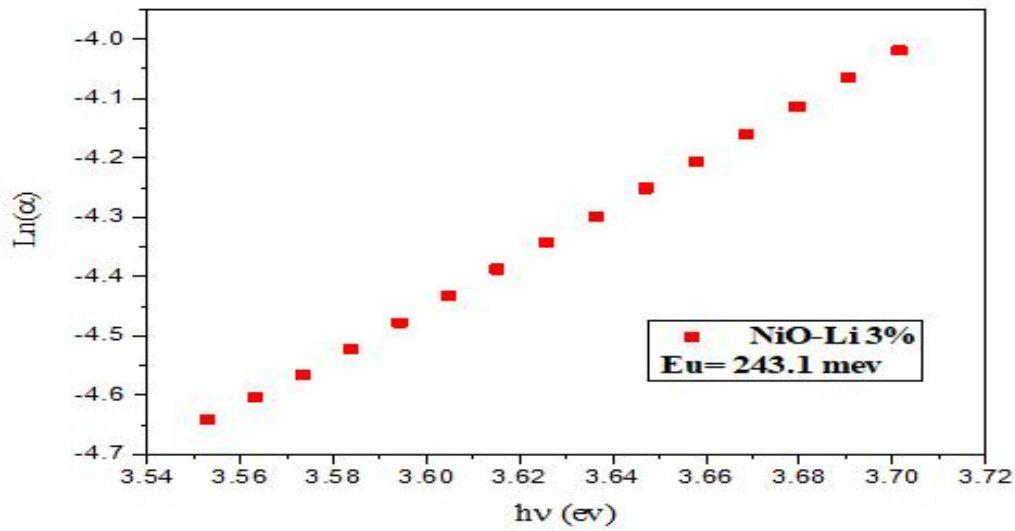
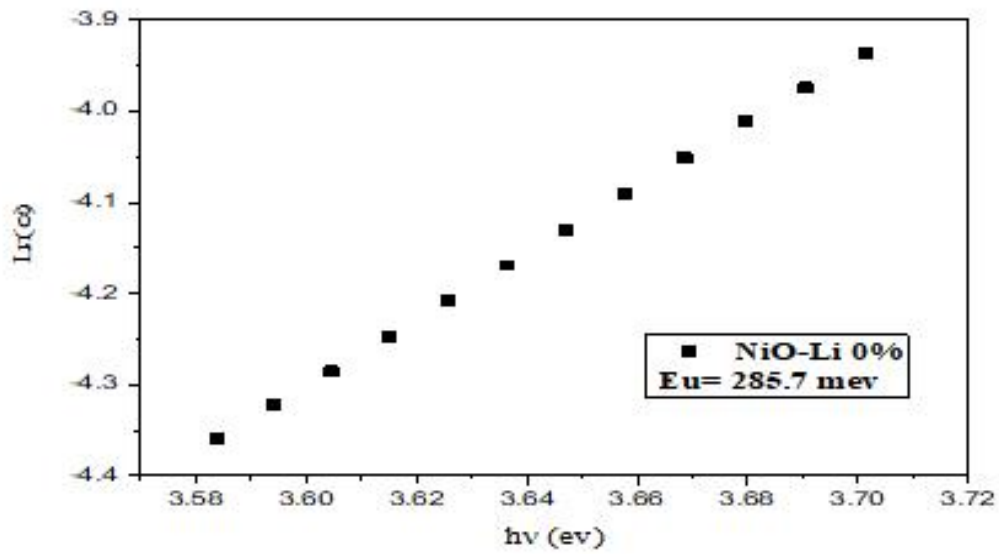
الشكل (12. III): منحنى يوضح تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة.

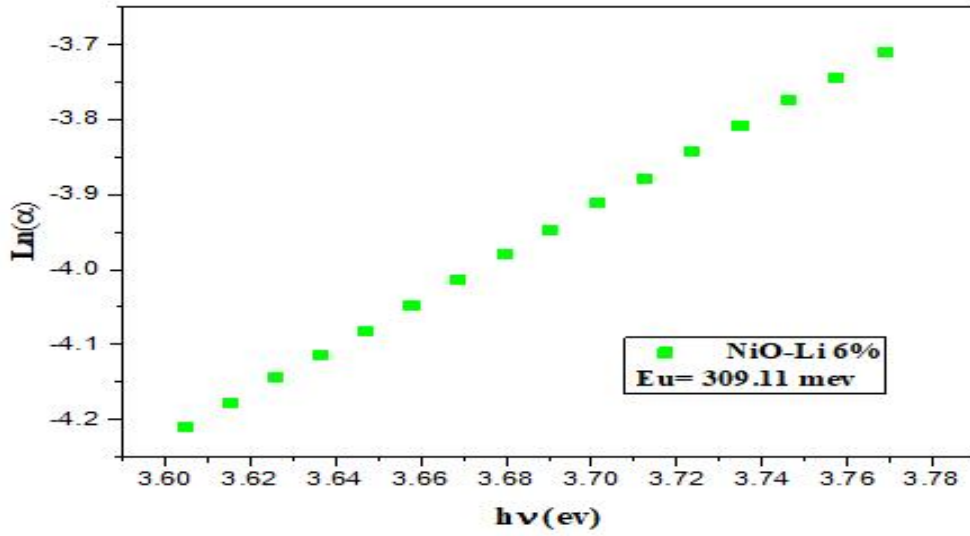
III-3-6 طاقة أورباخ:

تم حساب طاقة أورباخ (E_u) بتطبيق معادلة معامل الامتصاص وفق العلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 e^{(hv/E_u)} \quad (III-7)$$

بما أن قيمة ثابتة، قمنا برسم منحنى بالعلاقة $(Ln \alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hv) للأغشية كافة كما هو موضح في الشكل (13. III) إن طاقة أورباخ (E_u) تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص ونلاحظ من الرسم أن طاقة أورباخ تزداد كلما زادت نسبة التطعيم المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم. تتناسب طاقة أورباخ عكسيا مع الفاصل الطاقى وهذا الأخير يقل كلما زادت نسبة التطعيم وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وهو ما يتوافق مع الدراسات [19].





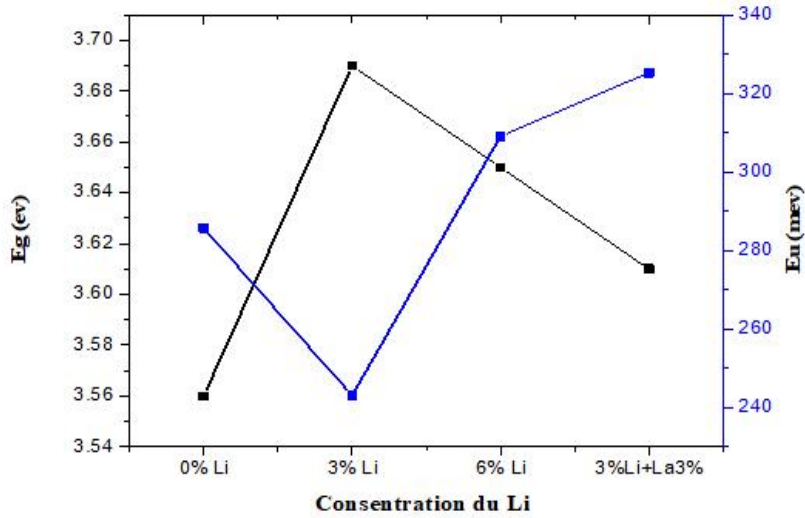
الشكل (13.111): منحنيات تغيرات $(Ln\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hv) للأغشية النيكل المطعمة.

يظهر الجدول (2.111) قيمة طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالليثيوم (Li) والمطعمة بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا .

الجدول (2.111): يلخص قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعم.

نسبة التطعيم $x(\%)$	0% NiO	NiO : Li (3%)	NiO : Li (6%)	NiO : Li (3%)+La (3%)
$E_u(\text{meV})$	285.7	243.1	309.1	325.3

من خلال الجدول (2.111) يتضح أن طاقة أورباخ تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم بالليثيوم (Li) (3%) ثم تزداد عند النسبة (6%)، وتزداد أكثر عند التطعيم بالليثيوم (Li) و الانتانوم (La) معا. تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم والذي أدى إلى النقصان في قيمة الفاصل الطاقى، ويعود النقصان في طاقة أورباخ إلى أن عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقى البصري يقل ما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقى وبالتالي تقل ، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب عكسياً مع السلوك البصري لقيمة ، طاقة أورباخ الفاصل الطاقى، وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص [10] والشكل التالي يلخص منحنى تغيرات طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم .



الشكل (14. III): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم.

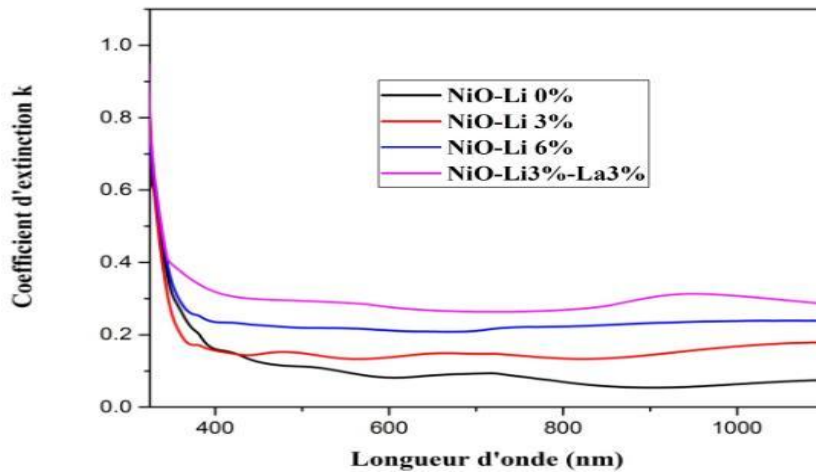
III-3-7 معامل الخمود (K):

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة:

$$K = (\alpha \lambda) / 4 \pi \quad \text{(III-8)}$$

نلاحظ من الشكل (15. III) تشابه سلوك منحنى معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة بأكسيد النيكل المطعم بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة، والمطعمة بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا، إذ يتناقص معامل الخمود بصورة تدريجية عند الأطوال الموجية القصيرة تبعا لزيادة الطول الموجي وزيادة التطعيم وبالتالي تزداد الطاقة ويكون معامل الخمود في الطاقات العالية متزايدا ، ويتناقص معامل الخمود عند الأطوال الموجية الطويلة و بالتالي تناقص في الطاقة ويكون معامل الخمود في الطاقات الضعيفة قليلا ، وهذه الزيادة ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة، أما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المطعمة فإنه يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ويكون أعظم ما يمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية.

ونلاحظ من الأشكال أن هناك تشابها في منحنى معامل الخمود مع منحنى معامل الامتصاص وذلك لان قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الامتصاص.



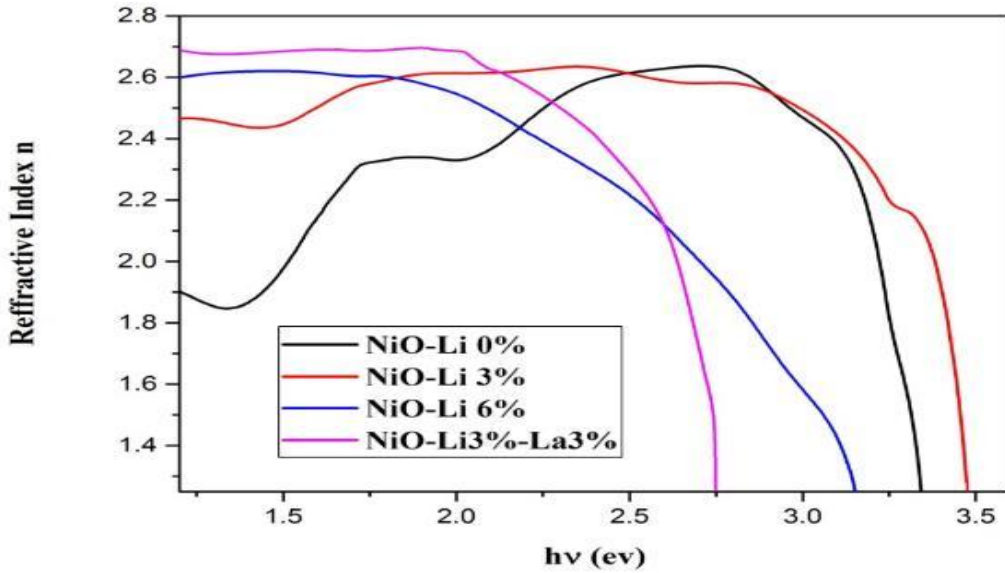
الشكل (15. III): منحنى تغيرات معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة بأكسيد النيكل المطعم.

III-3-8-معامل الانكسار (n) :

تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة التالية:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (III-9)$$

و الشكل (16. III) يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالليثيوم (Li)، والمطعمة بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا، نلاحظ من خلال المنحنى أن قيم معامل الانكسار تتزايد تدريجيا عند الطاقات الواطنة بالنسبة للأغشية المطعمة بالليثيوم (Li) بالنسبة % (3)، أما الأغشية المطعم بالنسبة % (6) والأغشية المطعم بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) يكون معامل الانكسار بالتقريب ثابتا، ثم تعاني انخفاضا حادا عند الطاقات الأكثر من (3eV) بالقرب من حافة الامتصاص الأساسي بانحدار يختلف باختلاف نسبة التطعيم في الأغشية المطعمة بالليثيوم (Li)، أما المطعم بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا و المطعمة بالليثيوم (Li) بالنسبة % (6) فالانخفاض يكون عند الطاقة (2eV)، وهذا يعود إلى نقصان امتصاص الفوتونات الساقطة و زيادة الانتقالات الالكترونية المباشرة عند تلك الطاقات، وبالتالي نقصان قيم الانعكاسية وذلك لارتباط معامل الانكسار مع الانعكاسية.



الشكل (16. III): منحنى تغيرات معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل المطعم.

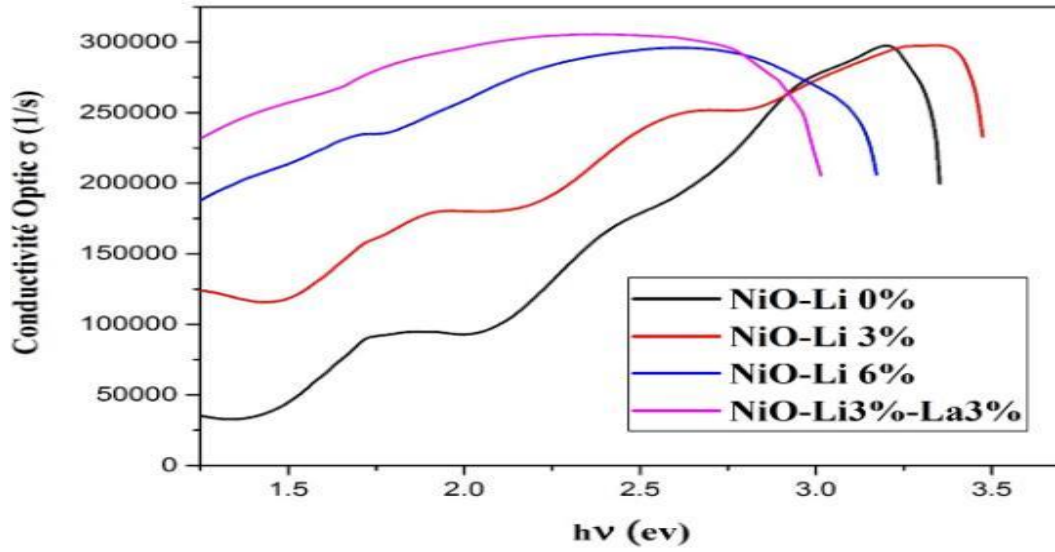
III-3-9-التوصيلية البصرية (σ) :

تعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، وقد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة التالية:

$$\sigma = \alpha n c / 4\pi \quad (III-10)$$

يبين الشكل (17. III) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، إذ نلاحظ أن التوصيلية البصرية للأغشية النقية والمطعم بالليثيوم (Li)، والمطعم بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا، تزداد مع زيادة طاقة الفوتون.

كما نلاحظ أن الأغشية المطعمة بالليثيوم (Li) و الانثانوم (La) معا، أظهرت أعلى قيمة للتوصيلية ($1/s3*10^{14}$).



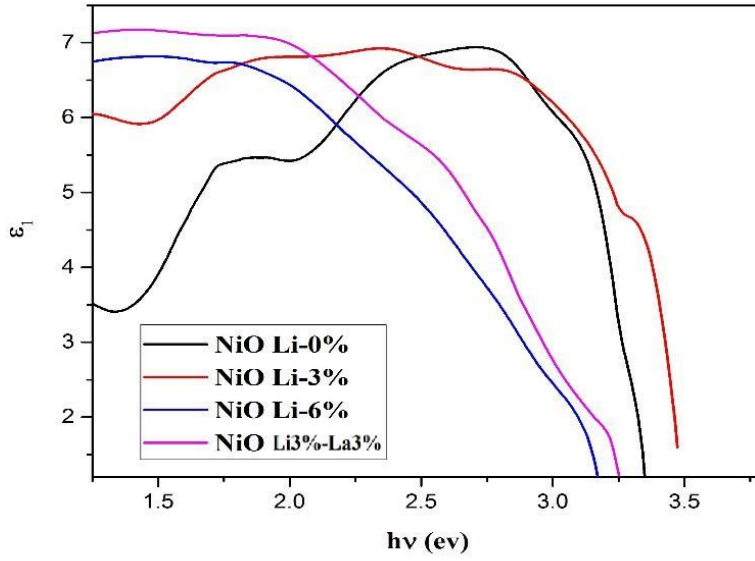
الشكل (III.17): منحى تغيرات التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة.

III-3-10- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ϵ_1) والتخيلي (ϵ_2):

إن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط سببه عملية امتصاص الطاقة في المادة من ثم حدوث استقطاب لشحنات الوسط وهو ما يصفه ثابت العزل الكهربائي. تم حساب قيم ثابت العزل الحقيقي من المعادلة التالية:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III-11})$$

يوضح الشكل (III.18) منحى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية النيكل النقي والمطعم، نلاحظ أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم ينخفض بشكل حاد في مدى الطاقات العالية بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة، حيث أن القيم العالية لثابت العزل الكهربائي الحقيقي تعود إلى عملية الاستقطاب التوجيهي للشحنة الفراغية الأيونية وذلك لكبر كتلتها بالنسبة للأنواع الأخرى، وعند زيادة الطاقة إلى أكثر من (3eV) نلاحظ انخفاضاً حاداً لقيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي وهذا يدل على أنه ضمن هذا المدى من الطاقات تنتهي فترة استقطاب الشحنة الفراغية، إذ تكون ثنائيات القطب المسئولة عن الاستقطاب التوجيهي غير قادرة عطاليا على مواكبة التغير في اتجاه المجال الكهربائي المسلط وتوجيه نفسها باتجاهه وهذا من شأنه أن يؤدي إلى تناقص في قيم ثابت العزل الكهربائي^[5]. ونلاحظ تشابه منحنياته مع منحى تغيرات معامل الانكسار.

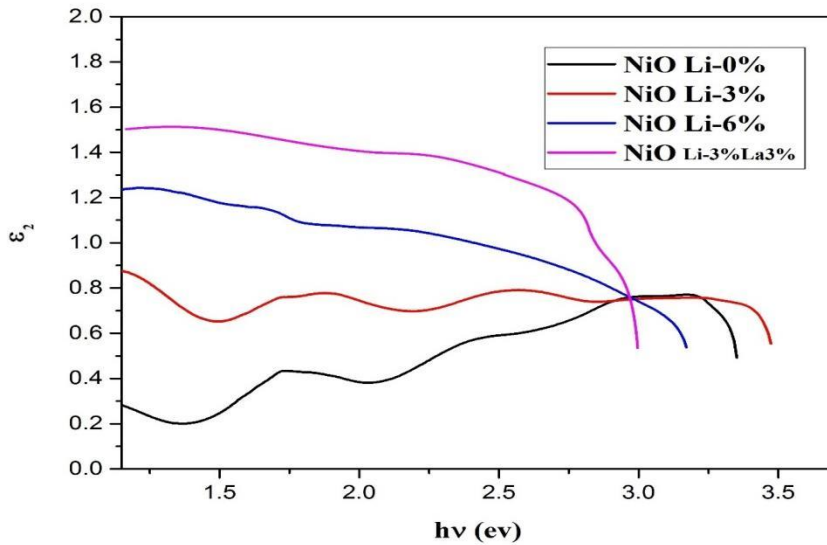


الشكل (18. III): تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون للأغشية المحضرة.

أما لحساب التخيلي نستعمل العلاقة التالية:

$$\epsilon_1 = 2 * n * k \quad (III - 12)$$

ورسم منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية النيكل النقي والمطعم كما هو موضح في الشكل (19. III)، نلاحظ زيادة بطيئة لقيم ثابت العزل الخيالي تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون بالنسبة لأغشية المطعمة بالليثيوم (Li) بالنسبة (0%-3%) وهذا في مجال الطاقة (1.25-3 eV) ثم يتناقص عند الطاقات الأكثر من 3eV، أما بالنسبة لأغشية المطعمة بالليثيوم (Li) بنسبة 6% والأغشية المطعمة بالليثيوم (Li) و الانثانيوم (La) معا فنلاحظ أن قيم ثابت العزل الخيالي يتناقص مع زيادة طاقة الفوتون. ونلاحظ أن الأغشية المطعمة بالليثيوم (Li) والانثانيوم (La) معا أظهرت اعلي قيمة لثابت العزل التخيلي .



الشكل (19. III): تغير قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي كدالة لطاقة الفوتون للأغشية المحضرة.

III-4- الخصائص الكهربائية :

تحظى الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعمة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص كهربائية جيدة تستعمل في العديد من التطبيقات الصناعية منها الخلايا الشمسية، شاشات العرض، المتحسسات الغازية... الخ ومن هذه الخصائص نذكر أهمها الناقلية والمقاومية الكهربائية.

III-4-1- المقاومة السطحية (R_s) و الناقلية (σ) :

تم قياس قيم المقاومة السطحية (R_s) ، ويعبر عنها انطلاقاً من بتقنية المسابر الأربعة انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي المطعم بالليثيوم (Li)، والمطعم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا، تعد الناقلية (σ) من أهم الخصائص الكهربائية، ويعبر عنها انطلاقاً من قيم المقاومة السطحية (R_s) والسلك (d) بالعلاقة (III-1) .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s \cdot d} \quad \text{(III-13)}$$

حيث بغرض تحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم تم استخدام برنامج المحاكاة (HebalOptics) والذي يسمح بقياس سمك الأغشية انطلاقاً من قيم النفاذية ولقد وجدنا أن السمك في حدود القيمة (nm=250*10⁻⁷md=250) لان الشرائح أنجزت في نفس الشروط ونفس عدد الطبقات.

وقد تم حساب المقاومة السطحية وفق المعادلة التالية:

$$R_s = \pi / \ln 2 * (v/l) \quad \text{(III-14)}$$

والجدول (3. III) يوضح قيم المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من الليثيوم (Li) ، والمطعمة بالليثيوم (Li) و الانتانوم (La) معا.

الجدول (3. III) : ملخص النتائج المتحصل عليها قياسات (R_s) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.

نسبة التطعيم x(%)	$R_s (\Omega) * 10^{+7}$	$\sigma(\text{cm. } \Omega)^{-1} * 10^{-4}$
0% NiO	222.08564	0. 181
NiO :Li(3%)	28.0099	1.428
NiO :Li(6%)	725.1776	0. 055
NiO :Li(3%)+La (3%)	11.6481	3.434

نلاحظ تذبذبا في تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم بالليثيوم (Li) والتطعيم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) للأغشية المحضرة، ونلاحظ كلما نقصت المقاومة السطحية زادت الناقلية الكهربائية، تزايدت قيمة الناقلية الكهربائية عند (3%) وذلك بالتطعيم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا ويمكن تفسير هذا لكون التطعيم بالليثيوم (Li) أدى إلى زيادة حاملات الشحنة. كما نلاحظ تناسبا عكسيا بين المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية، ويمكن اختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية عند نسبة التطعيم (6%) لكون الليثيوم (Li) يساهم بالثغرات عند استبداله مكان النيكل (Ni). أما التطعيم بالليثيوم (Li) بنسبة (3%) فيشهد تناقصا حادا في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن الليثيوم (Li) يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث استبدال مع النيكل (Ni) مع الليثيوم (Li) ويزداد هذا التناقص في قيمة المقاومة السطحية عند التطعيم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا.

III-5--الخلاصة :

قمنا في هذا الفصل باستخدام تقنية Sol-Gel لدراسة الخصائص الفيزيائية والضيائية لأكسيد النيكل المطعمة بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة (3%-6%) والمطعمة بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا بنسبة (3%) باستخدام تقنية المسابر الأربعة وتقنية الأشعة المرئية.

كما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات لتحضير حلول لترسيب الشرائح بالتراكيز المطلوبة أيضا قمنا بتحديد خصائص الكهربائية والضيائية شرائح المحضرة لأكسيد النيكل المطعمة بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة (3%-6%) والمطعمة بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا بنسبة (3%) ومن خلال الجدول (III-3) نلاحظ ان الناقلية في أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالليثيوم (Li) والانتانوم (La) معا اكبر من كل نسب التطعيم الأخرى ومنه يمكن ان نعتبر ((NiO :Li(3%)+La(3%)) كمرشح جيد لتطبيقات الكشف عن الغازات والتطبيقات الكهرو حرارية .

مراجع الفصل الثالث

مراجع باللغة العربية

- [1] ج. فطيمة، ز. شرون حليلة، دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالغالسيوم (Ga)، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2020.
- [2] س. عابدة، ق. سمية، دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2020.
- [3] ج. بوصبيح صالح – ص. لبيهايات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر، بالوادي، 2020.
- [4] ف. هاشم أحمد، دراسة تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية تيتانيت الباريوم الرقيقة، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، (2003).
- [5] ف. عبد السميع عبد العزيز، ص. جلال فتحي، ن. عبد الجبار جاسم، تصنيع ودراسة الخواص التركيبية والكهربائية لمركبات والكهربائية لمركبات $Pb (Zr, TiO)_3$ المحضرة بطريقة المساحيق، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 25، الرقم 5، 2016.

مراجع باللغة الفرنسية

- [6] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 1, p. 60-76, 2016.
- [7] T. S. MOSS, "The interpretation of the properties of Indium Antimonide", Proc. Of the Physical Society, B76 775-782, (1954). E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb", Phys. Rev., 93 632-633, (1954).
- [8] A. P. ROTH and D. F. WILLIAMS, Journal of Applied Physics 52/11, p.6685- 6692, (1981). Et A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, Solid State Communications 39, p.1269-1271, (1981).
- [9] I. Singh. S. D. S. Santa. S. Dey. R. Munoz-Espi. CeriumDoped_CopperII_Oxide_Hollow_Nanostructures. 3.50295037. Acs Omega. 2018.
- [10] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah, "Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films", Iraqi Journal of Physics, vol. 10, no, 17, PP. 12-17, (2012).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تحظى الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص بصرية وكهربائية جيدة، حيث شهدت تقدماً كبيراً في مجال الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد، كما تعد طرق ترسيبها العامل الأهم الذي يؤثر على خصائصها، ومن (Sol-Gel) أبرز هذه الطرق طريقة المحلول الهلامي المستخدمة في هذا العمل.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالليثيوم (Li) بنسب (3%-6%) والمطعم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) بنسبة تطعيم (3%) بطريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) وباستعمال تقنية الطلاء الدوراني على ركائز زجاجية، حيث استعملنا محلول نترات النيكل ($N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$) كمصدر للنيكل (NiO) ومحلول نترات الليثيوم ($LiNO_3$) ومحلول نترات اللانثانوم ($LaN_3O_9 \cdot 6H_2O$) كمصدر لعنصر التطعيم الليثيوم (Li) واللانثانوم (La).

وقد تمت دراسة أثر التطعيم بالليثيوم (Li) والتطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً على الخصائص الضوئية والكهربائية للأغشية المحضرة. تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة بواسطة التحليل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية فمن خلال تسجيل طيف النفاذية في مدى الأطوال الموجية (300-1100nm) تبين أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، كما أظهرت أن أكسيد النيكل النقي تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (65%) ولكنها سرعان ما تتناقص بزيادة نسب التطعيم خاصة عند التطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً، وقد أظهرت أيضاً امتصاصاً قوياً في الأشعة فوق البنفسجية القريبة، أما الانعكاسية فتزداد زيادة سريعة في المنطقة فوق البنفسجية وتثبت بعدها في المجال المرئي وأقل قيمة احتلتها أكسيد النيكل المطعم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقى لكافة الأغشية الرقيقة وقد وجد أن قيمته تكون يتناقص بزيادة نسبة التطعيم، أما بالنسبة لطاقة أورياباخ فوجد أنها كانت متفاوتة وأكبر قيمة كانت لأغشية النيكل المطعم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً.

ووجدنا أيضاً قيم المعاملات الخمود والانكسار والامتصاص والتوصيلية البصرية وثابت العزل الكهربائي متزايد بزيادة التطعيم خاصة عند تطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً كما لوحظ أن معامل الانكسار وثابت العزل الحقيقي لهما نفس التغيرات.

ولقد مكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على مقاومة سطحية (R_s) والناقلية (σ) حيث أظهرت الأغشية النقية والمطعمة بالليثيوم (Li) بنسبة (6%) قيم عالية للمقاومة السطحية، وتناقصت هذه القيم عند التطعيم بالليثيوم بنسبة (3%) وتتناقص أكثر عند التطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً، ووجدنا أيضاً أن الناقلية تتناسب عكسياً مع المقاومة السطحية ولهذا كانت نسبة الناقلية لتطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) أكبر قيمة من كل نسب التطعيم الأخرى ومنه يمكن اعتبار ((NiO :Li(3%)+La(3%)) كمرشح جيد لتطبيقات الكشف عن الغازات والتطبيقات الكهروحرارية.

لقد اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير نسبة تركيز التطعيم بالليثيوم (Li) والتطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانوم (La) معاً على مختلف خصائص أغشية أكسيد النيكل، في حين أنه توجد عدة عوامل أخرى قد تؤثر على خواص هذه الأغشية كدرجة حرارة الركيزة، التغير في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم آخر وتأثير تغير السمك، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال والتعمق فيه.

ملخص

في هذا العمل تمكنا من تحضير الأغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقية والمطعمة بالليثيوم (Li) بنسب مختلفة (3%-6%) والمطعمة بالليثيوم (Li) واللانثانيوم (La) بنسبة (3%)، حضرت الشرائح بطريقة المحلول الهلامي (Sol-gel)، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية والكهربائية لأكسيد النيكل وذلك لتحسينها.

ولدراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنية المطيافية فوق البنفسجية-المرئية، أظهرت لنا النتائج المتحصل عليها أن قيم الفاصل الطاقى تقل بزيادة نسب التطعيم، أما بالنسبة لطاقة أورباخ كانت متفاوتة وأكبر قيمة لها كانت لأغشية النيكل المطعم بالليثيوم (Li) واللانثانيوم (La) معا، أما الناقلية فقد شهدت ارتفاعا واضحا عند التطعيم بالليثيوم (Li) واللانثانيوم (La) معا مما أدى إلى تحسين الخصائص.

الكلمات المفتاحية:

الأغشية الرقيقة، المحلول الهلامي (Sol-gel)، الخصائص البصرية، أكسيد النيكل (NiO)، التطعيم، الليثيوم (Li) واللانثانيوم (La).

Résumé

Dans ce travail, nous avons pu préparer des couches minces d'oxyde nickel pur (NiO) greffé avec du lithium (Li) en différentes proportions (0%-3%-6%) et greffé avec du lithium (Li) et du lanthane (La) à un pourcentage de (3%) L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du greffage sur les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de nickel afin de les améliorer.

Pour étudier les propriétés des lames obtenues, nous avons utilisé la technique de spectroscopie ultraviolet-visible. Les résultats obtenus nous ont montré que les valeurs de l'intervalle d'énergie diminuent avec l'augmentation du taux d'amarrage. Quant à l'énergie d'Auer Bach, elle était différente, et sa plus grande valeur était pour les films de nickel parsemés de lithium (Li) et d'an thane (La) ensemble. Quant à la conductivité électrique, elle a connu une nette augmentation lorsqu'elle a été greffée avec du lithium (Li) et du lanthane (La) ensemble, ce qui a conduit à l'amélioration des propriétés.

Mots-Clés :

Couches minces, Sol-Gel, propriétés optiques, oxyde de Nickel (NiO), le dopage, lithium et lanthane.

Summary

In this work, we were able to prepare thin films of pure nickel oxide (NiO) grafted with lithium (Li) in different proportions (0%-3%-6%) and doped with lithium (Li) and lanthanum (La) at a percentage of (3%). The objective of this work is to study the effect of grafting on the optical and electrical properties of nickel oxide in order to improve them.

To study the properties of the obtained slides, used the ultraviolet-visible spectroscopy technique. The obtained results showed us that the values of the energy interval decrease with the increase in the rate of inoculation. As for the Auer Bach energy, it was different, and its largest value was for nickel films dotted with lithium (Li) and lanthanum (La) together. As for the surface resistance, it witnessed a clear decrease when grafted with lithium (Li) and lanthanum (La) together, which led to a high conductivity.

To study the properties of the obtained slides, we used the ultraviolet-visible spectroscopy technique. The obtained results showed us that the values of the energy interval decrease with the increase in the docking rates. As for the Auer Bach energy, it was different, and its largest value was for nickel films dotted with lithium (Li) and lanthanum (La) together. As for the electrical conductivity, it witnessed a clear increase when grafted with lithium (Li) and lanthanum (La) together, which led to the improvement of the properties.

Key words:

Thin films, Sol-Gel, optical properties, Nickel oxide (NiO) , doping , lithium and lanthanum .