

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء
مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة



ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد الطالبة:

عدائكة مريم

الموضوع

دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد
النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)

نوقشت يوم 20/06/2019

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

مناقشا

مؤطرا

أستاذ محاضر ب

أستاذ مساعد أ

أستاذ مساعد أ

عاشور رحال

لعجايلية فاروق

غوقالي مبروك

الموسم الجامعي: 2018/2019

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات اللهم لك الحمد حتى الرضى ولك الحمد بعد الرضى ولك الحمد إذا رضيت نشكر الله عز وجل على توفيقه لي في إعداد هذه المذكرة وتحقيقه لآمالي في إكمال مشواري . والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد ﷺ وعلى آله وصحبه الطاهرين .

أتقدم ببالح الشكر والتقدير للأستاذ المشرف غوقالي مبروك لما قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي هذا أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم .

كما أتقدم بفائق الشكر إلى لجنة المناقشة لقبولها مناقشة المذكرة . كما أتقدم بالشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر استغلال وتشين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) خاصة الأستاذ ميموني مراو، ومسؤول مخبر الكيمياء على مستوى جامعة الشهيد حمه لخضر الأستاذ علي طليبة . وفي نهاية هذا العسل لا يسعني إلا أن أشكر كل أساتذة مشواري الدراسي .

مريم عدانك

الهدايا

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها، إلى أول من رأته عيني
ونطق لساني وبيع حناني التي أسعى لرضاها واطع في دعائها إلى من جنتي تحت قدميها،
أمي الكنونة الغالية حفظها الله

إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه، إلى من ساهم في تربيته وسعى جاهدا من أجل
أن أكون في أعلى وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم،
أبي الحبيب الغالي رعاه الله

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخواتي كل باسمه، وإلى أختي العزيزة التي فقدناها في ريعان
شبابها "هاجر" رحمها الله

وإلى كل أبناء أخي وأخواتي كل باسمه، وإلى كل صديقاتي
إلى كل الذين يسعهم قلبي ولم تسعهم أوراق مذكرتي جميعا أهدي ثمرة جهدي إليهم.

مريم عدانك

فهرس المحتويات

I قائمة الأشكال والصور
III قائمة الجداول
IV قائمة الرموز والمصطلحات
2 المقدمة العامة
4 مراجع المقدمة العامة
	I. الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
6 1.I. تمهيد
6 2.I. لمحة تاريخية
6 3.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
8 4.I. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
8 5.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
9 6.I. الخصائص الكهربائية والظوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
9 1.6. I. الخصائص الكهربائية
12 2.6.I. الخصائص الضوئية
20 7.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة
20 1.7.I. الحالة الذاتية
21 2.7.I. الحالة المطعمة
22 8.I. الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل
22 1.8.I. الإنتقالات الإلكترونية المباشرة
23 2.8.I. الإنتقالات الإلكترونية غير المباشرة
24 9.I. أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
25 10.I. أكسيد النيكل (NiO)
25 1.10.I. البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)
26 2.10.I. الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO)
27 3.10.I. الخصائص الكهربائية
27 4.10.I. الخصائص الضوئية
28 5.10.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل (NiO)
28 6.10.I. التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO)
29 11.I. الكوبالت (Co)
30 12.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)
30 13.I. خلاصة
31 مراجع الفصل الأول
	II. الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة
35 1.II. مقدمة
35 2.II. لمحة تاريخية
35 3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة
36 4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
37 5.II. طرق تحضير الأغشية الرقيقة
37 1.5.II. الطرق الفيزيائية

392.5.II الطرق الكيمائية
426.II وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالإنحلال الكيمائي الحراري
437.II آليات نمو الأغشية الرقيقة
458.II تقنيات وصف الأغشية الرقيقة
451.8.II الخصائص البنيوية
512.8.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
533.8.II الخصائص الضوئية
574.8.II الخصائص الكهربائية
589.II الخلاصة
59مراجع الفصل الثاني
	III. الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها
631.III مقدمة
632.III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري
631.2.III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري
652.2.III تحضير الأغشية الرقيقة
683.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة
681.3.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)
702.3.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
713.3.III القد الحبيبي
734.3.III كثافة الانحلال والانفعال المتوسط
744.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
745.III الخصائص الضوئية
751.5.III النفاذية
752.5.III الإمتصاصية
763.5.III تحديد سمك الأغشية
764.5.III معامل الامتصاصية
775.5.III الفاصل الطاقى
786.5.III طاقة أورباخ
797.5.III معامل الخمود
808.5.III معامل الإنكسار
809.5.III التوصيلية البصرية
8110.5.III ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_1 والخيالى ϵ_2
826.III الخصائص الكهربائية
821.6.III المقاومة السطحية والناقلية
837.III الخلاصة
84مراجع الفصل الثالث
87الخاتمة العامة

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل. 7
- الشكل (2.I): معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة. 16
- الشكل (3.I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف. 16
- الشكل (4.I): طيف المواد (TCO) (النفاذية ، الامتصاص ، الانعكاس). 17
- الشكل (5.I): كيفية تحرر الإلكترون وتكوين الفجوة. 20
- الشكل (6.I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b). 22
- الشكل (7.I): أنواع الإنتقالات الإلكترونية. 24
- الشكل (8.I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). 25
- الشكل (9.I): هيكل أكسيد النيكل. 26
- الشكل (10.I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل. 27
- الشكل (11.I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5h. 28
- الشكل (12.I): تطبيقات أكسيد النيكل. 29
- الشكل (13.I): عينة من معدن الكوبالت. 29
- الشكل (1.II): مخطط يوضح بنية الطبقة الرقيقة. 36
- الشكل (2.II): الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة. 37
- الشكل (3.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ. 38
- شكل (4.II): مخطط تقنية الرش المهبطي. 39
- الشكل (5.II): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر. 39
- الشكل (6.II): مخطط يوضح مبدأ تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD. 40
- الشكل (7.II): مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري. 42
- الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة. 43
- الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح الالتحام. 44
- الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة. 44
- الشكل (11.II): أنماط نمو طبقة رقيقة. 45
- الشكل (12.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية. 46
- الشكل (13.II): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين. 47
- الشكل (14.II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم. 48
- الشكل (15.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية. 49
- الشكل (16.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة. 50
- الشكل (17.II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء. 52
- الشكل (18.II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء. 52
- الشكل (19.II): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء. 53
- الشكل (20.II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS). 54
- الشكل (21.II): تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي. 54
- الشكل (22.II): منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي. 56
- الشكل (23.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة. 58
- الشكل (1.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري. 64

- 65 الشكل(III.2): صورة لجهاز الرش المستعمل
- 66 الشكل(III.3): الركائز الزجاجية المستخدمة
- 66 الشكل(III.4): مادة نترات النيكل
- 67 الشكل(III.5): مادة كلوريد الكوبالت
- 68 الشكل(III.6): خطوات تحضير المحلول
- 69 الشكل(III.7): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت
- 69 الشكل(III.8): قيم معامل النسيج لجميع قمم الأغشية الرقيقة المطعمة بالكوبالت
- 70 الشكل(III.9): تغيرات قيم $\Delta 2\theta$ بدلالة نسب التطعيم
- 71 الشكل(III.10): منحى تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم
- 72 الشكل(III.11): البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS47-1049)
- 73 الشكل(III.12): العلاقة بين حجم البلورات ، متوسط الإنفعال وكثافة الإخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت بنسب مختلفة
- 74 الشكل(III.13): طيف (FTIR) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالكوبالت
- 75 الشكل(III.14): أطيايف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت (Co :NiO)
- 76 الشكل(III.15): أطيايف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Co :NiO)
- 77 الشكل(III.16): منحى تغيرات معامل الإمتصاص بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل
- 77 الشكل(III.17): منحى تغيرات $(Ah\nu)^2$ بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة
- 78 الشكل(III.18): منحى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالكوبالت
- 79 الشكل(III.19): منحى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم
- 79 الشكل(III.20): معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت
- 80 الشكل(III.21): معامل الإنكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت
- 80 الشكل(III.22): التوصيلية البصرية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت
- 81 الشكل(III.23): منحى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة
- 82 الشكل(III.24): منحى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة
- 83 الشكل(III.25): تغيرات قيم كل من (σ) و (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (Co :NiO)

قائمة الجداول

8	الجدول(1.I): بعض أكاسيد المعادن.....
9	الجدول(2.I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
10	الجدول(3.I): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
12	الجدول(4.I): بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
25	الجدول(5.I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل.....
26	جدول(6.I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل.....
27	الجدول(7.I): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.....
30	الجدول(8.I): الخصائص الفيزيائية وكيميائية للكوبالت (Co).....
67	الجدول(1.III): أحجام المحلول المطعم اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.....
72	الجدول(2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية(XRD).....
73	الجدول(3.III): ملخص نتائج كثافة الإنخلاعات والتشوه.....
74	الجدول(4.III): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.....
76	الجدول(5.III): قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.....
78	الجدول(6.III): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالكوبالت.....
79	الجدول(7.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالكوبالت بنسب مختلفة.....
83	الجدول(8.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.....

قائمة الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية

معامل الجودة (Ω^{-1})	F_{TC}
النفاذية (%)	T
المقاومة السطحية (Ω)	R_S
سمك الطبقة (nm)	d
معامل التصحيح	c
فرق الجهد (v)	v
شدة التيار (A)	i
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})	N
الكتلة الفعالة للإلكترون (kg)	m^*
متوسط المسير الحر	L
سرعة حرارية للإلكترون (m/s)	V
شدة الشعاع النافذ	I_T
شدة الشعاع الساقط	I_0
الانعكاسية	R
شدة الشعاع المنعكس	I_R
معامل الإنكسار	n
معامل الخمود	K
الامتصاصية	A
شدة الضوء الممتصة	I_A
ثابت بلانك (j.s)	h
تردد البلازما (rad/s)	W
سرعة الضوء (3.10^8 m/s)	C
تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})	N_e
الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (eV)	E_{g0}
طاقة فونون	E_p
الفاصل الطاقي (eV)	E_g
مقدار انزياح الفاصل الطاقي (eV)	ΔE_g
المتجه الموجي (1/cm)	\vec{k}_p
ثابت الشبكة (Å)	a
المسافة بين المستويات البلورية (Å)	d_{hkl}
القذ الحبيبي (nm)	D
سوي طاقة (eV)	E_n
طاقة أورباخ (eV)	E_u
معامل النسيج	TC
الكتلة (g)	m
قيمة ثابت الشبكة النظري (Å)	a_{th}

قيمة ثابت الشبكة التجريبي (Å)	a_p
التركيز المولي (mol/L)	C
الكتلة المولية (g/mol)	M
الحجم (L)	V
نصف قطر الايوني (nm)	r

الرموز اليونانية

المقاومية الكهربائية للمادة ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ
حركية الكهربائية ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	μ
زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)	τ
معامل الامتصاص (cm^{-1})	α
الناقلية ($\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$)	σ
الطول الموجي ب cm	λ
طول موجة إمتصاص الفاصل الطاقى (nm)	λ_g
طول موجة إمتصاص البلازما (nm)	λ_p
تواتر موجة الضوء	ν
تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات (1/cm)	ν_p
السماحية الكهربائية النسبية	ϵ
سماحية الفراغ	ϵ_0
السماحية عند التردد العالية جدا	ϵ_∞
زاوية براغ ($^\circ$)	θ
قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	β
الطاقة الضوئية (ev)	$h\nu$
كثافة الإنخلاعات (Lines/m^2)	δ
الانفعال المتوسط	ϵ

الاختصارات

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

المصطلحات

English	العربية
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الإمتصاصية
Absorbtion coefficient	معامل الإمتصاصية
Reflectance	الإنعكاسية
Refractive	معامل الإنكسار
Crystalline	متبلور
Dielectric Constant	ثابت العزل
Density	الكثافة
DiractElectronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Doping	التطعيم
ElectricalConductivity	الناقلية الكهربائية
ElectricalMobility	الحركية الكهربائية
Electricalproperties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقى
Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقى الغير مباشر
InterplannerSpacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
NearInfraredregion	تحت الحمراء القريبة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Cobalt	الكوبالت
Joint Committe of Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية القياسية
Optical properties	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Pure	نقى
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف النواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالإنحلال الحرارى
SprayerNozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
Average grain size	معدل القد الحبيبي
Wavelength	الطول الموجى
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج

Visible Region

المجال المرئي

Thin Film Deposition

ترسيب الأغشية الرقيقة

Time of Sprayer

مدة الرش

Thickness

السك

Thin

رقيق

Transparent Conducting Oxides

الأكاسيد الناقلة الشفافة

The dislocation density

كثافة الإنخلاع

The strain

الإنفعال

Texture Coefficient

معامل النسيج

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد انصب اهتمام الباحثين في بداية القرن التاسع عشر على دراسة أشباه الموصلات وذلك لما تمتلكه من مميزات جيدة مثل تغير ناقليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي. وبسبب هذه الخواص كان للمواد الشبه الموصلة أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية [1]. تعد اليوم دراسة المواد المرسية بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها $(1\mu\text{m})$ [1].

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً من رتبة المايكرون. إن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وخاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [2].

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها مجال الإلكترونيات، الإلكترونيات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف والمحفزات الضوئية [3]. ومن أهم الخصائص المميزة لـ (TCO) الناقلة الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء، وهي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل $(\text{ZnO}, \text{NiO}, \text{SnO}_2)$ ، حيث كانت معظم استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [5.4].

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء. حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [6]. ومن أهم هذه الطرق طريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وتمتاز بمواصفات فيزيائية وكيميائية جيد [7].

يعد أكسيد النيكل (NiO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية و كهربائية و مغناطيسية فريدة و متميزة مما أهله لأن يكون عنصراً فعالاً في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كمادة ضديدة الفيريمغناطيسية مثل شاشات العرض المسطحة (LCD) والمتحسسات الغازية وفي صناعة الليزر والمرشحات والطلاءات غير العاكسة، وكذلك يمكن استخدامها كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية الإلكترونية [8].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كمطعمات تساهم بشكل كبير و مهم في تغيرات في الخصائص الفيزيائية والكيميائية كالخصائص البلورية والكهربائية والبصرية، حيث عملت مجموعة من البحوث على دراسة أكسيد النيكل (NiO) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب حيث تم تطعيمه بعدة مواد من بينها (Zn, Cu, Fe, Co) التي أدت إلى التغيير في الكثير من خصائصه الفيزيوكيميائية [7].

من خلال هذا العمل سيعمل على ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالكوبالت بنسب مختلفة على ركائز زجاجية، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم بالكوبالت على الخصائص البنيوية، الكهربائية والبصرية لأغشية (NiO) النقية والمحضرة بتقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري.

سيتم بسط هذا العمل في فصول ثلاث نعرضها في مايلي:

❖ الفصل الأول:

سنعرض فيه دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به، كذلك سنخصص دراسة لأكسيد النيكل (NiO) وخواصه الفيزيائية، الكيميائية، البصرية والبنيوية، وفي الأخير سنضمنه نظرة عامة على معدن الكوبالت.

❖ الفصل الثاني:

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

❖ الفصل الثالث:

وفيه سنعرض أهم النتائج التجريبية المحصل عليها والتي تخص الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالكوبالت بغية التعرف على مدى تأثير التطعيم بالكوبالت على هذه الأغشية.

مراجع المقدمة العامة

مراجع باللغة العربية:

- [1] س. عزارة حسين، غ. جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين ZnFe₂O₄، مجلة جامعة كربلاء العلمية، المجلد. 16، العدد، 1، 2018، ص. 58-66.
- [2] ع. نجم صالح، أ. ابراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم. 1، 2015، ص. 126-131.
- [3] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.
- [6] غ. سرحان أحمد الدليمي، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد. 25، العدد. 2، 2012.
- [7] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

مراجع باللغة الأجنبية:

- [4] O. Caporaletti, Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material, Vol. 7, 1982, p. 65.
- [5] R. Barnum, Biotechnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.
- [8] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronic transitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, 2012, p. 57-67.

الفصل الأول

دراسة عامة للأكاسيد

الناقلة الشفافة (TCO)

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

1.1. تمهيد :

إن كفاءة المركبات الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة ما تكون الطبقات الرقيقة تعتمد على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف بالأكاسيد الموصلة الشفافة [1]. وهي عبارة عن أشباه نواقل مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي إنها أشباه نواقل أكسيدية مثل (ZnO , SnO_2 , In_2O_3) [2]. إذ تتميز بارتفاع توصيلتها ونفاذيتها البصرية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400-1500 nm) على الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي [3]. وهي مواد تستعمل في الكثير من التطبيقات الإلكترونية (كشاشات النوافذ المسطحة، الترانزستورات) والبصرية (الخلايا الشمسية). وهذه المواد تحضر على شكل شرائح رقيقة بسبك النانومتر بتقنيات متعددة مثل تقنية الرش الكيميائي الحراري التي تعد من أسهل وأبسط الطرق [4]. حيث أن الطبقات الرقيقة لأكاسيد المعادن الغير النقية مثل أكسيد القصدير، أكسيد الأنديوم، أكسيد الكاديوم وأكسيد النيكل عندما ترسب تحت ظروف ملائمة تكون شفافة بصريا فضلا كونها موصلة كهربائيا [1]. ويعتبر أكسيد النيكل (NiO) أكسيد ناقل شفاف وله استعمالات عديدة كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية وذلك في خلايا الوقود كمحفز وأيضا كمتحسس للغازات [5].

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

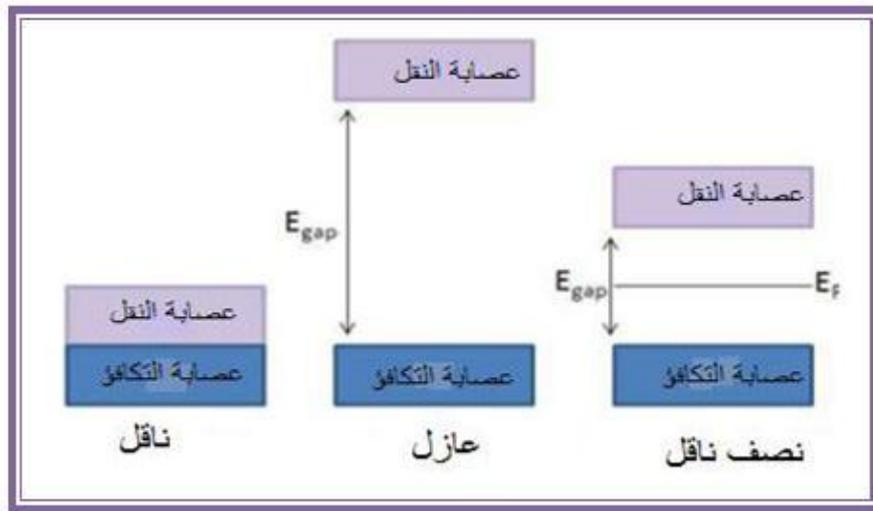
2.1. لمحة تاريخية:

لوحظ نمو التوصيلية الكهربائية والشفافية البصرية في المجال المرئي لأول مرة عام (1907) على طبقات أكسيد الكاديوم (CdO) [6]. على يد العالم (karl baedeker). وأول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير ($In_2O_3:Sn$) وذلك في عام (1954) من طرف (G.Rupprecht). وفي عام (1960) ظهرت المركبات الثنائية مثل (ZnO, SnO_2, In_2O_3) واكتشف أنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة، وبعد عام (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل ($CdIn_2O_4, Cd_2SnO_4$) وأيضا متعددة المركبات، وفي أغلب مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة كانت جلها أنصاف نواقل من نوع n . أما النوع p لوحظ عام (1993) من طرف الباحث (H.sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات، ومنذ عام (1995) حضت (TCO) باهتمام كبير من طرف الباحثين [7]. لذا توالى الدارسات لمعرفة خواص المادة والتي عادة ما تكون بشكل غشاء رقيق إذ شغلت مكاناً بارزاً في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة [3].

3.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

تصنف المواد في الطبيعة بالإعتماد على مقدار فجوة الطاقة إلى ثلاث أنواع (الموصلات، العوازل، أشباه الموصلات) [8]. الشكل (1.1) مخطط حزم الطاقة لمختلف المواد.

- الموصلات : تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل والتالي لا توجد فجوة طاقة في المواد الموصلة يعني أن أي إلكترون تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال.
 - العوازل : تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev وبالتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند استلامها الطاقة الكافية المساوية لفجوة الطاقة.
 - أشباه الموصلات : لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة، وتتميز هذه المواد بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية من جهة أخرى عند درجة حرارة الغرفة ($T=27^\circ$) يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات، وعند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلا جيدا كما لا تكون موصلا جيدا ولهذا تدعى شبه موصل.
- من بين المواد الشبه موصلة توجد مجموعة مميزة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصريا في المجال المرئي ($400 < \lambda < 800$) بشفافية قد تفوق 80% ولها ناقلية كهربائية قريبة لناقلية المعادن، تدعى بالأكاسيد الموصلة الشفافة [9].



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل [9].

تعرف الأكاسيد الشفافة بأنها عبارة عن أكاسيد معادن أي أنها متكونة من ذرات معادن و ذرات أكسجين ويرمز لها (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين، $X.Y$ أعداد ستوكيومترية.

تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية، قد تكون نصف ناقل من نوع (p) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب) أو تكون نصف ناقل من نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات والجدول (1.I) يوضح بعض أنواع الأكاسيد الشفافة [7].

الجدول (1.I) : بعض أكاسيد المعادن [7].

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

4.I. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

للأكاسيد الناقلة الشفافة مميزات عديدة جعلت لها أهمية بالغة في التطبيقات العلمية، نذكر منها :

- ✓ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر [10].
- ✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية (400-800 nm) [11].
- ✓ مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي إلى زيادة توصيلته الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة [10].
- ✓ يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في مقاومتها [10].

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

بالنسبة لكل تطبيق يكون الأكسيد الناقل الأكثر ملائمة هو الذي لديه شفافية بصرية جيدة في المجال المرئي والتوصيلية الكهربائية مرتفعة. يعتبر السمك، درجة حرارة الترسيب، السمة والتكلفة من العوامل التي قد تؤثر أيضا على اختيار المادة الموصلة الشفافة لتطبيقات معينة على سبيل المثال، يرجع الاستخدام المحدود لـ ITO في الكهروضوئية المرنة إلى هشاشة الطبقات الرفيعة من ITO [7].

وفي هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية والظوئية للأكاسيد (TCO) من طرف العالم (G.ekcaah) سنة (1976) [12]، ويعرف بالنسبة بين النفاذية (T) و المقاومة السطحية R_s ويسمى بمعامل الجودة وحدته (Ω⁻¹) ويرمز له بالرمز F_{TC} ويعطى بالعلاقة (1-I) [7]:

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

حيث :

F_{TC} : عامل الجودة (Ω^{-1}) .

T : النفاذية

R_S : المقاومة السطحية (Ω) .

باستخدام المعادلة (1-I) يمكن مقارنة العديد من (TCO)، إذا كان إمتصاص (TCO) مرتفعا جدا تكون التوصيلية منخفضة جدا. أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون لديه توصيلية عالية وامتصاص منخفض للعيان وعامل جودة عالي بين ($7 \Omega^{-1}$ و 0) [13].

كذلك قام العالم (G.R Gordon) بمقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (2.I) [11]:

الجدول (2.I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [8].

معامل الجودة (Ω^{-1})	أكسيد
7	ZnO :F
7	Cd ₂ : SnO ₄
5	ZnO : Al
4	In ₂ O ₃ : Sn
3	SnO ₂ : F
3	ZnO : Ga
2	ZnO :In

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

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة [14].

1.6.I. الخصائص الكهربائية :

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ 1970م بحيث تصنف هذه الأكاسيد على حسب خواصها الكهربائية ونبين فيما يلي أبرز هذه الخصائص [6].

عرض الشريط الممنوع ل TCO :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض تتغير من (3.01-4.6eV)، يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها :

نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب. الجدول (3.I) يوضح بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة [16].

الجدول(3.I): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [14].

الفاصل الطاقي (ev)	TCO
4.2 – 3.6	SnO ₂
3.3 – 3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2 – 3	TiO ₂
4 – 3.6	NiO

المقاومة السطحية R_S :

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة إذن يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية [8]. وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة ρ وسمك الطبقة. فالمقاومية تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها [17]. فالمواد التي لديها مقاومية منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة [10]. ويرمز للمقاومية بـ (R_S) ووحدتها هي (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (2-I) [8]:

$$(2-I) \quad R_s = \frac{\rho}{d}$$

حيث :

ρ : المقاومية الكهربائية للمادة (Ωcm).

d : سمك الطبقة (nm)

كما تعرف بالعلاقة التالية (3-I) [14]:

$$(3-I) \quad R_s = c. \left(\frac{V}{i} \right)$$

حيث:

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532

v: فرق الجهد.

i: شدة التيار.

الناقلية الكهربائية σ :

تتميز أشباه الموصلات بفاصل طاقي كبير كما أنها تتميز بناقلية كهربائية يرمز لها ب σ ويعبر عنها بوحدة $(\Omega.cm)^{-1}$ وهي من أهم هذه الخصائص الكهربائية، وتعرف على أنها جداء كثافة حاملات الشحنة N_V بوحدة (cm^{-3}) والتي تقاس بفعل جول [16]. وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويعبر عن بالعلاقة التالية (4-I) [17]:

$$(4-I) \quad \sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho}$$

حيث :

q: الشحنة الكهربائية (C)

n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})

μ : حركية حاملات الشحنة $(cm^2/V.s)$

الحركية الكهربائية μ :

تعتبر الحركية الكهربائية بشكل أساسي عن مدى تأثير حاملات الشحنة بالمجال الكهربائي في الشبكة البلورية للمادة وتعتبر من المقادير التي تؤثر بشدة على الناقلية الكهربائية. وتكمن أهمية تزايد هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ووحدتها $(cm^2v^{-1}s^{-1})$. يعبر عنها بالعلاقة (5-I) [12]:

$$(5-I) \quad \mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v}$$

q : شحنة الإلكترون

τ : زمن الاسترخاء بين التصادمين

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

l : متوسط المسير الحر

v : سرعة الحرارةية للإلكترون

يوضح الجدول (4.I) بعض الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول(4.I): بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [7].

الخصائص	TCO
المقاومية ρ	أقل من $1.0 \times 10^{-4} \Omega.cm$
المقاومة السطحية R_s	10Ω
كثافة حاملات الشحنة n_v	أكبر من $1.0 \times 10^{20} cm^{-3}$
معامل الإمتصاص α	أقل من $11.0 \times 10^4 cm^{-1}$
فاصل الطاقى E_g	4 – 3.1
النفاذية T	أكبر من 90%
الحركية μ	$50 cm^2 / V. s$

2.6.I. الخصائص الضوئية :

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيايف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي [16]. حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في عديد المجالات الصناعية والمختبرية، وتتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي: النفاذية، الانعكاسية والامتصاصية [14]. وباستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص البصرية (معامل الامتصاص، معامل الانكسار ومعامل الخمود) [16].

✓ النفاذية T :

تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة وتعطى النفاذية من خلال المعادلة التالية [8]:

$$(6-I) \quad T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100$$

حيث :

I_T : هي شدة الشعاع النافذ وحدتها الأمبير (A)

I_0 : هي شدة الشعاع الساقط ب (A)

T : هي النفاذية ويعبر ب %

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، ويعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالا في زيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الإمتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على

الغشاء، هناك عامل آخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [8].

• الإنعكاسية R :

هي شدة الضوء التي ينعكس على سطح المادة نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها ويعطى معامل الإنعكاس بالعلاقة التالية (7-I) [8]:

$$(7-I) \quad R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100$$

بحيث :

I_R : شدة الشعاع المنعكس ب (A)

R : الإنعكاسية ويعبر عنها ب (%)

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فإن تأثير الإنعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى

بالعلاقة (8-I) [19]:

$$(8-I) \quad R = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2}$$

حيث :

n : معامل الإنكسار

K : معامل الخمود

وعند $K = 0$ فإن [32] :

$$(9-I) \quad R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

• الإمتصاصية A :

الامتصاصية للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة والشدة الضوء الساقط I_0 . وتعطى بالعلاقة التالية (10-I) [12]:

$$(10-I) \quad A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100$$

حيث :

I_A : شدة الضوء الممتصة ب (A)

A : الامتصاصية ويعبر عنها ب (%)

وبما أن التدفق الكلي محفوظ، يمكن أن نكتب [32]:

$$(11-I) \quad I_A + I_T + I_R = 1$$

$$(12-I) \quad R + T + A = 1$$

• معامل الإمتصاص α :

يعرف معامل الإمتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحد المسافة باتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [8].

من الممكن حساب معامل الامتصاص من خلال تطبيق قانون بير- لامبير بالعلاقة (13-I) [20]:

$$(13-I) \quad T = (1 - R) \exp(-\alpha d)$$

α : معامل الامتصاص ب (cm^{-1})

d : سمك الطبقة ب (cm)

T و R يمثلان النفاذية والانعكاسية على الترتيب

• معامل الخمود K :

يعرف معامل الخمود K على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [8].

من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة (14-I):

$$(14-I) \quad K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

حيث :

λ : الطول الموجي ب (cm).

α : معامل الإمتصاص ب (cm^{-1}).

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) وفق العلاقة (15-I) [33]:

$$(15-I) \quad n^* = n + iK$$

حيث :

n : الجزء الحقيقي

K : الجزء الخيالي

• معامل الإنكسار (n) :

يعرف معامل الإنكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (C) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*) [23]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [33]:

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

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الإنكسار والطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) و (Sellmeier)، ويمكن من خلالها حساب قيمة معامل الإنكسار السكوني (n_0) باستعمال المعادلتين الآتيتين :

1- نموذج (Cauchy): توصف علاقة التفريق (Dispersion Relation) حسب هذا الانموذج بالمعادلة الآتية :

$$(17-I) \quad n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

حيث :

a, b : ثوابت، n : معامل الإنكسار، λ : الطول الموجي

2- نموذج (Sellmeier) : وتوصف علاقة التفريق في هذا الانموذج بالعلاقة الآتية :

$$(18-I) \quad n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C}$$

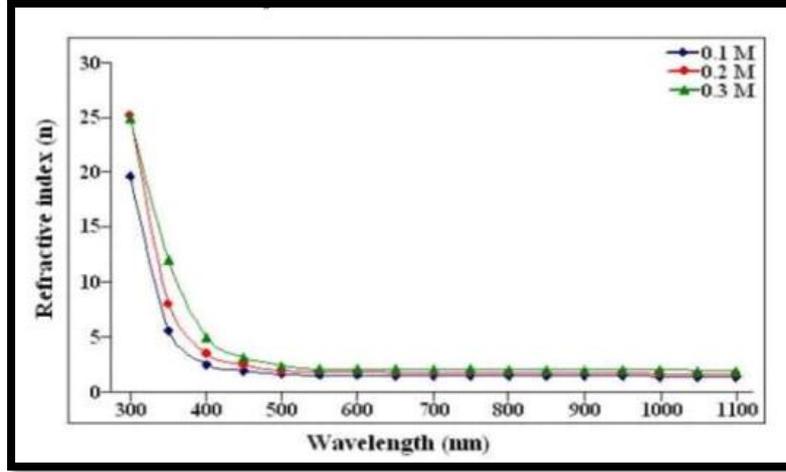
حيث :

B, C : ثوابت، n : معامل الإنكسار، λ : الطول الموجي.

يعتمد معامل الإنكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [21].

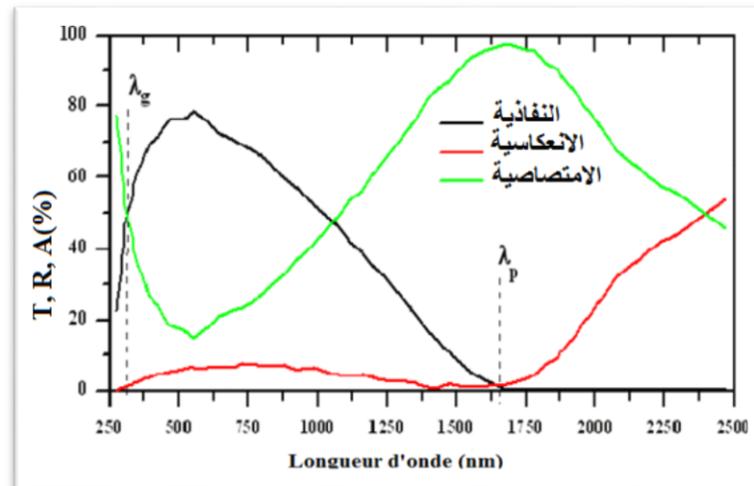
إن قياس النفاذية والانعكاسية والسّمك للأكاسيد الناقلة الشفافة يسمح باستنتاج كل من معامل الإخماد (K) ومعامل الإنكسار (n) والفاصل الطاقى (Eg).

الشكل (2.I) يبين تأثير معامل الإنكسار بتغير الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل، إذ يلاحظ من الشكل أن معامل الإنكسار يقل بزيادة الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة [10].



الشكل (2.I): معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة [10].

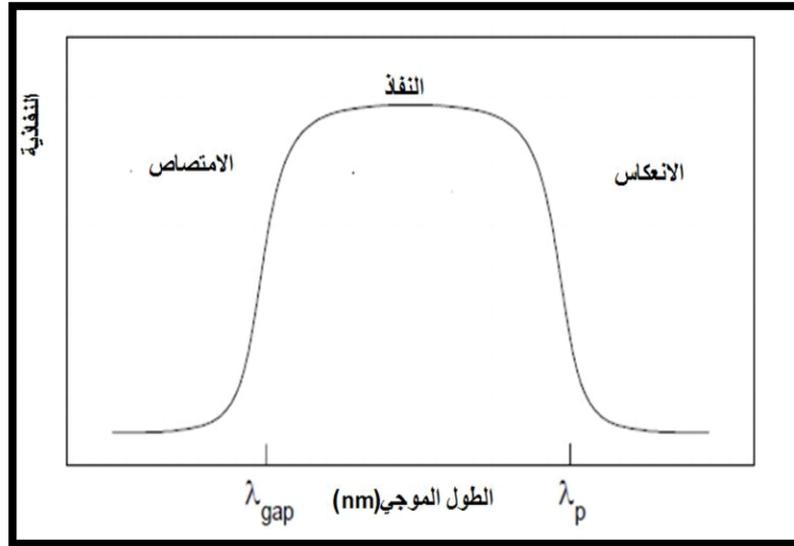
والشكل (3.I) يبين طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، من أعمال (E.Elangovan) [22].



الشكل (3.I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفافة [22].

يبين المنحنى أن طيفي الانعكاس والنفوذ 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 [24.18].

الشكل (4.I) تعلق طيف النفاذية للمواد (TCO) بكل من λ_g ، λ_p التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقى وامتصاص بلازما الإلكترونات الحرة على التوالي



الشكل (4.I): طيف المواد (TCO) (النفاذية ، الامتصاص ،الانعكاس) [14].

في المجال الطيفي أين $\lambda < \lambda_g$ الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية وتكون عندها طاقة الفوتون اكبر أو تساوي من الفاصل الطاقى حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل [14].

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة من (3.6–4.3 eV) ويتوافق هذا الفاصل الطاقى مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 nm إلى 400 nm نطاق (UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من BV إلى BC كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقى وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [14] :

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

حيث :

α : معامل الامتصاص

ν : تواتر موجة الضوء

h : ثابت بلانك

E_g : الفاصل الطاقى

وفي المجال الطيفي أين $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$ يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي يشمل أطوال الموجات المرئية والقريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الشفاف الناقل في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [14].

وفي أطوال الموجات أين $\lambda > \lambda_p$ يكون في نطاق الأشعة تحت الحمراء حيث تنقص نفاذية الأكسيد الناقل الشفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق . ويمكن تفسير انخفاض النفاذية عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج يتم التعامل من الإلكترونات الحرة كبلازما تهتز بتواتر ν_p يتعلق بطول الموجة λ_p والذي يعطى بالعلاقة التالية [12]:

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

حيث :

ϵ : السماحية الكهربائية النسبية

λ_0 : الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس إلى أقل قيمة له .

إن الإلكترونات الحرة من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند طول الموجي λ_p . حيث تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (21-I) والذي يتعلق بتركيز الإلكترونات الحرة N_e ، السماحية الكهربائية للمادة ϵ_1 والسماحية في الفراغ ϵ_0 وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون m^* كالتالي [12] :

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

وتعطى العلاقة بين طول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p كالتالي (22-I):

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

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار (n) والإخماد (K) بواسطة المعادلة التالية (23-I) [32]:

$$(23-I) \quad \epsilon = (n + iK)^2$$

وتتغير قيم (n) و (K) وفقا لمدى ضوء الطيف

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

إن كان $\lambda < \lambda_p$ أو $v > v_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي للسماحية ε يؤول إلى صفر، بالإضافة إلى أن الامتصاص من قبل (TCO) يكون ضعيفا.

ويعطى معامل الانكسار (n) بالعلاقة التالية (24-I) [14]:

$$(24-I) \quad n = \sqrt{\varepsilon_{\infty} \left(1 - \left(\frac{W_p}{W} \right)^2 \right)}$$

حيث :

ε_{∞} : السماحية عند التردد العالية جدا

W, W_p : هما تردد البلازما والقطع من أجل طول موجي معين .

• ثابت العزل الكهربائي ε :

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، 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 [25]، الذي يعبر عنه بالمعادلة الآتية [33]:

$$(25-I) \quad \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

ε : ثابت العزل المعقد

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$: الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل على التوالي

يمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، ومن المعادلة (25-I). وبالاستعانة بالعلاقة (23-I) يمكن كتابة جزئي ثابت العزل بالعلاقتين (26-I)، (27-I) [33]:

$$(26-I) \quad \varepsilon_1 = n^2 - K^2$$

$$(27-I) \quad \varepsilon_2 = 2nK$$

• التوصيلية الضوئية :

تعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل [3]. وقد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة الآتية (28-I) [32]:

$$(28-I) \quad \sigma = \frac{enC}{4\pi}$$

حيث: C تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

7.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة :

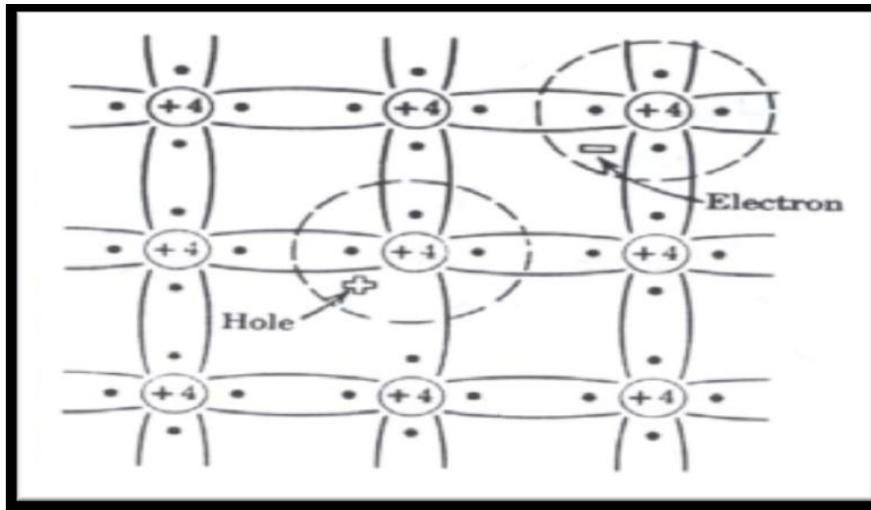
1.7.I. الحالة الذاتية :

تقع أشباه الموصلات المستخدمة في الأغراض الإلكترونية ضمن المجموعة الرابعة في الجدول الرابع أي أن هذه العناصر رباعية التكافؤ (وجود أربعة إلكترونات في المدار الأخير) وأشهر هذه العناصر السليكون Si والجرمانيوم Ge ترتبط ذرات هذه العناصر مع بعضها في روابط تساهمية لتكوين ما يسمى ببلورة المادة .

والتركيب العام للبلورة هو عبارة عن ترابط مجموعة من ذرات المادة في شكل هندسي دقيق منتظم ومتكرر يدعى بالتنسيق البلوري .

عند درجة حرارة الصفر المطلق تكون جميع إلكترونات التكافؤ لأشباه الموصلات موجودة في نطاق التكافؤ ولا يوجد منها في نطاق التوصيل لذلك فإن أشباه الموصلات في هذه الحالة تسلك سلوك العازل المثالي .

عند ارتفاع درجة حرارة البلورة إلى درجة حرارة الغرفة 300 k تكتسب إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية لكسر الروابط التساهمية وتنتج عن ذلك تحرر إلكترونات وفي هذه الحالة يصبح شبه الموصل موصلًا للكهرباء ولكن إذا ما قورنت مع توصيلية المعادن مثل الفضة والنحاس فإنها تعتبر صغيرة جدًا. ولذلك تمت إضافة الشوائب لأشباه الموصلات لزيادة توصيلته. يوضح الشكل (5.I) كيفية تحرر الإلكترون وتكوين الفجوة [16].



الشكل (5.I): كيفية تحرر الإلكترون وتكوين الفجوة [16].

2.7.I. الحالة المطعمة :

يمكن زيادة موصلية أشباه الموصلات النقية وذلك بإضافة شوائب ثلاثية أو خماسية التكافؤ إلى مادة شبه الموصل النقي بعناية وبمعدل مسيطر عليه [16]. تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل (TCO) ينقسم إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضاف إليه [14].

• التطعيم من نوع (n) :

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل [11].

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يجرى التطعيم من النوع n باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس Cu أو الحديد Fe أو الفلور F، فهي تعزز الأكاسيد الناقلة 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 طاقى ضعيف وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تشارك في التوصيل، وعليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [11].

• التطعيم من نوع (p) :

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

وفي حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع (p) لا يزال موضوع بحث، وفي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (p) على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم - نيتروجين (Al-N) [14].

الشكل (6.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة (TCO) نقية ومطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقى الأساسي للمادة و E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم، وتكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss). ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى بالعلاقة (I-29) [26]:

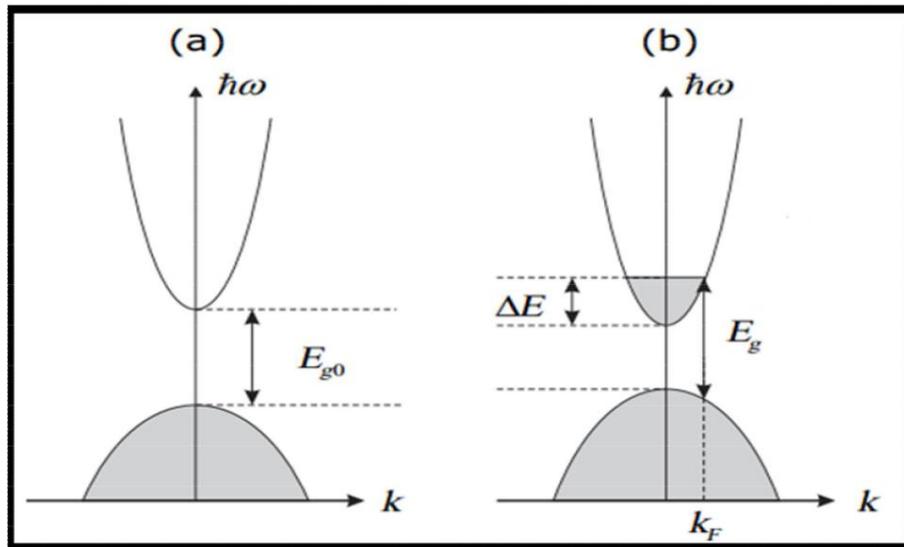
$$(29-I) \quad \Delta E_g = E_g - E_{g0}$$

ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية (30-I):

$$(30-I) \quad \Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3N_e\pi^2)^{-2/3}}$$

حيث :

N_e : تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3})



الشكل (6.I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعم (b) [26].

8.I. الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل :

هناك نوعان من الإنتقالات الإلكترونية، وهي الإنتقالات المباشرة والإنتقالات غير المباشرة.

1.8.I. الإنتقالات الإلكترونية المباشرة Direct Electronic Trasitions :

ويكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ عند نفس النقطة في فضاء (k) ($\Delta k=0$) وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند $(h\nu = E_g)$ وهذا النوع يحدث دون تغيير ملحوظ في الزخم، وهناك نوعان من الإنتقالات المباشرة، فعند حدوث الانتقال بين أعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition) أما عند حدوث الإنتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة فإنه يسمى الإنتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition). ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الإنتقالات يمكن حسابه من المعادلة التالية [10]:

$$(31-I) \quad ah\nu = P(h\nu - E_g)^r$$

إذ أن :

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة

الأس (r) هي قيمة تعتمد على طبيعة الانتقال

فإذا كان (r = 1/2) يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، أما إذا كان (r = 3/2) فإن الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [10].

2.8.I. الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة Indirect Electronic Transitions :

يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k)، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة (Δk ≠ 0)، وإن هذا الانتقال يصاحبه تغير في زخم البلورة بسبب تغير زخم الإلكترون المنقل، وهذا التغير في زخم البلورة يعوض من قبل الشبكة أما عن طريق امتصاص فونون زخمه [ħ(k_c - k_v)] أو عن طريق انبعاث فونون زخمه [ħ(k_c - k_v)] وهذا بدوره يعد ضرورياً لتحقيق قانون حفظ الزخم [3] أي أن :

$$(32-I) \quad \vec{k}_i + \vec{q} = \vec{k}_f + \vec{k}_p$$

إذ أن : \vec{k}_p يمثل متجه موجة الفونون المنبعث أو الممتص

وبإهمال متجه موجة الفوتون لصغره تصبح المعادلة (33-I) على النحو الآتي :

$$(33-I) \quad \vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{k}_p$$

وتدعى أشباه الموصلات التي تمتلك هذه الانتقالات بأشباه الموصلات ذات الفجوة غير المباشرة (Indirect-Band Gap) وفيها تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة الآتية [3]:

$$(34-I) \quad ahv = P (hv - E_g \pm E_p)^r$$

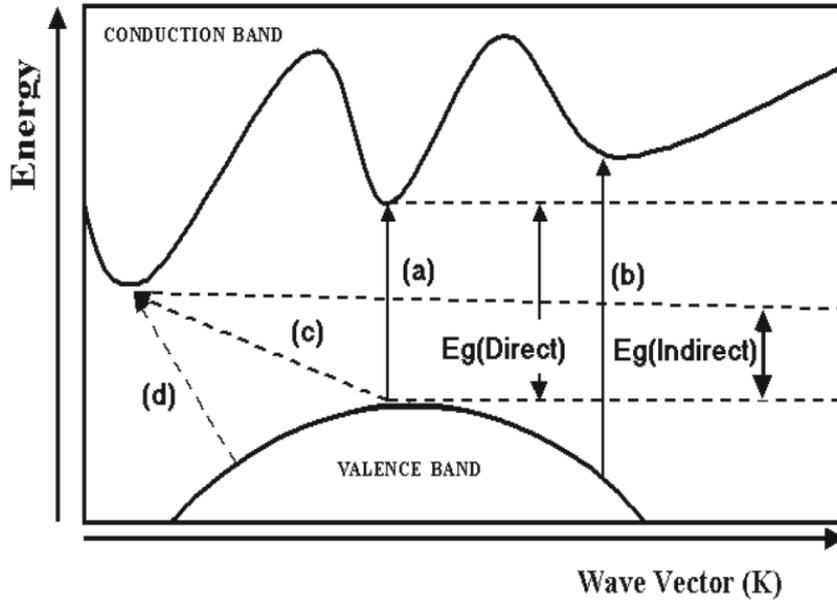
حيث:

E_g : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر . P : ثابت

(+E_p) : طاقة فونون. (-E_p) : طاقة فونون

وهذه الانتقالات على نوعين أيضاً، فالنوع الأول يكون عندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطاً نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية ويسمى عندها بالانتقال غير المباشر المسموح (Indirect Allowed Transitions) والذي تكون عنده قيمة (r) في المعادلة (34-I) مساوية إلى (2)، أما النوع الثاني فيكون عندما ينتقل الإلكترون من المناطق المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أوطاً نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية

ويسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect Forbidden Transitions) وقيمة r عنده تساوي إلى (3) في المعادلة (I-34). والشكل (7.I) يبين أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة [3].



الشكل (7.I): أنواع الانتقالات الإلكترونية (a) مباشر مسموح. (b) مباشر ممنوع. (c) غير مباشر مسموح. (d) : غير مباشر ممنوع [3]

9.I. أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

الخصائص المهمة لـ $(TCOs)$ تسمح باستخدامها في العديد من التطبيقات. الشكل (8.I) يوضح بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة، نذكر بعض الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد [27]:

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



الشكل (8.I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [27].

10.I. أكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل (NiO) هو مركب كيميائي شبه موصل من عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة، يعرف باسم "bunsénite"، ذو توصيلية طبيعية من نوع p [28]، يملك فجوة طاقة واسعة تتراوح ما بين (3.6–4 eV) [16]. يتواجد أكسيد النيكل (NiO) في شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسودا ذات تركيب بلوريا، ويعتبر مادة مستقرة كيميائيا ويتميز بخصائص كهربائية وبصرية هامة وهو عبارة عن مادة ضديدة فيرومغناطيسية [14]. يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية ومن مصادره نيترات، الكلوريد والأسيتات. يستخدم في العديد من المجالات التكنولوجية الكثيرة مثل البطاريات، النوافذ الذكية وحساسات الغاز وغيرها من التطبيقات والجدول (5.I) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [28]:

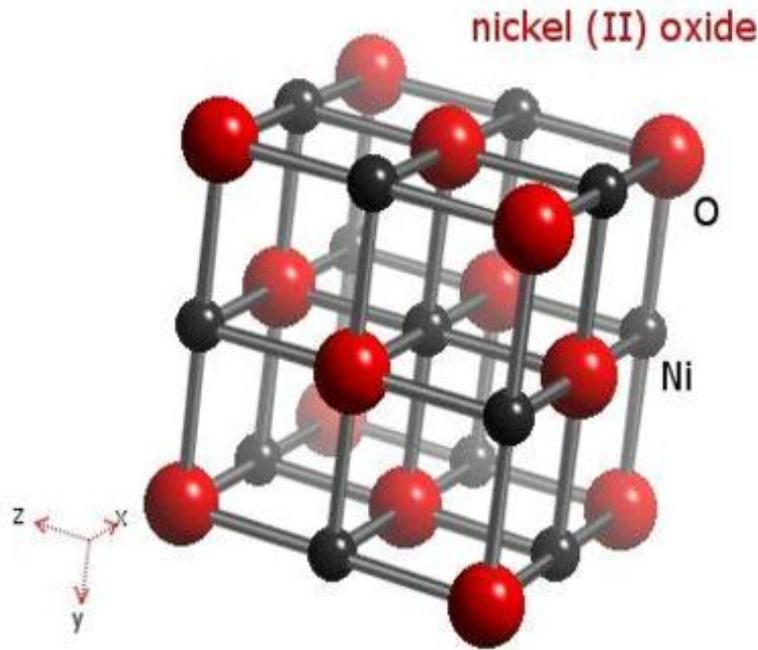
الجدول (5.I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل [28].

18	متوسط العدد الذري
27.35g	متوسط الكتلة الذرية
6.72 g/cm ³	الكتلة الحجمية
2363 K	درجة حرارة الانصهار
-240KJ/mol a atome	انتالبي التشكيل في 298 K

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

أكسيد النيكل مركب كيميائي صيغته NiO ويعرف باسم أكسيد النيكل الثنائي، ذو تركيب بلوري مكعب "CFC" متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم [28]، حيث أن كل من النيكل والأكسجين يكونان بتكافؤ ثنائي أي (O⁻², Ni⁺²) كما هو موضح في الشكل (9.I)، حيث تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات (4 ذرات نيكل و 4 ذرات أكسجين) حيث تكون مواقع أيونات

الأكسجين (O^{2-}) في رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه، وأيونات النيكل (Ni^{2+}) في مركز ومنتصف أضلع المكعب، حيث تشكل (O^{2-}) خلية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) وأيونات (Ni^{2+}) تمثل الجوار الأقرب [14].



الشكل (9.I): هيكل أكسيد النيكل [28].

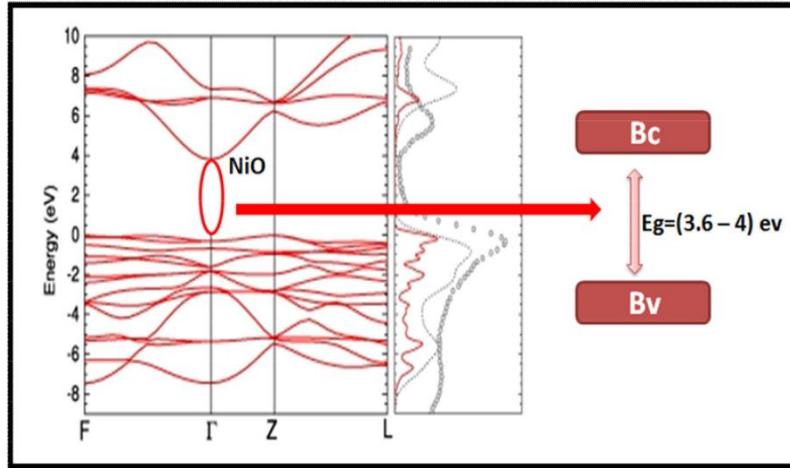
وتحتل ذرة الأكسجين الموقع $O(1/2, 0, 0)$ بالنسبة لذرة النيكل المرجع $Ni(0,0,0)$ [28]. والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50% نيكل و 50% أكسجين، أما المستوي (111) فهو بالتناوب. والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر والجدول (6.I) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [29]:

جدول (6.I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [29].

	شبكة	المجموعة	a(A°)	b(A°)	c(A°)	α (A°)	β (A°)	γ (A°)
NiO	CFC	Fm-3m	4.17	4.17	4.17	90	90	90

2.10.I. الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO) :

إن لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين (3.6-4 eV) ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب. والشكل (10.I) يوضح بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [14]:



الشكل (10.I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [14].

3.10.I. الخصائص الكهربائية :

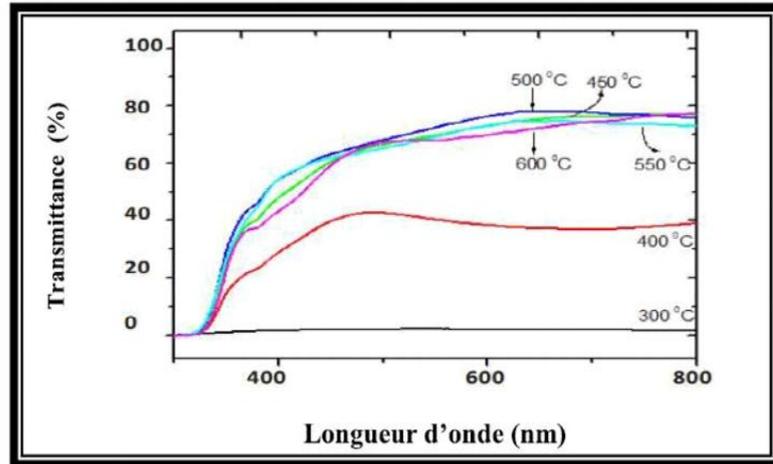
إن أكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة ومادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز (106Ω) وكذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة تقدر ب $(3.6\text{ eV}-4\text{ eV})$ ، ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستن، ويمتلك غشاء أكسيد النيكل كذلك استقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وذو توصيلية من النوع الموجب (p-type). الجدول (7.I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [13]:

الجدول(7.I): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [14].

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

4.10.I. الخصائص الضوئية :

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية وتحت الحمراء القريبة، (A.Venter و R.Both) الشكل (11.I) أشاروا إلى أن نفاذية الضوء فوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل متعلقة جدا بالحرارة ودرجة التأكسد ووضحوا ان النفاذية عند (350 C°) ليست واضحة، إذن من أجل طبقات (NiO) خلال 2.5h ودرجة حرارة $(450\text{ }^\circ\text{C})$ النفاذية تأخذ قيمة عظمى من $(70\% - 80\%)$ في مجال الأطوال الموجبة $(500-1000\text{ nm})$ [8].



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

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

يمكن الحصول على أكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق بلوري إما اخضر أو أسود ذو كثافة (6.67 g/cm^3) ووزن جزيئي (842.87 g/mol) ودرجة انصهار (1984 C°). إن أغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري ومن أكاسيده (Ni_2O_3) ويسمى (أكسيد النيكل الأسود) ويكون صلبا بلوريا ونقطة انصهاره (600 C°) ويستخدم في تصنيع أملاح النيكل ومحفزات النيكل [3].

6.10.I. التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO):

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

- 1- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزر والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- 2- في صناعة الخزف الكهربائية.
- 3- في تلوين النظارات والتزجيج .
- 4- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية.
- 5- يشوب الذهب ب (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية [3].
- 6- تستخدم الطبقة الرقيقة لأكسيد النيكل كطبقة وسيطة بين النحاس ومادة (ybco) فائقة الناقلية.
- 7- تستخدم في تطبيقات المكثف الفائق ، النوافذ الذكية ، المرايا متغيرة الإنعكاس ، شاشات عرض المعلومات غير المشعة ، والألياف الضوئية النشيطة كما هو موضح في الشكل (12.I).

8- تعمل كثنائيات باعثة للضوء وتستخدم في الخلايا الشمسية وفي تطبيقات أجهزة العرض [16].



الشكل (12.I): تطبيقات أكسيد النيكل [14].

11.I. الكوبالت (Co) :

الكوبالت هو المعدن الناقل في المجموعة (VIII B) من الجدول الدوري، عدده الذري 27، هذا ما يجعل توزيعه الإلكتروني الخارجي كالآتي $3d^7 4s^2$ ، الكوبالت يتشارك مع الحديد والنيكل في الخاصية المغناطيسية ضمن نفس المجموعة، كما يمتلك نظير واحد مستقر وهو $^{59}_{27}\text{Co}$ ، ونظائر أخرى مشعة معروف منها فقط ^{60}Co ، ^{57}Co ، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالتي أكسدة هما $(2+)$ ، $(3+)$ ، بالإضافة إلى كونه يتميز بالصلابة وبلون رمادي فضي عند درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (13.I) [30].



الشكل (13.I): عينة من معدن الكوبالت [31].

12.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co):

يعد الكوبالت أحد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل إضافة إلى الكوبالت في هذه الزمرة الحديد (Z=26) Fe والنيكل (Z=28) Ni. يتميز بصلابته العالية ولمعانه وارتفاع درجة انصهاره وغلثانه وله الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل ويعد مادة مغناطيسية بامتياز وقد اكتشفه الكيميائي السويدي G.Brandt في عام 1735 م واستخلصه من خاماته [31].

الكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة و حجم الشبكة $a=2.51 \text{ \AA}$. يُكون الكوبالت 0.00023% وزنا من القشرة الأرضية ويأتي ترتيبه الثلاثين من حيث الانتشار. والجدول (8.I) يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت [31]:

الجدول(8.I): الخصائص الفيزيائية وكيميائية للكوبالت (Co) [31].

خصائص معدن الكوبالت Co	
الاسم الكيميائي-الرمز الكيميائي-العدد الذري	الكوبالت – Co – (Z=27)
التوزيع الإلكتروني	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
تصنيف العنصر	فلزي انتقالي
البنية البلورية	نظام بلوري سداسي
الكتلة المولية	58.93319 5g/mol
نصف القطر الذري	0.745 Å
المظهر	صلب بلوري
درجة الانصهار	1495°C
المقاومة الكهربائية	62.4 nΩ .m (عند T=20°C)
الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)	8.90 g/cm ³
السعة الحرارية المولية(عند T= 25°C)	24.81 J/mol .k

13.I. خلاصة:

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

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة العربية:

- [1] م. عيسى منصور، ي. حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي CVD، مجلة التربية والعلم، المجلد. 23، العدد. 2، جامعة الموصل، 2010.
- [2] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. 30، العدد. 6، بغداد، 2012.
- [3] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [8] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [10] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [11] ج. بوصيب صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [12] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [14] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [16] خ. بن ساسي، ن. ميروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [18] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [24] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الوادي، 2014.
- [25] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [26] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية أغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [28] س. رحمان، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [30] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [31] ك. محمد صلاح الدين، دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha-Fe_2O_3$) المطعم بالكوبالت (Co)، جامعة الوادي، 2018.
- [33] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وتأثير إشعاع كاما عليها، مجلة علوم المستنصرية، المجلد. 23، العدد. 2، 2012.

- [4] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque, Engineering sciences, doctorat Thesis, Arts et M_etiers Paris Tech, french, 2009.
- [5] J. Ahmed, Study of Optical and electrical properties of nickel oxide (NiO) thin films deposited by using a spray pyrolysis Technique, J. of Modern Physics, Vol. 5, , 2014, p. 2184-2191.
- [6] B. A. azzououm, Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO, Mémoire magister , Université des sciences et de la technologie d'Oran Mmouhamed Boudiaf, Algérie 2014.
- [7] 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.
- [9] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine1, Constantine, 2007.
- [13] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO,NiO), Mémoire de magister, universite Badji mokhtar, Annaba, 2008.
- [15] B. kheira, Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de magister, Universite Mohamed Kheider, Biskra, 2013.
- [17] F. O. Hassani, couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinnelle-CuOA Proprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gazé, These de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2009.
- [19] J. I. Pankove, Optical processes in semiconductors, by prentice-Hall, Inc, 1971.
- [20] K. L. Menour, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizouzou, 2011.
- [21] M. H. Suhail, Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold-Copper Alloys, M. Sc. Thesis, Al-Mustansiriyal University, 1984.
- [22] 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, 2002, P. 228-233.
- [23] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [27] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.

[29] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them, Thèse de doctorate, 2006.

[32] M. Y. Nadeem, W. Ahmed, Optical properties of ZnO thin films, J. Turk J Phy, Vol. 24, 2000, p. 651-659.

الفصل الثاني

طرق الترسيب

وتقنيات المعاينة

II- الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

1.II. مقدمة:

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [1]، حيث تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية. تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافا جوهريا، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدامها [2].

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

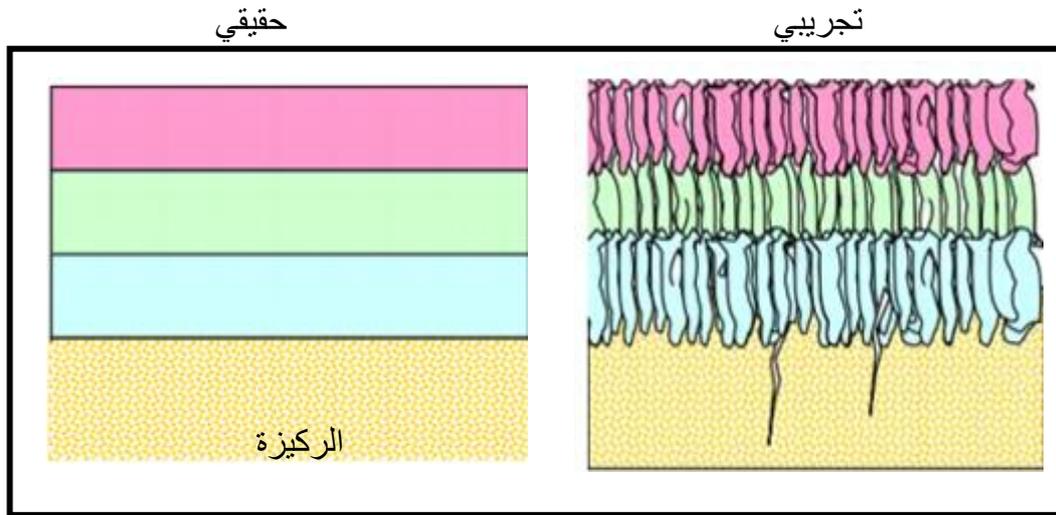
2.II. لمحة تاريخية:

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة إذ تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً لا يتعدى (1µm)، وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدماً كبيراً على يد عدد من العلماء أمثال (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive) عام (1852) في حين تمكن العالم (Faraday) عام (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation)، أما في عام (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي عام (1887) تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و (Fizeau) و (Qunik) وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحقت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [1].

3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتراً واحداً أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهي تركيب

أحادي البلورة أحيانا ويفوقها أحيانا أخرى، وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [3]، حيث الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [4]. لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO_2) النقي المرسب على الركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [5]، بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيبها [6]. يوضح الشكل (1.I) مخططا لبنية الطبقة الرقيقة.



الشكل (1.II): مخطط يوضح بنية الطبقة الرقيقة [7].

4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب ان 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 تتفاعل كيميائيا معها. ويمكن ان تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد السائلة، غازية أو الفراغ.

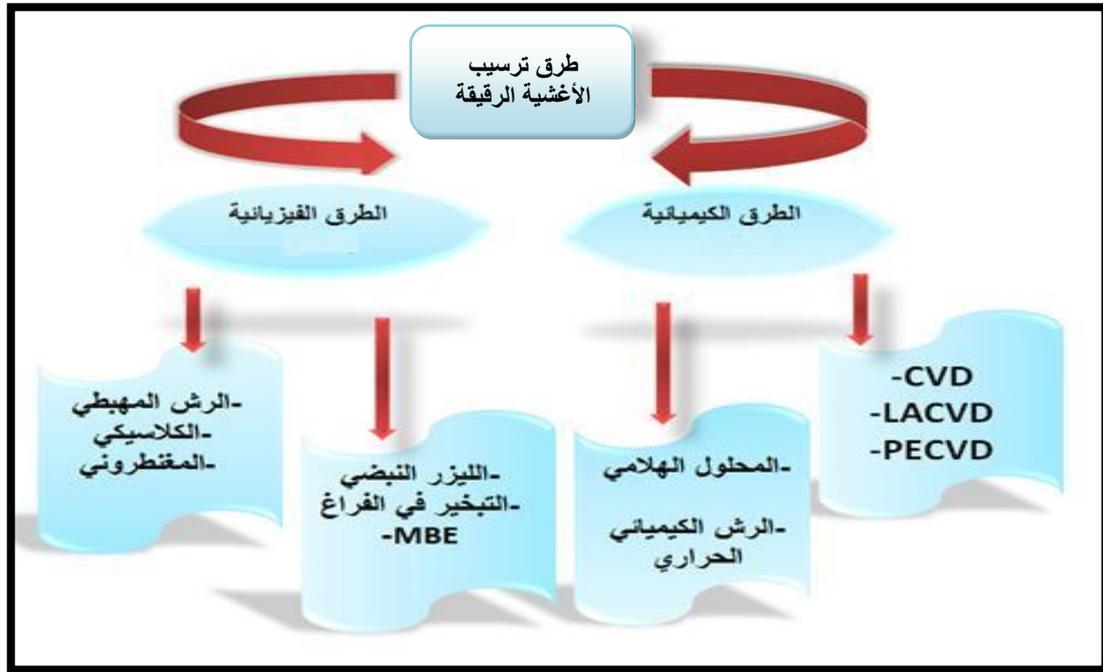
1. وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل : طريقة المحلول الهلامي.

2. وسط غازي أو الفراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين التصادمين) [8].

5.II. طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وإن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها تكون معقدة [1].

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات. وتصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب وهي طرق فيزيائية وطرق كيميائية [9] كما هو موضح في الشكل (2.II):



الشكل(2.II): الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة [10].

1.5.II. الطرق الفيزيائية :

الطرق الفيزيائية للترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، التريذيد وغيرها من الطرق [2].

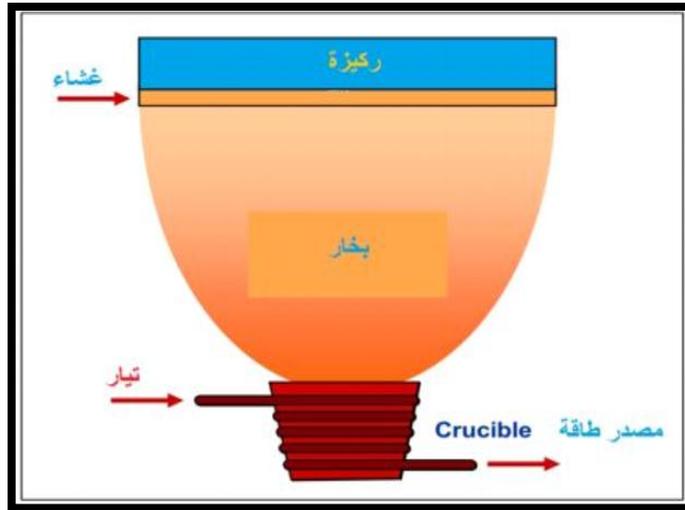
1.1.5.II. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

هذه التقنية تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما

ان الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين الطرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التفتيت) بالليزر [8].

✓ التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

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

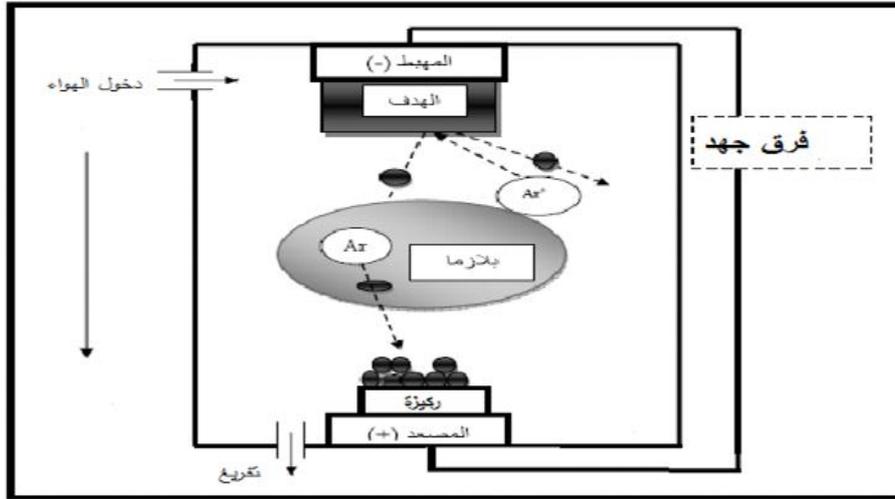


الشكل(3.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [2].

✓ الرش المهبطي:

تتمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحوي غاز (عموما يستعمل غاز الأرجون) تحت ضغط منخفض. هذا الأخير يلعب دور في تأين ذرات الغاز. الايونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح ما بين (3-5 KV) لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة الساقطة على الكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة كما هو موضح في الشكل (3.II).

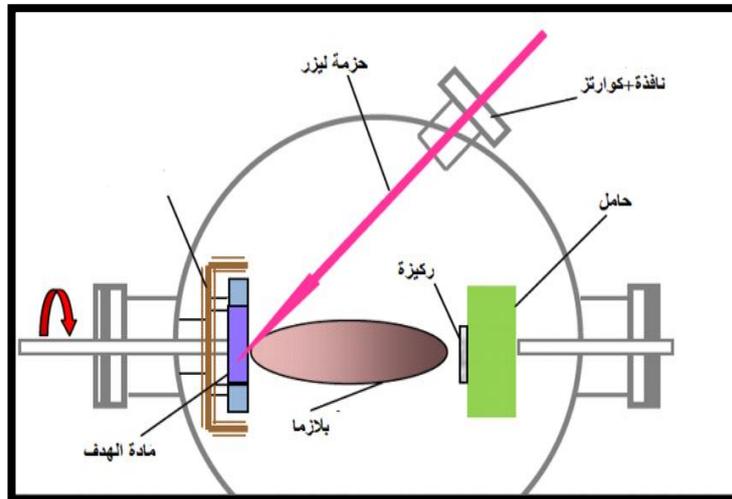
في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقترعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتوضع على الركيزة. ومن ايجابياتها أن الترسيب يتم تحت أجواء مراقبة، أما سلبياتها هو التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي وبطئ عملية الترسيب [11].



شكل (4.II): مخطط تقنية الرش المهبطي [11].

2.1.5.II. الاقتلاع بالليزر:

تعتمد التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها، ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويلها إلى بلازما اعتماداً على كثافة طاقة المادة المستهدفة، مصدر الليزر ومدة القصف، تحدث هذه العملية سواء في فراغ عالٍ أو في وجود غازات مثل الأكسجين خاصة عند ترسيب طبقات من الأكاسيد، بعد اقتلاع ذرات الهدف تستقبلها ركيزة ساخنة وضعت مقابلة له مباشرة لتتشكل الأفلام الرقيقة، كما يوضحه الشكل (5.II) [12]:



الشكل (5.II): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [12].

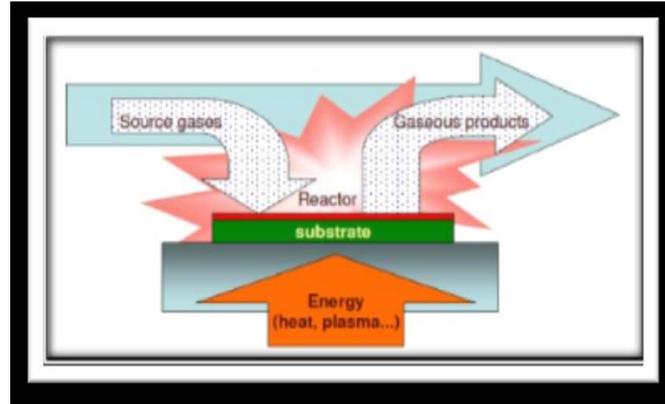
2.5.II. الطرق الكيميائية:

يمكن استخدام الطرق الكيميائية بغية ترسيب الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة، ونذكر

منها:

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

تستخدم طريقة CVD في تحضير الكثير من المواد التي تستعمل في مجالات (شتى) مختلفة، نذكر منها الأغشية الرقيقة للنصف الناقل. فعند التفاعل الكيميائي للأبخرة مع بعضها ومع سطح الركيزة يمكن أن تتكون طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة تحت درجة حرارة أكبر من 300 درجة مئوية حيث توفر هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لبدأ التفاعل الكيميائي. كذلك هذا الترسيب يتوقف على طبيعة ودرجة حرارة الركيزة التركيب الكيميائي لمواد الانطلاق، تدفق الغاز والضغط الكلي كما يوضحه الشكل (6.II) [13].



الشكل(6.II): مخطط يوضح مبدأ تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD [13].

تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل بينما التوجهات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة و نذكر منها:

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD :

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً، أقل من 300 درجة، وبالتالي تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد. من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة، وبالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة [4].

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD :

في هاته الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هاته الحالة يكون في المجال $(10^3 - 10\text{Pa})$).

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي ultra-high vacuum CVD :

في هذه الحالة ترسيب الطبقات الرقيقة يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa.

الإيجابيات الرئيسية لهاته التقنية هي :

- تمكين تبلور الأغشية (الطبقات الرقيقة) دون اللجوء إلى عملية التلدين.
- القدرة على التحكم في التركيبية المرسبة خلال عملية الترسيب.
- إنتاج شريحة موحدة السمك وجيدة الالتصاق.

ومع ذلك هاته التقنية لها سلبيات نذكر منها :

- إعطاء أفلام سيئة النقاوة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للأغشية السابقة
- غالباً ما تكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [4].

II.2.2.5. طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (chemical Spray Pyrolysis):

تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجية، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلة تكاليف وبساطة الأجهزة المستخدمة ويمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى وان الطبقات المحضرة لها استقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن وتحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [10].

وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك سنة 1959، حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائياً [5].

فهذه التقنية تعتمد على المحلول الأيوني الحاوي على عناصر المواد المترسبة، حيث يرش هذا الأخير بالاستعانة بهواء مضغوط عند درجة حرارة ملائمة. بعد وصول رذاذ المحلول إلى الركيزة يمكن أن تتشكل طبقة رقيقة صلبة بعد تفاعل المواد الكيميائية للمحلول مع الهواء على سطح الركيزة [14].

وتمتاز هذه التقنية بإيجابيات تتلخص فيما يلي :

- اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة واستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى .

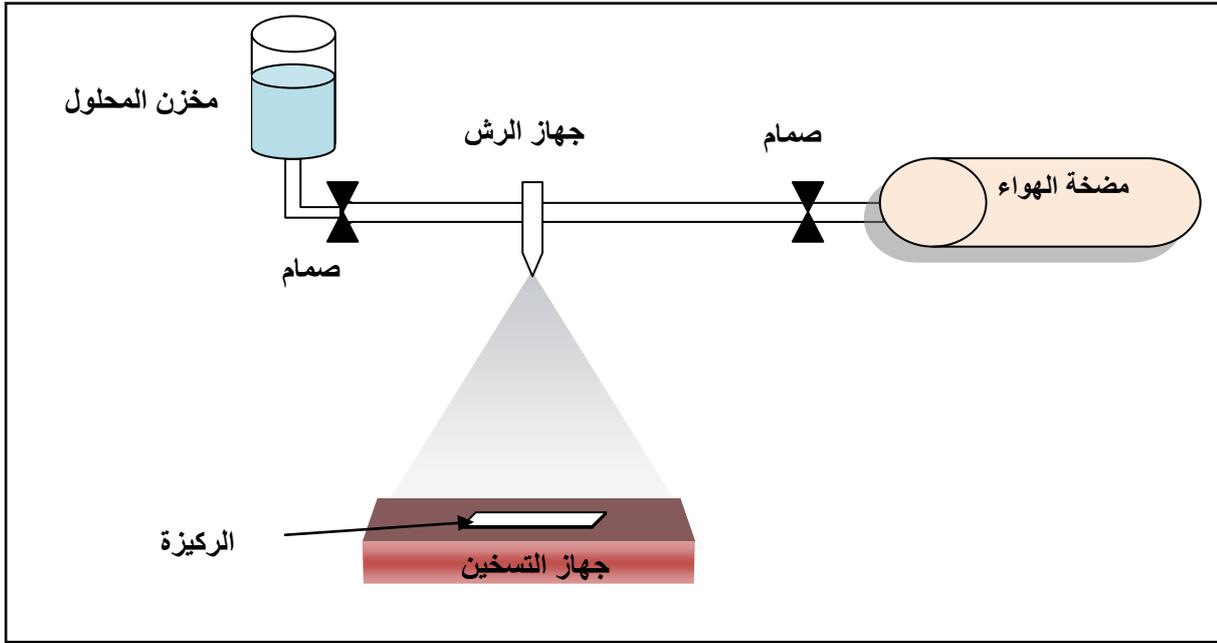
أما عيوب هذه التقنية في :

- أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة

- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك [1].

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

تتألف منظومة الانحلال الكيميائي الحراري من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة، الشكل (7.II) يوضح أهم عناصر المنظومة.



الشكل (7.II): مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية :

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

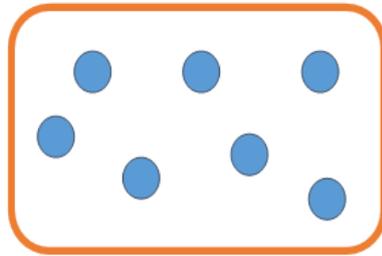
7.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة:

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

- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية ، الجزيئية والذرية المناسبة
- ✓ نقل هذه الأيونات، الجزيئات و الذرات إلى الركيزة
- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [4].

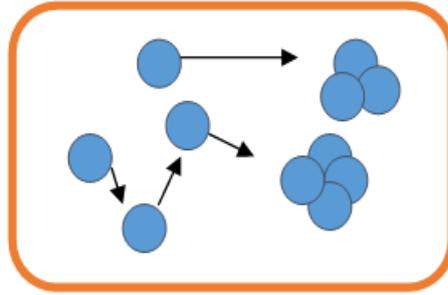
يحدث في هذه الآلية الأخيرة المراحل الرئيسية الآتية وهي: التنوي (توضع الذرات) ، الالتحام والنمو.

❖ **التنوي:** هذه الظاهرة ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، هذه المواد ترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة، وتنتقل على كل السطح، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تسمى أيضا نوى تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة لتوضع. وبعد وصولها إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكيا وبذلك تكون قد اجتازت حاجز التنوي [17].



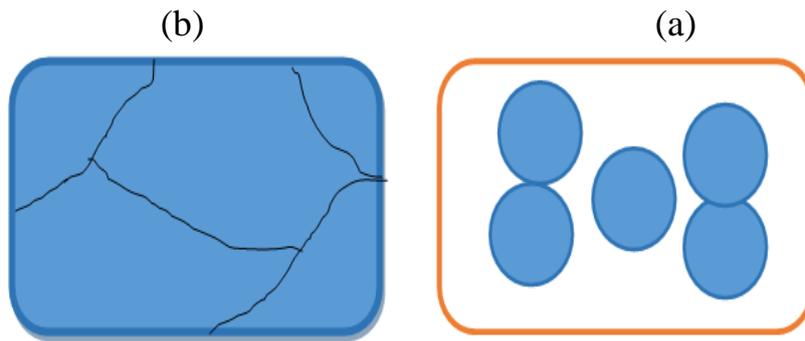
الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة [15].

❖ **الالتحام:** هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة و التحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الالتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثال زيادة درجة حرارة الركيزة). عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والانضمام إلى بعضها البعض، إذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الإتجاه ينتج عن هذا الالتحام توضع متعدد البلور، في الحالة المعاكسة طبقة رقيقة أحادية التبلور [3].



الشكل (9.11): رسم تخطيطي يوضح الالتحام [15].

❖ **النمو:** تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكل طبقة رقيقة، كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام، حيث يزيد نمو الجزر ويزيد اقترابها من بعضها (الزيادة في هذا النمو نحصل عليها عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة) تاركة فجوات على الركيزة. تكون بنية الطبقة في هذه المرحلة بشكل جزر غير متواصلة ثم إلى شبكة مسامية يتم بعدها تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات (الفراغات) [3].



الشكل (10.11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [15].

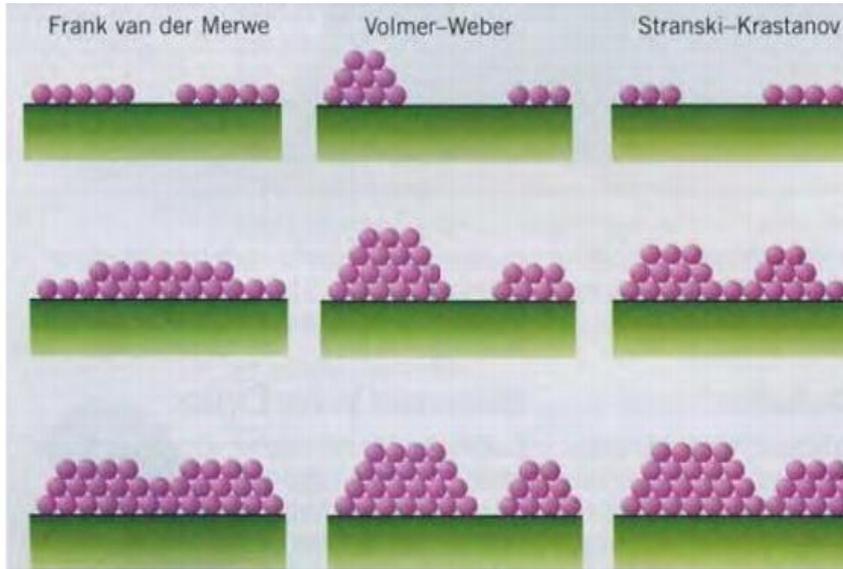
تم تصنيف أنماط النمو من قبل إرنيسست موير عام 1958 إلى ثلاث أقسام :

1. نمو ثلاثي الأبعاد (2D) طبقة أو نمو (Frank-Vander Merwe)، يحدث عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة. الذرات الأولى التي تصل إلى سطح الركيزة تتكثف وتشكل طبقة أحادية التي تغطي كامل السطح، وبعد ذلك نمو طبقة.

2. نمو ثلاثي الأبعاد (3D) أو نمو (Volmer-Weber) في هذا النمط من النمو أنوية صغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكيل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة. هذا النمط من النمو عادة ما يفضل لأن الذرات التي تشكل الطبقة المتوضعة تكون شديدة الالتصاق مع الركيزة مثل نمو طبقة من معدن على ركيزة عازلة.

3. نمو مختلط ويسمى نمو (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، النمو الأول ثنائي الأبعاد لتشكيل الطبقة الأولى أو الطبقات، ومع ذلك بما أن طاقة التفاعل

بين الذرات المتوضعة على السطح والركيزة تنخفض تدريجيا النمو يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد مع تشكيل الجزر كما هو موضح في الشكل (11.II) [3].



الشكل (11.II): أنماط نمو طبقة رقيقة [3].

8.II. تقنيات وصف الأغشية الرقيقة:

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عملا أساسيا في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات وصف الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، جهاز قياس المقاومة (الناقلية) ذو النقاط الأربعة... إلخ [2].

8.II.1. الخصائص البنيوية:

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [1].

8.II.1.1. حيود الأشعة السينية:

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

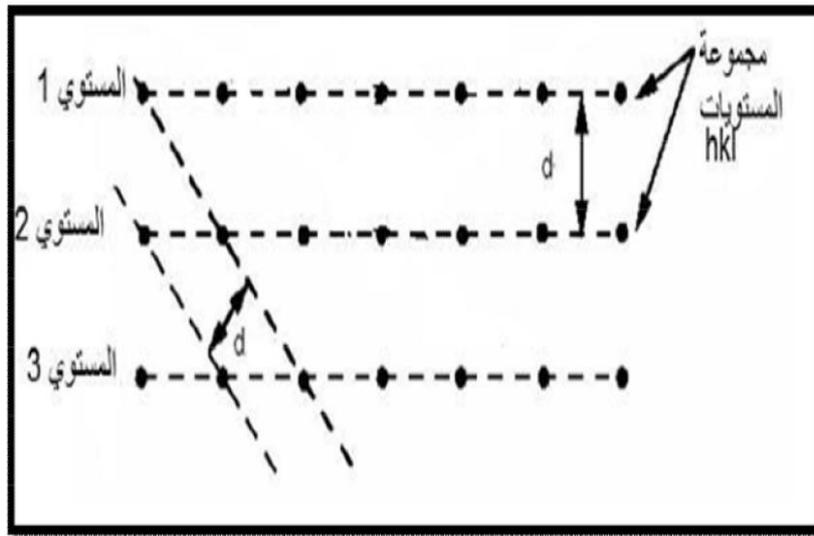
من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية والتركيبي الكيميائي والخواص الفيزيائية للشرايح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية وتسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية وحجم البلورات) للعينات المدروسة [10]. تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912م طول موجة الإشعاعات (X) انطلاقاً من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة [15].

2.1.8.II. مبدأ حيود الأشعة السينية:

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص الأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينات، بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة [18]. تعتمد هذه التقنية أساساً على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، فتحدد هذه الأشعة عن مسارها بعد ولوجها إلى العينة مشكلة بذلك شدات متفاوتة تسمى قمم الحيود للأشعة السينية. تنتج هذه الأخيرة من التدخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة المعينة [19].

3.1.8.II. المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية كما هو موضح في الشكل (12.II) [20].



الشكل (12.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [20].

4.1.8.II. قانون براغ:

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

وقد تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية [1]. وقانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة (1-II) [29] والشكل (13.II) يوضح رسم تخطيطي لقانون براغ:

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

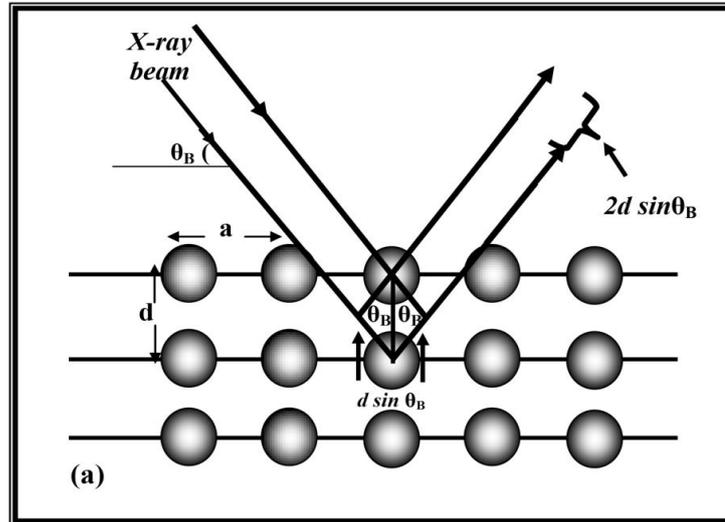
حيث :

θ : زاوية براغ.

λ : الطول الموجي.

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

n : عدد طبيعي ويمثل مرتبة الحيود.



الشكل (13.II): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين [16].

حيث إذا كانت n تساوي واحد فإن الحيود الأشعة يكون من الرتبة الأولى وكلما ازدادت رتبة الحيود فإن الشدة تقل، ويحدث الحيود لأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة (تعيّن من خلال d). ويمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج وتقاس زوايا الحيود

مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساويا أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن [2]:

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

5.1.8.II. جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (Diffraction Diagram)، 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 [2].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (14.II) وهو من نوع

(PROTO MANUFACTURING)

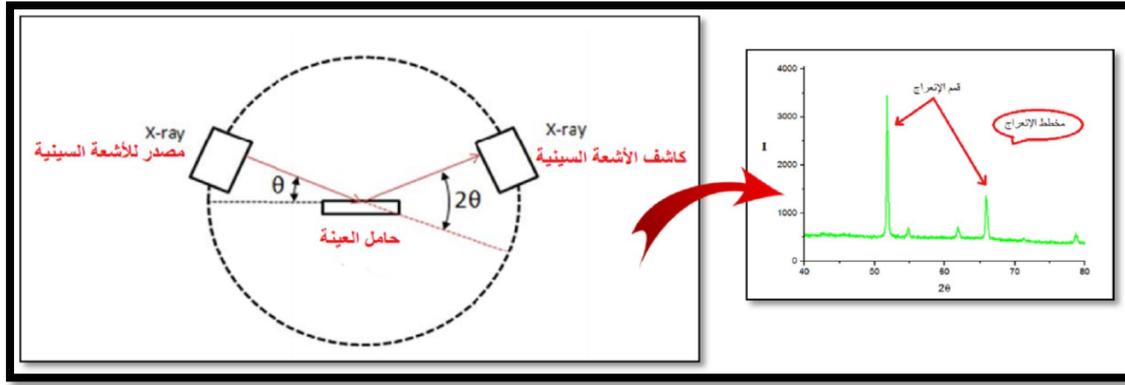
بإشعاع $(\lambda=1.54056 \text{ \AA}/\text{Cu K}\alpha)$ وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال $(20^\circ-80^\circ)$ يعمل عند (30KV) و $(0-20 \text{ mA})$.



الشكل (14.II): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم [15].

توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [2].

يمثل التركيب في الشكل (15.II) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون.



الشكل (15.11): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية [21].

6.1.8.11. المعلومات البنيوية:

➤ ثابت الشبكة (a):

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة [1]، حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d ومعاملات ميلر (h, k, l) [3]. ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد لتركيب (NiO) (a, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية إذ أن $(a=b=c)$ [1] وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية [29]:

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

➤ القد الحبيبي (D):

القد الحبيبي للأغشية يتعلق بكل من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة، حيث سمحت عبارة ديبي-شيرر (Scherrer) بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة X [12]، التي تعطى بحسب العلاقة التالية [27]:

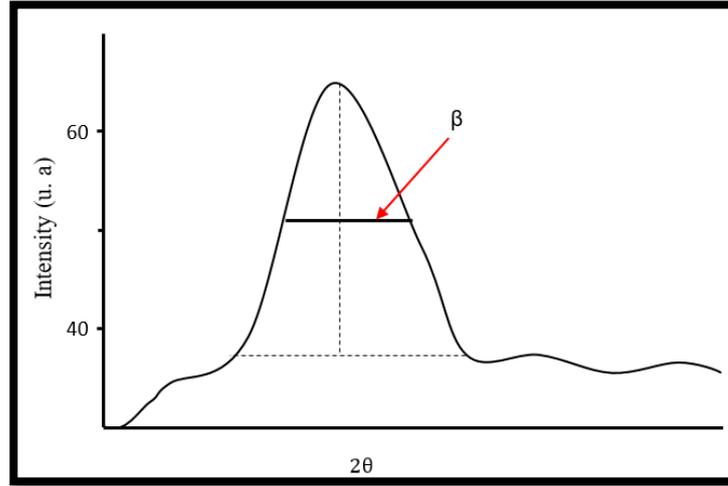
$$(4-II) \quad D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث :

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda=1.54056$).

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

θ : زاوية براغ.



الشكل (16.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [15].

➤ كثافة الإنخالات (δ):

الإنخال هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر. على خلاف العيوب النقطية كالشواغر و الذرات الخالية، فإن الإنخال ليس خللاً في التوازن الترموديناميكي وعليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية لتفسير التسبب في الإنخال [31]. تمثل كثافة الإنخال (δ) عدد خطوط الإنخال التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الإنخال ومربع القد الحبيبي (D)، ويتم حساب كثافة الإنخالات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [29]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5-II)$$

➤ الإنفعال المتوسط (ε):

يعبر الإنفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها. يتم تقدير قيم الإنفعال المتوسط (ε) للأغشية أكسيد النيكل وفق الصيغة التالية [30]:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (6-II)$$

حيث:

ε: هو الإنفعال المتوسط في الأغشية الرقيقة.

a₀: ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة.

a: ثابت الشبكة التجريبي.

➤ معامل النسيج (TC):

عادةً ما تكون البلورات عبارة عن مجاميع بلورية قد تنحرف اتجاهاتها بشكل كبير عن العشوائية الكاملة ، والتي يقال إنها تمتلك نسيجًا أي انحرافًا عن اتجاه النمو المفضل للبلور. يمكن تحديد معامل النسيج انطلاقًا من مقارنة شدة الانعراج للتوجهات المختلفة مع مخطط الإنعراج للمسحوق المرجعي. يمكن وصف التوجيه التفضيلي (TC) لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور من علاقة (Joseph and Manoj) باستخدام العلاقة التالية [29]:

$$(7-II) \quad TC(hkl) = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}$$

$I_{(hkl)}$: الشدة المقاسة.

$I_{0(hkl)}$: الشدة المقاسة الموجودة في بطاقة (JCPDS).

N : عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

II.2.8.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

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

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

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

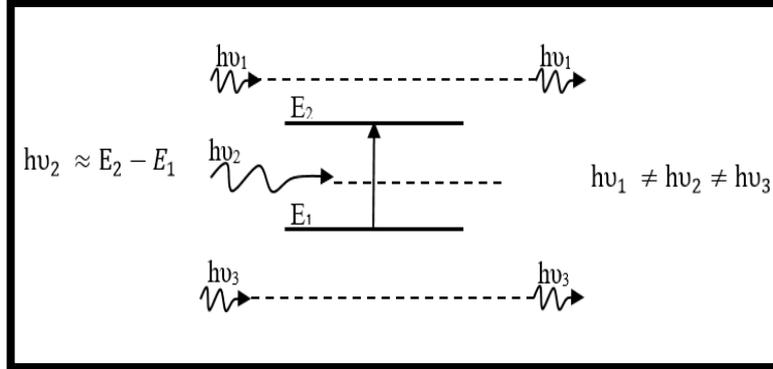
3/ الأشعة تحت الحمراء البعيدة : ($650-20 \text{ cm}^{-1}$)

إن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [20].

II.2.8.1. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية. إذ كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة

الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز والشكل (17.II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [8].

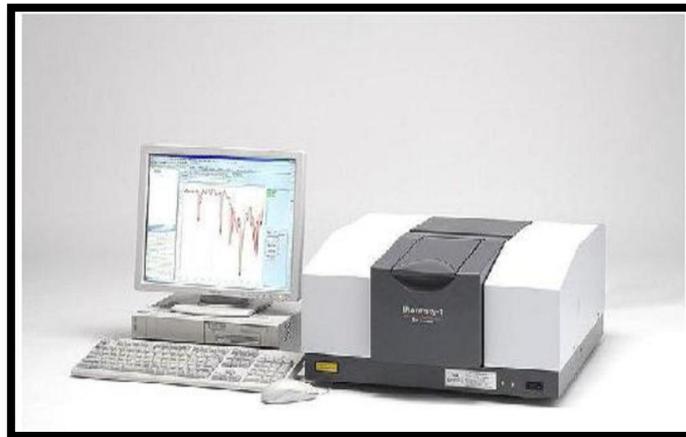


الشكل(17.II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [15].

فقط الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) مساوية لطاقة الانتقال ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [8].

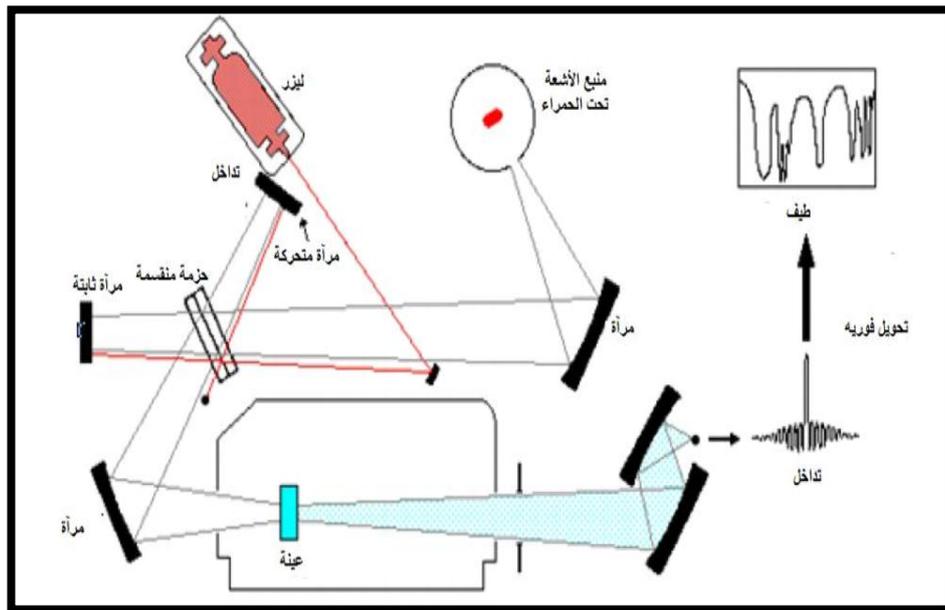
2.2.8.II. كيفية عمل الجهاز:

يستعمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، بحيث يحتوي على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآة عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآة أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [22]. الشكل (18.II) يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIMADZU Model Affinity1).



الشكل(18.II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [8].

يوضح الشكل (19.II) مخططاً لمطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية عمله [12].



الشكل (19.II): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [12].

3.8.II. الخصائص الضوئية:

تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها قياس النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الغشاء والفاصل الطافي [2].

1.3.8.II. التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

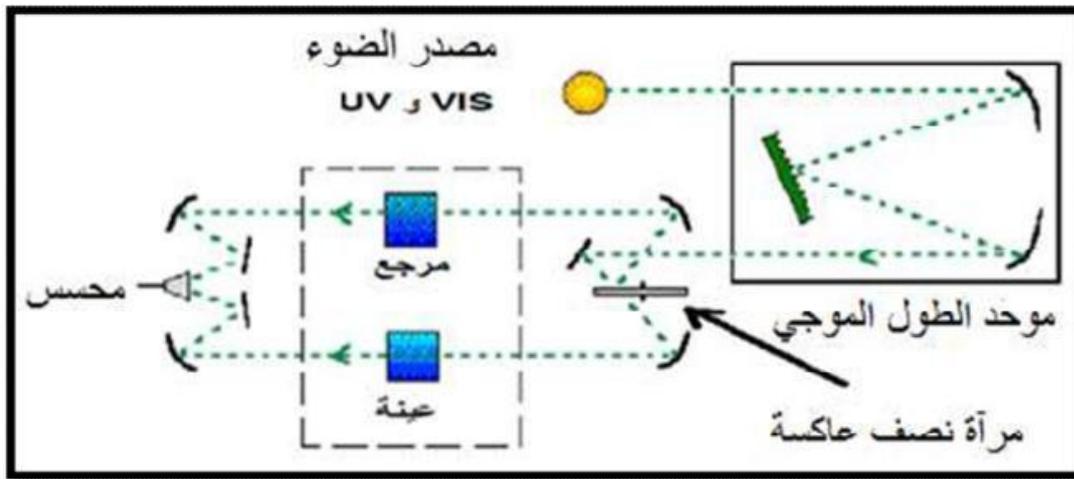
قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة يستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي [14]، حيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800 nm)، الأشعة فوق البنفسجية مجالها بين (200-350 nm).

لتحقيق هذه الدراسة نستخدم جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer) يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن - الديتيريوم) كما هو موضح في الشكل (20.II) [10].



الشكل(II.20): جهاز التحليل الطيفي(UV-VIS)[15].

حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي. بعد عملية معالجة الموجة تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج (كونه يمتص الضوء المرئي)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها [10]. يوضح الشكل (II.21) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي.



الشكل(II.21): تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي.

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقوي، معامل الانكسار... إلخ [2].

2.3.8.II. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة (8-II) [28]:

$$(8-II) \quad T = e^{-\alpha d}$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الغشاء الرقيق.

ويعطى معامل الإخماد بالمعادلة (9-II) [27]:

$$(9-II) \quad K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (8-II) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين [28-27]:

$$(10-II) \quad \alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right)$$

$$(11-II) \quad \alpha = 2.303 \frac{A}{d}$$

حيث A : الإمتصاصية.

3.3.8.II. تحديد الفاصل الطاقي:

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضور أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة. يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، ونقل في بعضها الآخر [25]. والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص α والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالتالي [27]:

$$(12-II) \quad (\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

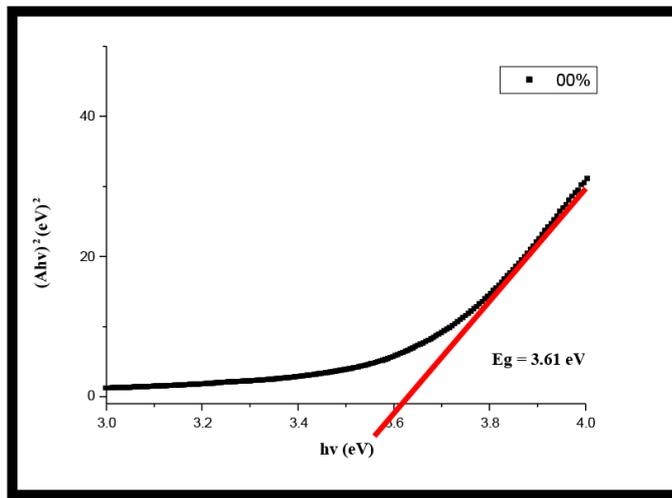
حيث:

B : ثابت.

Eg : الفاصل الطاقي ووحدته (eV).

hv : طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحنى بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون (hv) وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha hv)^2 = 0$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا يحقق المعادلة $(hv = E_g)$ ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [26].



الشكل (22.II): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل النقي [15].

4.3.8.II. تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة [24]، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (13-II) [27]:

$$(13-II) \quad \alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{hv}{E_u}\right)}$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة (14-II):

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

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

E_u : طاقة أورباخ.

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

5.3.8.II. قياس السمك وقرينة الانكسار:

من أجل حساب سمك وقرينة انكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم، يمكن إستخدام برنامج (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك وقرينة الانكسار لأغشية المحضرة انطلاقا من قيم النفاذية [2].

4.8.II. الخصائص الكهربائية:

تم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المطعمة والنقية عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومة والناقلية النوعية للعينة [15].

1.4.8.II. تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسابرين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة s التي تفصل بين هذه النقاط أكبر وبكثير من سمك الشريحة (d)، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة [15]:

$$(15-II) \quad \frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d}$$

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

d: سمك الغشاء الرقيق.

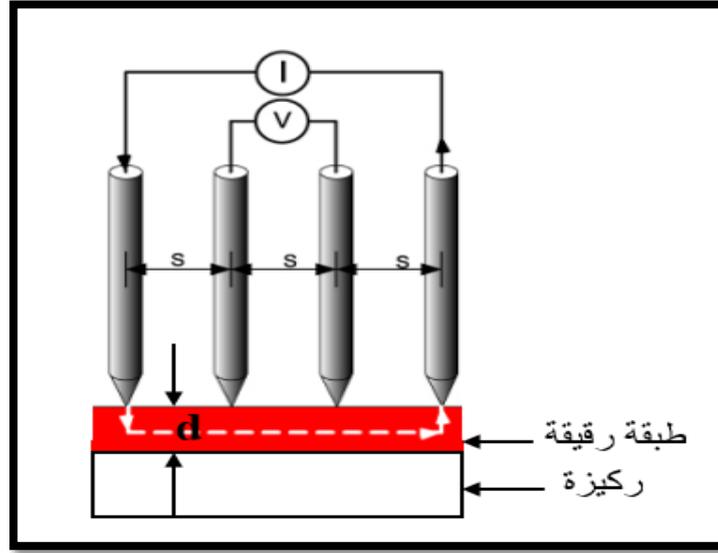
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω).

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

وبتعويض قيمة K في العلاقة (15-II) نتحصل على العلاقة (16-II) التي تسمح بحساب المقاومة:

$$(16-II) \quad \rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \right) \cdot d$$

الشكل (23-II) يوضح تقنية المسابر الأربعة.



الشكل (23.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [15].

9.II. الخلاصة:

تناولنا في هذا الفصل دراسة عامة للأغشية الرقيقة من حيث مفهومها وأبرز تقنيات ترسيبها بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، حيث أن استخدام طريقة معينة يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة، بالإضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة من أشعة سينية (XRD) وكذلك UV-VIS، IR، تقنية المسابر الأربعة، والتي تمكن من إستخراج الخواص البنيوية، الضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة.

مراجع الفصل الثاني

مراجع باللغة العربية

- [1] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [2] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [3] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [4] خ. مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم باللانثانوم (La) والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2016.
- [5] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [6] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [8] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.
- [10] س. رحمان، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [11] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [12] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [15] ج. بوضييع صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [16] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [20] س. بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2012.
- [22] ك. محمد صلاح الدين، دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha-Fe_2O_3$) المطعم بالكوبالت (Co)، جامعة الوادي، 2018.
- [23] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [25] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Cu)، المحضرة بطريقة APCVD المجلد 5، العدد 2، 2012.

- [7] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère, Université Mohamed Kheider, Biskra, 2013.
- [9] A. Djadel, l'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider, Biskra, 2012.
- [13] B. Azzououm Ahmed, Etude des couches minces du monoxude de nickel NiO, Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie Mouhamed Boudiaf, Oran, 2014.
- [14] B. Hakim, Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdas, 2010.
- [17] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine.
- [18] P. Iman, Synthesis and characterization of Fe-Ni-Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor, doctorate thesis, University Shimla-171005, 2012.
- [19] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine 1, Constantine, 2009.
- [21] B. D. Cullity, Element of X-ray Diffraction, Second Edition, Addison Wesley, London, 1978.
- [24] B. Nacer, Comparation des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, 2013.
- [26] B.K. Mohammed, Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J. Technology, Vol. 30, No. 6, 2012, p. 140.
- [27] F. Yakuphanoglu, S. Ilıcan, M. Caglar, Y. Caglar, The determination of the optical band and optical constant of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2180-2185.
- [28] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aide, Structural and optical properties of CdS thin films.
- [29] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the structural parameters of (NiO) films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 10, No. 3, 2014, p. 17-26.
- [30] M. Mekhnache, A. Drici, L. S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. C. Bernede and M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, J. Superlattices and Microstructures, Vol. 49, No. 5, (2011), 510-518.

[31] A. F. Saleh, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, I. J. Application or Innovation in Engineering & Management, Vol. 2, No. 1, (2013),p. 16-21.

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

III. الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج

1.III. مقدمة:

نعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا هذا حيث نقدم وصفا موجزا لنظام الرش بالانحلال الحراري المستعمل لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت بنسب مختلفة (0, 3, 6, 9, 12 at.%). كما يتضمن عرضا لنتائج المعاينة وتحليل الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية (النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ، الناقلية الكهربائية... إلخ) لهذه الأغشية باستعمال عدة تقنيات وتجهيزات نذكرها في ما يلي:

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

2.III. ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

بهدف دراسة الخواص البصرية والبنيوية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالكوبالت (Co) يتم ترسيب هذه الأخيرة على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري. فباستخدام نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للنيكل وكلوريد الكوبالت $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للكوبالت (Co).

تعتمد طريقة الرش بالانحلال الحراري الكيميائي على عدة عوامل أهمها:

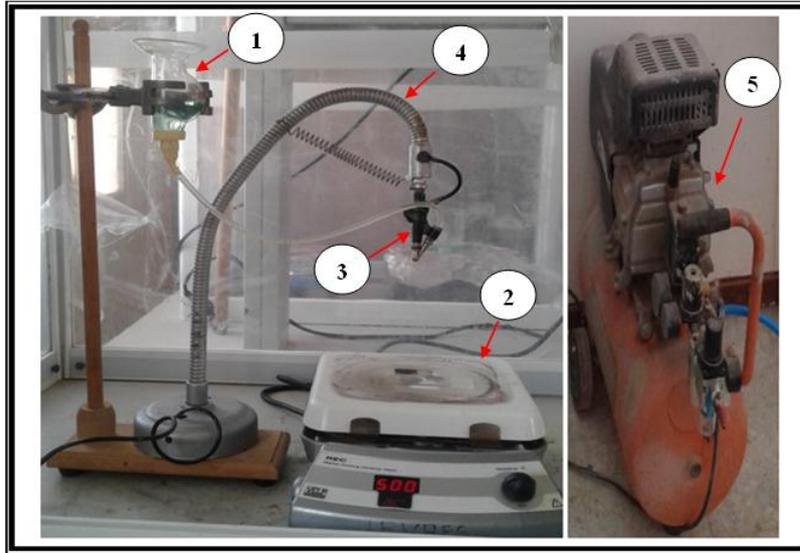
- نوع المواد الأولية.
- نوع الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- الضغط.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

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

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

الشكل (1.III) يوضح التركيب التجريبي للرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعمل، حيث تستخدم وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة وبعضها مصنوع محليا. إن العمل على ترسيب

أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) تم إنجازها على مستوى مخبر استغلال وتأمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي.



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

حيث يحوي التركيب على العناصر الأساسية التالية:

1. **خزان المحلول:** وهو عبارة عن خزان زجاجي بسعة (20 mL) مفتوح من الأعلى، توضع فيه المواد المراد رشها ويتم رفعه بواسطة حامل بحيث يثبت بواسطة ماسك قابل للحركة صعودا ونزولا وكذلك يمينا ويسارا.
2. **السخان الكهربائي:** يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارية معينة، حيث يعمل في مدى حراري يتراوح بين (200-500 °C) به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي. ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ إن وضع الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى تكسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الصدم الحراري إذ الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية كبير.
3. **جهاز الرش:** هو جهاز به ثلاث فتحات الفتحة الأولى هي فتحة المحلول و تكون موصولة بالخزان عن طريق أنبوب رقيق، والفتحة الثانية للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية. يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام في فتحة المحلول. يوضح الشكل (2.III) صورة لجهاز الرش.



الشكل (2.III): صورة لجهاز الرش المستعمل

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

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

2.2.III. تحضير الأغشية الرقيقة:

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

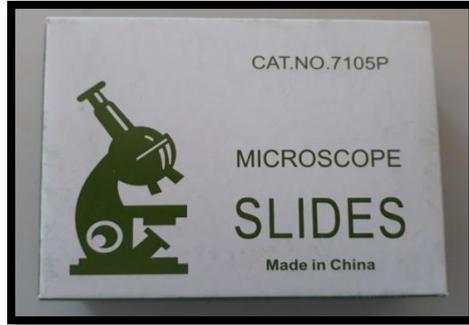
خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر (Ni) ومصدر (Co) هو كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ومن أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة تم تطبيق عدة شروط تجريبية أهمها:

- ضبط درجة حرارة الركيزة في حدود 500°C .
- معدل رش المحلول (1.5 mL/min)، حيث يؤثر هذا الأخير في تجانس الغشاء.
- الرش لمدة (1 min) وتليها فترة توقف لمدة (1 min)، حيث لا يمكن الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها.
- المسافة العمودية بين القاعدة الزجاجية ونهاية جهاز الرش (53.5 cm) تقريبا.
- ضغط الهواء (2 bar).

2.2.2.III. تهيئة القواعد الزجاجية:

القواعد الزجاجية المستخدمة عبارة على شرائح ميكروسكوبية (GROUND EDGES) ذات السمك (1-1.2 mm) ومساحة ($25.4 \times 76.2 \text{ mm}$). تمر عملية تنظيف الركائز بمراحل عدة

لضمان جودة التنظيف وذلك لما لها من أثر بالغ الأهمية في تبلور مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الملوثات على سطح القاعدة الزجاجية يؤثر سلباً جودة الأفلام المحضرة، حيث تغمر القواعد الزجاجية في وعاء يحتوي على حمض HCl لمدة (5 min) وباستعمال ملقط خاص توضع في وعاء آخر يحوي على الأستون أو الميثانول، ثم تغسل جيداً بالماء المقطر وتجفف باستعمال المناديل الورقية والمجفف الهوائي. الشكل (3.III) يوضح الركائز الزجاجية المستعملة.



الشكل(3.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

3.2.2.III. تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية NiO:

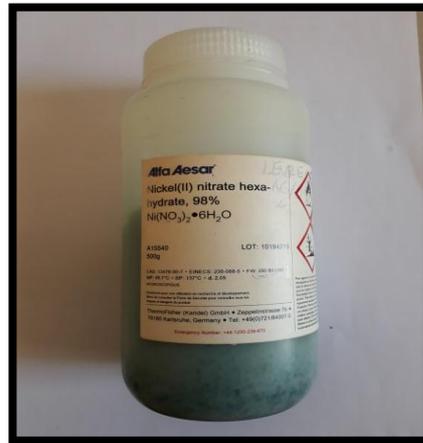
تم ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) إنطلاقاً من محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كتلته المولية ($M=290.8 \text{ g/mol}$) وكثافة ($d=2.05$)، فبغرض تحضير محلول ذو حجم ($V=10 \text{ mL}$) بتركيز مولّي ($C=0.2 \text{ mol/L}$) نستعمل العلاقة (1-III) للحصول على الكتلة m .

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

C : التركيز المولي (mol/L).

M : الكتلة المولية (g/mol).

V : حجم المحلول (L).



الشكل(4.III): مادة نترات النيكل.

4.2.2.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تم تحضير محلول التطعيم انطلاقاً من مسحوق كلوريد الكوبالت كمصدر للكوبالت ذو الصيغة $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ وكتلة مولية $(M=237.93 \text{ g/mol})$ ولتحضير المحلول تم أخذ كتلة قدرها (0.476 g) باستخدام العلاقة (I-III) وذلك بغرض الحصول على محلول تركيزه $(C=0.2 \text{ mol/L})$. لتطعيم أكسيد النيكل بالكوبالت تم تطبيق النسب الحجمية بين محلول التطعيم والمحلول الأساسي ذو الحجم $(V_1=10 \text{ mL})$ والتركيز $(C=0.2 \text{ mol/L})$ كما توضحه المعادلة (II-2):

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

V_1 : حجم المحلول الأساسي (محلول نترات النيكل).

V_2 : حجم محلول التطعيم (محلول كلوريد الكوبالت).

at.%: النسبة المئوية الذرية للتطعيم.



الشكل (III.5): مادة كلوريد الكوبالت.

الجدول (III.1): أحجام المحلول المطعم اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.

1.2	0.9	0.6	0.3	0	حجم المحلول المطعم (mL)
12	9	6	3	0	(Co:NiO) at.%

ولضمان الذوبان التام لكلا المحلولين تم استخدام خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة زمنية كافية في حدود (30 min) تضمن عدم وجود رواسب، يوضح الشكل (III.6) خطوات تحضير المحلول.

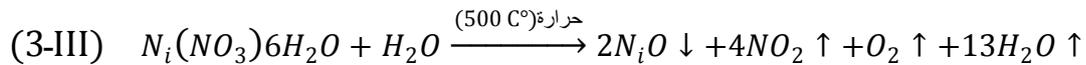


الشكل(6.III): خطوات تحضير المحلول.

5.2.2.III. ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير المحلول المراد ترسيبه وتنظيف الركائز وتجهيز منظومة الرش نبدأ عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر بمجموعة من الخطوات وهي:

- ✓ توضع الركائز الزجاجية فوق السخان الكهربائي ويفتح السخان حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة (500°C)، وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ بعد تسخين الركيزة يرش المحلول لمدة (1 min) فقط تجنب للتبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية ويعقبها فترة توقف لمدة (1 min) لضمان عودة درجة حرارة القاعدة إلى القيمة الأصلية، وهكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب. يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية [13]:



- ✓ بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب الفرق في درجة الحرارة.

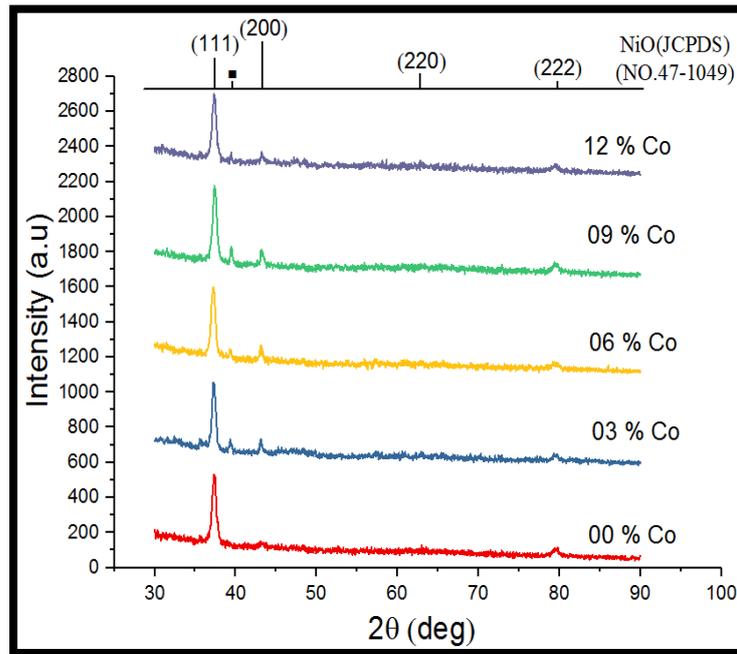
3.III. الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:

1.3.III. إنعراج الأشعة السينية:

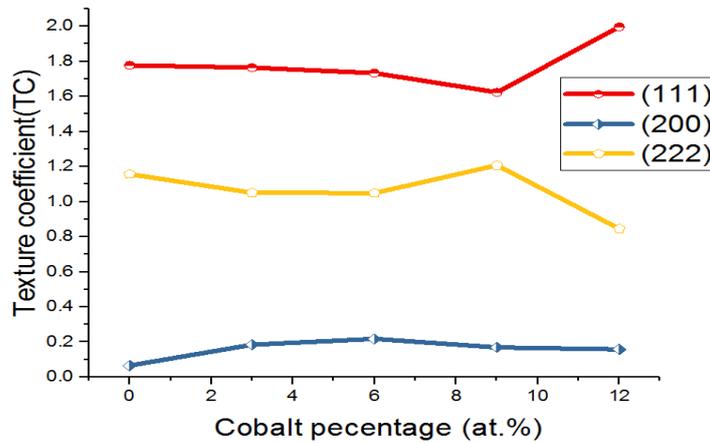
الشكل (7.III) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) والمطعمة بالكوبالت (Co) بنسب مختلفة والمحضرة بدرجة حرارة 500°C ، عند تحليل هذه المنحنيات يتم التعرف على مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخل بناء. من خلال نتائج طيف الأشعة السينية (XRD) المحصل عليه يتضح بأن أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة متعددة التبلور وتمتلك ثلاث قمم مميزة جميعها تعود إلى أغشية أكسيد النيكل مكعب التركيب

(CFC) والذي ينتمي إلى المجموعة الفضائية (Fm3m) وذلك من خلال مطابقتها مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049)، حيث تمتلك إتجاه مفضلا (111) بالنسبة لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة، في مجال الزاوية (2θ) (37.302-37.466) وهو ما توضحه قيم معامل النسيج المبينة في الشكل (8.III) والتي تم حسابها من العلاقة (7.II).

أما بالنسبة للاتجاهات الأخرى (200) و (222) فعند مجال الزوايا $(43.072-43.291^\circ)$ و $(79.553-79.664^\circ)$ على التوالي مع ظهور طور ثانوي في العينات المطعمة يعود لأكسيد الكوبالت (CoO_2) عند المتجه $(60\bar{2})$ الموافق للزاوية $2\theta=39.4^\circ$ وذلك من خلال مطابقتها مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 98-008-7942). يتضح من الشكل (7.III) بأن ارتفاع القمم الثانوية ازداد مع زيادة نسبة التطعيم بالكوبالت (Co) وهذا يعني أن التطعيم عمل على ترميم بنية الأغشية وهذا السلوك يتفق مع نتائج البحوث السابقة [1].

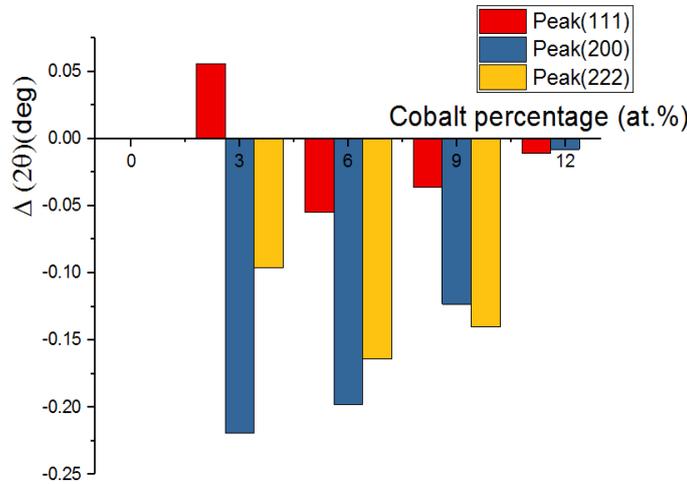


الشكل (7.III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت.



الشكل (8.III): قيم معامل النسيج لجميع قمم الأغشية الرقيقة المطعمة بالكوبالت

يوضح الشكل (9.III) تغيرات قيم زاوية الحيود بدلالة نسب التطعيم. نلاحظ أن موضع قمم زوايا الحيود يتغير بتغير نسبة التطعيم، بحيث أدى إلى تحويل معظم قيم الزوايا نحو قيم منخفضة كما أدى انخفاض الفرق الزاوي $\Delta 2\theta = 2(\theta_{Co:NiO} - \theta_{NiO})$ إلى انزياح الزاوية في حالة التطعيم بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة.



الشكل(9.III): تغيرات قيم $\Delta 2\theta$ بدلالة نسب التطعيم.

2.3.III. تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) في جميع الاتجاهات (111)، (200) و (222) بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (1-II)، إذ وجد أن قيم المسافة بين المستويات الذرية للأغشية النقية والمطعمة بالكوبالت في الإتجاه (111) في حدود (2.41 \AA) وفي الإتجاه (200) في حدود (2.09 \AA)، أما في الإتجاه (222) فقيمها في حدود بين (1.205 \AA). من خلال الجدول (2.III) نلاحظ أن التطعيم بذرات الكوبالت أدى إلى الزيادة في قيمة المسافة الشبكية (المسافة بين المستويات البلورية) (d)، وهذا التغيير يعزى إلى اختلاف الأقطار الأيونية للنikel والكوبالت حيث ($r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$) و ($r_{Co^{2+}} = 0.745 \text{ \AA}$) [14] وهذا يعني اندماج ذرات الكوبالت في الهيكل البلوري لغشاء (NiO) [2].

تم حساب ثابت الشبكة (a) لأغشية أكسيد النikel النقي (NiO) والمطعم بالكوبالت (Co) باستخدام العلاقة (4-III) ثم حساب قيمته المتوسطة لجميع الأغشية:

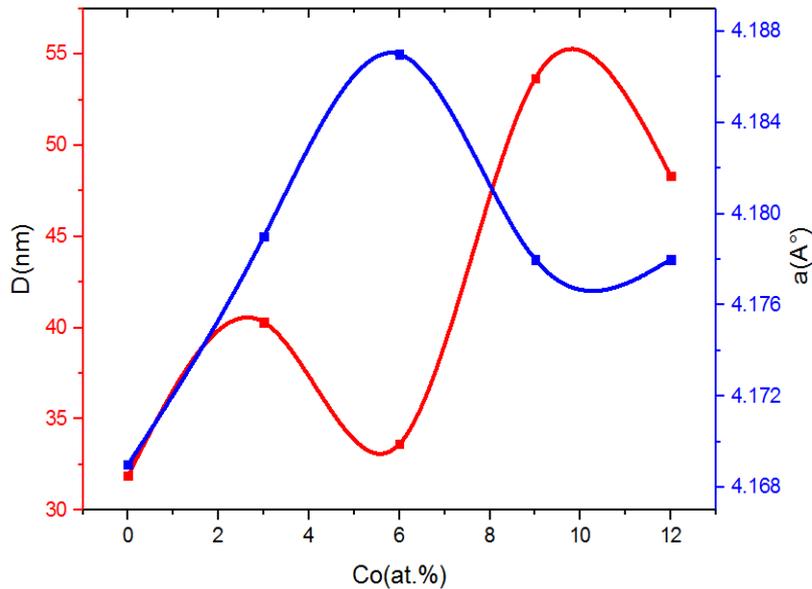
$$(4-III) \quad d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

يظهر الجدول (2.III) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد النikel النقي (NiO) والمطعم بالكوبالت (Co). نلاحظ من خلال الجدول أن هناك تقارب كبير بين قيم ثابت الشبكة (a) المتحصل عليها تجريبياً و القيم النظرية (المتحصل عليها من بطاقة JCPDS)، ($a_{th} = 4.177 \text{ \AA}$). نلاحظ نقصان قيمة ثابت الشبكة (a) عند الغشاء النقي لـ (NiO) ($a_p = 4.169 \text{ \AA}$) مما يعني أن هناك إنفعالا كسبياً أي انضغاطاً في الشبكة البلورية وهو ما تشير إليه القيمة السالبة للإنفعال المتوسط مما يعني أن هذا

الفيلم يخضع لإجهادات كبلية. بينما في حالة العينات المطعمة نلاحظ زيادة طفيفة في قيم ثابت الشبكة بالنسبة للعينات المطعمة بـ (3, 9, 12 at.%) في حين تكون هناك زيادة معتبرة بالنسبة للعينات ذات التطعيم (6 at.%) مما يعني أن هناك إجهاد سحب أي تمددا في الشبكة البلورية لجميع العينات المطعمة وهو ما تشير إليه القيم الموجبة للانفعال المتوسط، ويفسر ذلك بأن هناك استبدالاً لشوارد النيكل (Ni^{+2}) بشوارد الكوبالت (Co^{+2}) وهذا ما يؤدي إلى الرفع من حجم البلورة.

3.3.III. القد الحبيبي:

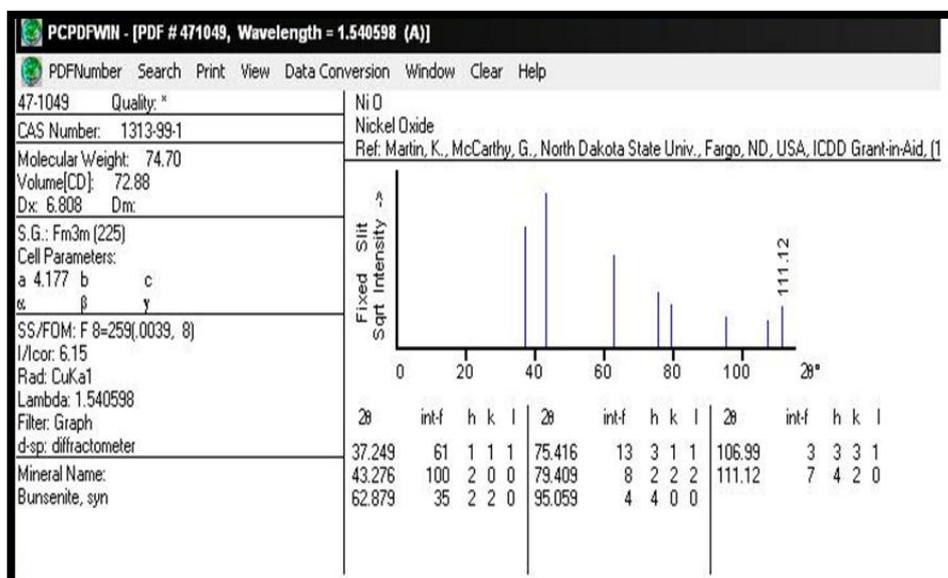
قد تم حساب قيمة منتصف عرض أعلى قمة استناداً إلى الشكل (16.II) الذي يوضح كيفية تعيين قيمة منتصف عرض أعلى قمة β انطلاقاً من طيف إنعراج الأشعة السينية، وقد وجد أن قيمه تتراوح بين (0.118–0.827 nm). بينما تم حساب القد الحبيبي باستخدام العلاقة (4-II) لكافة الأغشية المحضرة في جميع الاتجاهات (111)، (200) و (222)، حيث أن قيمه تتراوح ما بين (31.894-53.672 nm). يوضح الشكل (10.III) تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة بنسب التطعيم. حيث نلاحظ توافقا في تغير القد الحبيبي وثابت الشبكة في الحالة النقية بينما نلاحظ أن هناك تناسباً عكسياً بينهما في حالة العينات المطعمة، مما يعني أن التبلور الجيد (تزايد قيم القد الحبيبي) قد أدى إلى إنقاص قيمة ثابت الشبكة والعكس بالعكس عند مختلف نسب التطعيم بالكوبالت.



الشكل (10.III): منحنى تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة بنسب التطعيم.

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

D(nm)	FWHM β (°)	a(A°)	hkl	d_{hkl} (A°)	2θ (°)			
-----	-----	4.177	111	-----	37.249	NiO(JCPDS47-1049)		
-----	-----		200	-----	43.276			
-----	-----		222	-----	79.409			
31.894	0.118	4.169	111	2.400	37.466	00%	NiO :Co	
	0.708		200	2.090	43.291			
	0.827		222	1.204	79.608			
40.312	0.108	4.179	111	2.410	37.37	03%		
	0.288		200	2.098	43.072			
	0.76		222	1.203	79.664			
33.644	0.236	4.187	111	2.411	37.302	06%		
	0.236		200	2.099	43.093			
	0.354		222	1.209	79.553			
53.672	0.118	4.178	111	2.408	37.3506	09%		
	0.118		200	2.095	43.168			
	0.59		222	1.205	79.572			
48.318	0.111	4.178	111	2.410	37.326	12%		
	0.18		200	2.094	43.283			
	0.472		222	1.204	79.597			



الشكل(11.III): البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049).

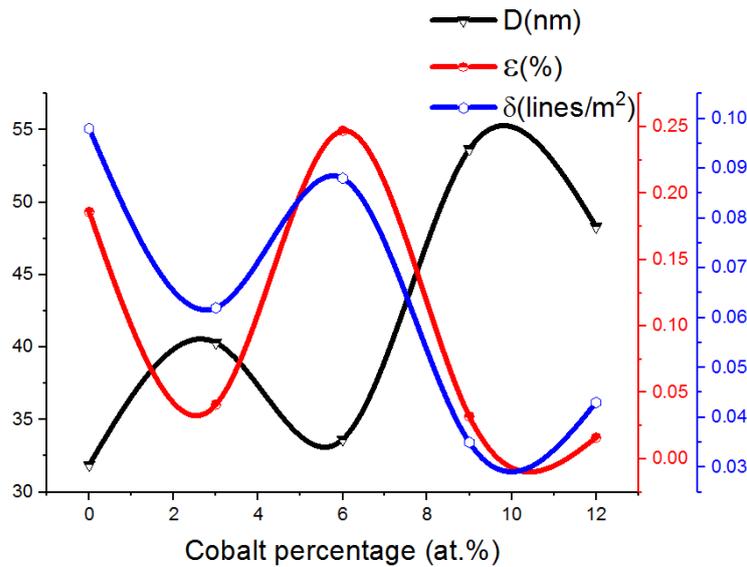
4.3.III. كثافة الإنخلاع والإنفعال المتوسط:

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

يوضح الشكل (12.III) التأثير السلبي للعيوب البلورية (الانفعال والانخلاع) على القد الحبيبي بمختلف نسب التطعيم إذ نلاحظ الترابط والتوافق الواضح بين التغيرات في متوسط الانفعال والانخلاع من جهة. ومن جهة أخرى نلاحظ التناسب العكسي بين تغيراتهما وتغيرات القد الحبيبي مما يعني تأثيرهما السلبي على جودة تبلور الأغشية المحضرة.

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

$\delta(\text{lines/m}^2) \cdot 10^{16}$	ϵ (%)	D(nm)	a(Å)	Co (at.%)
0.098	-0.186	31.890	4.169	00
0.062	0.041	40.312	4.179	03
0.088	0.247	33.644	4.187	06
0.035	0.032	53.672	4.178	09
0.043	0.016	48.318	4.178	12

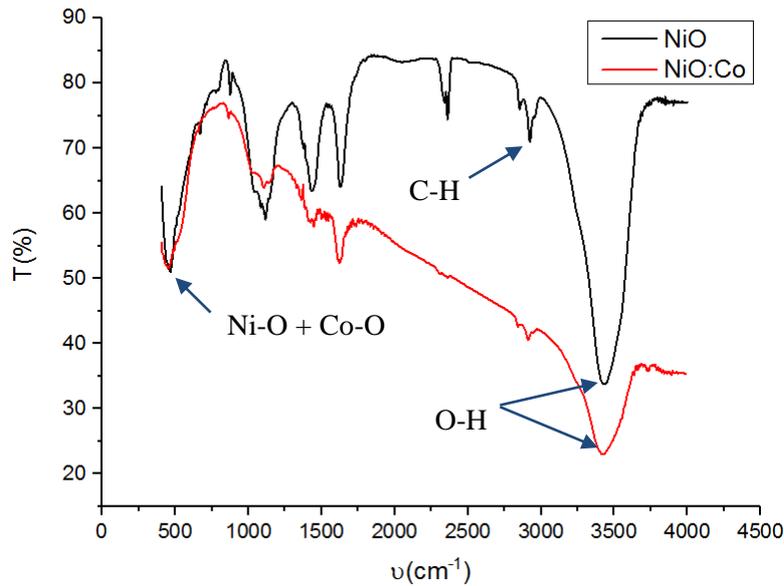


الشكل(12.III): العلاقة بين حجم البلورات ، متوسط الانفعال وكثافة الإنخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت بنسب مختلفة.

4.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تم مسح مجال الترددات cm^{-1} (400-4000) بواسطة جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity1) وهذا في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي، حيث أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه سوف نستخدم هذه الخاصية للتحقق من الرابطين الكيميائيتين (Ni-O) و (Co-O) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالكوبالت.

تحدد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (13.III) وبالتالي التأكد من وجود الرابطين الكيميائيتين (Ni-O) و (Co-O). والجدول (4.III) يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.



الشكل (13.III): طيف (FTIR) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالكوبالت.

الجدول (4.III): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.

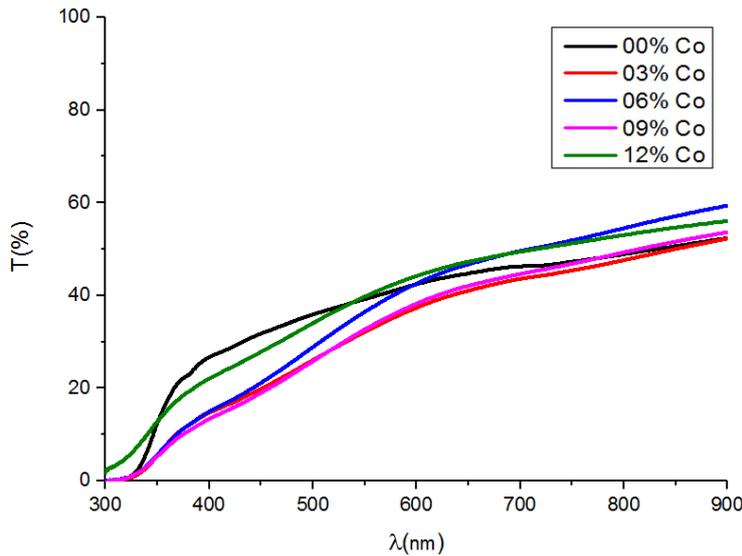
FTIR		
المرجع	نوع الرابطة	التردد (cm^{-1})
[11]	Ni-O	466.77
	Co-O	470.63
[3]	O-H	3425.58
[4]	C-H	2924.09

5.III. الخصائص الضوئية:

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

III.1.5. النفاذية:

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة والمطعمة بالكوبالت (Co) بأربع نسب مختلفة. يوضح الشكل (III.14) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية. توضح النتائج أن قيم النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350 nm) ومن ثم تبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجياً تبعاً لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400-700 nm). تظهر النتائج أن أكسيد النيكل النقي له نفاذية تقارب (50%). ضمن الأطوال الموجية (350-550 nm) تأخذ قيم النفاذية لأكسيد النيكل النقي أعلى قيمة لها، ثم سرعان ما تزداد هذه القيم عند نسب التطعيم (6%, 12%) ضمن الأطوال الموجية (550-900 nm). يعود النقصان في النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة إلى أن الإمتصاص يكون عالي ضمن هذا المجال، ذلك أن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الإمتصاص الأساسي (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الأغشية، حيث تختلف حافة الإمتصاص باختلاف نسبة التطعيم إذ أدت زيادة التطعيم إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الأحمر. وعند الأطوال الموجية الطويلة تكون هذه الأخيرة شفافة أي نقصان في عدد الإنتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ، إذ أن الطاقة الضوئية أقل من حافة الإمتصاص وهذا ما يؤدي إلى زيادة النفاذية [7].

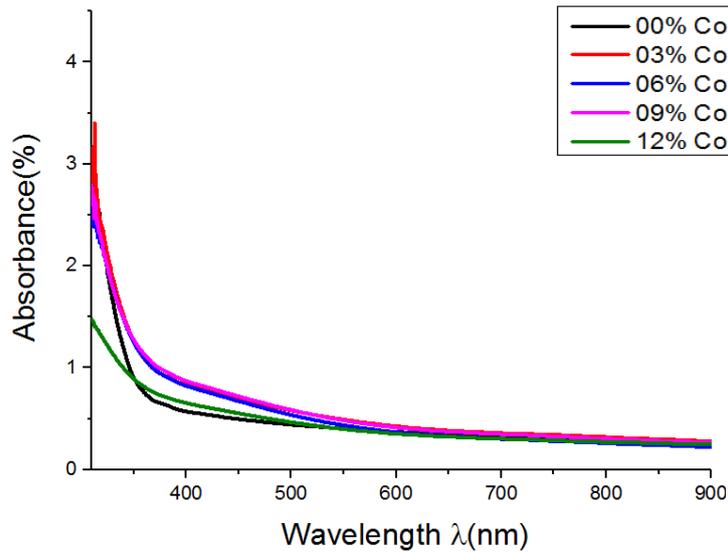


الشكل (III.14): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت (Co:NiO).

III.2.5. الإمتصاصية:

يوضح الشكل (III.15) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت بنسب متفاوتة، حيث تمت دراسة قياسات الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية. تبين النتائج أن الامتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي حيث تأخذ أعلى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة وهذا يعود إلى إمتصاص 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، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتون [5].



الشكل (15.III): أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Co :NiO).

3.5.III. تحديد سمك الأغشية:

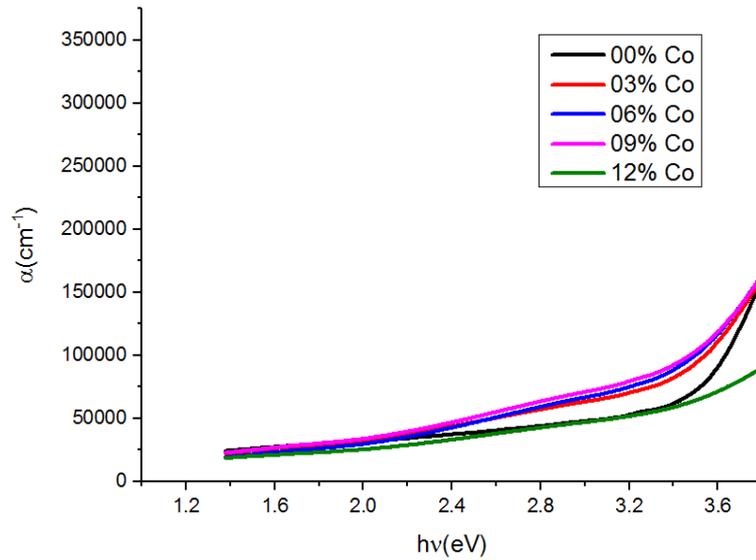
بغرض تحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت تم استخدام برنامج محاكي (Hebal Optic) يسمح بحساب سمك الأغشية انطلاقاً من قيم النفاذية. يوضح الجدول (5.III) قيم سمك الأغشية المحضرة لمختلف العينات.

الجدول (5.III): قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.

Co(%)	00	03	06	09	12
السمك (nm)	264	288	269	268	305

4.5.III. معامل الامتصاصية:

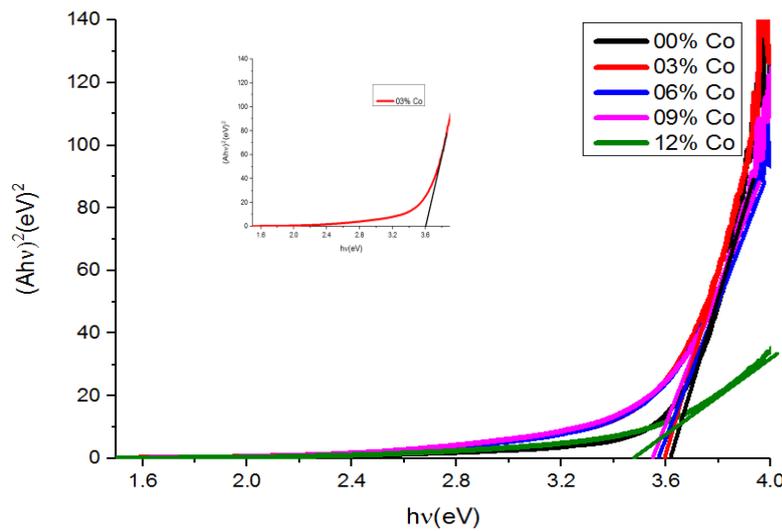
تم حساب قيم معامل الامتصاص باستخدام العلاقة (11.II) انطلاقاً من أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت (Co:NiO)، ورسمت العلاقة البيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما يوضحه الشكل (16.III). من خلال الشكل نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد تدريجياً لكل نسب التطعيم لجميع الأغشية المحضرة، ويفسر هذا التزايد في قيم معامل الامتصاص إلى أن التطعيم أدى إلى إنقاص قيمة فجوة الطاقة البصرية وبالتالي زيادة حاملات الشحنة وحصول انتقالات مباشرة [6].



الشكل (16.III): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل.

5.5.III. الفاصل الطاقى:

يتم تحديد الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة من خلال علاقة ($Tauc$) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(A h\nu)^2$ وفقاً لتغير ($h\nu$) كما يوضحه منحنى الفاصل الطاقى لمنحنى نسبة التطعيم (3%). يوضح الشكل (17.III) منحنى تغيرات $(A h\nu)^2$ بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت بنسب مختلفة.



الشكل (17.III): منحنى تغيرات $(A h\nu)^2$ بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة.

يوضح الجدول (6.III) قيم الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت بنسب مختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها أنها تتناقص تدريجياً بزيادة نسبة التطعيم من (3.61eV) إلى غاية (3.48eV). يفسر هذا بأن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية أعلى

حزمة التكافؤ أدت إلى توسيع ذبول حزمة الطاقة. مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة وبالتالي زيادة في الإنتقالات الإلكترونية ومن ثم نقصانا في قيم فجوة الطاقة البصرية [2].

الجدول(6.III): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالكوبالت.

12	09	06	03	00	Co(%)
3.48	3.56	3.57	3.6	3.61	Eg(eV)

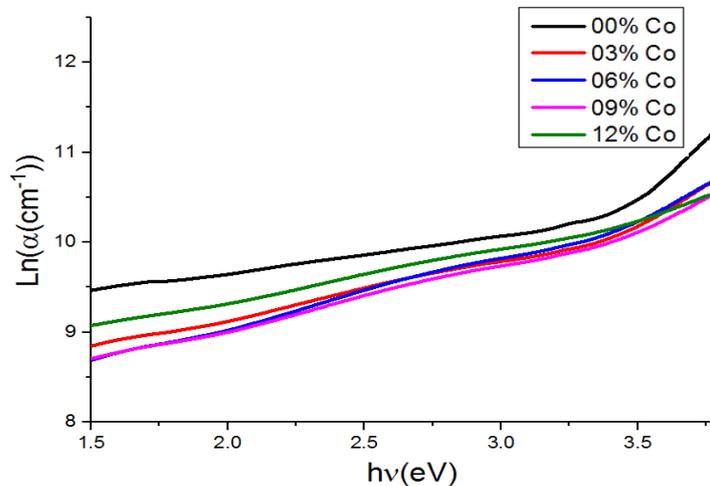
6.5.III. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة(5-III):

$$(5-III) \quad \alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)}$$

حيث α_0 ثابت، يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون $(h\nu)$ للأغشية المحضرة كما موضح في الشكل (18.III)، حيث طاقة أورباخ (E_U) تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص.

يظهر الجدول (7.III) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة بالكوبالت. فمن خلال الجدول يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب التطعيم وقيمتها تتراوح ما بين(0.3529-0.915 eV) تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم والذي أدى إلى النقصان في قيمة الفاصل الطاقى، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى، وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وهو ما يتوافق مع الدراسات السابقة [5].

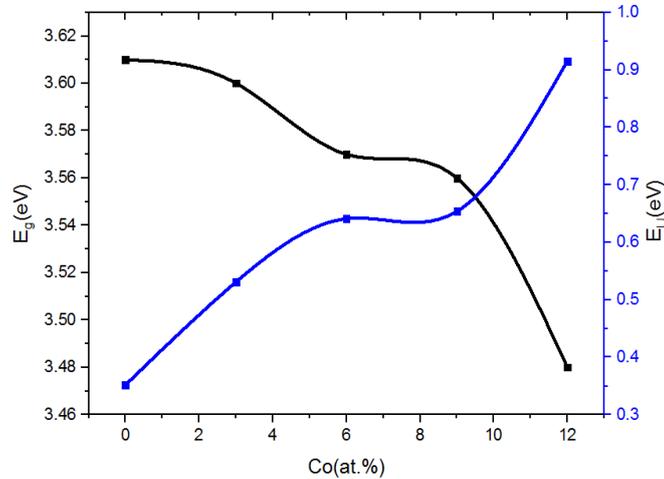


الشكل(18.III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالكوبالت.

الجدول(7.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالكوبالت بنسب مختلفة.

Co(%)	00	03	06	09	12
$E_U(eV)$	0.3529	0.5311	0.6411	0.6548	0.915

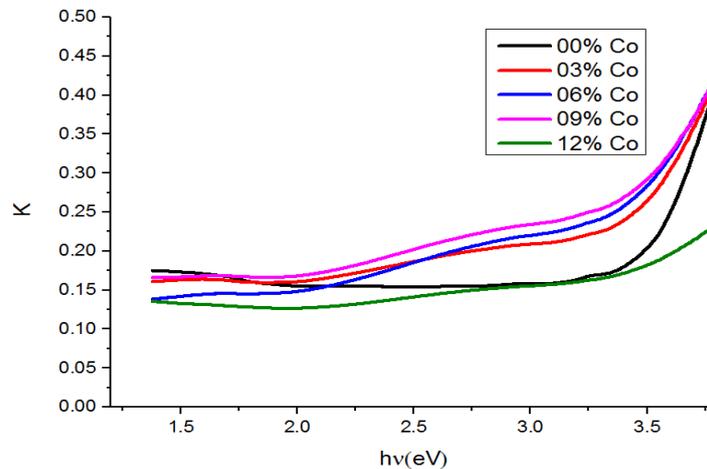
يوضح الشكل (19.III) منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.



الشكل(19.III): منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.

7.5.III. معامل الخمود:

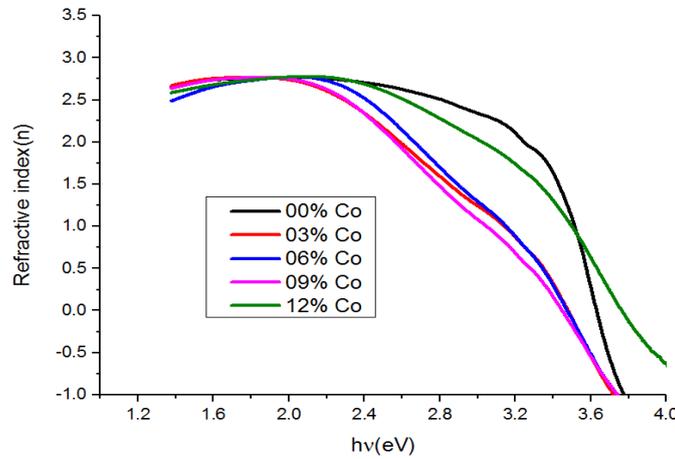
يعرف معامل الخمود على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، ومن ثم فهو يعبر مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء [7]. الشكل (20.III) يوضح تغير معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت، حيث يتم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة (9-II). نلاحظ من خلال المنحنى ازدياد قيم (K) تدريجياً بزيادة نسبة التطعيم وتحركها نحو الأطوال الموجية العالية وهذا يتوافق مع سلوك معامل الإمتصاص، هذا ناتج عن الارتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الإمتصاص أي أن تأثير قيم معامل الإمتصاص ينعكس كلياً على قيم معامل الخمود [8].



الشكل(20.III): معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت.

8.5.III. معامل الإنكسار:

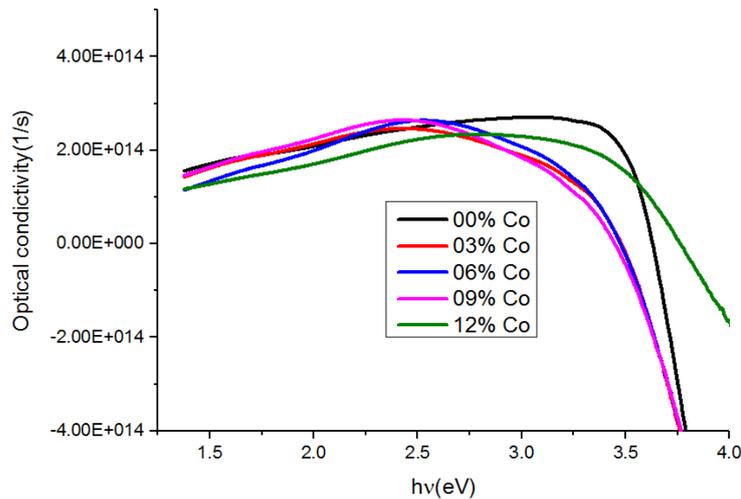
الشكل (21.III) يوضح تغير معامل الإنكسار بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) والمطعمة بالكوبالت (Co)، حيث تم حساب معامل الإنكسار وفق العلاقة (I-16). نلاحظ من خلال المنحنى أن قيم المعامل الإنكسار تتزايد تدريجياً عند الطاقات الواطئة ثم تعاني انخفاضا حادة عند الطاقات الأكثر من (2.25 eV) وهذا الانخفاض ناتج عن زيادة الانتقالات الإلكترونية المباشرة عند تلك الطاقات [12].



الشكل (21.III): معامل الإنكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالكوبالت.

9.5.III. التوصيلية البصرية:

تم حساب التوصيلية البصرية وفق العلاقة (I-28)، يبين الشكل (22.III) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، حيث نلاحظ زيادة بطيئة لقيم التوصيلية البصرية تدريجياً بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة وهذا في مجال الطاقة (1.5-3.25 eV) ثم تتناقص بصورة كبيرة بالقرب من حافة الإمتصاص الأساسي بانحدار يختلف باختلاف نسبة التطعيم، وهذا يعود إلى النقصان إمتصاص الفوتونات الساقطة [9].



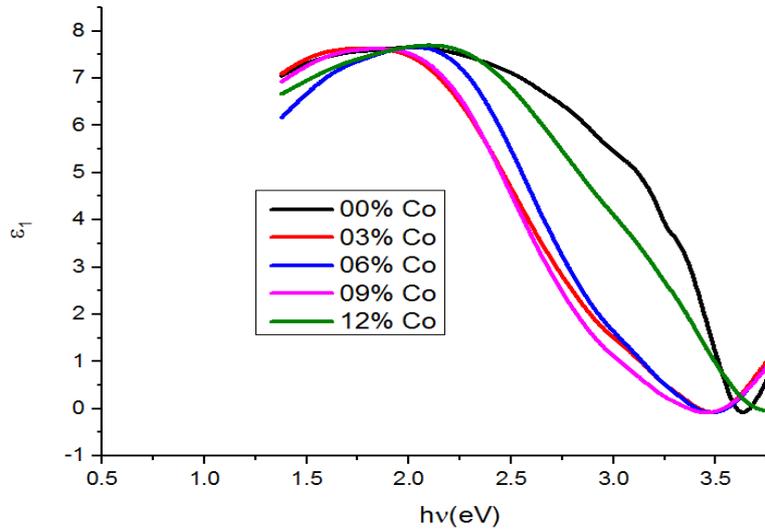
الشكل (22.III): التوصيلية البصرية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالكوبالت.

10.5.III. ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_1 والخيالي ϵ_2 :

يبين الشكل (23.III) منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط حيث تم حساب قيمه وفق العلاقة (6-III):

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

يتبين من الشكل أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي تكون عالية عند الطاقات الواطئة بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة ومن ثم يتناقص بسرعة مع زيادة الطاقة بانحدار يتجه نحو الطاقات العالية بالنسبة للأغشية المطعمة إلى أن تصل إلى قيمة دنيا، حيث أن القيم العالية لثابت العزل الكهربائي الحقيقي تعود إلى عملية الإستقطاب التوجيهي للشحنة الفراغية الأيونية وذلك لكبر كتلتها بالنسبة للأنواع الأخرى، وعند زيادة الطاقة إلى أكثر من (2.25eV) نجد انخفاضا حادا في قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي وهذا يدل على أنه ضمن هذا المدى من الطاقات تنتهي فترة استقطاب الشحنة الفراغية، إذ تكون ثنائيات القطب المسؤولة عن الإستقطاب التوجيهي غير قادرة عاليا على مواكبة التغير في إتجاه المجال الكهربائي المسلط وتوجيه نفسها باتجاهه وهذا من شأنه أن يؤدي إلى تناقص في قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي [10].

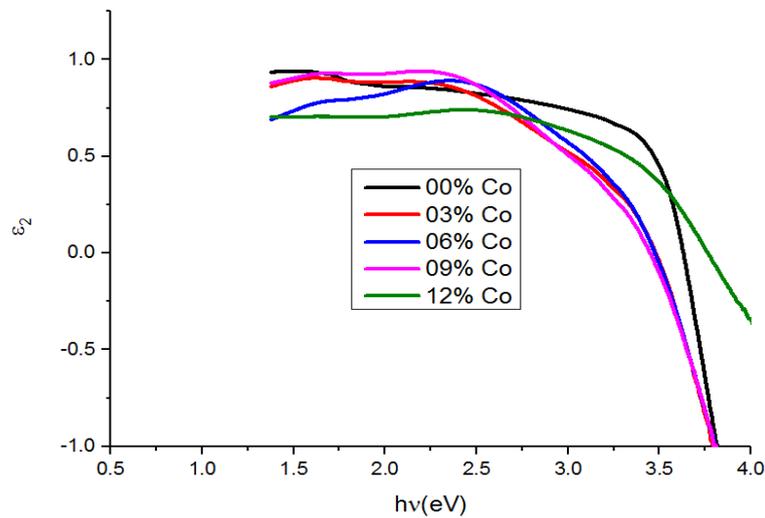


الشكل (23.III): منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة.

تم رسم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون من خلال العلاقة (7-III) كما هو موضح في الشكل (24.III):

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

حيث تظهر قيم عظمى لثابت العزل الكهربائي الخيالي عند الطاقات المنخفضة ومن ثم يتناقص عند الطاقات الأكثر من (3eV) حيث نلاحظ تشابه منحنياته مع منحنى تغيرات معامل الإنكسار وهذا يعود إلى الارتباط الوثيق به وتأثره الكبير بقيمه [12].



الشكل (24.III): منحني تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي بدلالة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة.

6.III. الخصائص الكهربائية:

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

1.6.III. المقاومة السطحية والناقلية:

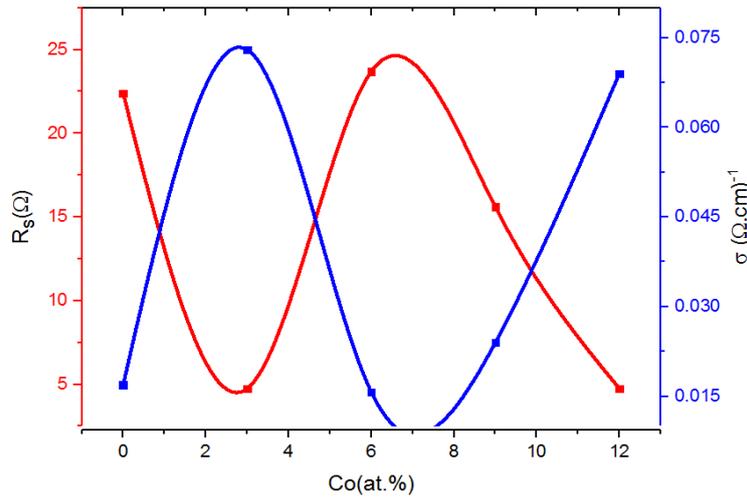
مكننا تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_s) والناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي وفق العلاقة (II-16)، حيث تعتبر الناقلية (σ) أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) والسمك (d) وفق العلاقة (III-8). يلخص الجدول (III.8) قيم المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من الكوبالت (Co).

$$(III-8) \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s d}$$

ρ : المقاومة الكهربائية (cm.Ω).

d : سمك الغشاء (cm).

يوضح الشكل (III.25) تذبذباً في تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم بالكوبالت (Co) لأغشية أكسيد النيكل (NiO)، مما يعني أنه ليس للتطعيم أثر واضح من جهة ومن جهة أخرى هذا يعني أن هناك تأثيراً فعالاً لمقادير فيزيائية أخرى كسمك الغشاء على جودة التبلور. كما يوضح الشكل (III.25) تناسبا عكسياً بين المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية.



الشكل (25.III): تغيرات قيم كل من (σ) و (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (Co :NiO).

الجدول (8.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.

Co(%)	$R_s (\Omega) \cdot 10^5$	$\sigma (\text{cm} \cdot \Omega)^{-1}$
00	22.4	0.0169
03	4.75	0.0730
06	23.7	0.0157
09	15.6	0.0240
12	4.75	0.0690

7.III. الخلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) والمطعمة بالكوبالت (Co) بطريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري، حيث تبين أن التطعيم بالكوبالت (Co) يبدي تأثيراً على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية. تم التعرف من خلال تحليل ومناقشة نتائج حيود الأشعة السينية على الخصائص البنيوية لأغشية أكسيد النيكل والتي تملك بنية بلورية مكعبة متعددة التبلور في اتجاه سائد (111) ضمن المجموعة الفضائية (Fm3m)، بالإضافة إلى الزيادة في قيمة القد الحبيبي وثابت الشبكة (a) مقارنة بالحالة النقية. أما بالنسبة للخصائص البصرية فهناك تزايد في قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي، كما شهد الفاصل الطاقى نقصان في قيمه تبعاً لزيادة نسب التطعيم بالكوبالت (Co) إذ تراوحت قيمته بين (3.6-3.48eV). كما توضح النتائج أن التطعيم بالكوبالت أدى إلى النقصان في قيمة المقاومة السطحية (R_s) والذي بدوره أدى إلى الزيادة في الناقلية من $(0.0169 \text{ cm} \cdot \Omega)^{-1}$ بالنسبة للحالة النقية إلى $(0.0730 \text{ cm} \cdot \Omega)^{-1}$ بالنسبة لحالة التطعيم (3 at.%)، باستثناء حالة التطعيم (6 at.%).

مراجع الفصل الثالث

مراجع باللغة العربية

- [6] ع. نجم صالح، أ. إبراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم. 1، 2015، ص. 126-131.
- [7] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد. 5، العدد. 2، 2012، ص. 89-103.
- [8] أ. خليل إبراهيم، دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء ZnIn₂S₄ الرقيق، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد. 3، العدد. 2، 2009، ص. 1-7.
- [9] ز. طارق خضير، م. حاتم ديوان، ع. هادي جريز، دراسة التوصيلية البصرية لأغشية (CdO)_{1-x}(Ag₂O)_x المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري، مجلة ديالى، المجلد. 7، الرقم. 3، 2011، ص. 84-93.
- [10] ف. عبد السميع عبد العزيز، ص. جلال فتحي، ن. عبد الجبار جاسم، تصنيع ودراسة الخواص التركيبية والكهربائية لمركبات Pb(Zr,TiO)₃ المحضرة بطريقة المساحيق، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد. 25، الرقم. 5، 2016، ص. 154-160.
- [12] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري وتأثير إشعاع كما عليها، مجلة علوم المستنصرية، المجلد. 23، العدد. 2، 2012.

مراجع باللغة الأجنبية

- [1] K. Vallalperuman, M. Parthibavarman, S. Sathishkumar, M. Durairay, K. Thavamani, Synthesis and characterization of Co and Mn doped NiO nanoparticles, J. Chem-Eng, Vol. 31, No. 3, 2014, p. 639-643.
- [2] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 3, 2016, p. 61-74.
- [3] M. A. Marselin, N. V. Java, Synthesis and characterization of pure and cobalt-doped NiO nanoparticles, J. International Journal of chemtech research, Vol. 7, No. 6, 2014-2015, p. 2654-2659.
- [4] S. Agrawal, A. Parveen, A. Azan, Microwave assisted synthesis of Co doped NiO nanoparticles and its fluorescence properties, J. Luminexence, 2016.
- [5] 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, 2016, p. 60-76.
- [11] A. Lakehal, B. Bedhief, A. Bouaza, H. Benhebal, A. Ammari, Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co₃O₄ prepared via sol-Gel technique, J. Materials Research, Vol. 21, No. 3, 2018, p. 1-8.
- [13] N. F. A. Shammery, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, J. of Kufa – Physics, Vol. 2, No. 1, (2010), p. 22-27.

[14] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta. Cryst.*, Vol. 32, No. 5, 1976, p. 751–767.

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 عرفت هذه الأخير تقدماً كبيراً في مجال الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد. تعدد طرق ترسيب الأغشية الرقيقة العامل الأهم الذي يؤثر على خصائصها، ومن أبرز هذه الطرق طريقة الرش بالإنحلال الحراري المستخدمة في هذا العمل.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) بنسب مختلفة ذرية (3.6.9.12 at.%) بطريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة في حدود (500°C)، حيث تم استعمال محلول نترات النيكل (Ni(NO₃)₂·6H₂O) مصدراً للنيكل (Ni) بتركيز مولي (0.2 mol/L) ومحلول كلوريد الكوبالت (CoCl₂·6H₂O) بنفس التركيز المولي السابق مصدراً لعنصر التطعيم (Co). وقد تم دراسة أثر التطعيم بالكوبالت على الخصائص التركيبية، البصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية أن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب مكعب (cubic) متعدد التبلور، والاتجاه السائد (111) لجميع الأغشية المحضرة. وقد تبين أن التطعيم بالكوبالت أدى إلى الزيادة في شدة القمة للاتجاه (200) وثباتها نسبياً بالنسبة لقمة الاتجاه التفضيلي في نمط حيود الأشعة السينية، بينما هناك تبايناً في قيم القدر الحبيبي بزيادة نسبة التطعيم بالكوبالت، كما أوضحت نتائج فحوصات (FTIR) بروز الرابطين الكيميائيتين (Ni-O) و (Co-O) اللتان تظهران في نطاق الأطوال الموجية (400-500 nm).

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال منحنى طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900 nm) وقد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تقارب (60%) بالنسبة لنسب التطعيم (6%, 12%) ويعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقى لكافة الأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc)، وقد وجد أن قيمه تتناقص تبعاً لزيادة نسب التطعيم بالكوبالت إذ تراوحت قيمته بين (3.6-3.48eV). أما بالنسبة لقيم طاقة أورباخ فوجد أن هناك تزايداً في قيمها بزيادة نسبة التطعيم حيث كانت قيمتها بالنسبة للحالة النقية في حدود (0.3529 eV) وعند التطعيم تراوحت قيمها بين (0.5311-0.915eV).

مكنت قياسات الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على ناقلية كهربائية عالية، زادت بزيادة نسبة التطعيم من (0.0169 (cm.Ω)⁻¹) بالنسبة للحالة النقية إلى (0.0730 (cm.Ω)⁻¹) بالنسبة لحالة التطعيم (3 at.%)، غير أن التطعيم أدى إلى خفض الناقلية بالنسبة للحالة (6 at.%).

من خلال هذا العمل تبين أن التطعيم لا يؤدي بالضرورة إلى تغيير خواص المادة في الاتجاه المرغوب، فالتطعيم بنسب ذرية معينة قد يحسن خاصية من خواص المادة، في المقابل قد يفسد خاصية أخرى، فمثلاً أدى التطعيم عند نسب معينة من الكوبالت إلى تحسين شفافية الأغشية المحضرة في حين أنه لم يحسن عند نسب أخرى.

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

الملخص:

تضمن هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالكوبالت (Co) بنسب مئوية مختلفة من 3 إلى 12 at.%، حيث تم ترسيب الأغشية المحضرة على ركائز زجاجية نظيفة تحت درجة حرارة (500C°) بواسطة تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري مكعبي ومتعدد التبلور باتجاه سائد (111) لجميع العينات المحضرة. بينت نتائج الفحوصات (FTIR) بروز الرابطتين الكيميائيتين (Ni-O) و (Co-O) اللتان تظهران في نطاق الترددات (400-500cm⁻¹)، وقد ظهر تحسن ملحوظ للشفافية في العينات المطعمة بالكوبالت عند نسبي التطعيم 6 و 12 at.% وقد قاربت (60%)، أما الفاصل الطاقى فقد شهد تناقصا رتبيا بزيادة نسبة التطعيم على عكس طاقة أورباخ التي تزايدت قيمتها تبعا لزيادة نسبة التطعيم. أما المقاومة السطحية فقد انخفضت قيمتها بزيادة نسبة التطعيم مما يعني تحسن الناقلية الكهربائية.

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

Abstract:

This work involved the study of the structural, optical and electrical properties of the undoped and Co-doped NiO thin films at different percentages of doping from 3 to 12 at.%. The thin films were deposited on clean glass substrates under a temperature of 500 °C by chemical spray pyrolysis technique. the XRD patterns showed that undoped and doped NiO films are polycrystalline with preferred orientation (111) for all prepared samples. The results of the FTIR tests revealed the emergence of the two chemical associations (Ni-O and Co-O) that appear in the frequency range (400-500 cm⁻¹). There was a marked improvement in the transparency of Co-doped NiO samples at 6 and 12 at.% about (60%). the gap energy has decrease if the percentage of doping is increase in contrast to the Urbach energy, which increased in value according to the increase in the rate of doping. Surface resistance has decreased in value by increasing the rate of doping, which means improved electrical conductivity.

Keywords: thin films, Co-doped NiO, chemical spray pyrolysis technique, electrical conductivity, (XRD), (UV-VIS).