



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 إشعاع و طاقة

من إعداد:

جهينة بوصبيع صالح - صفاء لبيهيات

الموضوع

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

نوقشت يوم: 2018/06/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

مناقشا

مؤظرا

أستاذ مساعد - أ-

أستاذ مساعد - أ-

أستاذ محاضر - أ-

بقاص عز الدين

قحطار عبد الوهاب

غوقالي مبروك

الموسم الجامعي: 2018/2017

مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبتوفيقه لنا أتممنا عملنا وبتحقيقه لأماننا.

والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله الطاهرين وصحبه الميامين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ عوقالي مبروك لما قدمه لنا من متابعة

ونصح وتوجيه طيلة عملنا على هذه المذكرة نسأل الله له دوام الصحة والعافية

وأن يحفظه في خدمة العلم،

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة لقبولها مناقشة المذكرة.

ونتقدم بالشكر والامتنان للأستاذين الفاضلين الأستاذ محبوب محمد الصادق

والأستاذ طهيرة علي وإلى كل من أفادونا بأرائهم القيمة.

جھينة و صفاء

فهرس المحتويات

	قائمة الأشكال والصور.....
	قائمة الجداول.....
	قائمة الرموز.....
2	المقدمة العامة.....
4	مراجع المقدمة العامة.....
	I- الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
6	1-I- مقدمة.....
6	2-I- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....
7	3-I- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
7	4-I- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....
8	5-I- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....
9	1-5-I- الخصائص الكهربائية.....
11	2-5-I- الخصائص الضوئية.....
15	6-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة.....
15	1-6-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية.....
16	2-6-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة.....
17	7-I- الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل.....
19	8-I- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
20	9-I- أكسيد النيكل (NiO).....
21	1-9-I- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO).....
21	1-1-9-I- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO).....
21	2-1-9-I- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO).....
22	3-1-9-I- الخصائص الكهربائية.....
22	4-1-9-I- الخصائص الضوئية.....
23	5-1-9-I- الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO).....
23	2-9-I- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO).....
24	10-I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس (Cu) وأكسيد النحاس (CuO).....
25	11-I- خلاصة.....
26	مراجع الفصل الأول.....
	II- الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة
29	1-II- مقدمة.....
29	2-II- مفهوم الأغشية الرقيقة.....
29	3-II- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....
30	4-II- طرق تحضير الأغشية الرقيقة.....
31	1-4-II- الطرق الفيزيائية.....

32II-4-2- الطرق الكيميائية
36II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة في طريقة الانحلال الكيميائي الحراري
38II-6- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة
38II-6-1- الخصائص البنيوية
42II-6-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء
44II-6-3- الخصائص الضوئية
48II-6-4- الخصائص الكهربائية
49II-7- خلاصة
50مراجع الفصل الثاني
	III- الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية وطرق معاينتها
53III-1- مقدمة
53III-2- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري
53III-2-1- التركيب التجريبي الانحلال الكيميائي الحراري
54III-2-2- تحضير الأغشية الرقيقة
54III-2-2-1- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمبالنحاس
55III-2-2-2- تحضير الركائز الزجاجية
55III-2-2-3- تحضير محلول العينات الغير مطعمة
56III-2-2-4- تحضير محلول العينات مطعمة
57III-2-2-5- ترسيب الأغشية الرقيقة
57III-3- تحديد خصائص الأغشية المحضرة
58III-3-1- الخصائص البنيوية
58III-3-1-1- انعراج الأشعة السينية
59III-3-1-2- تحديد ثوابت الشبكة البلورية
60III-3-1-3- القد الحبيبي
61III-3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء
62III-3-3- الخصائص الضوئية
62III-3-3-1- النفاذية
63III-3-3-2- الامتصاصية
64III-3-3-3- معامل الامتصاص
65III-3-3-4- الفاصل الطاقى
66III-3-3-5- طاقة أورباخ
67III-3-3-6- تحديد سمك الأغشية
67III-3-3-7- معامل الخمود
68III-3-3-8- معامل الانكسار
69III-3-3-9- التوصيلية البصرية
69III-3-4- الخصائص الكهربائية

69III-3-4-1- المقاومة السطحية والناقلية
71III-3-4-2- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي
72III-4- الخلاصة
73مراجع الفصل الثالث
75الخاتمة العامة

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (1-I): مدى الناقلية في بعض المواد العازلة والشبه ناقلية والعازلة..... 7
- الشكل (2-I): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة..... 13
- الشكل (3-I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف..... 13
- الشكل (4-I): رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة (E_V, E_C, E_F)..... 16
- الشكل (5-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b)..... 17
- الشكل (6-I): رسم تخطيطي يوضح أنواع الانتقالات الالكترونية..... 18
- الشكل (7-I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة (TCO)..... 19
- الشكل (8-I): البنية البلورية لأكسيد النيكل..... 21
- الشكل (9-I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO)..... 22
- الشكل (1-II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة..... 30
- الشكل (2-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ..... 31
- الشكل (3-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريز (D.C.Sputtering)..... 32
- الشكل (4-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي..... 32
- الشكل (5-II): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمر ودوران الركيزة..... 33
- الشكل (6-II): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة..... 35
- الشكل (7-II): رسم تخطيطي يوضح جهاز الرش..... 35
- الشكل (8-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة..... 37
- الشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام..... 37
- الشكل (10-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلتنا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة..... 37
- الشكل (11-II): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة..... 38
- الشكل (12-II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية..... 39
- الشكل (13-II): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة..... 40
- الشكل (14-II): يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية..... 41
- الشكل (15-II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم..... 41
- الشكل (16-II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة..... 42
- الشكل (17-II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 43
- الشكل (18-II): جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 43
- الشكل (19-II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء..... 44
- الشكل (20-II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)..... 45
- الشكل (21-II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة..... 45
- الشكل (22-II): منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل النقي..... 46
- الشكل (23-II): رسم تخطيطي يوضح جهاز النقاط الأربعة..... 49
- الشكل (1-III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري..... 54
- الشكل (2-III): الركائز الزجاجية المستخدمة..... 55
- الشكل (3-III): مادة نترات النيكل..... 55
- الشكل (4-III): مادة كلوريد النحاس..... 56
- الشكل (5-III): خطوات تحضير المحلول..... 57
- الشكل (6-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس..... 58
- الشكل (7-III): تغيرات قيم ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم..... 60
- الشكل (8-III): يوضح تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم..... 60
- الشكل (9-III): طيف (FTIR) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعمة..... 62

- 63 الشكل(III-10): أطباف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu:NiO).....
- 64 الشكل(III-11): أطباف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu:NiO).....
- 64 الشكل(III-12): منحنى معامل الامتصاص بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالنحاس.....
- 65 الشكل(III-13): منحنى تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.....
- 66 الشكل(III-14): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.....
- 67 الشكل(III-15): منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.....
- 68 الشكل(III-16): منحنى تغيرات معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون (hv).....
- 68 الشكل(III-17): منحنى تغيرات معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون (hv).....
- 69 الشكل(III-18): منحنى تغيرات التوصلية البصرية بدلالة طاقة الفوتون (hv).....
- 70 الشكل(III-19): تغيرات قيم كل (R_s) و (σ) بدلالة نسب التطعيم للأغشية (Cu: NiO).....
- 71 الشكل(III-20): تغيرات الجزء الحقيقي من ثابت العزل بدلالة طاقة الفوتون (hv).....
- 72 الشكل(III-21): تغيرات الجزء التخيلي من ثابت العزل بدلالة طاقة الفوتون (hv).....

قائمة الجداول

7	الجدول (1-I): الأكاسيد البسيطة والمركبة.....
8	الجدول (2-I): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
9	الجدول (3-I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
9	الجدول (4-I): الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
20	الجدول (5-I): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل.....
20	الجدول (6-I): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل.....
22	الجدول (7-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO).....
22	الجدول (8-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).....
23	الجدول (9-I): أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل (NiO).....
24	الجدول (10-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس.....
24	الجدول (11-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس.....
56	الجدول (1-III): النسب الحجمية للمحلول المطعم.....
61	الجدول (2-III): النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية.....
62	الجدول (3-III): نوع الرابطة والتردد الموافق لها.....
65	الجدول (4-III): قيمة الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.....
66	الجدول (5-III): قيمة طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.....
67	الجدول (6-III): قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.....
70	الجدول (7-III): النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.....

قائمة الرموز والمصطلحات

English	العربية	الرمز
Band-gap of energy	الفاصل الطاقى (eV)	E_g
Quality factor	معامل الجودة (Ω^{-1})	F_{TC}
Transmittance	النافذية	T
Sheet resistance	المقاومة السطحية (Ω)	R_s
Velocity of	سرعة الإلكترون (m/s)	V
Reflectance	الانعكاسية	R
Absorbance	الامتصاصية	A
Extinction Coefficient	معامل الخمود	K
Refractive index	معامل الانكسار	n
Velocity of light	سرعة الضوء (3.10^8 m/s)	C
Energy Fermi Level	طاقة مستوى فيرمي	E_F
Energy Conduction Band	طاقة مستوى التوصيل	E_C
Energy Valence Band	طاقة مستوى التكافؤ	E_V
Plank's constant	ثابت بلانك (J.s)	h
Interplaner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية (A°)	d_{hkl}
Lattice parameters	ثابت الشبكة (Å)	a_0
Crystallite size	القد الحبيبي (nm)	D
Energy Orbach	طاقة أورباخ (eV)	E_u
	شحنة حاملات الشحنة (C).	Q
	سمك الطبقة الرقيقة (nm).	d
	الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg).	m^*
	متوسط المسير الحر (cm).	l
	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3}).	N_e
	مقدار الإزاحة للفاصل الطاقوي .	ΔE
	فضاء متجه الموجة.	K
	الفرق في وزن الركييزة.	Δm
	شدة التيار (A).	I
	فرق الجهد (Vollt).	U
	شدة الضوء النافذ (%).	I_T
	شدة الضوء الساقط (%).	I_0
	شدة الضوء المنعكس (%).	I_R
	شدة الإشعاع الممتص (%).	I_A
	الحجم (L).	V

M	الكتلة المولية (g/mol).
M	الكتلة (g).
R	نصف القطر الأيوني (Å).

الرموز اليونانية

ρ	المقاومية ($\Omega \cdot \text{cm}$).
μ	الحركية ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$).
α	معامل الامتصاص (cm^{-1}).
σ	الناقلية الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ .
τ	زمن الاسترخاء بين التصادمين (s).
λ	الطول الموجي (nm).
λ_g	طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى (nm).
λ_p	طول موجة امتصاص بلازما الإلكترونات (nm).
λ_0	الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس (nm).
ϵ	ثابت العزل الكهربائي.
ϵ_1	ثابت العزل الكهربائي الحقيقي.
ϵ_2	ثابت العزل الكهربائي الخيالي.
ν_p	تواتر اهتزاز بلازما الإلكترونات (1/cm).
$h\nu$	الطاقة الضوئية (eV).
θ	الزاوية ($^\circ$).
β	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة FWHM) (Radian).

الاختصارات

Transparent Conducting Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
Conduction Band	عصابة النقل	BC
Valence Band	عصابة التكافؤ	BV
Physical Vapor Deposition	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
Chemical Vapor Deposition	الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
Joint Committee of Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية للقياسات	JCPDS
X-Ray Diffraction	انعراج الأشعة السينية	XRD
Full width at Half Maximum	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة	FWHM

مصطلحات

Absorption Coefficient	معامل الامتصاص
Copper	النحاس
Crystalline	متبلور
Density	الكثافة
Dielectric Constant	ثابت العزل
Direct Electronic Transition	الانتقالات الالكترونية المباشرة
Doping	التطعيم
Electrical Conductivity	الناقلية الكهربائية
Electrical Mobility	الحركية الكهربائية
Electrical Properties	الخصائص الكهربائية
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الانتقالات الغير مباشرة
Interplaner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Near Infrared Region	تحت الحمراء القريبة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Optical Properties	الخصائص البصرية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Pure	نقي
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف النواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الانحلال الكيميائي الحراري
Sprayer Nozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
Time of sprayer	مدة الرش
Thickness	السماك
Thin	رقيق
Visible region	ترسيب الأغشية الرقيقة
Wavelength	الطول الموجي
X-Rays	الأشعة السينية

المقدمة العامة

المقدمة العامة

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

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907 م من قبل العالم (Karl Badeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكاديوم [3.2]، وبعد ذلك لقيت إهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [5.4]، لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وإنعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [7.6]، كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو المجال المغناطيسي أو المجال الكهربائي، وهذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية والصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية [8] والإلكترونيك والإلكترونيات البصرية والبطاريات [9.5] وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة والمتحسسات الغازية [9] والكثير من التطبيقات الأخرى.

لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، وتوسع إستخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى تطوير تقنيات التحضير وتلائمها مع خصائص الأغشية ومجالات تطبيقها، فاستحدثت العديد من التقنيات، منها طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري التي سيتم التطرق إليها في هذا العمل البحثي، حيث سيتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالنحاس على شرائح زجاجية، ولمعرفة أثر التطعيم على الأغشية سوف ندرس بعض خصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية وبذلك نستطيع الإجابة عن التساؤل التالي:

ما مدى تأثير عملية التطعيم بالنحاس على خصائص أغشية أكسيد النيكل؟

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

◆ الفصل الأول سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد تليها الخصائص الكهربائية المتمثلة في الناقلية وعرض فاصلها الطاقوي يتبعها أبرز ما تتميز به من خصائص ضوئية، ثم التعرف على معامل الجودة، يلي ذلك دراسة على أحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، أكسيد النيكل ووصف خصائصه الفيزيائية البنيوية والضوئية والكهربائية، في الأخير سيتضمن نظرة على النحاس (Cu) وأكسيده (CuO) وطبيعته وتأثير التطعيم على خواصه مع ذكر بعض مجالات استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة.

◆ الفصل الثاني سنتناول فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، فيزيائية كانت أو كيميائية ولقد اهتمنا بطريقة الإنحلال الكيميائي الحراري التي سنتمدها في هذا العمل. يليها معرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة، نستهلها بمعرفة مميزات

الطبقات الرقيقة بتقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) يليها انعراج الأشعة السينية لمعرفة الخصائص البنيوية وأخيرا تقنية المسابر الأربعة.

◆ الفصل الثالث يأتي ليكون بمثابة محصلة لنتائج الدراسة التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بنسب مختلفة من عنصر النحاس وتحديد خصائص هذه الأغشية، وتتمثل هذه الأخيرة في حساب قد حبيبات الأغشية الرقيقة، المسافة الشبكية الفاصلة بين مستوياتها بالإضافة إلى حساب وسائط الخلية وذلك تحت عنوان الخصائص البنيوية أيضا تحديد الفاصل الطاقى لهذه الطبقات ويندرج هذا ضمن الخصائص الضوئية وفي الأخير تحديد الخصائص الكهربائية التي تتجسد في المقاومة الكهربائية والمقاومة السطحية والناقلية لهذه الأغشية، ويضم كذلك تحليل نتائج ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) بالنحاس (Cu).

مراجع المقدمة العامة

- [1] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [2] ع. دقة وا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [3] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [4] م. ع منصور، ي. ح محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم، المجلد 23، العدد 2، 2012.
- [5] ب. ك. محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية اوكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [6] T. J. Coutts and D. L. Young and X. Li, " Characterization of Transparent Oxides"(1990).
- [7] N. M. Revindra and V. K. Sriva, " Infrared Physics ", 22(1982) 81.
- [8] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [9] م، بن خالد، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية والتكنولوجيا، الحجم 30، العدد 6، 2012.

الفصل الأول

دراسة عامة للأحاسيد الناقلة

الشفافية (TCO)

I- الفصل الأول: دراسة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I-1- مقدمة:

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

- سنة (1954) أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة بعد اكتشاف أكسيد الأندسيوم المطعم بالقصدير ($\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$) من طرف العالم (G. Rupprecht).

- سنة (1960) ظهرت المركبات الثنائية مثل (In_2O_3 ، SnO_2 ، ZnO) واكتشفت بأنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة.

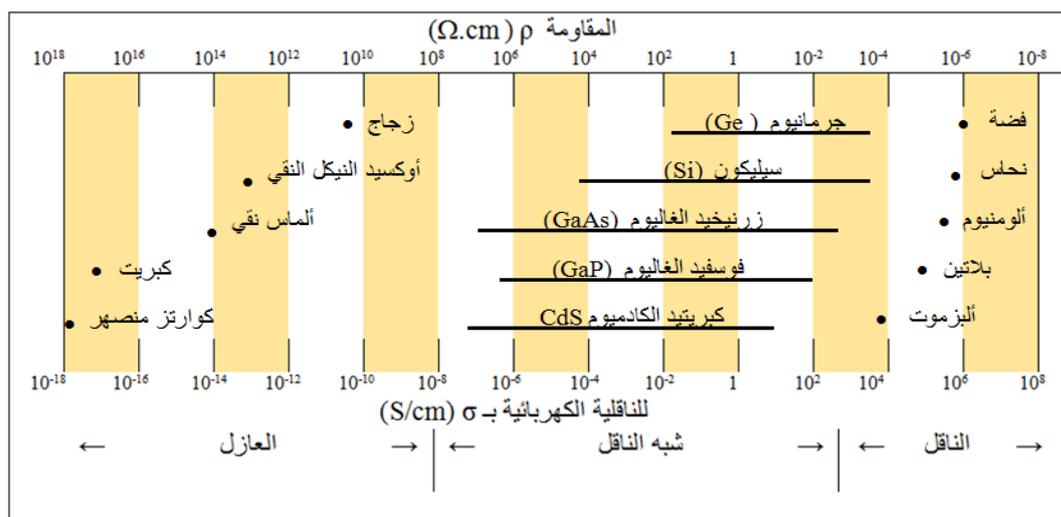
- بعد سنة (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل (CdIn_2O_4 ، Cd_2SnO_4) وأيضا متعددة المركبات. لقد كانت جل الأكاسيد الناقلة الشفافة أنصاف النواقل من النوع (n)، أما النوع (p) فقد لوحظ عام (1993) من طرف الباحث (H. Sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل، تعددت هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة وتتنوع خصائصها جعلت منها مواد مثيرة للإهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات على حد سواء، فقد سرعت في تطوير عدة مجالات خاصة الخصائص الكهربائية والضوئية والبنوية كذلك.

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

I-2- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

تصنف المواد بالإعتماد على نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع ناقل وعازل وشبه ناقل، في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات، في حين أن للعازل عصابة ممنوعة كبيرة تصل قيمتها حوالي (5 eV) تسمى بالفاصل الطاقوي يرمز له بـ (Eg) لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا عند إستلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فاصل طاقتها [2].

أما في أشباه النواقل فتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير منها في العوازل، وتتميز بتأثرها الكبير بدرجة الحرارة تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة النقل (BC) فارغة أي لا توجد بها إلكترونات حرة وتكون ناقلة عند درجات الحرارة العالية، أما في درجة حرارة الغرفة العادية (27°C) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمنقلة لحزمة النقل قليلة وبهذا تكون هذه المواد الشبه موصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك [2]، يبين الشكل (I-1) تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حسب مدى الناقلية الكهربائية إلى عازل وشبه ناقل وناقل [3]:



الشكل (1-1): مدى الناقلية لبعض المواد العازلة والشبه ناقلة والعازلة [3].

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxide) من أهم أشباه الموصلات المركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين (O) [14]، أي أنها مركبات أكسيدية مثل ZnO، SnO₂.... سنتطرق في دراستنا لأكسيد النيكل NiO، تمتلك الأكاسيد فاصل طاقي كبير بسبب فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم تكافؤ الجزيء [15] فتكون حزمة النقل مليئة بالإلكترونات الحرة، كما تتميز بارتفاع ناقليتها ونفاذيتها البصرية يتواجد سوي فرمي فيها قريب جدا من عصابة النقل (BC) أي لها فاصل طاقي محصورة بين $3 \leq E_g \leq 4.6$ eV [16]، كما أن هناك أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد، وأخرى مركبة تحتوي على أكثر من معدن، الجدول (1-1) يوضح بعض هذه الأكاسيد.

الجدول (1-1): الأكاسيد البسيطة والمركبة [6].

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

3-1- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل [17].
- لشبه الموصل حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة توصيليته عند إحتوائه على شوائب أو عيوب، كما يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة وهذا يعني تناقص أو إختفاء النوع الآخر [17].
- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400 - 800) nm وناقلية كهربائية.

4-1- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة والإختيار بينها إقترح العالم (G. Haache) معامل سماه بمعامل الجودة وذلك في سنة (1976) [19.8]، ويربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقل الشفاف، يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي (400-800) nm على المقاومة السطحية (وتسمى بالمقاومة المربعة) لطبقة الأكاسيد الناقل الشفاف ووحدته (Ω^{-1}) [10].

يعطى بالعلاقة (1-I) [6]:

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

حيث:

F_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1}).

T : النفاذية.

R_S : المقاومة السطحية (Ω).

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

الجدول (2-I): يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [10].

المرجع	معامل الجودة (Ω^{-1})	المواد
	7	ZnO مطعم F
	7	Cnd ₂ SnO ₄
	5	ZnO مطعم بـ Al
[11]	4	In ₂ O ₃
	3	SnO ₂ مطعم بـ F
	3	ZnO مطعم بـ Ga
	2	ZnO مطعم بـ B
	0.4	SnO ₂ مطعم بـ Sb
	0.2	ZnO مطعم بـ In

كإضافة للخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فهناك معايير مهمة أخرى مؤثرة منها المادة المختارة وطرق الترسيب المختلفة وتكلفة الإنتاج أو مدى سمية المادة والمقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية [3].

5-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، إن الخصائص الكهربائية والضوئية للـ (TCO) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (3-I) حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي [6].

الجدول (3-I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقي Eg (eV)	(3 – 4.2)
المقاومية ρ (Ω.cm)	أقل من (1.0×10^{-4})
المقاومة السطحية R _S (Ω)	من 10 إلى بعض الآلاف
الحركية μ (cm ² /V.s)	حوالي 50
كثافة حاملات الشحنة (cm ⁻³)	أكبر من (1.0×10^{20})
النفاذية T	أكبر من (90 %)
معامل الإمتصاص α (cm ⁻¹)	أقل من (11.0×10^4)

1-5-I- الخصائص الكهربائية:

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

✓ الفاصل الطاقي Eg لـ (TCO):

تتميز TCO بفاصل طاقي عريض ويسمى أيضاً بفجوة الطاقة تتغير من 3 eV إلى 4.2 eV^[6]، يتغير عرض هذا الفاصل حسب التقنية المستعملة في الترسيب والشروط التجريبية كما يعتمد أيضاً على نوع المركب المستعمل والجدول (4-I) يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد:

الجدول (4-I): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

المراجع	الفاصل الطاقي (Eg)	الأكاسيد الناقلة الشفافة
[12.13]	(3.6 – 4.3) eV	SnO ₂
[14.15]	(3.2 – 3.3) eV	ZnO
[7]	(3 – 3.2) eV	TiO ₂
[16]	(3.6 – 4) eV	NiO

✓ الناقلية الكهربائية والمقاومية:

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية بـ (σ) ووحدتها (Ω.cm)⁻¹، ويعبر عنها بالعلاقة (2-I)^[6]:

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

حيث:

- q : شحنة حاملات الشحنة (C).
- n : كثافة حاملات الشحنة (cm⁻³).
- μ : حركية الشحنات (cm²/V.s).

يرمز للمقاومية الكهربائية بـ ρ: وهي تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ووحدتها (Ω.cm) [17]، فالمواد التي لديها مقاومية منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة [7].

✓ المقاومة السطحية:

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، تعتبر المقاومية السطحية من أهم خصائصها الكهربائية، إذ يعبر عنها على أنها النسبة بين المقاومية الكهربائية ρ وسمك الطبقة الرقيقة d، ويرمز لها بالرمز (R_S) ووحدتها (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (3-I) [18].

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

✓ الحركية الكهربائية:

يرمز للحركية الكهربائية بـ (μ) هي تعبر بشكل أساسي عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة وتعتبر من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية وتكمن أهمية تزايد هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، ووحدتها (cm²v⁻¹s⁻¹). يعبر عنها بالعلاقة (4-I) [10]:

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

حيث:

- q : شحنة الإلكترون.
- τ : زمن الاسترخاء بين التصادمين.
- m* : الكتلة الفعالة للإلكترون.
- l : متوسط المسير الحر.
- v : سرعة الحرارةية للإلكترون.

✓ ثابت العزل الكهربائي ε:

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد (عدد تخيلي)، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وإن درجة الإستقطاب 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 إستقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط [20]، الذي يعبر عنه بالمعادلة (5-I):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (5-I)$$

ε : ثابت العزل المعقد.

ε_1 : الجزء الحقيقي ثابت العزل الكهربائي.

ε_2 : الجزء الخيالي ثابت العزل الكهربائي.

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

$$\varepsilon_1 = n^2 - K^2 \quad (6-I)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (7-I)$$

I-5-2- الخصائص الضوئية:

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في إتساع إستغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية، وتتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية والانعكاسية والإمتصاص، وهي: النفاذية T، الانعكاسية R، الامتصاصية A، ومعامل الامتصاص α .

✓ النفاذية T:

يرمز لها بـ T تعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_T عبر المادة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط I_0 على المادة [11].

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

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار السويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، وكذلك يعتمد على عملي السمك والتطعيم.

✓ الانعكاسية R:

ويرمز لها برمز R وتعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R وشدة الضوء الساقط عليها I_0 ، وتعطى بالعلاقة (9-I) [6]:

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

✓ الامتصاصية A:

يرمز لها بالرمز A وتعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 ، وتعطى بالعلاقة (10-I) [17]:

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

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad (11-I)$$

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

✓ معامل الامتصاصية α :

ويرمز له بالرمز α ومن أجل تحديده نستخدم علاقة (Ber- Lumber) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة (13-I) [19]:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (13-I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

T: النفاذية.

d: السمك (cm).

✓ معامل الخمود K:

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الإمتصاص α ، يعطى بالعلاقة (14-I) [21]:

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

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) (Complex Refractive Index) وفق العلاقة (15-I):

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

حيث:

n: الجزء الحقيقي.

k: الجزء الخيالي.

✓ معامل الانكسار (n):

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر c إلى سرعته في الوسط v وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*) [22].

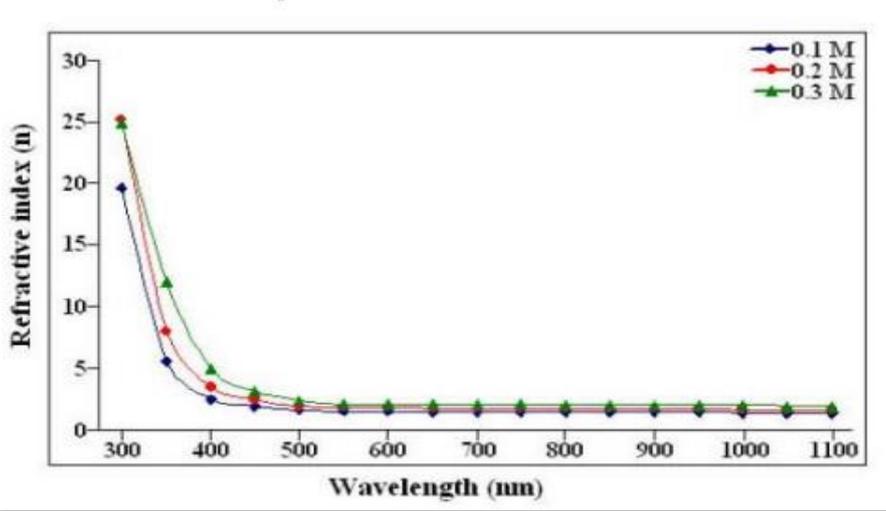
$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (16-I)$$

حيث:

K: معامل الخمود.

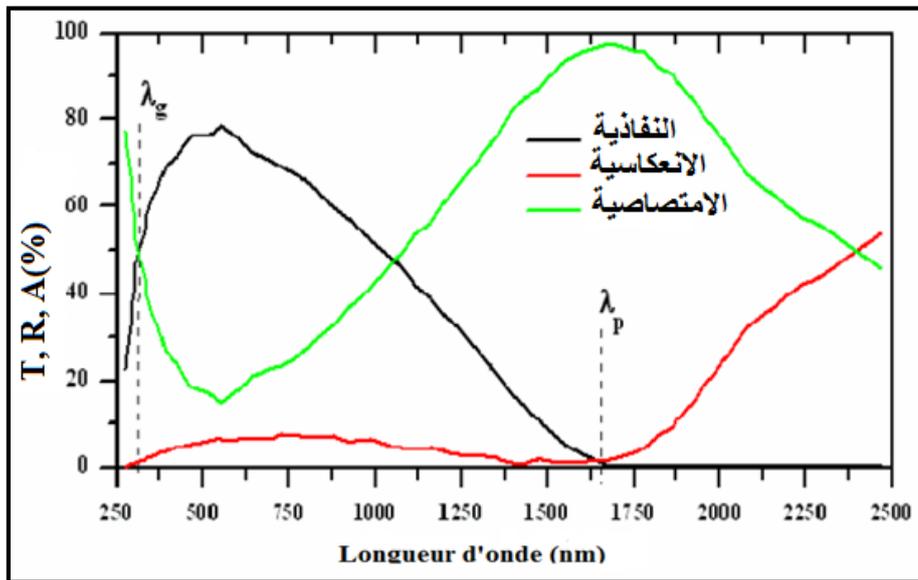
R: الانعكاسية.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [23].
 إن قياس النفاذية والانعكاسية والسك للأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإستنتاج كل من معامل الإخماد (K) ومعامل الإنكسار (n) والفاصل الطاقى (Eg).
 الشكل (2-I) يبين تأثير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل، إذ يلاحظ من الشكل أن معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة [17].



الشكل (2-I): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة.

والشكل (3-I) يبين طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، من أعمال (E. Elangovan) ومساعديه [24].



الشكل (3-I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفافة.

يبين المنحنى أن طيفي الانعكاس والنفاذ لأكسيد ناقل شفافة 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 [18,17].

المجال $\lambda > \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في مجال أطوال الأمواج فوق بنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو تساوي مقدار فاصل الطاقة للأكسيد (في مجال إمتصاصه) فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ للانتقال إلى عصابة النقل.

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة فاصل طاقي يتراوح بين (3 – 4.2 eV) ويتوافق هذا الفاصل مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح في المجال فوق بنفسجي (UV) بين (300 – 400 nm)، عندما يتم امتصاص الفوتونات تعمل طاقتهم على حث إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي باستعمال العلاقة (17-I):

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (17-I)$$

المجال $\lambda_p > \lambda > \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في مجال الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة، يكون فيها الأكسيد الناقل شفافا، ويلعب دور الغشاء الناقل المضاد للإنعكاس.

المجال $\lambda > \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في مجال الأطوال الموجية تحت الحمراء القريبة، فالأكاسيد الناقلة الشفافة لا تنقل الضوء بشكل كبير، بينما تمتلك إمتصاصا كبيرا.

كما يمكن الاعتماد على نموذج درود في تفسير نقصان النفاذية الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بتردد ν_p ، وتتنوع كذلك بالطول الموجي λ_p ويمكن التعبير عنها بالعلاقة (18-I):

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

حيث:

λ_0 : الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس.

ϵ : السماحية الكهربائية في المجال المرئي.

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

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

حيث:

N_e : تركيز الإلكترونات الحرة.

ϵ_0 : السماحية الكهربائية في الفراغ.

ϵ_1 : السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

العلاقة بين الطول الموجي وتواتر البلازما هي:

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

حيث:

c : سرعة الضوء.

✓ التوصيلية البصرية

تعرف التوصيلية البصرية بأنها ظاهرة حصول زيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الناقل ووحدتها (s⁻¹) [7]. ويعبر عنها بالعلاقة (21-I):

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (21-I)$$

حيث:

n : معامل الانكسار.

c : سرعة الضوء.

6-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

1-6-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية:

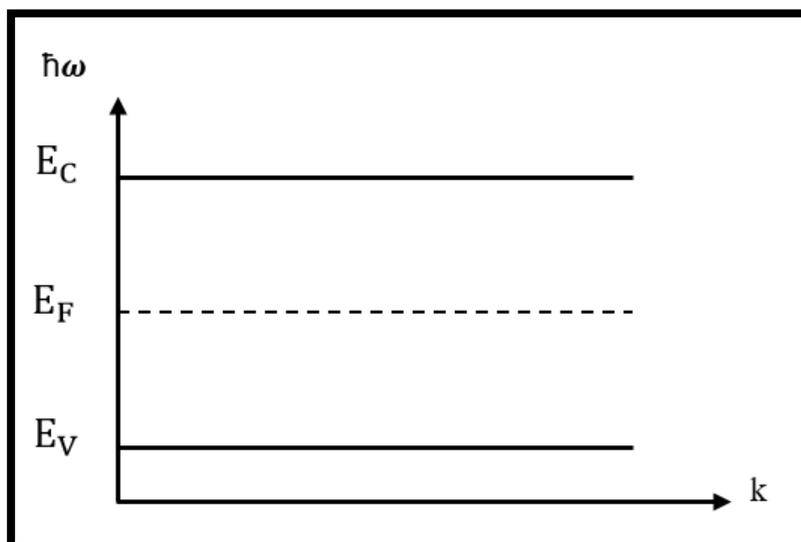
وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) [20]، وهذه تمثل حالة توازن لشبه الناقل أي أن في هذه المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة النقل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد الشبه الناقلة عازلة عند هذه الدرجة [25].

أما عند ارتفاع درجة حرارة شبه الناقل تكتسب بعض إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية تسمح لها بكسر رابطتها فتتحرر وتترك في مكانها ما يسمى بالفجوة، في هذه الحالة يصبح لدى شبه الناقل ناقلية كهربائية صغيرة جداً، لذلك أجريت العديد من التجارب لتحسين ناقلية شبه الناقل وذلك برفع درجة حرارته أو تطعيمه، حيث يزداد عدد حاملات الشحنة ففي حالة التطعيم مثلاً بذرات مانحة أو آخذة نحصل على ناقلية من نوع n أو p على الترتيب.

يقع سوي فيرمي في شبه الناقل الذاتي في منتصف فاصل الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق، كما في المعادلة (22-I) [3]، والشكل (4-I) يوضح سويات الطاقة:

$$E_F = \frac{(E_C + E_V)}{2} \quad (22-I)$$

E_F: طاقة سوي فيرمي. E_C: طاقة سوي النقل. E_V: طاقة سوي التكافؤ.



الشكل (4-I): رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة (E_V , E_C , E_F).

I-6-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة:

تدعى عملية إقحام الذرات في بنية شبه الناقل النقي بعملية التطعيم أو التشويب، وإن هذه الشوائب تعمل على تكوين سويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الممنوع بين حزمتي النقل والتكافؤ؛ يصنف شبه الناقل المطعم إلى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة إليه [3]:

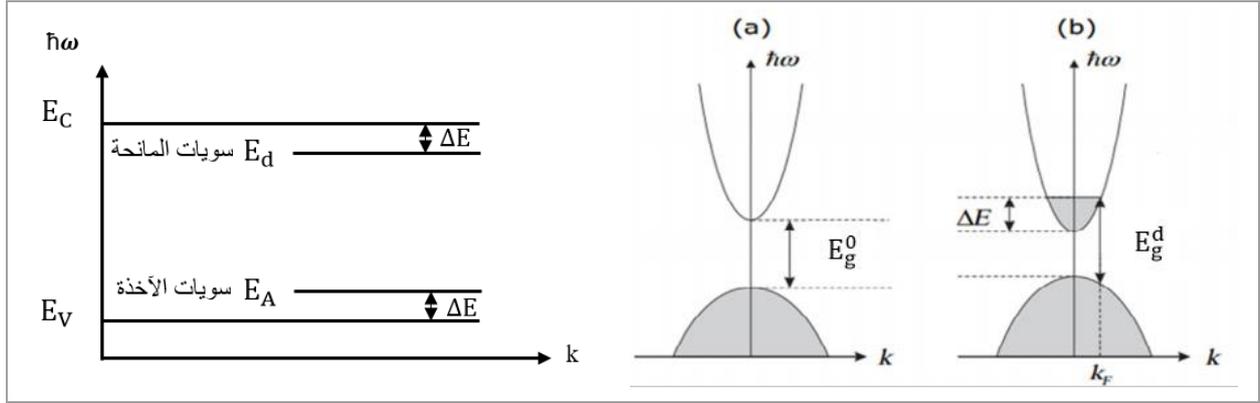
✓ التطعيم من النوع n:

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 [3].
في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يجرى التطعيم من النوع n بإستبدال 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.

التطعيم من النوع p:

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلية إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقى قريب جدا من عصابة التكافؤ [25].
في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة لا يزال موضوع التطعيم من النوع p قيد البحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت عدة دراسات على التطعيم من النوع p لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث حضى أكسيد الزنك بالحظ الأوفر في هذا النوع من التطعيم، يجرى التطعيم عن طريق استبدال الاوكسجين O بالأزوت N، يمكن كذلك

عن طريق التطعيم المزوج الألمنيوم-نيتروجين (Al-N) [31]. يوضح الشكل (5-I) حزمتي التكافؤ والنقل في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) [6].



الشكل (5-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b).

$$\Delta E = E_g - E_g^0 \quad (23-I)$$

حيث:

- E_g^0 : فاصل الطاقة الذاتية.
- E_g : قيمة فاصل الطاقة بعد التطعيم.
- ΔE : مقدار الإزاحة للفاصل الطاقوي.

7-I- الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل:

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية في شبه الناقل وهي الانتقالات المباشرة وغير المباشرة، اعتماداً على موقع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، وأدنى نقطة في قعر حزمة النقل [3].

✓ الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يحدث الانتقال المباشر من قعر حزمة التكافؤ إلى قمة حزمة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (K) أي ($\Delta K = 0$)، إنتقال الإلكترون يكون عمودياً من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل. وهناك نوعان من الانتقالات المباشرة فعند حدوث إنتقال بين أعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمى بإنتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition). أما عند حدوث إنتقال بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) [26]، ويمكن حساب معامل الإمتصاص للانتقالات المباشرة المسموحة من علاقة (Taos) [11]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \quad (24-I)$$

حيث:

- E_g^{opt} : فجوة بصرية بوحدة (eV).
- $h\nu$: طاقة الفوتون الممتصة بوحدة (eV).
- A : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.
- r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

✓ الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة:

تحدث هذه الانتقالات لما يكون قعر حزمة النقل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (K) أي $(\Delta K \neq 0)$ ، إنتقال الإلكترون غير عمودي من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، وتحدث هذه الانتقالات بمساعدة الفونون الناتج عن تغيير متجه الموجة للإلكترون، فعندما يكون الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة النقل فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر المسموح. أما عند حدوث الانتقال بين نقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة النقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع [26].

$$ahv = B(hv - E_g^{\text{opt}} \pm E_{ph})^r \quad (25-I)$$

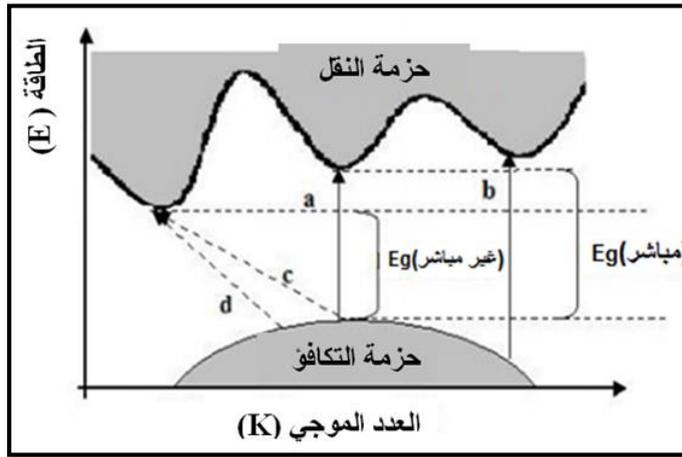
حيث:

E_g^{opt} : فجوة بصرية بوحدة (eV).

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

B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

الشكل (6-I) يبين أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة [17].



الشكل (6-I): رسم تخطيطي يوضح أنواع الانتقالات الإلكترونية [17].

حيث:

- a : إنتقال مباشر مسموح.
- b : إنتقال مباشر ممنوع.
- c : إنتقال غير مباشر مسموح.
- d : إنتقال غير مباشر ممنوع.

8-I- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد تطبيقات واسعة نذكر منها [21, 11, 17]:

- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ وكطاء مانع للإنعكاس.
- المرايا الحرارية أي ترسب على زجاج نوافذ الأبنية لتأمين الإنعكاسية المنخفضة للزجاج.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- متحسسات للغاز.
- أجهزة الموجات السمعية السطحية.
- سماعات الترددات فوق السمعية.
- تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة (LCD) الخاصة بالتلفزيون والحاسبات.



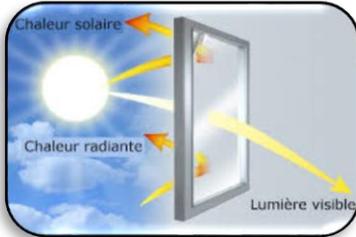
صمامات باعثة للضوء



الشاشات المسطحة



الخلايا الشمسية



نوافذ عاكسة للحرارة



نوافذ ذكية

الشكل (7-I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

I-9- أكسيد النيكل (NiO):

✓ معدن النيكل (Ni):

النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni والعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر كتلته المولية 58.6934 g/mol، وهو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النظامية (درجة الحرارة الغرفة والضغط الخارجية)، فلز النيكل قاسي وقابل لطرق وغير قابل للذوبان في الماء [27].

الجدول (5-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [27]:

البنية البلورية	مكعب محوري الوجه
الكتلة المولية g/mol	58.6934
الكثافة g/cm ³	8.908
نقطة الانصهار C°	1455
نقطة الغليان C°	2730
الشكل	صلب
اللون	أبيض فضي بمظهر ذهبي

✓ أكسيد النيكل (NiO):

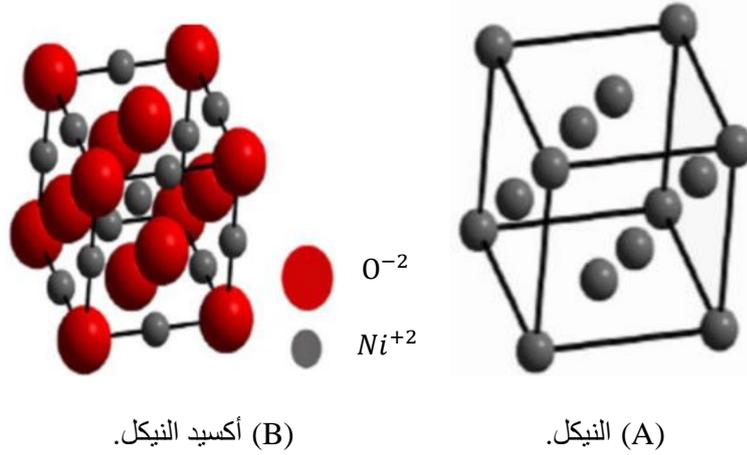
أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبه ناقلة معروفة بإسم Bunsénite [28]، يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون أخضر أو أسود ومن مصادره النيترات، الكلوريد والأسيتات، يذوب في الكحول والمحاليل الأخرى فيصبح المحلول أخضر غامق [5]، تكلفة تحضيره منخفضة كما يمتاز بمتانة جيدة [6]، الجدول (6-I) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [29]:

الجدول (6-I): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [29].

متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28.35 g
الكتلة الحجمية	6.72 g/cm ³
درجة حرارة الانصهار	2363 K
أنتالبي التشكيل في 298 K	-240 KJ/mol a atome

1-9-I- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO):**1-1-9-I- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):**

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته NiO ، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) [30]، يكون تكافؤ النيكل (Ni^{+2}) والأكسجين (O^{-2})، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل (8-I):



الشكل (8-I): البنية البلورية لأكسيد النيكل [29].

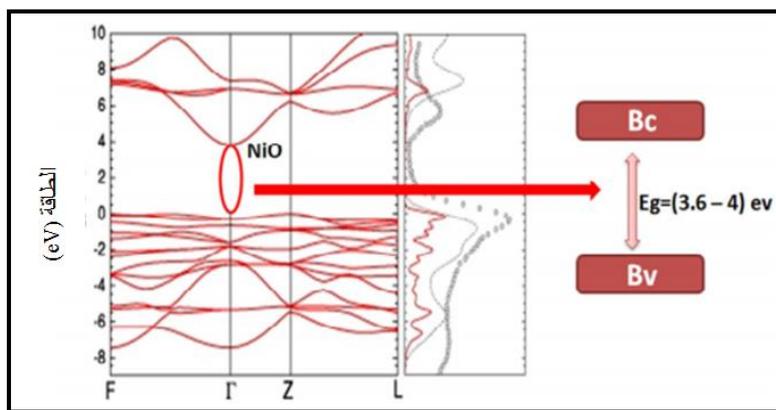
تحتل ذرة الأكسجين الموقع (0, 0, 0.5) أما ذرة النيكل فتحتل الموقع (0, 0, 0)، والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من Ni (50%) و O (50%)، أما المستوي (111) فهو بالتناوب، والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) الذي يعتبر غير قطبي إذن فهو مستقر، تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين [6] بـ:

$$R(Ni^{+2}) = 0.72 \text{ \AA}$$

$$R(O^{-2}) = 1.40 \text{ \AA}$$

2-1-9-I- الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO):

تمتلك أغشية أكسيد النيكل فاصل طاقى مباشر يتراوح ما بين (3.6- 4.0 eV) [15.5]، يختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة، الشكل (9-I) يوضح رسم تخطيطي للفاصل الطاقى لأكسيد NiO.



الشكل (9-I): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO) [6].

3-9-I- الخصائص الكهربائية:

يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من نوع P، كما أنه يعد مادة فيرومغناطيسية مضادة وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [31]، مع مقاومة جيدة تتجاوز (10^6) ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستن، الجدول (7-I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول (7-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) [6].

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

4-9-I- الخصائص الضوئية:

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [15]، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص؛ الجدول (8-I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل:

الجدول (8-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) [27].

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

I-9-5- الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائياً، والجدول (I-9) يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل.

الجدول (I-9): أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO) [6.5].

أكسيد النيكل	الاسم المعدني
NiO	الصيغة الكيميائية
842.87 g/mol	الكتلة المولية
مكعبة	البنية البلورية
$a = b = c = 4.1769 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
مسحوق بلوري	المظهر
أخضر أو أسود	اللون
قابل للذوبان في الماء	الذوبان في الماء

I-9-6- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO):

تمتلك أغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى في مجال الاستخدامات التجارية. تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية ومن تطبيقاتها نذكر [31.20.6.5]:

- في صناعة الثرمستورات.
- في الأقطاب الكهربائية للأجهزة البصرية الإلكترونية.
- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضاً ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.
- يستعمل أكسيد النيكل في النوافذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية وفي أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية كورقة إلكترونية.
- يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي و متحسسات للغاز في المحفزات.

10-I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس وأكسيد النحاس:

✓ معدن النحاس

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) وكذلك النحاس ثلاثي التكافؤ (Cu^{+3})، يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه [32.33].

الجدول (10.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس [32].

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

✓ أكسيد النحاس

الجدول (11.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس [33].

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

خلاصة

في هذا الفصل قمنا بدراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهم خصائصها الكهربائية والضوئية وكذلك أهم تطبيقاتها، ضف إلى ذلك التعرف على أكسيد النيكل من حيث خصائصه الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة، ومن ثم التعرف على أهم خصائص النحاس (Cu) وأكسيد النحاس (CuO).

مراجع الفصل الأول

- [1] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع Cu_2S ، CdS ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت، العراق، 2011.
- [2] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.30، العدد.6، 2012.
- [3] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [4] ع. عبد المحسن شهاب، ط، حمد محمود، دراسة تأثير التشويب بالقصدير في بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم (CdO) النقية، مجلة ابن الهيثم للعلوم، المجلد.25، العدد.2، 2012.
- [5] غ. حردان ذياب، ن، عايد، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم، 2017.
- [6] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [7] ا. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [8] M. I. B. Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.
- [9] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. electrical structural and optical properties of SnO_2 :F thin films effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N°.1, p.350-355, 2009.
- [10] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [11] S.M.H.Al-Jawad, A.S.Sabr, A.K.Elttayef, Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline(SnO_2)

- Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique, 2016.
- [12] J. Joseph, V. Mathew, J. Mathew, K. E. Abraham, Studies on Physical Properties and Carrier Conversion of SnO₂: Nd Thin Films, INDIA, 2007.
- [13] م. سعد، ع. قسيس، استخدام تقنية الرشاشة في تحضير طبقات رقيقة من أكسيد التوتياء وتوصيفها، الرقم التسلسلي، سوريا، 2009.
- [14] B.K Mohammed, Study of some optical Properties of PbS thin deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, Vol.30, N 6, 2012.
- [15] A. Venter, Johannes R. Botha, Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, Department of Physics, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, 2011.
- [16] F.O HASSANI, "Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle-CuO A Proprietes Semi-Conductrices Destinees A La Realisation De Capteurs De Gazé", Thesis de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [17] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [18] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ مطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [19] س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، تأثير التشويب على الخواص التركيبية و التحسينية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 34، الجزء (B) العدد 5، 2016.
- [20] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni_(1-x) Zn_x O المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [21] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2، 2012.
- [22] S.S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y N. Husan, "Solid State Physics", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version (1990).
- [23] M. H. Suhail, "Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold-Copper Alloys" M.Sc. Thesis, Al-Mustansiriyah University, (1984).

- [24] M.I.B.Bernardri, L.E.Soledade, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo, J.A.Varela, Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method, Thin Solid Films, Vol 405, p228-233, 2002.
- [25] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [26] R. Kareem Ismail AL-ageedie، Studying the effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of $(ZnFe_2O_4)$ Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method، Thesis the Degree of M.Sc، Diyala University، Iraq، 2014.
- [27] A. Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.Sc، An-Najah National University، Palestine, 2012.
- [28] A. Al-Askari, Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc،Diyala University، Iraq، 2014.
- [29] M.L. Djeddou, Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, 2017.
- [30] L. D.L.S.Valladares، A.Ionescu، S.Holmes، S.Holmes، C.H.W.Barnes، A.B.Domínguez، O.A.Quispe، J.C.González، S.Milana، M.Barbone، A.C.Ferrari، H.Ramos Y.Majima، Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air، 2014.
- [31] ع، ح عمران، ص، حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.
- [32] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [33] Braim J.Thompson, Optical Science And Engineering, These doctorat, Univ of Rochester, New yoerk, America, 1964.

الفصل الثاني

طرق الترسيد

وتقنيات المعاينة

II- الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعالجة

II-1- مقدمة:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي.

هذه التقنيات تختلف عن بعضها يرجع ذلك إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، هناك نوعان من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة بعضها فيزيائية والأخرى كيميائية، إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة ومن أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الطبقة المحضرة وكلفة التحضير حيث لقيت التقنيات التي تتميز بتكلفة اقتصادية منخفضة اهتماما واسعا، إذ توجد بعض التقنيات مناسبة لمواد وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها يكون سهل الاستعمال والبعض الآخر يكون معقداً.

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل طبقات رقيقة من أهم الطرق المتبعة طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا الفصل.

II-2- مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة (قاعدة صلبة) تكون من زجاج أو سليكون أو ألمنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [1] (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنوية و الفيزيائية 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 ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [2].

II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

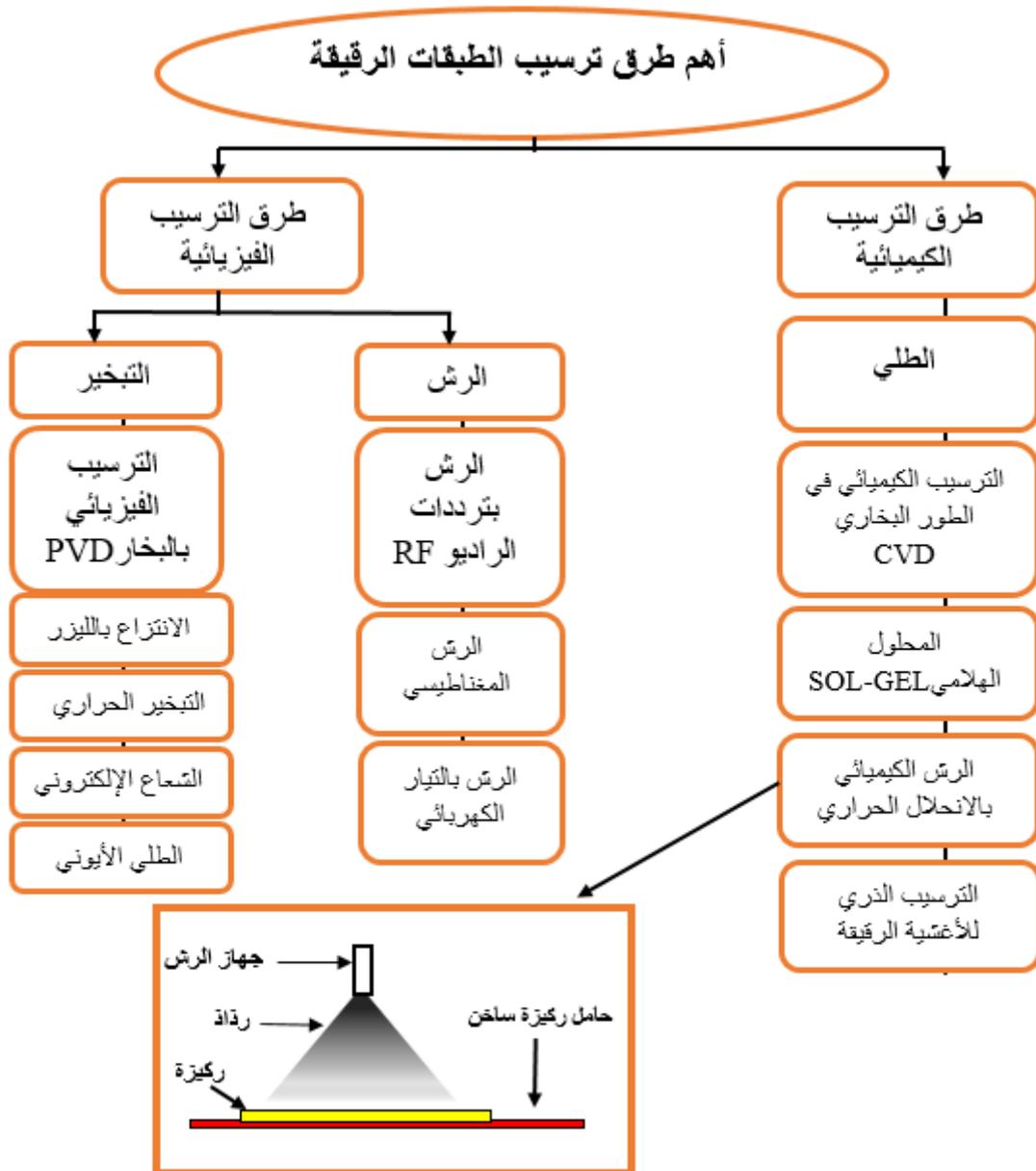
لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals)، أو تتفاعل معها كيميائياً، يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات، قد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة إما وسطاً سائلاً أو غازاً أو صلباً [3].

1- وسط سائل: تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب فيها مثل: طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) أو الحمام الكيميائي.

2- وسط غازي أو فراغ : تتمثل هذه الطريقة في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).

II-4- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية؛ الشكل (II-1) يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (II-1): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [4].

II-4-1- الطرق الفيزيائية:

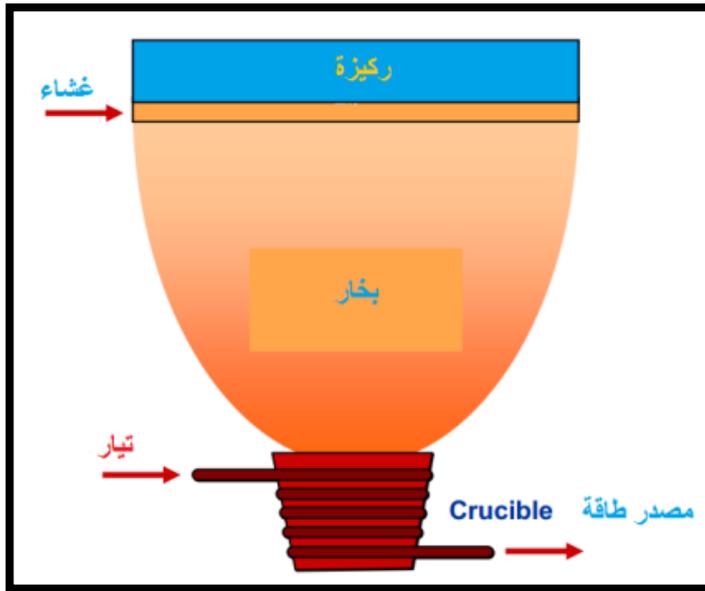
يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتوجد عدة طرق نذكر منها [4]:

II-4-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداماً: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع (التقنيت بالليزر).

✓ التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

تحضر الأغشية في هذه الطريقة بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جداً أقل من (10^{-2} Torr) ويصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) وتختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، فتتبخر المادة على القاعدة ليتكون الغشاء الرقيق وهو ناتج عن تسخين المادة إلى درجة الإنصهار مع تمرير تيار كهربائي عالي الشدة، وهذه الطريقة ملائمة مع معظم المعادن وأشباه النواقل [5].

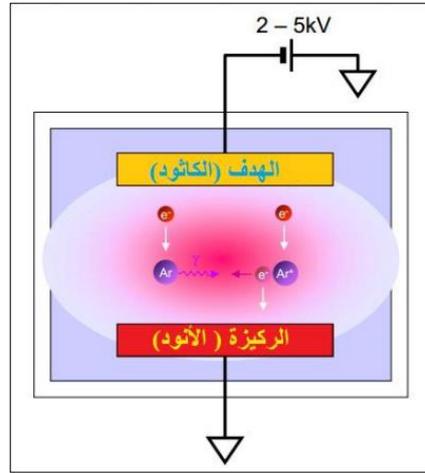


الشكل (II-2): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [6].

II-4-1-2- التريذ (Sputtering):

تعتمد هذه التقنية على قصف جسيمات دقيقة ذات سرعة عالية على المادة المراد تحضير الغشاء منها، إذ أن السرعة العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انتزاع الذرات من المادة المراد تحضير الغشاء منها لتستقر على

القاعدة مكونة بذلك غشاء رقيقا، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيد السالب (D. C. Sputtering). ومن مميزات هذه الطريقة أن الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وبالإمكان الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة.



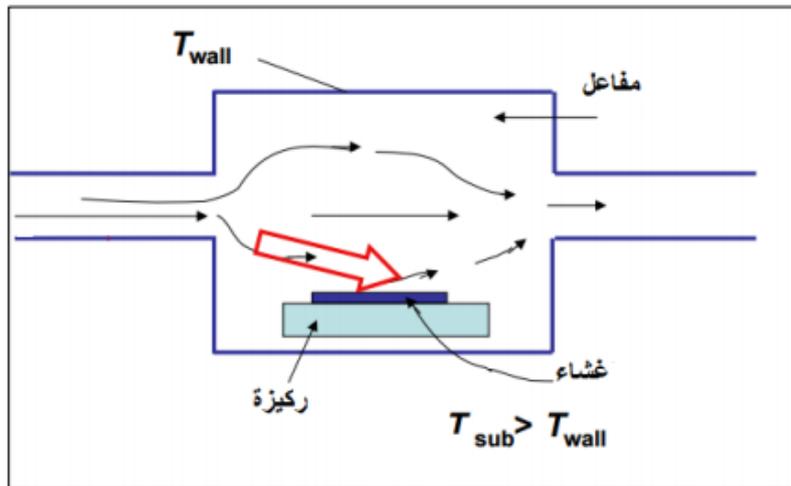
الشكل (3-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيد (D. C. Sputtering) [6].

II-4-2- الطرق الكيميائية:

يمكن استخدام عدة طرق كيميائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، ونذكر منها:

II-4-2-1- ترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition):

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشبه النواقل والعوازل بتبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقا [7].



الشكل (4-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [6].

II-4-2-2- المالحول الهلامي (Sol-gel):

بفضل أعمال العالم (Ebelmen) عُرفت تقنية المالحول الهلامي منذ أكثر من 150 عام [8]، وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المالحول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [10.9]:

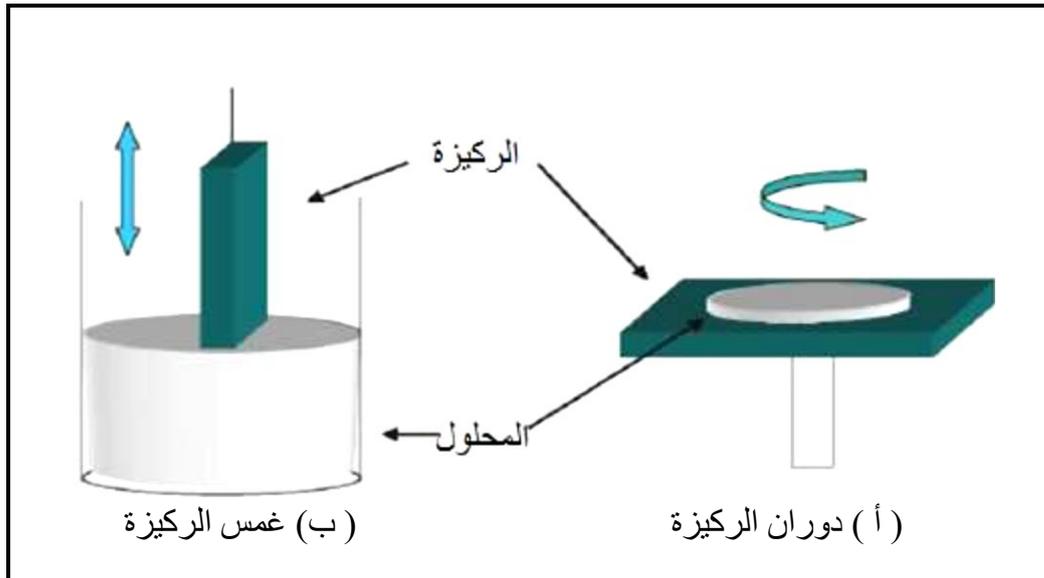
✓ الترسيب بالغمس (dip-coating):

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المالحول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل (II-5-ب) يوضح طريقة الترسيب بالغمس.

✓ الترسيب بالطرد المركزي (Spin-coating):

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المالحول الهلامي قطرة قطرة فنتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المالحول الهلامي، الشكل (II-5-أ) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جداً والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [11].



الشكل (II-5): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة [3].

II-4-2-3- طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Method):

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية الأكثر شيوعا من بين الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، قد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل تكلفة وطبقات أغشية ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، إن أول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotele) سنة 1959م، إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً إنتقائياً [12].

تتلخص هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة، إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها [13]:

- طبيعة المادة الأولية.
- حجم قطرات الرذاذ.
- بُعد الركيزة عن جهاز الرش.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها.
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

من مميزات هذه الطريقة [14]:

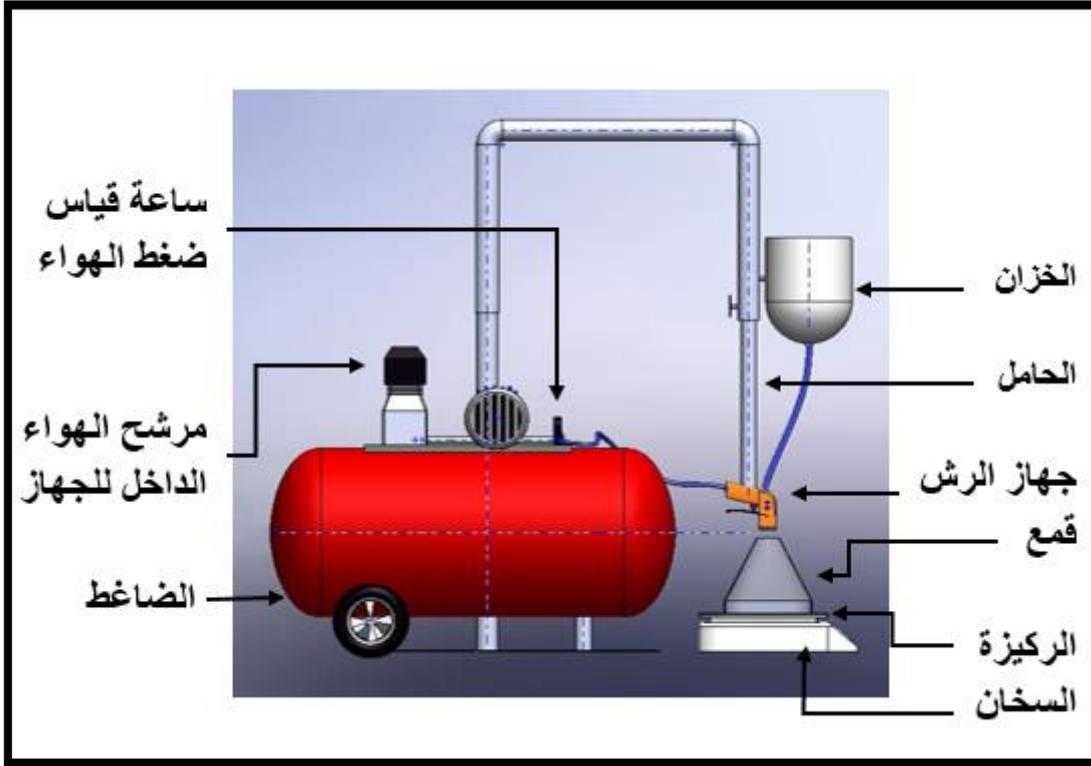
- إقتصادية، نظرا لقلة تكلفة المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة بها.
- أغشيتها ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- يمكن تحضير أغشية من مزيج مادتين أو أكثر لهما درجات إنصهار مختلفة.

من عيوب هذه التقنية:

- تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على الأغشية المطلوبة.

منظومة الإنحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا:

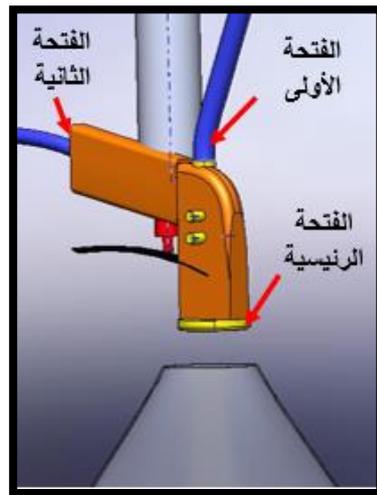
تتألف منظومة الإنحلال الكيميائي الحراري التي تم استخدامها من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة؛ الشكل (II-6) يوضح المنظومة بكافة أجزائها.



الشكل (II-6): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة.

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية:

1. **جهاز الرش:** هو جهاز به ثلاث فتحات مرفق من الفتحة الأولى من أعلاه بأنبوب رقيق في نهايته خزان يستوعب تقريبا 30 ml توضع فيه المحاليل المراد رشها، ومرفق من الفتحة الثانية في مستوى أفقي بأنبوب يمر من خلاله هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء، ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط من أسفل جهاز الرش وعند خروج المحلول يدفع بالهواء المضغوط من فتحات جانب الفتحة الرئيسية، يمكننا في هذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول، الشكل (II-7) يوضح رسم تخطيطي لجهاز الرش.



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح جهاز الرش.

2. حامل جهاز الرش: يتم عليه تثبيت جهاز الرش على إرتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني، إذ يمكن التحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته، والتحكم في وضع جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي مع الركيزة المراد الترسيب عليها الموجودة على السخان الكهربائي.

3. السخان الكهربائي: يتم استخدام المسخن الكهربائي (المصنوع محليا) لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، ولرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل إذ أن التغيير فيها يسبب تغيير في طبيعة التركيب البلوري للمادة وبالتالي التغيير في صفاتها الفيزيائية، وتم ربط المسخن الكهربائي بجهاز متعدد القياسات الرقمي.

4. جهاز متعدد القياسات الرقمي: لمعرفة درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوعة على السخان الكهربائي تم استعمال متعدد القياسات الرقمي، موصول به مجس حراري حساس موضوع على سطح السخان وبه عداد رقمي يؤشر لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي، إن جهاز متعدد القياسات الرقمي الذي استعمل في هذا العمل له مدى درجة حرارته يصل حتى (1000°).

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

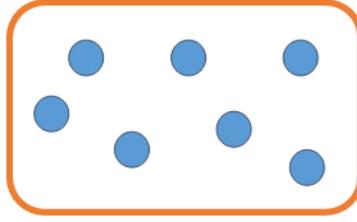
II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة في طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري:

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

- إنتاج المواد المرسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات...) المناسبة.
- نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتوضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية [15]:

II-5-1- مرحلة توضع الأيونات:

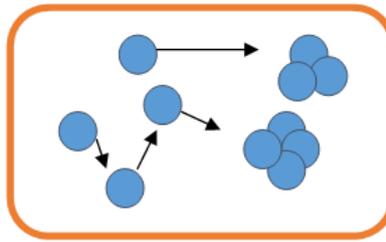
هذه الظاهرة ترافق التغييرات التي تطرأ على حالة المادة، تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل أيونات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف بإسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة؛ الشكل (II-8) يوضح مرحلة توضع الأيونات.



الشكل (8-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.

II-5-2- مرحلة الإلتحام:

تتميز هذه المرحلة بالإلتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة؛ الشكل (9-II) يوضح هذه المرحلة.



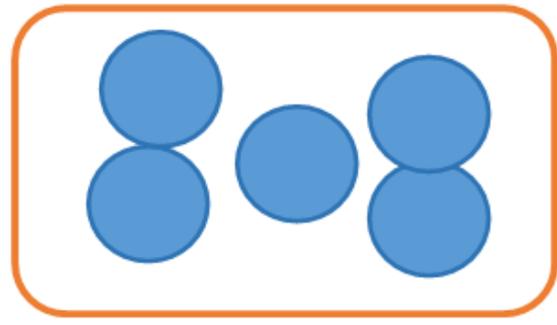
الشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام.

II-5-3- مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة، الشكل (10-II) يوضح مرحلة النمو.



(b)

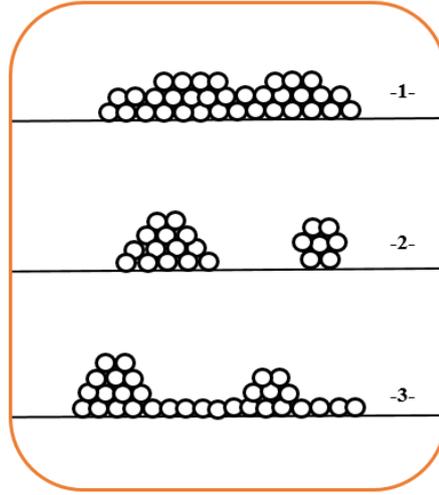


(a)

الشكل (10-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والإلتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.

فقد لوحظ تجريبيا وجود ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي [16.15]:

- 1- نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe)، حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع سطح الشريحة حيث يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة.
- 2- نمط ثلاثي الأبعاد (3D) ويسمى بنمط (Weber-Volmer)، وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات.
- 3- النمط المختلط ويسمى عادة بنمط (Stranski- Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، الشكل (11-II) يوضح مختلف أنماط الطبقات الرقيقة.



الشكل (11-II): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [16].

6-II- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

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

6-II-1- الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من ثوابت البنية وكذلك المستويات البلورية السائدة، تساعد دراستها على تفسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير من نوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [17].

6-II-1-1- حيود الأشعة السينية:

تم إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين $(10 - 0.1) \text{Å}$ ، أستخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية

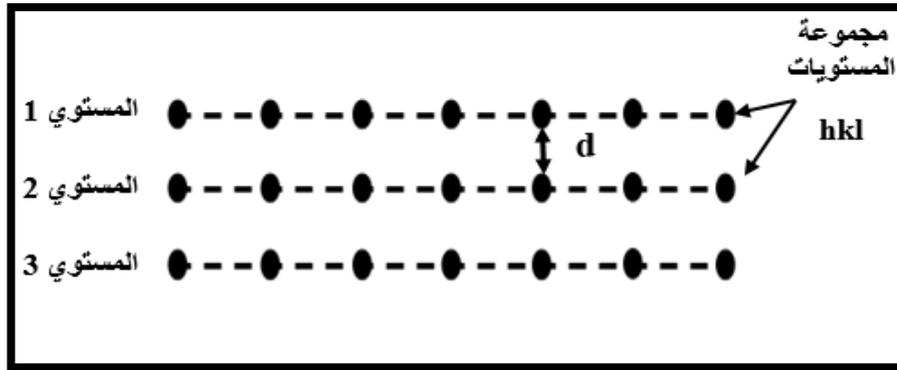
والإتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها [17]، تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (X) إنطلاقاً من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.

II-6-1-2- مبدأ حيود الأشعة السينية:

عموماً إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الإنعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات.

II-6-1-3- المستويات الشبكية:

تتنظم الذرات فضائياً في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية [18]؛ الشكل (II-12) يوضح ذلك.



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.

II-6-1-4- قانون براغ:

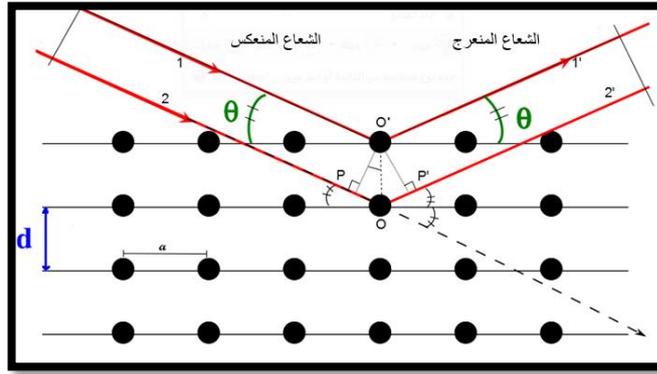
تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة إتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [19]؛ والشكل (II-13) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية [20]:

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

حيث:

- n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.
- λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.
- θ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.
- d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين من العائلة نفسها.

الشكل (13-II) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة:

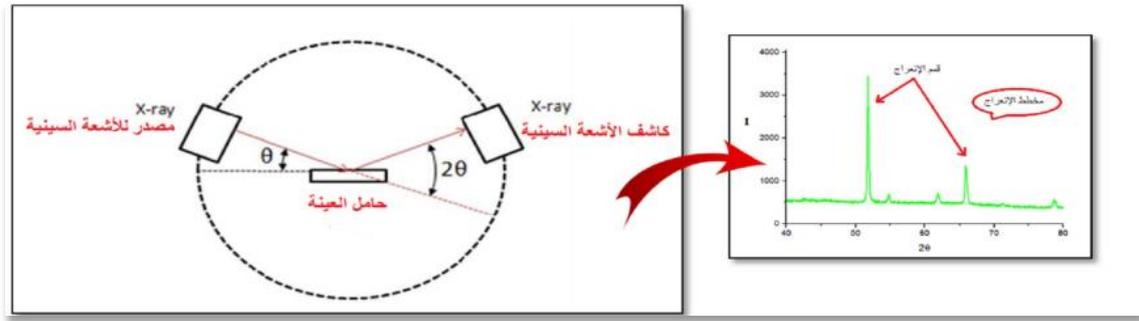


الشكل (13-II): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [21].

إن إنعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في معادلة (1-II) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ للانعكاس هو ($\lambda \leq 2d_{hkl}$) [22].

5-1-6-II- جهاز انعراج الأشعة السينية:

يمثل التركيب في الشكل (14-II) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [18]، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي.



الشكل (14-II): يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [18].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (15-II) وهو من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System)

بإشعاع $(\lambda = 1.54251 \text{ \AA}/\text{Cu K}\alpha)$ وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال $(20^\circ - 80^\circ)$ يعمل عند (30 Kv) و (20 mA) .



الشكل (15-II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم.

6-1-6-II- المعلومات البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري (NiO)، حيث تكون الأبعاد الشبكية (a, b, c)، متساوية، وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة التالية [17]:

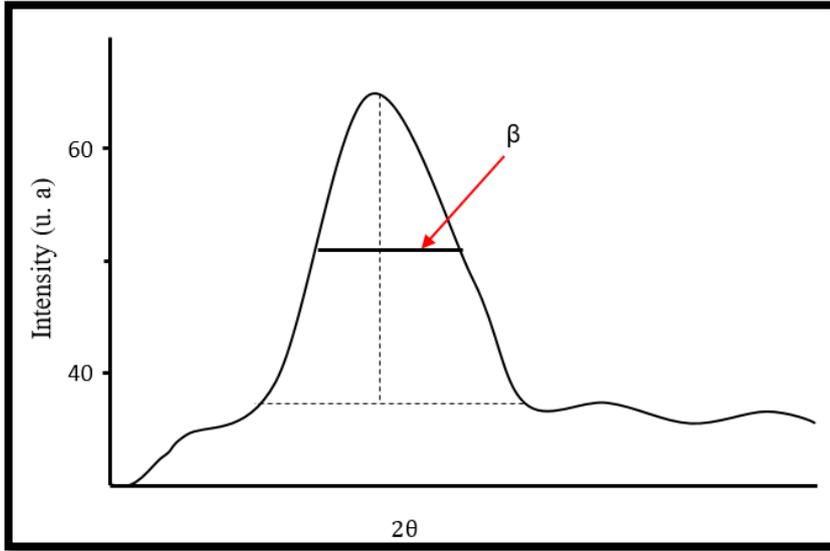
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2-II)$$

إن القد الحبيبي D للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر (Scherrer) التالية [20]:

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

بحيث:

- λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda=1.540593 \text{ \AA}$).
 β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة FWHM).
 K : ثابت قيمته 0.9.



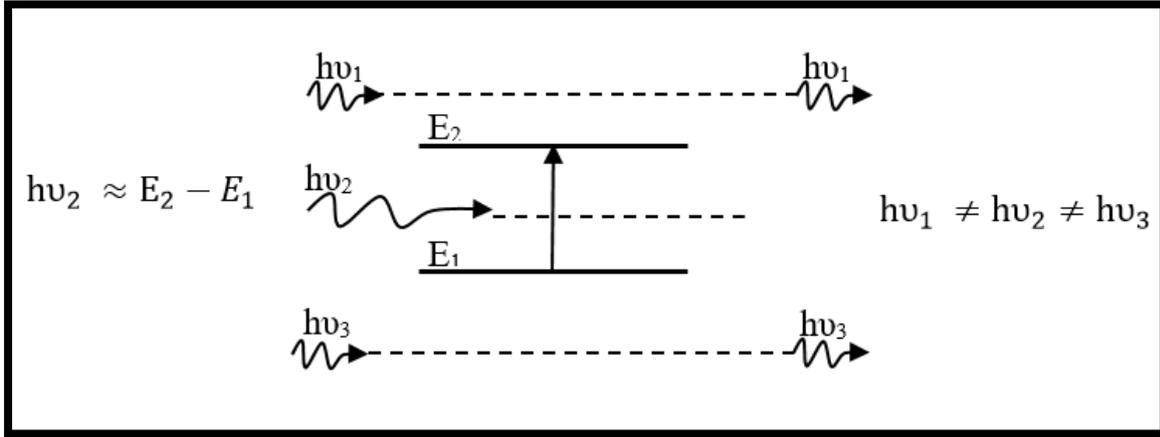
الشكل (II-16): طريقة تحديد عرض منتصف القمة.

II-6-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات (إمتطاط أو إنثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها إهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [18] ويوضح الشكل (II-17) إمتصاص الأشعة تحت الحمراء، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

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

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [18].

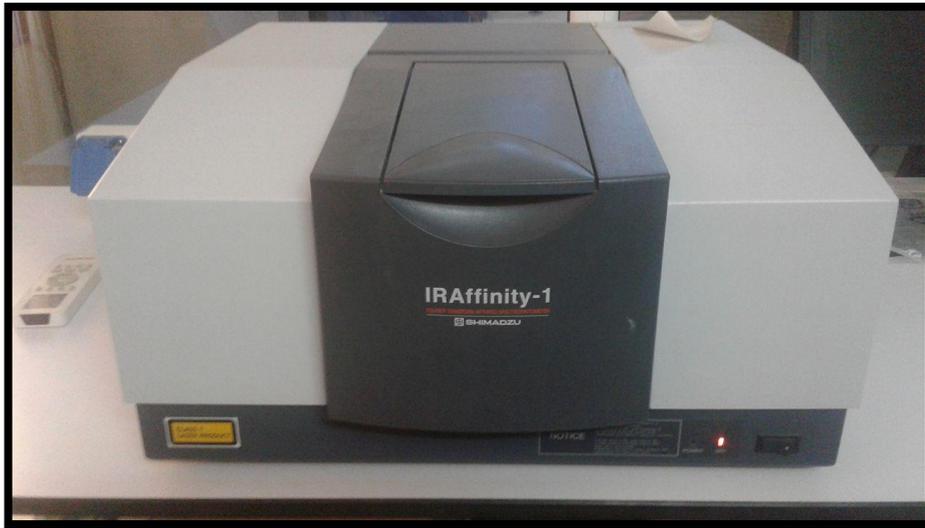


الشكل (17-II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحني طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [18].

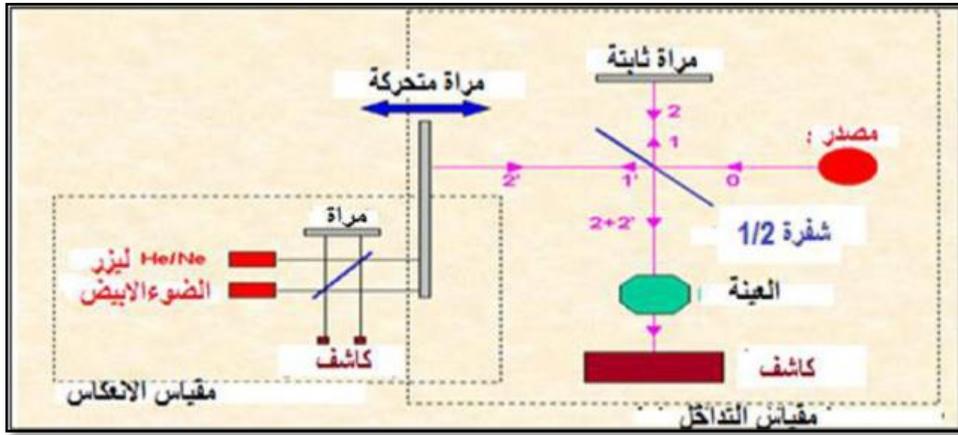
✓ كيفية عمل الجهاز:

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (IRAffinity-1) كما هو موضح في الشكل (18-II)، يستخدم من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس إمتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات، ثم يتم مقارنة نمط الإمتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة، ومبدأ عمله موضح في الشكل (19-II).



الشكل (18-II): جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة تحت الحمراء.

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآة العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحني، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراري) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [18].



الشكل (II-19): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [18].

II-3-6-3- الخصائص الضوئية:

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

II-1-3-6-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية:

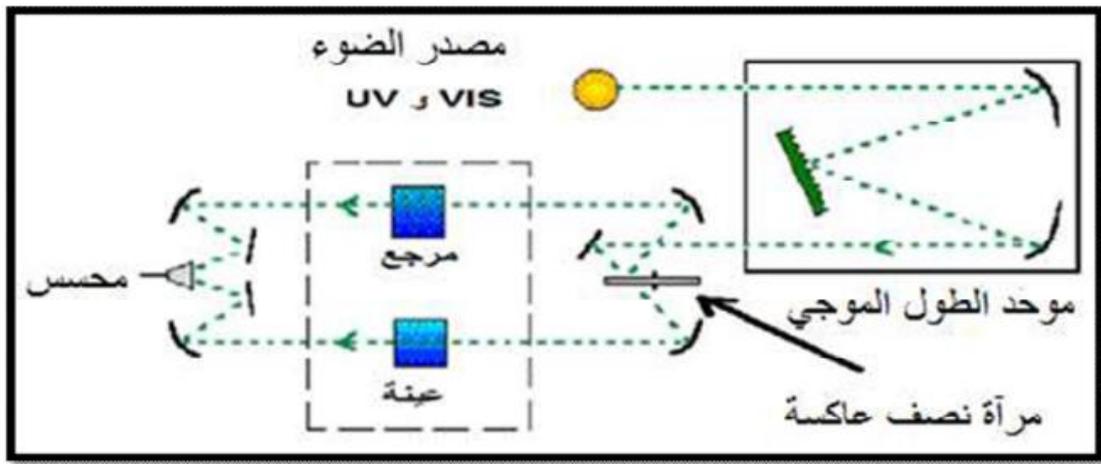
تتميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنتج فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي [22]، وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، وجزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [18.15].

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



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

والشكل (21-II) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقظ من أجل مقارنة النتائج ورسمها [22.3].



الشكل (21-II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [3].

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

II-3-2- تحديد معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد (k) للأغشية الرقيقة، وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) وتسمى اختصاراً بعلاقة (Beer) ويعطى بالعلاقة (4-II) [20]:

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

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

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

أما معامل الإخماد يعطى كالتالي:

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

II-3-3-6- تحديد الفاصل الطاقي:

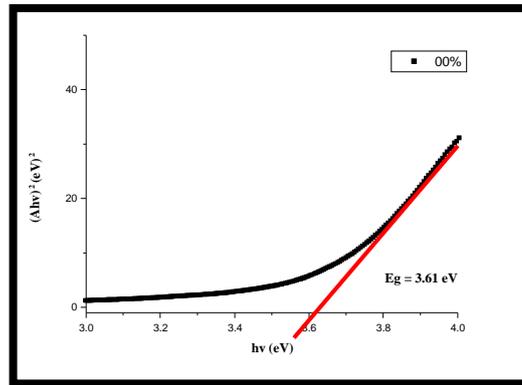
يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحصورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر. والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالاتي [20]:

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

حيث:

- B : ثابت.
- E_g : الفاصل الطاقي ووحدته (eV).
- $h\nu$: طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحنى بين $(Ah\nu)^2$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$ وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((Ah\nu)^2 = 0)$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا يحقق المعادلة $(h\nu = E_g)$ ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [13].



الشكل (II-22): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأوكسيد النيكل النقي.

II-6-3-4- تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ E_u من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص كالتالي [15]:

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

ويمكن كتابتها بالعلاقة (9-II):

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

حيث:

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

E_u : طاقة أورباخ.

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

II-6-3-5- تحديد سمك d:

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

الطريقة الوزنية:

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق [13]، ونستطيع حساب السمك بالعلاقة (10-II):

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

حيث:

Δm : الفرق في وزن الركيزة.

ρ : كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^3).

A : مساحة الركيزة أو الغشاء.

أو باستخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة ومعامل الإنكسار للأغشية المحضرة إنطلاقاً من قيم النفاذية وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظراً لدقتها وسهولتها وسرعتها.

II-6-3-6- تحديد معامل الانكسار n:

يمكن التعبير عن معامل الإنكسار لعينات الأغشية الرقيقة المحضرة بالعلاقة (I-16)

II-4-6- الخصائص الكهربائية:

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

II-1-4-6- تقنية المسابر الأربعة:

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

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (12-II)$$

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

d : سمك الغشاء الرقيق.

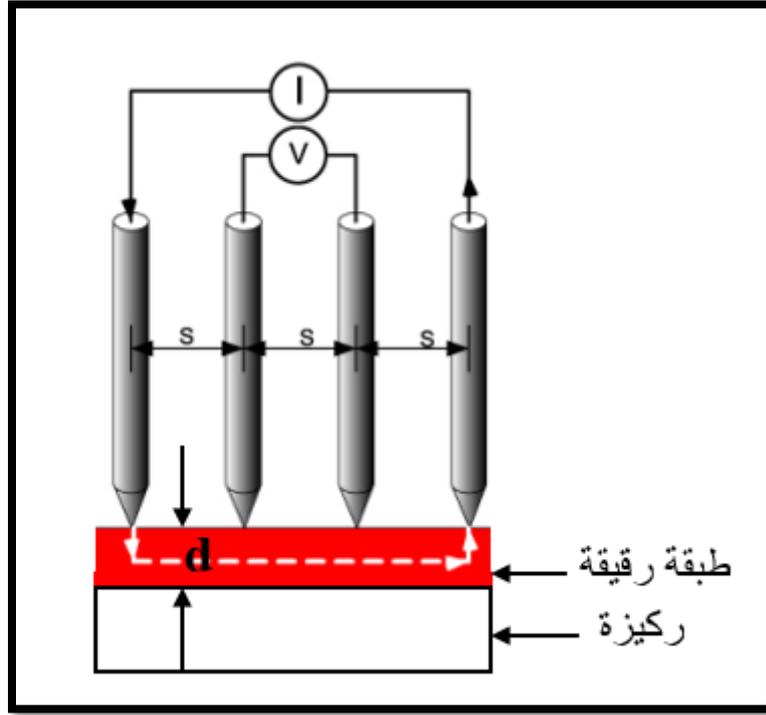
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω).

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

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

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \right) \cdot d \quad (13-II)$$

الشكل (II-23) يوضح تقنية المسابر الأربعة:



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

الخلاصة:

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

مراجع الفصل الثاني

- [1] ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الزنك ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22، العدد 1، 2012.
- [2] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [3] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ مطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [4] خ. قنجر اوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO₂ وحساب عرض المجال المحضور للانتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 36، العدد 5، 2014.
- [5] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوع Cu₂S، CdS، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 16، العدد 3، 2011.
- [6] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [7] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen, "Physical Rev", 64 (2001) 235201.
- [8] W. Hamd, Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.
- [9] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [10] ع. ج الدين، أ. حسان، س. س. سعد، توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلة شفافة محضرة بطريقة المحلول الهلامي، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 34، الجزء (B)، العدد 6، العراق، 2012.
- [11] ا. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [12] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films, IEE Explore, vol.32, no.9, P.155-157,2009.
- [13] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.

- [14] ع، ح عمران، ص، حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال، 2، رقم 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.
- [15] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [16] م. أ. زين العابدين، تصنيع أغشية رقيقة من مادة أكسيد النيكل ودراسة خواصها الفيزيائية، درجة ماجستير، جامعة دمشق، سوريا.
- [17] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [18] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [19] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [20] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2، 2012.
- [21] M. L. Djeddou, Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, 2017.
- [22] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [23] م. م. زكي نعمه، تحضير محس من البولي بيروول بالترديد فوق الصوتي، درجة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا.

الفصل الثالث

تقنية ترسيب الأغشية

وطرق معاينتها

III- الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية وطرق معاينتها

III-1- مقدمة:

يتضمن هذا الفصل عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصائص التركيبية الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس، المحضر بطريقة الانحلال الكيميائي الحراري وهي بديل بسيط نسبياً عن الطرق الأخرى تستخدم وسائل وأدوات محلية وغير مكلفة ولما تنتج من أغشية بتجانس جيد. وقد تم تنفيذ هذه التجربة على مستوى مخبر استغلال وتنمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) لقسم الفيزياء في جامعة الوادي. وبالفصل أيضاً إستعراض لأهم النتائج المتحصل عليها من مخبر بجامعة الوادي نذكر مخبر تنمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) ومن خارجها مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة. تم تحليل النتائج ومناقشتها.

III-2- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث نستعمل نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ تكون على شكل مسحوق ذات لون أخضر كمصدر للنيكل، وكلوريد النحاس $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ على شكل مسحوق ذو لون فيروزي (أزرق مخضر) كمصدر للنحاس.

إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية هي إرتباط شوارد النيكل مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء وهذا في الحالة النقية، أما في الحالة المطعمة يتم إرتباط شوارد النيكل وشوارد النحاس مع شوارد الأكسجين في الهواء، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد بدوره على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهنا يحدث الترسيب للأغشية، كما تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل نذكر منها:

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

III-2-1- التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) تم إنجازه على مستوى مخبر إستغلال وتنمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، الشكل (III-1) يوضح المنظومة التي تم إستعمالها لتحضير الأغشية:



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

ووظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي:

حامل الركيزة: هو عبارة عن صفيحة مسخنة بمقاومة كهربائية.

خزان للمحلول: يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.

الضاغط الهوائي: يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطيرات ذات سمك صغير جدا).

جهاز الرش: وبه يتم رش المحلول على الركيزة.

III-2-2-تحضير الأغشية الرقيقة:

III-2-2-1- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس:

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول نترات النيكل ($(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$)، بحجم (15 ml) وتركيز (0.1 mol/L) بالنسبة لأغشية أكسيد النيكل النقية، وفي حالة التطعيم تم استخدام محلول النيكل بنفس التركيز (0.1 mol/L) مطعم بالنحاس (Cu)، كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط نذكر:

✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود (400°C).

✓ معدل الرش (5 ml/min).

✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة (24.5 cm).

✓ الضغط (2.5 bar).

✓ الرش لمدة دقيقة تقريبا ثم تعاد العملية مرة أخرى بعد رجوع درجة حرارة العينة إلى قيمتها، إذ لا يمكن الرش على الركائز الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها.

III-2-2-2- تحضير الركائز الزجاجية:

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (CITOPLUS- REF-0302-0004) لها أبعاد (25×75mm)، تم تنظيف هذه الركائز للتخلص من الرواسب بمراحل عدة، بغمر الركائز الزجاجية في حمض الكلور (HCl) ثم في محلول الإيثانول ثم تنظيفها بالماء المقطر لضمان جودة التنظيف، لأن وجود هذه الرواسب يؤثر في خواص الطبقات المحضرة. الشكل (III-2) يوضح الركائز الزجاجية المستخدمة.



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.

III-2-2-3- تحضير محلول العينات الغير مطعمة:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) من محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كتلتها المولية ($M=290.8 \text{ g/mol}$)، إن وزن نترات النيكل الواجب خلطها في ($V= 15 \text{ ml}$) من الماء المقطر لتحضير محلول ذو تركيز ($C= 0.1 \text{ mol/l}$) يمكن معرفتها باستخدام العلاقة (III-1):

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

وعليه كتلة نترات النيكل الواجب إذابتها هي (0.4362 g)، فنتحصل على محلول شاردي به شوارد (Ni^{2+}).



الشكل (III-3): مادة نترات النيكل.

III-2-2-4- تحضير محلول العينات المطعمة:

لتطعيم أكسيد النيكل بالنحاس أستعملت نسب حجمية مختلفة بين محلول التطعيم ذو التركيز $(C=0.1 \text{ mol/l})$ والمحلول الأساسي من نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ بحجم $(V_{S1}=15 \text{ ml})$ كما في المعادلة (2-III):

$$\frac{V_{S2}}{V_{S1}} \times 100 = w \% \quad (2-III)$$

حيث:

- V_{S1} : حجم المحلول الأساسي (المحلول المذاب فيه نترات النيكل).
- V_{S2} : حجم محلول التطعيم (المحلول المذاب فيه كلوريد النحاس).
- w : النسبة المئوية الحجمية للتطعيم.

محلول التطعيم من كلوريد النحاس $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ كتلته المولية $(M=170.48 \text{ g/mol})$ وبتركيز $(C=0.1 \text{ mol/l})$ ، إذ أن كتلته وجدت $(m=0.17048 \text{ g})$ بالعلاقة (3-III).

الجدول (1-III): يوضح النسب الحجمية للمحلول المطعم.

12	9	6	3	(Cu/NiO)%
2	1.5	1	0.5	حجم المحلول المطعم (ml)



الشكل (4-III): مادة كلوريد النحاس.

ولضمان الذوبان التام لكلا المحلولين، يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة نصف ساعة وذلك للتأكد من عدم وجود رواسب، خطوات تحضير المحلولين موضحة في الشكل (5-III):



مرحلة الخلط

مرحلة الوزن

الشكل (III-5): خطوات تحضير المحلول.

III-2-2-5- ترسيب الأغشية:

بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول النقي والمطعم نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر هذه الأخيرة بمجموعة من الخطوات هي:

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجياً إنطلاقاً من درجة حرارة الغرفة وصولاً لدرجة الحرارة المطلوبة (400 C°)، وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ بعدما يتم التسخين، بإستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جداً من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية:



- ✓ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنباً لبرودتها بل نترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة، وذلك لتجنب كسرها والسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية التفاعل والنمو البلوري للحصول على غشاء أقل عيوباً بلورية.

- ✓ وأخيراً بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حامل الركيزة حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج أو تشقق.

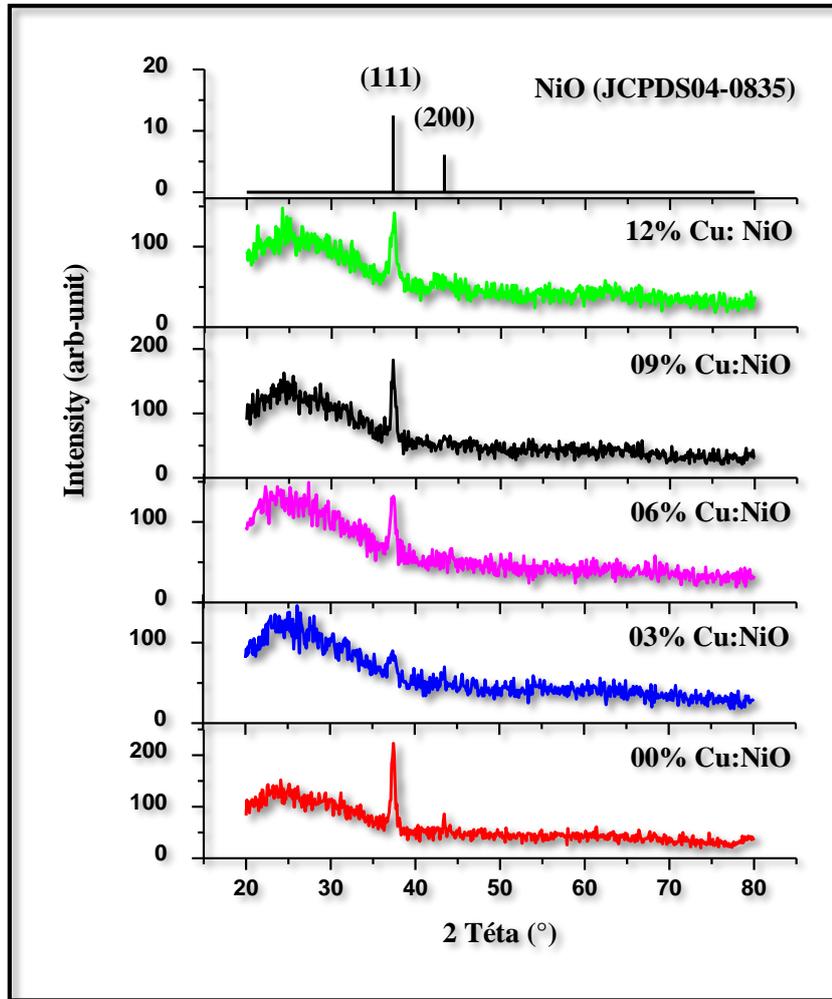
III-3- تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية والمطعمة بالنحاس (Cu) من خلال إستخدام على الترتيب تقنية الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) وجهازي التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء كذلك جهاز المسابر الأربعة.

III-3-1- الخصائص البنيوية:

III-3-1-1- إنعراج الأشعة السينية:

الشكل (III-6) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة كافة، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ، نلاحظ أن الاتجاه السائد للنمو هو (111) ولا يوجد تغير في الاتجاه السائد بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس لأغشية أكسيد النيكل عدا نسبة التطعيم (3%) التي تظهر بشدة ضعيفة، ونلاحظ ظهور الاتجاه (200) في نسبي التطعيم (00% و 6%) بشدة ضعيفة، لكن نلاحظ أن الاتجاه (111) يبقى هو الاتجاه التفضيلي للأغشية في مجال الزوايا (2θ) ($37.48^\circ - 37.30^\circ$). هذه النتائج تتفق إلى حد ما مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 04-0835)، $2\theta = 37.280^\circ$. أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة النقية والمطعمة بالنحاس بنسب تطعيم مختلفة (03%, 06%, 09%, 12%)، إنها ذات تركيب متعدد التبلور من النوع المكعب وهذا ما يتفق مع نتائج البحوث السابقة [2.1].



الشكل (III-6): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس بنسب مختلفة.

يمكن تلخيص أهم نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) من مسافة بلورية وثابت الشبكة (a) بالإضافة إلى (FWHM) والقدر الحبيبي، لاحظ الجدول (2-III).

III-3-1-2- تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

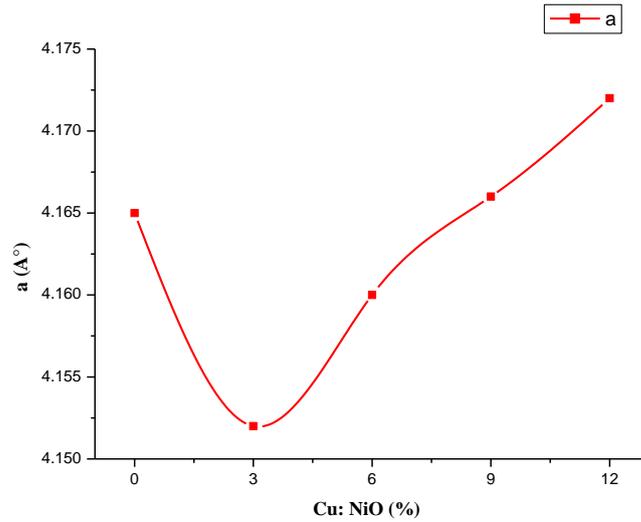
إن لتأثير التطعيم داخل البنية البلورية دور كبير في تغيير أكثر الخصائص الفيزيائية، يمكن للذرات الشابة المضافة أن تغير حجم البلورة وبالتالي المسافة بين المستويات البلورية، مما يتسبب بدوره بإزاحة مواقع القمم في محور زاوية الحيود (2θ) ضمن منحني حيود الأشعة السينية إلى قيم أكبر أو أقل اعتماداً على القطر الأيوني لذرات مادة التطعيم عند مقارنتها مع المادة المضيفة في الشبكة، ومن المعروف أيضاً أن التأثير الفعال للتطعيم يحصل عندما تكون ذرات مادة التطعيم أصغر من أو مساوية للقطر الأيوني للمادة المضيفة^[3].

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) في الاتجاه السائد مع الاتجاه (200) لنسب التطعيم (00% و 06%) باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (1-II)، وجد أن قيم المسافة بين المستويات الذرية للأغشية النقية والمطعمة بالنحاس في الاتجاه (111) تتراوح بين (2.3971 Å - 2.4087 Å)، أما في الاتجاه (200) فقيمتها في حدود (2.94 Å)، وهذا ما يتفق إلى حد ما مع بطاقة (JCPDS 04-0835)، كما هو موضح في الجدول (2-III)، ومن خلاله نلاحظ أن التغيير في نسب التطعيم يؤدي إلى تغير في قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d) وهذا يدل على أن التطعيم يؤثر على المسافة الشبكية بين الذرات.

يتم حساب ثابت الشبكة (a) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) وذلك باستخدام العلاقة (2-II):

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

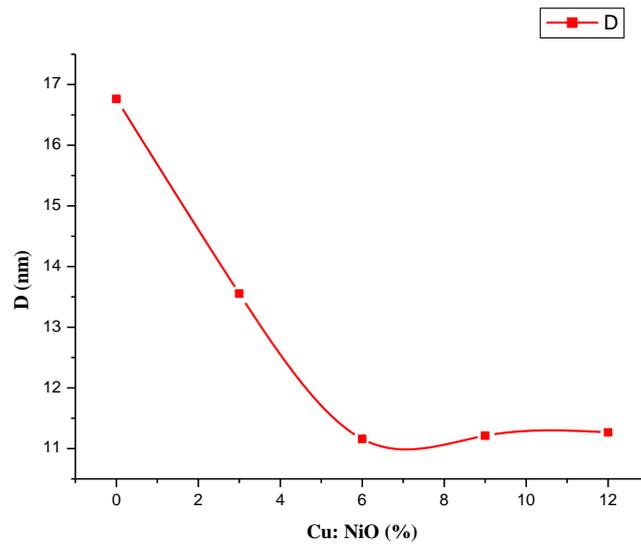
يظهر الجدول (2-III) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد النيكل النقي والمطعم، حيث نلاحظ من أجل جميع عينات قيم ثابت الشبكة (a) المتحصل عليها تجريبياً قريبة من القيمة النظرية لثابت الشبكة (المتحصل عليها من البطاقة JCPDS، $a_{th} = 4.1769 \text{ \AA}$) بارتياح لا يتجاوز (0.007 Å)، إذ نلاحظ أنه يوجد تغير في قيم ثابت الشبكة (a) بتغيير نسب التطعيم، ونلاحظ نقصان في ثابت الشبكة عند نسبة التطعيم (3%) كما يتضح في الشكل (7-III)، يفسر ذلك بأن هناك إستبدال شوارد النيكل (Ni^{+2}) بشوارد النحاس (Cu^{+2}) بحيث لدينا ($r_{Ni^{+2}} = 0.72 \text{ \AA}$) و ($r_{Cu^{+2}} = 0.69 \text{ \AA}$)، أما بالنسبة للتطعيم (6%، 9%، 12%) نلاحظ أن قيم ثابت الشبكة تتزايد بالزيادة في نسبة التطعيم طردياً ويعزى ذلك إلى توضع شوارد النحاس في الفجوات البينية بين الذرات فتقوم بدفع الأيونات المجاورة وبالتالي فترفع من حجم البلورة وثابت الشبكة.



الشكل (7-III): تغيرات قيم ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.

III-3-1-3- القد الحبيبي:

تم حسابه باستخدام العلاقة (3-II) لكافة الأغشية المحضرة في الاتجاه السائد (111) عدا النسبة (00% و 6%) فقط تم حسابه في الاتجاهين (111) و(200)، والشكل (16-II) يبين كيفية تعيين β إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية، وقد وجد بالنسبة للإتجاه السائد أن قيمة β هي (0.0873°) بالنسبة للأغشية النقية، أما الأغشية المطعمة فهي تتراوح بين (0.1080° - 0.1311°) كما هو موضح في الجدول (2-III)، ويلعب القد الحبيبي للمواد المتبلورة دوراً مهماً في تحديد خصائص المادة.



الشكل (8-III): يوضح تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم.

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

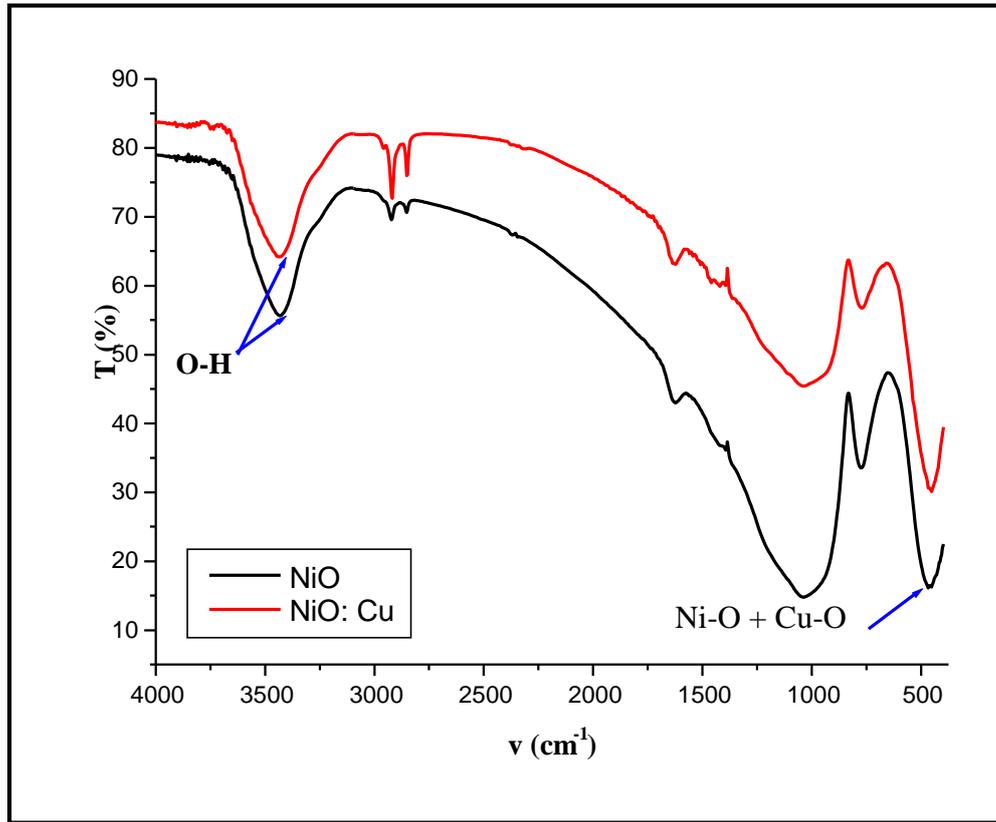
D (Å)	FWHM β (°)	a (Å)	hkl	d _{hkl} (Å)	2θ (°)		
-----	-----	4.1769	111	2.4100	37.280	NiO(JCPDS04-0835)	
-----	-----		200	2.0880	43.297		
-----	-----		220	1.4760	62.916		
16.763	0.0873	4.165	111	2.4046	37.39	0.1 mol/l	NiO
3.6303	0.2016		200	2.9450	43.39		
13.556	0.1080	4.152	111	2.3971	37.48	3%	NiO: Cu
11.158	0.1311	4.160	111	2.4017	37.41	6%	
2.9345	0.2673		200	2.9415	44.29		
11.212	0.1305	4.166	111	2.4052	37.35	9%	
11.266	0.1298	4.172	111	2.4087	37.30	12%	

III-3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

هي دراسة تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة لتتبع دراسات خصائص الروابط الكيميائية (Ni-O) و (Cu-O) لأغشية أكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعمة بنسب مختلفة من النحاس (Cu)، وعليه سوف نستخدم هذه الخاصية بمسح مجال أطوال الموجات (cm^{-1}) (400- 4000) بواسطة جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity1) وهذا في مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي.

يتم تحديد الروابط الكيميائية كما في الشكل (9-III) من خلال مواقع إهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي إستنتاج الرابطة الكيميائية (Ni-O) و (Cu-O)، والجدول (3-III) يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.

نلاحظ ظهور قمة الامتصاص للرابطة NiO في منحنى النفاذية لمنحنى النفاذية للعينات النقية عند التردد $451 cm^{-1}$ ما يتوافق مع نتائج [4] بمقارنة منحنى العينات المطعمة بمنحنى العينات الغير المطعمة نلاحظ تطابقا كبيرا بينهما في قيم القمم ويكمن الاختلاف في شداتها فقط أي أن نتائج منحنى النفاذية للعينات الغير مطعمة لم يظهر شيئا جديدا في ما يخص ظهور الرابطة Cu-O من عدمه ولعل سبب ذلك ضعف تركيز النحاس في العينات أو إمتلاك Cu-O نفس طاقة الرابطة Ni-O تقريبا مما قد يعزز قمة هذه الأخيرة.



الشكل (III-9): طيف (FTIR) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعمة.

الجدول (III-3): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.

FTIR		
المرجع	نوع الرابطة	التردد (cm ⁻¹)
[5.4]	Ni-O	463.80
	H-O	2850,79
[6]	Cu-O	453

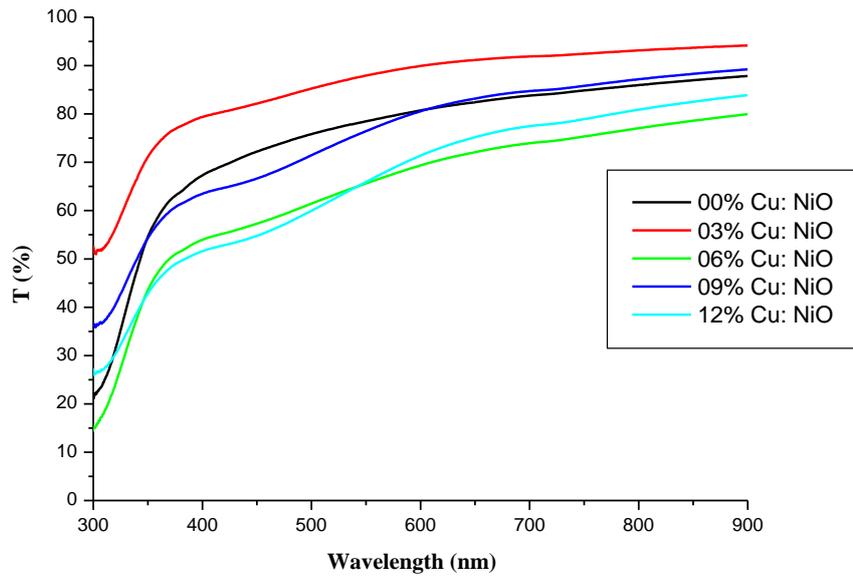
III-3-3- الخصائص الضوئية:

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

III-3-3-1- النفاذية:

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة والمطعمة بالنحاس (Cu) بأربع نسب مختلفة، ورسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (III-10)، وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية،

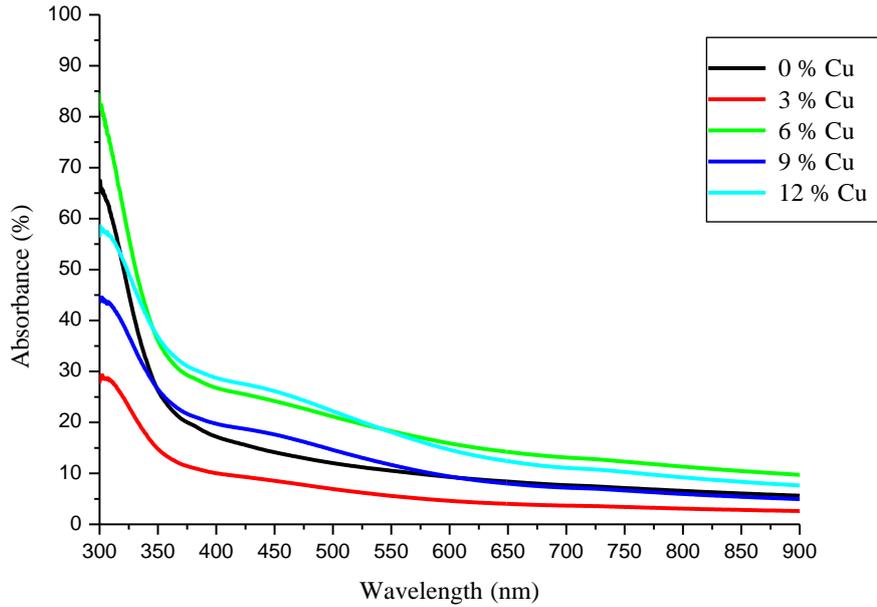
إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية من الطيف ضمن المجال (300-400nm)، وتبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجياً مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400-700nm) ونلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريباً في المنطقة تحت الحمراء القريبة من (73 %) إلى غاية (94 %)، إن أكسيد النيكل النقي له نفاذية تقدر حوالي بـ (87 %)، وسرعان ما تزداد عند نسبة التطعيم (3%) حتى تفوق (94 %) ويعود ذلك إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية أي نقصان في عدد الإنتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ إذ أن الطاقة الضوئية أقل بكثير من حافة الإمتصاص. ثم تتناقص النفاذية عند نسب التطعيم % (6 ، 9 ، 12) ويرجع ذلك إلى تكون مستويات للشوائب (Cu) داخل فاصل الطاقة التي تؤدي إلى زيادة الامتصاصية وبالتالي نقصان النفاذية.



الشكل (10-III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu: NiO).

III-3-2- الإمتصاصية:

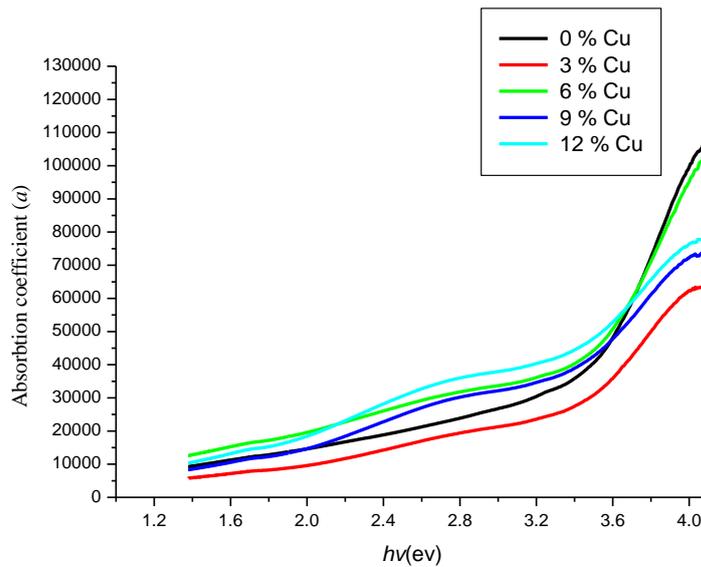
تمت دراسة قياسات الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية، حيث رسمت العلاقة البيانية للامتصاصية كدالة للطول الموجي كما موضحة في الشكل (11-III). وقد أوضحت النتائج أن الامتصاصية قتل بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول الموجي وزيادة التطعيم لجميع الأغشية المحضرة. وهذا راجع لزيادة عدد حاملات الشحنة بزيادة التطعيم



الشكل (11-III): أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu: NiO).

III-3-3-3- معامال الامتصاص:

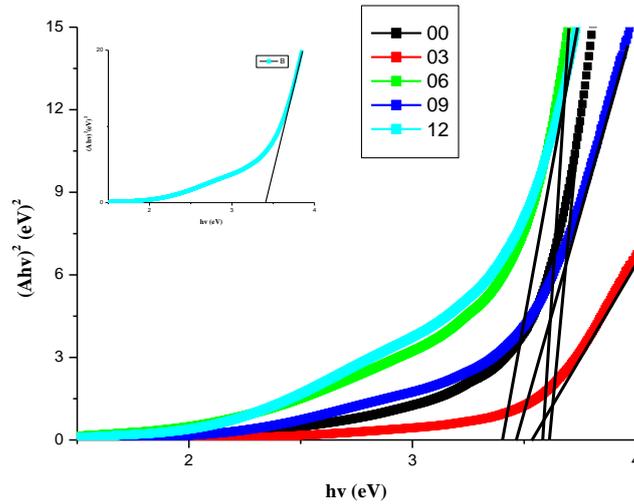
تم حساب قيم معامال الامتصاص لجميع أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة باستخدام العلاقة (10-I) أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu: NiO)، ورسمت علاقة بيانية لمعامال الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (12-III) أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu: NiO). ومن خلال الشكل نلاحظ أن معامال الامتصاص يزداد بزيادة نسب التطعيم لكافة الاغشية المحضرة وراجع ذلك انه عند الزيادة في نسب التطعيم تزداد حاملات الشحنة.



الشكل (12-III): منحنى معامال الامتصاص بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل.

III-3-4- الفاصل الطاقى:

إن الفاصل الطاقى يعطى فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقى ($h\nu < E_g$) واما للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ($h\nu > E_g$)، ويمكن حسابه من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(Ah\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ والموضحة في الشكل (III-13)، كما يوضح الفاصل الطاقى لمنحنى نسبة التطعيم (12 %).



الشكل (III-13): منحنى تغيرات $(Ah\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.

الجدول (III-4): قيمة الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.

12	09	06	03	00	Cu (%)
3.40	3.46	3.58	3.53	3.61	E_g (eV)

يظهر الجدول (III-4) أن قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها بزيادة نسب التطعيم تتناقص بنسب معتبرة من (3.61 eV) إلى غاية (3.40 eV). يفسر هذا النقصان بأن التطعيم يؤدي إلى تكوّن مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة النقل وهذه المستويات مهيأة لإستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول في الفاصل الطاقى تعمل باتجاه التقليل من الفاصل الطاقى.

من خلال القيم للفاصل الطاقى في الجدول (III-4) نستطيع أن نقول أن أفضل الأغشية هو عندما نأخذ بزيادة نسب تطعيم النيكل بالنحاس لأنها تمتلك أقل قيمة للفاصل الطاقى. والشكل (III-15) يوضح العلاقة بين الفاصل الطاقى ونسب التشويب وكيفية تناقص الفاصل الطاقى بزيادة نسبة التطعيم.

III-3-3-5- طاقة أورباخ:

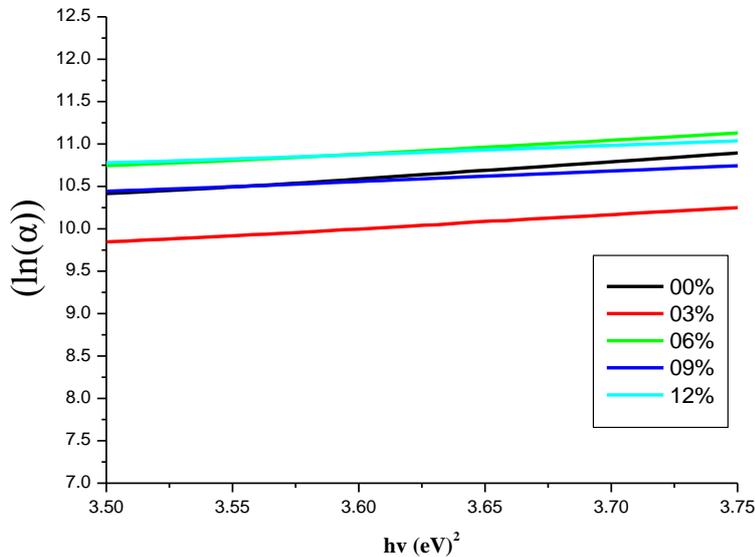
تم حساب طاقة أورباخ (E_u) بتطبيق معادلة معامل الامتصاص وفق العلاقة:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hu}{E_u}}$$

بما أن α_0 قيمة ثابتة، قمنا برسم منحنى بالعلاقة $(\ln \alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hu) للأغشية كافة كما يظهر في الشكل (III-14)، إن طاقة أورباخ (E_u) تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الإمتصاص ونلاحظ من الرسم أن طاقة أورباخ تزداد كلما زادت نسبة التطعيم، ويفسر ذلك بزيادة عرض المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم. تتناسب طاقة أورباخ عكسيا مع الفاصل الطاقى وهذا الأخير يقل كلما زادت نسبة التطعيم وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وهو ما يتوافق مع الدراسات [5.4].

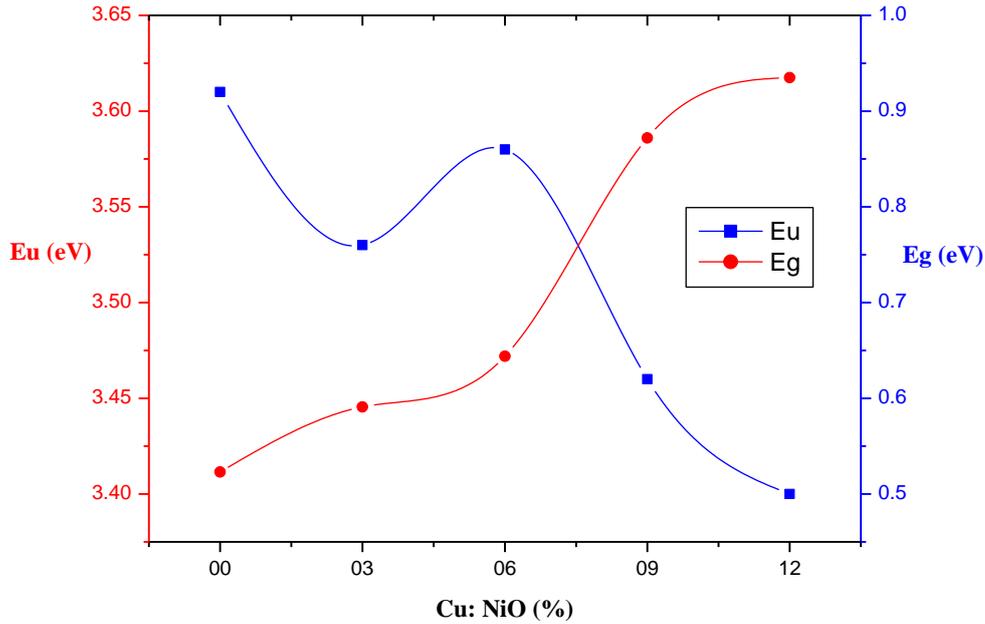
الجدول (III-5): قيمة طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس.

12	09	06	03	00	Cu (%)
0.935	0.872	0.644	0.591	0.523	Eu (eV)



الشكل (III-14): منحنى تغيرات $(\ln(\alpha))$ بدلالة (hu) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس بنسب مختلفة.

والشكل (III-15) يوضح منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم (Cu: NiO).



الشكل (III-15): منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم (Cu: NiO).

III-3-3-4- تحديد سمك الأغشية:

لتحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس باستخدام برنامج محاكي يسمح بحساب سمك الأغشية بالإعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول (III-6).

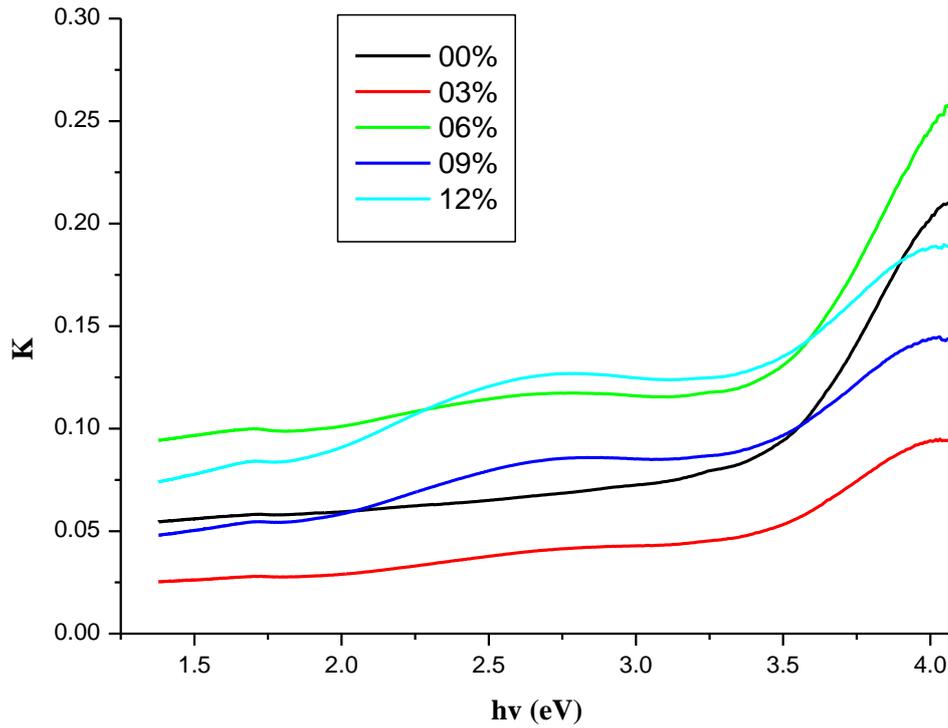
الجدول (III-6): قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.

Cu (%)	00	03	06	09	12
السمك (nm)	140	104	178	137	170

III-3-3-6- معامل الخمود:

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس وفق العلاقة (II-11)، والشكل (III-16) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس، نلاحظ أن منحنى معامل الخمود للأغشية النقية يقل بنسبة قليلة عند طاقات الفوتونية الضعيفة ثم يزداد بشكل سريع ومفاجئ في مدى الطاقات الفوتونية العالية.

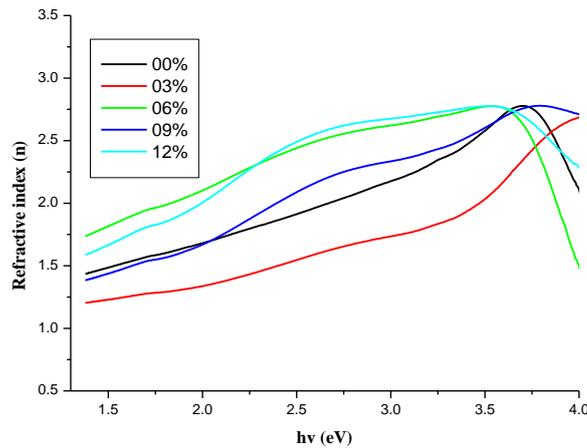
وهذه الزيادة ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة، اما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المطعمة فإنه يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ويكون أعظم ما يمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية.



الشكل (16-III): معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس.

III-3-7- معامل الانكسار:

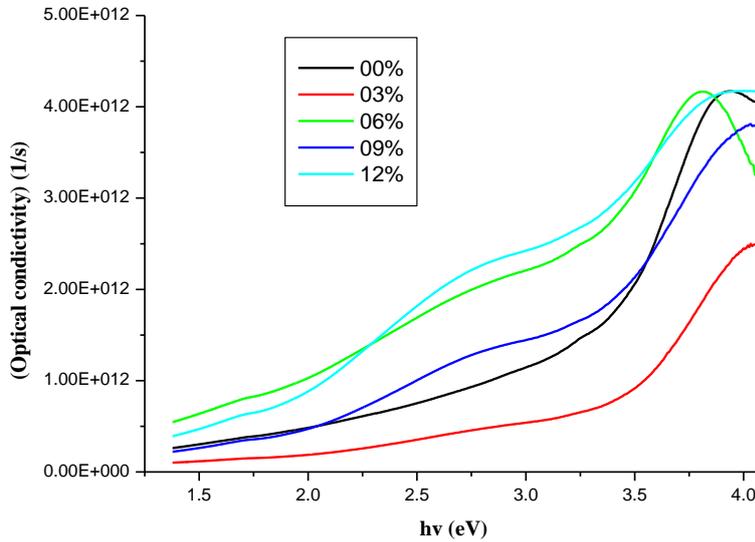
تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة (11-II) إن الشكل (17-III) يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu)، نلاحظ أن سلوك منحنى معامل الانكسار للأغشية النقية والمطعمة يكون متزايد مع زيادة طاقة الفوتون، لنفس تفسير لزيادة (K).



الشكل (17-III): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس.

III-3-3-8- التوصيلية البصرية:

تم حساب التوصيلية البصرية وفق العلاقة (I-21)، يبين الشكل تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، إذ نلاحظ التوصيلية للأغشية النقية والمطعمة بالنحاس تزداد مع زيادة طاقة الفوتون



الشكل (III-18): التوصيلية الصرية كدالة لطاقة الفوتون للأغشية لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu).

III-3-4- الخصائص الكهربائية:

III-3-4-1- المقاومة السطحية والناقلية:

تم قياس قيم المقاومة السطحية (R_s) بتقنية المسابر الأربعة إنطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu)، تعد الناقلية (σ) من أهم الخصائص الكهربائية، ويعبر عنها إنطلاقاً من قيم المقاومة السطحية (R_s) والسمك (d) بالعلاقة (III-3).

والجدول (III-7) يوضح النتائج المتحصل عليها.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s d} \quad (III-3)$$

حيث:

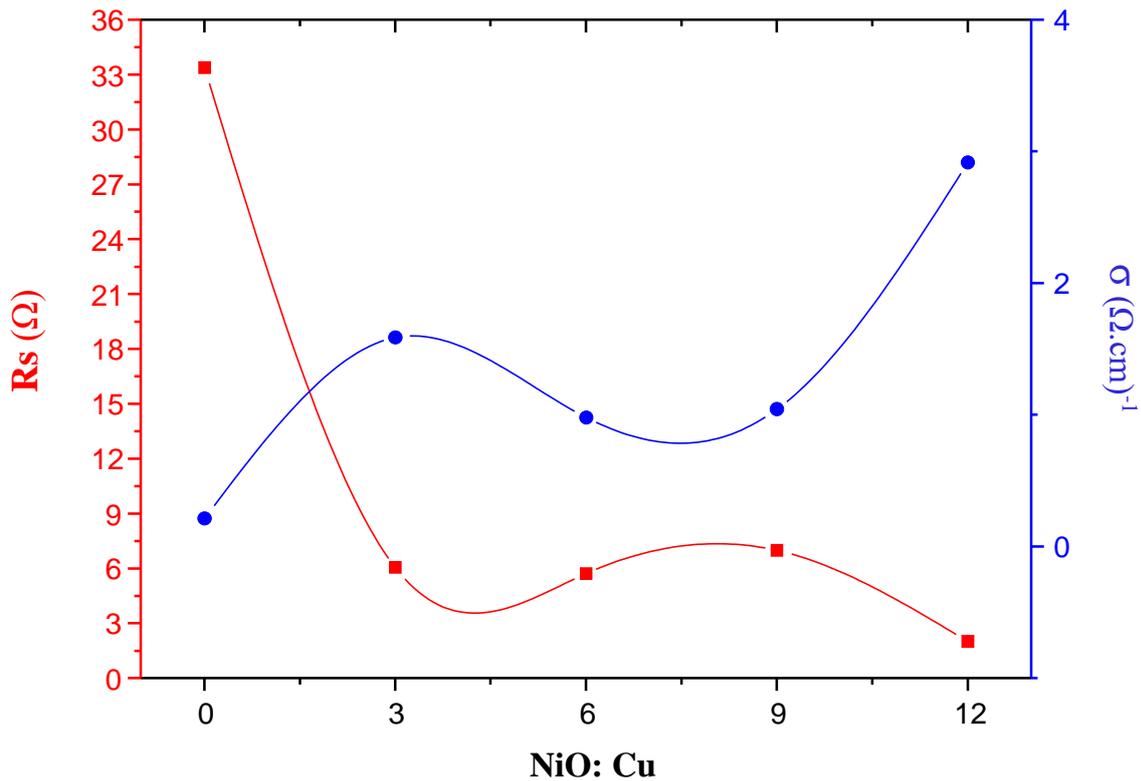
ρ : المقاومة ($\text{cm} \cdot \Omega$).

d : سمك الغشاء (cm).

الجدول (7-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (ρ) بتقنية المسابر الأربعة.

Cu (%)	$R_s (\Omega).10^4$	$\sigma (\text{cm}.\Omega)^{-1}$
0	33.392721	0.214
3	6.055702	1.588
6	5.732162	0.980
9	6.990669	1.044
12	2.017435	2.916

والشكل (19-III) يبين تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم بالنحاس (Cu) لأغشية أكسيد النيكل (NiO)، ونلاحظ كلما نقصت المقاومة السطحية زادت الناقلية الكهربائية بزيادة نسبة التطعيم، تزايدت قيمة الناقلية الكهربائية ويمكن تفسير هذا لكون التطعيم بالنحاس أدى إلى زيادة حاملات الشحنة.



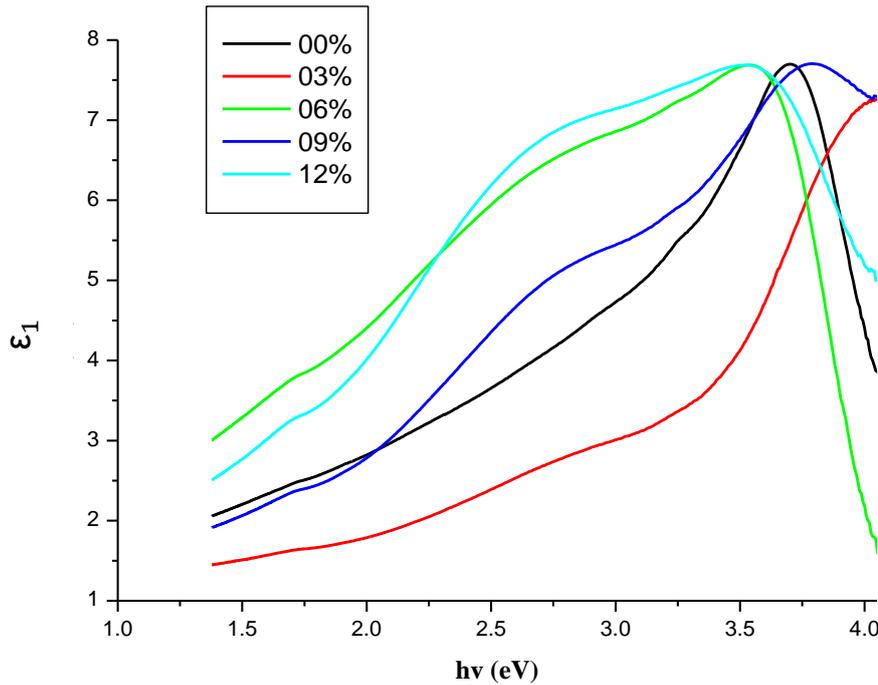
الشكل (19-III): تغيرات قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) والناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسب التطعيم للأغشية (Cu: NiO).

III-3-4-2- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_1 والخيالي ϵ_2 :

تم حساب قيم ثابت العزل الحقيقي من المعادلة (19-I):

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2$$

يبين الشكل (III-20) العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والطول الموجي حيث نلاحظ تشابه سلوكه مع سلوك معامل الانكسار من حيث شكل المنحنى وتحرك قيمه العليا نحو الأطوال الموجية الأعلى وهذا ناتج من إعتداد قيم ثابت العزل الحقيقي على معامل الإنكسار.

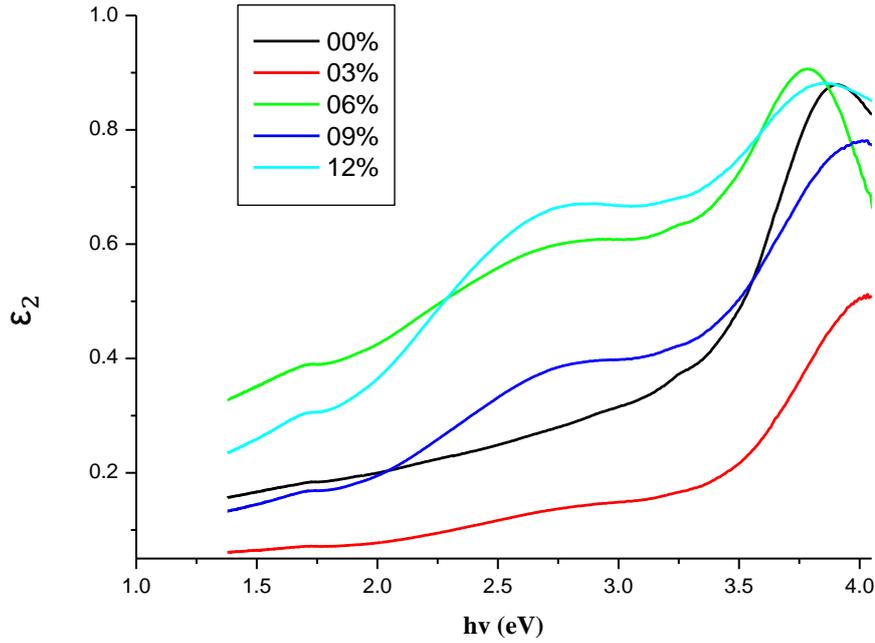


الشكل (III-20): تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة.

أما عند حساب الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي من العلاقة (I-20):

$$\epsilon_2 = 2nk$$

ورسمه كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (III-21)، نلاحظ تشابه منحنياته مع منحنيات معامل الإنكسار وهذا أيضا ناتج عن الارتباط الوثيق وتأثره الكبير بقيمه.



الشكل (III-21): يوضح تغير قيم ثابت العزل الكهربائي التخليكي كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة.

الخاتمة

تم خلال هذا الفصل التعرف على تركيب العمل التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) والأطعمة بالنحاس (NiO: Cu) بتقنية الإنحلال الحراري الكيميائي، بين تحليل النتائج أن أغشية (NiO) و (NiO: Cu) تمتلك بنية بلورية مكعبة، ووجد أن التطعيم بالنحاس يُبدي تأثير على البنية البلورية مما أدى إلى تغيير قيم ثابت الشبكة (a)، وزيادة قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي، كما شهد الفاصل الطاقى (Eg) تغيراً في قيمه تبعاً لنسب التطعيم، ووجد أيضاً نقصان في قيم المقاومة السطحية (R_s) مما أدى إلى زيادة الناقلية.

مراجع الفصل الثالث

- [1] A. Al-Askari, Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [2] L. D.L.S.Valladares, A.Ionescu, S.Holmes, S.Holmes, C.H.W.Barnes, A.B.Domínguez, O.A.Quispe, J.C.González, S.Milana, M.Barbone, A.C.Ferrari, H.Ramos Y.Majima, Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air, 2014.
- [3] A.R. Balu. V. S. N. Nagarethinam. Arunkumar. Nanocrystalline NiO thin films prepared by a low cost simplified spray technique using perfume atomizer. Received 22-01-2012, 13-02. 2012.
- [4] I. Singh. S. D. S. Santa. S. Dey. R. Munoz-Espi. Cerium-Doped_Copper II_Oxide_Hollow_Nanostructures. 3.5029-5037. Acs Omega. 2018.
- [6] B. Balamurugan. B. R. Mehta. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation.110 016. India.2001.

القائمة العامة

الخاتمة العامة

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

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) بنسب تطعيم % (12-9-6-3) على ركائز زجاجية اعتماداً على تقنية الانحلال الكيميائي الحراري، تحت درجة حرارة (400°C).

حيث استعملنا محلول نترات النيكل (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (مصدراً للنيكل Ni) بتركيز مولي 0.1 mol/L و محلول كلوريد النحاس (CuCl₂·2H₂O) بنفس التركيز المولي السابق مصدراً لعنصر التطعيم وقد تمت دراسة أثر التطعيم بالنحاس في الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية (XRD) أن الأغشية المحضرة تمتعت ببنية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي، وبالالاتجاه السائد (111) لجميع الأغشية المحضرة، وقد وجد أن قيم ثابت الشبكة (a) تنقص عند نسبة (3 %) ثم تزداد مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس في حين تنقص قيم القيد الحبيبي (D) كما أوضحت نتائج فحوصات (FTIR) بروز الرابطين الكيميائيتين (Ni-O) و (Cu-O) اللتين تظهران في نطاق الأطوال الموجية (400-500) nm.

سمحت الدراسة الضوئية للأغشية من خلال منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900)nm وقد وجد أنها تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق (94 %) ويعود ذلك إلى وجود نقصان في قيم الامتصاصية. كانت قيم الفاصل الطاقى للأغشية النقية في حدود (3.61) eV وعند الزيادة في نسب التطعيم تناقصت قيمته من (3.40) eV إلى (3.58) eV وقد وجد أيضاً أن قيم طاقة أورباخ للأغشية النقية تكون في حدود (0.523) eV وعند التطعيم تتراوح قيمها (0.591 - 0.935) eV أي أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة التطعيم.

وجدنا أيضاً قيم المعاملات (الخمود و الانكسار والامتصاص) والتوصيلية البصرية وثابت العزل الكهربائي تزداد بزيادة نسب التطعيم، خاصة عند القيمتين % (12-9) في حين تنقص عند القيمة (3%) ويعود ذلك لصغر سمك هذا الغشاء.

مكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على مقاومة سطحية عالية للأغشية النقية ثم تناقصت قيمتها بزيادة نسبة التطعيم مما أدى إلى تزايد في قيمة الناقلية.

من خلال هذا العمل تبين أنه عند الزيادة في نسب التطعيم تتغير خواص المادة فقد أدت إلى تحسين الخصائص الضوئية وذلك بزيادة شفافية أغشية أكسيد النيكل وتحسين الخصائص الكهربائية بزيادة الناقلية الكهربائية.

إن مجريات هذا العمل إقتصرت فقط على معرفة مدى تأثير تغير نسب التطعيم بالنحاس على مختلف خصائص أغشية أكسيد النيكل، في حين تجدر الإشارة إلى أنه يوجد عدة عوامل أخرى تستطيع أن تغير خواص هذه الأغشية الرقيقة كالتغيير في درجة حرارة الركييزة أو في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم

المخلص:

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) مرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة (400 °C) بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري. درست الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية (NiO) النقية والمطعمة بالنحاس بنسب تطعيم % (3-6-9-12). قد بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري CFC باتجاه سائد (111). كما أوضحت نتائج فحوصات (FTIR) بروز الرابطين الكيميائيين (Ni-O) و (Cu-O) اللتين تظهران في نطاق الترددات (400-500 Cm^{-1}). ومن جهة أخرى ظهر تزايد ملحوظ للنفاذية الضوئية عند التطعيم وصل إلى (94%)، وكانت قيم الفاصل الطاقى للأغشية النقية في حدود (3.61 eV) لكنها قلت بعد التطعيم إذ تراوحت بين (3.40–3.58 eV). أما المقاومة السطحية فقد شهدت انخفاضا واضحا بعد التطعيم مما أدى إلى ارتفاع الناقلية.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد النيكل، تقنية الانحلال الكيميائي الحراري، إنعراج الأشعة السينية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR).

Abstract:

In this study, pure and copper doped NiO thin films were prepared and deposited on glass substrates at 400°C. by the chemical pyrolytic spray technique. The structural, optical, and electrical properties of pure and copper doped NiO thin films were studied with percentages of doping (3-6-9-12)%. The diffraction results of the X-rays showed that the preparing films had a fcc structure and a dominant direction (111). The results of the FTIR also showed the emergence of the two chemical bonds (Ni-O and Cu-O) that appear in the frequency band (400-500 Cm^{-1}). On the other hand, there was a significant increase in optical transmittance reaching about (94%) after doping. The energy gap values of the pure thin films were 3.61 eV, But after the doping, it has decreased and ranged between 3.58 - 3.40 eV. The Surface resistance decreased significantly after doping, leading to increased conductivity..

Keywords: Thin films, nickel oxide, chemical pyrolytic spray technique, X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR).