

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

علوم مادة



مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبة:

روابح شيماء

يوم: 18/06/2023

تحضير و توصيف الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل (NiO)
المطعم بتقنية الانحلال الحراري بالرش .

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.م. أ	أعراب لويذة
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.د	بن رماش سعيد
مؤطرا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ.د	بلحسن عقبة

السنة الجامعية: 2022/2023

شكر و عرفان

الآن اكتمل البحث لا يسعنا الا ان نتوجه بالشكر لله عز وجل على توفيقه و نبوءه
له بنعمته فلك الحمد يا رب ولك الشكر، لحظات يقف فيها المرء حائراً عاجزاً عن التعبير
كما يلتج في صدره من تشكرات الأشخاص أمده بالكثير والكثير الذي أثقل كاهله، لحظات
صار لابد أن ينطق بهما اللسان و يعترف بفضل الآخرين اتجاهه للأختم و بصراحة كانوا
الأساس المتين الذي بني عليه صرح العلم و المعرفة لديه، وأناروا سبيل بلوغهما.
فأتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذة **بالحسن عقبة** على منحي أفضل فرصة علمية وعلى مساعدته في مختلف مراحل
إعداده المذكرة .

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أستاذتنا الكرام لجنة المناقشة الأستاذة **اعراب لويذة** رئيسة والأستاذة **سعيد بن رماش**
ممتخنا لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحا تخم وإثرائنا بتوجيها تخم القيمة.

إهداء

إلى أمي وأبي العزيزان حفظهما الله لي

إلى كل أفراد أسرتي , سندي في الدنيا

إلى كل أقرابي إلى رفقاء الدراسة .

شيماء

فهرس المحتويات

شكر و محرفان

إهداء

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

قائمة الرموز والمصطلحات

3..... المقدمة العامة

5..... مراجع المقدمة العامة

7..... الفصل الأول

8..... 1.I المقدمة :

8..... 2.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

8..... 3.I البنية الإلكترونية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

9..... 1.3.I الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

9..... 2.3.I الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية :

9..... 2.3.I التطعيم:

9..... 3.3.I تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع n :

10..... 4.3.I تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع p :

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

11..... 1.4.I الخصائص الكهربائية:

13..... 2.4.I الخصائص الضوئية :

14..... 5.I أكسيد النيكل NiO :

15..... 1.5.I الخصائص البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO :

16..... 2.5.I الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO :

16..... 3.5.I الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO :

17..... 4.5.I تطبيقات أكسيد النيكل NiO :

فهرس المحتويات

17.....	5.5.I استعمالات و تطبيقات أكسيد النيكل حسب خصائصه:
18.....	6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس وأكسيد النحاس:
18.....	1.6.I معدن النحاس :
19.....	2.6.I أكسيد النحاس :
20.....	7.I خلاصة :
21.....	مراجع الفصل الأول.....
24.....	الفصل الثاني.....
25.....	1.II مقدمة.....
25.....	2.II مفهوم الأغشية الرقيقة :.....
25.....	3.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :.....
26.....	4.II طرق تحضير الأغشية الرقيقة :.....
27.....	5.II مراحل تشكل الأغشية الرقيقة :.....
28.....	6.II تقنية الرش مع الانحلال الحراري :.....
28.....	1.6.II مبدأ عمل تقنية الرش مع الانحلال الحراري:.....
29.....	2.6.II منظومة الرش مع الانحلال الحراري :.....
31.....	3.6.II إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الانحلال الحراري.....
32.....	7.II مراحل نمو الأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري :.....
34.....	8.II طرق المعاينة:.....
34.....	1.8.II حيود الأشعة السينية:.....
35.....	1.1.8.II الخصائص البلورية:.....
37.....	2.8.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية :.....
38.....	1.2.8.II تحديد معامل الامتصاص:.....
38.....	2.2.8.II تحديد الفاصل الطاقى :.....
39.....	3.8.II الخصائص الكهربائية :.....
39.....	1.3.8.II تقنية النقاط الأربعة :.....
41.....	9.II خلاصة :.....

45..... الفصل الثالث

46..... 1.III مقدمة

46..... 2.II ترسب الأغشية الرقيقة بتقنية الانحلال الحراري :

46..... 3.III التركيب التجريبي للرش الكيمائي الحراري:

48..... 4.III تحضير الأغشية الرقيقة:

48..... 1.4.III الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس:

53..... 2.4.III ترسب الأغشية الرقيقة:

55..... 6.III خلاصة

56..... الفصل الرابع

57..... 1.IV مقدمة:

57..... 2.IV الخصائص البنيوية :

57..... 1.2.IV انعراج الأشعة السينية:

58..... 1.1.2.IV تحديد ثوابت الشبكة البلورية :

59..... 2.1.2.IV القد الحبيبي (D) :

60..... 3.1.2.IV كثافة الانحلال (δ) والانفعال المتوسط (ε) :

61..... 3.IV الخصائص الضوئية:

61..... 1.3.IV النفاذية:

62..... 2.3.IV الفاصل الطاقى:

63..... 4.IV الخصائص الكهربائية :

63..... 1.4.IV المقاومة السطحية و الناقلية :

65..... 5.IV خلاصة:

66..... مراجع الفصل الرابع

68..... الخاتمة العامة

69..... ملخص

قائمة الأشكال

الصفحة	رقم وعنوان الشكل
8	الشكل (1.I): موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل
10	الشكل (2.I): شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ ل (a) TCO غير مطعمة و (b) TCO مطعمة لشبه ناقل ذي فجوة مباشرة حيث E_{g0} فجوة الطاقة الذاتية و E_g^d قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم .
13	الشكل (3.I): رسم تخطيطي يبين طيف المواد ل(TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) .
16	الشكل (4.I): البنية البلورية لأكسيد النيكل.
18	الشكل (5.I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل (NiO) .
26	الشكل (1.II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.
27	الشكل (2. II): شكل الغشاء الرقيق و بنيته في مراحل تشكله.
29	الشكل (3. II): رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش مع الانحلال الكيميائي الحراري .
30	الشكل (4. II): جهاز الرش.
33	الشكل (5. II): عملية ترسيب لقطرات مختلفة الأحجام .
34	الشكل (6. II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ.
35	الشكل (7. II): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية XRD .
36	الشكل (8. II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β .
37	الشكل (9.II): التحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي.
40	الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة .
47	الشكل (1.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.
48	الشكل (2.III): صورة لجهاز الرش المستعمل.
49	الشكل (3.III): صورة للركائز الزجاجية.
50	الشكل (4.III): صورة لوسائل المستخدمة في تحضير الطبقات الرقيقة.

قائمة الاشكال

51	الشكل (5.III) : مادة نترات النيكل.
52	الشكل (6.III) : مادة كلوريد النحاس.
53	الشكل (7.III) : خطوات تحضير المحلول.
57	الشكل (1.IV) : مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس .
58	الشكل (2.IV) : البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049) .
59	الشكل (3.IV) : منحنى تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.
60	الشكل (4.IV) : العلاقة بين حجم البلورات، متوسط الانفعال وكثافة الإنخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس بنسب مختلفة.
61	الشكل (5.IV) : أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (NiO: Cu)
62	الشكل (6.IV) : منحنيات تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب مؤوية مختلفة.
64	الشكل (7.IV) : يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسب التطعيم (at.%) .

قائمة الجداول

الصفحة	رقم وعنوان الجدول
11	الجدول (1.I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة .
12	الجدول (2.I): يمثل بعض خصائص كهربائية .
14	الجدول (3.I): يمثل بعض خصائص الضوئية.
15	الجدول (4. I) : يوضح الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد النيكل .
15	الجدول (5.I) : خصائص الشبكة لأكسيد النيكل (NiO).
16	الجدول (6.I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) .
17	الجدول (7.I): يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل .
18	الجدول (8.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس .
19	الجدول (9.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس .
31	الجدول (1.II): إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الانحلال الحراري.
52	الجدول (1.III) : احجام المحاليل المطعمة اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.
59	الجدول (1.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD)
60	الجدول (2.IV) : ملخص نتائج كثافة الإنحلاعات والتشوه.
62	الجدول (3.IV): قيم الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu)
63	الجدول (4.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (Rs) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.

قائمة الرموز والمصطلحات

معامل الجودة (Ω^{-1})	FTC
النفذية	(T%)
المقاومة السطحية (Ω)	R_s
سمك الطبقة (nm)	D
معامل التصحيح	c
فرق الجهد (V)	v
شدة التيار (A)	i
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})	N
الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)	m^*
متوسط المسير الحر	L
سرعة حرارية للإلكترون (m/s)	V
شدة الشعاع النافذ	I_T
شدة الشعاع الساقط	I_0
الانعكاسية	R
شدة الشعاع المنعكس	I_R
معامل الإنكسار	n
الامتصاصية	A
شدة الضوء الممتصة	I_A
ثابت بلانك (J.s)	h
سرعة الضوء (3.10^8 m/s)	C
تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})	N_e
الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (eV)	E_{g0}
طاقة فونون	E_p
الفاصل الطاقي (eV)	E_g
مقدار انزياح الفاصل الطاقي (eV)	ΔE_g

الرموز و المصطلحات

ثابت الشبكة (Å)	a
المسافة بين المستويات البلورية (Å)	d _{hkl}
القد الحبيبي (nm)	D
الكتلة (g)	m
قيمة ثابت الشبكة النظري (Å)	a _{th}
قيمة ثابت الشبكة التجريبي (Å)	a _p
التركيز المولي (mol/L)	C
الكتلة المولية (g/mol)	M
الحجم (L)	V
نصف قطر الأيوني (nm)	r

الرموز اليونانية

المقاومية الكهربائية للمادة (Ω.cm)	ρ
حركية الكهربائية (cm ² /V.s)	μ
زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)	τ
معامل الامتصاص (cm ⁻¹)	α
الناقلية (cm ⁻¹ .Ω ⁻¹)	σ
الطول الموجي (cm)	λ
تواتر موجة الضوء	ν
زاوية براغ (°)	θ
قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	β
الطاقة الضوئية (ev)	hν
كثافة الإنخلاءات (Lines/m ²)	δ
الانفعال المتوسط	ε

الاختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
عصابة التكافؤ	BV
عصابة النقل	BC
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
أكسيد النيكل المطعم بالنحاس	NiO:Cu
انعراج الأشعة السينية	XRD
الفوق البنفسجية	UV
المرئية	VIS
قيمة العرض عند منتصف أعلى القمة	FWHM
اللجنة المشتركة لمعايير حيود المسحوق	JCPDS

المصطلحات

English

Transmittance
Absorbance
Absorbtion coefficient
Reflectance
Refractive
Crystalline
DielectricConstant
Density
Diract Electronic Transitions
Doping
Electrical Conductivity
Electrical Mobility
Electrical properties
Energy gap
Electronic Transitions

العربية

النفاذية
الإمتصاصية
معامل الامتصاصية
الإنعكاسية
معامل الانكسار
متبلور
ثابت العزل
الكثافة
الانتقالات الالكترونية المباشرة
التطعيم
الناقلية الكهربائية
الحركية الكهربائية
الخصائص الكهربائية
الفاصل الطاقى
الانتقالات الالكترونية

الرموز و المصطلحات

Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقى الغير مباشر
Inter planner Spacing	المسافة البلورية بين المستويات
Lattice Constants	ثابت الشبكة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Copper	النحاس
Joint Committe of Powder Diffraction Standards	اللجنة المشتركة لمعايير حيود المسحوق
Optical properties	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Pure	نقي
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف النواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالانحلال الحراري
SprayerNozzle	الرش جهاز
Structural properties	الخصائص البنوية
Average grain size	معدل القد الحبيبي
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج

المقدمة العامة

المقدمة العامة

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

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907 م من قبل العالم (Karl Badeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكادميوم [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.

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي مواد تستخدم في العديد من المجالات التطبيقية الإلكترونية كالخلايا الشمسية، متحسسات الغاز، والصمامات الباعثة للضوء، ومن أهم الخصائص المميزة ل(TCO) الناقلة الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء [10]، وهي عبارة عن أشباه نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل (ZnO, NiO, SnO₂, In₂O₃)، حيث تكون معظم استخدامات مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [10].

ولترسيب الطبقات الرقيقة العديد من التقنيات التي تم تطويرها بشكل كبير منذ الستينيات، والاستخدامات الكثيرة للأكاسيد الناقلة الشفافة أدى إلى تطوير تقنيات التحضير التي تلاؤم خصائص

المقدمة العامة

الأغشية و مجال تطبيقها, لذلك تم تحديث العديد من التقنيات , و منها طريقة الانحلال الحراري بالرش التي التطرق إليها في هذا العمل البحثي , حيث سيتم تحضير الشرائح الرقيقة من أكسيد النيكل المطعم

بالنحاس على شرائح زجاجية , و لمعرفة اثر التطعيم على الأغشية سوف ندرس خصائصها البنيوية و الضوئية و الكهربائية و بذلك نصل إلى هدفنا من هذا العمل .

ولذلك قمنا بتقسيم هذا العمل في المذكرة إلى أربعة فصول :

الفصل الأول : سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، وأبرز ما تتميز به من خصائص، كذلك تسليط الضوء على أكسيد النيكل (NiO) وخواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية والبنيوية، ثم إلقاء نظرة عن ميزات وخواص النحاس (Cu) وأكسيده (CuO) وطبيعته وتأثير التطعيم على خواصه مع ذكر بعض مجالات استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الفصل الثاني : تتم فيه الدراسة التعريفية لأهم طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية، كما سيتم التطرق إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص، كالمعاينة بالانعراج الأشعة السينية، ونفاذ أو امتصاص الأشعة فوق بنفسجية و المرئية (UV-VIS) وقياس المقاومة بطريقة النفاذ الأربعة.

الفصل الثالث : سنتناول فيه الدراسة النظرية و تجريبية لأهم الأجهزة المستعملة و كيفية ترسيب الأغشية الرقيقة على الركيزة باستعمال طريقة الانحلال الحراري بالرش .

الفصل الرابع : يقدم أهم النتائج الدراسة التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بنسب مختلفة من عنصر النحاس وتحديد خصائص هذه الأغشية .

مراجع المقدمة العامة

المراجع بالعربية

- [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.
- [9] م. بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، الحجم 30، العدد 6، 2012.

[6] T.J .Coutts , D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides. MRS Bull., 2000. 25(8): p. 58-65.

[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.

[10]R, Barnum, Biotechnology, An Introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive,Belmont CA 94002, USA, (2005).

الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة و أكسيد النيكل

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

1.I المقدمة :

يركز هذا الفصل على بعض الخصائص والتطبيقات للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)، وبعض خصائص أكسيد النيكل (البلورية، والبصرية،...) و على تطبيقات أكسيد النيكل.

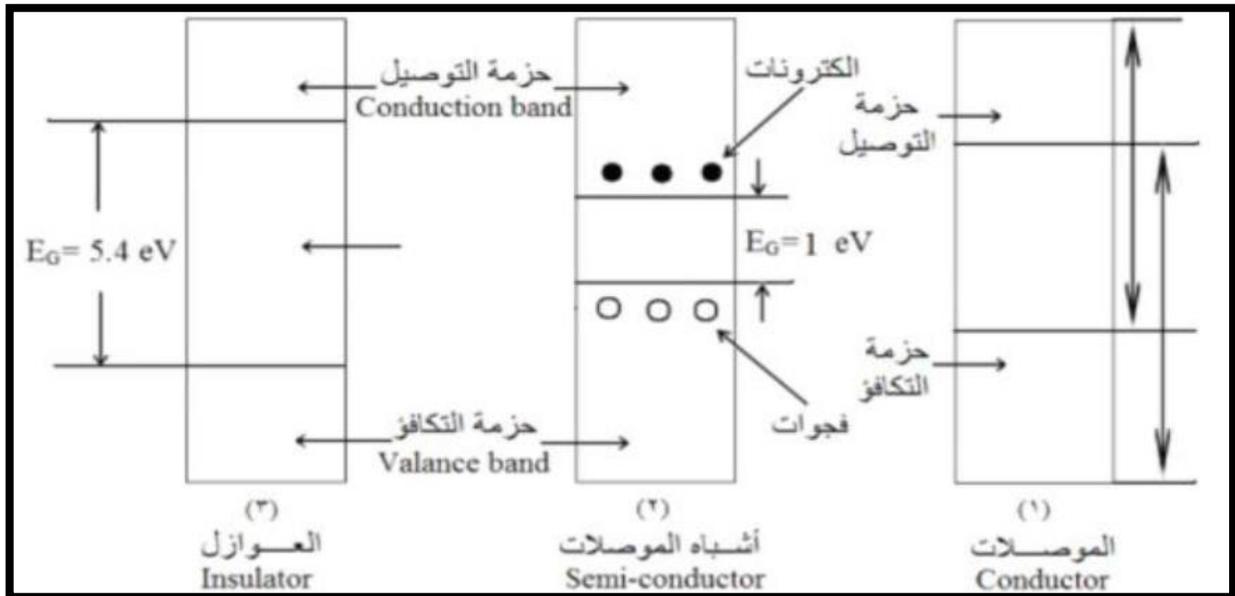
2.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

الأكاسيد الشفافة هي ذات فجوة واسعة مقارنة بتلك بالنسبة لأشباه النواقل، حيث أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لديها شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) و الناقلية الكهربائية تقارب ناقلية المعادن [1]. ترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المرسبة، تعتمد على حجم الحبيبات، الذي يزداد عادة مع سمك الشريحة أشهر الأكاسيد الموصلة الشفافة هي أكاسيد الانديوم و الزنك و الغاليوم [2].

3.I البنية الإلكترونية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

حيث تصنف المواد بالنسبة لعصابات الطاقة إلى ثلاثة أنواع ممكنة : عازل و ناقل و نصف

ناقل، كما هو موضح في الشكل (1.I)



الشكل (1.I) : يوضح موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل [3].

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع يفصل عصابة النقل (BC) عن عصابة التكافؤ (BV) يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقى ويرمز لهذا ب (Eg) ، في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5eV تصبح المادة عازلة [4] ، بالنسبة TCO في أنصاف نواقل منحنطة (مستوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفاصل طاقي يساوي أو يفوق 3eV ، تكون الناقلية فيه جيدة في حدود $10^{-3}(\Omega .cm)^{-1}$ بالإضافة إلى شفافية عالية 80% [5] .

1.3.I الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة :

2.3.I الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية :

تعد (TCO) من أنصاف النواقل المنحلة على العموم من نوع n ، بحيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة ، تعمل الالكترونات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على الكترونات والتي تتأين في الطاقات الضعيفة (25meV) [6] .
نقول عن شبه الناقل أنه ذاتي أو نقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة وعليه يتحقق هذا التوازن $p = n = ni$ ، يمثل ni التركيز الذاتي.

من أجل تحسن ناقلية أنصاف النواقل نقوم بزيادة عدد حاملات الشحنة عن طريق عملية التطعيم التي تعتمد على الذرات المانحة أو الآخذة التي تحفز على الناقلية من نوع n أو p [7] .

2.3.I التطعيم :

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة نصف ناقلة تدعى هذه العملية بالتطعيم (Dopage) ، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والتكافؤ ، ولذلك تم تصنيف شبه الناقل المطعم إلى نوعين رئيسيين حسب نوع الشوائب المضافة إليه [8] .

3.3.I تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع n :

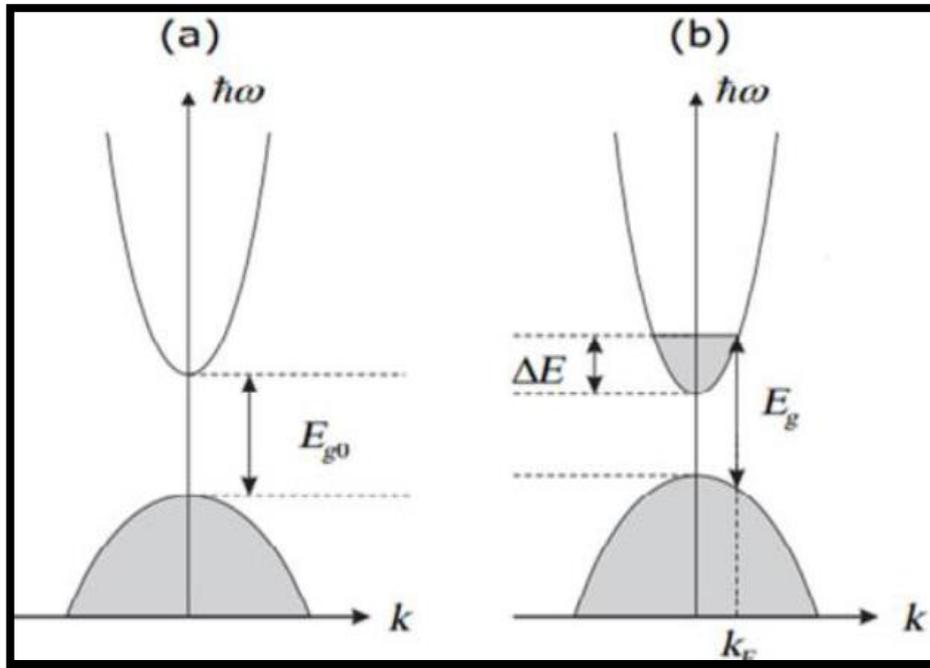
تتواجد الأكاسيد الموصلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n حيث يتعلق هذا التطعيم بتوزيع الالكتروني للذرات التي تقوم بتكوين مستويات في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل ، فيزياء نسبة التطعيم يحدث تداخل لهذه المستويات مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل مما ينجم عنه زيادة في قيمة الناقلية الكهربائية و يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد الزنك بالعناصر التالية : الألدينيوم (Al) [9] , وكذلك الأنديوم (In) [10] أو النيكل (Ni) الذي هو محل دراستنا..... الخ [11] .

4.3.I تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع p :

لازال تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p قيد الدراسة [12] , حيث أجريت دراسات تطعيم على بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة و يعتبر أكسيد الزنك من أكثر الأنواع دراسة [13] , حيث يجرى هذا التطعيم عن طريق إستبدال ذرة الأكسجن بالأزوت (N) [14] , ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج (Al-N) [15]



الشكل (2.I) : شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ ل (a) TCO غير مطعمة و (b) TCO مطعمة لشبه ناقل ذي فجوة مباشرة حيث E_{g0} فجوة الطاقة الذاتية و E_g^d قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم [16] .

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

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

الجدول (1.I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [18].

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

1.4.I الخصائص الكهربائية

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة [17]، بحيث

تصنف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبياً.

ويمكن تلخيص البعض منها في الجدول (2.I) التالي :

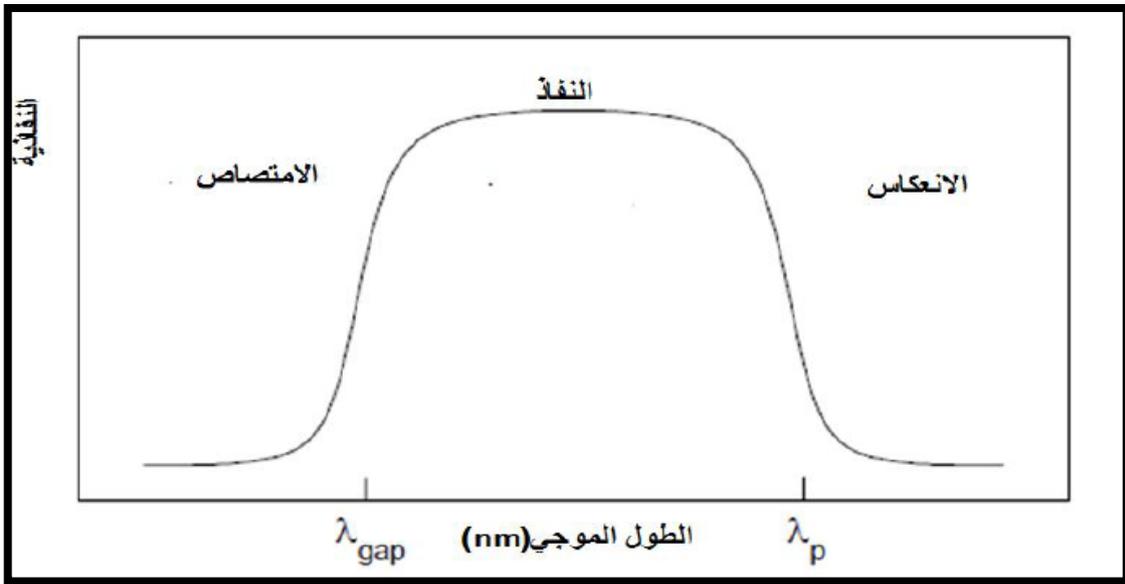
الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

الجدول (2.I): يمثل بعض خصائص كهربائية .

عرض الشريط الممنوع Eg	الحركية الكهربائية μ	الناقلية الكهربائية σ	المقاومة السطحية Rs
الفاصل الطاقى هو تلك المسافة أو هو ذلك الفراغ الموجود بين عصابة التكافؤ (BV) وعصابة النقل (BC) [20].	يرمز للحركية الكهربائية ب (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 [22]. (cm ² v ⁻¹ s ⁻¹)	يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز و وحدتها (Ω cm) ⁻¹ و تعرف أيضا المقاومة ρ على أنها مقلوب الناقلية [21].	الخاصية الكهربائية للأسطح مهمة في مجال الأكاسيد الناقلة الشفافة وتم تعريف مقاومة السطح Rs على أنها نسبة المقاومة على سماكة الطبقات [21].
$E_g = E_c - E_v$	$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v}$	$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot n \cdot \mu$	$R_s = \frac{\rho}{d}$
E_c : عصابة النقل E_v : عصابة التكافؤ	q : شحنة الإلكترون . τ : زمن الاسترخاء بين التصادمين. m* : الكتلة الفعالة للإلكترون. l : متوسط المسير الحر. v : سرعة الحرارية للإلكترون.	σ : الناقلية الكهربائية . n : تركيز حوامل الشحنة . q : الشحنة الكهربائية العنصرية . μ : الحركية الكهربائية .	Rs : المقاومة السطحية للعيونة. d : سمك الغشاء . ρ : المقاومة الكهربائية.

2.4.I الخصائص الضوئية :

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي [3]. حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في عديد المجالات الصناعية و المخبرية ، و تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي : النفاذية ، الانعكاسية والامتصاصية [23] كما هو موضح في الشكل. (I 1) و باستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص البصرية (معامل الامتصاص،معامل الانكسار و معامل الخمود) [3].



الشكل (3.I) : رسم تخطيطي يبين طيف المواد ل (TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) [24].

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

الجدول (3.I) : يمثل بعض خصائص الضوئية.

معامل الامتصاص (α)	الامتصاصية (A)	الانعكاسية (R)	النفذية (T)
يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة الوسطى، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [20]	يرمز لها بالرمز A وتعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 [22]	هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها [22]	تعرف على أنها النسبة بين شدة الشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة إلى شدة شعاع الضوء الوارد [20]
$T = (1-R) e^{-\alpha d}$	$A (\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right) \cdot 100$	$R (\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100$	$T (\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100$
α : معامل الامتصاص ب (cm^{-1}) d : سمك الطبقة (cm) [25]	I_A : شدة الضوء الممتصة. A : الامتصاصية ويعبر عنها ب (%) (وبما أن التدفق الكلي محفوظ) $I_A + I_T + I_R = I_0$ $R + T + A = 1$	I_R : شدة الشعاع المنعكس. R : الانعكاسية ويعبر عنها ب (%)	I_T : هي شدة الشعاع النافذ. I_0 : هي شدة الشعاع الساقط. T : هي النفذية ويعبر عنها ب (%)

5.I أكسيد النيكل NiO :

أكسيد النيكل هو شبه ناقل معروف بإسم (Bunsénite) [26] ، يصنف من أكاسيد المعادن الإنتقالية صيغته الجزيئية NiO ، يملك فجوة طاقة مباشرة واسعة في المدى (3.6eV-4eV) ذو توصيلة كهربائية من النوع الموجب (p-type) [27] ، يتواجد على شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسود و من

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

مصادره النترات ، الكلوريد و الأسيئات ، يذوب في الكحول و المحاليل الأخرى [28] . و الجدول (3. I) يوضح الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد النيكل [28-27] :

الجدول (4. I) : يوضح الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لأكسيد النيكل [28-27] .

أكسيد النيكل	الإسم المعدني
NiO	الصيغة الكيميائية
مسحوق بلوري	المظهر
1960	درجة حرارة الإنصهار(°C)
240- عند 298°K	انتالبي التشكيل (KJ/mol d'atomes)
74.69	الكتلة المولية (g/mol)
18	متوسط العدد الذري
6.72	الكثافة (g/cm ³)

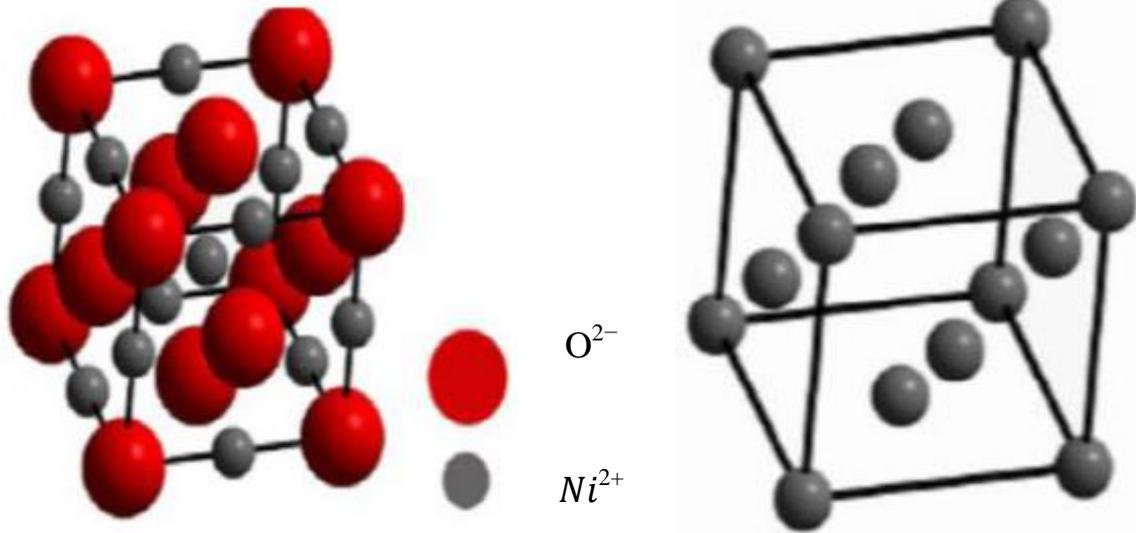
1.5.I الخصائص البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO :

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته NiO ، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) [29] ، يكون تكافؤ النيكل (Ni²⁺) والأكسجين (O²⁻)، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه [30] كما هو موضح في الشكل (I-6) :

الجدول (5.I) : خصائص الشبكة لأكسيد النيكل (NiO) [26] .

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

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل



(B) : أكسيد النيكل.

(A) : النيكل .

الشكل (4.I): البنية البلورية لأكسيد النيكل^[31] .

2.5.I الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO :

يكون أكسيد النيكل غير عازل عند درجة حرارة الغرفة و مادة ضد الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة، يمتلك غشاءه إستقرارية و متانة عاليتين و قابل للطي^[30] . و الجدول (5.I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO)^[29] :

الجدول (6.I) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO)^[29] .

$10^{-6}-10^{-1}$	الناقلية الكهربائية σ ($\Omega \cdot \text{Cm}$) ⁻¹
0,1-7,6	الحركية μ (cm^2/Vs)
$10^{17}-10^{18}$	كثافة حاملات الشحنة- (cm^{-3})
5-120	معامل هول (cm^3/C)

3.5.I الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO :

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV) و تحت الحمراء القريبة^[28] . و الجدول (6.I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO)^[29] :

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

الجدول (7.I) : يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل^[29].

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

4.5.I تطبيقات أكسيد النيكل NiO :

إن الخصائص الكهربائية و الضوئية المتميزة لأغشية أكسيد النيكل جعلته يمتلك أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات الفيزيائية أهمها^[32-33] :

- صناعة الخزف الكهربائية .
- صناعة أصباغ النظارات و الخزف و التزجيج .
- صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية و الإلكترونية .
- تدخل في إنتاج السبائك و صناعة السيراميك .
- صناعة الليزر و المرشحات و طلاءات الغير عاكسة.
- شاشات العرض المسطحة (LCD) .

5.5.I استعمالات و تطبيقات أكسيد النيكل حسب خصائصه :

يمتلك أكسيد النيكل تطبيقات مختلفة حسب خصائصه نذكر منها^[34] :

خصائص مغناطيسية : يستعمل كمحفز في الطاقات المغناطيسية عالية الكثافة، مادة مغناطيسية مضادة ومقاومات مغناطيسية كما يستخدم في صناعة المغناطيس.

خصائص بصرية : صمام ثنائي عضوي ينبعث منه الضوء.

خصائص كهربائية : قطب موجب في البطارية، محفز كهربائي، في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا بطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود .

خصائص كيميائية : يستخدم في الميناء، مواد تخزين أيونية واعدة من حيث الاستقرار الدوري، في التزيين كصبغة، كمتحسس للغاز وفي المستشعرات الكيميائية، صناعة الأجهزة والأوعية الكيميائية.

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل



الشكل (5.I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل (NiO) [28].

6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس وأكسيد النحاس:

1.6.I معدن النحاس :

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية والانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل ثنائي التكافؤ (Cu^{2+}) وكذلك النحاس ثلاثي التكافؤ (Cu^{3+})، يتبلور كذلك في بنية مكعبة [36-35].

الجدول (8.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس [35].

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

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد النيكل

2.6.I أكسيد النحاس :

الجدول (9.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس [36].

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

7.I خلاصة :

في هذا الفصل تمت دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة والتي تعد من المواد التي تحظى بأهمية بالغة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية والضوئية، ثم تطرقنا إلى تطبيقاتها في شتى المجالات ثم خصصت الدراسة حول أكسيد النيكل والذي هو محل الدراسة حيث تم التطرق إلى أهم خصائصه (الفيزيائية والبنوية، الضوئية والكهربائية) بالإضافة إلى تطبيقاته الواسعة إضافة إلى ذلك تطرقنا أيضا لبعض الخصائص معدن النحاس و أكسيد النحاس الفيزيائية و الكيميائية .

مراجع الفصل الأول

المراجع بالعربية

- [3] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأوكسي د النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017
- [8] نور محمد علي الكرخي، " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق، ص 91، (2012)
- [20] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأوكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017 .
- [22] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأوكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [23] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، 2017
- [26] ر. سليمان، و. جهاد، تحضير ودراسة طبقات أحادية و ثنائية لأوكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017
- [27] ف. ش. هشام، ن. ع. سامي، تأثير بالتشويب بالنحاس على الخصائص التركيبية و فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 24 ، العدد 6، 2016
- [28] ج. بوصيب صالح ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) ، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2018
- [30] ن. ع. بكر، ز. ط. خضير، ر. ص. عبد الستار، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي ، المجلد 10 ، العدد 3، (2014)
- [35] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017

- [1] M . BOUHENNI "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad).for the Degree of Master.
- [2] M . Sabah , Mémoire de master : " Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray a partir de différentes sources de zinc ".Universté Med Khider Biskra ,2014.
- [4] L. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis" , Memoire De Magister , Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran ,(2011) .
- [5] K. Badeker, " Electrical Conductivity And Thermo-Electromotive Force Of Some Met Allic Compounds" , Ann. Phys.Vol 22, P749 , (1907).
- [6] E. Fortunato," Solar Energy Materials and Solar Cells", Vol.92,N12 ,Pp 1605-1610 ,(2008).
- [7] G.M. Nam, M. S. Kwon," Al-Doped Zno Via Sol-Gel Spin-Coating As A Transparent Conducting Thin Film " , Journal Of Information Display, Vol. 10, N 1, March , (2009).
- [9] K.H. Kim, K.C. Park, And D.Y. Ma, "Structural, Electrical And Optical Properties Of Aluminum Doped Zinc Oxide Films Prepared By Radio Frequency Magnetron Sputtering", Journal Of Applied Physics,Vol 81, N 12, Pp 7764-7772 , (1997).
- [10] J. Wienke, B.Vander Zanden, M. Tijssen, M. Zeman, "Performance Of Spray-Deposited Zno:In Layers As Front Electrodes In Thin-Film Silicon Solar Cells" , Solar Energy Materials & Soalr Cells, Vol 92, P884-890, (2008).
- [11] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah , "Photoluminescence And Optical Properties Of Nanostructure Ni Doped Zno Thin Films Prepared By Sol–Gel Spin Coating Technique " , Journal Of Alloys And Compounds ,(2011).
- [12] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De Zno Sur Des Verres Ordinaires", Memoire De Magiter ,Universite D'eloued , (2013).
- [13] J. Zhao, X.J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao, " Structural, Electrical And Optical Properties Of P-Type Transparent Conducting Sno2:Al Film Derived From Thermal Diffusion Of Al/Sno2/Al Multilayer Thin Films" , Acta Materialia, Vol 58, P 6243- 6248, (2010)
- [14] J. Wang , V. Sallet, F. Jomard, A.M. Botelho, E. Elamurugu, R.Martins, E.Fortunato, " Influence Of Substrate Temperature On N-Doped Zno Films Deposited By Rf Magnetron Sputtering " , Thin Solid Films, Vol515, P 8785-8788, (2007).
- [15] S. Shet, K.S. Ahn, T. Deutsch, H. Wang, N. Ravindra, Y.Yan, J. Turner And M.Al-Jassim, "Synthesis And Characterization Of Band Gap-Reduced Zno:N And Zno:(Al,N) Films For Photoelectrochemical Water Splitting " , J. Materials Research , Vol 25, P69-75 , (2010)
- [16] M.Bouhenni, Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (home made), these de Master, Universite-EL-oued, 2015.

- [17] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan " Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.
- [18] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [19] E. ELANGO VAN, K .RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005).
- [21]J. WANG, V . SALLET, F. JOMARD, A.M.BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E. FORTUNATO, "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering " , Thin Solid Films, vol515, p8785-8788, (2007).
- [24] J, Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D, thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [25]N. Boubrik, comparaison des effets antireflets du (SnO₂) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Memoir magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2013.
- [29]Yanna Chen , Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films, PHYSICAL REVIEW B 95, 245301 (2017).
- [31]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.
- [32]D-K Min and S-Y. Kim, Transparent Conducting Oxides, Yonsei University, (2002).
- [33]S. A. Al-Delaimy ,Q. A. Alyas, Study the Optical Properties Of Undoped and Antimony Doped Tin Oxide films Prepared by APCVD Technique, Journal of Education and Science, vol.28, No.3, (2019), pp.228-236.
- [34]O. Chaima, L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO),mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [36]Bram J.Thompson,Optical Science And Engineering, These doctorat, Univ of Rochester, New yoerk, America, 1964.

الفصل الثاني

مفهوم الاغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

1.II 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. شهدت تقنيات إعداد المواد في شكل طبقات رقيقة اهتماما كبيرا في كل من الصناعة ومجال البحوث فالتطبيقات الواسعة والمهمة في هذا المجال دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات . فلقد تم استخدام عدة تقنيات ترسيب لإنماء طبقات بعض أكاسيد المعادن كأكسيد النيكل المطعمة وغير المطعمة، فمنها تقنيات فيزيائية وتقنيات كيميائية [1] .

وسنركز في هذا الفصل على طريقة الرش الانحلال الحراري والتي ستكون محل دراستنا ، اذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة و ما هي طرق ترسيبها ؟

2.II 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 ألومنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [2] (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتركيبة 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 [3] .

3.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فاندر فالز (vander waals) أو تتفاعل كيميائيا معها، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة للوسط النقل فيكون غالبا سائل، غاز أو فراغ [4] .

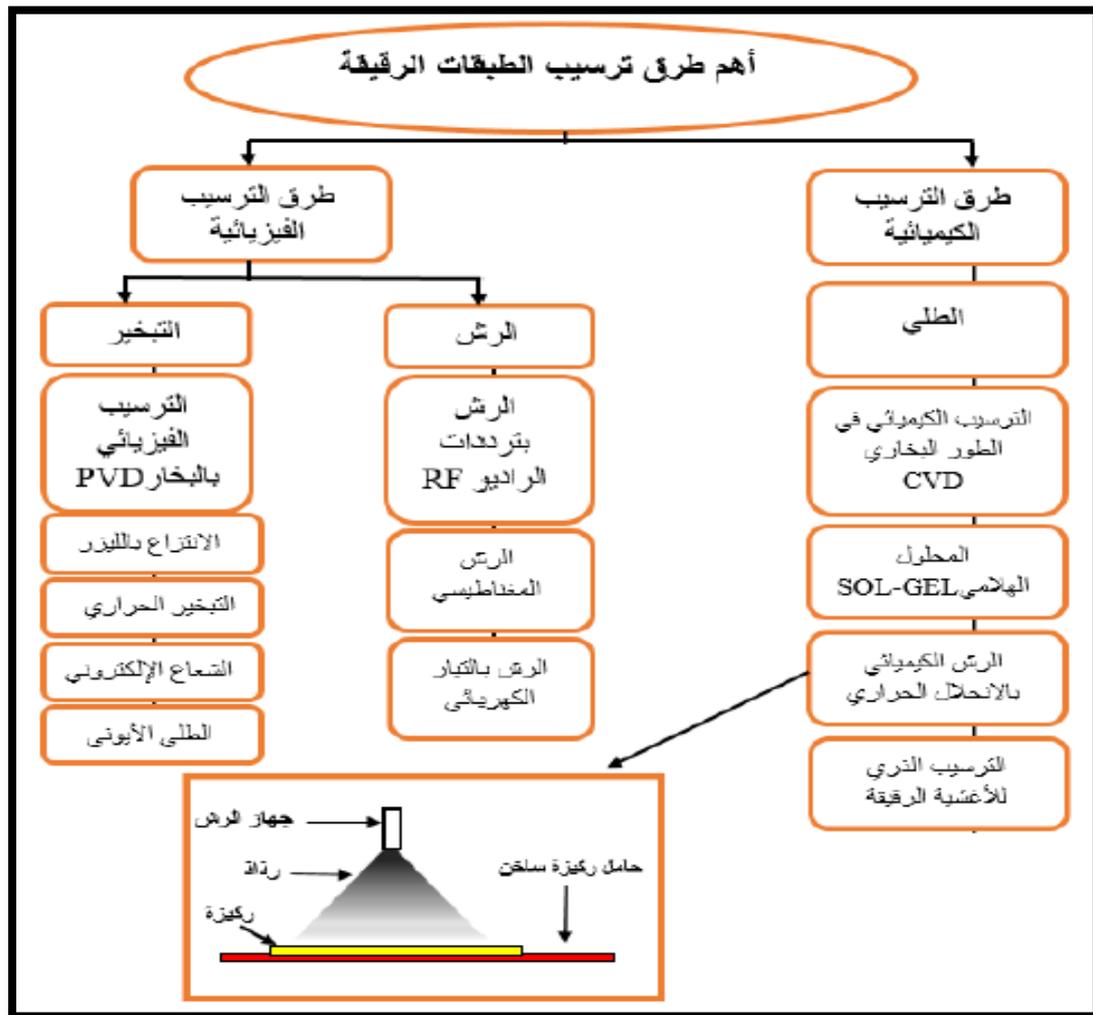
سائل :تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا وكمثال على هذا نذكر طريقة هلام-سائل [4] .

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

غاز أو فراغ :يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثال الترسيب الكيميائي للأبخره ,ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر(المسار بين تصادمين) [4].

4.II طرق تحضير الأغشية الرقيقة :

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، كذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية لغشاء. وعلى مر السنين اكتشف وطور العلماء طرق عديدة و مختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث لكل طريقة مميزات وخصائص تنفرد بها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله . إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خصائص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته و سرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير [5]. هناك طرق كثيرة للترسيب، تندرج معظمها تحت عنوانين بارزين هما: الطرق الفيزيائية و طرق الكيميائية .حيث تتجه الأنظار دوما إلى الطرق البسيطة و غير المكلفة ونوضح هذا في المخطط التالي .



الشكل (1.II) : مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [6].

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

5.II مراحل تشكل الأغشية الرقيقة [17] :

تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية :

- إنتاج الأنواع : الأيونية، الجزيئية، الذرية.

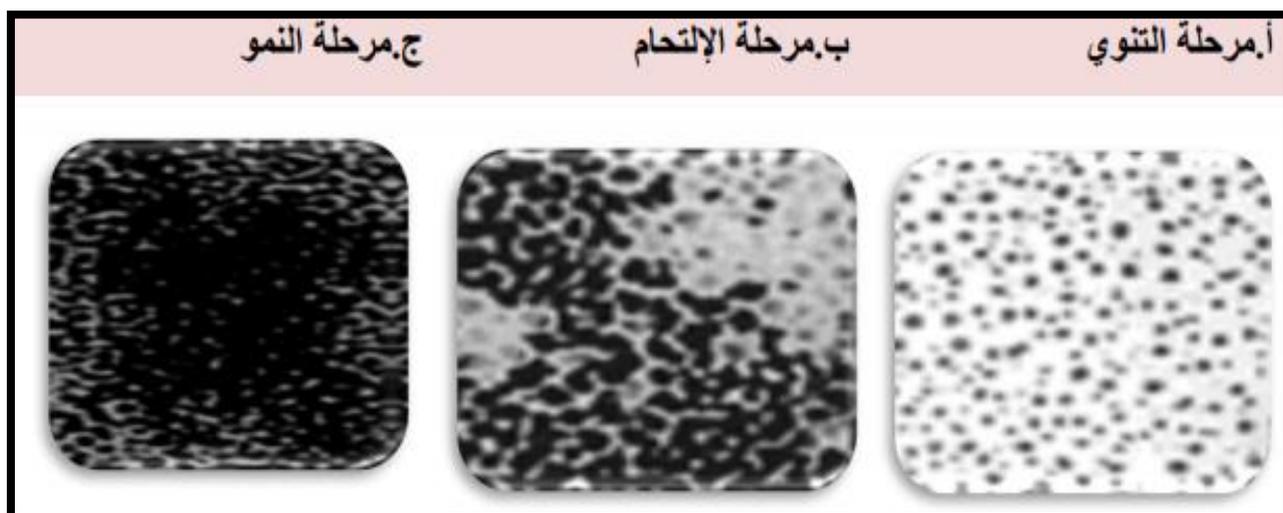
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.

- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات على هذه الركيزة، وتنقسم هذه المرحلة بدورها إلى ثلاث مراحل وهي: التنوي والالتحام والنمو .

1-التنوي: حيث يظهر بداية تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة، فتشكل فيما بعد تجمعات غير مستقرة، وتكون نقاط تجمع الذرات الأخرى بداية نمو الأغشية.

2-الالتحام: تتميز هذه المرحلة بالالتحام الأنوية حتى تتكون مجموعات فيما بينها لتشكل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجياً الركيزة.

3-النمو: في هذه المرحلة يزداد حجم الجزر و يزداد اقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة ويفصل بين هذه الجزر ما يسمى حدود الحبيبات، تعتبر هذه المرحلة بمثابة تكملة لعملية الالتحام .



الشكل (II. 2) : شكل الغشاء الرقيق و بنيته في مراحل تشكله [8].

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

6.II تقنية الرش مع الانحلال الحراري :

إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عديدة منها: طبيعة التطبيق ونوعه وتكلفة التحضير وسهولته، بالإضافة إلى المواد الأولية المستخدمة في التحضير [9]. تعتبر طريقة الرش مع الانحلال الحراري من أكثر الطرق شيوعاً لتحضير الأغشية الرقيقة وذلك لأنها سهلة وأقل تكلفة، وهي الطريقة المتبعة لتحضير الشرائح الرقيقة في دراستنا.

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، تطورت في الستينات من القرن الماضي بسبب الحاجة إلى طريقة سهلة وأقل تكلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولطائية، وأول من استخدم هذه التقنية الباحثان Auger و Hotl عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائياً [10].

1.6.II مبدأ عمل تقنية الرش مع الانحلال الحراري :

إن مبدأ تحضير الأغشية بطريقة الرش مع الانحلال الحراري تتضمن رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات رقيقة جداً على ركائز ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، ليحدث تفاعل كيميائي حراري (الانحلال الحراري للمركبات الصلبة المتكونة على سطح الركيزة) بين ذرات المادة والركيزة الساخنة ونتيجة لهذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [11].

تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها [12] :

-طبيعة المادة الأولية المستخدمة.

-حجم قطرات الرذاذ.

-المسافة بين الركيزة وجهاز الرش.

-معدل الترسيب.

-درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور له.

-نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

تتم عملية الترسيب وفق المراحل الآتية [12] :

-انحلال القطرات الأولى للمحلول.

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

-انتقال القطيرات في الهواء.

-ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة لبدء عملية نمو لغشاء الرقيق.

إن لتقنية التحلل الكيميائي الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في مايلي [13]:

تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيب المعقدة.

عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا و ذات جودة عالية.

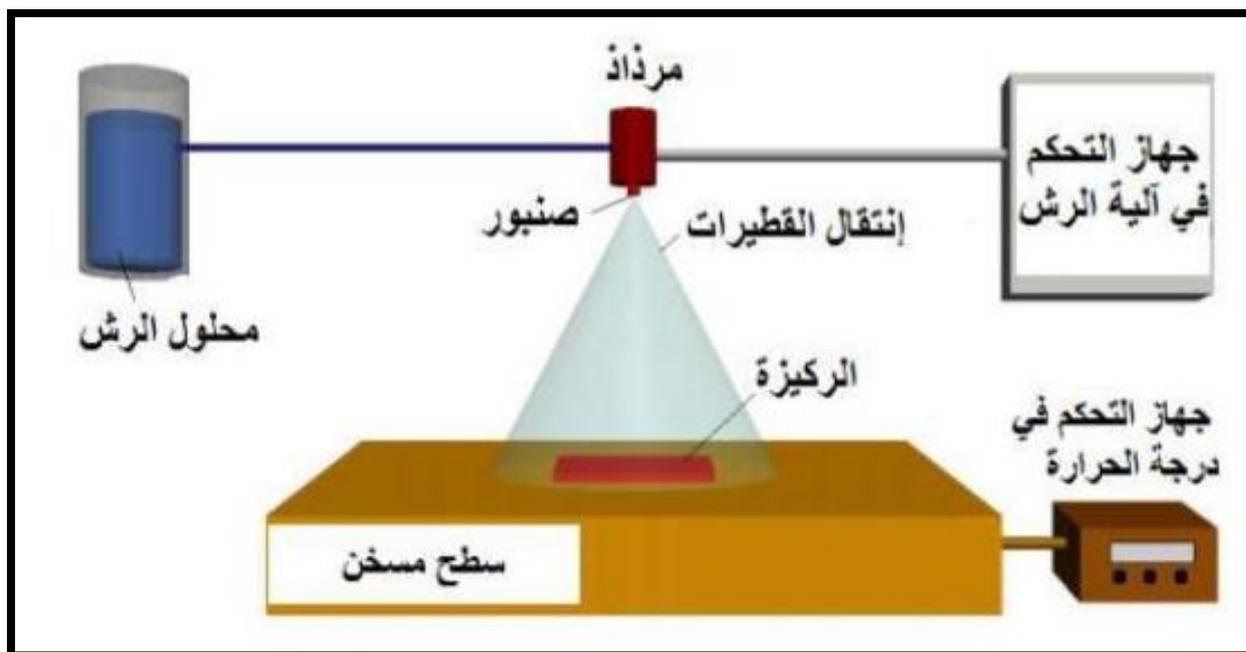
لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.

يتم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج

2.6.II منظومة الرش مع الانحلال الحراري :

تتألف منظومة الرش مع الانحلال الحراري من عدة أجهزة بسيطة يمكن من خلالها تحضير

الأغشية الرقيقة على ركائز مختلفة والشكل (2. II) يوضح المنظومة.



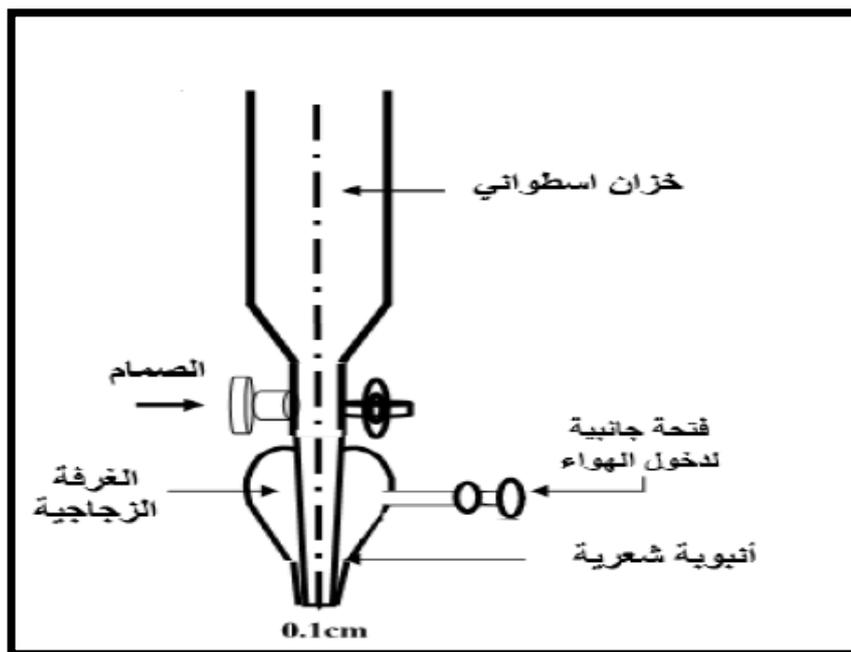
الشكل (3. II) : رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش مع الانحلال الكيميائي الحراري [14].

تتكون هذه المنظومة من الأجهزة التالية [15]:

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

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 مستوي 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 4): جهاز الرش

2-حامل جهاز الرش:

يتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع 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.

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

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.

3.6.II إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الانحلال الحراري :

تلخص إيجابيات و سلبيات تقنية الرش مع الانحلال الحراري في الجدول (1. II).

الجدول (1. II) إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الانحلال الحراري

<ul style="list-style-type: none">- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.- طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الأجهزة المصنعة والمستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة.- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر وبنسب مختلفة ودرجة انصهار مختلفة.- تم تحضير الأغشية في ظروف الجو الاعتيادية.	<p><u>إيجابياتها</u> [14].</p>
<p>-تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.</p>	<p><u>سلبياتها</u> [16].</p>

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

7.II مراحل نمو الأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [17] :

أن الخطوات الأساسية لآلية نمو الأغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تختلف عن آلية تكوين الأغشية الرقيقة، مثل التبخير الحراري في الفراغ و التريذ و الترسيب الكهربائي وغيرها من الطرائق الأخرى إذ أنها تعتمد على التحلل الكيميائي عند سطح القاعدة ويتبعها حصول بعض العمليات، مثل أكسدة النواتج المتفككة و أنماء الطبقات المطلوبة للمادة. إن الانتقال النموذجي للقطرة هو عندما تصل القطرة في اللحظة التي يكون فيه المذيب قد تبخر بالكامل ومن الناحية العملية لا يمكن الحصول على أحجام قطرات متساوية، إذ أن حجم القطرات يؤدي دورا كبيرا في تحقيق أفضل عملية ترسيب ومع ذلك لا يمكن الحصول على الحجم المرغوب بنجاح كبير، كما أن السلوك الحراري للقطرات يعتمد على كتلتها و الشكل (II. 4) يوضح حالات الترسيب اعتمادا على حجم القطرات المكونة لها.

العملية A:

تكون القطرات كبيرة بحيث أن الحرارة الممتصة من وسط المحيط لن تكون كافية لتبخير المحلول بالكامل عند سقوطه باتجاه القاعدة وبمجرد وصول القطرات إلى القاعدة فإن المحلول يتبخر تاركا راسبا صلباً، وفي أثناء التبخير يتبدد جزء من الحرارة فتتخفض درجة حرارة القاعدة عند هذه النقطة ، ويصبح السطح خشنا ومن ثم يكون الغشاء المتكون غير متجانس مما يقلل نفاذية الأغشية المحضرة ويؤثر في خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية.

العملية B:

تجف القطرات قبل وصولها للقاعدة وبذلك تتبخر بعض الدقائق وهذا التبخر الموضعي للدقائق وكمية الحرارة المتبددة اقل مما هي عليه في العملية A .

العملية C:

تتضمن عمليات ترسيب البخار الكيميائي لكلاسيكي التي تؤدي إلى أفضل خواص للأغشية المكونة، وفي هذه المرحلة يتبخر المحلول عند أقرب نقطة للقاعدة ، وقبل وصول الدقائق يكون الوقت كافيا لارتفاع درجة الحرارة إلى درجة حرارة الوسط إذ تتبخر أو تتسامى ويحدث تفاعل غير متجانس يتضمن ما يلي:

-انتشار الجزيئات المتفاعلة على السطح

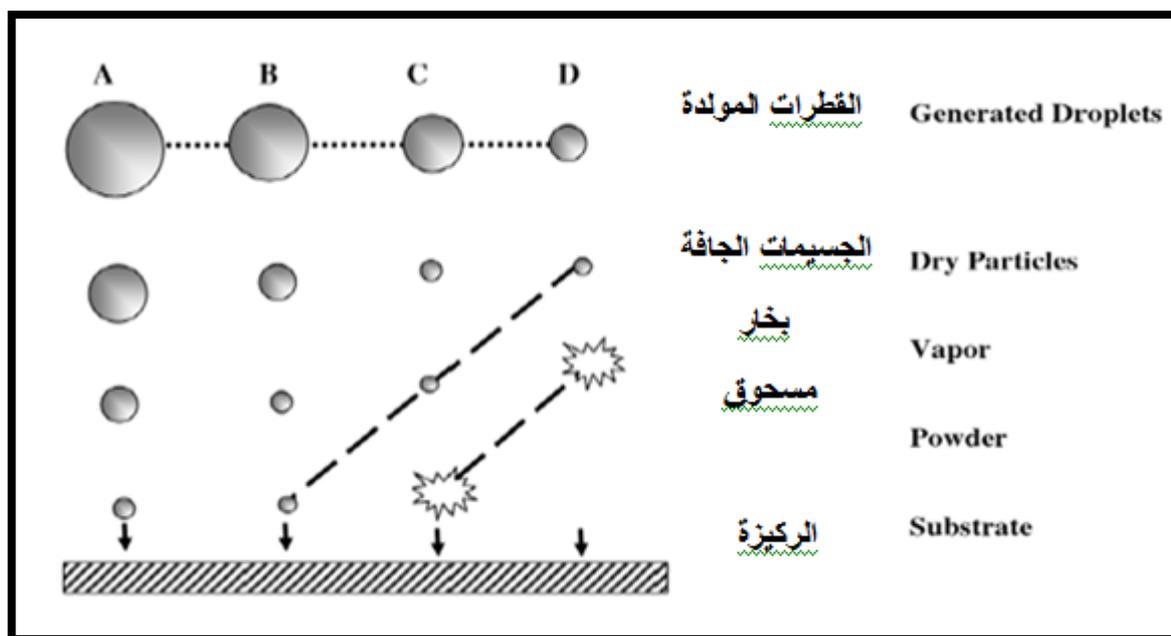
-التصاق جزيئه واحدة أو عدة جزيئات على السطح

-انتشار سطحي وإعادة اتحاد مع الشبكية ومن ثم انتشار الجزيئات الناتجة إلى حيز البخار.

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

العملية D:

تمثل سلوك القطرات الصغيرة، وفيها يتبخر المحلول بصورة كاملة بعيداً عن القاعدة وتصبح دقائق البلورات صغيرة تكون راسبا أشبه بالمسحوق يعكر الغشاء ويقلل من نفاذية المادة ولذلك فإن التفاعل الكيميائي في هذه الحالة يكون أسرع مما عليه في الحالات السابقة. يتضح من خلال العرض السابق أن وعمليا لا يمكن تأكيد C الظروف لتكوين غشاء بواصفات جيدة تكون عند حجم القطرات المبينة في العملية الظروف الدقيقة لهذه العملية، فضلاً عن حدوث انتقال من التفاعل المتجانس إلى التفاعل الغير متجانس لعدم وجود حجم محدد للقطرات. إن خصائص الأغشية فضلاً عن تأثرها بحجم القطرات فإنها تتأثر بطبيعة إلى الحالة A إلى الحالة C ودرجة حرارة القاعدة إذ أن انخفاض درجة حرارة القاعدة يتم بالابتعاد عن الحالة B.



الشكل (II. 5): عملية ترسيب لقطرات مختلفة الأحجام [18]

تقنيات وصف الأغشية الرقيقة:

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات وصف الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز قياس المقاومة (الناقلية) ذو النقاط الأربعة ... إلخ [19].

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

8.II طرق المعاينة:

عند تحضير الشرائح الرقيقة يجب الاستعانة بطرق (تقنيات) عديدة لمعرفة خصائص العينات المحضرة، ومن هنا سندرس في هذا الفصل التقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة لهذه الطبقات الرقيقة.

1.8.II حيود الأشعة السينية:

تعد 95 % من المواد الصلبة عبارة عن بلورات . فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط انعراج . نمط انعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة.

تهدف طريقة الانعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور

(polycrystalline) .

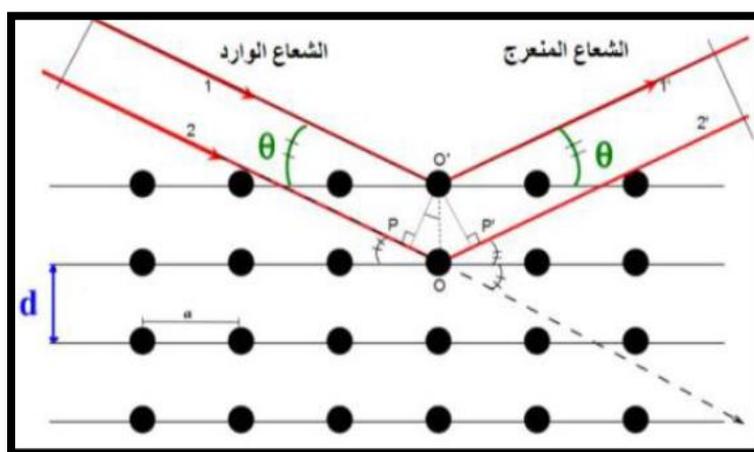
إن سهولة الوصول إلى انعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية . هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية ، تمثيل الطور والحجم البلوري . المواضع المختلفة لقمم اتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات . ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي: [20]

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

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

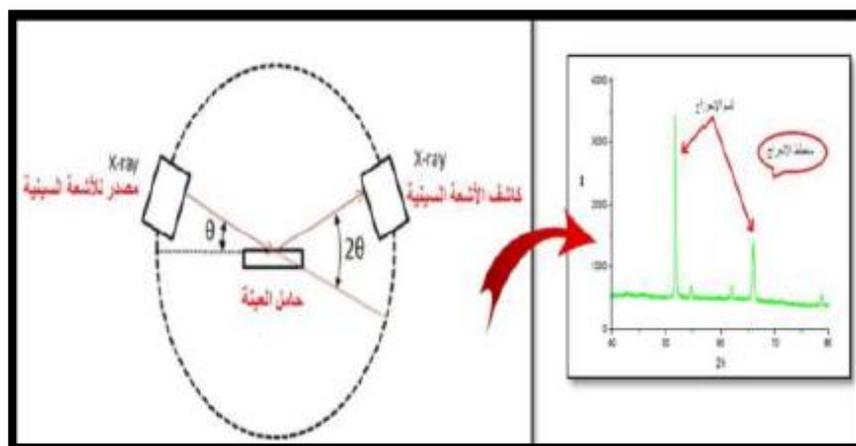
θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.



الشكل (6. II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [21]

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها



الشكل (7. II) : رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية XRD [20]

1.1.8.II الخصائص 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 بنية والثابت البلورية تكون (hkl) أكسيد النحاس بنية (مكعبة) ، بحيث أن العلاقة بين المسافات الذرية للسطوح كالتالي [20] :

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

إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة . ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [22] :

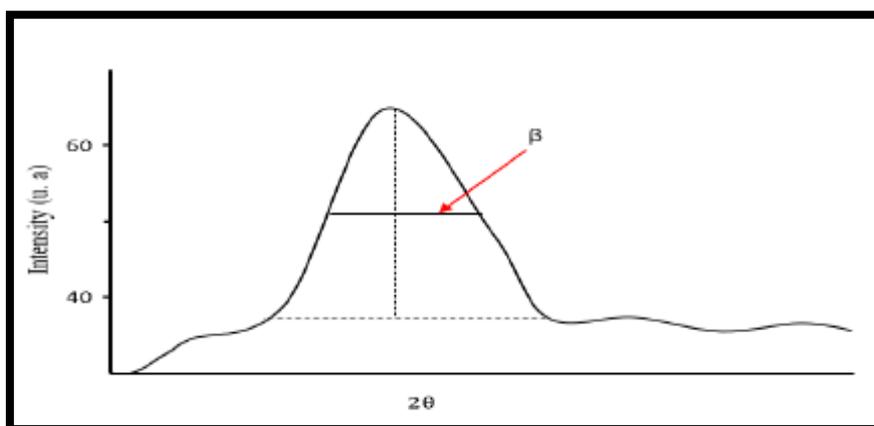
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3. II)$$

يأخذ k كثابت قيمته 0.9 .

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

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة.

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها



الشكل (II. 8) : طريقة تحديد عرض منتصف القمة β [19]

الانفعال المتوسط (ϵ) :

يعبر الانفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها . يتم تقدير قيم الانفعال للأغشية (ϵ) المتوسط أكسيد النيكل وفق الصيغة التالية [23] :

$$\epsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (4.II)$$

حيث:

ϵ : هو الانفعال المتوسط في الأغشية الرقيقة.

a_0 : ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة .

a : ثابت الشبكة التجريبي.

كثافة الانخالات (δ) :

الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر . على خلاف العيوب النقطية كالشواغر والذرات الاخلالية، فإن الانخلاع ليس خلا في التوازن الترموديناميكي وعليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية لتفسير التسبب في الانخلاع [24]. تمثل كثافة عدد (δ) الانخلاع خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين

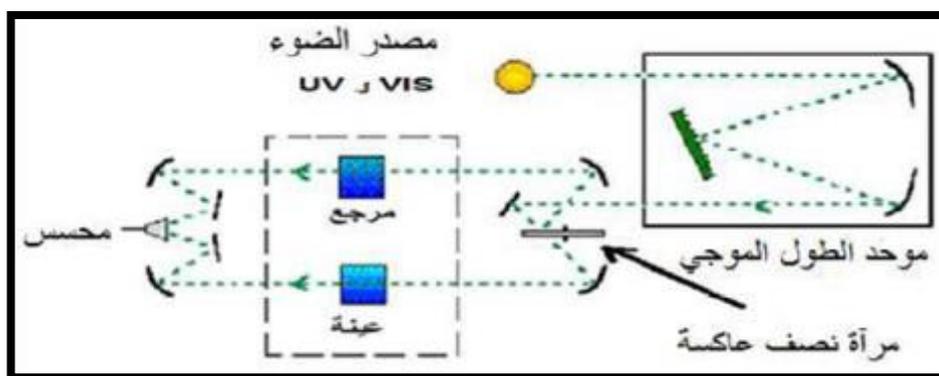
الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع ومربع القد الحبيبي (D) ، ويتم حساب كثافة الإنخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [24] :

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

2.8.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية :

تتميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنتج فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز [25] : الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي ، 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 مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-350nm) .



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي [21]

ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية للغشاء الرقيق يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها، الفاصل (Eg) الطاقى، معامل الانكسار.. إلخ [21] .

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

1.2.8.II تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة (4. II) [22].

$$T=e^{(-\alpha d)} \quad (6.II)$$

حيث:

α :معامل الامتصاص.

d : سمك الغشاء الرقيق.

و يعطى معامل الإخماد بالمعادلة. (5 . II)

$$k=\frac{\lambda\alpha}{4\pi} \quad (7.II)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (5 . II) فان معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha =\frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{(T(\%))} \right) \quad (8.II)$$

$$\alpha =2.303 \frac{A}{d} \quad (9.II)$$

حيث:

A : الإمتصاصية.

2.2.8.II تحديد الفاصل الطاقى :

يعرف الفاصل الطاقى 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 الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

في بعضها الآخر . والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي: [22]

$$(\alpha hv)^2 = B (hv - E_g) \quad (10.II)$$

حيث:

B : ثابت.

E_g : الفاصل الطاقى ووحدته. (eV)

hv : طاقة الفوتون ووحدتها . (eV)

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

3.8.II الخصائص الكهربائية :

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة ومن هذه الثوابت المقاومة الكهربائية . ولتحديد نوع نصف الناقل نستخدم قياسات فعل هول [27].

1.3.8.II تقنية النقاط الأربعة :

تهدف تقنية النقاط الأربعة بمعرفة قيمة مقاومة الأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، بحيث يعتمد مبدؤها على توفير مصدر تيار (I) يمر من أربعة مجسمات مصطفة على شكل خط مستقيم تفصلها مسافات متساوية متوضعة على سطح الغشاء الرقيق كما هو موضح في الشكل ، بحيث يمر التيار بين المجسمين الخارجين، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U) ، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة a التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة (d) ، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحدد قيمة المقاومة R_s بالعلاقة [15] :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (11.II)$$

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

d : سمك الغشاء الرقيق.

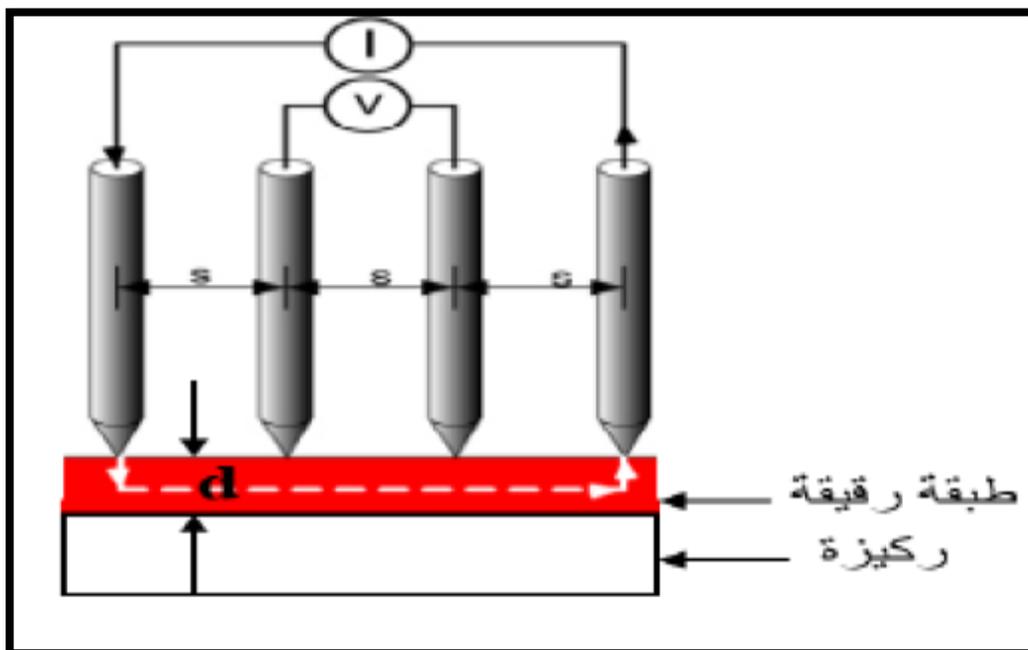
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω) .

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

وبتعويض قيمة k في العلاقة (11. II) نتحصل على العلاقة (12.II) التي تسمح بحساب المقاومة:

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

الشكل (10. II) يوضح تقنية المسابر الأربعة



الشكل (10.II) : رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [15].

الفصل الثاني : مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

9.II خلاصة :

من خلال هذا الفصل توصلنا إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها و مبدأ ترسيبها و آلية نموها وطرق ترسيبها حيث تم تصنيفها إلى طريقتين فيزيائية و كيميائية وأضف إلى ذلك التعرف على مراحل نمو الأغشية الرقيقة وبما أن الطريقة مستعملة في البحث هي الرش الكيميائي الحراري قمنا بدراسة مفصلة عن طريقة وذكرنا لاييجابياتها و عيوبها وطرق معاينتها .

مراجع الفصل الثاني

المراجع بالعربية

- [2] ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الزرنيق ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22، العدد 1، 2012.
- [3] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [5] ر. س. صبري وس. ن. تركي، تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO₂ عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول، المجلد الثالث، (2009).
- [6] خ. قنجر اوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO₂ وحساب عرض المجال المحصور للإنتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 36، العدد 5، 2014.
- [11] ج. بوصبيح، مذكرة ماستر، جامعة الواد، الجزائر (2018).
- [14] ل. سقني، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2016).
- [15] بوصبيح جهينة، وصفاء لبيهاة "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمه (Cu)" مذكرة ماستر، جامعة الواد 2018.
- [17] اسامة زيد عبد "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)" رسالة ماجستير، جامعة ديالي (2012).
- [18] هبة سعد رشيد فهد، "تحضير أغشية (ZnO) الرقيقة والمشوبة Al المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة بعض الخواص التركيبية معالجة الصور، رسالة ماجستير/ الجامعة المستنصرية، (2008).
- [19] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص اغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

مراجع الفصل الثاني

[20] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011

[21] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر، أكاديمي، جامعة الوادي، 2016

[22] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD، العدد 2، المجلد 5، 2012.

[25] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014 .

[27] د. شريف أحمد خيرى، د. حسن حسين حسن، 'أشباه موصلات ' دار الفكر العربي، 2008 .

- [1] L. B. FREUND, S. SURESH, thin film materials stress, defect formation and surface evolution, Cambridge university Press, New York, 2,11,(2003).
- [4] Daranfad Ouarda, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine .
- [7] S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic publishers, New York, USA, (1995).
- [8] S. Ismat Shah, D. Glocker, Institut of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [9] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, IEE Explore, 32, 155-157 (2009).
- [10] L. I. Popova, M. G. Michailov, V. K. Gueorguiev, A. Shopov, Elsevier. 186, 259-262 (1990).
- [12] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435,(2003) 78-82.
- [13] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no.3, pp. 333–340, 1983.
- [16] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, Thin solid film, 2011-46 (1983).
- [23] M. Mekhnache, A. Drici, L. S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. C. Bernede and M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, J. Superlattices and Microstructures, Vol. 49, No. 5, (2011), 510–518.
- [24] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the structural parameters of (NiO) films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 10, No. 3, 2014, p. 17-26.
- [26] M. Ban Kalid, Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J. Technology, Vol. 30, Nos. 6, P. 140, 2012.

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة

1.III مقدمة

سنهتم في هذا الفصل بدراسة أغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس (Cu). حيث سنعرض الجانب التجريبي لهذا العمل و سنقدم وصفا لتحضير أغشية أكسيد النيكل المطعمة بنسب مختلفة لتركيز النحاس (0%, 2%, 3%, 4%) بتقنية الرش الانحلال الحراري. وكذا تحضير أغشية النيكل النانوية بالطريقة الكيميائية.

2.II ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الانحلال الحراري:

يهدف دراسة الخواص البصرية والبنوية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالنحاس (Cu) يتم ترسيب هذه الأخيرة على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، حيث نستعمل نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) تكون على شكل مسحوق ذات لون أخضر كمصدر للنيكل، وكلوريد النحاس ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) على شكل مسحوق ذو لون فيروزي (أزرق مخضر) كمصدر للنحاس .

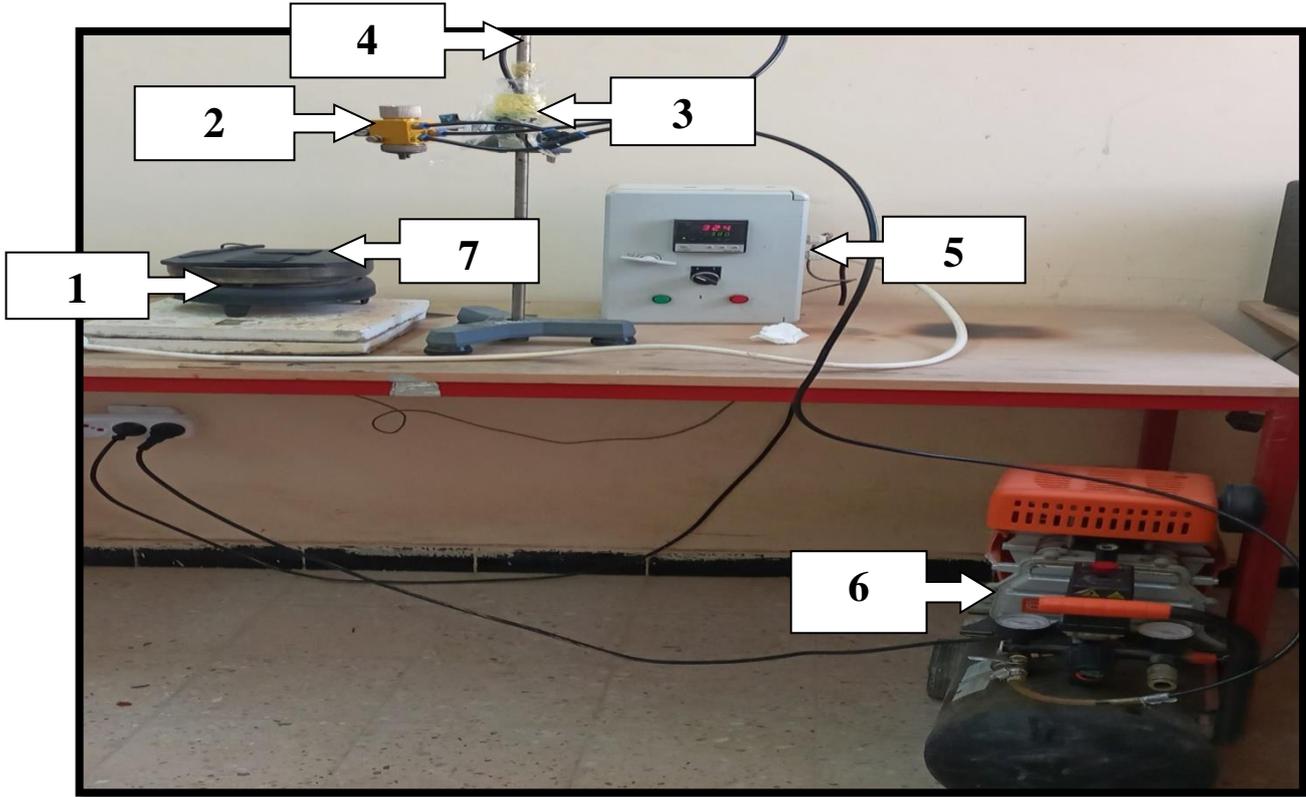
إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية هي تفاعل شوارد النيكل التي في المحلول مع شوارد الأوكسجين الموجودة في الهواء وهذا في الحالة النقية، أما عند التطعيم فيتم ارتباط شوارد النحاس و شوارد النيكل مع شوارد الأوكسجين في الهواء، لتتكون طبقة رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) على 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.

3.III التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) تم إنجازه على مستوى مخبر جامعة محمد خيضر بسكرة. الشكل (1.III) يوضح المنظومة التي تم استعمالها لتحضير الأغشية:

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة

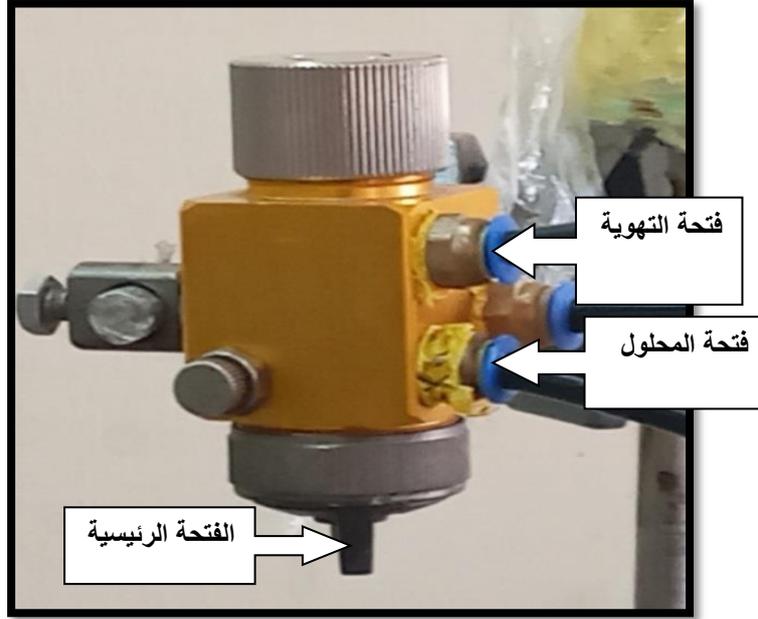


الشكل (1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

1-السخان الكهربائي: يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارية معينة، به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة . ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، لتفادي الصدم الحراري وانكسار الركيزة الزجاجية .

2- جهاز الرش: هو جهاز به ثلاث فتحات الفتحة الأولى هي فتحة المحلول و تكون موصولة بالخزان عن طريق أنبوب رقيق، والفتحة الثانية للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية . يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام في فتحة المحلول . يوضح الشكل (2.III) صورة لجهاز الرش.

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة



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

- 3- **خزان المحلول** : وهو عبارة عن خزان مفتوح من الأعلى، توضع فيه المواد المراد رشها ويتم رفعه بواسطة حامل بحيث يثبت بواسطة ماسك قابل للحركة صعودا ونزولا وكذلك يمينا ويسارا.
- 4- **حامل جهاز الرش** : هو عبارة عن أنبوب معدني قابل للثني يثبت عليه جهاز الرش.
- 5- **جهاز قياس درجة الحرارة**.

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

4.III تحضير الأغشية الرقيقة:

1.4.III 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 المحلول الابتدائي (100mL) مع أخذ تركيز (0.2 mol/L) بالنسبة للأغشية أكسيد النيكل النقية، وفي حالة التطعيم تم استخدام المحلول الابتدائي بتركيز (0.2 mol/L) و مصدر المادة المطعمة (Cu)

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة

كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بنسب مختلفة (0% , 2% , 3% , 4%) كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن أهم هذه الشروط نذكر:

- ضبط درجة حرارة الركيزة في حدود 400°C .

- الرش لمدة (1 min) وتليها فترة توقف لمدة (1 min) ، وتجنباً لبرودة القواعد الزجاجية لا يمكن الرش عليها دفعة واحدة.

- المسافة العمودية بين القاعدة الزجاجية ونهاية جهاز الرش (24 cm) تقريباً.

- ضغط الهواء (4atm) .

تهيئة القواعد الزجاجية:

يتم ترسيب طبقات أكسيد النيكل المطعم ب النحاس (Cu) على الزجاج كنوع واحد من الركيزة .

يرجع اختيار الزجاج إلى تطبيقاته الكهروضوئية للشرائح الرقيقة حيث انه يمتلك شفافية التي تتكيف جيداً مع التوصيف البصري للشرائح وأيضاً لوفرتة و ثمنه المنخفض .



الشكل (3.III) : صورة للركائز زجاجية و قلم نقطة الماس .

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة

تنظيف الركائز:

من ضروري تنظيف القواعد الزجاجية لضمان خلوها من الشوائب على سطح القاعدة لان وجودها يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه ، الطريقة المستخدمة لتنظيف ركائز الزجاج هي الموصوفة بالخطوات التالية:

- يتم قطع الركائز باستخدام قلم نقطة الماس.

- شطفها بالماء المقطر.

- تنظيفها بالأسيتون لمدة 5 دقائق.

- شطفها بالماء المقطر.

- تنظيفها بالكحول لمدة 5 دقائق.

- شطفها بالماء المقطر.

- التجفيف بالورق الماص.



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

تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO):

قمنا بترسيب طبقات رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) انطلاقا من محلول نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كتلته المولية (M=290.8 g/mol) ، لغرض تحضير محلول ذو حجم (V=100mL) بتركيز مولى (C=0.2 mol/L) نستعمل العلاقة (1.III) للحصول على الكتلة m.

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة

$$m=C.M.V$$

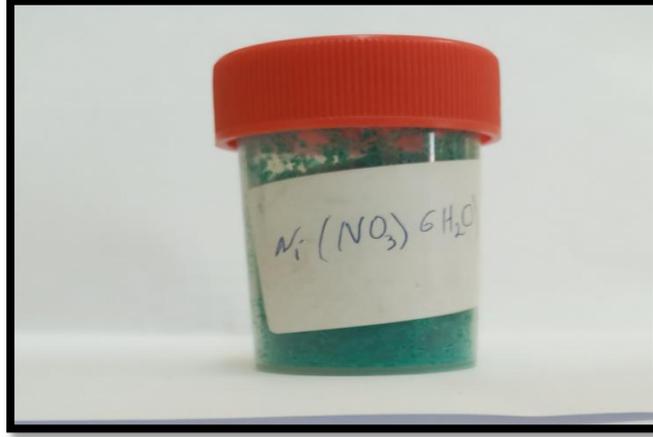
(1.III)

C : التركيز المولي (mol/L).

M : الكتلة المولية (g/mol).

V : حجم المحلول (L).

m : الكتلة (g).



الشكل (5.III) : مادة نترات النيكل.

تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تم تحضير محلول التطعيم انطلاقاً من مسحوق كلوريد النحاس كمصدر للنحاس ذو الصيغة $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ وكتلة مولية $(M_{\text{Cu}}=170.54 \text{ g/mol})$ ، ولتحضير المحلول تم أخذ كتلة قدرها $(m_{\text{Cu}}=0.6821 \text{ g})$ في الماء المقطر باستخدام العلاقة (1.III) وذلك بغرض الحصول على محلول تركيزه $(C=0.2 \text{ mol/L})$. لتطعيم أكسيد النيكل بالنحاس تم تطبيق النسب الحجمية بين محلول التطعيم والمحلول الأساسي ذو الحجم $(V_1=100 \text{ mL})$ والتركيز $(C=0.2 \text{ mol/L})$ كما توضحه المعادلة (2.III):

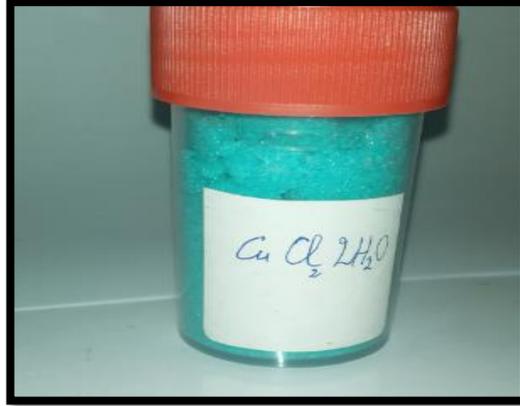
$$(\text{at.}\%) = \frac{V_2}{V_1+V_2} \cdot 100 \quad (2.III)$$

V_1 : حجم المحلول الأساسي (محلول نترات النيكل)

V_2 : حجم محلول التطعيم (محلول كلوريد النحاس)

(at. %) : النسبة المئوية الذرية للتطعيم.

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة



الشكل (6.III): مادة كلوريد النحاس.

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

0.4	0.3	0.2	0	حجم المحلول (ml) المطعم
4	3	2	0	(Cu:NiO) (%)

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

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة



الشكل (7.III) : خطوات تحضير المحلول.

2.4.III ترسيب الأغشية الرقيقة:

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 الركائز الزجاجية فوق السخان الكهربائي ويفتح السخان حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة (400°C)، وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة

- بعد تسخين الركيزة يرش المحلول لمدة (1 min) فقط تجنب للتبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية ويعقبها فترة توقف لمدة (1 min) لضمان عودة درجة حرارة القاعدة إلى القيمة الأصلية، وهكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب.
- بعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب الفروق في درجة الحرارة.

6.III خلاصة

من خلال هذا الفصل تعرفنا على تركيب العمل التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) المطعمة بالنحاس (NiO: Cu) بتقنية الانحلال الحراري الكيميائي وعلى أهم الشروط والخطوات من اجل شرائح جيدة لنقوم بتحليلها في الفصل القادم .

الفصل الرابع

مناقشة النتائج و التحاليل

الفصل الرابع: مناقشة النتائج و التحاليل

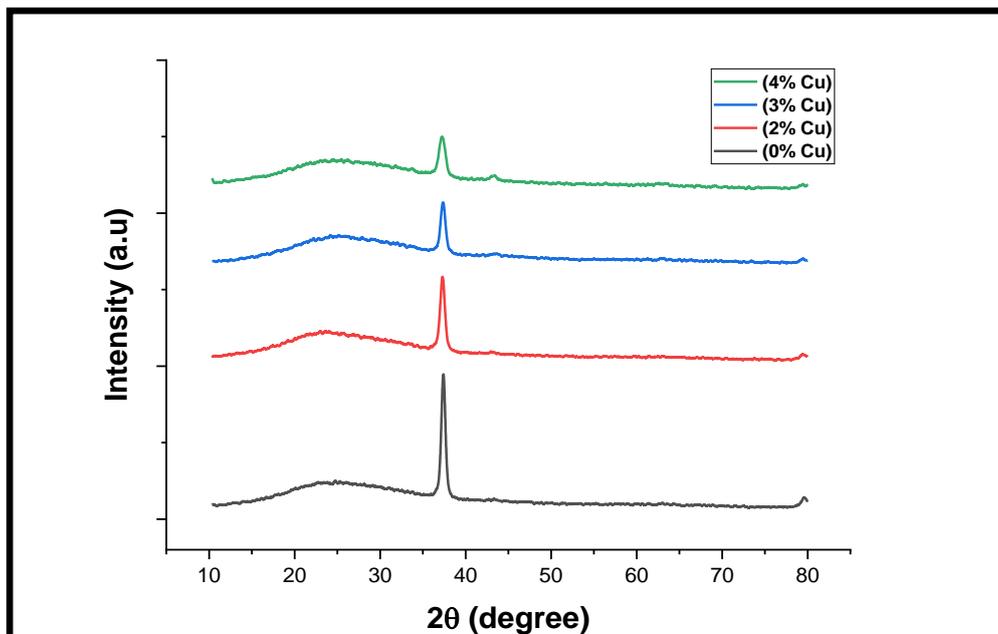
1.IV مقدمة:

بعد ما تعرفنا في الفصل السابق على كيفية تحضير شرائح أكسيد النيكل المطعم بالنحاس بتقنية الرش مع الانحلال الحراري وكيفية تحديد خصائصها البنيوية والكهربائية و الضوئية، سنتطرق في هذا الفصل إلى تحديد هذه الخصائص ومناقشتها وحساب بعض الثوابت التي نستطيع أن نستخلصها.

2.IV الخصائص البنيوية:

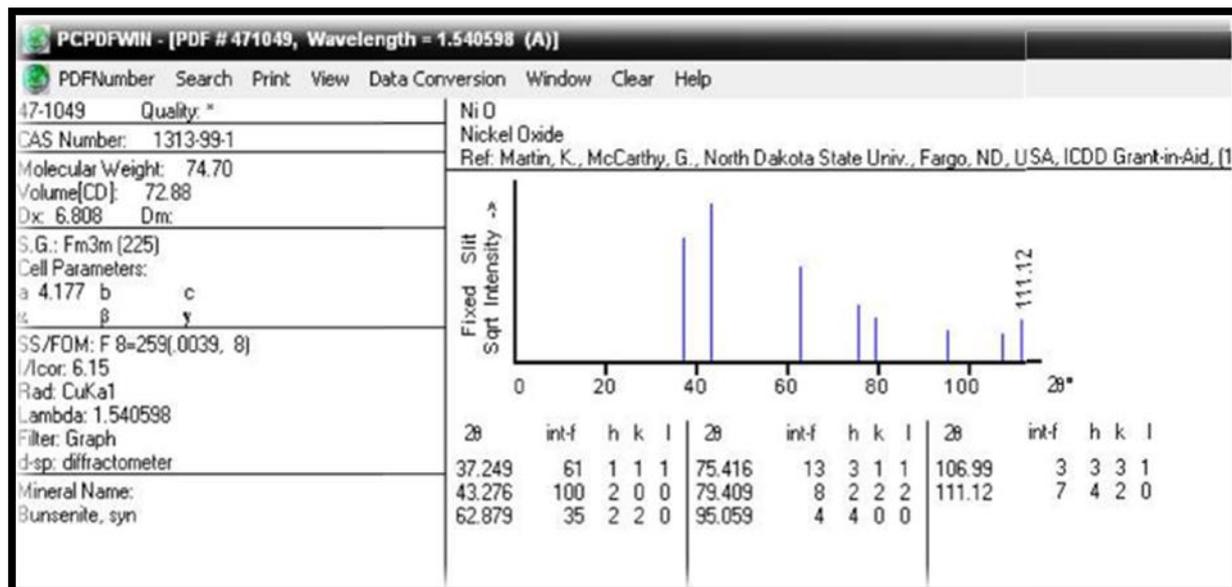
1.2.IV انعراج الأشعة السينية:

الشكل (1 - IV) 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 تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ، نلاحظ أن الاتجاه السائد للنمو هو (111) ولا يوجد تغير في الاتجاه السائد بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس لأغشية أكسيد النيكل حيث أن الاتجاه (111) يبقى هو الاتجاه التفضيلي للأغشية في الزاوية (37.16°) (2θ). هذه النتائج تتفق إلى حد ما مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049)، أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة النقية والمطعمة بالنحاس بنسب مختلفة، أنها ذات تركيب متعدد التبلور من النوع المكعب وهذا ما يتفق مع نتائج البحوث السابقة [1,2].



الشكل (1.IV): مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس.

الفصل الرابع: مناقشة النتائج و التحاليل



الشكل (2.IV) : البطاقة (JCPDS 47-1049) .

1.1.2.IV تحديد ثوابت الشبكة البلورية :

تم تحديد المسافة بين المستويات البلورية (d) في الاتجاه (111) بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (1.II) ، من خلال الجدول (1.IV) نلاحظ أن التطعيم بذرات النحاس أدى إلى الزيادة في قيمة المسافة الشبكية (المسافة بين المستويات البلورية) (d) ، وهذا التغيير يعزى إلى اختلاف الأقطار الأيونية للنيلك، النحاس حيث ($r_{Ni^{2+}}=0.72\text{Å}$) ، ($r_{Cu^{2+}}=0.69\text{Å}$) وهذا يعني اندماج ذرات النحاس في الهيكل البلوري لغشاء (NiO) [3] .

تم حساب ثابت الشبكة (a) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) باستخدام العلاقة (2. II) ثم حساب قيمته المتوسطة لجميع الأغشية

يظهر الجدول (1.IV) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالنحاس (Cu) . نلاحظ من خلال الجدول أن هناك تقارب كبير بين قيم ثابت الشبكة (a) المتحصل عليها تجريبيا و القيم النظرية (المتحصل عليها من بطاقة JCPDS) ($a_{th}= 4.177\text{Å}$) .

نلاحظ نقصان قيمة ثابت الشبكة (a) عند الغشاء النقي ل (NiO) ($a_p=4.17\text{Å}$) مما يعني أن هناك انفعالا كيميايا أي انضغاطا في الشبكة البلورية مما يعني أن هذه الشريحة تخضع لإجهادات كيميائية. بينما في حالة العينة المطعمة Cu 4% نلاحظ زيادة طفيفة في قيمة ثابت الشبكة (a) ، أما بالنسبة للتطعيم Cu 2% و Cu 3% نلاحظ نقصان في ثابت الشبكة (a) كما هو موضح في الجدول (1.IV)

الفصل الرابع: مناقشة النتائج و التحاليل

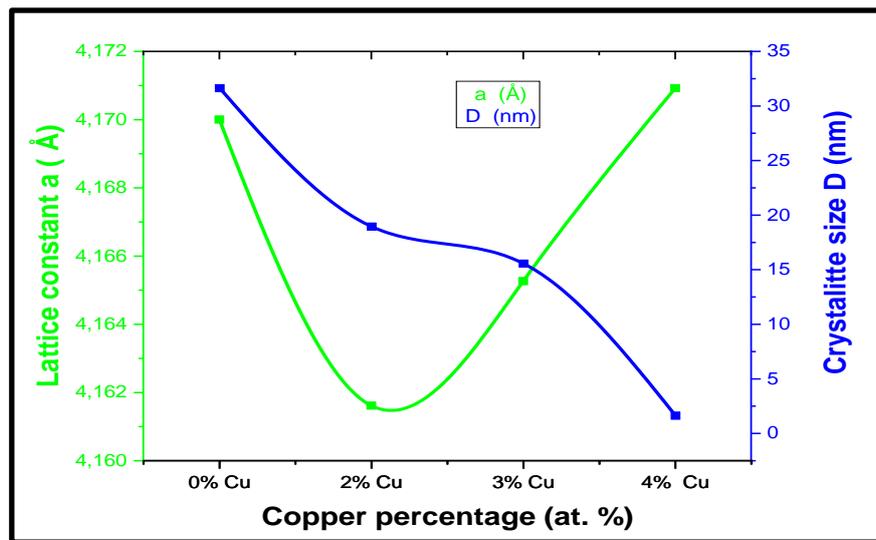
يفسر ذلك بان هناك استبدال شوارد النيكل (Ni^{2+}) بشوارد النحاس بحيث لدينا ($r_{Ni^{2+}}=0.72\text{\AA}$) و ($r_{Cu^{2+}}=0.69\text{\AA}$).

2.1.2.IV القد الحبيبي (D):

قد تم حساب قيمة منتصف عرض أعلى قمة استنادا إلى الشكل (14.II) الذي يوضح كيفية تعيين قيمة منتصف عرض أعلى قمة انطلاقا من طيف انعراج الأشعة السينية، وقد وجد أن قيمه تتراوح بين ($0.859^\circ-0.559^\circ$). بينما تم حساب القد الحبيبي باستخدام العلاقة (3.II) لكافة الأغشية المحضرة في الاتجاه (111)، حيث أن قيمه تتراوح ما بين (10.60 - 15.00 nm). و يوضح الشكل (2.IV) تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم. حيث يلعب القد الحبيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة

الجدول (1.IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطراف انعراج الأشعة السينية (XRD).

D (Å)	FWHM β (°)	a (Å)	hkl	d_{hkl} (Å)	2θ (°)		
15,0035	0,559	4,170	1 1 1	2,40270901	37,398	%0	NiO: Cu
13,1444	0,663	4,161	1 1 1	2,40755138	37,32	%2	
12,6471	0,638	4,165	1 1 1	2,40481725	37,364	%3	
10,6032	0,859	4,177	1 1 1	2,41166491	37,254	%4	



الشكل (3.IV): منحنى تغيرات كل من القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.

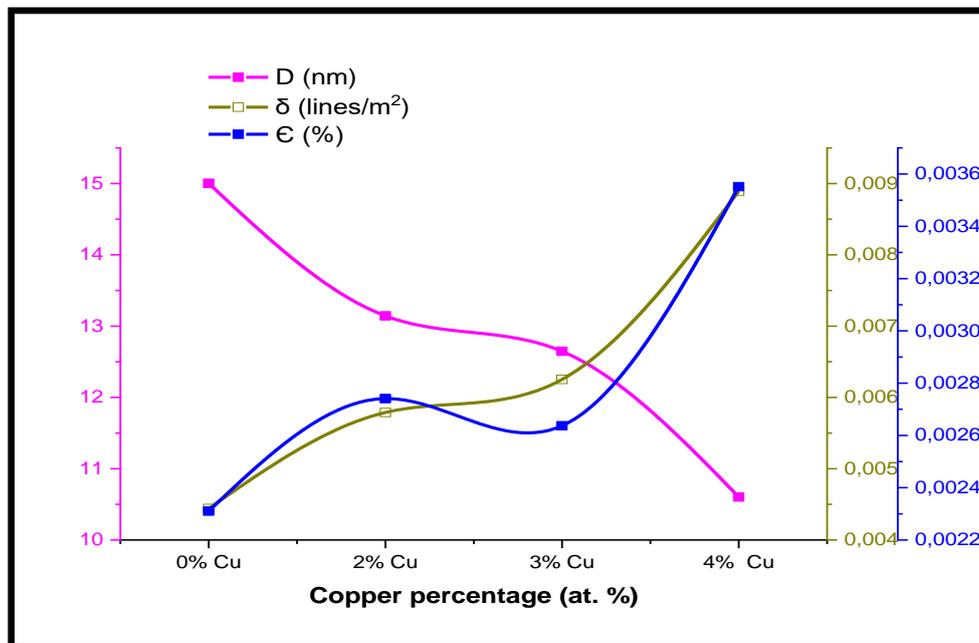
الفصل الرابع :مناقشة النتائج و التحاليل

3.1.2.IV كثافة الانخلاع (δ) والانفعال المتوسط (ϵ) :

لقد تمت الإشارة في الفصل السابق إلى أن الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر وأن الانفعال يعبر عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية التي نتجت بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها وبالتالي فإن هذان المقداران الفيزيائيان يعبران عن نسبة العيوب داخل الشبكة البلورية مما يعطي تصورا حول تبلور الشبكة البلورية . تم حساب كثافة الانخلاع والانفعال المتوسط وفق العلاقتين (4.II) ، (5.II) على الترتيب والجدول (2.IV) يلخص نتائج كل من كثافة الانخلاعات ومتوسط الانفعال. يوضح الشكل (4.IV) التأثير السلبي للعيوب البلورية (الانفعال والانخلاع) على القد الحبيبي بمختلف نسب التطعيم إذ نلاحظ الترابط والتوافق الواضح بين التغيرات في متوسط الانفعال والانخلاع من جهة، ومن جهة أخرى نلاحظ التناسب العكسي بين تغيراتهما وتغيرات القد الحبيبي مما يعني تأثيرهما السلبي على جودة تبلور الأغشية المحضرة.

الجدول (2.IV) : ملخص نتائج كثافة الانخلاعات والتشوه.

δ (lines/m ²) .10 ¹⁶	ϵ (%)	D (nm)	NiO :Cu (at.%)
0,00444	0, 231035	15,003558	0%
0,00579	0, 274082	13,1444312	2%
0,00625	0, 263712	12,6471479	3%
0,00889	0, 355176	10,6032184	4%



الشكل (4.IV) : العلاقة بين حجم البلورات، متوسط الانفعال وكثافة الانخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس بنسب مختلفة.

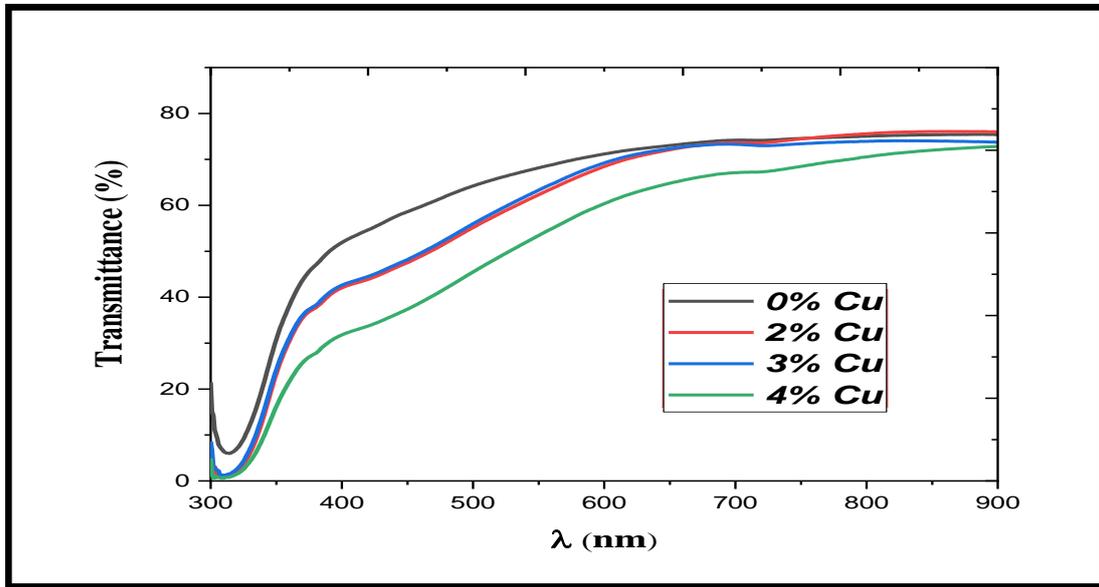
الفصل الرابع: مناقشة النتائج و التحاليل

3.IV الخصائص الضوئية:

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

1.3.IV النفاذية:

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة والمطعمة بالمطعم بالنحاس (Cu) بأربعة نسب مختلفة، ورسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (4.IV) ، وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية فوق بنفسجية من الطيف ضمن المجال (300-350 nm) ، وتبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400-700 nm) ونلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريبا في المنطقة تحت الحمراء القريبة من (65%) الى غاية (77%) ، إن أكسيد النيكل النقي له نفاذية كبيرة ، اذ نجد إن النفاذية تتناقص عند تغيير نسب التطعيم ويرجع ذلك إلى تكون مستويات للشوائب (Cu) و داخل فاصل الطاقة التي تؤدي إلى زيادة الامتصاصية وبالتالي نقصان النفاذية.

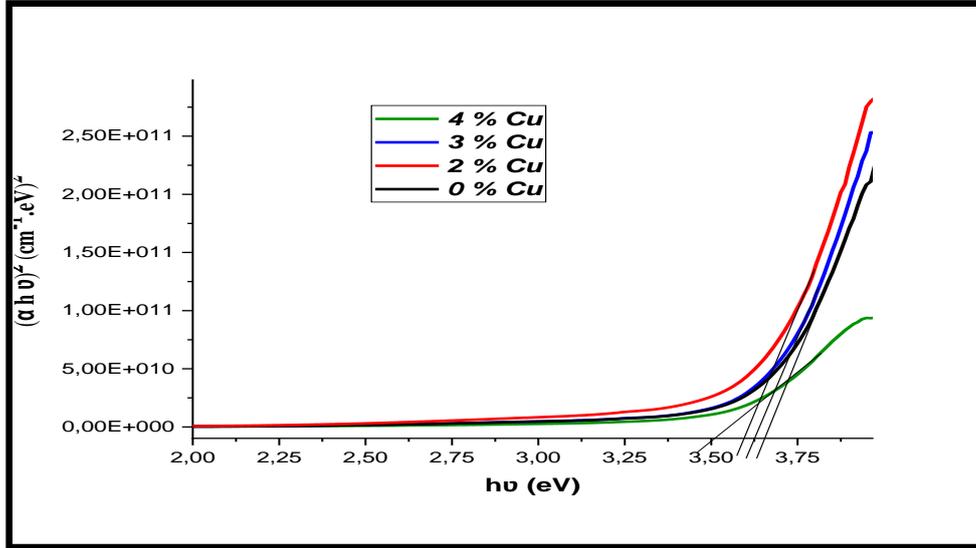


الشكل (5.IV): أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (NiO: Cu)

الفصل الرابع: مناقشة النتائج و التحاليل

2.3.IV الفاصل الطاقي:

يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقا لتغير (hv) ويوضح الشكل (5.IV) منحنيات تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب مئوية مختلفة.



الشكل (6.IV): منحنيات تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب مئوية مختلفة.

يوضح الجدول (3.IV) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu) بالنسب المعطاة ، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص تدريجيا من 3.65eV إلى 3.50eV بزيادة نسبة التطعيم ، ويفسر هذا التناقص بان نسبة التطعيم تؤدي إلى تكوين مستويات موضعية جديدة (المستويات المانحة) أسفل حزمة النقل ، وهذه المستويات أدت إلى توسيع ذيول حزمة الطاقة حيث تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة وهي احد العيوب البلورية . ومن خلال القيم المتحصل عليها للفاصل الطاقي نستطيع أن نقول أن أفضل الأغشية التي لها أكبر نسبة تطعيم لأنها تمتلك أقل قيمة للفاصل الطاقي .

الجدول (3.IV): قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس (Cu)

النسبة التطعيم (%)	0%	2%	3%	4%
الفاصل الطاقي (eV)	3.65	3.62	3.59	3.50

الفصل الرابع: مناقشة النتائج و التحاليل

4.IV الخصائص الكهربائية:

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء الثوابت المميزة للطبقة ومن بين هذه الثوابت المقاومة الكهربائية، المقاومة السطحية، الناقلية.

1.4.IV المقاومة السطحية و الناقلية:

مكننا تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_s) و الناقلية الكهربائية لأغشية (σ) أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي، حيث تعتبر أحد (σ) الناقلية أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) و السمك (d) وفق العلاقة (3.IV) يلخص الجدول (3.IV) قيم المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من النحاس.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s \cdot d} \quad (3.IV)$$

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

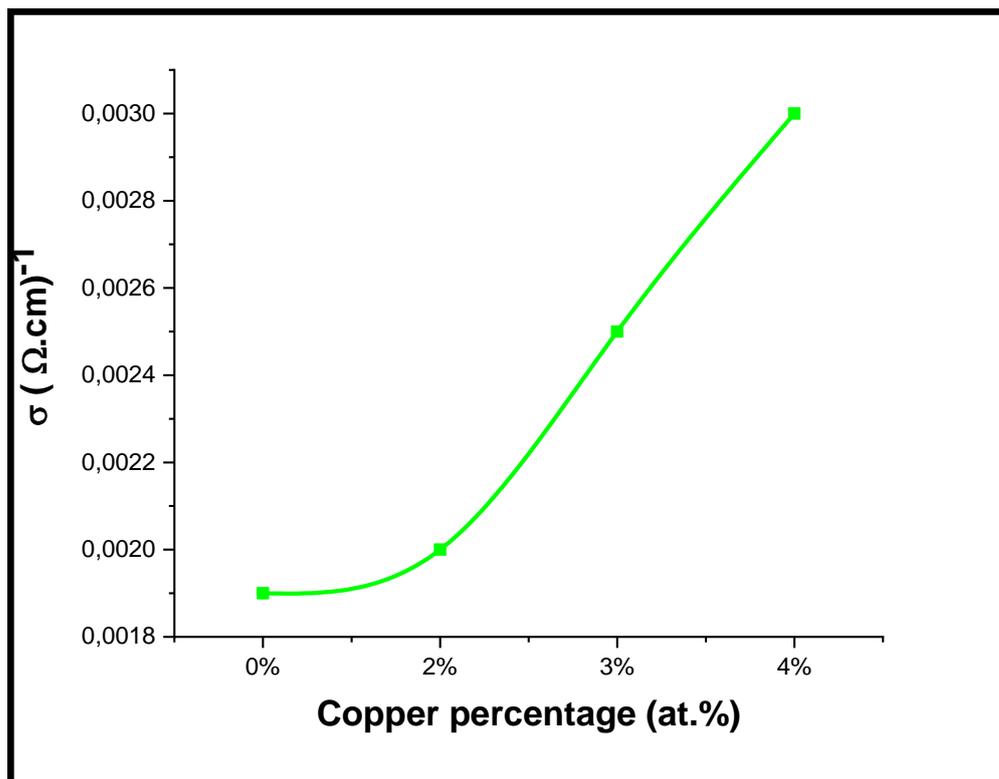
d : سمك الغشاء (cm).

الجدول (4.IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية المسابر الأربعة.

$\sigma (\Omega \cdot cm)^{-1} \cdot 10^{-3}$	$R_s(\Omega) \cdot 10^6$	E_g (eV)	(NiO :Cu)%
1.9	30	3.65	0%
2.0	29	3.62	2%
2.5	23	3.59	3%
3.0	19	3.50	4%

يوضح الشكل (6.IV) تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) لأغشية أكسيد النيكل (NiO)، نلاحظ زيادة في قيم الناقلية الكهربائية عند زيادة التطعيم بالنحاس، ويمكن تفسير هذا لكون التطعيم بالنحاس (Cu) أدى إلى زيادة حاملات الشحنة.

الفصل الرابع :مناقشة النتائج و التحاليل



الشكل (7.IV) : يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسب التطعيم (at.%) .

5.IV خلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على أهم النتائج وتمت مناقشتها حيث تبين لنا أن لأغشية أكسيد النيكل (NiO) بنية بلورية مكعبة، وتبين أن التطعيم بالنحاس (Cu) يبدي تأثير على البنية البلورية مما أدى إلى تغير في قيمة ثابت الشبكة (a) ، وارتفاع قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي ، كما شوهد تغير في قيمة الفاصل الطاقى تبعاً لنسب التطعيم بالنحاس (Cu) ، و وجد أن التطعيم بالنحاس (Cu) أدى إلى نقصان المقاومة السطحية (Rs) مما أدى إلى زيادة الناقلية الكهربائية (σ) .

مراجع الفصل الرابع

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

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

في هذه الدراسة، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس باستعمال طريقة الانحلال الحراري بالرش على ركائز الزجاج، بعد ذلك درسنا تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية للطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات التالية:

✓ انعراج الأشعة السينية (DRX) لدراسة الخصائص البنيوية.

✓ التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لدراسة الخصائص البصرية.

✓ تقنية النقاط الأربعة للقياسات الكهربائية.

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX) أن الأغشية المحضرة تتمتع ببنية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي، كذلك أظهرت انخفاض في ثابت الشبكة نتيجة عن الضغط في الطبقات التي يكون له دخل في صغر حجم الحبوب بدلالة تزايد التطعيم، كما أظهر زيادة في قيمة الضغوط σ بدلالة زيادة التطعيم أيضا.

أما نتائج التحليل بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية فأظهر بوضوح بأن العينات المحضرة شفافة في المجال المرئي وقاتمة في المجال فوق بنفسجي كما بينت نتائج المطيافية تأثير المطعومات على أطيف النفاذية، وبالتالي التحسن في شفافية الطبقات.

كما بينت القياسات الكهربائية أن المقاومة الكهربائية للعينات عالية للأغشية النقية ثم تتناقص قيمتها بزيادة نسبة التطعيم مما أدى إلى تزايد في قيمة الناقلية وهذا راجع إلى زيادة حاملات الشحن.

وفي الختام يمكن أن نستخلص بأن تطعيم شرائح أكسيد النيكل بذرات النحاس له تأثير إيجابي على الخواص البصرية والكهربائية للعينات المحضرة حيث لاحظنا بوضوح تحسن في هذه الخواص مما يؤهله أن يكون أكسيد ناقل شفاف وتجدر الإشارة أنه توجد عوامل أخرى تؤثر في هذه الخواص مثل درجة الحرارة والمسافة بين الركيزة وجهاز الرش.

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل النقي المطعم بالنحاس بنسب مختلفة بطريقة الانحلال الحراري بالرش على ركائز زجاجية و قمنا كذلك بدراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية على التوالي عن طريق انعراج الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية وطريقة النقاط الأربعة.

أظهرت دراسة انعراج الأشعة السينية أن الطبقات المحضرة متعددة البلورات ذات بنية مكعبة بحيث أن أبعاد الحبيبات هي من رتبة النانومتر . كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن الطبقات المحضرة شفافة في المجال المرئي وأن تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بالنحاس أدى إلى تناقص قيم الفاصل الطاقوي بزيادة نسبة التطعيم.

و تظهر أيضا الدراسة بطريقة النقاط الأربعة أن الناقلية الكهربائية تزداد بشكل ملحوظ مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة ، أكسيد النيكل ، طريقة الانحلال الحراري بالرش.

ABSTRACT

In this work, thin layers of pure and copper-doped nickel oxide in different proportions are prepared by spray pyrolysis method on glass substrates, the structural, the optical and the electrical properties are studied, respectively, by X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and the four-point method.

The X-ray diffraction patterns revealed that the prepared layers are polycrystalline and have a cubic structure where grain sizes are in the nanometre range. The ultraviolet and visible spectroscopy shows that the prepared layers are transparent in the visible field, and that the increase in the doping percentage leads to a decrease in the energy gap values. Four-point method shows that the electrical conductivity increases significantly with increasing percentage of copper doping.

Keywords: thin films, nickel oxide, spray pyrolysis method

