

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....



جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد:

مروه بن يامه - خلود بالظاهر

### الموضوع

تحضير ودراسة الخصائص البنيوية والبصرية لأغشية أكسيد  
الحديد  $Fe_2O_3$  المطعمة بالنيكل Ni

نوقشت يوم: 2025/05/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيساً	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	أستاذ محاضر - أ -	- باقي محمد
ممتحنًا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	أستاذ محاضر - أ -	- ميموني مراد
مشرقاً	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	أستاذ محاضر - ب -	- ريفية غاني

الموسم الجامعي 2025/2024

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية LEVRES

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## الإهداء


نهدي هذا العمل المتواضع

الى الوالدين الكريمين

الى أخواتنا

الى أقاربنا وأصدقائنا

مروه & خلود



## شكر وتقدير

بسم الله وكفى والسلام على النبي الذي اصطفى على أهله وصحبه  
ومن سار سيره واتبع هداه واقتفى.

مسك الختام

في ختام هذا العمل لا يسعنا إلا ان نتقدم بخالص الشكر والتقدير لكل  
من ساهم في إنجاز هذه المذكرة ووقف الى جانبنا بالدعم والتوجيه.

نتوجه بالشكر للأستاذ ريحية غاني مشرفنا الفاضل على ما بذله من  
مجهودات

في متابعتنا طيلة انجاز المذكرة كما نود أن نشكر كل من لأستاذ  
محبوب صادق

والأستاذ غوقالي مبروك والأستاذ عياشي محمد لخضر.

ونتقدم بالشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر إستغلال وتثمين المصادر  
الطاقوية الصحراوية (Levres) وخاصة مهندس المخبر قدة عثمان.

كما نشكر أعضاء اللجنة المناقشة الموقرة على قبولهم مناقشة مذكرتنا  
المكونة من:

- أستاذ محاضر -أ-: محمد باقي رئيسا.
- أستاذ محاضر -أ-: مراد ميموني مناقشا.
- أستاذ محاضر-ب-: ريحية غاني مؤطرا.



## فهرس المحتويات

I.....	الإهداء
IV.....	شكر وتقدير
V.....	فهرس المحتويات
IX.....	فهرس الأشكال
XII.....	فهرس الجداول
XIII.....	فهرس الرموز
2.....	مقدمة عامة
4.....	قائمة مراجع المقدمة العامة

## الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

6.....	1-1- تمهيد
6.....	1-2- نبذة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):
7.....	1-3- مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):
8.....	1-4- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:
8.....	1-5- أهم المميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:
8.....	1-6- معايير الاختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:
10.....	1-7- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):
10.....	1-7-1- الخصائص الكهربائية:
10.....	1-7-1-1- فجوة الطاقة $E_g$ -TCO (ENERGY GAP):
11.....	1-7-1-2- الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ): (ELECTRICAL CONDUCTIVITY)
11.....	1-7-1-3- المقاومة السطحية ( $R_s$ ): (SURFACE RESISTANCE)
12.....	1-7-1-4- الحركية الكهربائية (ELECTROKINETICS) ( $\mu$ ):
12.....	1-7-2- الخصائص الضوئية:
13.....	1-7-2-1- النفاذية T (PERMEABILITY):
13.....	1-7-2-2- الانعكاسية R (REFLEXIVITY):
14.....	1-7-2-3- الامتصاصية A (ABSORBENY):
14.....	1-7-2-4- معامل الامتصاص $\alpha$ (ABSORPTION COEFFICIENT):
18.....	1-8- الحالة النقية والحالة المطعمة ل TCO:
18.....	1-8-1- الحالة النقية:

18	.....-I 2-8- الحالة المطعمة:
18	.....-I 1-2-8-1-التطعيم من النوع N:
18	.....-I 2-2-8-2-التطعيم من النوع P:
19	.....-I 9- أهم التطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة:
20	.....-I 10- أكسيد الحديد الثلاثي:
21	.....-I 1-10-1- البنية البلورية للهيماتيت ( $\alpha - Fe_2O_3$ ):
22	.....-I 2-10-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت ( $\alpha - Fe_2O_3$ ):
22	.....-I 3-10-1- الخصائص الضوئية للهيماتيت ( $\alpha - Fe_2O_3$ ):
23	.....-I 11- استعمالات أكسيد الحديد:
24	.....-I 12- الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمعدن النيكل Ni:
25	.....-I 13- الخلاصة:

### الفصل الثاني: طرق الترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة.

26	..... قائمة مراجع الفصل الاول.
30	.....-II 1- التمهيد.
30	.....-II 2- نبذة تاريخية على الأغشية الرقيقة (Thin film):
30	.....-II 3- مفهوم الأغشية الرقيقة (Thin film):
31	.....-II 4- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:
31	.....-II 5- معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:
32	.....-II 6- أليات نمو الأغشية:
32	.....-II 1-6-1- مرحلة التنوي توضع الأيونات:
33	.....-II 2-6-1- مرحلة الالتحام:
33	.....-II 3-6-1- مرحلة النمو:
34	.....-II 7- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:
35	.....-II 1-7-1- الطرق الفيزيائية:
35	.....-II 1-1-7-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD): (PHYSICAL VAPOR DEPOSITION)
35	..... أ-التبخير في الفراغ:
35	..... ب-الرش المهبطي:
36	..... ج-الاقتراع بالليزر:
36	..... د-طريقة التبخير بالمدفع الالكتروني:
37	.....-II 2-1-7-1- الترذيد (SPUTTERING):
38	.....-II 2-7-1- الطرق الكيميائية:

38	1-2-7-II تقنية هلام-محلول سائل: (SOL-GEL)
38	أ- طريقة الغمس: ..
38	ب- طريقة الطرد المركزي "الدوران": ..
39	2-2-7-II-2-7-II طريقة الرش بالانحلال الحراري (CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS): (CSP).....
40	8-II- تقنيات المعاينة: ..
40	1-8-II- الخصائص البنيوية: ..
40	1-1-8-II- الأشعة السينية: ..
44	2-8-II- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR): ..
47	3-8-II- الخصائص الضوئية: ..
47	1-3-8-II- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجي (UV-VIS): ..
48	2-3-8-II- تحديد معامل الامتصاص A: ..
48	3-3-8-II- تحديد فجوة الطاقة $E_g$ : ..
49	4-3-8-II- تحديد طاقة أورباخ $E_u$ : ..
49	9- II- خلاصة: ..
50	قائمة مراجع الفصل الثاني.....

### الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها.

53	1-III- تمهيد ..
53	2-III- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري: ..
53	1-2- III- التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري الكيميائي: ..
54	3- III- تحضير الاغشية الرقيقة لأكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل: ..
54	2-3- III- الشروط التجريبية للأفلام الرقيقة لأكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل: ..
54	3-3- III- تحضير محاليل الرش: ..
54	1-3-3-III- تحضير محلول الرش النقي: ..
55	2-3-3- III- تحضير محلول العينات المطعمة: ..
56	4-3- III- تحضير الركائز (قواعد الزجاجية): ..
57	5-3- III- المعالجة الحرارية: ..
57	4-III- تحديد خصائص الأغشية المحضرة: ..
58	1-4- III- الخصائص البنيوية: ..
58	1-1-4- III- انعراج الأشعة السينية: ..
59	2-1-4- III- تحديد ثوابت الشبكة: ..
61	3-1-4- III- القد الحبيبي: ..
62	2-4- III- مطيافية الأشعة تحت الحمراء: ..

64	..... III -3-4- الخصاص الضوئية :
64	..... III-4-3-1-النفاذية (T):
64	..... III-4-3-3- معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ):
65	..... III-4-3-4- الفاصل الطاقوي:
67	..... III -5- الخاتمة:
68	..... قائمة المراجع الفصل الثالث
71	..... خاتمة عامة

## فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
<b>الفصل الأول</b>		
7	مخطط يبين نطاقات الطاقة للإلكترونات في المعادن وأنصاف النواقل والعوازل	(1-I)
13	الاعتماد الطيفي للمواد الناقلة الشفافة	(2-I)
15	معاملات النفاذية والامتصاص والانعكاس بدلالة الطول الموجي لـ TCO	(3-I)
19	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و (b) الحالة المطعمة	(4-I)
20	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	(5-I)
20	عينة من مسحوق الهيماتيت	(6-I)
21	عينة من الماغميت	(7-I)
21	عينة من مسحوق $\beta - Fe_2O_3$	(8-I)
22	خلية أساسية لمركب الهيماتيت	(9-I)
23	منحنى النفاذية لأكسيد الحديد	(10-I)
25	معدن النيكل	(11-I)
<b>الفصل الثاني</b>		
33	يوضح مرحلة التنوي لتشكيل الطبقة الرقيقة	(1-II)
33	يوضح مرحلة الالتحام	(2-II)
34	يوضح مرحلة النمو	(3-II)
34	يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	(4-II)
35	يوضح تقنية التبخير في الفراغ لترسيب الاغشية الرقيقة	(5-II)
36	يوضح تقنية الرش المهبطي لترسيب الأغشية الرقيقة	(6-II)
36	يوضح تقنية الاقتلاع بالليزر لترسيب الاغشية الرقيقة	(7-II)

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
37	يوضح تقنية التبخير بالمدفع الإلكتروني لترسيب الأغشية الرقيقة	(8-II)
37	يوضح تقنية التريذ	(9-II)
38	يوضح تقنية محلول-الهلام لترسيب الاغشية عن طريق الغمس	(10-II)
38	يوضح تقنية محلول-الهلام لترسيب الاغشية الرقيقة عن طريق الطرد المركزي	(11-II)
39	يوضح تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الاغشية الرقيقة	(12-II)
41	يوضح مجالات الطيف الكهرومغناطيسي	(13-II)
42	يوضح حيود الاشعة السينية عند سقوطها على البلورة	(14-II)
43	جهاز الانعراج الاشعة السينية XRD	(15-II)
43	مبدأ جهاز الانعراج الاشعة السينية XRD	(16-II)
45	جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR).	(17-II)
46	يوضح مبدأ عمل (a) جهاز الاشعة تحت الحمراء المتشتت أو العادي و (b) مطياف تحويل فورييه	(18-II)
47	يوضح مبدأ عمل جهاز للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	(19-II)
48	جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	(20-II)
<b>الفصل الثالث</b>		
53	التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي	(1-III)
55	يوضح مراحل تحضير محلول الرش الغير المطعم	(2-III)
56	يوضح مراحل تحضير المحلول المطعم	(3-III)
57	الركائز الزجاجية المستخدمة	(4-III)
57	فرن كهربائي من النوع Nabertherm	(5-III)
59	مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل بالنسب مختلفة	(6-III)

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
61	يوضح منحنى تغير ثوابت الشبكة (a و c) للبلورة أكسيد الحديد بدلالة النسب الحجمية للتطعيم بالنيكل.	(7-III)
62	يوضح تغيرات الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد الحديد بدلالة النسب الحجمية	(8-III)
63	يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل.	(9-III)
64	يوضح تغيرات النفاذية لأغشية أكسيد الحديد بدلالة الطول الموجي	(10-III)
65	يوضح منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$	(11-III)
66	توضح منحنيات تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$	(12-III)
67	منحنى تغيرات فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم بالنيكل	(13-III)

## فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
<b>الفصل الأول</b>		
9	يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	(1-I)
10	بعض الخصائص الكهربائية والضوئية المثلى للأكاسيد الناقلة الشفافة	(2-I)
11	قيم الفاصل الطاقوي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	(3-I)
22	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت	(4-I)
24	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنكل	(5-I)
<b>الفصل الثاني</b>		
32	مقارنة بين التقنيات الترسيب للأغشية الرقيقة	(1-II)
<b>الفصل الثالث</b>		
56	يوضح النسب الحجمية للمحلول المطعم	(1-III)
60	يوضح ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية	(2-III)
60	يوضح الارتياح النسبي بين ثوابت الشبكة المتحصلة عليها تجريبيا وثوابت الشبكة النظرية	(3-III)
63	يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنكل.	(4-III)

## فهرس الرموز

الوحدة	الرمز	المصطلح
J. s	h	ثابت بلانك
nm	d	سمك الطبقة
/	K	معامل الإخماد
%	T	النفاذية
nm	D	القد الحبيبي
/	N	نوع السالب
/	P	نوع الموجب
eV	$E_g$	فجوة الطاقة الممنوعة
Å	a, c	ثوابت الشبكة
Å	$d_{hkl}$	المسافة بين المستويات البلورية
/	hkl	قرائن ميلر
$k_g$	z	العدد الذري
eV	$E_u$	طاقة اورباخ
eV	$E_c$	طاقة مستوى تكافؤ
eV	$E_v$	طاقة مستوى توصيل
eV	$\Delta E_g$	مقدار الإزاحة الفاصل الطاقوي
/	R	الانعكاسية
$cm^{-1}$	$\alpha$	معامل الامتصاص
/	n	معامل الانكسار
$\Omega$	$R_s$	المقاومة السطحية
g	m	الكتلة
g/mol	M	الكتلة المولية
nm	$\lambda$	طول الموجي
eV	hv	طاقة الفوتون
(°)	$\theta$	زاوية الانعراج
/	$\beta$	الفرص عند منتصف أعلى قمة (FWHM)
/	$\pi$	ثابت رياضي قيمته تقدر تقريبا 3,14

# المقدمة العامة

## مقدمة عامة

شهدت العقود الأخيرة تطورًا ملحوظًا في مجال فيزياء المواد، لا سيما في دراسة الأغشية الرقيقة التي أصبحت تلعب دورًا أساسيًا في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية المتقدمة. وتتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية مختلفة تمامًا عن المواد السائبة، نتيجة لصغر سمكها وطرق تحضيرها المتنوعة التي تسمح بالتحكم الدقيق في تركيبها وتكوينها البلوري.

ومن بين أكثر المواد التي نالت اهتمامًا واسعًا في هذا المجال تبرز الأكاسيد المعدنية، خصوصًا الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides – TCOs)، لما تتميز به من خواص تجمع بين الشفافية البصرية في المجال المرئي والموصلية الكهربائية العالية. وتُستخدم هذه الأكاسيد في العديد من التطبيقات مثل الخلايا الشمسية، شاشات العرض (OLED، LCD)، الصمامات الباعثة للضوء (LEDs)، النوافذ الذكية، وأجهزة الاستشعار. ومن أبرز هذه الأكاسيد:  $ZnO$ ،  $SnO_2$ ،  $In_2O_3$ ،  $TiO_2$ ، بالإضافة إلى  $Fe_2O_3$  الذي يُعد أكسيدًا نصف ناقل واعدًا، رغم حاجته إلى تحسين خواصه الكهربائية والبصرية.

يُعد أكسيد الحديد الثلاثي ( $Fe_2O_3$ )، المعروف الهيماتيت، مادة مستقرة حراريًا، غير سامة، وذات تكلفة منخفضة، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات متعددة مثل التحفيز الضوئي، تخزين الطاقة، والخلايا الشمسية. غير أن من أبرز التحديات التي تعيق استخدامه هو ضعف موصليته الكهربائية، مما يتطلب تحسينها من خلال إدخال شوائب أو دمجها مع عناصر معدنية أخرى. ويُعتبر النيكل (Ni) من أهم العناصر المستخدمة في تطعيم  $Fe_2O_3$ ، إذ يؤثر على بنيته البلورية ويحدث تغيرات في الفجوة الطاقوية، مما يساهم في تحسين خصائصه البصرية والكهربائية.

من هنا، تبرز أهمية هذه الدراسة التي تهدف إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي المطعمة بالنيكل باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis)، وهي تقنية بسيطة وفعالة من حيث التكلفة. كما تهدف الدراسة إلى تحليل تأثير هذا التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية المحضرة باستخدام تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية [1] (UV-Vis) [2].

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم تأثير تطعيم أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) بالنيكل (Ni) على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة، باستخدام تقنيات التحليل المتوفرة بمخبر إستغلال وتنمين مصادر الطاقوية الصحراوية بجامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي (LEVERS). كما تسعى الدراسة إلى تحسين أداء هذه الأغشية في تطبيقات صناعية وطبية مثل معالجة المياه الملوثة والاستخدامات المضادة للبكتيريا، من خلال تقييم التغيرات في النفاذية البصرية، الفجوة الطاقوية، والبنية البلورية [3].

تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية مترابطة كما يلي:

## ❖ الفصل الأول: عموميات جـول الأكاسيد الناقلة الشفافة

يتناول هذا الفصل المفاهيم العامة المتعلقة بالأكاسيد الناقلة الشفافة، من حيث تعريفها، خصائصها، معايير تصنيفها، ونبذة تاريخية عن تطورها وتطبيقاتها الصناعية. كما يتطرق إلى مادة  $Fe_2O_3$ ، مع التركيز على بنيته البلورية وخصائصها الفيزيائية.

**❖ الفصل الثاني: طرق الترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة**

يستعرض هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة بشكل شامل، مع عرض مختلف طرق تحضيرها المعتمدة عالمياً، مع التركيز على تقنية الرش الكيميائي الحراري. كما يتناول هذا الفصل طرق الفحص والتحليل الفيزيائي المعتمدة لتوصيف الأغشية، مثل تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، والتي تم استخدامها في تحليل العينات المحضرة.

**❖ الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها**

يُخصص هذا الفصل للجانب العملي من الدراسة، حيث تم فيه تحضير عينات من أغشية  $Fe_2O_3$  المطعمة بالنيكل بنسب مختلفة باستخدام تقنية الرش على ركائز زجاجية. ثم تم تحليل الخصائص العامة للشرائح المحضرة ومناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها، من حيث التغيرات في البنية البلورية، الامتصاص الضوئي، فجوة الطاقة.

## قائمة مراجع المقدمة العامة

- [1] Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L., & Kumari, K. S. (2001). Structural and electrical properties of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Materials Letters*, 47 (6), 350 – 354.
- [2] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59 (3), 185 – 198.
- [3] Chopra, K. L., Major, S., & Pandya, D. K. (1983). Transparent conductors—A status review. *Thin Solid Films*, 102(1), 1–46.

# الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد

الناقلة الشفافة

**I-1- تمهيد**

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من المواد ذات الأهمية الكبيرة في مجالات البحث العلمي، والتطبيقات التكنولوجية المتقدمة، مثل الإلكترونيات البصرية، أجهزة الاستشعار، والخلايا الشمسية. ويعود هذا الاهتمام إلى ما تتمتع به هذه المواد من خصائص كهربائية، ضوئية، وبنوية متميزة.

ومن بين هذه الأكاسيد أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) والذي يعتبر من المواد الواعدة، نظرا لما يتميز به من خصائص كهروضوئية مهمة، تشمل شفافية ضوئية مناسبة وقدرة جيدة على التوصيل الكهربائي، مما يجعله خيارا محتملا في العديد من التطبيقات المستقبلية.

سننظر في هذا الفصل إلى دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة، مع تركيز على خصائصها الفيزيائية، وأهم المعايير المعتمدة في تصنيفها، والمميزات التي تجعلها فريدة في الاستخدامات التقنية كما سنتناول نبذة تاريخية حول تطور هذه المواد، إلى جانب دراسة الخصائص الكهربائية والضوئية والبنوية لأكسيد الحديد ومعدن النيكل [1][2].

**I-2- نبذة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :**

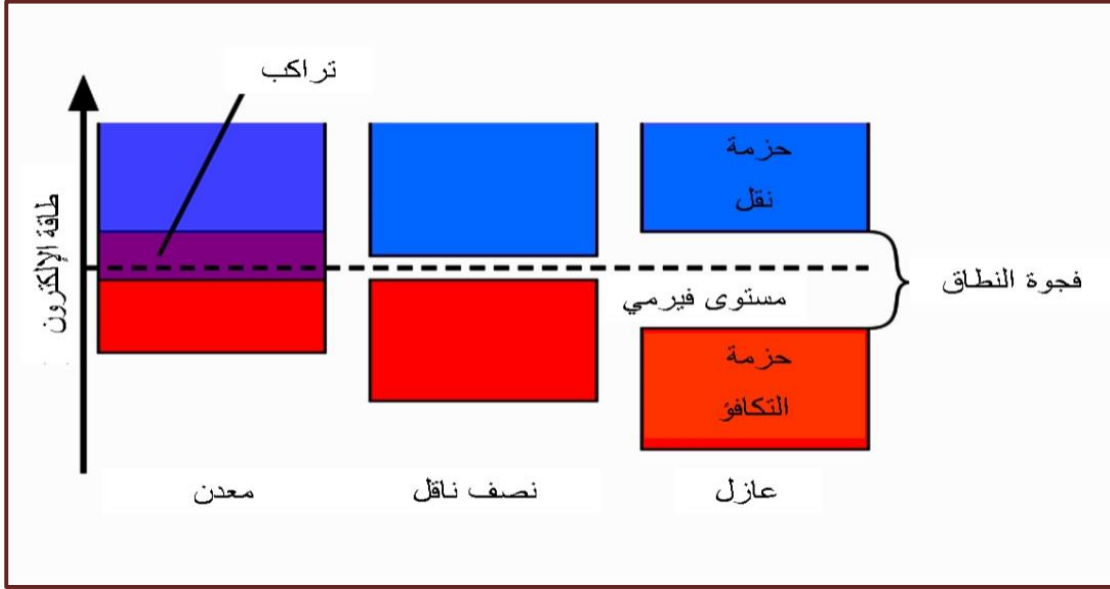
بدأت دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة في مطلع القرن العشرين، حيث قام العالم الألماني كارل بادكر (Karl Badeker) في عام 1907م بتحضير غشاء متبخرا من أكسيد الكاديوم (CdO) بعد تعرضه للهواء، أصبح شفافا مع الحفاظ على خصائصه الموصلية. بالنسبة لأكسيد الكاديوم ذو المظهر الأصفر، حصل بادكر على مقاومات كهربائية منخفضة تصل إلى  $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$  أي أعلى بمقدار مرتبة واحدة فقط من مقاومة أغشية أكسيد قصدير الإنديوم (ITO)، وهي الأفضل مادة TCO متاحة لحد الآن. مما فتح أفقا جديدة في علم المواد. وكان هذا الاكتشاف نقطة إنطلاق نحو تطوير المواد الناقلة الشفافة.

في عام 1927م، أظهرت الأبحاث أن أكسيد الزنك (ZnO) يمكن أن يكون أيضا ناقلا شفافا، مما زاد من إهتمام العلماء في هذا المجال. في الخمسينيات، ومع تطور التقنيات البحثية، بدأ العلماء في فحص مجموعة أكبر من الأكاسيد الناقلة الشفافة مثل أكسيد الإنديوم ( $In_2O_3$ ) وأكسيد القصدير ( $SnO_2$ ).

وفي عام 1957م، سجل العالم روبريخت (G. Rupprecht) أول استخدام تطبيقي لمركب من الأكاسيد الناقلة الشفافة باستخدام أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير. مما يساعد على دفع الأبحاث في هذا المجال إلى آفاق أوسع. بعد ذلك في عام 1960م، تم اكتشاف مركبات ثنائية أخرى مثل أكسيد الزنك مع أكسيد القصدير، والتي أظهرت أيضا خصائص ناقلة شفافة، وتم استخدامها في تطبيقات متنوعة. في السبعينات والثمانينات، مع التقدم في العلوم والتكنولوجيا بدأ الباحثون في تطوير أكاسيد ثلاثية مثل ( $CdIn_2O_4$  و  $Cd_2SnO_4$ ) والتي أظهرت تحسنا في الخواص الكهربائية والبصرية [3][4][5].

## 3-I- مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى ثلاثة مواد وهي: المواد الناقلة – المواد العازلة – المواد الشبه الناقلة. ويتم التمييز بينهم على حسب الحزم الطاقوية (حزمة التكافؤ وحزمة الممنوعة وحزمة النقل).



الشكل (1-I): مخطط يبين نطاقات الطاقة للإلكترونات في المعادن وأنصاف النواقل والعوازل [6].

ففي المواد الناقلة تكون حزمة النقل (BC) وحزمة التكافؤ (BV) يكونان متداخلان وبالتالي تكون حركة الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل مسموحة ومباشرة بدون بذل طاقة. أما في المواد العازلة تكون حزمة الطاقة الممنوعة الفاصلة بين حزمة التكافؤ وحزمة النقل كبيرة تصل قيمتها حوالي (5eV) تسمى بالفواصل الطاقوية يرمز له ب (Eg) بحيث لا يمكن أن تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل إلا إذا كانت الطاقة الممنوعة أكبر أو تساوي قيمة هذه الطاقة. بالنسبة للمواد الشبه الناقلة المعروفة بخصائصها الكهربائية المحصورة بين المواد الناقلة و العازلة بحيث تكون قيمة الفاصل الطاقوي أكبر من قيمة المادة الناقلة وأقل من قيمة المادة العازلة ، تتميز المواد الشبه الناقلة بتأثرها الكبير بالدرجة الحرارة بحيث تكون عازلة عند درجة الحرارة صفر المطلق أي تكون حزمة التوصيل فارغة لا توجد بها إلكترونات حرة وتكون ناقلة عند درجة الحرارة العالية ، أما في درجة حرارة الغرفة العادية (27°C) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه بسبب العدد القليل للإلكترونات التي تحررت وانتقلت من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل بفعل الطاقة الحرارية للغرفة العادية .

أكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides اختصارا TCO) هي أشباه موصلات تتكون من معدن متحد مع الأكسجين، مما يجعلها مواد أكسيدية موصلة مثل أكسيد النحاس (Cu) ، (O) أكسيد النيكل (Ni O) ، أكسيد الزنك (Zn O)... إلخ. تتميز أكاسيد الناقلة الشفافة بالخاصية المزدوجة الناقلة الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي حيث يمتد طيف نفاذيتها ما بين ( 400 - 1500

نانومتر) ، وتتميز أيضا بقيمة الفاصل الطاقي Eg كبير وبالرغم ذلك تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات وذلك بسبب الأماكن الشاغرة لذرات الأكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيء [7][8].

#### I-4- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO :

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة الي نوعين هما:

- ✓ النوع N: في هذا النوع من الأكاسيد الشفافة تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة ذات الأغلبية حيث أن أغلب مواد الأكاسيد الشفافة المعروفة هي من نوع n الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية.
- ✓ النوع P: في هذا النوع من الأكاسيد الشفافة تكون الفجوات ذات الشحنة الموجبة هي الغالبة والتي تعطي الناقلة من النوع P. يعد هذا النوع قليل ومحدود مقارنة مع النوع n [9][10].

#### I-5- أهم المميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة بمزايا عديدة جعلتها في غاية الأهمية من حيث التطبيقات أهمها:

- ✓ شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية.
- ✓ زيادة في الناقلية الكهربائية كلما زادت درجة الحرارة، وتعتبر هذه الميزة من بين المميزات التي تجعلها مختلفة عن المواد الناقلة الأخرى.
- ✓ امتيازها بحساسية شديدة عند احتوائها على شوائب أو بعض العيوب فيها، فمثل هذه العيوب والشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوعا واحد من حاملات ، مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الاخر [11][12].

#### I-6- معايير الإختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO :

لمعرفة أو إختيار أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بخصائص كهربائية (ناقلية كهربائية جيدة) وخصائص ضوئية (شفافية عالية في المجال المرئي، اقترح العالم G. Haach عامل سماه بعامل الجودة وذلك في سنة 1976 حيث يربط هذا المعامل بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة حيث يعطى وفقا للمعادلة (I-1) [13]:

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

حيث:

$\emptyset_{TC}$ : عامل الجودة  $[\Omega^{-1}]$ .

الناقلية  $\sigma$ : [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ].

$\alpha$ : معامل الامتصاص [ $cm^{-1}$ ]

$T$ : النفاذية الضوئية.

$R_s$ : المقاومة السطحية [ $\Omega$ ].

وحسب معادلة  $(1-I)$  فإنه إذا كان معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا ، أو كانت الناقلية منخفضة جدا فإن الكفاءة ستأخذ قيما منخفضة وهذا يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الاختيار المناسب بحيث كلما كان معامل الجودة أعلى كان الأكسيد الافضل [14].

كما يبين الجدول  $(1-I)$  معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المتحصل عليها بطرق ترسيب مختلفة:

جدول  $(1-I)$ : يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

Ref	معامل الجودة ( $10^{-2}\Omega^{-1}$ )	طريقة الترسيب	المادة
[15]	5.9	Commercial	ITO
[16]	1.3	Atomic Layer Deposition	ITO
[17]	1.99	Pulsed DC magnetron Sputtering	AZO
[13]	0.9	Ultrasonic Spray Pyrolysis	FTO
[18]	0.0081	-	$Fe_2O_3$

**I-7-1- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :**

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص الكهربائية والضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل الدراسة للعديد من الباحثين لتطويرها والاستفادة منها. إن جميع هذه الخصائص لا تتعلق بالتركيب الكيميائي فقط بل تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة. يوضح الجدول (2) بعض الخصائص الكهربائية والضوئية المثلى للأكاسيد الناقلة الشفافة:

جدول (I - 2): بعض الخصائص الكهربائية والضوئية المثلى للأكاسيد الناقلة الشفافة [19].

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقوي	أكبر من $3eV$ (عند الطول الموجي $380nm$ )
الشفافية ( $550nm$ )	أكبر من 90% (نوع $n$ ) وأكبر من 85% (نوع $p$ )
المقاومية	$10^{-4}\Omega.cm$ (نوع $n$ ) و $10^{-3}\Omega.cm$ (نوع $p$ )
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}cm^{-2}$ (لكل من النوع $n$ و $p$ )
الحركية	أكبر من $40cm^2(V.s)^{-1}$ (نوع $n$ ) وأكبر من $20cm^2(V.s)^{-1}$ (نوع $p$ )
مقاومة مربع	أقل من $10K\Omega/carré$ (من أجل سمك $20nm$ )

**I-7-1-1- الخصائص الكهربائية :**

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ومن بين هذه الخصائص [20]:

- ✓ عرض الفاصل الطاقوي  $E_g$ .
- ✓ الناقلية الكهربائية ( $\sigma$  ( $cm^{-1}\Omega^{-1}$ )).
- ✓ المقاومة السطحية ( $R_s$  ( $\Omega$ )).
- ✓ الحركة الكهربائية ( $\mu$  ( $cm^2 V^{-1} S^{-1}$ )).

**I-7-1-1-1- فجوة الطاقة  $E_g$  ل TCO (Energy gap):**

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي عريض يتراوح بين  $3eV$  و  $5eV$  مما يميزها عن باقي المواد، كما أن عرض الفاصل الطاقي لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة تتغير حسب التقنيات المستخدمة في ترسيبها

ونوع المركب المستعمل والشروط التجريبية. الجدول (3) يوضح قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [21]:

الجدول (3 - I): قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة. [19]

الفاصل الطاقي (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2-3.6	SnO <sub>2</sub>
3.3-3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2-3	TiO <sub>2</sub>

### I-7-1-2- الناقلة الكهربائية (Electrical conductivity): ( $\sigma$ )

تعتبر الناقلة الكهربائية من أهم الخصائص الكهربائية ويرمز لها بالرمز  $\sigma$  ووحدتها  $(\Omega \cdot cm)^{-1}$  وهي عبارة عن مقلوب المقاومة الكهربائية والتي يرمز لها بالرمز  $\rho$  والتي تعبر عن مدى مقاومة شبه الناقل لمرور الشحنات الكهربائية وتكتب عبارة الناقلة الكهربائية كالتالي [22]:

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

حيث:

$q$ : الشحنة العنصرية للإلكترون.

$n_V$ : كثافة حاملات الشحنة.

$\mu$ : حركية الكهربائية.

### I-7-1-3- المقاومة السطحية ( $R_S$ ): (Surface resistance)

تعرف المقاومة السطحية بأنها النسبة بين المقاومة  $\rho$  وسمك الغشاء  $e$ ، تعد المقاومة السطحية ميزة كهربائية أساسية لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة يرمز لها بالرمز  $R_S$  ووحدتها ( $\Omega$ ) وتعطى عبارتها من الشكل [22]:

$$(I-3) \left\{ \begin{array}{l} R_S = \frac{\rho}{e} \quad (أ-3-I) \\ \text{أو} \\ R_S = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (ب-3-I) \end{array} \right.$$

بحيث:

4.532: معامل التصحيح.

$V$ : فرق الجهد.

$I$ : شدة التيار.

### I-7-1-4- الحركية الكهربائية (Electrokinetics): ( $\mu$ )

تعتبر الحركية الكهربائية بشكل أساسي عن مدى تأثير حاملات الشحنة بالمجال الكهربائي في الشبكة البلورية وهي من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية وبزيادة هذه الخاصية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، تتعلق الحركية حاملات الشحنة بانتشارها في الشبكة البلورية للمادة، الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة ينتج عنها انخفاض في القيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية. ويرمز للحركية الكهربائية بالرمز  $\mu$  ووحدتها ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$ ) وعبارتها تعطى كالآتي [23]:

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

حيث:

$q$ : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

$\tau$ : زمن الاسترخاء بين تصادمين متتاليين.

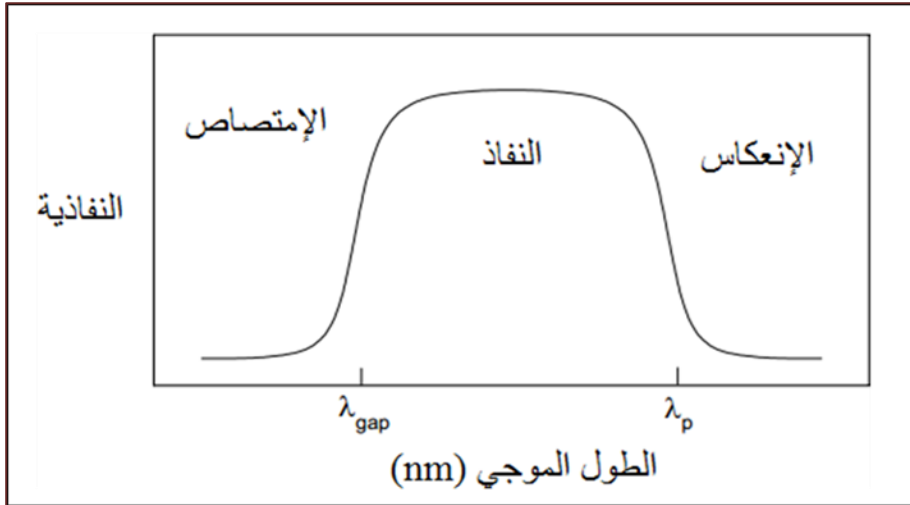
$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون.

$V_F$ : سرعة الإلكترون الحر (سرعة فرمي).

$l$ : المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

### I-7-2- الخصائص الضوئية :

تعد الدراسة الضوئية أو البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة مهمة وقد وجد أنها تمتاز بشفافية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، وتتمثل هذه الخصائص في ثلاثة ظواهر وهي: النفاذية  $T$ , الامتصاصية  $A$ , الانعكاسية  $R$ .



الشكل (I-2): الاعتماد الطيفي للمواد الناقلة الشفافة [24].

### I-2-7-1-1 النفذية T: (Permeability)

تعرف النفذية T على أنها النسبة بين شدة الضوئية النافذة  $\Phi_T$  عبر المادة وشدة الضوئية الواردة  $\Phi_0$  وهي قيمة بلا أبعاد بين 0 و1 وتعطى بالعلاقة التالية [25]:

$$(I-5) \left\{ \begin{array}{l} T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \\ \text{و} \\ T_{\%} = 100.T \end{array} \right.$$

### I-2-7-1-2 الانعكاسية R: (Reflexivity)

تعرف الانعكاسية R على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة  $\Phi_R$  وشدة الضوء الساقط عليها (الواردة)  $\Phi_0$  وتعطى بالعلاقة [25]:

$$(I-7) \left\{ \begin{array}{l} R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \\ \text{و} \\ R_{\%} = 100.R \end{array} \right.$$

## (Absorbeny):A-3-2-7-I

تعبر الامتصاصية A عن النسبة بين شدة الضوء الممتصة من طرف المادة  $\Phi_A$  وشدة الضوء الواردة  $\Phi_0$  وهي كمية بدون وحدة، تزداد كلما زادا امتصاص الإشعاع وتعطى بالعلاقة [25]:

$$(I-8) \left\{ \begin{array}{l} A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \\ \text{و} \\ A_{\%} = 100.A \end{array} \right.$$

مع العلم أن:

$$(I-9) \left\{ \begin{array}{l} \Phi_0 = \Phi_A + \Phi_T + \Phi_R \\ \Phi_0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0 \\ A+T+R = 1 \end{array} \right.$$

4-2-7-I معامل الامتصاص  $\alpha$  (Absorption coefficient) :

يعرف معامل الامتصاص  $\alpha$  على أنه نسبة نقصان في فيض الطاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة بإتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط. فحسب قانون بير- لامبيرت (Beer-Lambert) الذي يربط بين معامل الامتصاصية T وسمك الغشاء d ومعامل الامتصاصية  $\alpha$  فيمكن تحديد قيمة معامل الامتصاصية وفق المعادلة التالية [26]:

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

حيث:

T : نفاذية أغشية TCO.

$\alpha$ : معامل الامتصاصية ( $cm^{-1}$ ).

d: سمك الغشاء (cm).

يتعلق معامل الامتصاص  $\alpha$  بمعامل الإخماد K والذي يعبر عن الاشعة الممتصة من قبل المادة ويعرف أيضا بأنه التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات المادة الأغشية الرقيقة وهو مقدار بدون وحدة، حيث أنه يمثل الجزء التخيلي من معامل الانكسار المعقد ويعتبر ثابت ضوئي مميز للأكاسيد الناقلة الشفافة وتعطى عبارته كالتالي [25]:

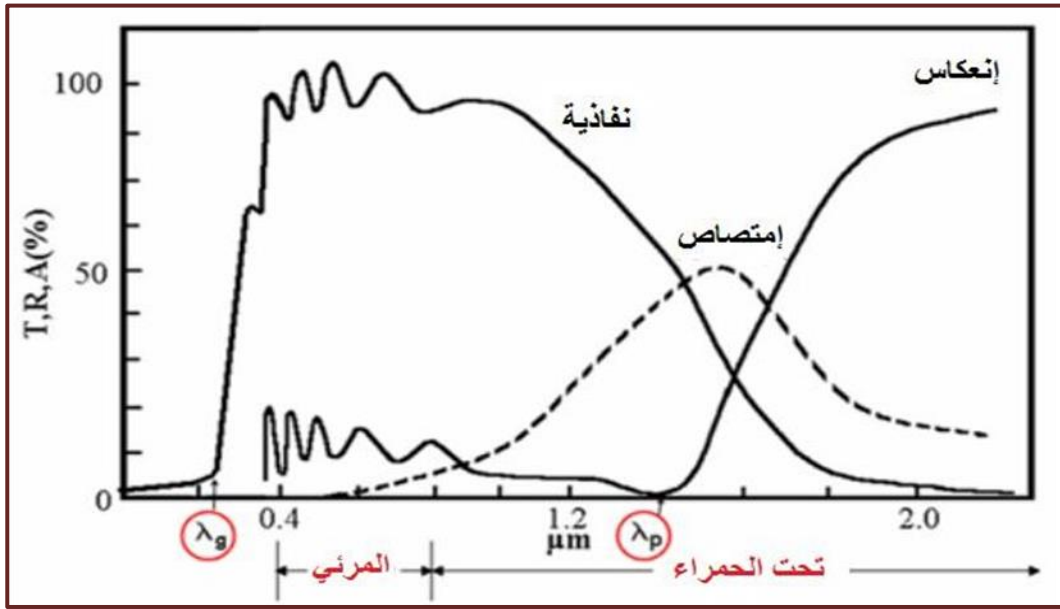
$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad (11-I)$$

حيث:

K: معامل الإخماد.

$\lambda$ : طول موجة الإشعاع الوارد.

إن القياسات للنفاذية والانعكاسية والسك المختلفة تسمح للجوء إلى حساب كل من معامل الإخماد ومعامل الانكسار وفجوة الطاقة.



**الشكل (3-I):** معاملات النفاذية والامتصاص والانعكاس بدلالة الطول الموجي لـ TCO [19].

ينقسم الطول الموجي الموضح في المنحنى (2) إلى مجالات وهي:

- المجال  $\lambda < \lambda_g$ : تقع هذه المنطقة في مجال الفوق البنفسجية للأطوال الموجي ( $0.3 - 0.4 \mu m$ ) في هذا المجال يكون الانتقال الإلكترونيات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل هي المهيمنة بحيث تكون الطاقة الفوتونات الممتصة أكبر أو تساوي من الفاصل الطاقي  $E_g$ . بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الغير المطعمة تمتلك فاصل طاقي قيمته تتغير ما بين 3eV إلى 4eV والذي يوافق قيم الفاصل الطاقي ذات الأطوال الموجية الفوق البنفسجية الواقعة في هذا المجال , يمكن إيجاد قيم الفاصل الطاقي الضوئي باستخدام العبارة التالية [25]:

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (12-I)$$

حيث:

h: ثابت بلانك.

$\nu$ : تردد الموجي للضوء.

- المجال  $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$ : تقع هذه المنطقة في المجالين للأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة, يكون الأكاسيد الناقل شفافا ويلعب دور الغشاء الناقل المضاد للانعكاس.
- المجال  $\lambda \geq \lambda_p$ : يقع هذا المجال في المجال تحت الحمراء القريبة ( فوق  $1.2\mu\text{m}$ ), في هذا المجال تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة امتصاصا كبيرا ونفاذية منخفضة ويعود هذا الانخفاض عند هذا المجال حسب نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر. تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب بلازما بالتردد  $\nu_p$ , وتتعلق أيضا بالطول الموجي  $\lambda_p$  ويمكن كتابة عبارتها كالتالي [25]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon-1}} \quad (13-I)$$

حيث:

$\lambda_0$ : الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للانعكاس.  
 $\epsilon$ : السماحية الكهربائية في المجال المرئي.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي  $\lambda_p$  من طرف طبقة الأكاسيد المرسبة يكون نتيجة الإلكترونات الحرة. تردد بلازما يعرف بتأثير تركيز الإلكترونات الحرة  $n_e$  والسماحية الكهربائية في الفراغ وفي الوسط وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات وتعطى عبارة تردد البلازما كالتالي [25]:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n_e \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m^*}} \quad (14-I)$$

حيث:

$\nu_p$ : تردد البلازما.  
 $n_e$ : تركيز الإلكترونات الحرة.  
 $\epsilon_0$ : السماحية الكهربائية في الفراغ.  
 $\epsilon_1$ : السماحية الكهربائية في الوسط.  
 $m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون.  
العلاقة بين الطول الموجي وتردد البلازما [25]:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m^*}{n_e \cdot q^2}} \quad (15-I)$$

حيث:

$c$ : سرعة الضوء.

### 1-7-2-5- السماحية الكهربائية:

السماحية الكهربائية ( $\epsilon$ ) والتي تتعلق برتبة الانكسار ( $n$ ) حيث تعرف هذه الأخيرة بأنها النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر  $c$  إلى سرعته في الوسط  $v$  كما موضح في المعادلة (ب-16) [27]، وهو عبارة عن الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد الموضحة في المعادلة (أ-16):

$$(I-16) \left\{ \begin{array}{l} n^* = n - ik \quad (أ-16-I) \\ n = \frac{c}{v} = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (ب-16-I) \end{array} \right.$$

حيث:

$n^*$ : معامل الانكسار المعقد.

$n$ : معامل الإنكسار (الجزء الحقيقي).

$k$ : الجزء التخيلي.

$R$ : الانعكاسية.

$K$ : معامل الخمود.

وتتعلق السماحية الكهربائية ( $\epsilon$ ) أيضا بمعامل الاخماد ( $K$ ) وتكتب علاقتها كالتالي [28]:

$$\epsilon = (n - iK)^2 \quad (17-I)$$

المقادير ( $K$ ) و ( $n$ ) تختلف حسب المجال الطيف الضوئي.

إذا كانت  $\lambda_p \gg \lambda$  أو ( $v < v_p$ ): الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية يصبح مرتفع والجزء الحقيقي يكون سالب وهذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار.

إذا كانت  $\lambda < \lambda_p$  أو ( $v \gg v_p$ ): فإن الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر وكذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون امتصاصها منخفض. ويمكن كتابة قرينة الانكسار في هذه الحالة كالتالي [25]:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (18-I)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot q^2}{\epsilon_{\infty} \epsilon_0 m^*}} \quad \text{حيث:}$$

$\epsilon_{\infty}$ : السماحية عند الترددات العالية.

$\omega_p$ : تواتر البلازما.

$\omega$ : تواتر.

**I-8- الحالة النقية والحالة المطعمة ل-TCO :****I-8-1- الحالة النقية :**

المواد الشبه الناقلة النقية والمعروفة أيضا بالأشباه النواقل الذاتية هي تلك المواد التي تكون خالية من الشوائب، تكون فيها عصابة التكافؤ التي تحتوي على الكترونات ممتلئة بالكامل عند درجة الحرارة الصفر المطلق بينما تكون عصابة النقل فارغة كلياً. لهذا السبب فإن هذه المواد تعتبر عازلة في هذه الدرجة ويكون الأكسيد الناقل النقي أو الذاتي عندما يتحقق التوازن  $n_i = n = p$  الذي يمثل التركيز الذاتي.

**I-8-2- الحالة المطعمة :**

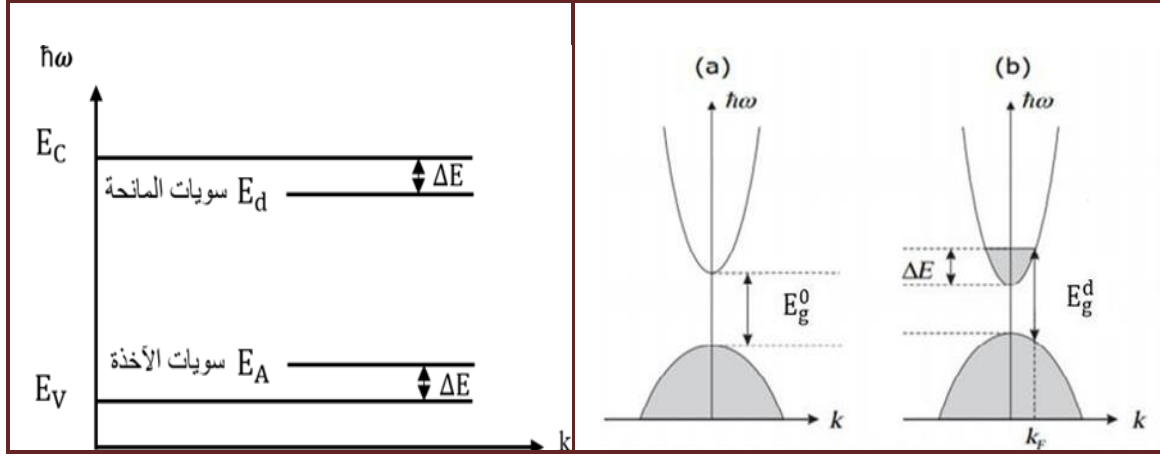
عملية التطعيم أو التشويب تعرف بأنها إضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب الى بلورة نصف ناقلة، تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيل الكهربائي للمادة وظهور نوع واحد من حاملات الشحنة (ثقوب الكترونات) وتضاؤل واختفاء النوع الآخر ويوجد نوعان من التطعيم.

**I-8-2-1- التطعيم من النوع N :**

في هذا النوع من التطعيم حاملات الشحنة الغالبة تكون الإكترونات، بينما الثقوب هي حاملات الشحنة الأقلية، لهذا يسمى هذا التطعيم بالسالب وللحصول على هذا النوع نقوم بإضافة ذرات من المجموعة الخامسة في الجدول الدوري يطلق عليها باسم المانحة (Donors) مثل الزرنيخ (As) الانتموان (Sb) الفوسفور (P) كما أنه يتم استبدال ذرات المعدن والاكسجين بذرات مرغوب فيها، ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ومدى ذوبانها في الأكسيد الناقل الشفاف.

**I-8-2-2- التطعيم من النوع P :**

في هذا التطعيم حاملات الشحنة الغالبة هي الثقوب، بينما الالكترونات هي حاملات الشحنة الأقلية، لهذا يسمى هذا التطعيم بالموجب وللحصول على هذا النوع نقوم بإضافة من المجموعة الثالثة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر الأخذة (Acceptor) مثل الكالسيوم (Ca) الألمنيوم (Al) الانديوم (In) ولا يزال هذا النوع من التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة موضوع بحث وقد أجريت دراسات مؤخرًا في هذا السنوات الأخيرة عن هذا النوع حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد دراسة في هذا النوع من التطعيم ويجري التطعيم باستبدال ذرات الأكسجين (O) بذرات الأزوت (N) وكذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم نيتروجين (N-Al) [29][30] .



**الشكل (4-I):** تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و (b) الحالة المطعمة [31]

يعبر عن قيمة التغير في فجوة الطاقة الناجم عن التطعيم بالمعادلة التالية بحيث يمثل زيادة في قيمة الفاصل الطاقوي نتيجة لزيادة حاملات الشحنة:

$$\Delta E = E_g^d - E_g^0 \quad (19-I)$$

حيث:

$E_g^0$ : الفاصل الطاقوي في الحالة الذاتية.

$E_g^d$ : الفاصل الطاقوي بعد التطعيم.

$\Delta E$ : مقدار الازاحة للفاصل الطاقوي.

## 9-I- أهم التطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة :

تستعمل (TCO) في عدة مجالات وتطبيقات أهمها [32][33]:

- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والافران).
- ✓ الخلايا الشمسية.
- ✓ أجهزة التحكم بالمس.
- ✓ الإلكترونيات الضوئية.
- ✓ الحساسات الغازية.
- ✓ تجويف الليزر.



الشكل (I-5): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [34].

## I-10- أكسيد الحديد الثلاثي :

أكسيد الحديد الثلاثي هو مركب كيميائي له الصيغة ويكون على شكل مسحوق بلوري بني محمر وهو المكون الأساسي للصدأ يتميز بأنماط مختلفة حسب العوامل المحيطة أهم الأنماط هي:

1. **النمط ألفا ( $\alpha - Fe_2O_3$ ):** أكسيد الحديد الثلاثي بنية مشابهة للكورونديوم وهو النمط الأكثر شيوعاً يوجد طبيعياً في معدن الهيماتيت. تتفاوت المغناطيسية الحديدية حسب درجة الحرارة فعند درجات الحرارة أقل من 260 كلفن يكون لا مغناطيسياً في حين عند درجات الحرارة بين 260 و 950 كلفن تكون له خواص مغناطيسية. أصل كلمة الهيماتيت لاتيني وهي بحد ذاتها من أصل اغريقي مشتقة من كلمة الدم وهذا راجع للون الأحمر الدموي للهيماتيت فهو أحمر داكن في الحبيبات الدقيقة لكنه يحتوي على لمعان فضي عند التبلور. الهيماتيت هو عبارة عن شبه موصل من نوع مع فجوة الطاقة تبلغ (2.1 eV) ينتشر بكثرة في الطبيعة ويعتبر احد الخامات الرئيسة للحديد.



الشكل (I-6): عينة من مسحوق الهيماتيت.

2. **النمط غاما ( $\gamma - Fe_2O_3$ ):** هو نمط مكعب شبه مستقر يتحول الى النمط ألفا عند درجات الحرارة المرتفعة التي تتجاوز 250°C ويوجد طبيعياً في معدن الماغيميت يحتوي الماغيميت على بنية إسبنيل مشابهة لتلك الموجودة في الماغنتيت ولكن تختلف باختلاف وجود الوظائف الشاغرة الموزعة في الشبكة الكاتونية (مواقع ثمانية سطوح). ويعتبر الأكثر أكسدة من الأكاسيد الحديد الأخرى ويمكن اعتبار الماغيميت على أنه ماغنيتيت مؤكسد بالكامل وهو عبارة عن شبه موصل من نوع ذو فجوة الطاقة تبلغ ( 2.0

(eV). للمغننتيت خواص مغناطسية جيدة جعلت منه مادة كثيرة الاستعمال في الطب الحيوي وله مغنطة تشبع  $(70-80) A. m^2 / Kg$  ينتشر المغننتيت بشكل واسع في تربة المناطق المدارية وشبه الاستوائية.



الشكل (I-7): عينة من المغميت.

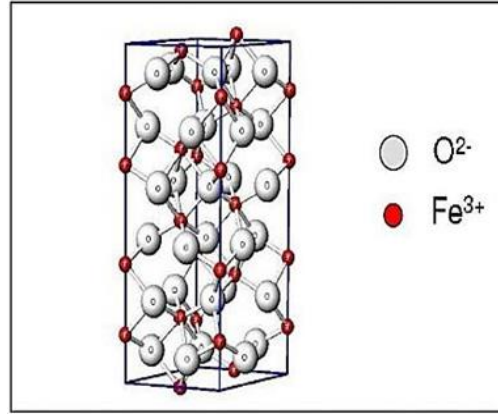
3. النمط بيتا ( $\beta - Fe_2O_3$ ): له بنية مكعبة مركزية الوجه شبه مستقر ويتحول الى النمط ألفا عند درجات تتجاوز  $500^\circ C$  م يحضر باختزال الهيماتيت بالكربون أو بالتحلل الحراري لمحلول كلوريد لمركب كبريتات الحديد الثلاثي.



الشكل (I-8): عينة من مسحوق  $\beta - Fe_2O_3$ .

### I-10-1- البنية البلورية للهيماتيت ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) :

يتبلور الهيماتيت في نظام سداسي بحيث تكون ثوابت الخلية  $a=b=5.038A^\circ$  و  $c=13.772A^\circ$  يتكون من أيونات الأكسجين  $O^{2-}$  وذرات الحديد الثلاثي وهو شبه موصل من نوع n يملك فاصل طاقي حوالي  $2eV$ . البنية البلورية لخلية أساسية للهيماتيت مبينة في الشكل. ولقد حددت مواقع الذرات ومن ثم معاملات الشبكة البلورية بشكل دقيق من قبل R.L. Blake خلال عام 1966.



الشكل (I-9): خلية أساسية لمركب الهيماتيت [35].

### I-10-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت ( $\alpha - Fe_2O_3$ ):

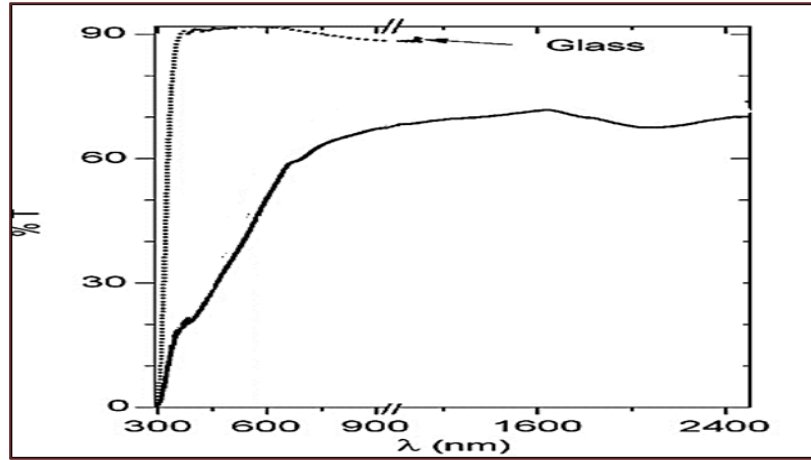
الهيماتيت أحد مركبات الحديد الأكثر استقراراً قاعدياً أساساً ولو أنه يظهر سلوكاً أمفوتيري بدرجة ضئيلة وصفات باراً مغناطيسية عالية يمكن تلخيص أهم خواصه الفيزيائية والكيميائية في الجدول:

جدول (I-4): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت [36].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت	
اسم المعدني	حجر الحديد
الصيغة الكيميائية	$\alpha - Fe_2O_3$
البنية البلورية	السداسية
الزمرة الفضائية	R-3c
ثوابت الشبكة البلورية	$a=b=5.038\text{Å} .c=13.772\text{Å}$
الكتلة المولية	159.79g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	بني أحمر
درجة الانصهار	1565°C
الذوبانية	غير منحل
الفصل الطاقوي	2eV
الكثافة	5.242 g/cm <sup>3</sup>

### I-10-3- الخصائص الضوئية للهيماتيت ( $\alpha - Fe_2O_3$ ):

يتميز أكسيد الحديد الهيماتيت بامتصاص عالي في المجال فوق البنفسجي إضافة إلى ذلك فهو يتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة تصل حوالي 70%.

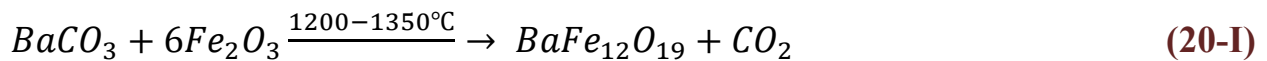


الشكل (10-I): منحنى النفاذية لأكسيد الحديد [37].

## 11-I- استعمالات أكسيد الحديد :

هناك عدة استخدامات لأكسيد الحديد نذكر منها:

- 1. الكشف عن الغاز:** إن الناقلية للأفلام الرقيقة من أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  تعتمد على تركيز الغازات القابلة للاشتعال إذ تزداد الناقلية عند اتصالها مع الغازات والابخرة وهذه ميزة ترجع إلى شبه ناقل من النوع  $n$  مما جعلها من المواد المرغوبة في هذا المجال. وأكثر استخداماتها في هذا المجال في رصد ومراقبة تلوث الهواء والكشف عن الغازات السامة.
- 2. التحفيز الضوئي:** هي الطريقة البديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء. يعتبر أكسيد الحديد أحد الادوات التي تستعمل في التحفيز من خلال إثارة أشباه الموصلات بواسطة إشعاع خفيف ذو الطول الموجي أقل من 385 نانو متر المقابل لطاقة أكبر أو تساوي عرض الفاصل الطاقوي والذي يوافق انتقال إلكتروني من حزمة التكافؤ (BV) إلى حزمة التوصيل (BC) مما يساهم في تحفيز الخواص الكهربائية.
- 3. الأصباغ:** تمتلك الأكاسيد الحديد مجال من الألوان الفريدة والجاذبة كاللون الأحمر الهيماتيت إلى اللون البني والأسود للمغنيتيت. إذ أنها مضادة للشحوب وكذا المقاومة العالية للأحماض مما يجعلها قابلة للاستخدام كأصباغ للأبواب الخارجية والداخلية.
- 4. علاج السرطان:** تستخدم الأكاسيد الحديد في مجال البيولوجيا الحيوية كعوامل مضادة للجراثيم والبكتيريا.
- 5. معالجة المياه:** أظهرت الدراسات السابقة أن الرمال المغلفة بأكاسيد الحديد لديها كفاءة عالية لإزالة الملوثات المختلفة من المياه.
- 6. صناعة المركبات الحديدية:** تستعمل الأكاسيد والهيدروكسيدات الحديد كمادة أولية في إنتاج المركبات الحديدية. فمثلا حديد الباريوم الصلب  $BaFe_{12}O_{19}$  ذو خصائص المغناطيسية منتظمة تجعله مادة متعددة الاستخدامات منها كمركب مضاد للتزويد في الأشرطة المغناطيسية على بطاقات التعريف والصكوك البريدية. حديد الباريوم الصلب ينتج من خلال أكسيد الحديد وفقا للمعادلة التالية:



ويستعمل الأكسيد الحديد أيضا كتحسين التربة الزراعية (الطين الأحمر) وكذلك في تطوير أطعمة الحيوانات وإنتاج المخصبات [38].

## I-12- الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمعدن النيكل Ni :

اكتشف النيكل الخام في أوروبا في القرن السابع عشر حيث صادف عمال المناجم الألمان حين كانوا يبحثون عن النحاس وصادفوا في بحثهم النيكل الغير معروف سابقا ويعرف بزرنيخيد النيكل او النيكوليت وهو عبارة عن صخرة بلون احمر بني باهت من النيكل وزرنيخ [38].

ويعتبر فلز النيكل ذو اللون الأبيض الفضي اللامع من الفلزات الانتقالية، وهو أحد المواد الأربعة المغناطسية في درجات الحرارة والضغط العادية، فلز النيكل قاس وغير قابل للطرق كما يعتبر النيكل عنصر نشط كيميائيا بالشكل الحر فيتفاعل مع اكسجين الهواء الجوي ببطء في درجات والضغط العادية مشكلا طبقة عازلة على السطح تحقق من مدى النشاط الكيميائي الجدول المقابل يبين الخواص الكيميائية والفيزيائية لمعدن النيكل:

جدول (I - 5): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكل [39].

$N_i$	الصيغة الكيميائية
صلب	الحالة
28	العدد الذري
58,6934 g/mol	الكتلة المولية
8,99/cm <sup>3</sup>	الكتلة الحجمية
1453°C	درجة التبخر
2732°C	درجة الغليان
مكعب محوري الشكل	البنية البلورية



الشكل (I-11): معدن النيكل [40].

### I-13- الخلاصة:

في هذا الفصل تطرقنا الى تقديم لمحة تاريخية على الاكاسيد الناقلة الشفافة، والمفاهيم المتعلقة بها، انطلاقا من تعريفها، خصائصها وانواعها ومن ثم معايير اختيارها، ثم خصصت الدراسة حول مادة أكسيد الحديد الثلاثي والذي المطعم بالنيكل هو محل دراستنا حيث تم التعرف على خصائصه البنيوية والكهربائية والضوئية كما تم التعرف على بعض تطبيقاتها.

## قائمة مراجع الفصل الأول

- [1] Granqvist, C. G. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Fundamentals and Applications. Elsevier. (2007).
- [2] Minami, T. "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes". Semiconductor Science and Technology, 20(4), S35–S44. (2005).
- [3] Badeaker, K. "On the Electrical Conductivity and Transparency of Cadmium Oxide Films". Annalen der Physik, 24(3), 345–350. (1907).
- [4] Mochel, J. M. "Chemical Vapor Deposition of Doped Cadmium Oxide". Journal of Applied Physics, 22(5), 637–642. (1951).
- [5] Matsuoka, M. "Al-doped ZnO Thin Films for Transparent Electrodes". Japanese Journal of Applied Physics, 10(6), 736–742. (1971).
- [6] <https://2u.pw/n30pa>
- [7] Ellmer, K. "Past Achievements and Future Challenges in the Development of Optically Transparent Electrodes". Nature Photonics, 6(12), 809–817. (2012).
- [8] Hamberg, I., & Granqvist, C. G. "Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows". Journal of Applied Physics, 60(11), R123–R160. (1986).
- [9] Fortunato, E., et al. "Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulating Work Function and Stability". Materials Today, 15(12), 588–598. (2012).
- [10] Kumar, N., & Komarala, V. K. "Progress in p-Type Doping of Transparent Conducting Oxides". Advanced Materials Interfaces, 5(22), 1800658. (2018).
- [11] Ginley, D. S., et al. "Transparent Conducting Oxides". MRS Bulletin, 35(8), 564–573. (2010)
- [12] Coutts, T. J., et al. "Transparent conducting oxides for photovoltaics". MRS Proceedings, 623, 199. (2000)
- [13] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, and M. S. Aida, "Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of  $\text{SnO}_2$ : F thin films prepared by spray Ultrasonic for solar cells applications", Superlattices and Microstructures, 83 (2015) 78-88.

- [14] Gordon, R. G. "Criteria for Choosing Transparent Conductors". MRS Bulletin, 25(8), 52–57. (2000).
- [15] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, "Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films", Applied Surface Science, 252 (2005) 1430-1435
- [16] B. Dugrenil et al., "AZO electrodes deposited by atomic layer deposition for OLED fabrication", in Organic Photonics VI, 9137 (2014) 127-132
- [17] B. Sarma, D. Barman, and B. K. Sarma, "AZO (Al : ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide", Applied Surface Science, 479 (2019) 786-795
- [18] S. Misra, "Study of Electrical Properties of iron (III) oxide ( $FE_2O_3$ ) nanopowder by impedance spectroscopy", International Journal of Electrical Engineering and Technology (IJEET), 11(8), 127-133, (2020)
- [19] سقني ليلي- "تحديد خصائص ( $SnO_2$ ) المطعم بالحديد (Fe)" مذكرة ماستر – جامعة الوادي. 25-2016-05
- [20] Wager, J. F. "Transparent electronics". Science, 300(5623), 1245-1246, (2003)
- [21] Klein, A. "Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure and Charge Transport". Physica Status Solidi (A), 210(9), 1679–1693. (2013).
- [22] Mesrouk Mehdi, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013)
- [23] J.M. Dekkers, "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph. D. thesis University of Twente, Enschede, the Netherlands, (2007)
- [24] Sernelius, B. E., et al. "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping". Physical Review B, 37(17), 10244. (1988).
- [25] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", mémoire de magister, UNIVERSITE D' ELOUED, (2013)
- [26] س. الجواد، أ. صبر، ع. اللطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. 34، الجزء (B) العدد. 5، 2016

- [27] S. S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y N. Husan, "Solid State Physics", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version, (1990)
- [28] N. BOUBRIK, "comparaison des effets antirflets du  $SnO_2$  et ZnO utilisés comme couches antirflet sur les propriétés de la cellule solaire á homo-jonction", mémoire de magister, université de TIZI-OUZOU, (2013) 5-17
- [29] Kohan, A. F., et al. "First-principles study of native point defects in ZnO". Physical Review B, 61(22), 15019. (2000).
- [30] Look, D. C. "Recent advances in ZnO materials and devices". Materials Science and Engineering: B, 80(1-3), 383–387. (2001).
- [31] Lewis, B. G., & Paine, D. C. "Applications and processing of transparent conducting oxides". MRS Bulletin, 25(8), 22–27. (2000).
- [32] Granqvist, C. G. Solar Energy Materials: Towards Sustainable Energy. Springer. (2014).
- [33] <https://2u.pw/nV6iN>
- [34] <https://2u.pw/FgpEt>
- [35] <https://2u.pw/8cpsx>
- [36] فطحيزة عمار كوثر- غمام علي سهام " دراسة أكسيد الحديد المطعم بالألومنيوم" مذكرة ماستر- جامعة الوادي 2021-06-27.
- [37] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH. (2003).
- [38] Leland, J. K., & Bard, A. J. "Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs". The Journal of Physical Chemistry, 91(19), 5076–5083. (1987).
- [39] فرحات نصر الدين-شلالي لخضر، "دراسة بنيوية وضوئية لشرائح أكسيد النحاس Cu O المطعم بالنيكل"، مذكرة ماستر – جامعة الوادي 2020/2019.
- [40] <https://2u.pw/WPhds>

# الفصل الثاني

طرق الترسيب  
ومعاينة الأغشية  
الرقيقة

## II-1- التمهيد

تعد تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور أشباه الموصلات، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخطوات الفيزيائية. ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة Thin film لوصف طبقة أو عدة طبقات من الذرات لا يتجاوز سمكها 1 ميكرومتر ناتجة عن التكتيف الجزيئات، والتي تملك خواص فريدة وهامة تختلف عما إذا كانت عبارة عن جسيم سميكة كالصفات الهندسية والفيزيائية وعن توازن تركيبها الميكروي، وقد تطورت أساليب ترسيب الأغشية الرقيقة بشكل كبير منذ التسعينات ويمكن تفسير هذا التطور في الطلب الصناعي للمواد على هيئة طبقات رقيقة. سنتطرق في هذا الفصل الى تعريف الأغشية الرقيقة، وبعض طرق ترسيبها، وكذا أليات نموها كما سنتعرف على طرق معاينتها [1].

## II-2- نبذة تاريخية على الأغشية الرقيقة (Thin film):

إن التطور الحاصل في مجال الأغشية الرقيقة أدى الى إحداث نقلة نوعية في العديد من التطبيقات العلمية والتقنية خاصة في مجال الإلكترونيات والطاقة والبصريات بدأت الاهتمامات الأولى بهذه التقنية منذ القرن التاسع عشر حيث قام العلماء بدراسة تأثير الطبقات الرقيقة على الضوء والخواص الكهربائية

\* ففي عام 1852 قام كل من العالمان بنزن وكروف (Bunsen and Grove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بتقنية التفاعل الكيميائي وتقنية التريز بالتفريغ التوهجي.

\* وفي عام 1857 تمكن العالم Faraday من الحصول على طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخر الحراري وذلك بإمرار تيار كهربائي في سلك المعدني وتسخينه.

\* عام 1876 قام العالم Adams بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين.

\* عام 1887 تم التوصيل الى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخر في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم Kentt.

وفي القرن العشرين شهدت صناعة الأغشية الرقيقة تطورا كبيرا بفضل التقدم التكنولوجي في تقنيات التصنيع مثل الترسيب الكيميائي والفيزيائي للبخار. سمحت هذه التقنيات بإنتاج أغشية رقيقة ذات سمك متناهي الدقة ما فتح المجال لتطبيقات في العديد من المجالات المتقدمة مثل الإلكترونيات الدقيقة والبصريات [2,3].

## II-3- مفهوم الأغشية الرقيقة (Thin film):

الأغشية الرقيقة هو مصطلح يستخدم لوصف طبقة أو طبقات عديدة ناتجة عن تكتيف الذرات أو الجزيئات المادة على قاعدة صلبة (ركيزة) تكون من الزجاج أو السيليكون أو الالمنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة، بحيث لا يتعدى سمك الطبقة المكونة ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات. تتميز هذه الاغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهناك عدة عوامل تؤثر على هذه الخصائص من بينها سمك الغشاء، على غرار المادة في الحالة الصلبة بحيث تهمل في هذه الحالة دور السطوح أو الحدود في الخصائص بينما الاغشية الرقيقة يأخذ السمك بعين الاعتبار بحيث يكون تأثيره على

الخصائص هو الغالب كلما نقص السمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير السطوح في المقابل، عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فإن التأثير السطوح على هذه الطبقات يكون معتبر وبالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة. هناك ميزة ثانية يجب أخذها بعين الاعتبار وهي تركيب وطبيعة الركيزة التي يتكاثف و يترسب عليها الغشاء، بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص الكهربائية والبنوية الضوئية للغشاء الرقيق، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) وآخرون حول تأثير الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير  $SnO_2$  النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة مقارنة مع ركيزة السليسيوم [4].

## II-4-مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

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

- حالة وسط النقل صلب: في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية.
  - حالة وسط النقل السائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة المحلول الهلامي، وطريقة الترسيب بالحمام المائي.
  - حالة وسط النقل غازي أو فراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية هذا الوسط يعد الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب حيث يمكن الاختلاف الرئيسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).
- تجدر الإشارة أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [5].

## II-5- معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

تستخدم تقنيات مختلفة لترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة لـ TCO ، فألية النمو والتطور تؤثر على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة وهذا راجع لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج وتكون غالباً مختلفة الخصائص الضوئية والكهربائية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وطبيعة الشوائب الموجودة وهذا يعني بأنه يجب قيام بدراسة شاملة ومفصلة على العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنية الترسيب فيوجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة الأكاسيد الناقلة الشفافة كما هو موضح في الجدول الاتي [6]:

جدول (II - 1): مقارنة بين التقنيات الترسيب للأغشية الرقيقة [6].

طرق الترسيب	CVD	الرش	التبخير	الترسيب الكهربائي
درجة الحرارة والركيزة	مرتفعة	مرتفعة	مرتفعة	حرارة الغرفة
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	معتدلة	
الناقلية الكهربائية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة
النفذية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	معتدلة	ممتازة

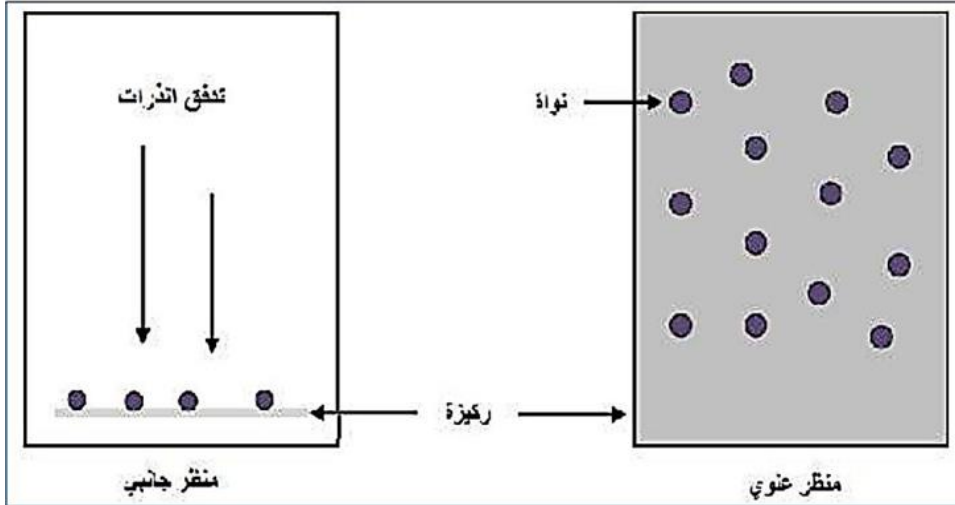
## II-6- أليات نمو الأغشية:

عملية تشكل الأغشية تشمل ثلاث خطوات أساسية:

- ✓ إنتاج المواد المرسبة (ذرات، أيونات، جزئيات).
- ✓ نقل المواد المرسبة من المصدر الى الركيزة.
- ✓ تكثيف المواد المرسبة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تفاعل كيميائي لتشكل أغشية صلبة على هذه الركيزة، وهذه المرحلة بدورها تنقسم الى ثلاث مراحل: التنوي، النمو، الالتحام.

### II-6-1- مرحلة التنوي توضع الأيونات :

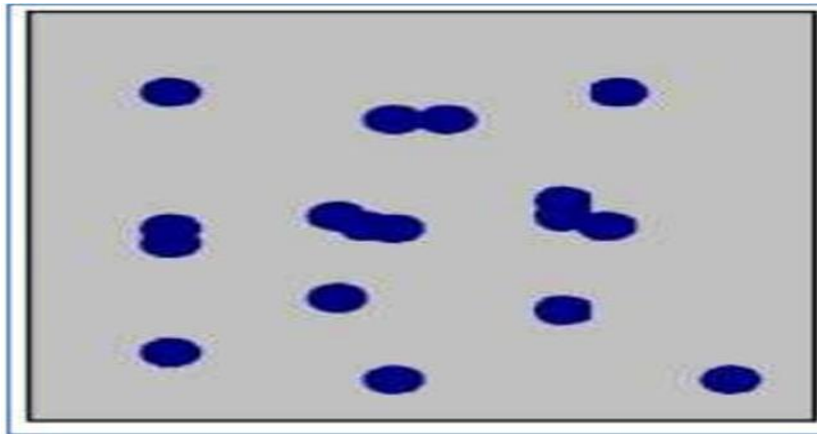
تمثل مرحلة التنوي خطوة حاسمة في التشكل الأغشية الرقيقة، حيث تبدأ فيها الذرات أو الجزيئات المترسبة على سطح الركيزة بالتجمع لتكوين نوى أولية تعد أساسا لنمو الأغشية. يحدث التنوي عندما تتجاوز طاقة التماسك بين الذرات الطاقة الحرارية والتي تعيق تجمعها، ما يؤدي الى تشكل نوى مستقرة حراريا. يمكن تصنيف التنوي الى نوعين رئيسيين: التنوي المتجانس (homogeneous nucleation)، ويحدث في غياب أي عيوب أو شوائب على سطح الركيزة، إذا تنمو النوى بشكل عشوائي ومنتظم نتيجة الذرات في مواقع طاقة متماثلة، ويتطلب هذا النوع طاقة تنشيط عالية. أما التنوي غير المتجانس (heterogeneous nucleation)، فيحدث عند وجود مراكز تنشيط مثل الخشونة السطحية، الحواف أو الشقوق حيث تنخفض طاقة التنوي بفضل هذه المواقع، مما يجعل هذا النوع أكثر شيوعا في التطبيقات العلمية. طبيعة التنوي من حيث نوعه ومعدل حدوثه تؤثر بشكل مباشر على البنية المجهرية، التوزيع البلوري، خصائص الغشاء النهائي [7].



الشكل (II - 1): يوضح مرحلة التتوي لتشكيل الطبقة الرقيقة [8].

### II-6-2- مرحلة الالتحام :

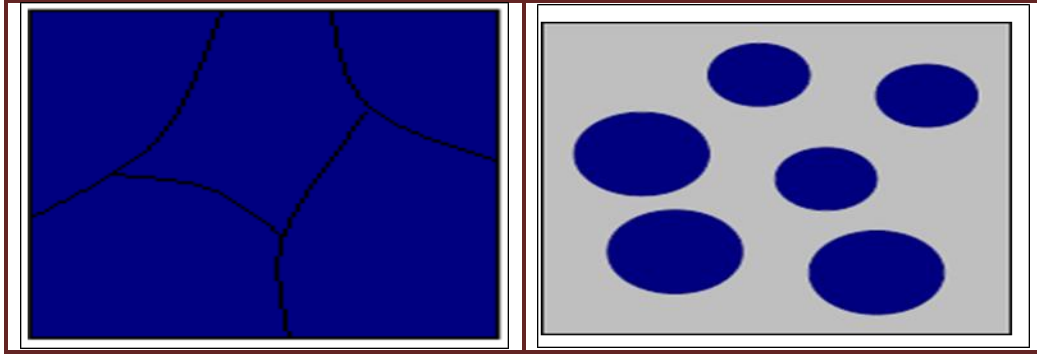
وهي المرحلة التي تبدأ فيها المجموعات بالالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة وتوافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة، ولالتحامها ببعضها البعض. يمكننا تسريع الإلتحام عن طريق زيادة الحركة المواد المكثفة على السطح مثل زيادة درجة حرارة الركيزة عند وصول هذه الجزر الى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والانضمام الى بعضها البعض إذا كانت جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الاتجاه ينتج عن هذا الإلتحام توضع متعددة التبلور وفي طبقة أحادية التبلور [7].



الشكل (II - 2): يوضح مرحلة الالتحام [8].

### II-6-3- مرحلة النمو :

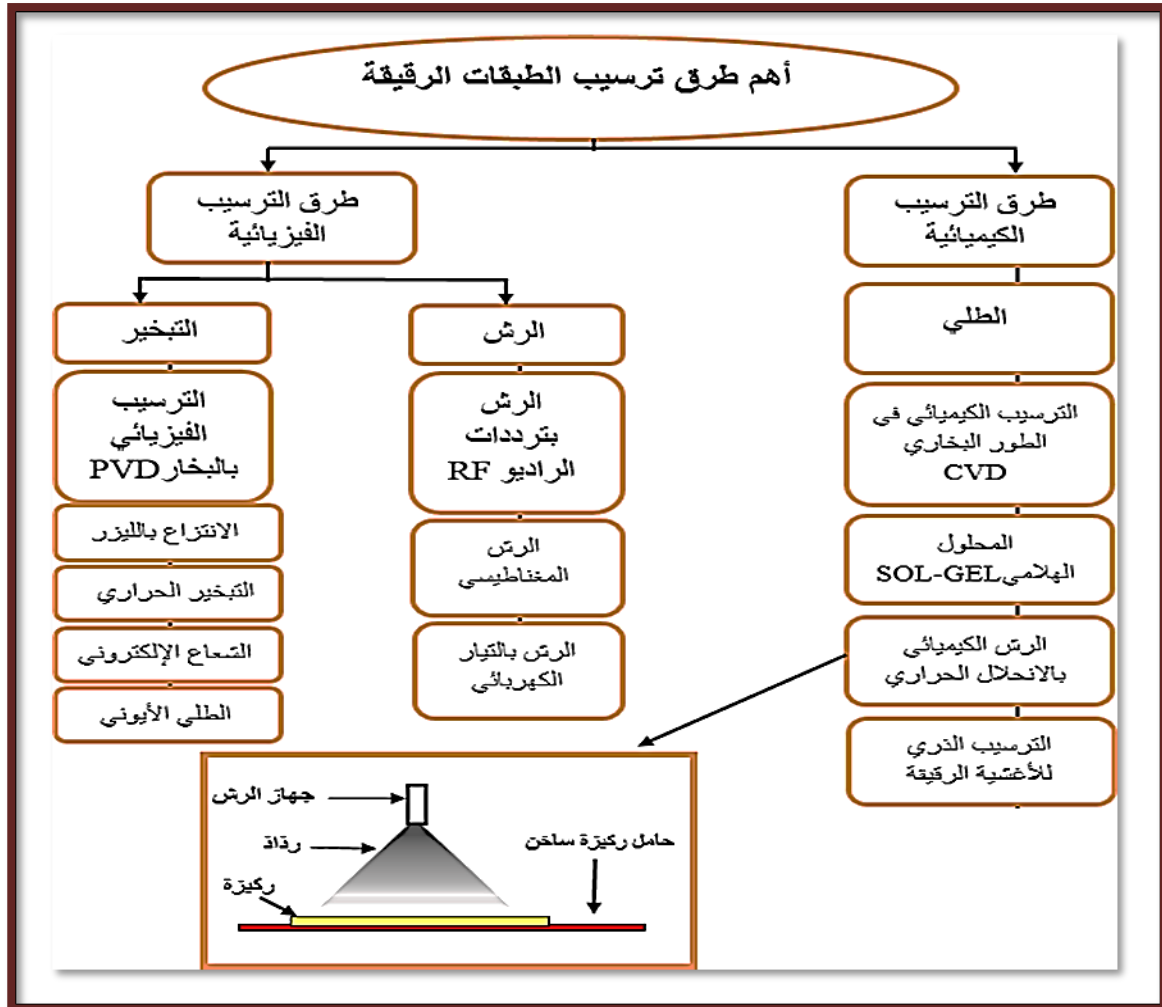
في هذه المرحلة تنتهي عملية تركيب طبقة الرقيقة وهي تكتملة لعملية الالتحام حيث يزداد حجم الجزر واقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات وذلك بزيادة حرارة التركيز والشكل [7].



الشكل (II - 3): يوضح مرحلة النمو [8].

## 7-II- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

هناك عدة طرق لترسيب الاغشية الرقيقة وتنقسم الى قسمين هما الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية بحيث كل قسم يندرج تحته عدة طرق كما يوضحه المخطط التالي:



الشكل (II - 4): يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [9].

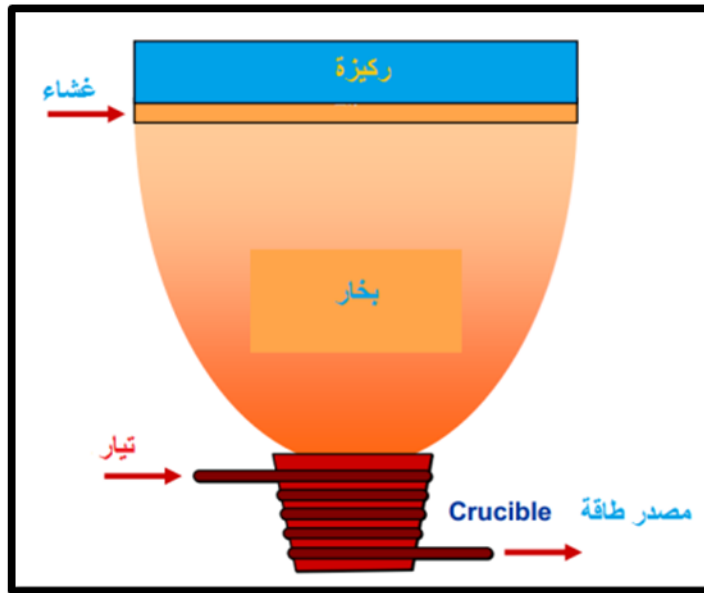
## II -1-7-1- الطرق الفيزيائية :

يوجد عدة طرق فيزيائية لترسيب الاغشية الرقيقة. نذكر منها:

### II-1-7-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD): (Physical Vapor Deposition)

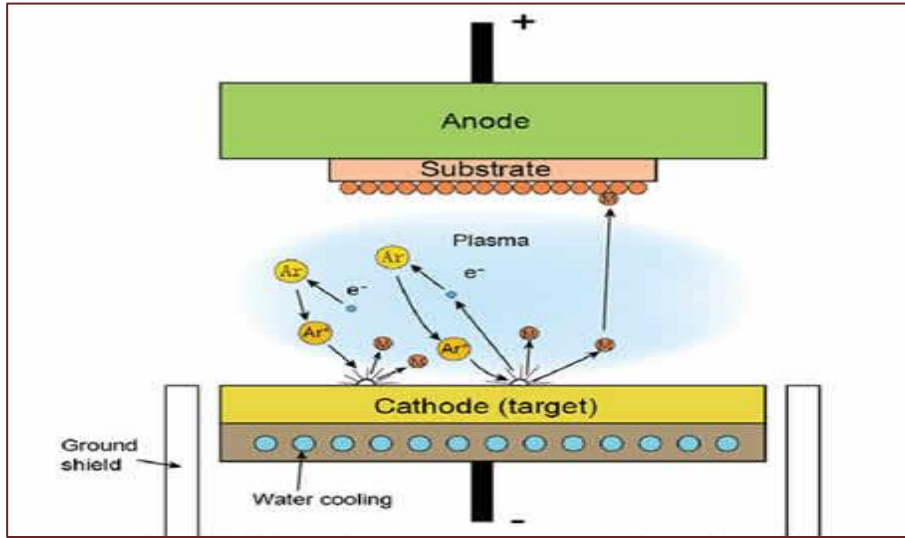
تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة تختلف عن تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة باختلاف المبدأ. بحيث تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمادة المراد ترسيبها تحت ضغط منخفض (الهواء). كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بالترسيب الكيميائي للأبخرة فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة. كما تمتاز بسهولة التحكم في ترسيب عدد كبير من المواد ما يجعل الطبقة كثيفة لكن يكون بسرعة بطيئة. تشمل هذه التقنية عدة طرق نذكر منها [10]:

**أ-التبخير في الفراغ:** تعتمد هذه الطريقة على تسخين المادة المراد ترسيبها إلى درجة التبخر عن طريق مفعول جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو باستخدام حزمة من الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة. تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين  $[10^{-4} - 10^{-3} \text{ pa}]$ . عند تبخر المادة يحدث لها تكاثف وتترسب على سطح الركيزة لتشكل طبقة رقيقة بحيث تعتمد سرعة ترسيب هذه المواد على عاملين أساسيين هما درجة حرارة المصدر والمسافة الفاصلة بين المادة والركيزة [10].



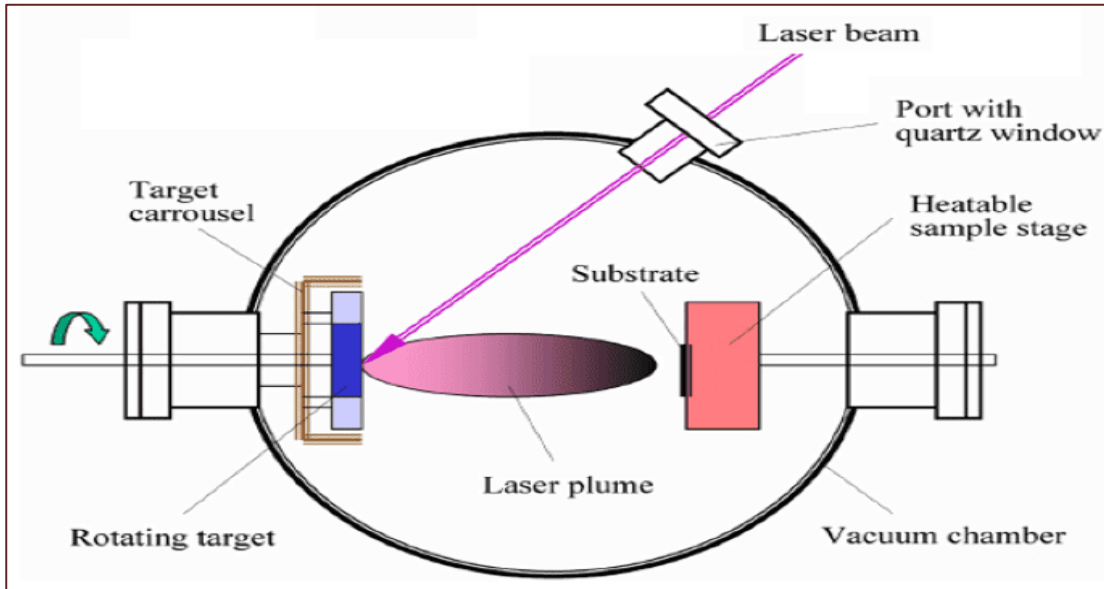
الشكل (II - 5): يوضح تقنية التبخير في الفراغ لترسيب الاغشية الرقيقة [9].

**ب-الرش المهبطي:** هذه الطريقة تعتمد على التفريغ الكهربائي بين قطبين كهربائيين (المصدر والمهبط) ويكون بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل غالبا يكون غاز الارغون في غرفة ذات ضغط منخفض. تثبت الركيزة في المصدر الذي يجمل جهدا موجبا في المقابل توضع الهدف (المادة المراد ترسيبها) في المصدر. يلعب ضغط المنخفض داخل الغرفة دورا في تأيين ذرات الغاز، الايونات الناتجة تسرع في فرق الجهد الذي يتراوح بين  $[3 - 5 \text{ keV}]$ , لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة فتقتلع من الهدف ذرات تتوضع على سطح الركيزة. في بعض الأحيان يضاف غاز ثاني مع الارغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع ذرات المقتلعة ليشكلا مركبات مرغوبة ترسيبها تتوضع على الركيزة [10].



الشكل (II - 6): يوضح تقنية الرش المهبطي لترسيب الأغشية الرقيقة [11].

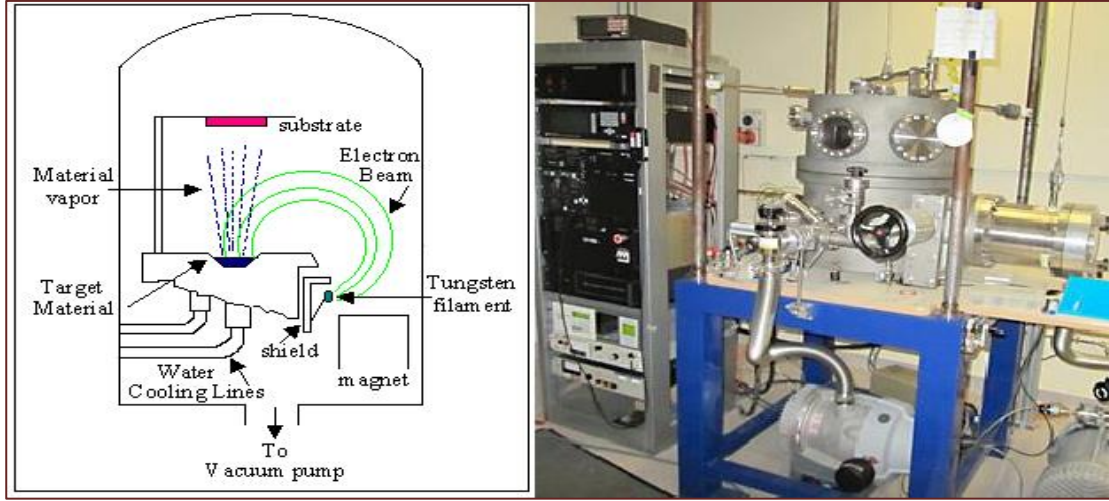
**ج-الاقتراع بالليزر:** تعتمد هذه تقنية على تركيز شعاع الليزر ذات طاقة كبيرة من خلال نافذة مفرغة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها. يؤدي هذا إلى اقتلاع ذرات من مادة الهدف المراد ترسيبها وتحويلها إلى بلازما بالاعتماد على كثافة المادة المستهدفة، مصدر الليزر، ومدة القصف، تحدث هذه العملية سواء في وجود غازات مثل الأكسجين خاصة عند ترسيب طبقات من الأكاسيد أو في الفراغ عال بعد عملية الاقتراع ذرات المادة تستقبلها ركيزة تكون درجة حرارتها مرتفعة موضوعة مقابلة مادة الهدف كما موضح في الشكل وذلك لتشكل الأفلام الرقيقة [10].



الشكل (II - 7): يوضح تقنية الاقتراع بالليزر لترسيب الاغشية الرقيقة [12].

**د-طريقة التبخير بالمدفع الالكتروني:** تعتمد هذه التقنية على حزمة من الالكترونات الموجهة بواسطة المجال المغناطيسي مباشرة لتبخير المادة. وتتميز هذه التقنية عن تقنية التبخير الحراري بإضافة الحرارة مباشرة إلى المادة لتصل إلى درجة الانصهار في لحظة واحدة ويمكن تبخير أكثر من مادة في نفس الوقت حيث تضاف

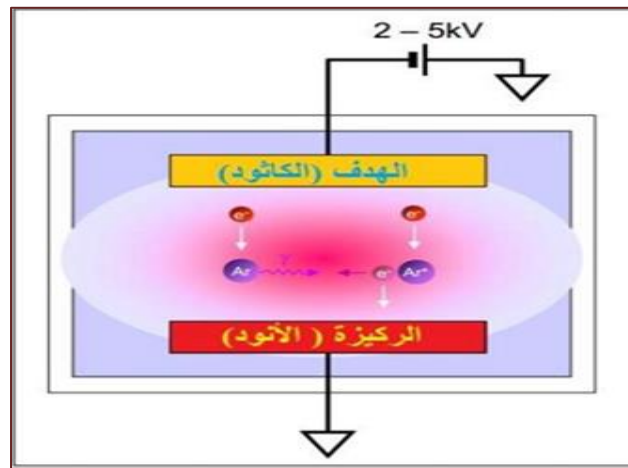
درجة الحرارة مباشرة دون المرور على البوتقة (crucible) مما يقلل من درجة الشوائب أكثر من حالة التبخير الحراري [13].



الشكل (II - 8): يوضح تقنية التبخير بالمدفع الإلكتروني لترسيب الأغشية الرقيقة [13].

## II-7-1-2- الترديد (Sputtering) :

هذه الطريقة تعتمد على قصف المواد المراد ترسيبها بجسيمات دقيقة ذات سرعة عالية. حيث تؤدي هذه السرعة العالية للجسيمات إلى اقتلاع الذرات من المادة تدعى هذه الذرات المنفصلة بالذرات المترددة لتستقر على الركيزة لتكوين غشاء رقيق. ومن مميزات هذه التقنية الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بال قاعدة. كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة وأكثر تجانساً [10].



الشكل (II - 9): يوضح تقنية الترديد [9].

مميزات الطرق الفيزيائية:

- ✓ تحضير الأفلام وهي جافة.
- ✓ عالية النقاء ونظيفة.

عيوب الطرق الفيزيائية:

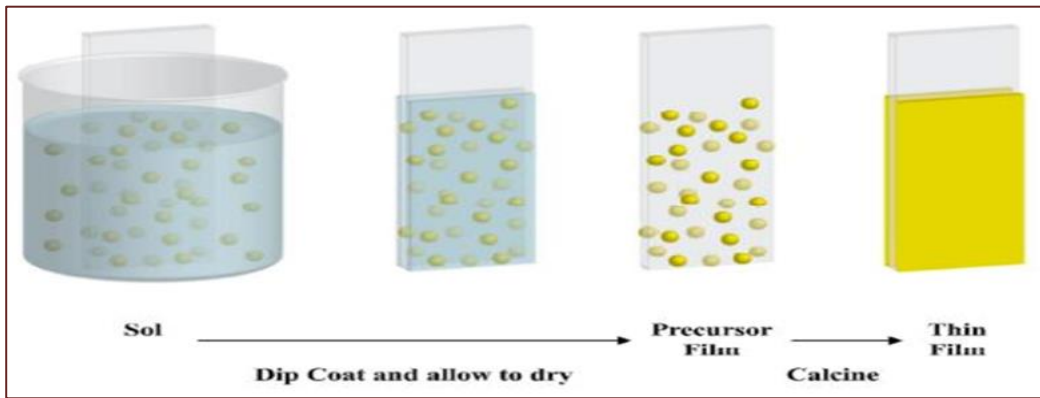
- ✗ معدلات الترسيب بطيئة.
- ✗ تلتزم طاقة عالية مما يرفع التكلفة [13].

II-7-2- الطرق الكيميائية :

II-7-2-1- تقنية هلام-محلول سائل (Sol-Gel)

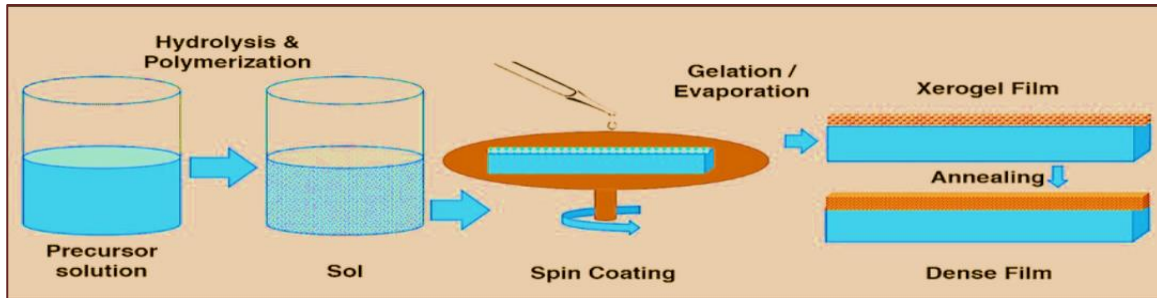
هذه الطريقة تعتبر من أسهل وأبسط الطرق لتصنيع أفلام رقيقة متجانسة وعالية النقاوة. تعتمد هذه التقنية في تحويل المادة الصلبة إلى محلول وذلك بتحليلها في المذيب المناسب بعدها يحول محلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية، هناك طريقتين لتحضير الاغشية الرقيقة من محلول الهلام وهما [14]:

أ- **طريقة الغمس**: يتم تحضير الاغشية الرقيقة في هذه الطريقة بغمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم يتم إخراجها بسرعة معينة على حسب السمك المطلوب [14].



الشكل (II - 10): يوضح تقنية محلول-الهملام لترسيب الاغشية عن طريق الغمس [15].

ب- **طريقة الطرد المركزي "الدوران"**: في هذه الطريقة يتم وضع المحلول الهلامي فوق الركيزة من ثم توضع هذه الأخيرة في جهاز الطرد المركزي، حيث يقوم هذا الجهاز بتدوير الركيزة بسرعة عالية ليتوزع المحلول على كامل سطح الركيزة بعد إتمام هذه العملية تؤخذ الركيزة للتجفيف وذلك لتبخير السائل، والحصول على طبقة بالسمك المرغوب بتكرار نفس الخطوات [14].



الشكل (II - 11): يوضح تقنية محلول-الهملام لترسيب الاغشية الرقيقة عن طريق الطرد المركزي [16].

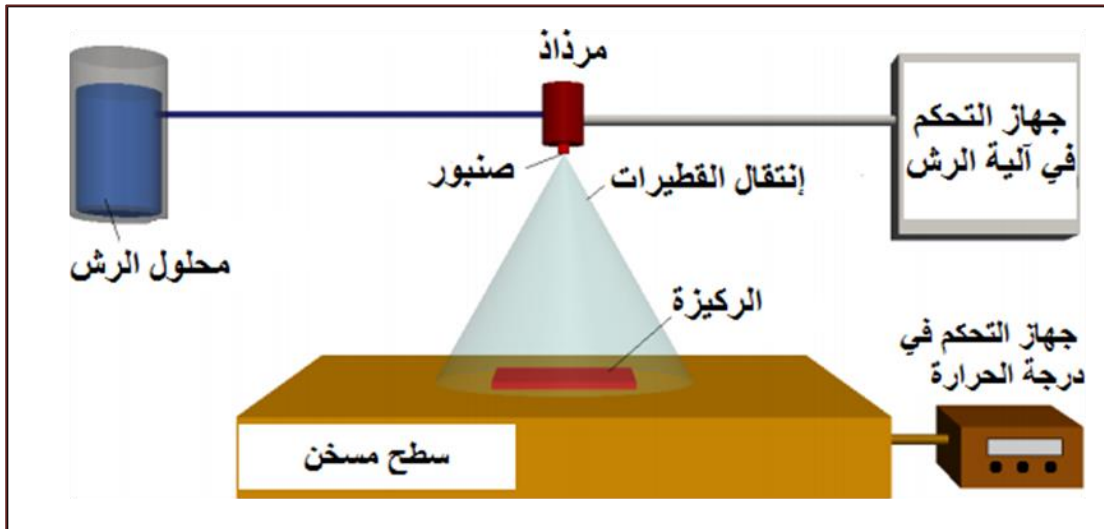
## II-7-2-2- طريقة الرش بالانحلال الحراري (CSP): (Chemical Spray Pyrolysis)

أول من استخدم هذه التقنية هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك سنة 1959م حيث قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً. وتعتبر هذه التقنية أقل تكلفة من طرق الترسيب الاغشية الرقيقة الأخرى [9].

تعتمد هذه التقنية على رش المحلول الذي يحتوي على الذرات المادة المراد ترسيبها على شكل الاغشية الرقيقة. وتعتمد أيضاً على عدة عوامل أخرى نذكر منها [9]:

- طبيعة المادة الأولية.
- حجم القطرات الرذاذ.
- بعد الركيزة عن الجهاز.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

يوضح الشكل التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الحراري:



الشكل (II - 12): يوضح تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الاغشية الرقيقة [17].

يتكون التركيب التجريبي من:

- **بنديقية الرش (الرذاذ):** وهي الفتحة التي يخرج منها المحلول على شكل رذاذ للمادة الكيميائية المراد ترسيبها. بحيث تقع الفتحة داخل الجهاز وفوق الركيزة.
- **الركيزة:** وهي عبارة عن شريحة من الزجاج أو مادة أخرى التي يرش فوقها المحلول لتشكل غشاء رقيق.

- **حامل الركييزة:** وهي الصفيحة التي توضع فوقها الركييزة وغالبا تكون من مادة الحديد لتحمله درجة حرارة المرتفعة.
- **السخان الكهربائي:** تستخدم للتحكم في درجة الحرارة الركييزة.
- **ضاغط الهواء:** يستخدم لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش لضغط على المحلول وتحويله إلى رذاذ.
- **جهاز التحكم في درجة الحرارة:** يستخدم لمعرفة درجة حرارة الركييزة الموضوعه على السخان الكهربائي. موصول به مسبار حراري موضوع على السخان وبه عداد رقمي يشير الى قيمة درجة السخان بالسلسيوس (°C)[9].
- ❖ هناك عدة إيجابيات تمتاز بها هذه التقنية تتلخص فيما يلي:
- ✓ تقنية اقتصادية لا تتطلب معدات مكلفة كأجهزة التفرغ.
- ✓ أغشيتها ذات مساحات كبيرة وتجانس جيد.
- ✓ يمكن تحضير أغشية من مزيج مادتين أو أكثر ذات درجات انصهار مختلفة [17].
- ❖ تتمثل عيوب هذه التقنية في:
- ☒ أنها تتطلب الكثير من الوقت والجهد للحصول على أغشية متجانسة.
- ☒ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط [17].

## II-8- تقنيات المعاينة:

تستخدم تقنيات المعاينة في معرفة وتحديد خصائص المواد والثوابت المميزة لها لهذا سنتطرق الى ذكر التقنيات المستخدمة في علمنا هذا لتحديد كل من الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لطبقات الرقيقة.

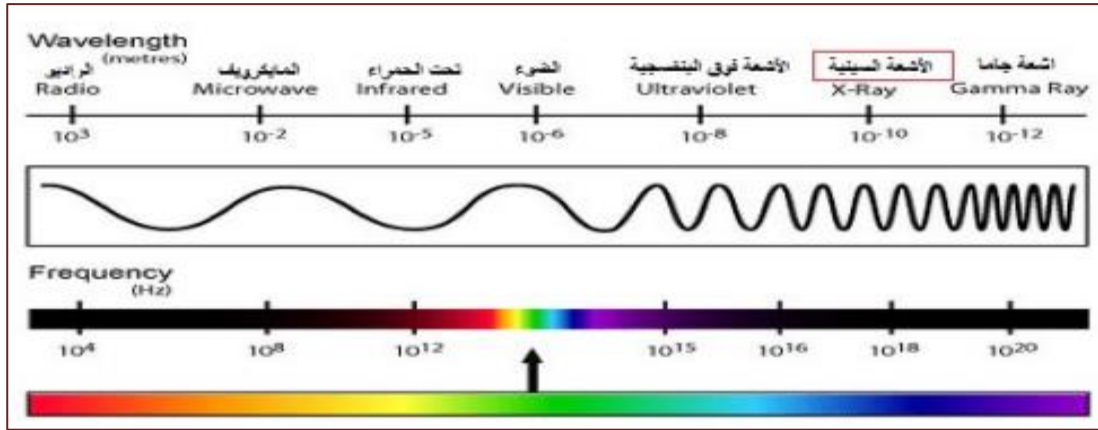
### II-8-1- الخصائص البنوية :

تسمح دراسة الخواص التركيبية للأغشية بفهم هوية الأغشية المتكونة من خلال التعرف على طبيعة ترتيب الذرات والمستويات البلورية التي يحتوي عليها الغشاء، تساعد هذه الدراسات أيضا في تفسير الفروقات المتنوعة التي تظهر في خصائص الأغشية، حيث تتغير بشكل كبير نتيجة لاختلاف ظروف التحضير مثل درجة الحرارة، مدة الترسيب، وتنوع المواد المستخدمة، كما تساهم دراسة التركيب البنائي في توضيح سبب اختلاف الأداء بين الأغشية المنتجة وهو ما يعتبر أمر بالغ الأهمية في العديد من التطبيقات التكنولوجية. يستخدم عادة تحليل حيود الأشعة السينية كأداة فعالة للكشف عن البنية البلورية وتحديد التركيب البنائي للمادة [18].

### II-8-1-1- الأشعة السينية :

تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم الألماني وليام رونتجن في عام 1895، بينما كان يجري تجربته على التفرغ الكهربائي في أنابيب الكاثود لاحظ وجود مادة معينة بالقرب من الأنبوب تتوهج برغم أنها لم تتعرض مباشرة للضوء واكتشف ان هذه الإشاعات التي كانت تتسرب من الأنبوب غير مرئية ولكنها قادرة على اختراق المواد الصلبة وقد أطلق عليها رونتجن الاشعة السينية بسبب عدم معرفته بطبيعتها في

ذلك الوقت ،وقد تم التأكد من طبيعتها الموجية عندما أجريت تجارب الحيود التي اقترحها فون لاوي ثم التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية هي عبارة عن موجات مستعرضة وانها موجات كهرومغناطيسية تقع في منطقة الطيف المحصورة بين طيف الأشعة فوق البنفسجية ومنطقة طيف الأشعة غاما وتتراوح أطوالها الموجية بين (0.1-100 أنجسترون) وهذا لأطوالها الموجية من رتبة المسافة البينية للذرات في المادة. كما هو موضح في الشكل [18]:



الشكل (II - 13): يوضح مجالات الطيف الكهرومغناطيسي [19].

## II-8-1-2-حيود الأشعة السينية :

تعد تقنية انعراج الأشعة السينية من أكثر التقنيات استخداما في مجال دراسة المواد، حيث انها تستخدم على نطاق واسع لما توفره من معلومات دقيقة حول الخواص البلورية للمواد الصلبة، وتمتاز بكونها غير إتلافية حيث لا تؤثر على العينة أثناء الفحص مما يتيح لنا الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح، بالإضافة الى البنية المجهرية مثل الاتجاهات النمو البلوري للطبقات قياس ثوابت الشبكة، وتحديد حجم البلورة للوصول الى كل هذه المعلومات يتم الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة [18].

## II-8-1-3-مبدأ عمل تقنية انعراج الاشعة السينية :

يعتمد مبدأ انعراج الأشعة السينية على التداخل البناء للأشعة السينية عند تفاعلها مع المستويات البلورية المنتظمة داخل المواد الصلبة، فعند تسليط حزمة من الأشعة السينية على بلورة تنعكس هذه الأشعة عن مستويات الذرات داخل البلورة وإذا كان الفرق في المسار بين الأشعة المنعكسة يساوي عددا صحيحا من الأطوال الموجية فأنها تتداخل بشكل بناء مما يؤدي الى ظهور نمط مميز من الانعراج تعرف هذه الظاهرة باسم قانون براغ.

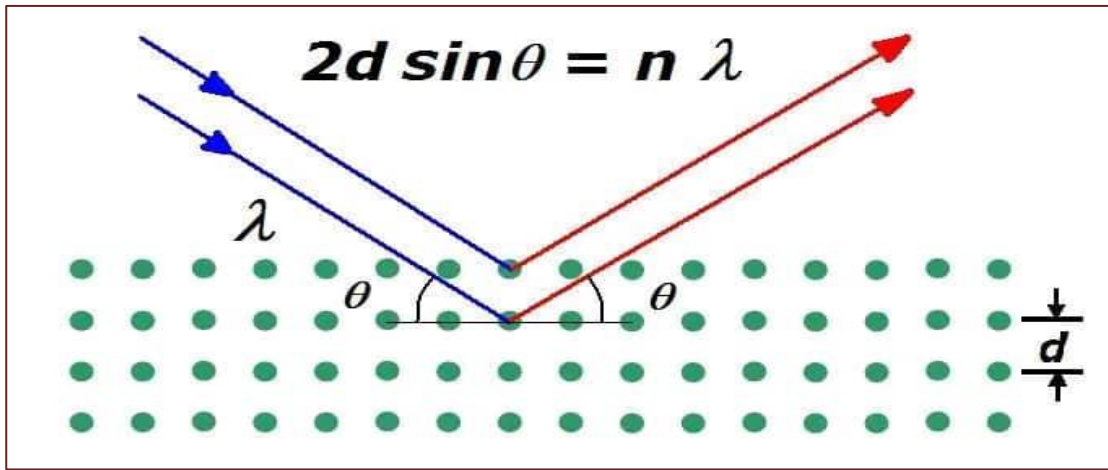
اقترح العالم براغ نموذج بسيط التركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه الحيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، ويبين النموذج أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية يوصف قانون براغ بالعلاقة التالية [18]:

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

حيث:  $d_{hkl}$ : المسافة بين مستويين متعاقبين وتحسب بالعلاقة التالية:  
 $\theta$ : زاوية براغ.

$n$ : عدد صحيح يسمى برتبة الحيود (1.2.3.....).  
 $\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

يمكننا الاستنتاج انطلاقاً من قانون براغ الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية  $d_{hkl}$  وبما أن قيمة  $\sin \theta$  لا تزيد على الواحد الصحيح فإن قانون براغ يوضح أن القيمة  $n\lambda$  لا بد أن تكون أقل من  $2d_{hkl}$  بالإضافة إلى أن أقل قيمة للعدد  $n$  هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توفره لحدوث الحيود عند الزاوية  $2\theta$  (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ) [18].



الشكل (II - 14): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [19].

#### II-8-1-4-جهاز انعراج الأشعة السينية :

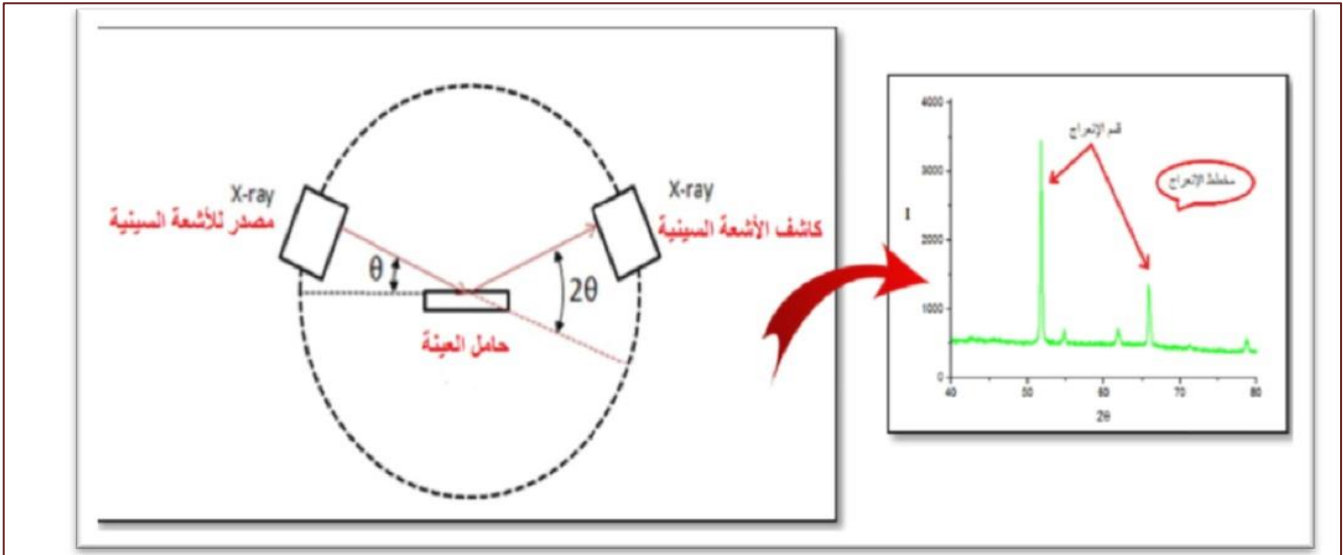
يقوم جهاز الكاشف بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية ولكي يتمكن الكاشف من كشف كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة عادة يكتفي بمجال محدد منها حيث تولد المواضع الزاوية  $2\theta$  وشدات القمم المنعرجة مخططاً ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، تمثل كل قمة على هذا المخطط حزمة من الأشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكة  $hkl$  ويعتبر المخطط مميز للمادة المقاسة.

يمكن تحديد شكل الخلية الواحدة ومعاملاتها من خلال المواضع الزاوية لقمم الانعراج من شدات هذه القمم، بينما يتم تحديد توضع الذرات ضمن الخلية الواحدة من شدات هذه القمم حيث توجد العديد من البرامج والطرق المختصة بتفسير مخطط الانعراج [18].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها تقارن النتائج المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات وهذا الإيجاد طبيعة مركبات كل اطوار العينة.



الشكل (II - 15): جهاز الانعراج الاشعة السينية XRD.



الشكل (II - 16): مبدأ جهاز الانعراج الاشعة السينية XRD [17].

## II-8-1-5-المعلومات البنيوية :

من الامر المهم معرفة العوامل البنيوية الخاصة بكل مادة والتي تعتمد على حيود طيف الاشعة السينية, وذلك لتفسيرها لعدد من الخواص الفيزيائية للمادة. يمكن حساب ثوابت الشبكة باستخدام طيف الاشعة السينية من خلال العلاقة التالية [20]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-II)$$

إن الحجم الحبيبي  $D$  للأغشية الرقيقة والذي يتعلق بكل الخواص البنوية والميكانيكية للمادة. والذي يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [20]:

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

حيث:

$\kappa$ : يأخذ كثابت قيمته 0.9.

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

$\beta$ : قيمة منتصف عرض أعلى قمة.

## II-8-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) :

هي تقنية جيدة لتعرف على التركيب الكيميائي للمركبات، وهي تعتمد على إمتصاص العينة المدروسة للإشعاع الكهرومغناطيسي في مجال الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطى والتي يبلغ طول الموجي في هذا المجال  $[2.5 - 25 \mu m]$  أو العدد الموجي  $[400 - 4000 \text{ cm}^{-1}]$  الغنية بالمعلومات لأن في هذا المجال تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية، حيث يرتبط إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بإستحداث نقلة إهتزازية (ما بين مستويات الاهتزازية)، وهذه الانتقالات تتطلب طاقة أقل من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات الالكترونية فعندما تمتص الجزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء تحدث إثارة لذرات هذه المادة، وتكون هذه الأثارة في صورة اهتزاز لذرات هذه المادة أو اهتزاز انتقالي للذرات بالنسبة لبعضها البعض مما يؤدي تغير في طول الروابط الكيميائية أو تغير في الزوايا بين الروابط ولكي يمتص الجزيء الأشعة تحت الحمراء يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي الأقطاب خلال الحركة الاهتزازية وبالتالي فإن الجزيئات ثنائية الذرة مثل  $H_2, O_2$ ... إلخ لا تمتص الأشعة تحت الحمراء [21].

## II-8-2-1- مبدأ المطياف (الجهاز) الأشعة تحت الحمراء (IR) :

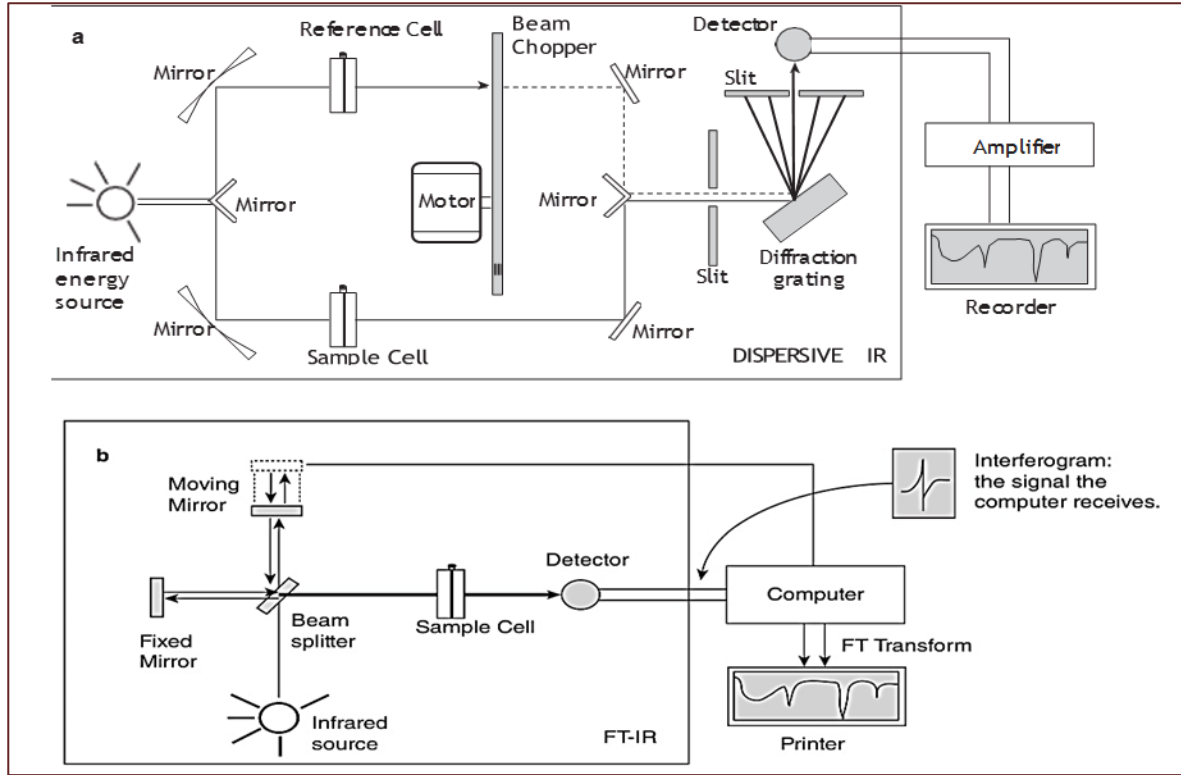
يعتمد هذا الجهاز على الامتصاص الأشعة تحت الحمراء من طرف العينة المراد دراستها. حيث يتكون مطياف (IR) من:

- (1) **مصدر الأشعة تحت الحمراء:** حيث تنتج الأشعة تحت الحمراء من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة إلى درجات حرارة ما بين 1500 و 2000 مئوية. هناك مصادر عديدة لإنتاج هذه الأشعة مثل: مصباح المتوهج الذي يشع الضوء من سلك معدني من التنغستن.
- (2) **موحد الأطوال الموجية:** تستخدم معظم الأجهزة الحديثة المحزوز في فصل الأطوال الموجية المختلفة للأشعة تحت الحمراء بعد مرورها على العينة.
- (3) وحدة وضع العينات ووحدة وضع عينة المرجع.
- (4) **الكاشف:** نظرا لانخفاض طاقة فوتونات الأشعة تحت الحمراء وانخفاض كثافة الأشعة المنتجة من المصادر الموجودة في تلك الأشعة، فإنه لقياس وحدة طاقة الأشعة يحتاج إلى أجهزة قياس خاصة. فهنا تستخدم كاشفات القياس الحراري لقياس طاقة الإشعاع.
- (5) **مسجل.**



الشكل (II - 17): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR).

يستخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء للحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء ثم يتم مقارنتها مع أطياف المواد المعروفة. يوضح الشكل التالي مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء:



الشكل (II - 18): يوضح مبدأ عمل (a) جهاز الأشعة تحت الحمراء المتشتت أو العادي و (b) مطياف تحويل فورييه [22].

يختلف مطياف الأشعة تحت الحمراء العادي والممثل في الشكل (a) عن الجهاز الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه (FT-IR) والممثل في الشكل (b). بحيث المطياف FT-IR لا يحتوي على موحد الأطوال الموجية وبالتالي فإن الشعاع الساقط يحتوي على كل الأطوال موجات الأشعة تحت الحمراء.

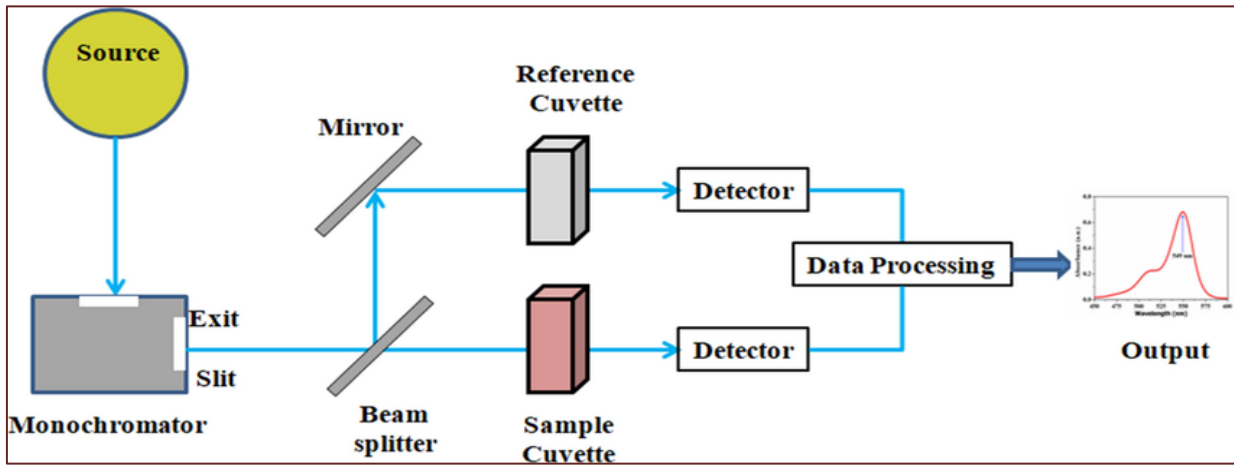
يمر الإشعاع الصادر عبر مقسم الأشعة (Beam Splitter) وهو مرآة موضوعة بزاوية 45 درجة على الإشعاع الوارد، مما يسمح بمرور الإشعاع الوارد لكنه يقسمه إلى شعاعين متعامدين، أحدهما ينتقل إلى مرآة ثابتة (Fixed Mirror) ويعود إلى مقسم الشعاع. بينما ينتقل الشعاع الثاني إلى المرآة المتحركة (Moving Mirror) بحيث يسبب هذا الأخير في تغيير طول المسار الشعاع ثم يعود إلى مقسم الشعاع، عندما يلتقيان الشعاعان عند مقسم الشعاع يتحدان من جديد لكن يكونان مختلفان في طول المسار أي إختلاف في محتوى الطول الموجي للشعاعين مما يسبب تداخلات بناءة وهدامة، حيث يسمى مركب الشعاع الذي يحتوي على أنماط التداخل بمخطط التداخل. يتم توجيه مخطط التداخل نحو العينة بواسطة مقسم الشعاع، الشعاع النافذ من العينة يلتقطه الكاشف. بحيث يحتوي مخطط التداخل النهائي على جميع المعلومات في إشارة واحدة في مجال زمني وهي إشارة لا يمكن للإنسان قراءتها فيقوم الكمبيوتر بتنفيذ عملية رياضية تسمى بتحويل فورييه وفي الأخير نتحصل على طيف يعرف بالطيف النموذجي للأشعة تحت الحمراء [22].

## 3-8-II- الخصائص الضوئية :

## 1-3-8-II- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجي (UV-Vis) :

سمي هذا الطيف بطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لأنه يعتمد على الامتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية في المجالين الأشعة فوق البنفسجية والذي يتراوح الطول الموجي في هذا المجال ما بين  $[200-400nm]$ ، والمرئية حيث يتراوح طول الموجي في هذا النطاق  $[400 - 780nm]$  ويمكن أن يصل مداه حتى الأشعة تحت الحمراء القريبة. بحيث يؤدي هذا الامتصاص إلى إثارة إلكترونية في الجزيء، مما ينتج عنه انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى. وتستخدم هذه التقنية في الكيمياء والفيزياء وأحد استخدامات هذه التقنية هو تحديد الخصائص.

الضوئية وبالتالي تسمح بتصنيفه بين الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل. يمثل الشكل التالي مبدأ عمل الجهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [23]:



الشكل (II - 19): يوضح مبدأ عمل جهاز للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [24].

هناك مصدران للأشعة يمثل الأول مصدر للأشعة المرئية (مصباح التنغستن) والثاني للأشعة فوق البنفسجية (مصباح الديوتيريوم  $D_2$ )، ومن ثم توجه هذه الأشعة إلى موحد الأطوال الموجية والذي يقوم بفصل الأطوال الموجية عن بعضها وتوجيه الأشعة ذات الأطوال المرغوبة إلى العينة المراد تحليلها. تنقسم الأشعة إلى شعاعين الأول يمر عبر عينة المرجع والثاني يمر عبر العينة المراد تحليلها ومن ثم يلتقط كل شعاع النافذ عبر الكاشف هذا الأخير يعمل على تحويل طاقة الضوئية إلى كهربائية يمكن تكبيرها والحصول على قيم الامتصاص أو النفاذية [25].



الشكل (II - 21): جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

### II-8-3-2- تحديد معامل الامتصاص $\alpha$ :

طيف النفاذية المتحصل عليه يمكن من تحديد معامل الامتصاص للأغشية الرقيقة، وذلك حسب علاقة بير-لامبرت والمتمثلة بالعلاقة التالية:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (4-I)$$

وإذا أخذت النفاذية الضوئية بالنسبة المئوية ( $T_{\%}$ ) فتصبح عبارة معامل الامتصاص بالشكل التالي:

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

تعني العبارة السابقة بإمكانية الحصول على قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة للنفاذية وذلك بمعرفة سمك الأغشية الرقيقة [9].

### II-8-3-3- تحديد فجوة الطاقة $E_g$ :

يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة  $E_g$  من خلال العلاقة التي تربط بينها وبين معامل الامتصاص والتي تعطى بالعلاقة (Tauc) الآتية:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (6-I)$$

حيث:

B: ثابت.

$h\nu$ : طاقة الفوتون وحدتها (eV).

فعند رسم المنحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $hv$  فتقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الفواصل يعطي قيمة فجوة الطاقة وهذا يحقق المعادلة  $(E_g = hv)$  حيث تمثل هذه القيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [9].

### II-8-3-4- تحديد طاقة اورباخ $E_u$ :

يمكن تحديد قيمة طاقة اورباخ (Urbach) والتي تعد من القيم أو الثوابت التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة. من خلال العلاقة التي تربطها مع معامل الامتصاص والتي تعطى كالآتي [9]:

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

حيث:

$\alpha_0$ : معامل الامتصاص التي من أجلها تكون قيمة الامتصاص أدنى قيمة.

### II-9- خلاصة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل الى دراسة عامة حول مفهوم الاغشية الرقيقة وألية نموها ومراحل تشكلها، وأهم طرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية وذكر جملة من طرق الترسيب، كما سلطنا الضوء أيضا الى أهم عنصر في هذا الفصل وهو طرق معاينة الطبقات الرقيقة وهذه الطرق تعتمد على المادة المراد دراستها كما احتضت الدراسة على أهمية الأشعة السينية DRX والتحليل الطيفي UV-vis والتي تمكن من اكتشاف الخواص الكيميائية والبنوية والضوئية على التوالي. في الفصل الموالي سنعرض العمل التجريبي المتمثل في تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الحديد المطعم بالنيكل، بتقنية الرش الكيميائي الحراري ودراسة خصائص هذه الأغشية بكافة الطرق المعروفة.

## قائمة مراجع الفصل الثاني

- [1] Ohring, M. " *Materials science of thin films: Deposition and structure* (2nd ed.)". Academic Press. (2002)
- [2] Smith, D. L." *Thin-film deposition: Principles and practice*". McGraw-Hill. (1995)
- [3] Mattox, D. M. "*The history of thin films*". Elsevier.(2010)
- [4] Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. "*Thin film materials technology : Sputtering of compound materials*". William Andrew. (2004)
- [5] Mahan, J. E." *Physical vapor deposition of thin films*". Wiley-Interscience. (2000)
- [6] Pulker, H. K. "*Coatings on glass*". Elsevier. (1999)
- [7] Thornton, J. A. "Influence of substrate temperature on thin film growth". *Journal of Vacuum Science & Technology*, \*20\*(3), 1–15. (1982) <https://doi.org/10.1116/1.571305>
- [8] كروش محمد صلاح الدين. "دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) المطعم بالكوبالت". مذكرة ماستر. جامعة الوادي. 2017/2018
- [9] جهينة بوصبيح صالح. صفاء لبيهيات. "دراسة خصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (Ni O) المطعمه بالنحاس". مذكرة ماستر. جامعة الوادي. 2018/6/9
- [10] Martin, P. M. " *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (3rd ed.)". Elsevier (2009) .
- [11] <https://energymaterials.unit.it/Facility/Thin-Film-Deposition/thin-film-deposition.htm>
- [12] <https://www.researchgate.net/publication/280883779>
- [13] Pavia, Donald L., Gary M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan, "Introduction to Spectroscopy", 5th ed. Boston : Cengage Learning.
- [14] Pierson, H. O. "*Handbook of chemical vapor deposition (CVD)*". William Andrew. (1999)
- [15] [https://www.semanticscholar.org/paper/Titanium-dioxide-\(tio2\)-sol-gel-coating-on-316-Aziz/694146446139429ecee0d93055690e75e5acf84/figure/10](https://www.semanticscholar.org/paper/Titanium-dioxide-(tio2)-sol-gel-coating-on-316-Aziz/694146446139429ecee0d93055690e75e5acf84/figure/10)
- [16] <https://www.researchgate.net/publication/372555350>
- [17] سقني ليلي، "تحديد خصائص أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) المطعم بالحديد"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2016/05/25
- [18] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. " *Sol-Gel science : The physics and chemistry of Sol-Gel processing*". Academic Press. (1990)
- [19] <https://elearning.univ-eloued.dz/mod/resource/view.php?id=15827>

[20] Y. Meftah, D. Bekker, B. Benhaoua, A. Rahal, " Post annealing effect on structural and optical properties of ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, vol. 13, no.2, pp465-474,2018.

[21] Stuart, B. H. "Infrared spectroscopy : Fundamentals and applications". Wiley(2004) .

[22] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, and J.R. Vyvyan,"Introduction to Spectroscopy (5<sup>th</sup> ed)", Cengage Learning,2013

[23] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. "Principles of instrumental analysis (6th ed.)". Cengage Learning(2007) .

[24] [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-UV-VIS-spectrophotometer\\_fig5\\_361102812](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-UV-VIS-spectrophotometer_fig5_361102812)

# الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة

ودراسة خصائصها

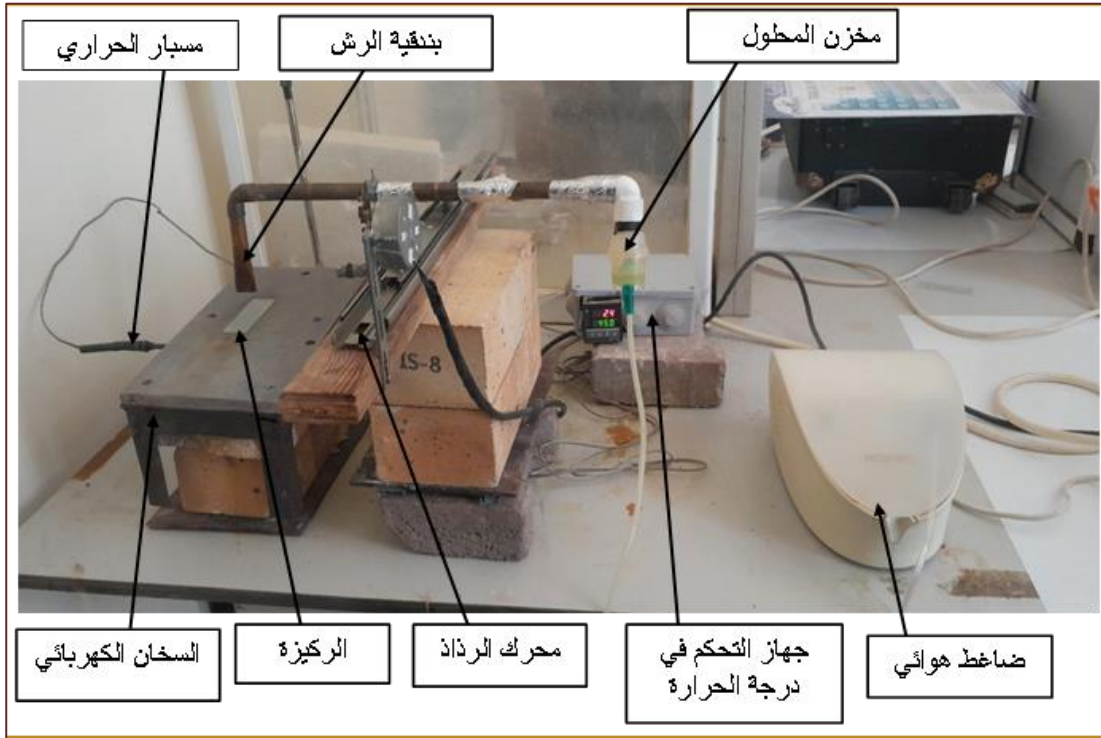
**III-1-1- تمهيد**

يتناول هذا الفصل الجانب التطبيقي من العمل، والمتمثل في ترسيب أغشية أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) المطعمة بعنصر النيكل (Ni) وذلك بهدف تحليل تأثير التطعيم على خصائص هذه الأغشية. تم تحضير الأغشية الرقيقة باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي على قواعد زجاجية، مع تغيير نسب النيكل المضافة، حيث تم اعتماد نسب تطعيم مختلفة وهي: 2%، 3%، 4%، 8% إذا تم تطرق الى وصف التجربة وجميع المراحل التي مرت بيها العملية.

يهدف هذا الجزء من الدراسة إلى تقييم تأثير هذه النسب على الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة من خلال توظيف عدد من تقنيات التحليل الفيزيائي أهمها الأشعة السينية (DRX) لتحديد البنية البلورية، والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) لقياس النفاذية وتحديد فجوة الطاقة.

**III-2-1- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي:****III-2-1- التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري الكيميائي:**

يوضح الشكل (III-1) المنظومة التجريبية والذي تم استخدامها لترسيب أغشية أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) المطعم بالنيكل Ni. حيث تم إنجازها بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levers) بجامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي.



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

حيث تعمل هذه المنظمة بخطوات التالية:

- 1- الركييزة: توضع فوق السخان الكهربائي.
- 2- السخان الكهربائي: تتطلب هذه التقنية بأن تكون الركييزة ذات درجة حرارة عالية قبل بداية الرش وذلك باستخدام السخان الكهربائي.
- 3- جهاز التحكم في درجة الحرارة: في البداية يكون السخان ذات درجة حرارة الغرفة والذي يظهر قيمتها عبر هذا الجهاز (حيث يربط بين السخان والجهاز تحكم في درجة الحرارة هو المسبار الحراري)، لرفع درجة حرارة السخان يستخدم هذا الجهاز.
- 4- مخزن المحلول: بعد تحضير محلول الرش المراد ترسيبه يوضع في هذا المخزن.
- 5- الضاغط الهوائي: يقوم بتحويل المحلول إلى رذاذ.
- 6- بندقية الرش: يتم رش المحلول على الركييزة باستخدام بندقية الرش. لرش المحلول على كامل الركييزة يستخدم محرك الرذاذ والذي بدوره يحرك بندقية الرش على كامل الركييزة.

### III-3- تحضير الاغشية الرقيقة لأكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل:

#### III-3-2- الشروط التجريبية للأفلام الرقيقة لأكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل:

للحصول على محلول أكسيد الحديد والتي تم استخلاصها من إذابة مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) في ماء مقطر بحجم 20ml وبتركيز (0.4 mol / l)، وذلك باستخدام جهاز الرش المغناطيسي الحراري. وهذا بالنسبة لأغشية أكسيد الحديد النقي. وفي حالة المطعمة تم استخدام محلول أكسيد الحديد بنفس التركيز السابق مطعم بالنيكل Ni المستخلص من نترات النيكل. كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط نذكر:

- درجة حرارة الركييزة تثبت في حدود ( $400^\circ C$ ).
- المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والركييزة (2.5cm).
- معدل الرش (5ml/h).

#### III-3-3- تحضير محاليل الرش:

##### III-3-3-1- تحضير محلول الرش النقي:

تم تحضير محلول الرش النقي عبر خطوات التالية:

- 1- وزن المادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) بواسطة ميزان حساس. تم حساب الوزن وفق العلاقة التالية:

$$m_{(FeCl_3 \cdot 6H_2O)} = C_{(Fe_2O_3)} \times V_{(H_2O)} \times M_{(FeCl_3 \cdot 6H_2O)} \quad (1- III)$$

حيث:

$m_{(FeCl_3 \cdot 6H_2O)}$ : كتلة كلوريد الحديد بـ g.

$C_{(Fe_2O_3)}$ : التركيز المولي وحدتها (mol/l).

الحجم الماء المقطر ب)  $V_{(H_2O)}$

الكتلة المولية لكلوريد الحديد وحدثها  $(g/mol)$  تساوي  $(g/mol)$  270.204 .

$$m_{(FeCl_3 \cdot 6H_2O)} = 0.4 \times 20 \times 10^{-3} \times 270.204$$

$$= 2.1616g$$

2- وضع الكمية الموزونة من مادة كلوريد الحديد في البيشر يحتوي على 20ml من ماء المقطر.

3- وضع البيشر في جهاز الرج المغناطيسي الحراري للحصول على محلول أكسيد الحديد متجانس بعد إذابة المادة كلوريد الحديد في الماء المقطر.



الشكل (2-III): يوضح مراحل تحضير محلول الرش الغير المطعم.

### III -3-3-2- تحضير محلول العينات المطعمة:

محلول الرش المطعم هو عبارة عن إضافة محلول لمحلول النقي. في هذه الحالة تم إضافة محلول نيكل (يسمى بمحلول التطعيم) لمحلول أكسيد الحديد النقي. تم تحضير محلول التطعيم بنفس الطريقة وبنفس التركيز  $(C_{(Ni)} = 0.4 (mol/l))$  لمحلول أكسيد الحديد النقي.

تم استخلاص النيكل من مادة نترات النيكل  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  ذات الكتلة المولية  $(M = 182.704 g/mol)$  وحسب العلاقة (III - 1) تم حساب كتلة المحلول التطعيم ووجدت  $m_{(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = 0.7308g$ . بحيث حجم الماء المقطر المستعمل لإذابة نترات النيكل هو 10ml. لتطعيم أكسيد الحديد بالنيكل استعملت نسب حجمية مختلفة تم حسابها بالعلاقة التالية:

$$\frac{V_{S_2}}{V_{S_1}} \times 100 = at\% \quad (2 - III)$$

حيث:

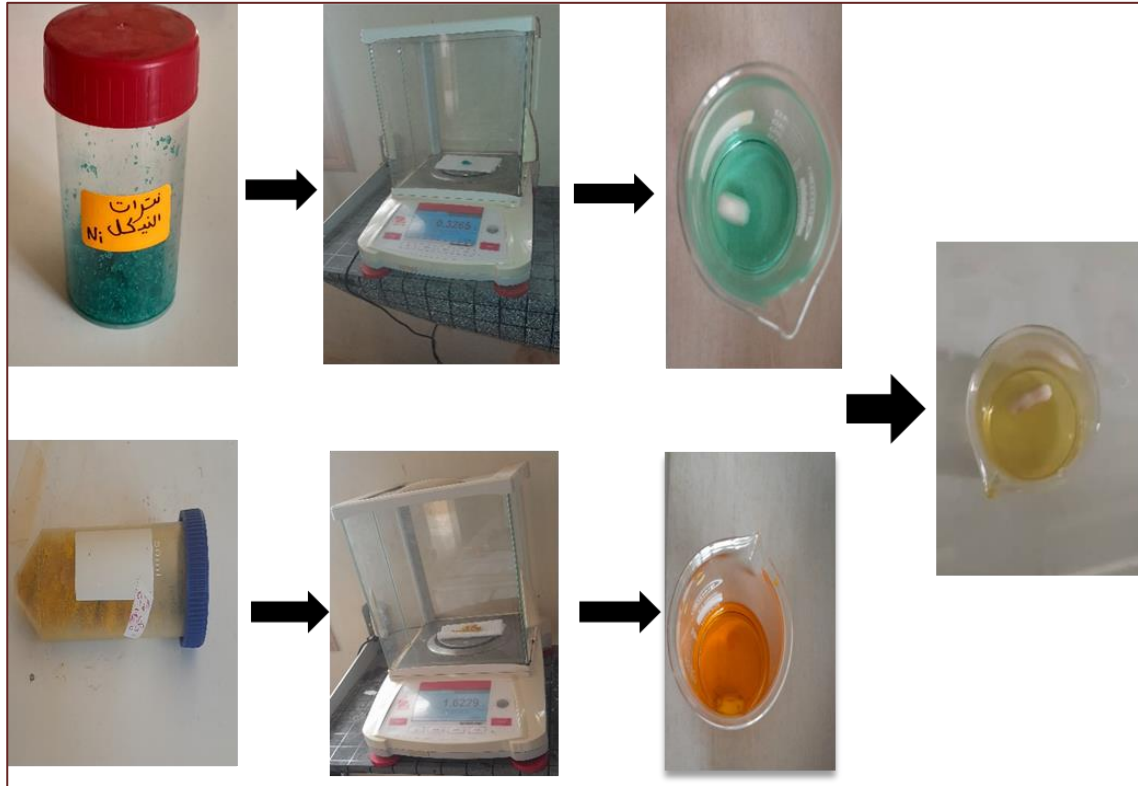
$V_{S_1}$ : حجم المحلول الاساسي (المحلول المذاب فيه كلوريد الحديد).

$V_{S_2}$ : حجم محلول التطعيم (المحلول المذاب فيه نترات النيكل).

$at$ : النسبة المئوية الحجمية للتطعيم.

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

8	4	3	2	$(Ni/Fe_2O_3)\%$
0.4	0.2	0.15	0.1	حجم المحلول المطعم (ml)



الشكل (III-3): يوضح مراحل تحضير المحلول المطعم.

### III-3-4- تحضير الركائز (قواعد الزجاجية):

تم استعمال ركائز زجاجية من النوع (Microscope Slide 7102) لها أبعاد  $(25.4 \times 76.2mm)$ ، تم تنظيف هذه الركائز بغمرها في محلول الايثانول ثم تنظيفها بالماء المقطر جيدا للتخلص من الرواسب لأن وجود هذه الرواسب يؤثر على خواص الطبقات المحضرة مع عدم لمسها باليد مباشرة.



الشكل (III-4): الركائز الزجاجية المستخدمة.

### III-3-5- المعالجة الحرارية:

بعد تحضير أغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل بتقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي قمنا بوضع الاغشية في الفرن الموضح في الشكل (III-5) عند درجة الحرارة  $550^{\circ}\text{C}$  لمدة تتراوح (1h:45min) [1]. بحيث تسمى هذه العملية بعملية التلدين الشرائح بحيث تهدف هذه العملية إلى تحسين الخصائص الفيزيائية من خلال تحسين التبلور المادة.



الشكل (III-5): فرن كهربائي من النوع Nabertherm.

### III-4- تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل من خلال استخدام تقنيات التحليل التالية:

❖ الأشعة السينية (DRX).

❖ الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

❖ الأشعة المرئية وال فوق البنفسجية (UV-Vis).

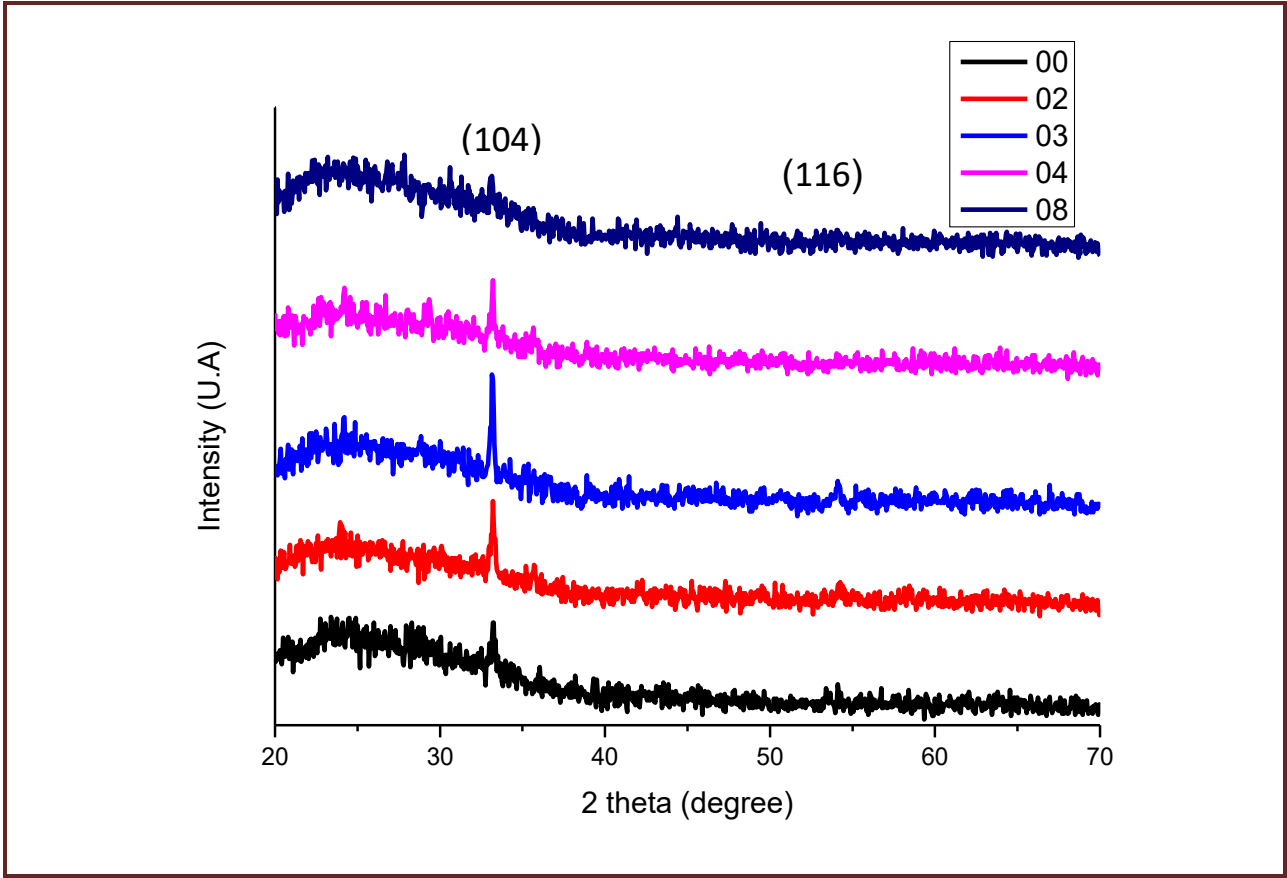
### III-4-1- الخصائص البنيوية:

#### III-4-1-1- انعراج الأشعة السينية:

يوضح الشكل (III-5) أطيف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعمة بالنيكل بالتراكيز % [3-2-4-8]، يمسح مجال الزاوي  $2\theta$  يتراوح بين  $20^\circ$  و  $70^\circ$ .

من خلال دراسة التحليلية لهذه الأطياف تم التعرف على مواقع القمم حيث تظهر هذه الأخيرة بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية بزوايا مختلفة على الغشاء. ظهرت قمة واحدة مشتركة لكل النسب بحيث تتوافق القمة المرصودة في مجال الزوايا  $[33.01^\circ - 33.26^\circ]$   $2\theta =$  توافق مع المستوى الشبكي لـ (104) وهذا يعني أن هذا الاتجاه هو السائد النمو أو الاتجاه المفضل لمستوي البلورة [1]، ولا يوجد تغير لهذا الاتجاه مع زيادة نسبة تطعيم النيكل لأغشية أكسيد الحديد ما عدا النسبة 8% والتي تظهر بشدة ضعيفة. كما نلاحظ ظهور عند نسب التطعيم 0%، 2%، 3% اتجاه (116) والتي توافق قيمة  $[54.18^\circ - 54.21^\circ]$   $2\theta =$  بشدة ضعيفة.

هذه النتائج تؤكد على أن الأغشية المحضرة لها بنية بلورية سداسية وهذه النتائج تتفق إلى حد ما مع البطاقة الدولية للقياسات ذات الرقم (JCPDS No: 01.073-2234) وتنتمي للزمرة الفضائية (N°. 167) (JCPDS :R- 3c [1]).



الشكل (III-6): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل بالنسب مختلفة.

### III-4-1-2- تحديد ثوابت الشبكة :

يعد التطعيم من بين العمليات التي تؤثر بشكل كبير على الخصائص البنيوية للمواد. في هذا الجزء سوف نتطرق إلى حساب قيم ثوابت الشبكة البلورية ( $c$ ) للأغشية أكسيد الحديد ذات البنية السداسية النقي والمطعم بالنيكل من خلال العلاقة التالية:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-III)$$

حيث تم حساب ثابت الشبكة  $d_{hkl}$  من علاقة براغ:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (4-III)$$

تم أيضا حساب حجم خلية الوحدة الاعتيادية لنظام البلوري للأغشية المحضرة ذات نظام سداسي بالعلاقة التالية:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (5-III)$$

يلخص هذا الجدول (III-2) جميع القيم المحسوبة نتيجة لتحليل الأشعة السينية للأغشية المحضرة:

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

at%	2θ	ν	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	ثوابت الشبكة	β(°)	D(nm)
0	33.1480 54.184	300.47	104 116	2.700 1.6912	a=5.026 c=13.73	0.787	10.26
2	33.2366 54.213	299.94	104 116	2.6922 1.6904	a=5.025 c=13.71	0.18	46.06
3	33.2610 54.213	300.47	104 116	2.6913 1.6904	a=5.026 c=13.73	0.2952	28.08
4	33.1985	300.85	104	2.6962	a=5.029 c=13.73	0.1968	42.12
8	33.0103	302.72	104	2.7103	a=5.038 c=13.77	0.0593	26,87

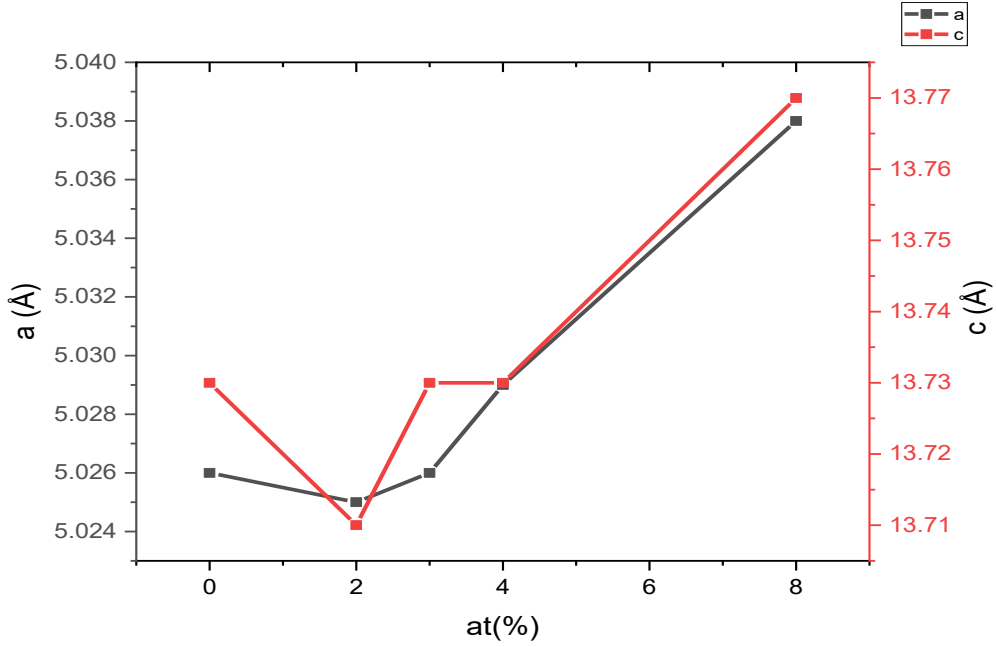
تظهر البطاقة JCPDS الخاصة بأكسيد الحديد أن الثوابت الشبكة النظرية الخاصة بهذه المادة هي  $(a_0 = 5.0325\text{Å}, c = 13.7404\text{Å})$  [1]. حيث يظهر الجدول (III-3) الأرتياب النسبي بين هذه القيم والقيم المتحصل عليها تجريبيا :

**الجدول (III-3):** يوضح الأرتياب النسبي بين ثوابت الشبكة المتحصلة عليها تجريبيا وثوابت الشبكة النظرية.

$\varepsilon_{cc}(\%) = \frac{ c - c_0 }{c_0} \times 100$	c(Å)	$c_0$ (Å)	$\varepsilon_{aa}(\%) = \frac{ a - a_0 }{a_0} \times 100$	a(Å)	$a_0$ (Å)	at%
0.076	13.73	13.7404	0.129	5.026	5.0325	0%
0.221	13.71	13.7404	0.148	5.025	5.0325	2%
0.076	13.73	13.7404	0.129	5.026	5.0325	3%
0.076	13.73	13.7404	0.069	5.029	5.0325	4%
0.215	13.77	13.7404	0.109	5.038	5.0325	8%

ومن خلال قيم الجدول (III-3) نلاحظ تقارب القيم لثوابت الشبكة البلورية النظرية والتجريبية، وهذا يدل على أن بلورة أغشية أكسيد الحديد لم تتأثر بتطعيم النيكل. كما يبين الشكل (III-7) منحنى تغير ثوابت الشبكة بدلالة نسب التطعيم، نلاحظ تناقص ضئيل لقيم ثوابت الشبكة عند النسبة 2% وهذا يؤكد على تقلص الخلية وذلك راجع لنصف القطر الأيوني لنيكل أقل من نصف قطر الأيوني للحديد  $(R_{Fe} = 1.26\text{Å}, R_{Ni^{+2}} = 0.69\text{Å})$ ، وهذا يدل على حدوث استبدال الأيونات الحديد  $Fe^{+3}$

بالنيكل  $Ni^{+2}$ ، ومن ثم نلاحظ تزايد لقيم ثوابت الشبكة عند باقي النسب بمقارنتها بالعينة المطعمة بالنسبة 2% وهذا راجع لزيادة نسب التطعيم أي أن عندما كانت نسبة التطعيم ضعيفة عند النسبة 2% حدثت عملية الشوائب إستبدالية وعند زيادة النسب أصبحت عملية الشوائب بينية مما أدى إلى زيادة في قيم ثوابت الشبكة.



الشكل (III-7): يوضح منحنى تغير ثوابت الشبكة (a و c) للبلورة أكسيد الحديد بدلالة النسب الحجمية للتطعيم بالنيكل.

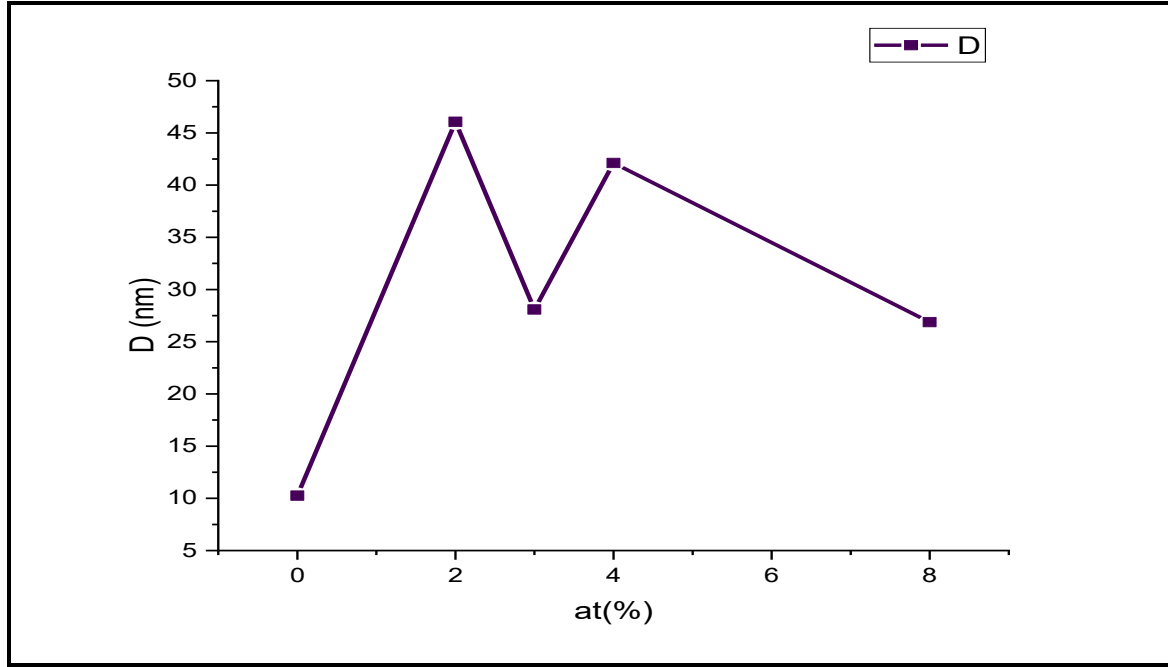
### III-4-1-3-القد الحبيبي :

تم حساب القد الحبيبي للعينات المدروسة بالعلاقة:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث  $\lambda$ : هي الطول الموجي للأشعة السينية  $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$ .

بالأخذ بعين الاعتبار أن الزاوية  $\theta$  تؤخذ بالرديان فإن قيم القد الحبيبي الموضحة في الشكل (III-8) والجدول (III-1). نلاحظ زيادة في القد الحبيبي عند التطعيم بالنسبة 2% حيث قدر بي 46.06nm نانومتر و4% قدر ب 42.12 nm. وتناقص في الحجم الحبيبي في كل من نسب التطعيم 3% و8%.

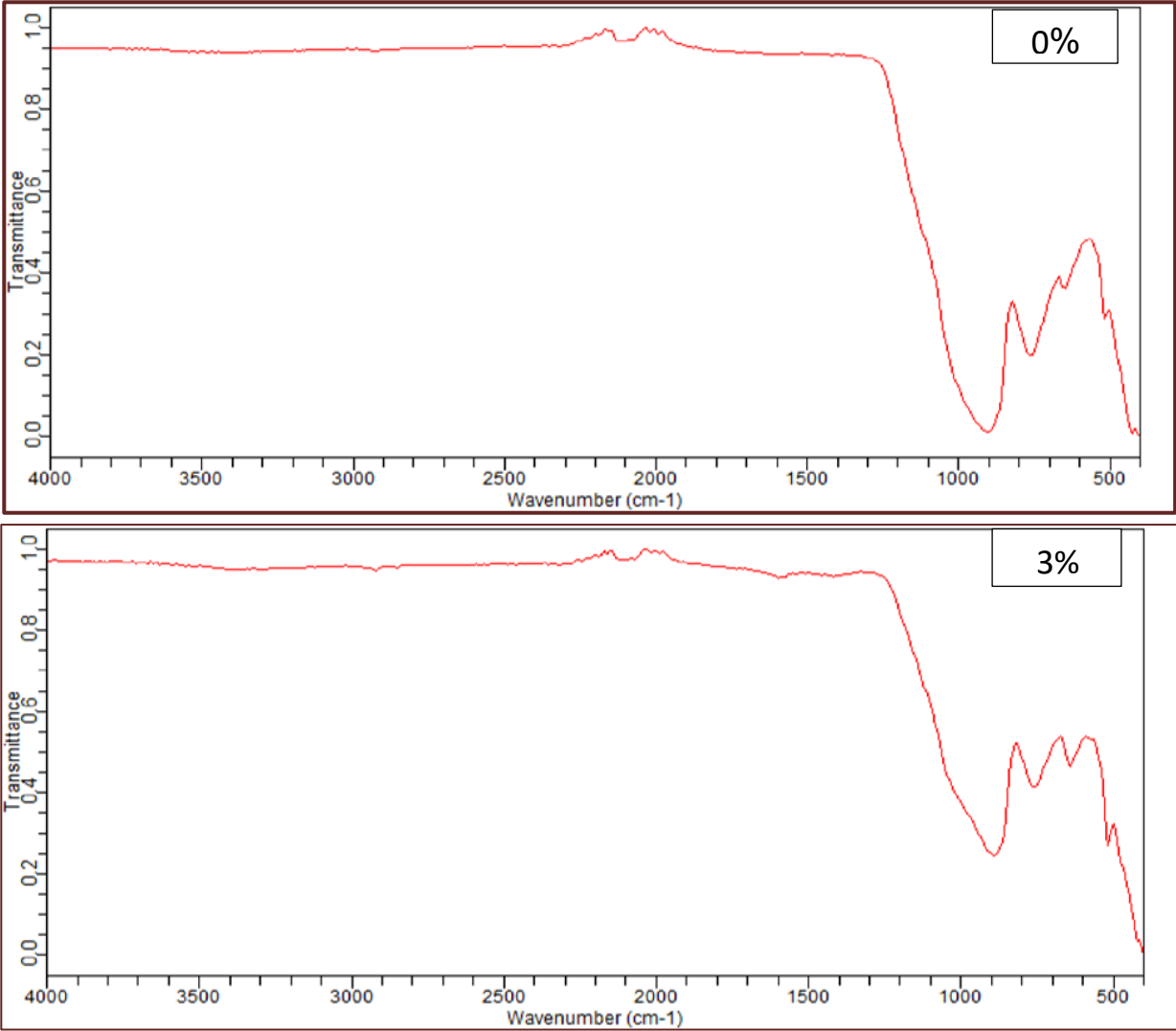


الشكل (III-8): يوضح تغيرات الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد الحديد بدلالة النسب الحجمية.

### III-4-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يوضح الشكل (III-7) منحنيات طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل في المجال الترددات  $[4000 - 500 \text{ cm}^{-1}]$ ، وذلك باستعمال الجهاز (Agilent Technologies Cary 630 FT-IR Vibration). أظهرت النتائج ظهور خمسة قمم عند  $(555, 625, 750, 900, 2100 \text{ cm}^{-1})$ ، حيث القمة عند  $555 \text{ cm}^{-1}$  تعكس اهتزازات التمدد (Stretching) لرابطة Fe-O في هيكل الهيماتيت ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) وهي قمة تمثل الرابط الأساسي بين ذرات الحديد والأكسجين في هذه المادة [4]. أما القمة عند  $672 \text{ cm}^{-1}$ ، فترتبط بتداخل اهتزازات التمدد والانحناء لرابطة Fe-OH و Ni-O مما يشير إلى تأثير التداخل النيكل في الشبكة البلورية للحديد، حيث تبدأ روابط النيكل مع الأكسجين بالظهور [4]. القمة عند  $750 \text{ cm}^{-1}$  تعزى إلى تمديد روابط Ni-O التي تظهر عندما يدخل النيكل في الشبكة البلورية لأكسيد الحديد، وتؤكد على تشكيل روابط جديدة بين النيكل والأكسجين [5]. والقمة عند  $900 \text{ cm}^{-1}$  تمثل اهتزازات تمديدية ومركبة من الروابط Fe-O-OH مما يشير إلى تداخل الروابط بين النيكل والحديد والأكسجين في الهيكل البلوري، ويعكس تأثير الزيادة في نسبة النيكل على البنية البلورية مع ظهور انحناءات في الروابط نتيجة لهذه التغييرات الهيكلية [6]، وأخيرا القمة عند  $2100 \text{ cm}^{-1}$  والتي تمثل الرابطة O-C-O [1].

بالمقارنة نتائج التي تحصلنا بدراسات سابقة (Wang et al (2009) Schleicher et al (2002) [8,7]، فإن اهتزازات Fe-O و Ni-O في الأطياف الأشعة تحت الحمراء تعتبر أساسية في تحديد الخصائص البلورية لأكسيد الحديد المطعم بالنيكل.



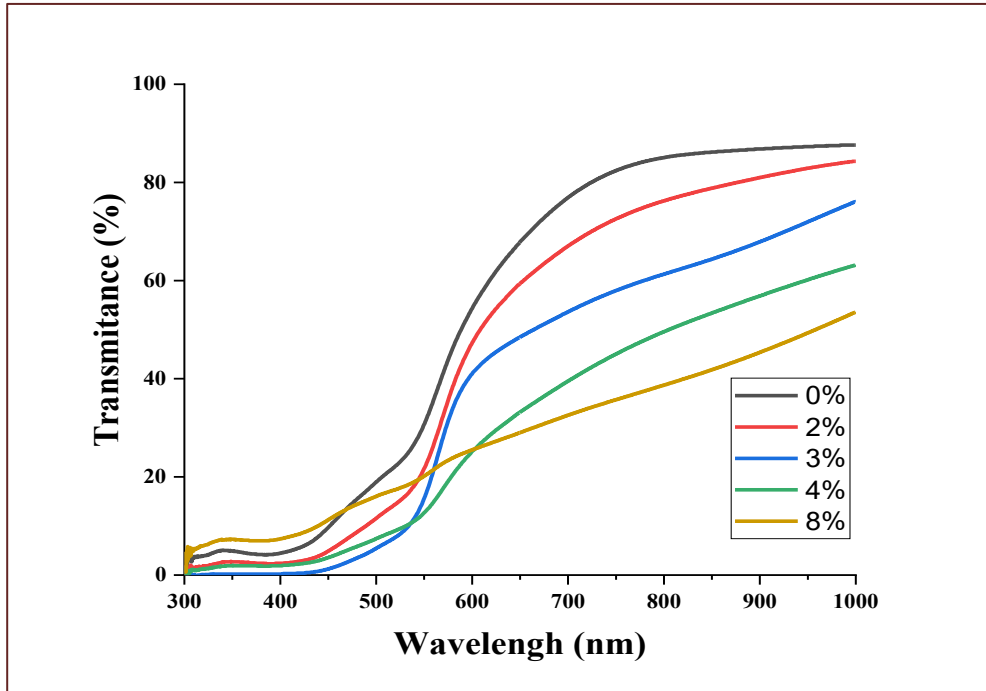
الشكل (III-9): يوضح طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل.

الجدول (III-4): يوضح الروابط الكيميائية الموافقة لكل قمة امتصاص للأشعة تحت الحمراء لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل.

العدد الموجي ( $cm^{-1}$ )	الرابط الكيميائية
555	<i>Fe - O</i>
625	<i>Fe - O</i>
750	<i>Ni - O</i>
899	<i>Fe-O-OH</i>
2100	<i>O-C-O</i>

**III-4-3- الخصائص الضوئية :****III-4-3-1-النفاذية (T):**

خضعت شرائح المرسبة الى معالجة ضوئية بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتج عنها طيف النفاذية في الشكل (III-10) ضمن المجال [300-1000nm] لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل، من خلال النتائج المتحصل عليها تأخذ النفاذية أقل قيمة لها في منطقة أطوال الموجية فوق البنفسجية ضمن المجال [300-400nm] وهذا يدل على الإمتصاص العالي للفوتونات الساقطة على الغشاء، ومن ثم تبدأ تدريجيا بزيادة تبعاً لزيادة الطول الموجي في المنطقة المرئية. وتزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية المرئية [550-620nm] وتسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية، وهذا يدل على أنها شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة، ومن ثم نلاحظ زيادة بطيئة للنفاذية لكل النسب عند المجال المرئي وتحت الحمراء القريبة [620-1000nm] [9].

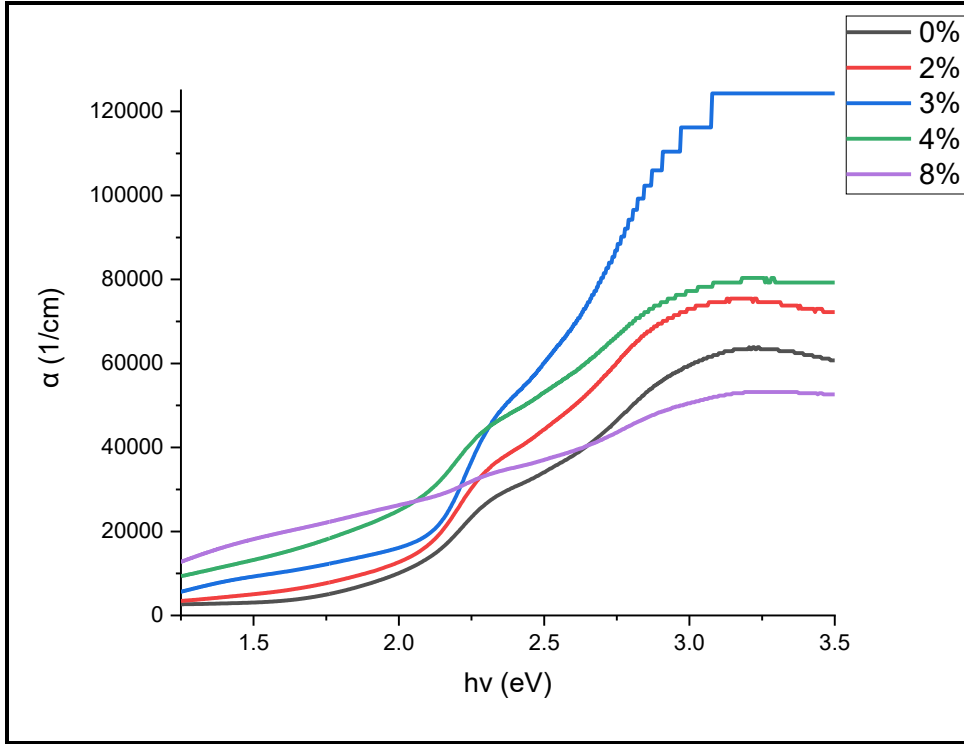


الشكل (III-10): يوضح تغيرات النفاذية لأغشية أكسيد الحديد بدلالة الطول الموجي.

**III-4-3-3- معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ):**

تم حساب قيم معامل الإمتصاص لجميع أغشية أكسيد الحديد الثلاثي المطعمة والنقية باستخدام العلاقة (II-5) والتي تم اعتمادها لرسم منحنيات بيانية، كما هو موضح في الشكل (III-11) من خلال الشكل المقابل نلاحظ أن معامل الإمتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتونات، ويفسر هذا التزايد في قيم معامل الإمتصاص الى أن التطعيم أدى الى زيادة قيمة فجوة الطاقة البصرية وبالتالي زيادة حاملات الشحنة وحصول

انتقالات مباشرة. وهذا ما يتوافق مع نشرات سابقة حديثة أكدت أن تطعيم أكسيد الحديد الثلاثي بالنيكل يؤدي الى تحسين الإمتصاص البصري نتيجة لزيادة فجوة الطاقة البصرية، مما يسهل الانتقالات الكترونية المباشرة ويزيد من حوامل الشحنة [10].

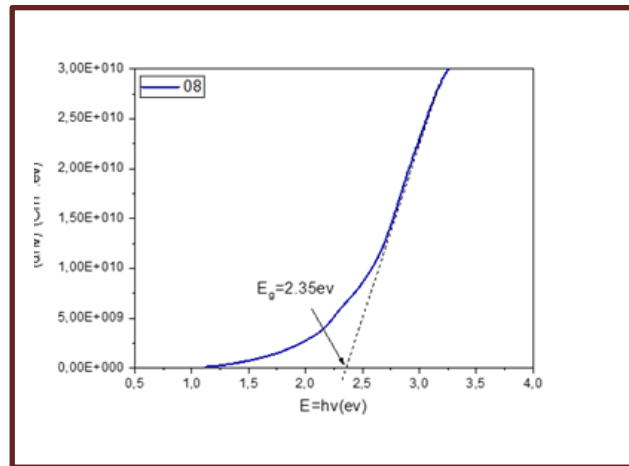
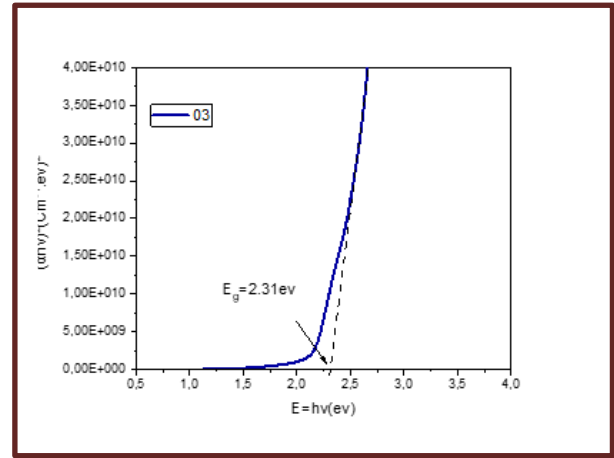
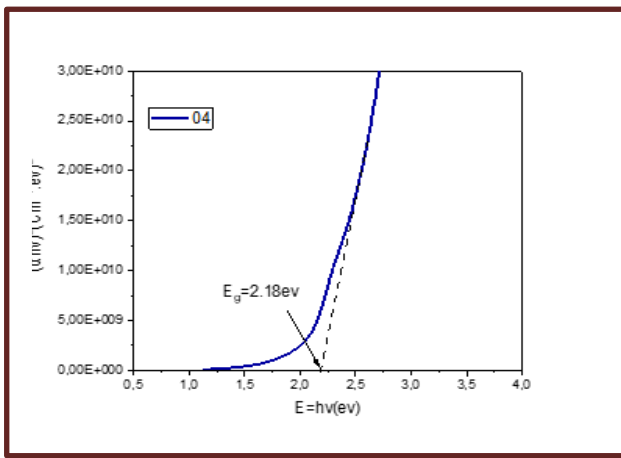
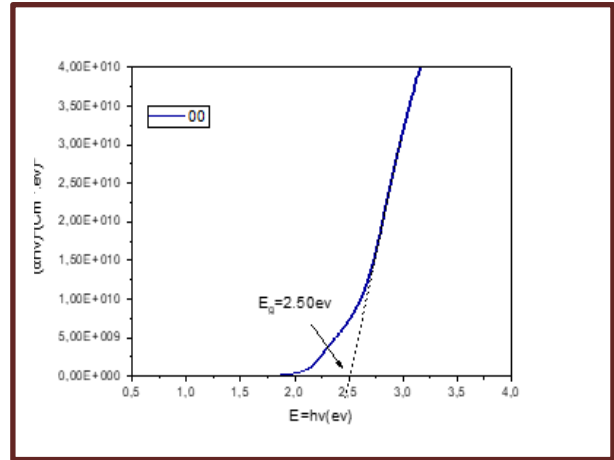
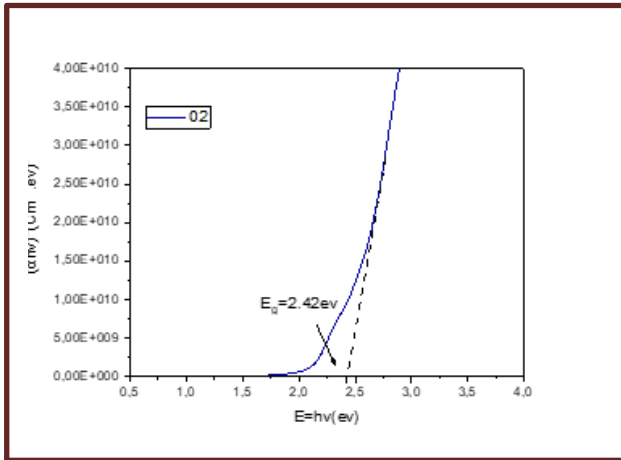


الشكل (III-11): يوضح منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون  $h\nu$ .

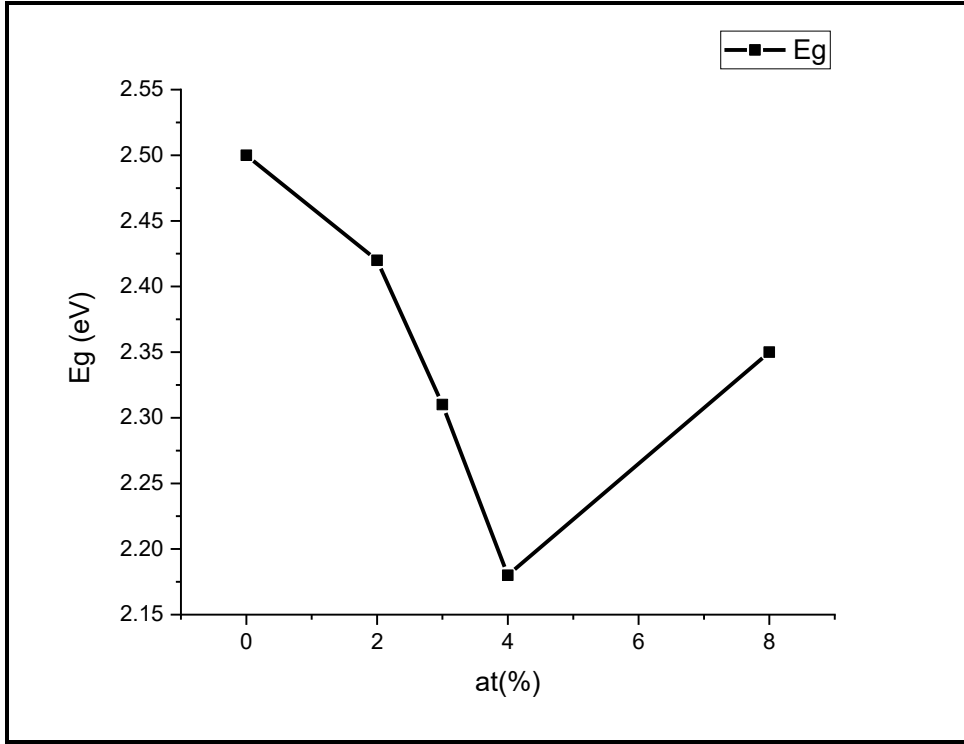
### III-4-3-4- الفاصل الطاقي:

إن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي  $h\nu < E_g$  وماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها،  $h\nu > E_g$  تم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة Tauc انطلاقاً من رسم منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  كدالة لطاقة الفوتون  $h\nu$  ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون عند  $0 = (\alpha h\nu)^2$  تعبر نقطة تقاطع هذه على قيمة الفاصل الطاقي للانتقال المباشر المسموح كما يوضح الشكل (III-12) تحدد قيمة الفاصل الطاقي أو العصابة الممنوعة من خلال العلاقة (II-6) والنتائج المحصل عليها موضحة في المنحنى الشكل (III-13).

من خلال طيف النفاذية لأغشية أكسيد الحديد النقي يظهر الفاصل طاقي قيمة  $2.5\text{eV}$  أما الفاصل الطاقي لأكسيد الحديد المطعم بالنيكل بنسب مختلفة، تظهر تذبذب في قيمة الفاصل الطاقي نتيجة إستبدال شوارد الحديد بشوارد النيكل هذه الأخيرة توفر لنا روابط حرة تولد لنا فجوات التي بدورها تساهم في تشكيل مستويات طاقيّة بجوار عصابة التكافؤ. حسب المنحنى المبين في الشكل (III-13) نلاحظ تناقص في قيم فجوة الطاقة مع زيادة نسبة التركيز الى غاية النسبة 4% من ثم ترجع في زيادة عند النسبة 8% [11][12][13].



الشكل (12-III): توضح منحنيات تغير  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $h\nu$ .



الشكل (III-13): منحنى تغيرات فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم بالنيكل.

### III-5- الخاتمة:

تم خلال هذا الفصل عرض العمل التجريبي لتحضير شرائح أكسيد الحديد المطعم بالنيكل عبر تقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي، وعرض مختلف الخصائص الفيزيائية للعينات ولإعطاء العمل قيمة علمية ثم مقارنة النتائج المتحصل عليها بنشریات علمية سابقة. وقد حصلنا من خلال نتائج الأشعة تحت الحمراء على أربعة قمم وأيضاً وجدنا من خلال تحاليل الأشعة السينية أن الاتجاه المفضل هو (104)، وقيم الفاصل الطاقى تتراوح بين [2.18-2.5eV] كما أظهرت النتائج التحليل الضوئي أن النفاذية تتناقص بزيادة نسبة التطعيم وشهدت أعلى نسبة لها 86.1%.

## قائمة المراجع الفصل الثالث

- [1] Y. Meftah, D. Bekker, B. Benhaoua, A. Rahal, " Post annealing effect on structural and optical properties of ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, vol. 13, no.2, pp465-474,2018.
- [2] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/ionicradius.html>
- [3] <https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii>
- [4] Soheil Sobhanardakani a,\*, Azadeh Jafari b, Raziye Zandipak a, Alireza Meidanchi " Removal of heavy metal (Hg(II) and Cr(VI)) ions from aqueous solutions using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> thin films as a novel adsorbent . " Process Safety and Environmental Protection Volume 120, November 2018, Pages 348-357
- [5] Gh. Chizari Fard1, M. Mirjalili1, F. Najafi "Preparation of nano-cellulose/A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanofiber for the cationic dyes removal: Optimization characterization, kinetic, isotherm and error analysis " Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special issue L (pp. 251 – 261) 2018
- [6] S. G. Wang, M. Fang, X. Wang, W. Cai, "Water bath synthesis and enhanced photocatalytic performances of urchin-like micro/nanostructured  $\alpha$ -FeOOH", Journal of Materials Research, vol. 30, no. 9, pp.1381-1389, May 2015
- [7] WANG, Y., ZHANG, D., & LI, X. (2009). Synthesis and Characterizations of Fe-Doped Ni O Nanoparticles and Their Potential Photocatalytic Dye Degradation Activities. Sustainability, 15(19), 14552. DOI: 10.3390/su151914552
- [8] SCHLEICHER, E., KUMAR, P., & NATARAJAN, T. S. (2002). FTIR Studies of Ni Substituted Mn-Zn Ferrite Nanoparticles. Applied Physics Research, 1(1), 4145
- [9] **A.H. Kadhim, N. B. Hasan** "Optical Constants of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique", JUBPAS, vol. 26, no. 10, pp. 224–232, Dec. 2018
- [10] M.et al.". structural, optical and electrical properties of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared byspraysis. ACS Omega, 2023.<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c01727>
- [11] Zhang, J. W., et al. (2019). Increasing sensing sensitivity of the Fe- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (104) surface by hydrogenation and the sensing reaction molecule mechanism. Sensors and Actuators B: Chemical, 284, 1-8.

- [12] Zhang, Y., et al. (2019). Structural and magnetic properties study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{FeO}_4$  nanocomposites. *Crystals*, 11(6), 613
- [13] Tauc, J., Grigor vici, R., & Vance, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge. *Physica Status Solidi (b)*, 15(2), pp. 627

# الخاتمة العامة

## خاتمة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية حول الاكاسيد الناقلة الشفافة عامة وأكسيد الحديد خاصة. يعد تطوير الأغشية الرقيقة محورا أساسيا في الأبحاث المعاصرة، نظرا لما تتميز به من خصائص فيزيائية وكيميائية، وهناك عدة طرق لتحضيرها من بين هذه الطرق الرش بالانحلال الحراري الكيميائي والتي تم استخدامها في هذا العمل لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل عند درجة الحرارة (400°C).

تم تحضير أغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالنيكل بنسب (2%-3%-4%-8%) حيث استعملنا كلوريد الحديد ( $FeCl_3 * 6H_2O$ ) كمصدر لأكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) و نترات النيكل ( $(Ni(NO)_3)_2 * 6H_2O$ ) كمصدر للنيكل Ni. كما تمت دراسة الخصائص البنوية باستعمال جهاز DRX و FT-IR والضوئية باستعمال مطياف UV-Vis للأغشية المحضرة، يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي:

### ❖ إنعراج الاشعة السينية DRX:

أظهرت نتائج انعراج الاشعة السينية DRX بأن ثوابت الشبكة البلورية للأغشية المحضرة موافقة تقريبا مع نتائج النظرية لأغشية أكسيد الحديد وهذا يدل على أن التطعيم بالنيكل بنسب (2%-3%-4%-8%) لم يؤثر على البنية الأساسية لبورة أغشية أكسيد الحديد ذات البنية سداسية كما أظهرت أن الاتجاه المفضل للأغشية المحضرة هو (104) حيث شهد أعلى قيمة له عند النسبة 3%. كما لاحظنا تزايد في الحجم البلوري مع زيادة نسب التطعيم ماعدا النسبة 2% شهدت انخفاضا في الحجم البلورية بالنسبة للعينة النقية. كما سجلت القد الحبيبي قيم محصورة بين (10.26-46.06nm).

### ❖ مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR:

تمت تحديد الروابط الكيميائية باستعمال هذه التقنية حيث ظهرت وجود ثلاثة روابط كيميائية، الأولى تعود إلى Fe-O عند العدد الموجي ( $625cm^{-1}$ ،  $555cm^{-1}$ )، والرابطة الثانية عند التردد ( $750cm^{-1}$ ) تعود إلى الرابطة ( $Ni-O$ )، أما الرابطة الثالثة قد تعود الى الرابطة ( $Fe-O-OH$ ) عند التردد ( $899cm^{-1}$ ).

### ❖ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis:

أظهرت نتائج الاشعة فوق البنفسجية والمرئية في مجال الاطوال الموجية [300-1000nm]. على أن الاغشية المحضرة تمتلك امتصاصية عالية في مجال الاشعة فوق البنفسجية كما يقابلها نفاذية منخفضة جدا ثم تبدأ النفاذية بتزايد تدريجيا في المجال المرئي، كما سجلت أعلى قيمة لنفاذية عند النسبة 0% والتي توافق قيمة النفاذية 86.1% في المجال المرئي والاشعة تحت الحمراء القريبة [620-1000nm]. كما سجلت قيم فجوة الطاقة قيم محصورة بين (2.18-2.5eV) حيث لاحظنا تناقص في قيم فجوة الطاقة بزيادة نسب التطعيم الى غاية النسبة 4% وهذا يدل على تحسن الموصلية الكهربائية ومن ثم تزايدت عند نسبة 8% .

نأمل مستقبلا بدراسة الخصائص البنوية والضوئية لأغشية أكسيد الحديد الثلاثي المطعم بالنيكل بنسب مختلفة (مثل: 1%، 2%) ودراسة الخصائص الكهربائية لهذه الأغشية. كما نأمل بدراسة أغشية أكسيد الحديد الثلاثي بتطعيم بمركبات أخرى كالفصدير Sn نظرا لأهمية الخواص الفيزيائية الذي يمتلكها.



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## المخلص

تمكنا في هذا العمل من تحضير الأغشية رقيقة لأكسيد الحديد الثلاثي  $Fe_2O_3$  النقي والمطعم بالنيكل Ni بنسب مختلفة (2%، 3.4%، 8%)، باستعمال طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري عند درجة الحرارة  $400^{\circ}C$  بتركيز  $0.4\text{mol/l}$ . الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تطعيم النيكل على الخصائص الضوئية والبنوية لشرائح أكسيد الحديد عن طريق إنعراج الأشعة السينية DRX والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والأشعة فوق البنفسجية والمرئية. حيث أظهرت النتائج الأشعة السينية تشكل الطور ألفا لأكسيد الحديد وتأخذ المستوي (104) كاتجاه المفضل للنمو وعدم تأثر البنية البلورية بتطعيم بعنصر النيكل. الحجم الحبيبي للشرائح الرقيقة يتراوح بين (10.26-46.06) نانومتر هذه القيم تتعلق بطبيعة تعامل الشبكة البلورية المضيئة مع الذرات الشائبة. قيمة فجوة الطاقة تتراوح بين (2.18-2.5eV). كما أظهرت النتائج التحليل الضوئي أن النفاذية تتناقص بزيادة نسبة التطعيم وشهدت أعلى نسبة لها 86.1%.

**الكلمات المفتاحية:** الأغشية الرقيقة، أكسيد الحديد، النيكل، الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

## Abstract

In this work, we successfully prepared thin films of pure hematite ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) and nickel-doped  $Fe_2O_3$  with different doping ratios (2%, 3.4%, and 8%) using the spray pyrolysis technique at a substrate temperature of  $400^{\circ}C$  and a precursor concentration of  $0.4\text{mol/l}$ . The aim of this study was to investigate the effect of nickel doping on the optical and structural properties of iron oxide films. The characterization techniques used included X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and UV-Visible spectroscopy.

The XRD results revealed the formation of the alpha phase ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), with the (104) plane as the preferred growth orientation, and showed that the crystal structure was not affected by nickel doping. The grain size of the thin films ranged between 10.26 and 46.06 nm, depending on how the host crystal lattice interacted with the dopant atoms. The optical band gap values varied between 2.5 eV and 2.18 eV. Optical analysis also showed that transmittance decreased with increasing doping ratio, with the highest transmittance recorded at 86.1%.

**Keywords:** Thin film, iron oxides, nickel, spraying pyrolysis.