



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي



كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب

قسم: الفيزياء

رقم التسلسل

اطروحة:

مقدمة للحصول على شهادة دكتوراه العلوم

الميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء المواد

من اعداد الطالب: عميار علي

العنوان:

تحضير ودراسة خصائص أغشية رقيقة لبعض الأكاسيد ثنائية
التركيب صالحة التطبيق في مجال الإلكترونيات الضوئية

نوقشت يوم : 12 / 12 / 2024.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة حمة لخضر الوادي	أستاذ تعليم عال	رحومة فرحات
مؤطرا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذ تعليم عال	عقبة بلحسن
مؤطرا مساعدا	جامعة حمة لخضر الوادي	أستاذ محاضر. أ.	غوقالي مبروك
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر. أ.	بن حميدة سفيان
مناقشا	جامعة حمة لخضر الوادي	أستاذ محاضر. أ.	باقي محمد
مناقشا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذ محاضر. أ.	ديحة عبد الله
مدعوا	جامعة حمة لخضر الوادي	أستاذ محاضر. ب.	غانى ريحية

الموسم الجامعي 2025/2024

أنجز هذا العمل في مخبر استغلال وتنمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) .

الإهداء

يشرفني ويسعدني أن أهدي هذا العمل:

❖ إلى والدي الكريمين لتشجيعهم ودعمهم الدائم لي لإنجاز هذا العمل.

❖ إلى إخوتي و أخواتي متمنيا لهم التوفيق و النجاح.

❖ إلى عائلتي الصغيرة.

❖ و إلى كل من دعمني.

شكر و تقدير

بداية أشكر الله الذي منحني القوة والصبر لإتمام هذا العمل المتواضع.

كما أتوجه بشكري وكل امتناني إلى:

الأستاذ المؤطر "**بلحسن عقبة**" أستاذ التعليم العالي بجامعة محمد خيضر بسكرة لقبوله للإشراف على مذكرة تخرجي.

مساعد المؤطر الأستاذ "**غوقالي مبروك**" أستاذ محاضر أ.ب. بجامعة حمة لخضر الوادي على جهوده المبذولة و نصائحه وتوجيهاته لإنجاح هذا العمل.

الأساتذة: "**احميم رشيد**" أستاذ محاضر أ.ب. بجامعة حمة لخضر، "**ريحية غاني**" أستاذ محاضر ب.ب. بجامعة حمة لخضر، "**سليمانى ادريس**" أستاذ محاضر ب.ب. بجامعة قاصدي مرباح ورقلة، "**عزاوي محمد**" أستاذ محاضر ب.ب. بجامعة غرداية "**سبع يحي**" أستاذ محاضر أ.ب. بجامعة غرداية على تعاونهم الدائم معي.

كما أتقدم بشكري لرئيس لجنة المناقشة "**رحومة فرحات**" أستاذ التعليم العالي بجامعة حمة لخضر الوادي وأعضاء اللجنة "**بن حميدة سفيان**" أستاذ محاضر أ.ب. بجامعة قاصدي مرباح ورقلة، "**باقي محمد**" أستاذ محاضر أ.ب. بجامعة حمة لخضر الوادي، "**ديحة عبد الله**" أستاذ محاضر أ.ب. بجامعة محمد خيضر بسكرة و الأستاذ "**غاني ربيعة**" كمدعو على تشريفهم لي بقبول المشاركة في لجنة المناقشة وإفادتنا بتصحيحاتهم وتوجيهاتهم القيمة من أجل إثراء هذا العمل.

و الشكر الموصول أيضا لجميع أعضاء مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية "LEVRES" بجامعة الوادي، وعلى رأسهم مدير المخبر الأستاذ الدكتور "**رحومة فرحات**" لتوفيره الجو الملائم والإمكانيات اللازمة لإتمام هذا العمل، وسهره الدؤوب من أجل السير الجيد للمخبر، دون أن ننسى مهندس المخبر "**فدة عثمان**" لسهره على الأمور التنظيمية للمخبر.

أتقدم أيضا بالشكر الجزيل للمهندس "**طليبة علي**" بمخبر الموارد الصحراوية و تثمينها و تكنولوجياتها "VTRS" بجامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي، على قياس التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية. أتقدم أيضا بالشكر الجزيل للمهندسة "**ترعة حفيظة**" مهندسة بمخابر الكيمياء بجامعة الشهيد حمة لخضر، على إجرائها لنا لقياسات الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

كذلك أتقدم بالشكر الجزيل للأساتذة مخبر الكيمياء بجامعة حمة لخضر، على القيام بقياسات التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطيافية قياس التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV – VIS).

وفي النهاية أود أن أشكر كل من ساهم بشكل مباشر أو غير مباشر في نجاح هذا العمل.

فهرس المحتويات

	الإهداء
	شكر و تقدير
I	فهرس المحتويات
V	قائمة الصور و الأشكال
VIII	قائمة الجداول
IX	قائمة الترميزات
X	الاختصارات
1	مقدمة عامة
الفصل 1: دراسة خصائص وتطبيقات الأكاسيد الشفافة	
8	1.1 مقدمة
8	2.1 تعريف أكسيد النيكل NiO
9	3.1 البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO
10	4.1 العيوب والشوائب في بلورات NiO
11	5.1 الخصائص البصرية لأكسيد النيكل
12	6.1 الخصائص الإلكترونية و الكهربائية لأكسيد النيكل NiO
14	7.1 تطبيقات لأكسيد النيكل NiO
14	1.7.1 الخلايا الكهروضوئية
15	2.7.1 مستشعرات الغاز
15	3.7.1 بطاريات
16	4.7.1 المكثفات الفائقة
16	5.7.2 أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs)
16	8.1 مراجعة الأعمال السابقة المنجزة على الأغشية الرقيقة المعتمدة على NiO
23	9.1 أكسيد الزنك ZnO
24	10.1 الخصائص البنيوية
25	11.1 عيوب في بلورات أكسيد الزنك ZnO
26	12.1 البنية الإلكترونية للفاصل الطاقى لأكسيد الزنك ZnO
27	13.1 الخصائص البصرية لأكسيد الزنك ZnO
28	14.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك ZnO
29	15.1 مجالات تطبيق الأغشية الرقيقة ZnO
29	1.15.1 الخلايا الضوئية
29	2.15.1 الكاشف ضوئي
30	3.15.1 الثنائيات الباعثة للضوء
30	4.15.1 أكسيد شفاف موصل
30	5.15.1 مستشعرات الغاز
31	6.15.1 واقى ضوئي (بولي كربونات)
31	16.1 أكسيد النحاس CuO
32	17.1 التركيب البلوري للأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس CuO
34	18.1 الخصائص البصرية لـ CuO
35	19.1 الخواص الكهربائية لأكسيد النحاس CuO
36	20.1 مراجع الفصل الأول
الفصل 2: طرائق ترسيب وتوصيف الأغشية الرقيقة	
44	1.2 المقدمة

44	2.2 تعريف أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs)
45	3.2 ترسيب الأغشية الرقيقة
46	4.2. طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة
47	1.4.2 تقنية الانحلال الحراري بالرش الكيميائي (SPT)
47	1.1.4.2 مبدأ العمل (SPT)
49	2.4.2 مخطط الانحلال الحراري وتشكيل أغشية رقيقة
49	1.2.4.2 انحلال المحلول الملحي المعدني
49	2.2.4.2 نقل الهباء الجوي للقطرات
50	3.2.4.2 تحلل المحلول الملحي المعدني لبدء نمو الغشاء
51	5.2 العوامل المؤثرة على عملية الانحلال الحراري بالرش
52	6.2 عملية نمو الأغشية الرقيقة
52	7.2 آليات تكوين الأغشية الرقيقة
53	1.7.2 التكتيف
53	2.7.2 التنوي
53	3.7.2 النمو
54	8.2 تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة
54	1.8.2 طريقة فرق الوزن
	9.2 التوصيف البنيوي
55	1.9.2 تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)
56	1.1.9.2 المعلومات البنيوية المستنتجة من حيود الأشعة السينية
56	1.1.1.9.2 ثوابت الشبكة a و c
57	2.1.1.9.2 القدر الحبيبي D
58	3.1.1.9.2 معامل التشكل $TC(hkl)$
58	4.1.1.9.2 كثافة الانحلال δ
58	5.1.1.9.2 التشوه المتوسط ϵ
59	10.2. التوصيف البصري
59	1.10.2 التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية (UV – visible)
60	2.10.2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
61	3.10.2 معامل الانكسار n
61	4.9.2 تحديد معامل الامتصاص
63	5.10.2 تحديد الفاصل الطاقي E_g
63	6.10.2 طاقة أورباخ E_{U}
65	11.2 التوصيف السطحي
65	1.11.2 الماسح المجهر الإلكتروني (SEM)
66	12.2 تقنيات توصيف مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
66	1.12.2 أساسيات تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)
67	2.12.2 مبدأ عمل تقنية (FTIR)
69	13.2 مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية
69	1.13.2 مبدأ عمل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)
71	14.2 مراجع الفصل الثاني

الفصل 3: تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لخلائط NiO مع ZnO

77	1.3 مقدمة
77	2.3 العمل التجريبي
77	1.2.3 ترسيب الأغشية بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري
78	2.2.3 التركيب التجريبي للرش بالانحلال الكيميائي الحراري
79	3.2.3 خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة
79	1.3.2.3 تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية ZnO و NiO
81	2.3.2.3 تهيئة القواعد الزجاجية
82	3.3.2.3 قواعد ترسيب الأغشية الرقيقة على القواعد الزجاجية
82	3.3 النتائج والمناقشات
82	1.3.3 الأجهزة والقياسات التجريبية
83	2.3.3 الخصائص البنيوية
86	3.3.3 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
87	4.3.3 نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) لخلائط الأغشية الرقيقة من ZnO/NiO
90	5.3.3 الخصائص المورفولوجية
90	6.3.3 الخصائص البصرية
91	1.6.3.3 النفاذية
91	2.6.3.3 الامتصاصية
92	3.6.3.3 الفاصل الطاقي E_g
93	4.6.3.3 طاقة أورباخ E_u
94	5.6.3.3 معامل الانكسار n
95	4.3 مطابقة دراسات البحوث السابقة مع دراسة أطروحتنا
97	5.3 مراجع الفصل الثالث
الفصل 4: تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لخلائط NiO مع CuO	
100	1.4 تحضير المحاليل الكيميائية
101	2.4 النتائج و المناقشات
101	1.2.4 الخصائص البنيوية
104	2.2.4 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
105	3.2.4 نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) لخلائط الأغشية الرقيقة من CuO/NiO
107	4.2.4 الدراسة المورفولوجية
108	5.2.4 الخصائص البصرية
108	1.5.2.4 النفاذية
109	2.5.2.4 الامتصاصية
109	3.5.2.4 الفاصل الطاقي E_g
110	4.5.2.4 طاقة أورباخ E_u
111	5.5.2.4 معامل الانكسار n
112	3.4 مطابقة دراسات البحوث السابقة مع دراسة أطروحتنا
114	4.4 مراجع الفصل الرابع
116	خلاصة عامة
	الملحق
	الملخص

قائمة الصور و الأشكال

صور و أشكال الفصل 1		
9	الهيكل البلوري المكعب لأكسيد النيكل NiO.	الشكل (1.1)
10	بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل NiO .	الشكل (2.1)
11	أنواع العيوب النقطية داخل بلورة NiO.	الشكل (3.1)
12	طاقة تكوين الفجوات الأيونية و الكاتيونات (الموجبة) في NiO.	الشكل (4.1)
13	مستويات الطاقة لأكسيد النيكل NiO.	الشكل (5.1)
14	مبدأ التحويل الكهروضوئي.	الشكل (6.1)
15	رسم تخطيطي لبنية الخلية الشمسية.	الشكل (7.1)
23	الشكل الطبيعي لكتلة من أكسيد الزنك ZnO.	الشكل (8.1)
25	الهيكل البلوري السداسي (HCP) لأكسيد الزنك ZnO.	الشكل (9.1)
26	مستويات العيب المحسوب في أغشية ZnO الرقيقة .	الشكل (10.1)
26	بنية نطاقات طاقة أكسيد الزنك ZnO .	الشكل (11.1)
29	رسم تخطيطي لخلية تستند إلى CIGS باستخدام ZnO.	الشكل (12.1)
31	مسحوق أكسيد النحاس CuO.	الشكل (13.1)
33	البنية البلورية لـ CuO موضحة بأربع خلايا وحدة.	الشكل (14.1)
33	البنية البلورية لـ CuO موضحة بخلية وحدة.	الشكل (15.1)
35	بنية الفاصل الإلكتروني وكثافة حالات CuO المحسوبة بواسطة DFT برنامج (Siesta).	الشكل (16.1)
صور و أشكال الفصل 2		
46	رسم تخطيطي يوضح ترسب الغشاء الرقيق على ركيزة زجاجية.	الشكل (1.2)
47	رسم تخطيطي لبعض عمليات الترسيب الكيميائي.	الشكل (2.2)
49	مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (SPT).	الشكل (3.2)
50	قطرات الانحلال الحراري بالرش التي تعدل ما إذا كانت درجة الحرارة أو حجم القطرة الأولى متغيرة.	الشكل (4.2)
51	وصف عمليات الترسيب.	الشكل (5.2)
54	مراحل مختلفة من التنوي و نمو الأغشية الرقيقة.	الشكل (6.2)
55	مخطط توضيحي لمقياس حيود الأشعة السينية.	الشكل (7.2)
56	رسم تخطيطي يوضح انعراج الأشعة السينية وفقاً لبراغ .	الشكل (8.2)
57	منحنى يمثل طريقة تحديد (FWHM) عرض منتصف القمة.	الشكل (9.2)
59	تمثيل تخطيطي لمقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	الشكل (10.2)
60	منحنى النفاذية لطبقة رقيقة من أشباه الموصلات من أكسيد المعادن.	الشكل (11.2)
61	جهاز التحليل الطيفي المستعمل في التجربة.	الشكل (12.2)
62	يوضح الانتقال المباشر (a) و الانتقال غير المباشر (b).	الشكل (13.2)
63	مخطط $(ahv)^2$ بدلالة الطاقة (hv) لتحديد فجوة الفاصل الطاقى E_g .	الشكل (14.2)
64	مخطط يوضح ذبول أورباخ.	الشكل (15.2)
64	بيان $\ln(\alpha)$ بدلالة hv لتحديد طاقة أورباخ لطبقة رقيقة.	الشكل (16.2)

66	تمثيل تخطيطي لماسح المجهر الإلكتروني (SEM).	الشكل (17.2)
67	امتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR).	الشكل (18.2)
68	مبدأ عمل جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR).	الشكل (19.2)
68	جهاز الأشعة تحت الحمراء المستخدم في الدراسة.	الشكل (20.2)
69	نموذج ذري لتوضيح تكوّن الأشعة السينية المشتتة للطاقة.	الشكل (21.2)
70	جهاز الماسح الضوئي المربوط بجهاز تشتت الطاقة السينية من نوع Zeiss Evo15.	الشكل (22.2)
صور و أشكال الفصل 3		
78	التركيب التجريبي لجهاز الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.	الشكل (1.3)
79	سداسي هيدرات نترات النيكل بشكل مسحوق (أ) ومذابة في الماء المقطر (ب).	الشكل (2.3)
79	أسيتات الزنك بشكلها المسحوق (ج) و إذابتها فوق المخلاط المغناطيسي (د).	الشكل (3.3)
81	الركائز الزجاجية.	الشكل (4.3)
83	أنماط XRD لخلائط الأغشية الرقيقة من ZnO/NiO بنسب مختلفة.	الشكل (5.3)
85	القد الحبيبي و الانفعال المتوسط بدلالة نسبة اكسيد الزنك في خليط الأغشية الرقيقة (ZnO/NiO).	الشكل (6.3)
85	البطاقة الدولية للقياسات الخاصة بأكسيد النيكل NiO (47-1049) JCPDS.	الشكل (7.3)
86	البطاقة الدولية للقياسات الخاصة بأكسيد الزنك ZnO (36-1451) JCPDS.	الشكل (8.3)
86	أطياف التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR لخلائط ZnO/NiO.	الشكل (9.3)
88	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة NiO 100%.	الشكل (10.3)
88	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة NiO 75% - ZnO 25%.	الشكل (11.3)
88	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة NiO 50% - ZnO 50%.	الشكل (12.3)
89	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة NiO 25% - ZnO 75%.	الشكل (13.3)
89	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة ZnO 100%.	الشكل (14.3)
90	صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للعينات S ₅ - S ₁ .	الشكل (15.3)
91	نفاذية خلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.	الشكل (16.3)
92	امتصاصية خلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.	الشكل (17.3)
92	الفاصل الطاقى لخلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.	الشكل (18.3)
93	طاقة أورباخ لخلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.	الشكل (19.3)
94	معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لخلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.	الشكل (20.3)
صور و أشكال الفصل 4		
102	أنماط XRD لخلائط الأغشية الرقيقة من (CuO/NiO) المحضرة بنسب مختلفة.	الشكل (1.4)
102	البطاقة الدولية للقياسات الخاصة بأكسيد النيكل CuO (02-1041) JCPDS.	الشكل (2.4)
104	القد الحبيبي و الانفعال المتوسط بدلالة نسبة اكسيد النحاس في خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الشكل (3.4)
104	أطياف التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لخلائط CuO/NiO.	الشكل (4.4)
105	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة CuO 25% - NiO 75%.	الشكل (5.4)
105	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة	الشكل (6.4)

	%50 CuO – %50 NiO	
106	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينه %75 CuO – %25 NiO	الشكل (7.4)
106	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينه %100 CuO	الشكل (8.4)
107	صور العينات S ₁₀ -S ₆ المحضرة عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).	الشكل (9.4)
108	نفاذية خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الشكل (10.4)
109	امتصاصية خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الشكل (11.4)
110	الفاصل الطاقى لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الشكل (12.4)
110	طاقة أورباخ لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الشكل (13.4)
111	طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسبة اكسيد النحاس في خليط CuO/NiO	الشكل (14.4)
111	معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لخلائط أغشية الرقيقة CuO/NiO.	الشكل (15.4)

قائمة الجداول

قائمة جداول الفصل 1		
8	بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل NiO.	الجدول (1.1)
9	خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل.	الجدول (2.1)
13	بعض الخواص الكهربائية لـ NiO.	الجدول (3.1)
24	بعض الخصائص العامة لأكسيد الزنك	الجدول (4.1)
30	خصائص كل من ZnO و GaN	الجدول (5.1)
32	الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس CuO.	الجدول (6.1)
34	الخصائص البلورية لأكسيد النحاس.	الجدول (7.1)
قائمة جداول الفصل 3		
79	بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لسداسي هيدرات نترات النيكل و أسيتات الزنك.	الجدول (1.3)
81	مختلف التجارب المستعملة لتحضير خليط ZnO/NiO في كل عينة.	الجدول (2.3)
84	القيم البنوية لخلائط الأغشية الرقيقة من ZnO/NiO.	الجدول (3.3)
87	الجدول يوضح تعيينات أهم النطاقات في أطياف (FTIR) لأغشية NiO الرقيقة المرشوشة عند درجة حرارة 500°C.	الجدول (4.3)
94	المقادير البنوية لخلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.	الجدول (5.3)
قائمة جداول الفصل 4		
100	مختلف التجارب المستعملة لتحضير خليط CuO/NiO في كل عينة.	الجدول (1.4)
101	بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لكلوريد النحاس.	الجدول (2.4)
103	القيم البنوية لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الجدول (3.4)
111	المقادير البنوية لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.	الجدول (4.4)

قائمة الترميزات

الوحدة	تسميته	الرمز
$\Omega^{-1}cm^{-1}$	الموصلية الكهربائية	σ
nm	سماكة الغشاء	t
g	فرق في الوزن	Δm
nm^2	مساحة الغشاء المرسب	S
g/nm^3	كثافة المادة في الحالة السائبة	η
-	عدد طبيعي	n
Å	المسافة بين المستويات البلورية	d_{hkl}
$^\circ$	زاوية براغ	θ
-	معاملات ميلر	h, k, l
Å	ثوابت الشبكة	c و b ، a
nm	القد الحبيبي للأغشية	D
Å	الطول الموجي	λ
$^\circ$	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة قيمة (FWHM)	B
	معامل التشكل	$TC(hkl)$
$a.u$	الشدة المقاسة للمستويات (hkl).	$I(hkl)$
$a.u$	الشدة المقاسة للمستويات (hkl) المأخوذة من البطاقة الدولية للقياسات JCPDS.	$I_0(hkl)$
-	عدد الانعكاسات في نمط الحيود.	N
$(Line/m^2)$	كثافة الانخلاع	δ
$\%$	الانفعال المتوسط	ε
Å	ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة	a_0
Å^3	حجم خلية الوحدة الأولية النظرية	V_0
Å^3	حجم خلية الوحدة الأولية التجريبية	V
-	مجهرية المشابك	μ_ε
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α
$\%$	النفاذية	T
$\%$	الانعكاس	R
$\%$	الامتصاص	A
	معامل الخمود	K
eV	الفاصل الطاقي	E_g
eV	طاقة أورباخ	E_u
-	ثابت العزل الكهربائي	ε
-	معامل الانكسار	n_D
$cm^2/V.S$	الحركية	μ
emu/g	الحجم البلوري	M_s

\AA	نصف القطر الأيوني	r
$\text{JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	الانتروبي	S°
J.S	ثابت بلانك	h
mol/L	التركيز المولي	C
g	كتلة العينة	m
g/mol	الكتلة المولية	M
$^\circ\text{C}$	درجة الحرارة	T
ml	حجم المحلول	V

الاختصارات

الأكاسيد الموصلة الشفافة.	TCOs
الأكاسيد الشفافة النادرة.	ITO
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
ترسيب الطبقات الذرية .	ALD
الرش بالانحلال الحراري الكيميائي.	SPT
ترسيب الحمام الكيميائي.	CBD
الترسيب الكيميائي للأبخرة.	LPE
تقنية حيود الأشعة السينية.	XRD
المسح المجهر الإلكتروني.	SEM
التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي.	UV – VIS
مطيافية الأشعة تحت الحمراء .	FTIR
أكسيد النيكل.	NiO
أكسيد الزنك.	ZnO
أكسيد النحاس.	CuO
خلية شمسية.	CIGS
الصمام الثنائي الباعث للضوء.	LED
البطاقة الدولية للقياسات.	JCPDS
مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقة الصحراوية.	Levres

لقد اهتم العلماء و الباحثون قديما وحديثا بدراسة الأغشية الرقيقة لما لها من أهمية بالغة في العديد من المجالات الصناعية و البحثية، فقد خضعت للعديد من التطويرات و التحديثات من حيث تقنيات وقواعد ترسيبها من جهة ومن حيث تطبيقاتها من جهة أخرى، مما استوجب عليهم القيام بعمل بحثي كبير في العديد من المجالات التكنولوجية للاستجابة لمجموعة من الاحتياجات المتزايدة بشكل كبير. حيث إن النمو السريع والتطور المتزايد للسوق العالمية للطاقة (الخلايا الكهروضوئية والزجاج المعماري وزجاج النوافذ الذكية) لن يكون مستدامًا، إلا إذا تم استخدام مواد منخفضة التكلفة وتقنيات معالجة صديقة للبيئة وعند درجات حرارة منخفضة [1]. تعتبر الإلكترونيات الشفافة من أكثر التقنيات فائدة للمنتجات الإلكترونية المستقبلية، إذ تعتمد أهمية هذه التقنية على الأداء والموثوقية وتكلفة الأجهزة الإلكترونية الشفافة [2].

في السنوات الأخيرة، اكتسب البحث العلمي على الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك بسبب الثبات العالي والخصائص البصرية الكهربائية الممتازة للأغشية. تعتبر الأكاسيد الشفافة والموصلة (TCOs) الموجودة في الطبقات الرقيقة من المواد المهمة لامتلاكها خصائص مزدوجة من التوصيل الكهربائي والشفافية العالية في المجال المرئي [3]. لقد جذبت الدراسات التي أجريت على أشباه الموصلات المعتمدة على الأكاسيد الشفافة اهتمام العديد من الباحثين بسبب تطبيقاتها المتنوعة في صناعة الإلكترونيات الضوئية [4]. وبعيدًا عن استخدامها كطلاء لطبقات واقية أو ذكية في الحفز الكيميائي، تستخدم الأكاسيد الشفافة والموصلة TCOs في أنواع مختلفة من الخلايا الشمسية، حيث يتم استخدامها كأقطاب كهربائية شفافة [5]. وفي أجهزة كشف الغاز [6]. وقد لوحظ أول تجانس كبير بين الموصلية والنفاذية في عام 1957 على طبقات رقيقة من أكاسيد الكاديوم CdO.

استخدمت أحدث أبحاث أكاسيد المعادن الانتقالية القائمة على أشباه الموصلات (TMOs)، إما من النوع n أو النوع p مثل أكسيد القصدير الإنديوم وأكسيد الزنك وأكسيد النيكل وأكسيد النحاس المطلوبة في العديد من التطبيقات التكنولوجية مثل الإلكترونيات الشفافة والأجهزة النانوية [7-9].

يعد أكسيد النيكل (NiO) من الأكاسيد المهمة في المجال الكهروكيميائي، وذلك بفضل ثباته الكيميائي الممتاز، و تكلفته المنخفضة وقدرته النوعية العالية [10]، و خصائصه الواعدة مثل الموصلية الشفافة للأشعة فوق البنفسجية، وأشباه الموصلات ومع حافة الامتصاص في المنطقة القريبة من الأشعة فوق البنفسجية المرئية. كما أنه مهم في علم الأحياء، في النشاط المضاد للميكروبات [11] وفي المحفزات الكهربائية (بسبب عدم السمية) [12]. كما يعتبر أكسيد النيكل غير المتكافئ من أشباه الموصلات الجيدة من النوع p. لقد ثبت أن الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل تتمتع بمقاومة منخفضة مقارنة بمواد ZnO و GaN (والتي يصعب تحقيقها بسبب المقاومة العالية والثبات الأقل لهذه المواد)، ونمو الغشاء من خلال الفجوات في

مقدمة عامة

النيكل و/أو الأكسجين الخلائي، وهذه الأخيرة عبارة عن عيوب بنيوية [13]. في الواقع، يعتبر NiO من أشباه الموصلات VIII-VI المهمة جداً، حيث يتشكل في بنية بلورية مكعبة صخرية من نوع NaCl، والتي لديها فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين $(4 - 3.6) \text{ eV}$ [14].

أكسيد الزنك ZnO، هو مركب غير عضوي يوجد في القشرة الأرضية على شكل معدن الزنكيت، له بنية بلورية سداسية (wurtzite). يعتبر ZnO مادة شبه موصلة تشكل جزءاً من عائلة TCO، وهي تقدم خصائص إلكترونية وكهربائية وبصرية مثيرة للاهتمام في التطبيقات الإلكترونية البصرية، لديه فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين $(3.3 - 3.2) \text{ eV}$ [15]. يتم استخدام أغشية ZnO في العديد من المجالات الإلكترونية الضوئية مثل: أجهزة استشعار الغاز [16]، الثنائيات الباعثة للضوء [17]، والنوافذ البصرية في الخلايا الشمسية [18].

أكسيد النحاس CuO، هو من أشباه موصلات المعادن الانتقالية من النوع (P - type) أي أن حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات [19]. ويمتلك فاصل طاقي ضيق جداً يتراوح من $(2.1 - 1.9) \text{ eV}$ [20]. ويمتاز أكسيد النحاس CuO بكونه مادة عديمة الرائحة وغير سامة، وإمكانية توفره بسهولة و تكلفة إنتاجه المنخفضة و تركيبه البلوري أحادي الميل (Monoclinic) [19]، ومن نوع متمركز القاعدة (bcc) و يظهر في الطبيعة باللون الغامق المائل للسواد. كما يمتلك CuO معامل امتصاص عال في المنطقة المرئية ومدى جيد و يعرف كمادة صديقة فيرومغناطيسية [21]، وتوصيلية فائقة في درجات الحرارة العالية. تلقت أغشية CuO اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها النوعية ونطاق تطبيقاتها الواسعة في المجالات المتنوعة، حيث استخدمت في تطبيقات الطاقة الشمسية الضوئية وبالأخص الخلايا الشمسية، وفي تطبيقات مستشعرات الغاز. كما استعملت في بطاريات أيونات الليثيوم [22]. و في مختلف الأجهزة الكهروضوئية مثل الديودات الباعثة للضوء و الترانزستورات [23].

تعتمد خصائص الأغشية الرقيقة لمواد معينة على البنية الحقيقية للأغشية، حيث يتم تعريف البنية الحقيقية على أنها الرابط بين عوامل الترسيب للأغشية الرقيقة وخصائصها. لتسهيل هندسة خصائص الأغشية الرقيقة من خلال معالجة بنيتها الحقيقية، يتم فحص تكوين الأغشية الرقيقة و ذلك اعتماداً على آليات نمو الأغشية، والتي يمكن أن تتأثر جميع مراحلها بعوامل الترسيب. فمن أجل الحصول على أغشية رقيقة و متجانسة و مسامية يجب توفير وسطاً غازياً و وسائل نظيفة (دان و آخرون 2022)، و كذلك إذابة المواد الكيميائية بشكل أساسي المكونة للمحاليل بمساعدة وسيط (حسين و آخرون 2020)، ثم بعد ذلك اختيار تقنيات الترسيب المناسبة [24]. مما أدى الباحثين إلى تطوير تقنيات و طرق الترسيب و التي تعتمد على البساطة و الجودة و التكلفة. يمكن تصنيف هذه الطرق على أنها عمليات فيزيائية و كيميائية مثل: الترسيب الكهربائي [25]

مقدمة عامة

تقنية الحمام الكيميائي [26]، وتقنيات صول-جال [27]، التبخر الفراغي [28]، وترسيب الطبقة الذرية [29]، وترسيب الليزر النبضي [30]، وطريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي SPT [31].

تعد تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي SPT مهمة جدًا لتصنيع أغشية TCOS، وذلك لبساطتها وانخفاض تكلفة التجهيز الذي يمكن تحضيره محلياً، ومساحة السطح المتجانسة الكبيرة وسهولة التحكم في بنية الأغشية المترسبة، حيث تعتمد هذه العملية على الترسيب بالضغط الجوي. كما يمكن التحكم بسهولة في نمو الأغشية المحضرة بهذه التقنية، من خلال التحكم في عوامل الترسيب مثل معدّل الرش، ودرجة حرارة سطح الركيزة، وانحلال المحلول المعدني، وتركيز الخليط ومسافة الفوهة ومعدل تدفق الغاز.

تم استخدام تقنية SPT في كثير الصناعات، وفي إنتاج الخلايا الشمسية بترسيب الأقطاب الكهروكيميائية الموصلة للكهرباء. و من خلال هذه التقنية، يمكن تحضير أغشية الأكسيد كثيفة المسامية و متجانسة [32،33]. يتم استخدام المواد التي تم الحصول عليها من تقنية SPT في العديد من التطبيقات كامتصاص الطاقة الشمسية، والأجهزة الإلكترونية البصرية، وأجهزة استشعار الغاز... الخ [34،35].

لقد قمنا في هذه الأطروحة بتحضير محلولين من نترات النيكل و أسيتات الزنك لهما نفس الحجم و التركيز المولي انطلاقاً من مادتين صلبتين. ثم قمنا بتحضير خمس عينات من المحلولين السابقين، تتكون هذه العينات من محلولين نقيين من نترات النيكل و أسيتات الزنك و ثلاث محاليل عبارة عن خلأط لهما لكن بنسب مختلفة. و باستخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي SPT قمنا برش كل عينة على سطح ركيزة زجاجية ساخنة عند درجة الحرارة 500°C، فتحصلنا على أغشية رقيقة من NiO و ZnO النقيان و خلأط أغشية رقيقة من (ZnO/NiO). و بنفس خطوات العمل السابقة قمنا بتحضير أغشية رقيقة أخرى على ركائز زجاجية تتكون من NiO و CuO النقيان و خلأط أغشية رقيقة من (CuO/NiO)، وذلك انطلاقاً من محلولين لنترات النيكل و كلوريد النحاس.

الهدف الرئيسي من تحضير الأغشية الرقيقة لخلأط NiO مع ZnO و NiO مع CuO بنسب مختلفة على شرائح زجاجية، و ذلك من أجل دراسة الخصائص البنيوية و المورفولوجية و البصرية للأغشية المحضرة و التأكد من العناصر الكيميائية المكونة لكل غشاء و ذلك باستعمال مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD و التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء FTIR و مطيافية تشتت للطاقة بالأشعة السينية EDX و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV – VIS.

تتكون الأطروحة من أربعة فصول، نظمت على النحو التالي:

❖ بدءاً بالمقدمة العامة، ثم الفصل الأول و الذي يقدم نظرة عامة على أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOS) وأهميتها وخصائصها الأساسية ومجالات تطبيقاتها، ثم نهتم بالطرائق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة، و سنركز في دراستنا على تقنية SPT و العوامل المؤثرة عليها، ثم نقوم بدراسة

مقدمة عامة

مبادئ و تقنيات التوصيف المتنوعة للأغشية الرقيقة و المعلومات المستنتجة من كل عملية توصيف (البنيوية و البصرية....).

❖ يهدف الفصل الثاني التعرف على أكاسيد الأغشية الرقيقة من $ZnO \cdot NiO$ و CuO و دراسة خصائصها الكيميائية، الفيزيائية، الكهربائية و تطبيقاتها المختلفة، علاوة على ذلك، تم في هذا الفصل مراجعة الأعمال التي قام بها العديد من الباحثين الخاصة بأكاسيد الأغشية الرقيقة المراد دراستها في هذه المذكرة.

❖ يركز الفصل الثالث على تحضير الأغشية الرقيقة لخلائط NiO مع ZnO بنسب مختلفة المحضرة باستخدام تقنية SPT ، ثم مناقشة النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة الخصائص البنيوية و المرفولوجية و البصرية لهذه الأغشية، و نختم هذا الفصل بمطابقة الدراسات الأخرى مع دراسة أطروحتنا.

❖ يركز الفصل الرابع على تحضير الأغشية الرقيقة لخلائط NiO مع CuO بنسب مختلفة المحضرة باستخدام تقنية SPT، ثم مناقشة النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة الخصائص البنيوية و المرفولوجية و البصرية لهذه الأغشية، و نختم أيضا هذا الفصل بمطابقة الدراسات الأخرى مع دراسة أطروحتنا.

❖ و نختم هذه الأطروحة بخلاصة عامة توضح النتائج والملاحظات الختامية التي تم الحصول عليها، و كذلك بعض آفاق العمل المستقبلية.

- [1] N. M. Pinto Neves, Al-doped ZnO ceramic sputtering targets based on nanocrystalline powders produced by emulsion detonation synthesis deposition and application as a transparent conductive oxide material, Thèse de PhD , Université Nova de Lisboa, (2015).
- [2] P.M. Cândido Barquinha, Transparent Oxide Thin-Film Transistors: production, characterization, Thèse de PhD, Université Nova de Lisboa, (2010).
- [3] D. Lamb and S. Irvine, Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1222-1224.
- [4] H. Kamal, E. Elmaghraby, S. Ali and K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *Journal of crystal growth*, 262 (2004) 424-434.
- [5] R. Romero, F. Martin, J. Ramos-Barrado and D. Leinen, Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4499-4502.
- [6] Dengji Li, Xiaotao Zu, Dongyi Ao, Qingbo Tang, Yongqing Fu, Yuanjun Guo, Khan Bilawal, M. Bilal Faheem, Li Li, Sean Li, Yongliang Tang. sensors and actuators B.chemical 294(2019)55-61.
- [7] R. Sharma, A.D. Acharya, S. B. Shrivastava, M. M. Patidar, M. Gangrade, T. Shripathi and V. Ganesan, Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis, *Optik*, 127 11 (2016) 4661-4668.
- [8] J. F. Wager, *Transparent electronics*, Science, 300 (2003) 1245-1246.
- [9] H. Hosono, Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6000-6014.
- [10] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski and I. Grozdanov, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, *Applied Surface Science*, 165 (2000) 271-278.
- [11] Z. F. Shi, Y.T. Zhang, X. J. Cui, S.W. Zhuang, B. Wu, J.Y. Jiang, X.W. Cui, X. Dong, B.L. Zhang and G.T. Du, Near infrared electroluminescence from n-InN/p-NiO hetero-junction light-emitting diode, *Cryst. Eng. Comm.*, 17 (2015) 40.
- [12] P. Muthukumar, C.V. Raju, C. Sumathi, G. Ravi, D. Solairaj, P. Rameshthangam, J.Wilson, S. Rajendran and S. Alwarappan, Cerium doped nickel-oxide nanostructures for riboflavin biosensing and antibacterial applications, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016)2741-2748.
- [13] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui and R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, (2017).
- [14] A. Rengaraj, Y. Haldorai, C. H. Kwak, S. Ahn, K.-J. Jeon, S. H. Park, Y. -K. Han and Y. S. Huh, Electrodeposition of flower-like nickel oxide on CVD-grown graphene to develop an electrochemical non-enzymatic biosensor, *Journal of Materials Chemistry B*, 3 (2015) 6301-6309.
- [15] S. Benramache and B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [16] S. Wei, J. Lian and H. Wu, *Materials Characterization* 61 (2010) 1239 – 1244.
- [17] L. Castaneda, A. Maldonado and A. E. Morales and al. *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 114–119.
- [18] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia and R. M. Mehra, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1639–1645.
- [19] Y. Shen, "Development of Thin Film Photovoltaic Cells based on low cost metal Oxides" ,A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the requirement for the degree of doctor of philosophy, University of Bolton, (2014).

- [20] S. Baturay, A. Tombak, D. Kaya, Y. S. Ocak, M. Tokus, M. Aydemir and T. Kilicogu, "Modification of electrical and Optical Properties of Ni doping" ,J Sol-Gel Sci Technol, Springer Science+Business Median New York, (2016).
- [21] J. B. Forsyth and S. Hull, "The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO" ,J .phys. Condens. Matter, 3(1991)5257.
- [22] K. S. Khashan, Dr. A. Jehan, A. Saimon, Dr. Azhar and I. Hassan, "Optical Properties of CuO Thin Films with Different Concentration by Spray Pyrolysis Method",Eng. & Tech. Journal, 32(1) (2014).
- [23] V. Khanaa and K. Mohanta, synthesis and structural characterization of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis technique, International Journal of Advanced Research, 1(2013) 666-669.
- [24] Norbert Kaiser, "Review of the fundamentals of thin-film growth", Appl. Opt. 41, 3053-3060 (2002).
- [25] M. Keikhaei, M. Ichimura. Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 9931 – 9941.
- [26] J.F. Wang, J. N. Cai, Y. H. Lin and C. W. Nan, Room-temperature ferromagnetism observed in Fedoped NiO, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 202501.
- [27] D. S. Dalavi, R. S. Devan, R. S. Patil, Y-R. Ma and P. S. Patil, Electrochromic performance of sol-gel deposited NiO thin film, Materials Letters, 90 (2013) 60-63.
- [28] B. Sasi, K. G. Gopchandran, P. K. Manoj, P. Koshy, P. P. Rao and V. K. Vaidyan, Preparation of transparent and semiconducting NiO films, Vacuum, 68 (2003) 149-154.
- [29] E. Dashjav, M. Lipińska-Chwałek, D. Grüner, G. Mauer, M. Luysberg and F. Tietz, Atomic layer deposition and high-resolution electron microscopy characterization of nickel nanoparticles for catalyst applications, Surface and Coatings Technology, 307(2016) 428-435.
- [30] S. D. Singh, Arijeet Das, R. S. Ajimsha, M. N. Singh, A. Upadhyay, R. Kamparath, C. Mukherjee, P. Misra, S.K. Rai, A. K. Sinha and T. Ganguli, Studies on structural and optical properties of pulsed laser deposited NiO thin films under varying deposition parameters, Materials Science in Semiconductor Processing, 66(2017) 186-190.
- [31] R. S. Kate, S. A. Khalate and R. J. Deokate, Electrochemical properties of spray deposited nickel oxide (NiO) thin films for energy storage systems, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 125(2017) 289-295.
- [32] P. Dainius, Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells, Swiss Federal institute of technology Zurich, 2003.
- [33] C. Mrabet, M. B. Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk and T. Manoubi, Physical properties of Ladoped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications, Ceramics International, 42 (2016) 5963-5978.
- [34] E. Ienei, L. Isac, C. Cazan and A. Duta, Characterization of Al/Al₂O₃/NiOx solar absorber obtained by spray pyrolysis, Solid State Sciences, 12(2010) 1894-1897.
- [35] I. G. Wilches and J.C. Alonso, Hydrogen sensors fabricated with sprayed NiO, NiO:Li and NiO:Li, Pt thin films, International Journal of Hydrogen Energy, 38(2013) 4213-4219.

الفصل 1: دراسة خصائص وتطبيقات الأكاسيد الشفافة

1.1 مقدمة

أدت الدراسات و البحث العلمي على الأغشية الرقيقة، إلى استنتاجات مفادها أن هذه المواد النانوية ذات أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات المختلفة [1]، وذلك من خلال تكوين أغشية رقيقة من أكاسيد المعادن (TMOs). تلقى دراسة أكاسيد المعادن (TMOs) اهتمامًا كبيرًا في مجال البحث مؤخرًا، بسبب خصائصها الفيزيائية و الكيميائية المتنوعة، حيث استخدمت في الكثير من التطبيقات و المجالات مثل علوم المواد، والطاقة المتجددة، وتطبيقات مجالات الإلكترونيات الدقيقة وتكنولوجيا النانو [2،3]. تشمل أكاسيد المعادن هذه على أكاسيد شبه موصلة أو معدنية مثل NiO ، ZnO ، TiO_2 ، CuO ، Fe_2O_3 [4].

2.1 تعريف أكسيد النيكل NiO

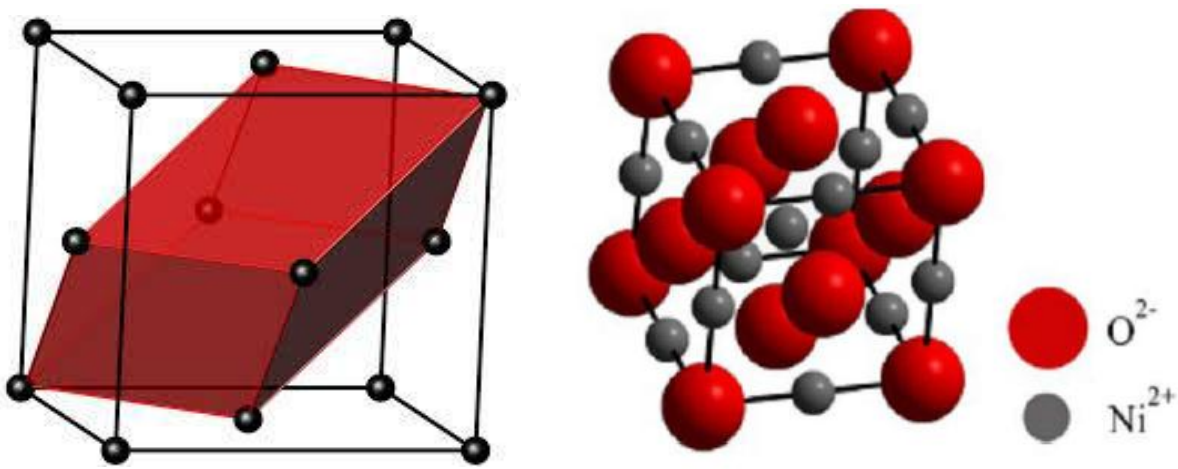
و يسمى أيضا (بالبونسنايت) و هو أكسيد أساسي. يتواجد أكسيد النيكل NiO في شكل مسحوق بلوري بلون أخضر أو أسودا ذات تركيب بلوري حسب طريقة التحضير، حيث يعتبر مادة انتقالية معدنية ومضادة للمغناطيسية مدروسة جيدًا [5]. فهو مادة جذابة نظرًا لاستقرارها الكيميائي الممتاز و بسبب تكلفة مادته المنخفضة، و استقراره العالي، وهو ذو متانة كبيرة، فضلاً عن خصائصه البصرية والكهربائية والمغناطيسية الهامة. يحتوي أكسيد النيكل على بنية أساسية (مكعب مركزي الوجه) [6]. لأكسيد النيكل تطبيقات مهمة وشاملة مثل الخلايا الشمسية، زجاج التبديل البصري، والمواد المضادة للمغناطيسية، وأجهزة العرض الكهروضوئية، وبطاريات الليثيوم، و مواد الطبقة الوظيفية لأجهزة استشعار الغاز الكيميائي [7]. بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدام أغشية أكسيد النيكل الموجهة في الاتجاه (111) كطبقات عازلة للكهرباء يتم ترسيبها على أغشية أكسيد ذات توجهات أخرى، مثل الأغشية المغناطيسية من نوع البيروفسكايت الموجهة نحو c. حيث يوضح الجدول (1.1) بعض الخصائص العامة لـ NiO .

الجدول (1.1): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل NiO .

المرجع	القيمة	خصائص أكسيد النيكل
[8]	NiO	الصيغة الكيميائية
[9]	$> 2000(^{\circ}\text{C})$	درجة الغليان
[9]	$1.1(\text{mg/L})$ وعند 20°C لا يتحلل في الماء	الذوبان في الماء
[10]	$1955(^{\circ}\text{C})$	درجة الانصهار
[8]	$74.6928(\text{g/mol})$	الكتلة المولية M
[10]	6.67	الكثافة الحجمية
[11]	نوع P	نوع الموصلية
[11]	10	ثابت العزل الكهربائي ϵ
[11]	2.18	معامل الانكسار (n_D)
[9]	$38(\text{JK}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	الانتروبي S°

3.1 البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO

يعتبر أكسيد النيكل NiO من أشباه الموصلات الشفافة، له بنية بلورية مكعبة (CFC) متركز الأوجه (مجموعة الفضاء: $Fm3m$) مماثلة لتلك الموجودة في كلوريد الصوديوم (NaCl)، حيث تظهر مواقع ثماني السطوح $Ni(II)$ و O^{2-} ، و يكون كل من النيكل والأكسجين بتكافؤ ثنائي أي (Ni^{+2} , O^{2-}) كما هو موضح في الشكل (1.2). تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات (4 ذرات نيكل و 4 ذرات أكسجين)، و تكون مواقع أيونات الأكسجين (O^{2-}) في رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه، وأيونات النيكل (Ni^{+2}) في مركز ومنتصف أضلع المكعب، حيث تشكل أيونات (O^{2-}) خلية مكعبة متركزة الأوجه (CFC) وأيونات (Ni^{+2}) تمثل الجوار الأقرب [12].



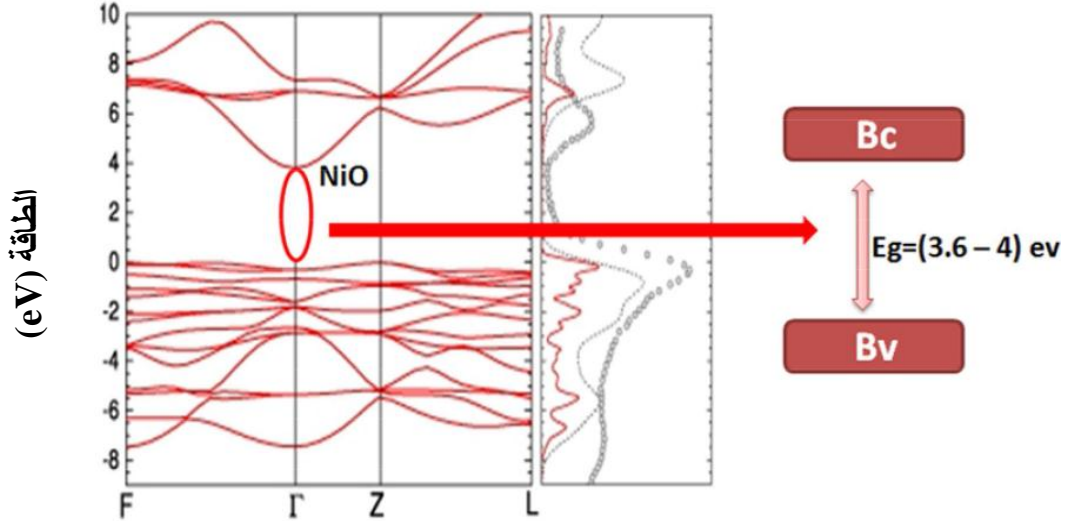
الشكل (1.1): البنية البلورية المكعبة لأكسيد النيكل NiO [12].

تحتل ذرة النيكل الموقع $Ni(1/2, 0, 0)$ بالنسبة لذرة الأكسجين المرجع $O(0, 0, 0)$ والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50% نيكل و 50% أكسجين، أما المستوي (111) فهو بالتناوب، والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر، عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر.

الجدول (2.1): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [13].

	البنية	ثوابت ميل	الشبكة	نصف القطر	المستوى	المجموعة الفضاء
NiO	مكعبي CFC	$a = b = c = 4.177$ و $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	B و A كاتيون (Ni^{+2}) انيون (O^{2-})	$Ni^{+2} = 72 \text{ Pm}$ $O^{2-} = 140 \text{ Pm}$	$Ni(1/2, 0, 0)$ $O(0, 0, 0)$	$Fm3m$

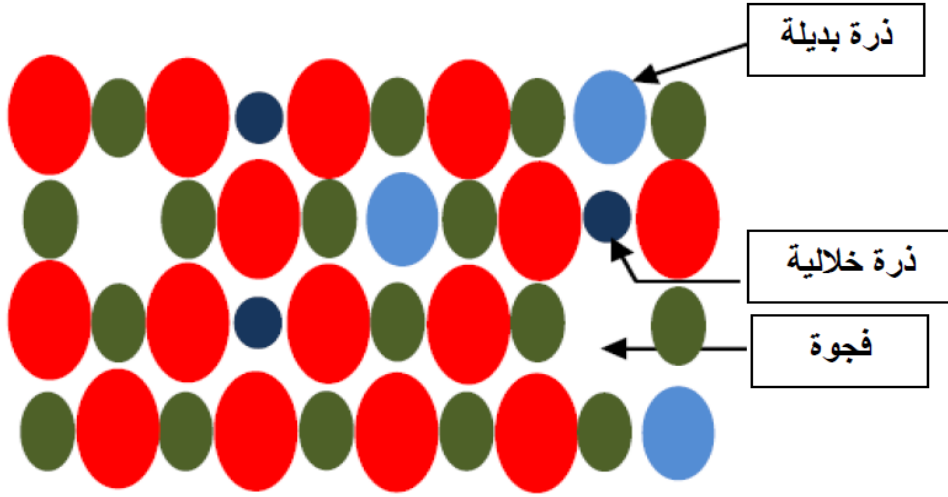
لأكسيد النيكل NiO فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين $(4 - 3.6)$ eV، مما يسمح له بأن يكون شفافاً للغاية في المجال القريب من الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. ينتج الأكسجين الزائد عادةً عن وجود نقص في النيكل وبالتالي وجود فجوات، لذلك فإن NiO_x عادةً ما يكون من أشباه الموصلات من النوع p والشكل (2.1) يوضح بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [13].



الشكل (2.1): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل NiO [13].

4.1 العيوب والشوائب في بلورات NiO

تظهر المواد الصلبة المتبلورة ذرية في التركيب البلوري، حيث أن أكاسيد المعادن المتكافئة المثالية هي عوازل ولكن من خلال إدخال عيوب مختلفة داخل البلورة، تتغير خصائصها الكهربائية والضوئية والميكانيكية. يمكن أن توجد فئات مختلفة من العيوب في البلورة، مثل العيوب النقطية، الخطية و المستوية. تجدر الإشارة إلى أن وجود العيوب يعتمد على طريقة النمو، ظروف تطور المادة، نسبة الشوائب ودرجة حرارة التلدين لها، وهي عوامل قوية تتأثر بخصائص الغشاء. تحدث العيوب النقطية في البلورات المختلفة بسبب صغر حجم ذرات الشوائب في المادة. تعتبر الذرات البديلة والفجوات أمثلة شائعة للعيوب النقطية في البلورة. يوضح الشكل (3.1) أنواع العيوب النقطية داخل بلورة NiO. الخلع (حافة، لولب أو مختلط) هي أمثلة على عيوب خطية. يمكن تقسيم العيوب المستوية إلى حدود حبيبية و عيوب التراص. تحدث حدود الحبيبات عندما تتجمع مستويات مختلفة على مستوى البلورات. يعد تكديس بنية الصدع أمراً شائعاً في البنى المغلقة مثل CFC و HCP وينتج عنه اختلال طبقات متعددة من الذرات في اتجاه مفضل [14].

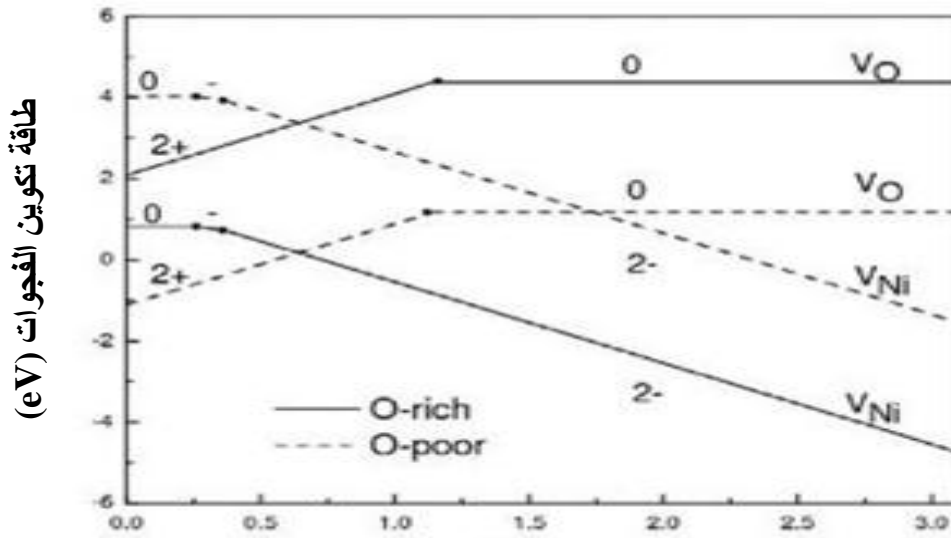


الشكل (3.1): أنواع العيوب النقطية داخل بلورة NiO [14].

5.1 الخصائص البصرية لأكسيد النيكل

أكسيد النيكل NiO من أكاسيد الموصلات الشفافة (TCO) ذات الموصلية العالية و تكون الانتقالات الإلكترونية في الفاصل الطاقى مباشرة. لـ NiO لون أخضر بسبب الامتصاص القوي في المجال البنفسجي عند الطاقة من (5.92 – 5.72) eV واللون الأحمر عند الطاقة 1.75 eV. في حالة الأكسجين الزائد، أي يتأكسد Ni مباشرة بواسطة الأكسجين أو مطعم بـ Li^+ ، يتم توسيع معامل الامتصاص العالي للنطاق الأخضر ما بين (1.75 – 2.75) eV ويظهر NiO باللون الأسود [15]. يتغير الفاصل الطاقى لأغشية NiO الرقيقة مع تقنية الترسيب بين (3.6 – 4) eV، اعتماداً على ظروف تحضير العينة، مما يجعله مناسباً للتطبيقات الشفافة المرئية. NiO النقي المتكافئ هو عازل، ولكن في وجود الأكسجين الزائد أثناء النمو يميل إلى تكوين تركيز عالٍ من فجوات النيكل بسبب انخفاض طاقة تكوين V_{Ni} في ظل هذه الظروف. في بلورة NiO المثالية مع البنية الملححية الصخرية، تحتل أيونات النيكل مواقع شبكية منسقة ثماني السطوح وتظهر تكافؤ 2. أثناء تكوين فجوة للنيكل Ni، يتم تحرير فتحتين تقومان بتحويل اثنين قريبين من Ni^{2+} إلى Ni^{3+} وهذا يؤدي إلى تشويه محلي للشبكة. لهذا السبب، تكون الثقوب موضعية، ولا يمكن أن يحدث التوصيل إلا عن طريق عملية القفز التي يتم تنشيطها حرارياً والتي تعد سبب ضعف حركة الثقوب. يؤدي وجود أيونات Ni^{3+} أيضاً إلى انخفاض نفاذية أغشية NiO التي تعاني من نقص المعادن في المجال المرئي، نظراً لأن هذه الأيونات تعمل كمراكز ألوان [16]. تشكل فجوات النيكل Ni مستقبلاً مناسباً، مما يشير إلى أن الموصلية الأصلية من النوع p تنشأ من فجوات موجبة. إضافة لذلك، بعد إدخال فجوة النيكل Ni، يمكن تشكيل مغناطيسي مضاد للمغناطيس نصف معدني اعتماداً على حالات التآين المختلفة لشغل فجوات الموجبة [17]. يوضح الشكل (4.1) طاقات تكوين الفجوات في NiO كدالة لمستوى فرمي في ظل نقصان و زيادة الأكسجين 0. فقد يظهر فقط أقل حالة مشحونة للطاقة من الفجوات الشاغرة المختلفة لمستوى طاقة فيرمي E_f معين. نظراً لأن

أكسيد النيكل NiO له بنية كثيفة، فإن طاقات تكوين الخلالية عالية إلى حد ما وهذا النوع من الخلالية يصعب تكوينه تلقائياً.



طاقة فيرمي (eV)

الشكل (4.1): طاقة تكوين الفجوات الأيونية و الكاتيونات (الموجبة) في NiO. تمثل الخطوط المتصلة تكوين الطاقة. لأدنى حالة فجوة مشحونة بالطاقة في ظل وفرة بالأكسجين (نقص في نيكل) بينما تتوافق الخطوط المتقطعة نقصان في الأكسجين (وفرة في النيكل) [17].

لفهم التركيب الإلكتروني لـ NiO، تم إجراء تجارب ضوئية مختلفة مثل الانبعاث الضوئي أو دراسات الانبعاث الضوئي العكسي [18]. كما تم القيام أيضاً بالحسابات النظرية على الأطياف البصرية. هناك بعض النقاط المهمة فيما يتعلق بحزمة التكافؤ، و حزمة التوصيل، و الفاصل الطاقي لـ NiO يجب ملاحظتها:

- 1- تهيمن حالات النيكل Ni 3d على البنية الواضحة المرئية عند حافة حزمة التكافؤ [19].
- 2- يقع Ni 4s في البنية الواضحة لحافة حزمة التوصيل، وعند البنية الموجودة على الجانب الصغير و التي لها طاقة في حدود $(E_c - E) \sim 0.8 \text{ eV}$ ، حيث يتم اعتبارها كحالات نيكل Ni موضعية [20].
- 3- بنية الفاصل الطاقي نظيف بسبب طبيعته. ومع ذلك، فإن منتصف بنية الفاصل الطاقي حساس جداً لترسبات الأغشية الرقيقة والعيوب البلورية [15].

6.1 الخصائص الإلكترونية و الكهربائية لأكسيد النيكل NiO

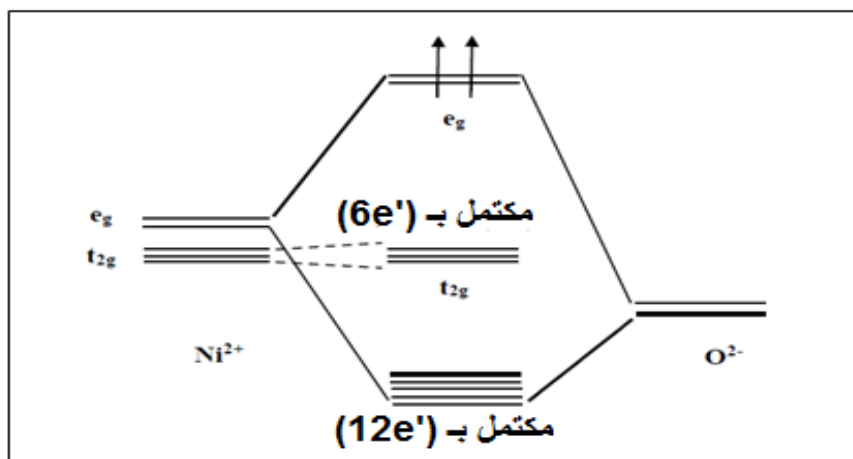
تتميز أكاسيد المعادن الانتقالية بتراكيب حزمية اعتماداً على قيم النطاقات الممنوعة، سيكون للأكسيد طابع عازل أو شبه موصل. أحادي أكسيد النيكل NiO هو أحد أشباه الموصلات من النوع p مع فاصل طاقي عريض يتراوح من $(4 - 3.6) \text{ eV}$ [21]. مع وجود موصلية منخفضة من النوع p و ذلك وفقاً لطريقة التحضير، حيث تتم مناقشة آلية منشأ التوصيل الكهربائي من النوع p في غشاء NiO من

منظور فجوات النيكل أو الأكسجين، ومن المعلوم أن غالبية عيوب الأكسيد هي فجوات الموجبة [22]. لا يمكن صنع بلورات متكافئة من NiO، وذلك لوجود نقص من المعادن (زيادة في الأكسجين) مقارنة بالتركيب المتكافئ [12]. يتزايد العجز في أيونات Ni^{2+} بسبب وجود Ni^{3+} أيونات للحفاظ على الحياد الكهربائي. بالإضافة إلى ذلك، يمكن للإلكترون القفز من أيون Ni^{2+} ، وهو ما يفسر الطابع الشبه الموصل للمركب غير المتكافئ. يجب أن يتضمن التوصيل الوحيد الممكن لـ NiO عيوب البنية والتدخل بالقفز [23]. تختلف الموصلية بين $10^{-1} - 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة.

الجدول (3.1): بعض الخصائص الكهربائية لـ NiO.

المرجع	المجال	الوحدة	العنصر	NiO
[24]	1 - 0.1	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	الموصلية σ	
	1 - 0.1	$(cm^2/V.S)$	الحركية μ	
	$10^{19} - 10^{18}$	(cm^3)	الكثافة الإلكترونية n_v	
[25]	11.9	بدون وحدة	ثابت العزل الكهربائي ϵ	

أكسيد النيكل NiO من بين المعادن الانتقالية التي تشكل عائلة مهمة من خلال تطبيقاته. تعود خصائصه المغناطيسية إلى وجود نطاق طاقة يسمى "النطاق d". ووظائف الموجات من النوع 3d موضعية نسبياً بالقرب من النواة الذرية. يمكن أن يحتوي النطاق d على عدد إجمالي يبلغ 10 إلكترونات ويكون عرضه في حدود 5 إلكترون فولت. مستوى الطاقة في الطبقة الفرعية الإلكترونية 3d المسؤولة عن المغناطيسي كان أعلى قليلاً من المستوى الفرعي لطبقة التوصيل 4s [27]. البنية الإلكترونية للأكسجين والنيكل التي تشكل أشباه الموصلات NiO هي: $Ni: 3d^8$ ، $O: 2p^4$ [28].



الشكل (5.1): مستويات الطاقة لأكسيد النيكل NiO [27].

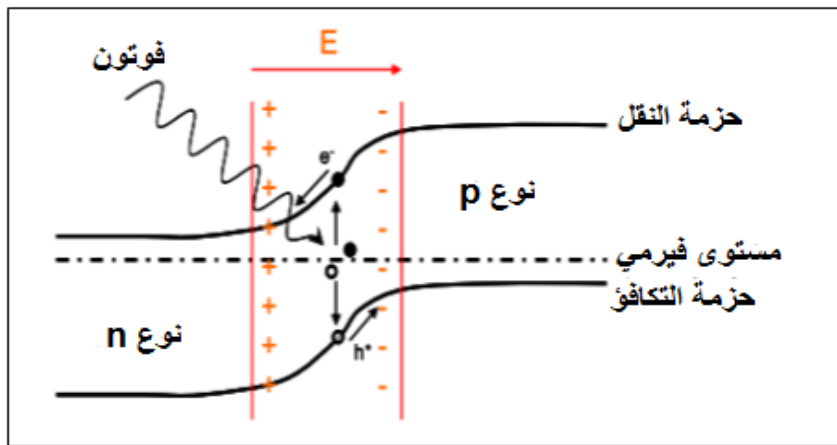
7.1 تطبيقات لأكسيد النيكل NiO

1.7.1 الخلايا الكهروضوئية

تعتبر الألواح الشمسية هي الوسيلة الوحيدة المعروفة حاليًا لتحويل الضوء مباشرة إلى كهرباء (اكتشفها الفيزيائي الفرنسي بيكريل في عام 1839).

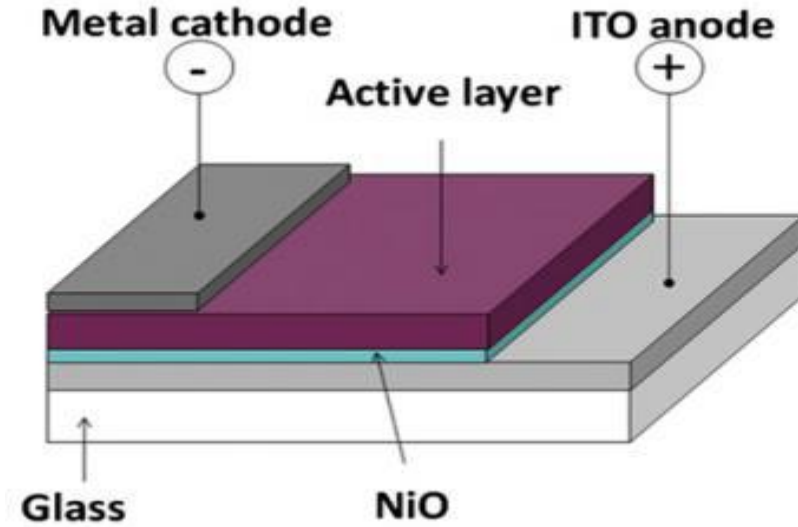
يعتمد عمل الخلية الشمسية على التأثير الكهروضوئي، أي عن طريق تكوين قوة دافعة كهربائية مرتبطة بامتصاص الطاقة الضوئية في المادة الصلبة. العناصر التي تضمن المسار الأمثل للعملية هي أشباه الموصلات [29]. تنتشر الإلكترونات الزائدة في المادة n نحو المادة p. لتصبح في البداية المنطقة المطعمة من نوع n مشحونة بشكل إيجابي، وتصبح أيضًا في البداية المنطقة المطعمة من نوع p مشحونة سالبًا. وبالتالي يتم إنشاء مجال كهربائي بينهما.

يرجع تحول الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية إلى التأثير الكهروضوئي للمادة المستخدمة و الذي يجعل من الممكن التقاط طاقة الفوتونات المستقبلية لتحرير حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. عندما تصطدم الفوتونات بسطح رقيق من مادة شبه موصلة، فإنها طاقتها تنتقل إلى الإلكترونات في المادة. ثم تبدأ هذه العناصر بالتحرك في اتجاه معين، مما يؤدي إلى إنشاء تيار كهربائي، كما هو موضح في (الشكل 6.1).



الشكل (6.1): مبدأ التحويل الكهروضوئي [29].

يتم استخدام NiO كمهبط ضوئي في بنية لخلية الشمسية من النوع p. و أيضًا كمصعد على شكل طبقة وسيطة في الخلايا الكهروضوئية العضوية من النوع BHJ (الوصلات السائبة الغير المتجانسة) [30]. أظهرت هذه الطبقة المتوسطة التي تم الحصول عليها من الترسيب الكهربائي المهبطي في سائل أيوني غير بروتوني (غير قادر على توليد بروتون أو مولد ضعيف للبروتون) متبوعًا بالمعالجة الحرارية وبالأشعة فوق البنفسجية، أداءً كهربائيًا كبيرًا، حيث أتاحت الزيادة في جهد الدائرة المفتوحة حتى 630 mV بدلاً من 611 mV . في الآونة الأخيرة، تم استخدام طبقات NiO كطبقات نقل فجوات في خلايا البيروفسكايت الشمسية الهجينة بكفاءة أعلى من 16% [31].



الشكل (7. 1): رسم تخطيطي لبنية الخلية الشمسية [30].

2.7.1 مستشعرات الغاز

يُعرّف مستشعر الغاز بأنه مكون تتغير فيه أحد خواصه الفيزيائية عندما يتعرض لتغير في البيئة الغازية. هناك مجموعتان رئيسيتان من أكاسيد المعادن المستخدمة كأجهزة استشعار للغاز. الأول يتعلق بالأنواع n (التوصيل بواسطة الإلكترونات: على سبيل المثال SiO_2)، لديهم الموصلية التي تقل مع زيادة الضغط الجزئي للأكسجين. فهي تقي بمعظم تطبيقات نوع مستشعرات الغاز لأنها أكثر استقرارًا ولها خصائص أكثر ملائمة للامتصاص الكيميائي (آلية سائدة في هذا النوع من مستشعرات الغاز). تشمل المجموعة الثانية أنواع p (التوصيل بواسطة الثقوب: على سبيل المثال NiO)، ولديهم موصلية تزيد مع زيادة الضغط الجزئي للأكسجين. من المعروف أنها غير مستقرة نسبيًا بسبب ميلها إلى تبادل الأكسجين من شبكتها بسهولة مع الهواء. ومع ذلك، يتم استخدام أنواع p الذي يعتمد على NiO لتطبيقات معينة مثل أجهزة استشعار الأكسجين ذات درجة الحرارة العالية [32].

3.7.1 بطاريات

في عام 1902، صنع المخترع الأمريكي توماس إديسون البطارية الشهيرة باستخدام أقطاب من الحديد والنيكل مغمورة في محلول قلوي. بعد ذلك، تم القيام بالعديد من الأعمال بناءً على مبدأ Edison على هذا النوع من البطاريات. على سبيل المثال، طوّر هونغ دي وفريقه [33] بطارية (Ni – Fe) جديدة من خلال دمج الغرافين وأنابيب الكربون النانوية في الأقطاب الكهربائية.

جذبت بطارية هيدريد النيكل والمعدن الكثير من الاهتمام بسبب عمرها الطويل، طاقتها النوعية العالية وطاقتها المحددة [34]. يستخدم هذا المركب الكهربائي القابل لإعادة الشحن أو كسبي هيدروكسيد النيكل كقطب كهربائي موجب، وغالبًا ما يرتبط أدائه بكفاءة هذا القطب. لذلك فهو يخضع لتفاعل أكسدة هيدروكسيد النيكل وتفاعل الاختزال لأوكسي هيدروكسيد النيكل.

تُستخدم اليوم أكاسيد النيكل أيضًا كقطب موجب في بطاريات الليثيوم الموجودة في العديد من الأجهزة الكهربائية والإلكترونية [35]. كما يستخدم أكسيد النيكل على نطاق واسع كقطب كهربائي في البطاريات القلوية مثل النيكل والحديد (Ni – Fe) والنيكل والكادميوم (Ni – Cd) و هيدريد معدن النيكل (Ni – MH) والنيكل والزنك (Ni – Zn) [36].

4.7.1 المكثفات الفائقة

أصبحت المكثفات الكهروكيميائية الفائقة من المكونات المهمة لتخزين الطاقة. تحتوي أكاسيد المعادن الانتقالية وبعض الموصلات على عدد كبير من حالات الأكسدة، مما يؤدي إلى تحضيرها على سطح محدد كبير. لذلك فإن أكاسيد المعادن تعتبر من المواد الجيدة لتطوير المكثفات الفائقة. يؤثر أسلوب تركيب هذه الأكاسيد على خصائصها (السطح المحدد، التبلور، الموصلية... إلخ) وبالتالي على خصائصها الكهروكيميائية. يعتبر أكسيد النيكل مادة واعدة فائقة السعة خاصة في حالة أغشية NiO المسامية والتي تعطي سعة أفضل بفضل السطح المحدد الكبير.

أظهر فو وآخرون [37]: أن شكل $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$ المعد بواسطة الترسيب الكهربائي من حمام مائي من $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ، له أداء كهروكيميائي ممتاز بالإضافة إلى قيمة سعة عالية محددة جدًا، مما يسمح لها بأن تستخدم في المكثفات الفائقة.

5.7.1 أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs)

تُستخدم حاليًا العديد من المواد كموصلات شفافة TCO مثل: SnO_2 ، $\text{Sn}(\text{ITO})$ ، In_2O_3 ، ZnO ، $\text{F}(\text{FTO})$ ، Cd_2SnO_4 ... إلخ. [38]. يعد الحصول على مثل هذه المواد، وذلك من أجل الحصول على الشفافية للضوء المرئي والتوصيل الكهربائي العالي تحديًا صناعيًا مهمًا. يمكن تعريف عامل الجودة Q للغشاء الرقيق TCO على أنه النسبة بين التوصيل الكهربائي والامتصاص البصري في المجال المرئي. تظهر نتائج أن الطبقات الرقيقة من NiO الناتجة عن الرش يمكن استخدامها كأكسيد موصل شفاف (TCO) في الخلايا الشمسية [39].

8.1 مراجعة الأعمال السابقة المنجزة على الأغشية الرقيقة المعتمدة على NiO

تمت مراجعة طرق الترسيب المختلفة لتحضير أغشية NiO الرقيقة من قبل العديد من الباحثين، بتقنيات ترسيب و توصيف مختلفة. تم دراسة NiO في شكل أغشية رقيقة، بالإضافة إلى المسحوق الصلب و مجموعة من المواد المطعمة والغير المطعمة، الموضحة في الأعمال التالية [40، 41].

في (2002)، باتيل وآخرون [42]: تم استخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT) لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل NiO انطلاقًا من محلول ملح كلوريد النيكل المائي على ركائز زجاجية. وقد قاموا بدراسة تأثير حجم المحلول المرشوش على الخصائص التركيبية والبصرية باستخدام حيود الأشعة

السينية (XRD)، والأشعة تحت الحمراء (IR) والامتصاص البصري. لقد وجدوا أن زيادة حجم المحلول يؤدي إلى زيادة في سمك الغشاء وتحسين تبلوره، وبالتالي يتراوح الفاصل الطاقي بين $(3.4 - 3.58) eV$ في (2002)، لو وآخرون [43]: تم ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النيكل عن طريق انتشار الترددات اللاسلكية من هدف Ni مع خليط من غازات الأكسجين والأرغون على ركائز Si الزجاجية الساخنة، وتم دراسة تأثير عوامل العملية. بما في ذلك طاقة التردد اللاسلكي، ونسبة O_2/Ar ، ودرجة حرارة الركيزة، وخصائص الغشاء مثل البنية والنقل والمقاومة. لقد أثبتوا أن تشكل الأغشية الرقيقة يعتمد بقوة على نسبة O_2/Ar . بالإضافة إلى ذلك، تم الوصول إلى أن الزيادة في المقاومة تتأثر بزيادة درجة حرارة الركيزة. في (2004)، كمال وآخرون [44]: تم ترسيب أغشية رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة باستخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي على ركيزة زجاجية. وقد استفادوا من خلال تحليل أطياف الامتصاص أن التحولات الإلكترونية تتأثر بشكل واضح بدرجة الحرارة وأن المقاومة الكهربائية تتناقص مع زيادة درجة الحرارة.

في (2005)، تشن وآخرون [45]: تم ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النيكل باستخدام طريقة الرش بالترددات اللاسلكية ذات القدرة $200 W$ على ركائز زجاجية مع الأكسجين النقي، وتم فحص العلاقة بين الخواص البنوية وسمك الغشاء. أشارت تحليلات حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) إلى وجود بنية متعددة البلورات. تراوحت سماكة الأغشية بين $(50 - 300) nm$ ، وهذا يؤدي إلى تغيير العوامل البنوية. تم دراسة السمك والقذ الحبيبي وكثافة التفكك مع درجة حرارة الركيزة، وقد لاحظوا تزايد في القذ الحبيبي للغشاء مع زيادة السمك، لكن كثافة الخلع والانفعال تتناقص مع زيادة السمك. في (2005)، فرانتا وآخرون [46]: تم القيام بالتوصيف البصري للطبقات الرقيقة من NiO بواسطة طريقة PLD على ركيزة الكوارتز وتم إجراؤه باستخدام تعديل متعدد العينات للطريقة البصرية المدمجة في القياس وشرح البيانات التجريبية. لقد أثبتوا أن العيوب التي تتكون من خشونة الحدود ومؤشر الانكسار في الخصائص البصرية لأغشية NiO. باستخدام AFM، حصلوا على معاملات الخشونة لأغشية ذات سمك $(55 - 72) nm$ تراوحت بين $(4.9 - 5.8) nm$.

في (2006)، ريجويج وآخرون [47]: تم تصنيع أغشية رقيقة من أكسيد النيكل باستخدام طريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي من محلول سداسي هيدرات كلوريد النيكل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) في الماء بتركيزات مختلفة تتراوح من $(0.05 - 0.5) mol/L$ مع ثبات في درجة حرارة الركيزة أثناء الترسيب حوالي $350^\circ C$ و معدل تدفق المحلول عند $10 ml/min$. ولاحظوا أنه عند $350^\circ C$ ، تسمح حركية التفاعل بالتحول الكامل لـ $(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$ في مكعب NiO، عندما يكون التركيز المولي أقل من $0.3 mol/L$. تم اثبات أن الأغشية عبارة عن أشباه موصلات من النوع p وأنها تتحول إلى النوع n عند التراكيز الأعلى.

في (2007)، ريجويج وآخرون [48]: تمت ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النيكل على شرائح زجاجية باستخدام طريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي بتراكيز مختلفة. ثم قاموا بدراسة تأثير تراكيز المادة الأولية على الخواص الفيزيائية ومقارنتها مع أنظمة الرش الكلاسيكية الأخرى. وبعد الترسيب، لوحظ أن الأغشية تبلورت بالنسبة لجميع التراكيز المستخدمة، حجم الحبيبات للأغشية كانت يتراوح بين (25 – 30)nm مع اتجاه (111) كاتجاه تفضيلي.

في (2007)، قدسي وآخرون [49]: تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل من مادة (NiCl₂. 6H₂O) باستخدام طريقة المحلول الهلامي. على الشرائح الزجاجية، تم تصنيع الأغشية المنتجة باستخدام تقنية الطلاء بالغمس. تمت دراسة تأثير درجة حرارة التلدين وعدد الطبقات ومعدل الغمس على الخصائص البصرية والتركيبية للأغشية المحضرة. من خلال حيود الأشعة السينية (XRD)، تم تشخيص البنية المجهرية للأغشية والمساحيق المترسبة. وقد لوحظت قمم حيود مختلفة لـ NiO من تحليل (XRD). تم التوصل إلى مقاييس الطيف الضوئي فوق البنفسجي المرئي للخصائص البصرية وأثبتت النتائج أن الأغشية كانت شفافة من المدى المرئي. و أثبتوا أن الثوابت الضوئية مثل معامل الانكسار ومعامل الخمود... الخ، تختلف بتغير درجة حرارة ومعدل الغمس وعدد الطبقات.

في (2008)، إيزيما وآخرون [50]: تم ترسيب طبقة رقيقة من أكسيد النيكل على شرائح زجاجية من المحاليل المائية لكلوريد النيكل والأمونيا. تم الحصول على محلول الأمونيا والهيدروكسيل كعامل معقد. تم دراسة حيود الأشعة السينية والصورة المجهرية لمعرفة التركيب والخصائص البصرية. أظهرت الخصائص البصرية أن الأغشية لها فاصل طاقي يتراوح بين (2.10 – 3.9)eV وسمك الغشاء يتراوح بين (0.061 – 0.346)µm. فوجدوا أن متوسط النفاذية الضوئية للأغشية يتراوح من 50% إلى 91% عند الأطوال الموجية UV – VIS – NIR.

في (2008)، سونغ وآخرون [51]: تم تحضير أغشية نانوية لأكسيد النيكل NiO باستخدام تقنية SPT في المجال الفوق بنفسجي UV عند درجات حرارة مختلفة (320، 350، 400)°C. لقد أثبتوا أن عرض قمم NiO يتناقص مع زيادة درجة حرارة التحلل أعلى من 400°C. لقد قاموا بدراسة طاقة الفاصل الطاقي لمركب النانوي المتعدد البلورات NiO. كانت قيمة الفاصل الطاقي للغشاء 3.7eV. هذه النتيجة أصغر مقارنة بقيمة في المادة السائبة 4eV. ارتبط هذا التأثير بوجود عيوب أو فجوات في المناطق بين الحبيبات وتوليد مستويات طاقة جديدة لتقليل من عرض الفاصل الطاقي.

في (2009)، بوليمي وآخرون [52]: حاولوا تصنيع البنى النانوية لـ NiO باستخدام أنيونات مختلفة مثل النترات والكوريد والكبريتات والأسيتات من خلال طريقة الترسيب. و وجدوا أن القد الحبيبي للعينات يتراوح من (2 – 6)nm. الأغشية المحضرة بكبريتات النيكل أو خلات النيكل لها قد حبيبي أقل 2nm، في حين أن استخدام نترات النيكل وكلوريد النيكل يؤدي إلى قد حبيبي أكبر نسبيا (4 – 6)nm. تشير

القياسات المغناطيسية على البلورات النانوية NiO إلى سلوك مغناطيسي فائق لجميع العينات. تمتلك عينات NiO ذات القد الحبيبي الأقل قيم M_s أعلى (1.2 – 1.8) emu/g، مقارنة بتلك ذات القد الحبيبي الأكبر التي تظهر قيم M_s أقل (0.1 – 0.4) emu/g.

في (2010)، سعداتي وآخرون [53]: تم تحضير أغشية رقيقة من NiO في درجة حرارة الغرفة باستخدام الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) على ركائز زجاجية بسلك مختلف يتراوح من (285 – 645) nm. تم استخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة البنية النانوية للأغشية المحضرة. وقد لوحظ أن المستوى البلوري للأغشية (200) ذو اتجاه مميز ويزداد مع سمك الغشاء. بالإضافة إلى تزايد القد الحبيبي التي تم الحصول عليها من تحليل XRD و تحليل AFM مع سمك الغشاء. تمت دراسة أطيف البصرية العينات عند الأطوال الموجية (340 – 850) nm، من أجل تحديد سمك ومعامل الانكسار للأغشية باستخدام تقنية Swanepoel، حيث قاموا بتصنيع بنى متجانسة من الوظائف البصرية للأغشية وكانت النتائج متوافقة بشكل ممتاز مع النتائج الأخرى التي تم الحصول عليها باستخدام طرق ترسيب مختلفة.

في (2010)، نبراس وآخرون [54]: تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل NiO على ركائز زجاجية تم تنظيفها عند درجة حرارة 225°C باستخدام تقنية ترسيب الانحلال بالرش الحراري الكيميائي بسماكة الغشاء 1451.8 Å. تم فحص الخصائص البصرية للغشاء من خلال قياس الامتصاصية في المنطقة من 300 nm إلى 1100 nm، ثم حساب العوامل البصرية مثل الفاصل الطاقى، معامل الانكسار، معامل الامتصاص، والتوصيل البصري. فكان الحصول على نفاذية عالية ~ (55 – 87) % للأغشية وقيم امتصاص عالية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، والتي تتخفض بسرعة في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة و عند المجال المرئي. حيث تم تحديد الفاصل الطاقى بحوالي 3.694 eV.

في (2011)، باتيل وآخرون [55]: استخدمت تقنية تدوير المحلول الهلامي لترسيب الأغشية الرقيقة النانوية (NiO). تم إجراء عملية تليدين الأغشية في الهواء لمدة ساعة من درجة حرارة 400°C إلى 700°C، وتم دراسة التغيرات في الخصائص التركيبية و المورفولوجية والبصرية. تم تحقيق بنية أغشية NiO بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، وكانت جميع العينات ذات بنية الطور المكعب وأظهرت اتجاهًا عشوائيًا. لوحظ أن سطح فيلم NiO يشتمل على حبيبات بلورية نانوية ويغطي سطح الركيزة بشكل موحد. بعد تليدين أغشية NiO، ظهر انخفاض في الفاصل الطاقى من 3.86 eV إلى 3.47 eV.

في (2011)، جوزويوتز وآخرون [56]: تم تصنيع أغشية NiO باستخدام تقنية التريدين المغناطيسي بواسطة RF. تم تحديد المقادير البصرية للعينات باستخدام قياسات النفاذية. بعد التليدين في الأكسجين أو الأرجون عند درجة حرارة تتراوح بين (300 – 900)°C، و التحقق من الموصلية من النوع p للأغشية المرسبة. وقد تبين من أغشية NiO أن النفاذية ترتبط بشكل مباشر بكمية الأكسجين ودرجة الحرارة أثناء الرش في درجة

حرارة الغرفة. كانت الأغشية المتكونة في غياب الأكسجين لها نفاذية تقترب من 50% في النطاق المرئي ومقاومتها حوالي $65 \Omega \cdot cm$. تؤدي زيادة كمية الأكسجين في خليط غاز الترسيب إلى زيادة الموصلية، لكن النفاذية انخفضت إلى أقل من 6%.

في (2011)، فنتر وآخرون [57]: تم ترسيب النيكل (Ni) على ركائز زجاجية و يتأكسد عند درجات حرارة تتراوح بين $(300 - 600)^\circ C$ ، ثم بعد ذلك قاموا بتوصيف طبقات النيكل المؤكسدة عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وحيود الأشعة السينية (XRD) ومقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي الذي يتراوح من $(200 - 1000)nm$. كشفت نتائج SEM عن اعتماد قوي للشكل السطحي و القد الحبيبي على درجة حرارة الأكسدة. أشار XRD الذي تم إجراؤه على Ni المؤكسد، إلى التحول التدريجي لـ Ni متعدد البلورات مع الحبيبات النانوية إلى NiO عند درجات حرارة عالية. تم تقدير القد الحبيبي و الفاصل الطاقي ومعامل الانكسار، وسمك الغشاء باستخدام بيانات الامتصاصية والنفاذية.

في (2011)، ثيومانافان وآخرون [58]، طوّروا تقنية تشكيل الأغشية الرقيقة، و ذلك من أجل ترسيب الأغشية NiO في درجات حرارة منخفضة باستخدام تراكيز مختلفة. للحصول على بنية بلورية أفضل تم تلدين الأغشية المنتجة عند درجة حرارة $310^\circ C$ ، ثم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة المرسبة باستخدام الجهاز المطور. فوجدوا أن قيم الفاصل الطاقي تتراوح بين $(3.35 - 3.73)eV$. أثبتت القياسات البصرية أن نفاذية الغشاء المرسب تصل إلى 80% وتتناقص مع زيادة تراكيز المحلول.

في (2011)، محمود وآخرون [59]: تم تحضير طبقات رقيقة بلورية وغير بلورية (NiO) باستخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي على ركائز زجاجية مع رباعي هيدرات أسيتات النيكل كمصدر للنيكل بدرجات حرارة تتراوح من $(225^\circ C)$ إلى $(350^\circ C)$. أظهرت النتائج عند درجة حرارة أقل من $(225^\circ C)$ أن بنية غير متبلورة من الأغشية، على الرغم من أن الطور أحادي مع البنية المكعبة من NiO، و قد تشكل التبلور الأغشية عند درجة حرارة أعلى $\leq 275^\circ C$. تم حساب المعاملات البصرية مثل معامل الانكسار ومعامل الخمود باستخدام قياسات النفاذية والانعكاس المصححة حيث تراوح الطول الموجي بين $(250 - 2400) nm$.

في (2013)، فيرما وآخرون [60]: تم وضع طبقات رقيقة من NiO على ركائز Si باستخدام تقنية (PLD). تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة، بما في ذلك درجة حرارة الركيزة، وطاقة الليزر، والتردد، وعدد النبضات وضغط الأكسجين للأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل. وقد لاحظوا أن الأغشية المحضرة بطاقة عالية $(3.5 mJ/mm^2)$ ، وضغط أكسجين عالي $100Pa$ مع تردد متكرر قيمته $10 Hz$ أدت إلى تشكيل الاتجاه المفضل (200). حيث أثبتوا أن الاتجاه (111) باعتباره التوجه المفضلة ذات الحجم البلوري الكبير الخالية من الشقوق وتعرض أيضا سلوكًا مضادًا للمغناطيسية الحديدية لبنية NiO.

في (2014)، طارق وآخرون [61]: تم تحضير طبقات رقيقة من NiO على ركائز الكوارتز باستخدام ليزر

Q – Switched Nd: YAG النبضي بطول موجي 532 nm . وأظهرت حيود الأشعة السينية (XRD) أن العينات ذات طبيعة بلورية. لوحظ في حالة العينة التي غشاؤها أكثر سمكاً أنها مرتبطة بزيادة في القد الحبيبي، و مع ارتفاع الكبير في درجة حرارة التلدين، تم تفسير شكل العينات المحضرة باستخدام قياس (AFM) و (SEM)، كانت قيمة القد الحبيبي يتراوح بين $(10, 23, 40)\text{ nm}$ للأغشية الرقيقة عند درجة الحرارة $(200, 300, 400)^\circ\text{C}$ على التوالي. أظهر القياس البصري للغشاء الرقيق NiO شفافية عالية (حوالي 92% عند الطول الموجي ما بين $(400 - 900)\text{ nm}$) ويتراوح قيمة الفاصل الطاقى المباشر بين $(3.51 - 3.6)\text{ eV}$.

في (2015)، نضال نيسان جاندو [62]: تمت دراسة تأثير تطعيم النحاس على بعض الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة (Cu: NiO) المحضرة بتقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. فقد تم استخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي في مجال الطول الموجي ما بين $(380 - 900)\text{ nm}$. و ذلك لتحديد أطيايف الامتصاص لمختلف الأغشية الرقيقة المطعمة بالنحاس (Cu: NiO). حيث تنخفض النفاذية بزيادة تطعيم النحاس في الأغشية المحضرة، في حين يزداد معامل الامتصاص ومعامل الخمود بزيادة تطعيم النحاس. انخفضت قيمة الفاصل الطاقى من 3.1 eV للغشاء الرقيق من أكسيد النيكل النقي إلى 2.9 eV بعد إضافة 4% من النحاس.

في (2016)، جمعة وآخرين [63]: تم ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل على ركيزة زجاجية باستخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي. تم تحضير العينة من كلوريد النيكل والأمونيا كمواد أولية. يوضح التحليل البصري أن الفاصل الطاقى يتراوح بين $(2.1 - 3.9)\text{ eV}$ مع زيادة في درجة حرارة التلدين من $(27 - 200)^\circ\text{C}$. و أثبتوا أن أغشية NiO عبارة عن مادة شبه موصلة ذات فاصل طاقى واسع. يتوافق مع قيم الفاصل الطاقى التي تم الحصول عليها بشكل ممتاز.

في (2017)، برير و آخرين [64]: تم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) غير المطعم على ركائز زجاجية ساخنة بدرجة حرارة 500°C و باستخدام طريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. تم ترسيب الأغشية الرقيقة NiO بتراكيز تتراوح بين $(0.015 - 0.1)\text{ mol/L}$ و ذلك بانحلال سداسي هيدرات نترات النيكل $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ في ماء مقطر. تظهر الدراسات البنوية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) بأن بنية NiO مكعبة مع قمة حيود واحدة توافق (111) عند $2\theta = 37.24^\circ$ لكن بشدات مختلفة. و قد أثبتوا عند زيادة التراكيز يؤدي إلى زيادة في القد الحبيبي لـ NiO. و تم الكشف باستعمال صور SEM أنه كلما زاد التركيز عن 0.04 mol/L تصبح الركيزة مغطاة بالكامل بـ NiO وتظهر الأغشية الرقيقة تكوين تكتلات نانوية في الجزء العلوي من سطح العينة. أكد تحليل أطيايف FT – IR وجود أنماط اهتزازات روابط Ni – O في تركيبة المنتج. أظهرت أطيايف النفاذية أن شفافية الأغشية تراوحت بين 57% إلى 88%، وانخفاض في قيمة الفاصل الطاقى للأغشية من 3.60 eV إلى 3.68 eV مع زيادة

تركيز المادة الأولية، بينما تراوح متوسط سمك الأغشية من 170 nm إلى 210 nm . تم ربط الموصلية الكهربائية (σ) للأغشية الرقيقة المصنوعة من أكسيد النيكل، والتي لها خاصية النوع p، بسماكة الغشاء مما يكشف عن نفس السلوك عند تركيز المادة الأولية.

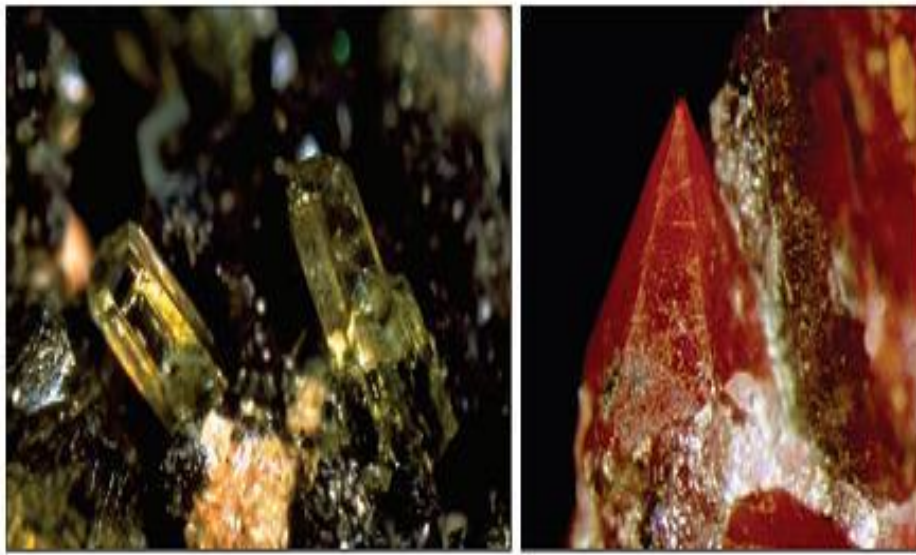
في (2021)، غوقالي و آخري [65]: تم ترسيب الأغشية الرقيقة من NiO : المطعمة بالكوبالت Co بنسب 0 ، 3 ، 6 ، 9 ، و 12 % بنجاح على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 480°C بواسطة تقنية SPT. تمت دراسة تأثير التطعيمات المشتركة على الخواص الفيزيائية لأغشية NiO. كشف توصيف XRD أن الأغشية الرقيقة (Co: NiO) لها بنية متعددة البلورات CFC (NaCl) ذات اتجاه تفضيلي (111) وبدون تأثير واضح لتركيز التطعيمات على مواضع القمم. أشارت نتائج XRD أيضًا إلى وجود طور ثانوي يتوافق مع ذروة ثاني أكسيد الكوبالت CoO_2 . يتراوح حجم البلورات بين $(31.89 - 53.67)\text{ nm}$. أظهرت صور SEM أن أسطح الأغشية المترسبة بها تجعد في بنية الشبكة وقد تأثرت بدمج مواد المطعمة بالكوبالت Co. كشفت تقنية UV – VIS عن انخفاض متوسط النقل البصري للأغشية مع زيادة تركيز Co. وجد أن الفاصل الطاقي قد انخفضت من 3.48 eV إلى 3.61 eV وطاقة أوريباخ قد زادت من 0.353 eV إلى 0.915 eV مع زيادة تركيز الكوبالت المطعم بنسبة من 0 إلى 12% . كانت القيمة القصوى للتوصيل الكهربائي $0.08961\ (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ، ويتم الحصول عليها عند التطعيم ما نسبته 12% .

في (2022)، هاجر و آخري [66]: تم اقتراح تقنية الانحلال الحراري بالرش لتصنيع أغشية ZnO و NiO بسبب تكلفتها المنخفضة وتكوين مساحة كبيرة. فمن أجل الحصول عن كفاءة المواد مع متطلبات أقل من المواد وتوفير بنية متجانسة محسنة من NiO/ZnO. تم اختبار أحجام مختلفة من محلول الرش $(5, 10, 15)\text{ ml}$ لدراسة تأثير سماكة NiO و ZnO على خصائصها الهيكلية و البنيوية. وفقا للظروف التجريبية ونتائج هذه الدراسة، أظهرت عينات NiO و ZnO الأكثر سماكة لها خصائص بنيوية عالية مقارنة بالأغشية الرقيقة. لذلك، تم اقتراح تصنيع وتوصيف الترابط المتغاير لـ NiO/ZnO عند حجم المحلول 15 ml . السبب وراء استخدام خصائص بنيوية أفضل لـ NiO و ZnO هو تجنب عيوب الاضطراب والواجهة بعد تكوين بنية متباينة غير متجانسة. أكدت نتائج (XRD) و (SEM) الحصول على ترابط نوعي و جيدة من ترسيب NiO/ZnO.

9.1 أكسيد الزنك ZnO

تعتبر الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO من أهم الأغشية التي تم استغلالها علمياً وصناعياً لما لها من تطبيقاتها مهمة في مجالات واسعة. أكسيد الزنك ZnO من أشباه الموصلات الشفافة من النوع n مع بنية بلورية سداسية würtzite. لأكسيد الزنك إمكانات جيدة في تطوير تقنيات الأجهزة الإلكترونية الضوئية، ويرجع ذلك أساساً إلى خصائصه الفيزيائية البارزة، مثل الشفافيته العالية في الطيف المرئي ومنطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة [67، 68]. لـ ZnO فاصل طاقي يتراوح من $(3.1 - 3.3) \text{ eV}$ [69]، وله طاقة ربط عالية [70، 71]. أدت الخصائص البصرية والكهربائية المتميزة لأغشية أكسيد الزنك إلى استخدامها في العديد من التطبيقات مثل: الخلايا الشمسية [72، 73]، مستشعرات الغاز [74]، أجهزة استشعار كهروضغطية [75، 76]، شاشات مسطحة [77]، صوتية أجهزة [78]، موجات ضوئية [79]، ثنائيات ليزر [80]. يمكن إنتاج أغشية ZnO الرقيقة بعدة تقنيات التي تم ذكرها سابقاً.

يعتبر أكسيد الزنك مركب من أشباه الموصلات من المجموعة II إلى VI. و هو موجود في شكله الطبيعي، تحت اسم "Zincite"، ولكن يمكن أيضاً تصنيعه بشكل مصطنع في صورة صلبة بألوان مختلفة اعتماداً على الشوائب الذي يحتوي عليها، كما يظهره الشكل (8.1) [81]. و الجدول (4.1) بعض الخصائص العامة لأكسيد الزنك.



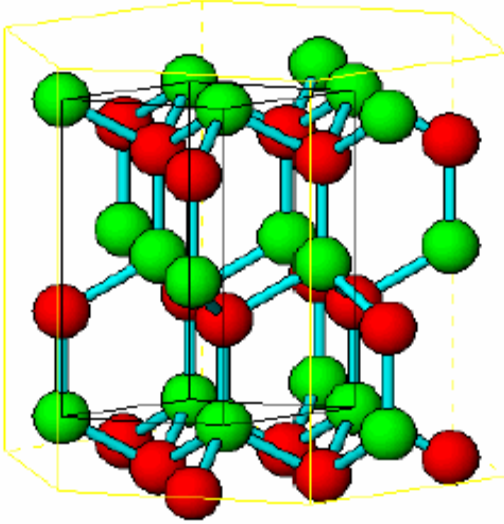
الشكل (8.1): الشكل الطبيعي لكتلة من أكسيد الزنك ZnO [81].

الجدول (4.1): بعض الخصائص العامة لأكسيد الزنك [82، 83].

القيمة	خصائص أكسيد الزنك
ZnO	الصيغة الكيميائية
أبيض	اللون
0.00016(mg/L)	الذوبان في الماء عند درجة الحرارة 29°C
1975(°C)	درجة الانصهار
81.4084 (g/mol)	الكتلة المولية
5.606 g/cm ³	الكثافة الحجمية
من نوع n	نوع الموصلية
9	ثابت العزل الكهربائي ε
2 – 2.5	معامل الانكسار (n _D)
83.17 (JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	الانتروبي S°

10.1 الخصائص البنيوية

يحتوي ZnO على بنية سداسية مغلقة (HCP) يسمى würtzite ينتمي إلى فئة الكريستال P63mc [84، 85]. تُحاط ذرة الزنك بأربع ذرات أكسجين تقع في زوايا رباعي الوجوه والعكس صحيح. في بلورة ZnO تتشكل مستويات من أيونات Zn^{+2} و O^{-2} متناوبة، والتي تكون منسقة بشكل رباعي السطوح ومكدسة على طول المحور c الاتجاه (001) على أساس متناوب، هذا التنسيق رباعي السطوح نموذجي لطبيعة الرابطة التساهمية sp³، لكن هذه المواد لها أيضاً طابع أيوني كبير يميل إلى زيادة الفاصل الطاقي إلى ما بعد تلك المتوقعة من الرابطة التساهمية [86]. تحتوي بنية würtzite على أربع ذرات لكل خلية والتي تكون مواقعها [87]: O^{-2} : (0، 0، 0)، (1/2، 1/3، 2/3)، و Zn^{+2} : (0، 0، 3/8)، (2/3، 7/8، 1/3)، حيث يتم ترتيب أيونات الأكسجين في شبكة من النوع سداسية، و تحتل أيونات الزنك نصف المواضع بينية رباعية السطوح لها نفس ترتيب أيونات الأكسجين (الشكل 9.1). أيضاً، هناك بني لـ ZnO أخرى مثل مزيج الزنك والملح الصخري NaCl، حيث يعتبر الهيكل السداسي würtzite أكثر الأنواع شيوعاً في أغشية ZnO الرقيقة والبنى النانوية عند ضغط ودرجة الحرارة المحيطة [88]. يبلغ طول رابطة الزنك والأكسجين 0.1992 nm بالتوازي مع المحور c و 0.1973 nm في الاتجاهات الثلاثة الأخرى لأقرب ترتيب رباعي من السطوح المجاورة [89].



- الهيكل سداسي: würtzite
- المجموعة الفضائية : P63mc.
- ثابت الشبكة :
- $a = 3.25 \text{ \AA}$ $c = 5.12 \text{ \AA}$
- خلية وحدة würtzite:
- Zn^{+2} ● O^{-2} ●

الشكل (9.1): الهيكل البلوري السداسي (HCP) لأكسيد الزنك ZnO [85].

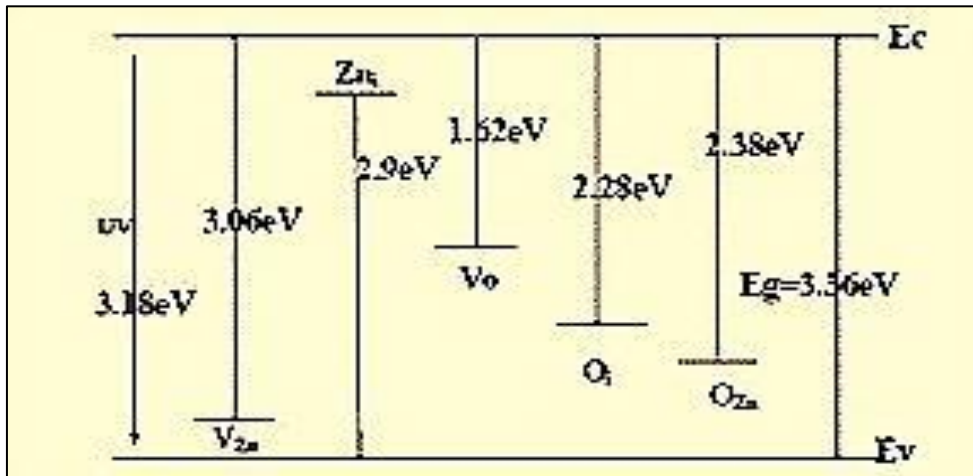
الاختلاف الكبير في نصف القطر الأيوني الموجود بين Zn^{+2} ($r = 0.60 \text{ \AA}$) و O^{-2} ($r = 1.38 \text{ \AA}$) التي تشكل البنية، يؤدي إلى تكوين مسافات فارغة بين الذرات. وهكذا يبدو أن ما يقرب من 55% من حجم البلورة لا تزال غير مشغولة. هذه البنية التي يمكن وصفها بأنها غير مكتملة، تساعد في إدخال ذرات الزنك أو الشوائب في المواقع الخلالي البيني.

بالإضافة إلى ذلك، لا تكون بنية würtzite متماثلة، لأن لأكسيد الزنك ZnO قطبية معينة على طول المحور c مما ينتج عنه استقطاب جوهري تلقائي. في حالة إجهاد المادة، يمكن إضافة استقطاب كهربائية إلى هذا الاستقطاب ومن ثم تشكل مجالاً كهربائياً داخلياً. هذا المجال الكهربائي يجعل من الممكن فصل الشحنات مكانياً، مما يقلل من إعادة التركيب [90]. هذا الغياب لمركز الانعكاس يعتبر أيضاً أصل النمو المتباين لخواص ZnO على طول المحور c بفضل خصائصه الكهربائية. يعتبر ZnO مادة مثالية للتطبيقات في أجهزة الاستشعار والإلكترونيات البصرية [91].

11.1 عيوب في بلورات أكسيد الزنك ZnO

أكسيد الزنك ZnO مادة موصلة من النوع n. حيث يوجد في بنيته فائضا من معدن الزنك، الذي يعمل على إنتاج إلكترون (نوع الموصلية ZnO). ينتج عن الزنك الزائد مادة غير متكافئة $Zn_{1+\delta}O$ ودرجة من الاضطراب البنيوي. هذا الأخير ناتج عن تقنية التحضير وطرق الترسيب. توجد مواضع خلالية كبيرة ثماني السطوح في أكسيد الزنك والتي يمكن أن تنتشر فيها أيونات الزنك. وجد أن معدل انتشار الزنك في أكسيد الزنك أعلى من معدل انتشار الأكسجين. في حالة بلورة ZnO متكافئة نقية تماماً، أي خالية من وجود عيوب نقطية أو شوائب أو خلع أو حدود حبيبية، سيكون أكسيد الزنك عازلاً وليس شبه موصل في درجة حرارة الغرفة [89].

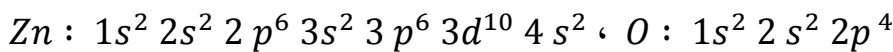
يعتبر التحكم في العيوب وناقلات الشحنة المصاحبة له أهمية قصوى في التطبيقات التي تستغل مجموعة واسعة من خصائص مواد ZnO لأن العيوب لها تأثيرات كبيرة على التطعيم و الاضاءة الفعالة، وقد تشارك بشكل مباشر في آليات التثنت، ذات الصلة بعملية النمو. هناك عدد من العيوب الجوهرية في ZnO مع طاقات تأين مختلفة 0 فجوة (V_O)، Zn فجوة (V_{Zn})، Zn خلاية (Zn_i)، 0 خلاية (O_i) و مضاد للموقع ($Zn(O_{Zn})$). من المعروف أن العناصر البينية الخلالية للزنك والأكسجين هي أنواع عيوب الأيونات السائدة [92، 93، 94]. تم حساب مستويات طاقة العيب الأصلي في غشاء ZnO ، كما هو موضح في الشكل (10.1) [95].



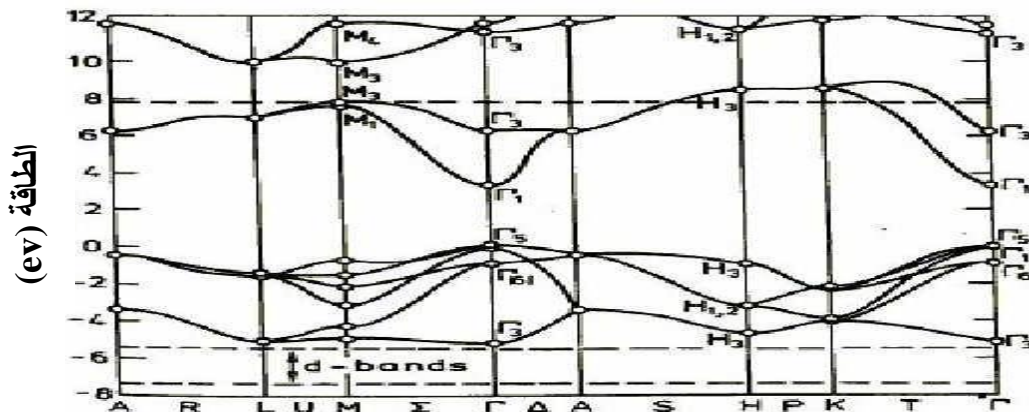
الشكل (10.1): مستويات العيب المحسوب في أغشية ZnO الرقيقة [95].

12.1 البنية الإلكترونية للفواصل الطاقية لأكسيد الزنك ZnO

التركيب الإلكتروني للأكسجين والزنك لأكسيد الزنك ZnO الذي يحتوي على التكوينات التالية:



تشكل حالات 2p من الأكسجين حزمة التكافؤ ، وتشكل حالات 4s من الزنك حزمة التوصيل لأشبه الموصلات ZnO.



الشكل (11.1): بنية حزم طاقة أكسيد الزنك ZnO [96].

من خلال الشكل (11.1)، شكل بنية الحزمة الخاصة بـ ZnO تتكون من ستة حزم ناتجة عن حالات $2p$ للأكسجين ، وأقل حزم التوصيل لها مساهمة قوية من حالات $4s$ للزنك [96]. يعتبر أكسيد الزنك ZnO من أشباه الموصلات الشفافة. له فاصل طاقي مباشر [97]، يقع الحد في الأدنى من حزمة التوصيل والحد الأقصى من حزمة التكافؤ عند النقطة Γ من منطقة Brillouin. يبلغ عرض الفاصل الطاقي 3.3 eV عند درجة حرارة الغرفة ، و التي تسمح بالانتقال المباشر بين حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل، و كذلك التحولات الإشعاعية. من ناحية أخرى ، يحتوي ZnO على مجال مثار واسع جدًا 60 meV وهي الأوسع في عائلة VI – II [98] ، والتي تجعل من الممكن مراقبة التحولات المثيرة .

13.1 الخصائص البصرية لأكسيد الزنك ZnO

تفاعل الضوء (الموجة الكهرومغناطيسية) مع المادة (إلكترونات المادة) يمكن أن يفسر بوضوح الخصائص البصرية للمادة. عند تطبيق نظرية التشتت على مادة ما، يجب أن يفصل الامتصاص الأساسي عن امتصاص الحاملات الحرة. إذا كانت المساهمة الأولى فقط موجودة، فإن المادة تتمتع بجودة العازل الكهربائي. حيثما ينطبق ذلك، فإن المادة عبارة عن معدن. بالنسبة لأشباه الموصلات، تعتبر كلا المساهمتين مهمة. الأول يتوافق مع حافة امتصاص الفاصل الطاقي ويفصل منطقة الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية من منطقة الشفافية العالية في المرئي. والثاني يحدد حافة الارتفاع في الانعكاسية في الأشعة تحت الحمراء المقابلة لتذبذبات البلازما لإلكترونات التوصيل. سيتم امتصاص الموجة الكهرومغناطيسية التي تتفاعل مع أشباه الموصلات تمامًا إذا كانت الطاقة المرتبطة بالموجة الكهرومغناطيسية قادرة على نقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، أي إذا كانت هذه الطاقة تساوي على الأقل طاقة عرض الفاصل الطاقي [99].

ZnO عبارة عن أشباه موصلات ذات فاصل طاقي واسع (3.3 eV عند 27°C) عند تحضيره في الظروف العادية، مما يسمح لها بأن تكون شفافة بالنسبة للطيف الشمسي في المجال المرئي. في حالة ارتفاع نسبة التطعيم، يمكن أن يزداد الفاصل الطاقي ليصل إلى 3.9 eV [100]. في المجال المرئي يكون ZnO أكثر شفافية عندها تقل عملية الامتصاص، لأن قيمة طاقة الطيف المرئي لأكسيد الزنك تتراوح بين $1.65 \text{ eV} < hv < 3.26$) أقل من قيمة الفاصل طاقي الواسع 3.3 eV ، و هي طاقة غير كافية ليتم امتصاص الإلكترونات مما يعطل آلية الانتقال الإلكتروني من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. تحتوي المادة على معامل انكسار يبلغ حوالي 2 والذي يختلف باختلاف الطول الموجي [101]. تحدث الإثارة الضوئية، عندما تساوي طاقة الفوتونات طاقة الفاصل الطاقي، يكون أكسيد الزنك قادرًا على إصدار الفوتونات. تختلف ظاهرة اللمعان هذه وفقًا لخصائص ZnO. وبالتالي، يمكن أن يتراوح الإشعاع المنبعث من الأشعة فوق البنفسجية القريبة ($\lambda = 350 \text{ nm}$) إلى المرئي ($\lambda = 550 \text{ nm}$)، اشعاع أخضر،

[102]. يتجلى الإكسيتون، الذي تبلغ طاقته الرابطة 60 meV ، في ذروة امتصاص عند طاقة قريبة من الفاصل الطاقى.

معامل انكسار أكسيد الزنك يساوي 2 في الطبقات الرقيقة، وفقاً للباحثين يختلف معامل انكساره ومعامل امتصاصه حسب ظروف تحضير الطبقات. تتراوح قيمة معامل الانكسار بين 1.7 و 2.2 [103]، [104]. يؤدي تحسين قياس العناصر المتكافئة ZnO إلى انخفاض معامل الامتصاص وزيادة الفاصل الطاقى [105، 106].

14.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك ZnO

كهربائياً، ZnO هو عبارة عن أشباه موصلات من نوع n مطعم بشكل جوهري، مما يسبب زيادة في الإلكترونات وله بنية إلكترونية قريبة من بنية TiO_2 [107]. يمكن توليد هذا الفائض من الإلكترونات من خلال عيوب واضحة في التركيب البلوري، مما يؤدي إلى اختلال التوازن المتكافئ للأكسيد. في الواقع، اتضح أن هيكل ZnO يحتوي على فجوات أكسجين أو فائض من الزنك ، يتم وضعه في مواقع Zn الخالية ، وبالتالي إنشاء مراكز مانحة للإلكترون. يتمتع أكسيد الزنك ZnO بحركة إلكترون أعلى من أكسيد TiO_2 ، حيث $(200 - 300) \text{ cm}^2/\text{V.S}$ بالمقابل $(0.1 - 4) \text{ cm}^2/\text{V.S}$ [108، 109]. في حالة ZnO غير المطعم، تختلف الموصلية بين $(10^{-3} - 10^{-2}) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، بينما في حالة ZnO المطعم، يمكن أن تصل الموصلية إلى قيمة قصوى بين $(10 - 10^2) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [110].

يمكن زيادة تحسين موصلية المادة عن طريق التطعيم الخارجي التي تتكون من دمج الشوائب في الشبكة البلورية لأشباه الموصلات. يمكن إدخال عناصر المطعمة هذه في الخلية عن طريق نوعين من الآليات: استبدال أو خلالي. في حالة المطعمات الموجبة، تنتمي عناصر التطعيم عموماً إلى المجموعتين الثالثة والرابعة من الجدول الدوري (مع تفضيل واضح للمجموعة الثالثة) واستبدالها في الشبكة بذرة الزنك أو يتم وضعها في الموقع الخلالي. بافتراض أن ZnO يشكل بلورة أيونية، سيتم استخدام الإلكترونات من حزمة التكافؤ لهذه العناصر لإنشاء الرابطة الأيونية مع ذرات الأكسجين بينما تلك الزائدة والحررة يمكن أن تنتشر في البلورة ويتم نقلها إلى حزمة التوصيل. في حالة المطعمات الأنيونية، فإن عناصر المطعمة هي الهالوجينات التي تنتمي إلى المجموعة السابعة من الجدول الدوري و الأكثر استخداماً هو الفلور F والكلور Cl والتي تحل محل ذرة الأكسجين. [111، 112]. لذلك هناك مجموعة متنوعة من العناصر التي يمكن أن تقوم بتطعيم أكسيد الزنك ZnO.

عندما يكون ZnO مطعماً بشكل كافٍ بواسطة عنصر خارجي، فإنه يصبح شبه موصل ذو بنية خاصة، أي أن مستوى فيرمي يقع بالقرب من حزمة التوصيل (BC)، أو بداخلها. وبالتالي، في درجة حرارة الغرفة يمكن أن تشغل الإلكترونات حزمة التوصيل، مما يجعل ZnO موصلًا للكهرباء.

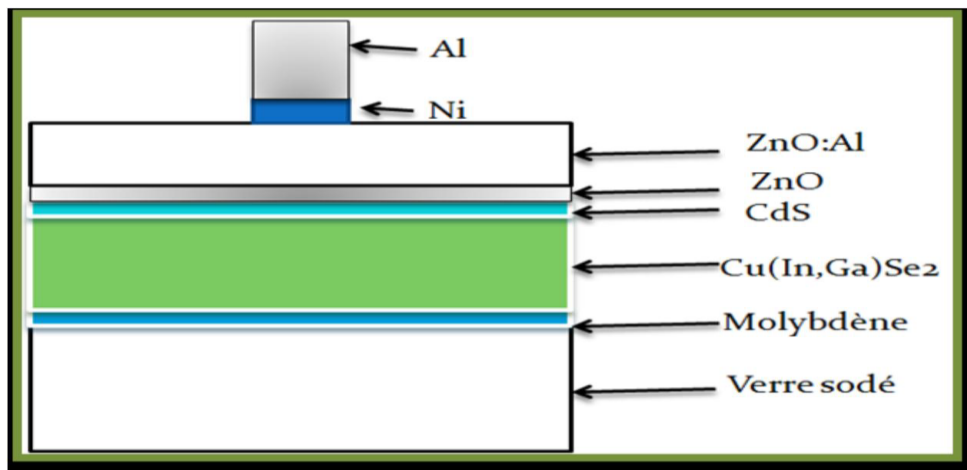
التركيب البلوري لـ ZnO الموضح أعلاه يجسد الشكل المثالي المراد تحقيقه. من المعلوم أن العرض الواسع للفواصل الطاقية لـ ZnO سيجعله مادة عازلة.

15.1 مجالات تطبيق الأغشية الرقيقة ZnO

في الوقت الحاضر، أصبح استخدام الطبقات الرقيقة من ZnO كبيراً، وذلك لخصائصه المثيرة جداً للاهتمام. سواء في الإلكترونيات أو البصريات أو الكيمياء أو الميكانيك، يحتل ZnO في الطبقات الأغشية الرقيقة الآن مكاناً مهماً. في ما يلي ندرج بعض تطبيقاته الرئيسية.

1.15.1 الخلايا الضوئية

في الخلية الكهروضوئية، تعمل طبقة رقيقة من ZnO كطبقة تلامس شفافة أو طبقة عاكسة أو تعمل على تجنب أي تيار تسرب بين الطبقة الممتصة ولامسة الخلية، كما هو موضح في المثال التالي لخلية شمسية CIGS الشكل (12.1)



الشكل (12.1): رسم تخطيطي لخلية تستند إلى CIGS باستخدام ZnO [113].

يوضح لنا الشكل برؤية استخدام طبقتين من ZnO، واحدة نقية والأخرى مطعمة بالألمنيوم. طبقة ZnO الرئيسية، وبالتالي غير موصلة، تتجنب أي تيار تسرب بين الطبقة الماصة والتلامس العلوي. يمكن تجنب هذه الطبقة إذا تم ترسيب طبقة عازلة سميكة (CdS على سبيل المثال). أما بالنسبة للطبقة المطعمة، فهي بمثابة اتصال شفاف، لأنه لكي تكون قابلة للاستخدام في مثل هذه البنية، يجب أن تكون طبقة ZnO شفافة وموصلة في نفس الوقت، أي (TCO) (أكسيد التوصيل الشفاف).

2.15.1 الكاشف ضوئي

أجهزة الكشف عن الإشعاع هي محولات للمعلومات. يمتص جهاز الكشف الضوئي إشارة ضوئية ويحولها إلى إشارة حرارية أو ميكانيكية أو في معظم الحالات إلى إشارة كهربائية. تتكون الخلية الموصلة الضوئية من أشباه موصلات حساسة للضوء موضوعة بين قطبين يتم تطبيق فرق الجهد عليهما. عندما يضيء سطح الموصل الضوئي بفوتونات ذات طاقة كافية، تزداد كثافة الشحنات الحرة بالتأثير

الكهروضوئي. تعتمد تقنيات التصوير الإلكتروني على الكشف الضوئي. اكتشف زيتشيانغ شو و آخرون [114] جهاز كشف ضوئي للأشعة فوق البنفسجية يعتمد على طبقة رقيقة من ZnO ترسب على السيليكون وتم تطويرها بواسطة تقنية محلول-الهلام ، باستخدام معدن الذهب (Au) كوصلة معدنية. تحت الإضاءة، يتم إنشاء تيار ضوئي قدره $44.89 \mu A$ عند $6 V$ [115].

3.15.1 الصمامات الثنائية الباعثة للضوء

الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED: Light Emitting Diode) هو جهاز إلكتروني ضوئي يحول الكهرباء إلى ضوء.

وفقاً لشان و الآخرون [116]: فإن ZnO قادر على توليد ضوء أفضل من GaN . يوضح الجدول (5.1) أنه بالنسبة لنفس البنية ، وثوابت الشبكة القريبة والفجوة الضوئية ، يختلف ZnO و GaN اختلافاً كبيراً في طاقة الإثارة، وبالتالي فإن ZnO لديه في جوهره إمكانية انبعاث ضوئي أعلى من GaN. **الجدول (5.1):** خصائص كل من ZnO و GaN .

المادة	البنية البلورية	ثابت ميل $a(\text{Å})$ $c(\text{Å})$	الفاصل الطاقى (eV)	طاقة الإثارة (eV)
ZnO	würtzite	3.25 – 5.12	3.3	60
GaN	würtzite	3.189 – 5.185	3.39	21

من أجل تحسين استخراج الضوء، يتم استخدام طريقتين حالياً على طبقات ZnO. الطريقة الأولى من إمكانية تعديل في معامل الانكسار بشكل دوري عن طريق تحييد أطوال موجية معينة. و الطريقة الثانية من إمكانية تعديل في تركيب السطح عن طريق إنشاء أعمدة نانوية على السطح، مما يمكن من استخراج الضوء بنسبة 70% .

4.15.1 أكسيد التوصيل الشفاف ZnO

أكسيد الزنك ZnO مادة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO). إن عدم السمية والوفرة على الأرض لمكوناته تجعله أكسيدياً مثالياً كجهة اتصال كهربائية شفافة للخلايا الشمسية في طبقات رقيقة من السيليكون غير المتبلور و / أو بلوري دقيق.

أخيراً، أصبح ZnO منافساً كبيراً لـ ITO، ويستخدم الآن كركيزة في العديد من الأجهزة مثل LEDs (الصمامات الثنائية الباعثة للضوء) ، والخلايا الشمسية، وصلات الثنائيات (وصلة p – n)، وما إلى ذلك [115].

5.15.1 مستشعر الغاز

يعتمد اكتشاف الغاز على تأثير التفاعل بين الغاز والصلب وبشكل أكثر تحديداً على امتزاز جزيئات الغاز بواسطة سطح الطبقة ، بعد هذا التفاعل من تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تحدث على سطح المادة

وتتسبب في اختلاف التوصيل الكهربائي للكاشف. لذلك، يمكننا تعريف مستشعر الغاز بأنه أحد المكونات التي تتغير فيها واحدة على الأقل من خواصه الفيزيائية (التوصيل الكهربائي عمومًا) عندما يتعرض لتغير في البيئة الغازية [117]. حيث أصبح الكشف عن الغاز أداة مهمة للغاية في كل من الصناعة والحياة اليومية.

6.15.1 الواقى الضوئي (بولي كربونات)

البولي كربونات ثنائي الفينول أ (PC). هذا الأخير، عند تعرضه لأشعة الشمس يخضع لتدهور كبير في خصائصه ويتحول إلى اللون الأصفر. من أجل معالجة هذه المشكلة، يجب استخدام مرشح الأشعة فوق البنفسجية. تم تصنيع طلاءات أكسيد الزنك عن طريق الرش، لأن هذه الطلاءات لها خصائص تسمح بالحماية الضوئية مع الحفاظ على شفافيته. بالإضافة إلى ذلك، يكون ZnO شفافًا في المجال المرئي ويمتص الأشعة فوق البنفسجية التي تقل عن 380 nm [118].

16.1 أكسيد النحاس CuO

أكسيد النحاس CuO هو مادة شبه موصلة، وله اسم علمي (تينوريت، نحاسي). ويعتبر CuO من أكاسيد النحاس المستقرة، حيث يتميز بتركيبه البلوري أحادي الميل (Monoclinic)، و هو شبه موصل من نوع (p-type) أي أن حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (Holes) [119] مع فاصل طاقي ضوئي يبلغ حوالي $(1.9 - 2.1) \text{ eV}$ [120]. يتميز أكسيد النحاس CuO بأنه مسحوق بني - أسود، عديم الرائحة [121]، غير قابل للذوبان في الماء [122]، تكلفة إنتاجه منخفضة، ذو طبيعة غير سامة [123، 124]، وله جودة عالية في الخصائص البصرية والكهربائية [124] والمعروفة باسم (TCO) والتي تستخدم في التطبيقات الإلكترونية الضوئية [123]، لذلك، تعتبر الأغشية الرقيقة من أكسيد النحاس مثالية للعديد من التطبيقات مثل الخلايا الشمسية [125]، وأجهزة استشعار الغاز [126]، ووسائط التخزين المغناطيسية [127]، والموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية، والخلايا الكيميائية الضوئية. وبطاريات الليثيوم، وتستخدم في وصلات الثنائيات (وصلة p - n) ومصادر الطاقة... الخ [128].



الشكل (13.1): مسحوق أكسيد النحاس CuO [121].

يملك النحاس حالتين أكسدة +1 و +2، بينما في ظروف خاصة تم الإبلاغ أيضاً عن بعض المركبات ثلاثية التكافؤ. وقد تبين أن النحاس الثلاثي التكافؤ لا يعيش أكثر من بضعة ثوان. وبالتالي، فإن أكسيد النحاسوز Cu_2O وأكسيد النحاس CuO هما الشكلان المستقران لأكسيد النحاس. ومع ذلك، تم التعامل مع أكسيد النحاس CuO فقط باعتباره مادة تظهر العديد من الخصائص المثيرة للاهتمام [129].

هناك مرحلة أخرى من أكسيد النحاس وهي الباراميلاكونيت (Cu_4O_3) le paramelaconite، وهي مرحلة انتقالية بين الكوبريت $la\ cuprite$ و التينوريت $la\ ténorite$ ، والتي لها إمكانات طاقة قريبة جداً من إمكانات الطاقة لـ CuO و Cu_2O . ووفقاً للبحوث هذه المرحلة ليست مستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية [130].

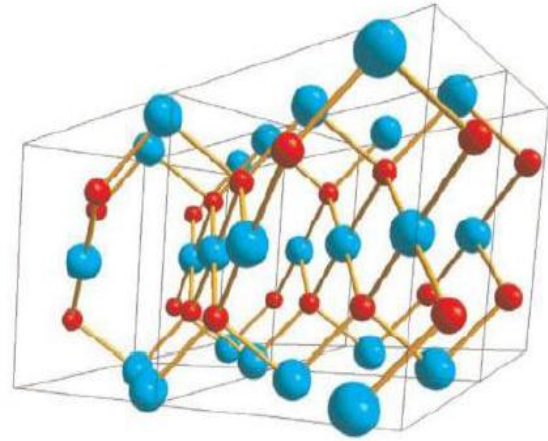
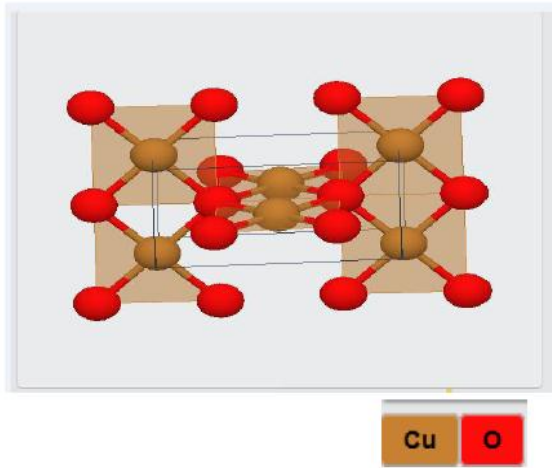
الجدول (6.1): الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس CuO [129].

أكسيد النحاس (II). أكسيد النحاسيك أول أكسيد النحاس أكسيد النحاس (CuO)	الأسماء الكيميائية
المعدن يسمى "تينوريت" "ténorite"	الشكل
مسحوق أسود	المظهر
لا يتحلل في الماء	الذوبان في الماء
$79.55\ g / mol$	الكتلة المولية
$\rho = 6,32\ g / cm^3$	الكثافة الحجمية
$1134\ ^\circ C$	نقطة الانصهار
12	السماحية النسبية
نوع - p [12].	أشباه الموصلات
مباشر من 1.9 ~ 2.1 فولط [131].	حزمة الفاصل الطافي
$0.1 - 10\ (cm^2/V.s)$ [132].	حركة الفجوات

17.1 التركيب البلوري للأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس CuO

يتميز أكسيد النحاس CuO الانتقالية 3d، بتركيبته الأحادية الأكثر تعقيداً [133]. حيث تحتوي خلية أحادية الميل (Monoclinic) (المجموعة الفضائية $C2/c$) من نوع متمركز القاعدة (bcc) على أربع جزيئات CuO ، كما هو موضح في الشكل (14.1) و الذي يبين الترابط بين الذرات حيث أن كل ذرة لديها أربعة ذرات مجاورة لها. على سبيل المثال، في المستوى (110)، ترتبط كل ذرة نحاس (الكرات الزرقاء الكبيرة) بأربع ذرات أقرب من O (الكرات الحمراء الصغيرة) عند زاوية متوازي الأضلاع المستطيل

تقريباً، حيث أن كل ذرة O مرتبطة مع أربع ذرات نحاس على شكل اضطراب رباعي السطوح [124]. في هذه البنية، يقع النحاس في مركز المستويات المربعة المحددة بواسطة ذرات الأكسجين الشكل (14.2). في (1933)، بواسطة تونال [134]: تم تحديد التركيب البلوري الأصلي لـ CuO وتم تطويره لاحقاً بواسطة طرق الأشعة السينية أحادية البلورة في عام 1970.



الشكل (14.1): البنية البلورية لـ CuO موضحة بأربع خلايا وحدة [124].
الشكل (15.1): البنية البلورية لـ CuO موضحة بخلية وحدة [137].

في الشكل (15.1) يتم تمثيل التركيب البلوري لـ CuO بخلية وحدة، حيث إن نمو الطبقة الرقيقة يرتبط بظروف الترسيب والطريقة التحضير المستخدمة، حيث تم القيام بالعديد من البحوث و التجارب لإثبات صحة ذلك ، ونذكر بعضها:

- قام أووا وآخرون [135]: بدراسة تأثير نسبة الأكسجين على الخواص التركيبية لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة CuO، ووجدوا ثلاث مراحل مختلفة لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة وهي: Cu₂O، Cu₄O₃، و CuO. ويعتمد ظهور هذه المراحل بشكل كبير على نسبة الأكسجين. كما يمكن أن نرى، عند انخفاض نسبة الأكسجين، يتم ترسيب أغشية رقيقة من Cu₂O ذات بنية مكعبة ومع زيادة نسبة الأكسجين يتم إنتاج أغشية رقيقة من CuO النقي ذات بنية أحادية الميل.

- قام أزينوا [129]: بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النحاس باستعمال طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، وجد أن درجة حرارة التلدين لها تأثير قوي على الخواص التركيبية للأغشية المترسبة. حيث تؤدي زيادة درجة حرارة التلدين من 300 – 400 °C إلى تغيير المراحل والبنية من خليط Cu₂O إلى تكوين مرحلة CuO النقي. تم العثور على نفس الملاحظة بالنسبة للطبقات الرقيقة من CuO المنتجة بطريقة محلول-الهلام [136].

الجدول (7.1): الخصائص البلورية لأكسيد النحاس [134].

C2/c	مجموعة الفضاء
$a = 4.6837 \text{ \AA}$ $b = 3.4226 \text{ \AA}$ $c = 5.1288 \text{ \AA}$ $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	وحدة الخلية
81.08 \AA^3	حجم الخلية
4 [CuO]	محتوى الخلية
1.96 \AA 2.62 \AA 2.90 \AA	الأبعاد Cu – O Cu – Cu O – O

18.1 الخصائص البصرية لـ CuO

تعد الخصائص البصرية من العوامل المهمة للأغشية الرقيقة المخصصة للأجهزة الإلكترونية الضوئية. حيث تظهر أهمية الخصائص البصرية لأكسيد النحاس من تطبيقاتها المفيدة كطبقة ماصة في الخلايا الشمسية. ويتطلب هذا التطبيق الحصول على امتصاص عالي في النطاق المرئي للطيف الشمسي [129].

يتم أيضًا تعديل الخصائص البصرية حسب ظروف التحضير و بغض النظر عن تقنية الترسيب، تتمتع الأغشية الرقيقة من أكسيد النحاس بشفافية تتراوح بين 0 و 80% [129].

- وجد جولن وآخرون [138]: أن الزيادة في نفاذية الغشاء تزداد مع زيادة تركيز المولي للمغنيز المطعم لأغشية CuO المحضرة بطريقة سيلار SILAR. و وجدوا أن النفاذية زادت بسرعة من 10 إلى 80% مع اختلاف تركيز المغنيز من 1 إلى 5%.

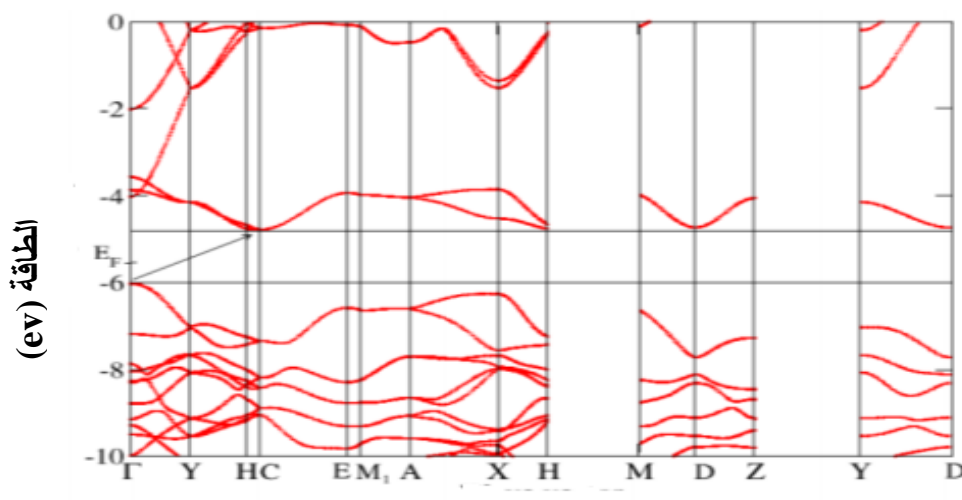
- لاحظ ر. شابو وآخرون [139]: انخفاض النفاذية في المحلول المعدني المحضر بتركيز مختلفة، في الأغشية الرقيقة لـ CuO و المرسب بتقنية الانحلال الحراري بالرش، حيث وجدوا أن انخفاض في نفاذية الأغشية المترسبة يرجع إلى الزيادة في التراكيز المولية للمحلول، و التي بدورها تؤدي إلى الزيادة في سمك الغشاء مما ينتج انخفاض النفاذية للأغشية الرقيقة لـ CuO.

- وجد دنسكاران وآخرون [140]: أن قيم معامل الانكسار بين 2 و 3.5 عندما تتراوح درجة حرارة الحمام المائي من $(30 - 90)^\circ\text{C}$ ، بالنسبة للأغشية الرقيقة من أكسيد النحاس المترسب عن طريق الترسيب الكهربائي.

- كما خلص أكالون [141]: إلى أن الزيادة سمك الغشاء تؤدي إلى تكوين أغشية أكثر كثافة مما يؤدي إلى زيادة معامل الانكسار.

19.1 الخواص الكهربائية لأكسيد النحاس CuO

يعتبر أكسيد النحاس CuO من أشباه الموصلات من النوع "p" نظرًا لوجود مستويات متعلقة بفجوات النحاس [130]. يتم تحديد الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس بشكل أساسي من خلال العيوب الجوهرية السائدة، مثل فجوات النحاس و/أو الأكسجين. ومن المعروف أن فجوات النحاس هي أكثر العيوب السائدة في أكسيد النحاس غير المتكافئ بسبب تطاير النحاس. في الواقع تؤدي هذه الفجوات الشاغرة في النحاس إلى ظهور مستويات مستقبلية أعمق بقليل من حزمة التكافؤ مما يؤدي إلى السلوك من النوع p [129]. يتراوح نطاق الفاصل الطاقي لأكسيد النحاس بين $(1.9 - 2.1)\text{eV}$ ، وهذا حسب طريقة الترسيب المستعملة. ومع ذلك، من الناحية التجريبية لم يتم تحديد القيمة الدقيقة للفاصل الطاقي CuO وكذلك الخاصية المباشرة أو غير المباشرة لانتقال الإلكترونات. علاوة على ذلك، ومن خلال الحساب باستخدام برنامج DFT (Siesta)، نجد أن CuO له فاصل طاقي غير مباشر بين النقطتين $\Gamma (0\ 0\ 0)$ و $C (0\ 1/2\ 1/2)$. يبين الشكل (15.2) بنية الفاصل الإلكتروني وكثافة حالات لأكسيد النحاس CuO [129]. يعتبر CuO من المواد التي لها مقاومة منخفضة (في حدود $0.05\ \Omega\cdot\text{cm}$)، وهو أيضًا مادة مضادة للمغناطيسية مع عزم مغناطيسي محلي قدره $0.60\ \mu\text{B}$ [130].



الشكل (16.1): بنية الفاصل الإلكتروني وكثافة حالات CuO المحسوبة بواسطة برنامج DFT (Siesta)

[130].

20.1 مراجع الفصل الأول

- [1] A. Hakim and al, " Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films", *Renewable Energy*, 34 (2009) 2625–2629.
- [2] K. H. Krishna, O. M. Hussain and C. Guillen, "Photo- and electrochromic properties of activated reactive evaporated", *Research Letters in Nanotechnology*, vol. 2008, (2008) , pp. 1–5.
- [3] Z. He and X. Wang, "Renewable energy and fuel production over transition metal oxides: the role of oxygen defects and acidity", *Catalysis Today*, vol. 240, pp. 220–228, (2015).
- [4] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, (2010).
- [5] M. V. Nikolić, V. Blagojevi, K. M. Paraskevopoulos, T. T. Zorba , D. Vasiljevi-Radovi, P. M. Nikoli and M. M. Risti, "Far infrared properties of sintered NiO", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, (2007), 469–474.
- [6] H. L. Chen, Y. M. Lu and W. S. Hwang", *Characterization of sputtered NiO thin films*", *Surface & Coating Technology*, Vol. 198, (2005), pp. 138-142.
- [7] H. L. Chen and Y. S. Yang, "Effect of crystallographic orientation on electrical properties sputter-deposited nickel oxide thin films", *Thin solid Films*, Vol. 516, (2008), pp. 5590-5596.
- [8] P. Puspharajah, S. Radhakrishna and A. K. Arof, "Transparent conducting lithium doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique", *Journal of Materials Science*, Vol. 32, (1997), 3001-3006.
- [9] H. Benzscour, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulverization chimique (ZnO, NiO)", *Thèse de Magistere, Université Badji Mokhtar*, (2008), Algeria.
- [10] S. Perusin, "Conséquences de l'oxydation haut température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques", *Thèse de Doctorat, Université Toulouse*, (2004), France.
- [11] A. M. Soleimanpour, "Synthesis, fabrication and surface modification of nanocrystalline nickel oxide for electronic gas sensors", *Thèse de Doctorat, Université Toledo*, (2013), U.S.A.
- [12] Z. Zhiwei, *Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and catalyst support*, PhD thesis, Case Western Reserve University, (1993).
- [13] H. Benzscour, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulverization chimique (ZnO, NiO)", *Thèse de Magistere, Université Badji Mokhtar*, (2008), Algeria.
- [14] W.D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering- An intergrated approach*. Second ed., USA: John Wiley & Sons, (2005).
- [15] B. E. Saracin, "Structural and optoelectronic properties of sol-gel derived nickel oxide thin films", *These Doctoral, These Middle East Technical*, (2017), Turkey.
- [16] M. Ghougali, "Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications". *These PhD, Université Mohamed Khider*, (2019). BISKRA.
- [17] W.-B. Zhang, N. Yu, W.-Y. Yu and B.-Y. Tang, (2008). Stability and magnetism of vacancy in nio: A gga+ u study. *The European Physical Journal B*, 64(2):153–158.
- [18] S. Stanescu, "Les 'glissements de type écoulement' dans les marnes noires des lpes du Sud. Morphologie, fonctionnement et modélisation hydro-mécanique", *Thèse Doctoral, Université Louis Pasteur – Strasbourg I*, (2002), France.
- [19] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, "Magnitude and origin of the band gap in NiO", *Physical Review Letters*, Vol. 53, No. 24. (1984), 2339-2342.
- [20] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann and K. Bange, "Correlated barrier hopping in NiO films", *Physical Review B*, Vol. 44, No. 11, (1991), 5927-5930.
- [21] A. Venter and J. R. Botha, *South African Journal of Science*, 107 (2011) 1-6.
- [22] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, *Nanoscale research letters*, 10 (2015) 119.
- [23] P. kofstad, *oxidation of metals*, 44 (1995) 3-27.

- [24] J. F. Le Maréchal, UMR ICAR groupe COAST, Université Lyon 2 (2004).
- [25] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, in, Thèse de Doctorat, Université Constantine, (2011) Algérie.
- [26] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27-31.
- [27] M. Gerl and J. P. Issi, *Traité des matériaux - Volume 8 - Physique des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), (1997).
- [28] S. Nandy, B. Saha, M. K. Mitra and K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O_x films by DC sputtering, *Journal of materials science*, 42 (2007) 5766-5772.
- [29] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng and R. N. Bhattacharya, *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*, Springer, (2016).
- [30] T. Ripolles-sanchis, A. Guerrero, E. Azaceta, R. Tena-zaera and G. Garcia-belmonte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117 (2013) 564-568.
- [31] W. Yu, L. Shen, S. Ruan, F. Meng, J. Wang, E. Zhang and W. Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98 (2012) 212-215.
- [32] C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [33] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Mefford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei and H. Dai, *Nat. Commun.*, 3 (2012) 917-918.
- [34] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia and M. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 473-480.
- [35] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen and S. Y. Guo, *Electrochem. commun.*, 12 (2010) 890-893.
- [36] Y. Wang, D. Zhao, Y. Zhao, C. Xu and H. Li, *RSC Adv.*, 2 (2012) 1074-1082.
- [37] G. Fu, Z. Hu, L. Xie, X. Jin, Y. Xie, Y. Wang and Z. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 1052-1062.
- [38] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren and L. G. Wang, 6 (2010): 1743-1748.
- [39] H. Benzarouk, Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [40] H. Soonmin, Preparation and Characterization of Nickel Oxide Thin Films: A review, *International Journal of Applied Chemistry*, 2016(12)2, 87-93.
- [41] A. M. Shano Al-Askari, Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thèse de Master Science, Université Diyala, (2014).
- [42] P. S. Patil and L.D. Kadam, Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002) 211.
- [43] Y.M. Lu, W.S. Hwang and J. S. Yang, Effects of substrate temperature on the resistivity of nonstoichiometric sputtered NiO_x films, *Surf. Coat. Technol.*, 155 (2002) 231.
- [44] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali and K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Crystal Growth*, 262 (2004) 424-434.
- [45] H.L. Chen, Y.M. Lu and W.S. Hwang, Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films, *Materials Transactions*, 46 4 (2005) 872-879.
- [46] D. Franta, B. Negulescu, L. Thomas, P.R. Dahoo. M. Guyot, L. Ohlidal, J. Mistrík and T. Yamaguchi, Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed laser deposition technique, *Appl. Surf. Sci.*, 244 (2005) 426-430.
- [47] B.A. Reguig, M. Regraguib, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou and J.C. Bernede, Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 1381-1392.
- [48] Q. Pan, J and Liu, Facile fabrication of porous NiO films for lithium-ion batteries with high reversibility and rate capability, *J. Sol. St. Electrochem.*, 13 10 (2009) 1591-1597.

- [49] F. E. Ghodsi and S. A. Khayatiyan, Preparation and determination of optical properties of NiO thin films deposited by dip coating technique, *Surface Review Letters (SRL)*, 14 2 (2007) 219-224.
- [50] F. I. Ezema, A.B.C Ekwealor and R.U. Osuji, Optical properties of chemical bath deposited nickel oxide (NiOx) thin films, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 21 1 (2008) 6-10.
- [51] X. Song and L. Gao, Facile synthesis of polycrystalline NiO nanorods assisted by microwave heating, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 3465-3468.
- [52] H.U. Igwe, O.E. Ekpe and E.I. Ugwu, Effects of Thermal Annealing on the Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique, *Journal of Science and Technology*, 10 2 (2009) 806-811.
- [53] F. Saadati, A. R. Grayeli and H. Savaloni, Dependence of the optical properties of NiO thin films on film thickness and nanostructure, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 4 1(2010) 22-26.
- [54] F. Nibras and A. Shammery, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, *Journal of kufa- Physics*, 2 1 (2010) 20.
- [55] V. Patil, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, R. Sakhare, S. Sen and P. Joshi, Effect of Annealing on Structural, Morphological, Electrical and Optical Studies of Nickel Oxide Thin Films, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 1 (2011) 35-41.
- [56] M. Guziewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, Z. Domagal, W. Rzdokiewicz, B.S. Witkowski, K. Golaszewka, R. Kruszka and M. Ekielski, Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering, *Optica Applicata*, XLI 2 (2011) 431- 440.
- [57] A. Venter and J. R. Botha, Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, *S Afr J Sci.*, 107(1/2) (2011) 268.
- [58] S. Sriram, A. R. Balu and A. Thayumanavan, Design and Development of Automated Liquid Flow Deposition method for thin film formation, *Archives of Applied Science Research*, 3 2 (2011) 438- 447.
- [59] A. M. Safwat, S. Alshomer and M. A. Tarawnh, Structural and Optical Dispersion Characterization of Sprayed Nickel Oxide Thin Films, *Journal of Modern Physics*, 2 (2011) (1178-1186).
- [60] V. Verma and M. Katiyar, Effect of the deposition parameters on the structural and magnetic properties of pulsed laser ablated NiO thin films, *Thin Solid Films*, 527 (2013) 369-376.
- [61] H.S. Tarek, Study the Effect of Rapid Thermal Annealing on Thin Films Prepared By Pulse Laser Deposition Method, *Eng. &Tech. Journal*, 32 3 (2014) 444-452.
- [62] N. J. Nidhal, "Effects of Cu-doping on Optical Properties of NiO", *Journal*, Vol. 48, pp 155-162, 25 March 2015.
- [63] M. M. Gomaa, M. Boshta, B. S. Farag and M. B. S. Osman, Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition and by spray pyrolysis techniques, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 27 (2016) 711-717.
- [64] M. Ghougali, O. Belahssen, S. Benhamida , M. Mimouni, G. Rihia, M. S. Mahboub and A. Beggas, "Investigation of the physical properties of nanostructured CO:NiO thin films", *Journal*, Vol. 18, No. 12, December 2021, p. 765 – 775.
- [65] B. Rafia, B. Boubaker, B. Soufiane a, R. Achour, S. Toufik and G. Rachid, Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2017, Article ID 5204639, 10 pages, 11 April (2017).
- [66] H. Hadjer, A. Moumen, M. Ghougali, N. Sengougal and E. Comini, "The effect of structural characteristics of ZnO and NiO thin films on the performance of NiO/ZnO photodetectors", *Journal Mater Electron*, 33, 13 October (2022), p.26604–26618.

- [67] N. D. Evcimen, A. O. Kodolbas and A. Ekerim, "influence of r.f. power on structural properties of ZnO thin films", *Journal of Crystal Growth*, Volume 381, 15 October (2013), p. 51-56.
- [68] W. Yinzheng and C. Benli, "Structural and optical properties of ZnO thin films on (111) CaF₂ substrates grown by magnetron sputtering", *Superlattices and Microstructures*, Volume 44, Issue 1, July (2008), Pages 54-61.
- [69] M. G. Tsoutsouva, C. N. Panagopoulos, D. Papadimitriou, I. Fasaki and M. Kompitsas, "ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition", *Materials Science and Engineering: B*, Volume 176, Issue 6, 15 April (2011), Pages 480-483.
- [70] W. H. Che, C. C. Tsung, H. Y. Chun, L. S. Yi, S. W. Jong and Y. W. Sheng, "Effects of oxygen addition on physical properties of ZnO thin film grown by radio frequency reactive magnetron sputtering", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 509, Issue 5, 3 February (2011), Pages 1774-1776.
- [71] L. Kahal, "Etude expérimentale des semiconducteurs en couches minces de type II-VI", *Mémoire de magister, Université d'Oran U.S.T.O.M.B.*, (2001).
- [72] L. Ding, M. Boccard, G. Bugnon, M. Benkhaira, S. Nicolay, M. Despeisse, F. Meillaud and C. Ballif, "Highly transparent ZnO bilayers by LP-MOCVD as front electrodes for thin-film micromorph silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 98, March (2012), Pages 331-336.
- [73] H. Zhu, J. Hüpkes, E. Bunte and S.M. Huang, "Study of ZnO:Al films for silicon thin film solar cells", *Applied Surface Science*, Volume 261, 15 November (2012), Pages 268-275.
- [74] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, N. Ashok, P. Jayamurugan and A. Chandra Bose, "influence of film thickness on the properties of sprayed ZnO thin films for gas sensor applications", *Superlattices and Microstructures*, Volume 71, July (2014), Pages 238-249.
- [75] P. A. Jean, A. A. Roy, K. Antonio and F. Alain, "Optical and structural characterization of ZnO thin films and fabrication of bulk acoustic wave resonator (BAW) for the realization of gas sensors by stacking ZnO thin layers fabricated by e-beam evaporation and r.f. magnetron sputtering techniques", *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 127, Issue 1, 28 February (2006), Pages 49-55.
- [76] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira and R. Martins, "Recent advances in ZnO transparent thin film transistors", *Thin Solid Films*, Volume 487, Issues 1-2, 1 September (2005), Pages 205-211.
- [77] M. Tadatsugu, I. Jun, I. C. Jun and M. Toshihiro, "Effect of target properties on transparent conducting impurity-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 1, 29 October (2010), Pages 385-390.
- [78] R. Serhane, S. Abdelli-Messaci, S. Lafane, H. Khales, W. Aouimeur, A. Hassen-Bey and T. Boutkedjirt, "pulsed laser deposition of piezoelectric ZnO thin films for bulk acoustic wave devices", *Applied Surface Science*, Volume 288, 1 January (2014), Pages 572-578.
- [79] A. Hafdallah, *Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, mémoire de magister en Physique, laboratoire des couches minces et interfaces, Faculté des sciences exactes, département des sciences exactes, Université Mentouri, Constantine*, (2007), 115 pages.
- [80] Y. L. Sang, S. S. Eun, S. K. Hong, S. P. Seong and S. K. Jeong, "Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing", *Thin Solid Films*, Volume 473, Issue 1, 1 February 2005, Pages 31-34.
- [81] S. Brochen, *electrical properties of ZnO single cristale, These doctoral, Université Grenoble* (2006).
- [82] S. Chu, *Optoelectronics Devices Based on Zinc Oxide Thin Films and Nanostructures. PhD thesis, UC Riverside*, (2011).
- [83] Khan, K. (2016). *NiO x Based Device Structures. PhD thesis, Université Toledo*.
- [84] N. K. Ho and H. K. Woo, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).

- [85] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [86] T. V. Vimalkumar, *Highly conductive and transparent ZnO thin film using Chemical Spray Pyrolysis technique: Effect of doping and deposition parameters*, Thèse de Doctorat, Université Cochin Science and Technology, Kerala, India (2011).
- [87] B. J. Lokhand and M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246, (2000).
- [88] C. Ruiqun, *Synthesis of zinc oxide nanostructures by wet oxidation process*, These doctoral thesis, Université Auckland, (2011).
- [89] A. J. C. Fiddes, *Deposition of zinc oxide by spray pyrolysis*, These doctoral thesis, Université Durham, (1993).
- [90] C. Wöll. *The chemistry and physics of zinc oxide surfaces*. *Progress in surface science*, (2007), 55–120.
- [91] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong and Z.W. Yin. *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*. *J. Cryst. Growth*, 203(1-2), (1999) , 96-186.
- [92] A. Janotti and C. G. Vande Walle, *Native point defects in ZnO*. *Phys Rev B* 76 (2007), 165202.
- [93] M.D. Mc Cluskey and S.J. Jokela *Defects in ZnO*. *J Appl Phys* (2009), 106:071101.
- [94] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, E. Monakhov, M. Ganchenkova, *Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations*. *Phys Rev B* 83 (2011), 045206.
- [95] B.X. Lin, Z.X. Fu and Y.B. Jia, *Green luminescent center in doped zinc oxide films deposited on silicon substrates*, *Appl Phys Lett* 79 (2001), 943.
- [96] A. Hafdallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique ", These de magister, université Constantine, (2007).
- [97] B. N. Pawar, S. R. Jadkar M. G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*. [98] B. J. Lokhande, P.S. Patil and M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002) 573-579.
- [99] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [100] D. Raviendra and J. Sharma. *Electroless deposition of cadmium stannate, zinc oxide, and aluminum doped zinc oxide films*. *J. Appl. Phys.* 58(2) (1985) ,838-44.
- [101] W. L. Bond. *Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals*. *Journal of Applied Physics*, 36, (1965) ,1674–1677
- [102] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk. *Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)*. *Optics and Spectroscopy* 111, pp. (2011) , 776–785.
- [103] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor and M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [104] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu and S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [105] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär and C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
- [106] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy and J. D. Phys : *Appl. Phys.*, 31, L71(1998).
- [107] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda and V.P.S. Perera. *An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc*. *Chemi. Commun*, (1999).
- [108] V. Assuncao, E. Fortuanato, A. Marques, H. Aguas I. Ferreira and Costa MEV & al. *Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO: Ga thin-film produced by R.f. sputtering at room temperature*. *Thin Solid Films*, (2003) , 401–405.
- [109] K.C. Park, D. Y. Ma and K. H. Kim. *The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering*. *Thin Solid Films*, (1997), 201-209.
- [110] R. K. Shukla, A. Srivastava, A. Srivastava and K.C. Dubey, *Journal of Crystal Growth* 294, (2006) , 427–431.
- [111] A. J. Sanchez, A. S. Tiburcio, A. Ortiz, E. P. Zironi and J. Ricakards. *Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray-pyrolysis*. *Thin Solid Films*, (1998), 333 (1-2).

- [112] J. Rousset, E. Saucedo and D. Lincot. Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications. *Chem. Mat*, 21 (3) (2009).
- [113] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [114] Z. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li and Y. Li, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 36 (2005) 223–226.
- [115] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. Thèse de Doctorat, université Mentouri-Constantine, (2011).
- [116] L. A. Goodman, *RCA Rev.* (1974); 35:613.
- [117] C. TROPIS, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2009).
- [118] A. Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [119] Z.M. JarZebek, "Oxide Semiconductors", New York, (1974).
- [120] S.C. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 307.
- [121] M. A. Sur, "The Effect of Thickness on the Optical and Structural Properties of Copper Oxide Thin Films of Nanoparticle Size", M.Sc. thesis, Education College, AL-Mustansiriyah University, (2010).
- [122] H. H. Mazin, "Study the Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Doping by Indium", M.Sc. thesis, Education College, AL-Mustansiriyah University, (2005).
- [123] H. A. Samir and I. J. Riyam, "Study the optical properties of copper oxide thin film deposited by cold spray", *AL-Qadisiya journal for engineering sciences*, Vol.6, No.4, (2013).
- [124]. Hayder M. A., Shatha S. Batros J., Ashwaq A. J. and Elham H. N., "The effect of annealing on the structural and optical properties of copper oxide thin films prepared by SILAR method", *J. Baghdad for Sci.*, Vol.11(2), (2014).
- [125] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci and R. Vasanthi, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163.
- [126] B. Balamurugan, B.R. Mehta *Thin solid films* 396 (2001) 90.
- [127] L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi and J. *Cryst. Growth* 260 (2004) 130.
- [128] A. A.Kadhim, A. K. Ali and R. A. Mohammed, "Effect of annealing temperature and laser pulse energy on the optical properties of CuO films prepared by pulsed laser deposition", *Iraqi journal of physics*, Vol.12, No.23, (2014).
- [129] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, Thèse de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2017-2018).
- [130] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage (2013).
- [131] K. Arezki and B. Athmane, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre: application electrocatalytique sur l'acide, mémoire de master, université A. mira-Bejaïa (2012).
- [132] A. Gul, "ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications", université Linköping, SE-601 74 Norrköping, Sweden, 2012.
- [133] M. Sara, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, magister en physique, Université Mentouri- constantine (2015).
- [134] F. CHAFI, Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique: Experiment and Theory, Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Rabat (2017).
- [135] P.K. Ooi, S. S. Ng, M. J. Abdullah, H. Abu Hassan and Z. Hassan, Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 140 (2013) 243-248

- [136] C. R. Sekhar, Preparation of copper oxide thin film by the sol gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68 (2001) 307-312.
- [137] <https://materialsproject.org/materials/mp-704645>.
- [138] Y. Gülen and al, Fabrication and characterization of Mn-doped CuO thin films by the SILAR method, *ceramics International*, 39 (2013) 6475–6480
- [139] R. Shabu and al, Assessment of CuO thin films for its suitability as window absorbing layer in solar cell fabrications, *Materials Research Bulletin* 68(2015)1–8
- [140] V. Dhanasekaran and al, Electrochemical deposition and characterization of cupric oxide thin films, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6608–6613
- [141] Y. Akaltun, Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films*, 594 Part A (2015) 30-34.

الفصل 2: طرائق ترسيب وتوصيف الأغشية الرقيقة

1.2 مقدمة

تحظى دراسة المواد النانوية الشبه الموصلة باهتمام كبير لدى الباحثين، وذلك بزيادة البحوث في هذا المجال من أجل مواكبة التطور التكنولوجي، و بسبب تطبيقاتها المحتملة في مجالات الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية [1]. تكتسب أكاسيد أشباه الموصلات الاهتمام كمواد جديدة قد تتحدى تفوق السيليكون. عُرفت أغشية أكسيد المعادن الرقيقة منذ سنوات عديدة بسبب الاهتمام الصناعي بخصائصها النوعية [2].

تعتمد تطبيقات الأغشية الرقيقة (TCOs) على كل من خصائصها البصرية والكهربائية اعتماداً على التطبيق المقصود، حيث يجب أن يتوافق هذان العاملان في نفس الوقت مع عوامل أخرى، مثل: الاستقرار البيئي، ومقاومة التآكل. يعد توفر المواد الخام واقتصاديات عملية الترسيب من العوامل المهمة أيضاً في اختيار الأنسب للأغشية الرقيقة (TCOs) [3].

ترتبط الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطبقات الرقيقة لأكسيد المعدن ارتباطاً وثيقاً بعمليات وظروف التحضير. في الواقع، من الممكن الحصول على أغشية رقيقة ذات بنية غير متبلورة أو بلورية. يمكن تغيير الخصائص البنيوية والكهربائية والبصرية للأغشية من خلال تغيير الحالة وعملية الترسيب. وبالتالي، فإن التحكم في خواص الغشاء هي العملية الرئيسية في تحضير أغشية أكسيد المعادن لاستخدامها في تطبيقات واسعة مثل: تصنيع الدوائر الإلكترونية الدقيقة، وأجهزة الاستشعار، والأجهزة الكهروضغطية، وخلايا الوقود، والطلاء ضد التآكل [4].

في الآونة الأخيرة، شجعت ندرة الإنديوم وارتفاع سعره لصنع (ITO) [5] سببين لازمين من أجل البحث والتطوير للعثور على أكاسيد موصلة شفافة أخرى. في الوقت الحاضر تركزت الدراسة على تطوير أفضل مرشحات مقترحة مثل ZnO، NiO و CuO... بسبب توفرها وتكلفتها المنخفضة، وعدم سُميتها.

تصنع أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs) من أكاسيد معدنية لعناصر أحادية وثنائية وعناصر متعددة. مؤخراً يتم تطبيقها كطبقات رقيقة باستخدام تقنيات الترسيب المختلفة مثل الانحلال بالرش الحراري الكيميائي، التبخر، تكسير الحزمة الجزيئية، والاستئصال بالليزر..... [6، 7].

2.2 أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs)

في عام 1907، اكتشف كارل بيديكير أكسيد الكاديوم CdO [4]، والذي يمكن اعتباره أول أكسيد يبدو شفافاً و موصلاً. أكسيد الإنديوم المشبع بالقصدير (In_2O_3, SnO_2)، المعروف باسم (ITO) أول أكسيد توصيل شفاف (TCO) مفيداً للتطبيقات العملية، حيث تم تطويره في أوائل الخمسينيات من القرن الماضي وظل من بين المواد التي تقدم أفضل أداء بصري وكهربائي [8، 9]. و لقد كان أيضاً من أهم (TCOs) المفضل على مدار الخمسين عامًا الماضية للتطبيقات التي تتطلب موصلية عالية وشفافية في المنطقة المرئية.

تم تكريس البحث في هذا المجال لأكاسيد المعادن السائبة قبل الاهتمام بجانب الأغشية الرقيقة. ومن أهم هذه الأكاسيد هي أكسيد الزنك ZnO وأكسيد القصدير SnO₂ وأكسيد التيتانيوم TiO₂ وأكسيد التنجستن WO₃. وفي الآونة الأخيرة ظهرت العديد من الأغشية الرقيقة للأكاسيد المعدنية مثل أكسيد الفاناديوم V₂O₅ وأكسيد النحاس CuO وأكسيد النيكل NiO.

تُظهر أغشية الأكاسيد الرقيقة: للنيكل NiO، الزنك ZnO و النحاس CuO كثيرا من الاهتمام من حيث الخصائص و الوظائف المتعددة بما في ذلك، البصرية وأشباه الموصلات والمغناطيسية والإلكترونية و الإلكترونية الضوئية. و يمكن تطبيقها في العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل: مستشعرات الغاز والخلايا الشمسية والخلايا الباعثة للضوء... الخ [10].

3.2 ترسيب الأغشية الرقيقة

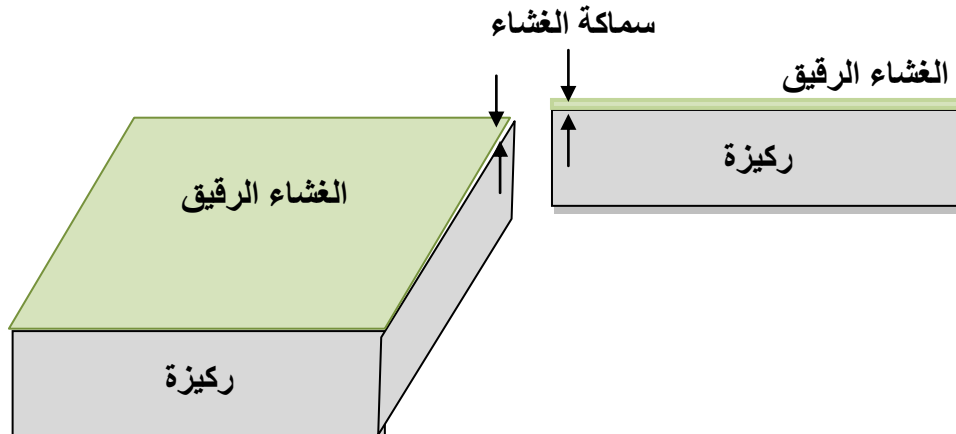
الغشاء الرقيق، عبارة عن طبقة ذات سمك صغير من رتبة الميكرومتر أو النانومتر من مادة معينة (طبقة شبه ثنائية الأبعاد). مرسبة على مادة أخرى تسمى "الركيزة". الغرض من الطبقة الرقيقة هو إعطاء خصائص معينة للسطح كالموصلية الكهربائية العالية $10^3 \sim 10^4 \Omega^{-1} cm^{-1}$ [4] و الشفافية الضوئية العالية (أعلى من 80%) في الطيف المرئي [11، 12]. مع الاستفادة من الخصائص الحجمية للركيزة.

تعطي المسافة الصغيرة بين السطحين الحدوديين اضطرابًا في الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية (الشكل 1.1). يرتبط الاختلاف الأساسي بين المادة في حالتها السائبة وحالتها كطبقة رقيقة بجانبين:

✓ **الجانب الأول:** يتعلق بدور الحدود في الخصائص، حيث يتم إهماله عادةً في الحالة السائبة للمواد، و لكن على العكس من ذلك في الحالة الرقيقة، إن التأثيرات المتعلقة بالحدود راجحة و مهمة للغاية [13]. من الواضح تمامًا أنه كلما انخفضت السماكة زاد تأثير السطح للطبقة الرقيقة. بالمقابل، عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة حدًا معينًا سيصبح تأثير السمك ضئيلاً، و ستعود المادة إلى خصائصها المعروفة في حالتها السائبة [14].

✓ **الجانب الثاني:** بغض النظر عن الطرق المستخدمة في تشكيل الطبقة الرقيقة، فإنها تكون دائمًا متجانسة مع الركيزة التي بنيت عليها، وبالتالي سيكون من الضروري مراعاة هذه الحقيقة الرئيسية في التشكيل، وهي أن الركيزة لها تأثير جد قوي على الخصائص البنيوية للطبقة المترسبة عليها، و بالتالي قد يكون لطبقة رقيقة من نفس المادة و بنفس السماكة، لكن نجد خواصها الفيزيائية مختلفة إلى حد كبير، وذلك اعتمادًا على ما إذا كان سيتم ترسيبها على ركيزة عازلة غير متبلورة مثل الزجاج،

أو طبقة سليكونية أحادية البلورية على سبيل المثال. و تكون الفائدة من الغشاء الرقيق هو إعطاء خصائص معينة لسطح الركيزة.



الشكل (1. 2): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الغشاء الرقيق على ركيزة زجاجية.

4.2 طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة

إن التطبيقات الواسعة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استخدام طرق لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء و تجانسه. إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة أهمها نوع المادة المستخدمة و مجال استخدام الأغشية المحضرة و كلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها سهلة الاستعمال و بعضها تكون معقدة.

يمكن تصنيف التقنيات المستخدمة لترسيب الأغشية الرقيقة إلى مجموعتين، وهما عمليات الترسيب الفيزيائية والكيميائية.

✓ **الطريقة الفيزيائية:** و هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتشمل:

الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)، الاقتلاع بالليزر [15]، تضخيم الحزمة الجزيئية [16]، والرش المغنطرونية (المهبطي) [17،18].

✓ **الطريقة الكيميائية:** يمكن استخدامها من أجل ترسيب الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة و

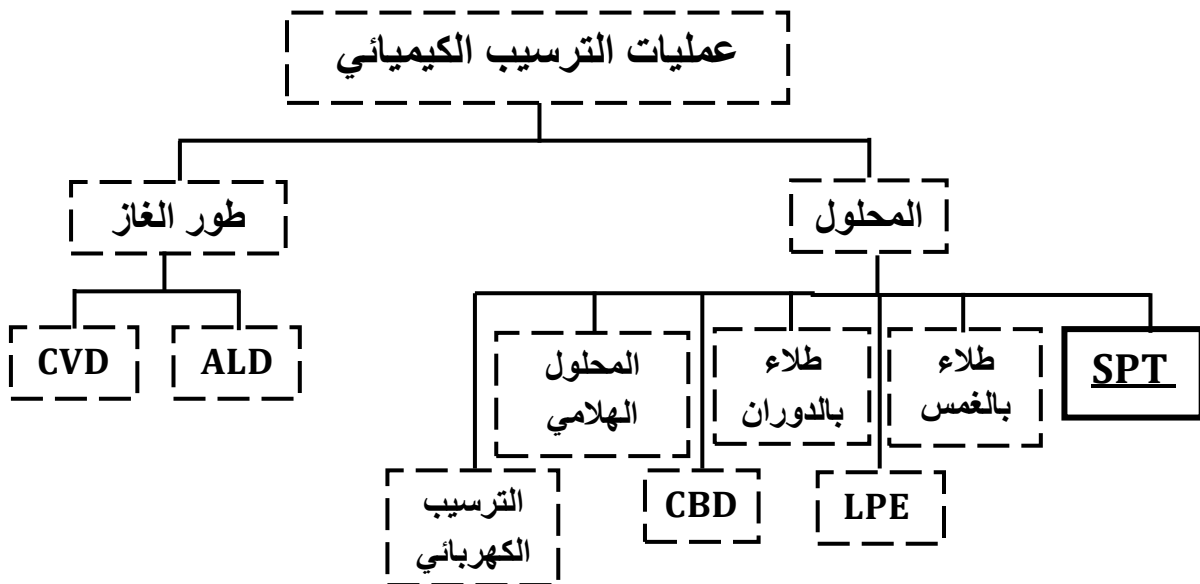
تشمل على طرائق طور الغاز وطرائق ترسيب الطور السائل الشكل (2.1). طرائق الطور الغازي:

هي الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ترسيب الطبقات الذرية (ALD) [19]، الانحلال بالرش

الحراري الكيميائي (SPT) [20،21]، المحلول الهلامي [22]، الترسيب الكهربائي [23]، ترسيب

الحمام الكيميائي (CBD) [24]، ترسيب الطور السائل (LPE) [25]، طلاء بالدوران [26]، و

طلاء بالغمس [27] هي طرق في المرحلة السائلة.



الشكل (2.2): رسم تخطيطي لبعض عمليات الترسيب الكيميائي.

1.4.2 تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT)

خلال عام 1966 استخدم تشامبرلين و سكارمان لأول مرة تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT) لإعداد طبقات رقيقة من مادة الكاديوم CdS وتطبيقها في خلية شمسية. (SPT) هي تقنية تعمل على بناء أغشية أكاسيد، كثيفة و مسامية و بطلاء خزفي. بالمقارنة مع تقنيات ترسيب الأغشية الأخرى، تمثل (SPT) طريقة بسيطة و فعالة و تمتاز أيضا بأنها اقتصادية لقلّة التكاليف و بساطة الأجهزة المستعملة، ويمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرائق الأخرى. لا تتطلب (SPT) ركائز أو مواد كيميائية عالية الجودة. تم استخدام هذه الطريقة لترسيب الأغشية الكثيفة و الأغشية المسامية و لإنتاج البودرة. حتى الأغشية متعددة الطبقات يمكن وضعها بسهولة باستخدام هذه التقنية المتعددة الاستخدامات. كما تم استخدام (SPT) لعدة عقود في صناعة الخلايا الباعثة للضوء، و في إنتاج الخلايا الشمسية و ذلك بإيداع أقطاب كهربائية موصلة للكهرباء [28].

1.1.4.2 مبدأ عمل تقنية (SPT)

يعتمد المبدأ الأساسي في تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT) الموضحة في (الشكل 3.1) من مرّدّاذ، محلول ملح معدني، مسخن ركيزة، جهاز تحكم في درجة الحرارة، صمام منظم الغاز و ضاغط للهواء. يتضمن ترسيب الأغشية الرقيقة، باستخدام (SPT)، رش محلول ملح معدني على ركيزة مسخنة مسبقاً. تصطدم القطرات على سطح الركيزة، وتنتشر في بنية على شكل قرص، وتخضع للتحلل الحراري. يعتمد شكل و حجم القرص على زخم و حجم القطرة، بالإضافة إلى درجة حرارة الركيزة.

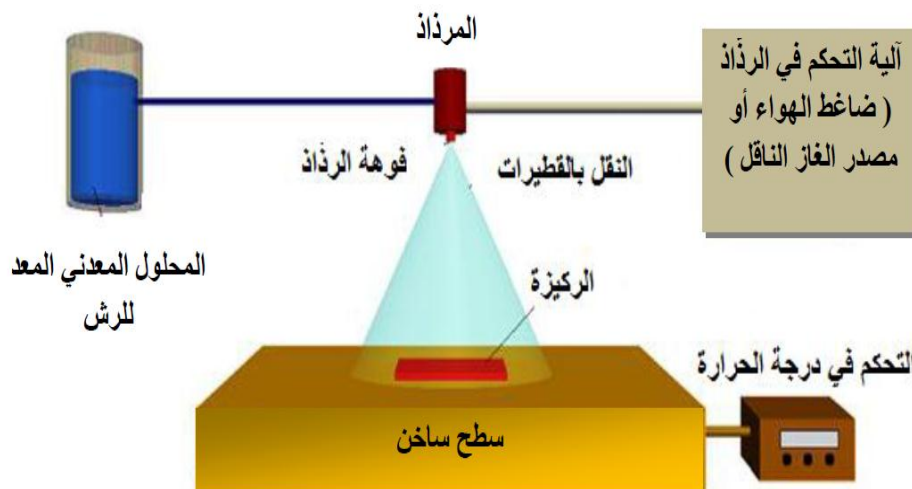
وبالتالي، يتكون الغشاء عادة من أقراص متداخلة من الملح المعدني يتم تحويلها إلى أكاسيد على الركيزة الساخنة.

يجب أن يكون سطح الركيزة ساخناً بدرجة كافية لبدء تفاعل كيميائي بين الأملاح المعدنية في محلول القطرات. على وجه التحديد، يجب أن تظل القطرة تحتوي على مواد متفاعلة كافية في المحلول بعد الوصول إلى الركيزة [29].

تعتبر تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي مفيدة لإنتاج الأغشية الرقيقة المتكونة من أكاسيد بسيطة وأكاسيد مختلطة. ومن هذه الأغشية الرقيقة مواد أكاسيد المعادن، حيث تتميز بخصائص مطابقة لمجموعة واسعة من التطبيقات المحتملة. تستخدم عادة التقنيات التالية في عملية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي:

- 1- تدفق الهواء المضغوط (يتعرض السائل لتيار من الهواء) [29].
 - 2- تنتج الترددات فوق الصوتية طول الموجة القصيرة الضروري لانحلال الحراري الدقيق [30].
 - 3- الكهروستاتيكية (يتفاعل السائل مع وجود مجال كهربائي عالي) [31].
- في عملنا، تم اختيار تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي لتحضير طبقات المادة ذات البنية النانوية لما لها العديد من المزايا [32،33]:
- 1- هي تقنية اقتصادية و بسيطة ومنخفضة التكلفة، حيث لا تحتاج لأجهزة رش أو منظومات معقدة لتحضير أغشية رقيقة من أشباه الموصلات.
 - 2- يمكن ترسيب الأغشية الرقيقة على مساحة واسعة، إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة عالية الجودة و ذات سماكة موحدة و لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية.
 - 3- لا تتطلب تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي أهدافاً أو ركائز أو مواد كيميائية عالية الجودة.
 - 4- يمكن التحكم بسهولة في معدل الترسيب وسمك الأغشية على نطاق واسع عن طريق تغيير في بارامتر الرش .
 - 5- الميزة الرئيسية لهذه الطريقة هي العمل في درجة حرارة معتدلة من $200 - 600^{\circ}\text{C}$ ، ويمكنها إنتاج أغشية على مواد أقل درجة.
 - 6- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات حرارة عالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.
 - 7- يُمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بموصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية و البصرية و الكهربائية، و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء، أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

8- يُمكن الحصول على معلومات حركية أولية دقيقة على أسطح الأغشية الجيدة التوصيف و ذات خصائص بنيوية و مورفولوجية جيدة، مما يوفر سطح غشاء مدمج و موحد مع عدم وجود تأثيرات جانبية للركيزة.



الشكل (3.2): مخطط وصفي لمنظومة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT).

2.4.2 مخطط الانحلال بالرش الحراري الكيميائي وتشكيل الأغشية الرقيقة

يتضمن الانحلال بالرش الحراري الكيميائي العديد من العمليات التي تحدث إما في وقت واحد أو بالتتابع مثل تحضير المحلول الملحي المعدني، انحلال وتحلل المحلول المعدني، ونقل الهباء الجوي (بخار). هذه العمليات مهمة للغاية من أجل فحص البنية و التركيبية السطحية و الخواص الكهربائية و البصرية للأغشية الرقيقة. حيث تتم عملية الانحلال الحراري بالرش في عدة خطوات يتم تقديمها و تحليلها على النحو التالي:

1.2.4.2 انحلال المحلول الملحي المعدني

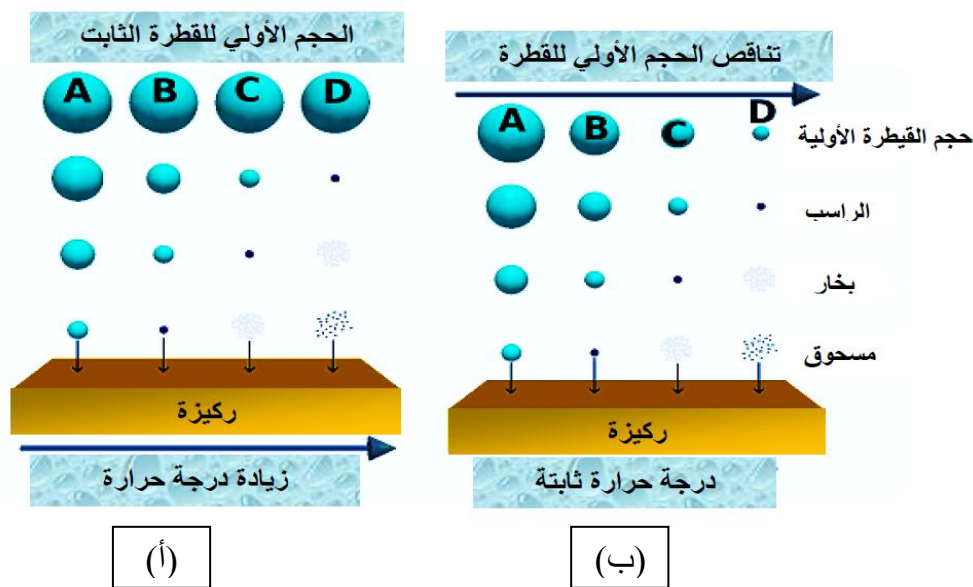
الانحلال يعتبر الخطوة الأولى في تقنية ترسيب الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. حيث يتم توليد قطرات من محلول الرش و إرسالها مع اعطاءها سرعة أولية نحو سطح الركيزة الساخن [34].

2.2.4.2 انتقال البخار أو القطرات في الهواء إلى الركيزة

بمجرد أن تغادر القطرات بسرعة يحددها المرذاذ. يتشكل الهباء الجوي (بخار)، و يتم نقل القطرات بهدف وصول أكبر عدد ممكن من القطرات إلى السطح. تنتقل القطرات في الهواء، و هذا ما يجعلها عرضة لتغيرات فيزيائية (القوى المؤثرة) و كيميائية (الحرارة) ممثلة في (الشكل 4.1).
عندما تعبر القطرة المحيط، هناك قوى تعمل عليها في نفس الوقت تصف مسارها. تلك القوى هي كالتالي:

✓ **قوة الجاذبية (الثقل):** هي القوة التي تقوم بجذب القطرات لسطح الركيزة، وتعتمد قيمة القوة على كتلة القطرة. بالنسبة للحجم الصغير للقطرات، تكون قوة الجاذبية صغيرة جدًا للسماح لها بالوصول إلى سطح الركيزة.

✓ **قوة ستوكس:** هي قوة السحب الذي تتعرض لها القطرة بسبب مقاومة الهواء. وهي أيضا القوة الناتجة عن الاحتكاك بين القطرة وجزيئات الهواء. تتسبب قوى أخرى في تقليل سرعة القطرات بشكل كبير عند اقترابها من الركيزة الساخنة. من الواضح أن درجة حرارة الهواء تزداد بشكل حاد بسبب تأثير التبريد بالحمل القسري لتدفق الهواء عند الاقتراب من الركيزة الساخنة. يعتمد ذلك على التدرج الحراري في بيئة النقل، و يمكن استنتاج أنه سيكون له تأثير على حركة القطرات.



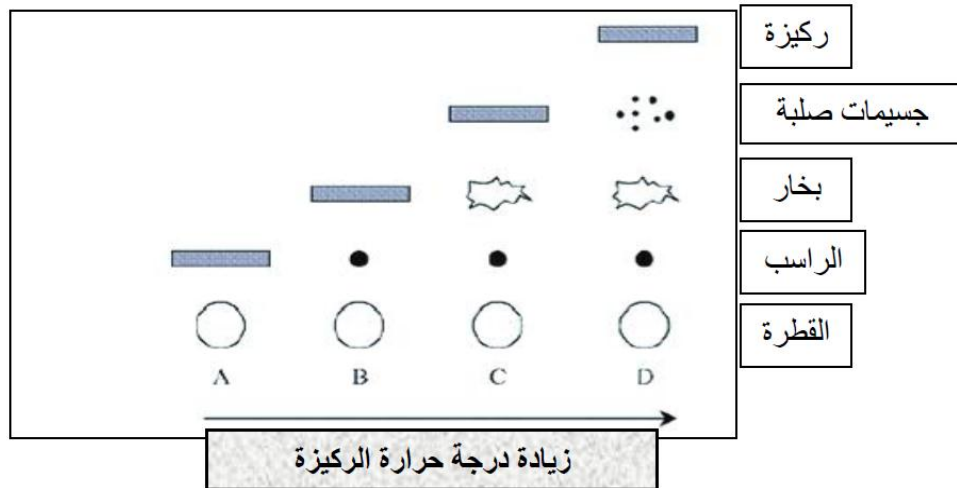
الشكل (4.2): مخطط للمراحل المختلفة لعملية تطور قطرات الهباء الجوي أثناء اقترابها من الركيزة الساخنة لحالتين: (أ) حجم القطرة الأولي الثابت ودرجة حرارة الركيزة المتزايدة، و(ب) درجة حرارة الركيزة الثابتة وتناقص حجم القطرة الأولي [35،36].

3.2.4.2 تحلل المحلول الملحي المعدني لبدء نمو الغشاء

عندما تصطدم القطرة بسطح الركيزة تتبع العديد من العمليات في وقت واحد و هي: تبخر المذيب المتبقي، و انتشار القطرة، و تحلل الملح المعدني. حيث توجد العديد من النماذج لتحلل المحلول المعدني. لكن معظم البحوث تقترح أن هناك نوعاً واحداً فقط من عمليات ترسيب البخار يعطي أغشية عالية الجودة و هي عن طريق تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي.

أعطى كل من فيجوي و سبيتز العمليات التالية التي تحدث مع زيادة درجة حرارة الركيزة [35]. عند درجة حرارة منخفضة للركيزة (العملية A)، تسقط القطرات على سطح الركيزة و تتحلل. علاوة على ذلك عندما يزداد سمك الغشاء، تميل الطبقة إلى أن تصبح مسامية و قد تظهر تشققات (الشكل 5.1). و عند

الزيادة في درجة الحرارة (العملية B) يتبخر المذيب تمامًا أثناء طيران القطرة قبل الوصول إلى السطح الساخن للركيزة و يضر بالراسب الجاف على الركيزة، حيث يحدث التحلل. أو يخضع لتفاعلات كيميائية لتشكيل طبقة من المادة المراد الحصول عليها. أما أثناء (العملية C) و في حالة الزيادة في درجات حرارة (أعلى من درجات الحرارة في (العملية B)) فإنه لا يمكن المرور بمرحلة الغاز، فيتبخر المذيب أيضًا قبل أن تصل القطرة إلى الركيزة. ثم يذوب الراسب الصلب و يتبخر دون تحلل و ينتشر البخار إلى الركيزة ليخضع لعملية ترسيب البخار تشبه هذه الآلية الترسيب غير المتجانس لعمليات الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD). و في أعلى درجات الحرارة (العملية D)، تميل هذه العملية إلى إنتاج أفلام كثيفة ذات التصاق ممتاز، حيث تتبخر المادة الأولية قبل أن تصل إلى الركيزة، و بالتالي تتشكل الجسيمات الصلبة بعد التفاعل الكيميائي في مرحلة البخار.



الشكل (5.2): وصف عمليات الترسيب [35].

5.2 العوامل المؤثرة على عملية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي

لشرح العوامل المؤثرة في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. يجب علينا اختيار محلول الرش، و قد يكون هذا الأخير أملاحًا أو مادة معدنية عضوية. حيث يؤثر نوع المحلول المعدني بشكل مباشر على عوامل الرش الثلاثة: درجة الحرارة (يجب أن تكون عالية بما يكفي لتحلل المحلول المعدني)، تركيز المحلول المعدني و نوع المذيب (يفيد اختيار الأملاح بسبب عدم قابليتها للذوبان في بعض المذيبات). لذلك، عادة ما تختلف عوامل الرش بشكل كبير من أجل كل نوع من المحلول المعدني و سنذكر منها [37]:

- نوع الملح المعدني؛

- المذيب؛

- درجة حرارة الركيزة؛

- معدل تدفق المحلول؛

- زمن الترسيب؛

- المسافة بين الفوهة و الركيزة.

6.2 عملية نمو الأغشية الرقيقة

وهي الخطوات الرئيسية التي تشكل العملية النموذجية لترسيب الأغشية الرقيقة [37]:

1. الاستقرار الحراري؛
2. امتزاز (تحلل) الذرات / الجزيئات؛
3. الانتشار في السطح؛
4. تكوين روابط بين الذرات و بين الذرات و الركيزة؛
5. التنوي: تجميع الجزيئات / الذرات المفردة؛
6. تشكيل الهيكل و البنية المجهرية (أحادية البلور، متعددة البلورات، غير متبلورة، خشونة و عيوب... إلخ)؛
7. التعديل داخل الجزء الأكبر من الغشاء، على سبيل المثال الانتشار و نمو الحبوب و ما إلى ذلك.

7.2 آليات تكوين الأغشية الرقيقة

تعد تكوين البنية المجهرية للأغشية الرقيقة عملية حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعنية خلال نموها، و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور للغشاء الرقيق، بحيث يمكن تصنيف عملية ترسيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل أساسية:

- 1- تحضير و انتاج الغشاء الذي يتشكل من العناصر المناسبة (ذرات، جزيئات، أيونات)؛
 - 2- نقل هذه العناصر من المصدر إلى الركيزة؛
 - 3- امتزاز العناصر على الركيزة و نمو الغشاء. من خلال تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تفاعل كيميائي لتشكيل الترسبات على هذه الركيزة [38].
- في تكوين الأغشية الرقيقة، توجد ثلاث آليات لتكثيف الأغشية الرقيقة التي يمكن تمييزها، اعتماداً على قوة التفاعل بين الذرات المتزايدة و الذرات المترسبة للغشاء في الركيزة و هي:
- (أ) نمو طبقة تلو الأخرى؛
 - (ب) نمو ثلاثي الأبعاد و تشكيل و نمو و اندماج الجزر؛
 - (ج) امتصاص أحادي الطبقة و النواة اللاحقة في الجزء العلوي من هذه الطبقة. في معظم الحالات، تحدث الآلية (ب) و سنركز اهتمامنا على هذه الآلية باختصار.

1.7.2 التكتيف

يرتبط السلوك البنيوي للأغشية و خصائصها بعملية النمو. غالبًا ما يتم تحضير الأغشية الرقيقة بشكل واسع عن طريق تكتيف الذرات من طور بخار لمادة ما، و تحويل الغاز إلى سائل أو صلب. يحدث التكتيف الذري في المرحلة الأولى من العملية، على شكل نوى ثلاثية الأبعاد تنمو بعد ذلك لتشكل غشاء مستمرًا عن طريق عمليات يتم التحكم فيها بالانتشار. هذا التكتيف هو النتيجة الصافية للتوازن بين عمليتي الامتصاص والامتزاز التي تحدث بالقرب من سطح الركيزة. تم اقتراح العديد من النماذج النظرية للتكتيف من قبل العديد من الباحثين والتي تتوافق مع الملاحظات التجريبية [38].

2.7.2 التنوي

تسمى المجموعات المستقرة النوى و تسمى آلية تكوين النوى بالتنوي، أي أن التنوي هو مرحلة ولادة الغشاء. يبدأ التكتيف بإنتاج كتلات صغيرة من خلال مزيج من العديد من الذرات الممتصة. هناك نوعان من التنوي يحدثان أثناء إنتاج الغشاء [39]:

✓ **التنوي المتجانس:** تُستخدم الطاقة الحرة الكلية في تكوين مجموعة من الذرات.

✓ **التنوي غير المتجانس:** تتشكل أشكال معينة من التجمعات عن طريق تصادم الذرات على سطح الركيزة.

3.7.2 النمو

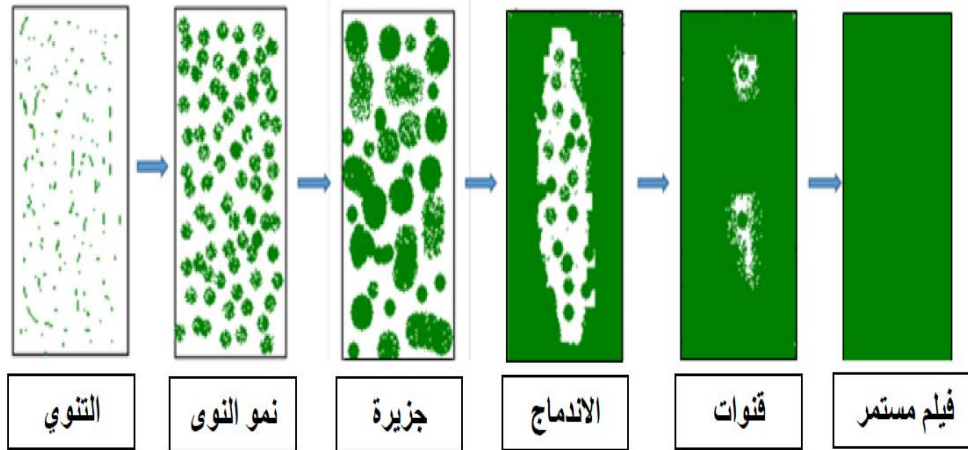
تسمى عملية توسيع النوى لتشكيل بنية متماسكة نهائيًا بالنمو. يتم عرض المراحل المختلفة لنمو الغشاء في (الشكل 6.1). هناك أربع مراحل لعملية النمو تعتمد على ملاحظات المجهر الإلكتروني [38] و هي:

1. مرحلة الجزيرة: في مرحلة التنوي، يتم أولاً تشكيل نوى ثلاثية الأبعاد موزعة عشوائيًا، حيث إذا تم استيفاء شرط التشبع. تنمو هذه النوى لتشكل جزرًا يمكن ملاحظتها، ويتم تحديدها أشكالها بواسطة الطاقات البينية و ظروف الترسيب.

2. مرحلة الاندماج: عندما يصل توزع الجزر إلى حالة حرجة، ينتج عن ذلك اندماج سريع و واسع النطاق بعد الوصول إلى التشبع، تنخفض كثافة الجزر مع زيادة درجة حرارة الركيزة و نمو الغشاء لاحقًا. يكون معدل انخفاض كثافة الجزر أسرع أيضًا مع زيادة نعومة الركيزة [39]. يزيد الترسيب الإضافي من حجم الجزر و غالبًا ما يميل إلى تطوير جوانب بلورية خلال المرحلة المبكرة من نموها. يمكن التحكم في معدل كثافة الجزر من خلال ظروف الترسيب.

3. مرحلة القناة: ينتج عن الاندماج المستمر ظهور قنوات فارغة بين الأغشية. حيث لا يجب أن تظل هذه القنوات فارغة و سرعان ما تبدأ بعض النوى الثانوية في النمو داخلها. في بعض الأحيان، قد لا يتم ملء هذه القنوات بالكامل حتى مع زيادة سماكة الغشاء، مما يترك بعض الثقوب أو الفجوات في التركيبة الكلية.

4. مرحلة الغشاء المستمر: وهي المرحلة الأخيرة من النمو، فهي عملية بطيئة لملء القنوات الفارغة التي تتطلب قدرًا كبيرًا من الترسيب. في الغشاء المثالي، يجب ألا يكون هناك أي فجوة و يمكن الوصول إلى هذه المرحلة عندما يكون للغشاء متوسط سمك معين. يعتمد الحد الأدنى لسمك الغشاء للمرحلة المستمرة أيضًا على طبيعة الرواسب و عوامل الترسيب و ما إلى ذلك.



الشكل (6.2): مراحل مختلفة من التنوي و نمو الأغشية الرقيقة [40].

8.2 تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة

بعد تصنيع المواد الشبه الموصلة ذات البنى النانوية بطرق فيزيائية و كيميائية مختلفة، فإنه لا غنى عن قياس و دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لهذه المواد و ذلك باستعمال مجموعة مختلفة من أجهزة القياس. حيث يجب مراعاة التركيب الكيميائي و البنية البلورية و الخصائص البصرية و الكهربائية عند توصيف الأغشية الرقيقة. لتأكيد ذلك، سنصف في هذا العنصر تقنيات التوصيف المختلفة المستخدمة في أطروحتنا.

1. طريقة فرق الوزن؛
2. تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)؛
3. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)؛
3. مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)؛
4. المسح المجهر الإلكتروني (SEM)؛
5. التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي (UV – VIS).

1.8.2 طريقة فرق الوزن

يعتبر سمك الغشاء أحد العوامل المهمة في تحديد خصائص الأغشية الرقيقة، كما يمكن استخراج عدة مقادير أخرى انطلاقاً من سمك هذا الغشاء مثل الكثافة الكتلية. حيث تم استخدام تقنيات مختلفة لتقدير سماكة الغشاء مثل تقنية فرق الوزن، وهي تقنية بسيطة ومتاحة فقط تحتاج إلى ميزان إلكتروني دقيق، حيث يتم قياس السماكة بهذه الطريقة باستخدام العلاقة (1.2) [41]:

$$t(nm) = \frac{\Delta m}{S \eta} [nm] \quad (1.2)$$

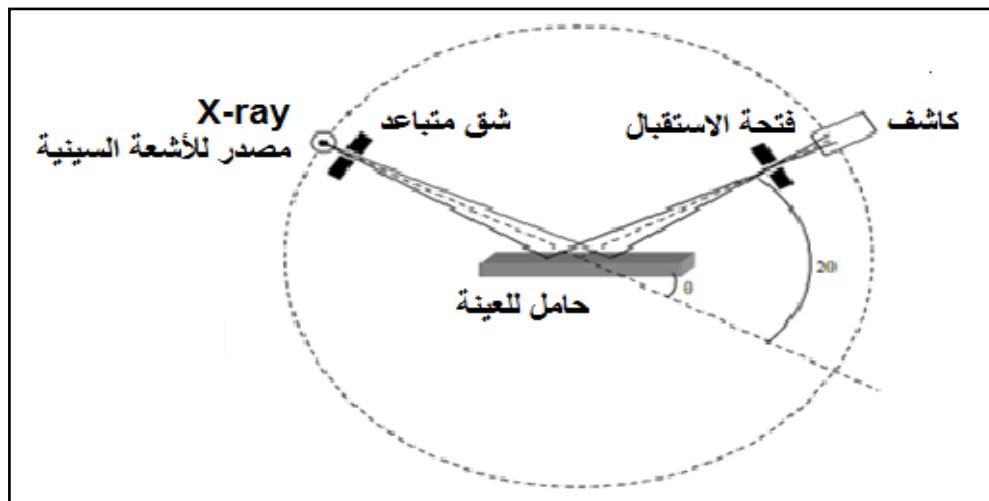
حيث: t هي سماكة الغشاء، (Δm) فرق في الوزن، (S) مساحة الغشاء المرسب و (η) كثافة المادة في الحالة السائبة.

9.2 التوصيف البنيوي

1.9.2 تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

تعد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) واحدة من أكثر التقنيات التحليلية فائدة، لأنها يمكن أن توفر قدرًا كبيرًا من المعلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للغشاء دون الحاجة إلى التحضير الجيد للعينة. في عملنا هذا، تم استخدام جهاز من نوع (PROTO – MANUFACTURING)، و تم إنشاء $X rays$ من مصدر إشعاع $Cu K_{\alpha}$ بطول موجة $1,540593 \text{ \AA}$ ، مع جهد تسارع 30 كيلوفولط و تيار 20 ملي أمبير (الشكل 7.2). يمكن استخدام حيود الأشعة السينية لدراسة الخصائص البلورية للأغشية الرقيقة المحضرة مثل تحديد التركيب البلوري، اتجاه البلورات في العينة، الجودة البلورية و حجم البلورات. تتميز تقنية حيود الأشعة السينية لتحليل الأغشية الرقيقة بميزتين هامتين [42]:

1. الأطوال الموجية للأشعة السينية هي من ترتيب المسافات الذرية في المادة المكثفة، مما يؤهل استخدامها بشكل خاص كمجسات بنيوية.
2. تقنية انعراج الأشعة السينية غير مدمرة عند دراسة للعينات و تتركها سليمة عند فحصها.

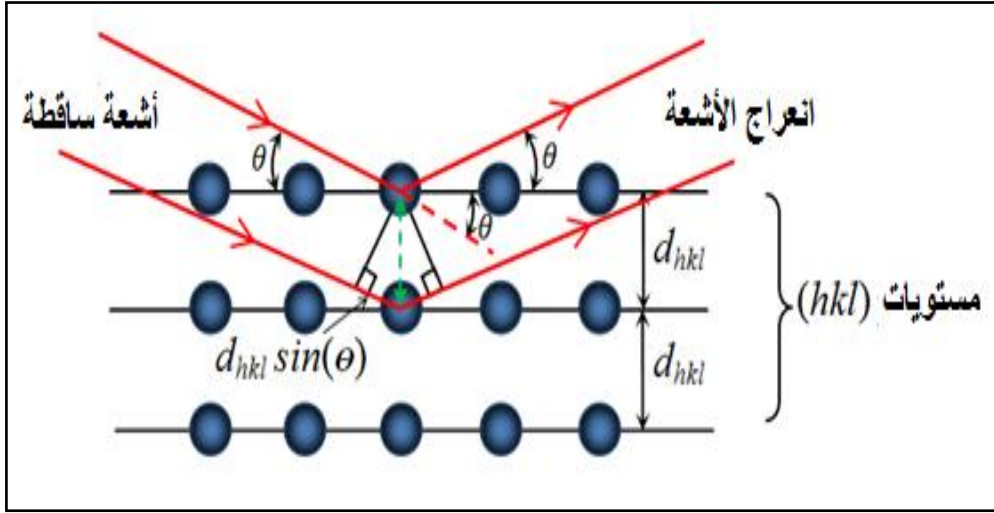


الشكل (7.2): مخطط توضيحي لمقياس حيود الأشعة السينية [42].

تم استخدام حيود الأشعة السينية لتحديد الأطوار البلورية للمواد بناءً على قانون براغ. كما هو مبين في (الشكل 8.2)، الحالة التي يحدث فيها الحيود في مادة بلورية توضح بقانون براغ في العلاقة التالية [43]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

حيث: (λ) طول موجة حزمة الأشعة السينية، (d_{hkl}) التباعد بين المستويات المتوازية في الشبكة الذرية، (h, k, l) معاملات ميلر، n عدد طبيعي و يمثل مرتبة الحيود و θ زاوية السقوط (زاوية براغ)



الشكل (8. 2): رسم تخطيطي يوضح انعراج الأشعة السينية وفقاً لبراغ [43].

يتم الحصول على نمط الانعراج عن طريق قياس شدة الموجات المتناثرة من العينة كدالة لزاوية التشتت. يتم الحصول على شدات قوية جداً تُعرف باسم قمم براغ في نمط الانعراج عند النقاط التي تليها زوايا التشتت حالة براغ. ويحدث انعكاس براغ فقط عندما يكون الطول الموجي المستخدم للحصول على انعكاس عن مستوي له الإحداثيات (hkl) أصغر أو يساوي ضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين [44-47]، أي أن شرط براغ للانعكاس عندما تكون $\lambda \leq 2d_{hkl}$.

تعطي دراسات حيود الأشعة السينية مجموعة كاملة من المعلومات حول التركيب البلوري و الاتجاه و متوسط الحجم البلوري للأغشية. تتم مقارنة أنماط الحيود التي تم الحصول عليها تجريبياً للعينة مع الأنماط القياسية للعناصر و المركبات المحتملة الموجودة في العينة. بناءً على هذه المقارنة، يمكن استخلاص استنتاجات حول التركيب البلوري للعينة و اتجاهها.

1.1.9.2 المعلومات البنيوية المستنتجة من حيود الأشعة السينية

1.1.1.9.2 ثوابت الشبكة a و c

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة و التي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، حيث كل المواد التي تملك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d_{hkl} و معاملات ميلر (h, k, l) حيث يتم حساب ثابت الشبكة a لطور في حالة البنية المكعبية لأغشية الرقيقة باستخدام العلاقة (3.2) التالية [48]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.2)$$

حيث :

d : المسافة بين المستويات البلورية .

(h, k, l) : معاملات ميلر .

يتم حساب ثابت الشبكة c لطور في حالة الهيكل السداسي لأغشية الرقيقة باستخدام العلاقة (4.2) التالية [49]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

2.1.1.9.2 القد الحبيبي D

يتعلق القد الحبيبي للأغشية D بالخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة حيث سمحت عبارة ديبيي-

شيرر بتقدير حجم الحبيبات بحيود الأشعة X ، و التي تعطى بالعلاقة (5.2) التالية [50]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

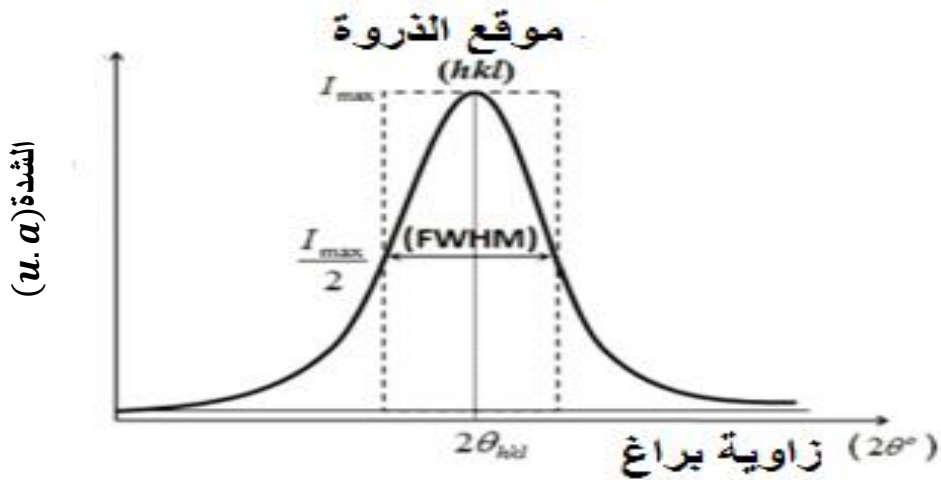
حيث :

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$) .

θ : زاوية براغ .

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة (FWHM)) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية). تحدد وفق

الطريقة المبينة في الشكل (9.2) التالي:



الشكل (9.2): منحنى يمثل طريقة تحديد (FWHM) عرض منتصف القمة.

3.1.1.9.2 معامل التشكل $TC(hkl)$

يمثل معامل التشكل الانحراف عن اتجاه النمو المفضل للبلور، يتم تحديد هذا المعامل انطلاقاً من مقارنة شدة الانعراج للتوجهات المختلفة مع مخطط الانعراج للمادة المرجعية، فيمكن وصف التوجه التفضيلي لمستوي البلورة في أغشية متعددة التبلور من العلاقة (6.2) التالية [51]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (6.2)$$

حيث :

$I(hkl)$: هي الشدة المقاسة للمستويات (hkl) .

$I_0(hkl)$: هي الشدة المقاسة للمستويات (hkl) المأخوذة من البطاقة الدولية للقياسات JCPDS.

N : عدد الانعكاسات في نمط الحيود.

4.1.1.9.2 كثافة الانخلاع δ

الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر. وتمثل كثافة الانخلاع δ عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، ويحسب من علاقة ويليامسون و سمولمانز (7.2) [52]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad [lines/m^2] \quad (7.2)$$

5.1.1.9.2 التشوه المتوسط ε

التشوه المتوسط الحاصل في الشبكة البلورية هو تشوه يكون نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة عن سطح الركيزة و الغشاء المرسب عليها و تقدر قيم الانفعال المتوسط وفق العلاقة (8.2) التالية [53]:

$$\varepsilon = \left(\frac{a-a_0}{a_0} \right) 100\% \quad (8.2)$$

a_0 : ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة.

a : ثابت الشبكة التجريبي.

بينما في حالة الطور أحادي الميل البلورية يمكن حساب قيم التشوه المتوسط وفق العلاقة (9.2) التالية [54]:

$$\varepsilon = \left(\frac{V-V_0}{V_0} \right) 100\% \quad (9.2)$$

V_0 : حجم خلية الوحدة الأولية النظرية.

V : حجم خلية الوحدة الأولية التجريبية.

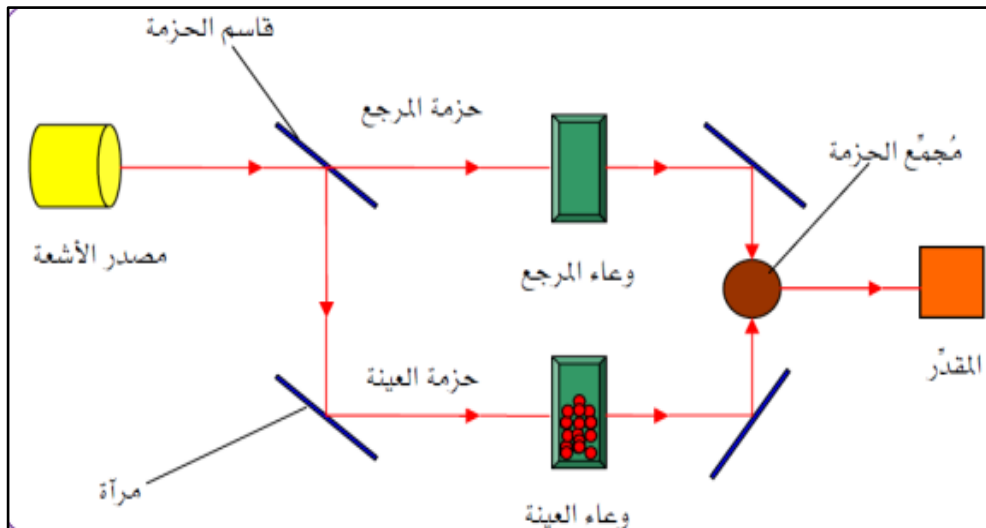
يمكننا أيضاً تقدير مجهرية المشابك (μ_ε) باستخدام علاقة أخرى (10.2) [56,55]:

$$\mu_\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (10.2)$$

10.2 التوصيف البصري

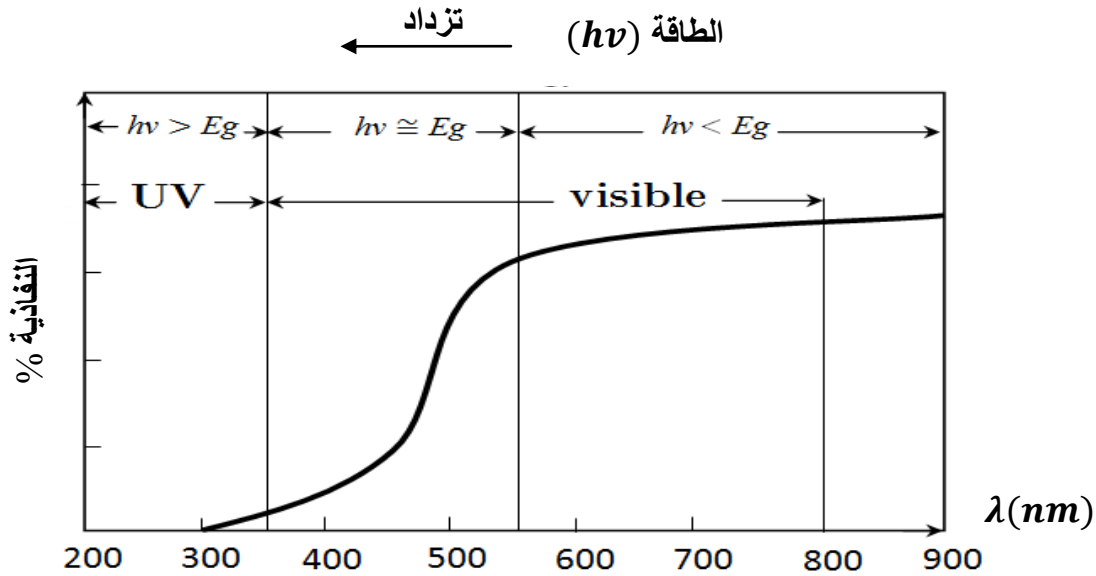
1.10.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV – Visible)

قصد تحقيق دراسة الخصائص الضوئية للمواد مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية وتقدير الفاصل الطاقى، حيث يتم استخدام تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي. إن مبدأ عمل هذه التقنية موضح في (الشكل 10.2) حيث يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد دراستها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [58,57] حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي بين (350 – 800)nm والأشعة فوق البنفسجية بين (200 – 350)nm .



الشكل (10.2): رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [4].

يتم امتصاص فوتونات الواردة ذات الطاقات $h\nu \geq E_g$ ، ويتم تحديد هذا الامتصاص من خلال خصائص الغشاء (على سبيل المثال السماكة و الشوائب)، تتواجد العديد من إلكترونات في حزمة التكافؤ، و أما حزمة التوصيل فتحتوي على العديد من الحالات الفارغة التي يمكن أن تثير فيها هذه الإلكترونات. الفوتون ذو الطاقة $h\nu < E_g$ غير قادر على إثارة إلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، و نتيجة لذلك لا يتم نقله، و هذا ما يفسر سبب شفافية بعض أشباه الموصلات في مجالات أطوال موجية معينة. وهكذا لأشباه الموصلات النقية. يوجد امتصاص ضئيل للفوتونات مع $h\nu < E_g$ ، سيتم امتصاص الفوتون فقط إذا كانت هناك حالات طاقة متاحة في الفاصل الطاقى بسبب الشوائب الكيميائية أو العيوب الفيزيائية، و تسمى هذه العملية الانتقال الخارجي [59]. كما يوضحه (الشكل 11.2).



الشكل (11.2): منحنى النفاذية لطبقة رقيقة من أشباه الموصلات من أكسيد المعادن [59].

من خلال نتائج أطياف النفاذية المرئية للأشعة فوق البنفسجية للغشاء الرقيق، تمكننا من الحصول على الكثير من المعلومات حول خصائص المواد عندما تتفاعل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي. عندما يسقط شعاع ضوئي (فوتونات) على جسم ما يكون هناك امتصاص جزئي تحدده خصائص المادة. حيث يمكن استغلال هذه المعلومات في رسم منحنيات، التي تمثل منحنيات تغيرات النفاذية كدالة للطول الموجي. من خلال استغلال هذه المنحنيات، يمكن تقدير بعض معاملات الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة منها سماكة الغشاء و تحديد خصائصه البصرية مثل: حافة الامتصاص البصري، معامل الامتصاص، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ، معامل الانكسار [60].

2.10.2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

يتكون جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر للأشعة، تسلط هذه الأشعة على المادة المتواجدة في وعاء العينة تمر حزمة الأشعة عبر موحد للطول الموجي Monochromator وهذا من أجل تحديد هذا الأخير بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر عينة المرجع، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها حيث يعطي المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي [61،62].

إن جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية المستعمل في هذه الدراسة هو جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع UV – VIS Spectrophotometer 1800 Shimadzu ذي طول موجي يتغير ضمن المجال [1100 – 190] nm. والذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقاً لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي. ويبين (الشكل 12.2) صورة للجهاز المستعمل في الأطروحة.



الشكل (12.2): جهاز التحليل الطيفي المستعمل في التجربة.

3.10.2 معامل الانكسار n

يعتبر معامل الانكسار من أحد الخصائص البصرية للمادة. و هو يعرف بأنه النسبة بين سرعة الضوء C في الفراغ إلى سرعته في الوسط V ، حيث يكون الاعتماد القوي لقيم معامل الانكسار على قيم الانعكاس الطيفي، كما هو موضح في العلاقة (11.2) [63]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (11.2)$$

حيث:

n : يمثل معامل الانكسار.

R : الانعكاس الطيفي.

K : معامل الخمود.

4.10.2 تحديد معامل الامتصاص

يعبر معامل الامتصاص عن انخفاض شدة حزمة من الفوتونات عند مرورها عبر مادة أو وسط معين. يعتمد الامتصاص البصري في الأغشية الرقيقة على السماكة و الطول الموجي وهو يتعلق بخصائصه البنيوية. من أطيايف الانتقال تم تحديد معامل قيم الامتصاص بموجب قانون بير لامبرت (12.2) [64]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \approx 2.303 \frac{A}{t} \quad (12.2)$$

حيث α معامل الامتصاص بوحدة cm^{-1} ، T النفاذية، و t هي سماكة العينة. يتحقق اعتماد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون في مناطق الامتصاص العالي للحصول على مزيد من المعلومات حول الفاصل الطاقى.

العلاقة بين النفاذية (T) و الامتصاص الطيفي (A) و الانعكاس الطيفي (R)، وفقاً لقانون انحفاظ على الطاقة، حيث (13.2) [65]:

$$T + R + A = 1 \quad (13.2)$$

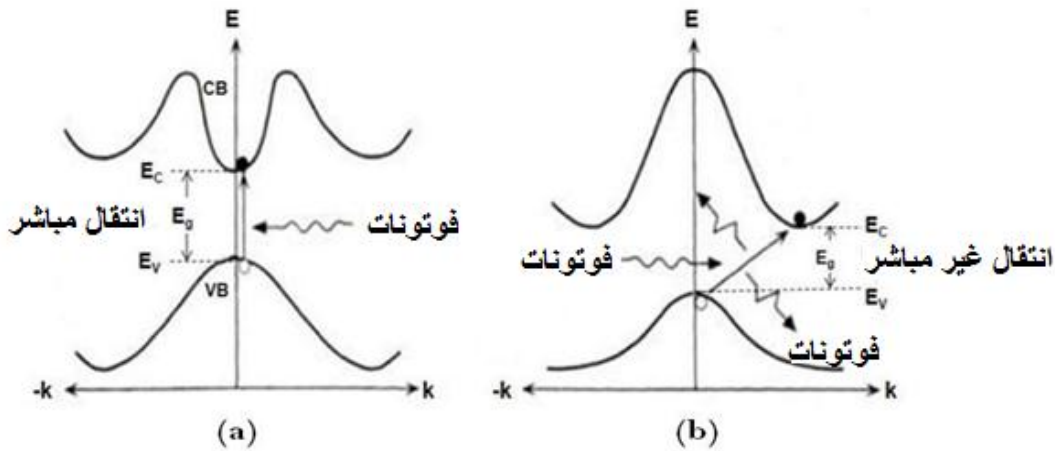
من قيم معامل الامتصاص المحسوب (α) تم حساب معامل الخمود (K) للأغشية على أطوال الموجات المرئية و NIR القريبة من الحمراء باستخدام الصيغة التالية (14.1) [66]:

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (14.2)$$

يبدأ الانتقال الإلكتروني بين حزمتي التوصيل و التكافؤ في البلورة عند حافة الامتصاص التي تساوي أقل تغير في الطاقة بين الحد الأقصى لحزمة التكافؤ و أدنى حد أدنى حزمة التوصيل. إذا كانت هذه القيم القصوى تقع في نقطة مماثلة من الفضاء (k)، فإن الانتقال يسمى بالانتقال المباشر. إذا لم يكن الأمر كذلك، فعندئذ يحدث الانتقال بمساعدة فونون التي تسمى بالانتقال غير المباشر كما هو موضح في (الشكل 13.2) وفق علاقة توك التالية [67]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (15.2)$$

حيث B ثابت لا يرتبط بطاقة الفوتون، و α معامل الامتصاص، ($h\nu$) طاقة الفوتون و n مؤشر يشير إلى آلية الامتصاص البصري و هو ما يعادل 3، 2، $3/2$ و $1/2$ عندها يكون الانتقال ممنوعاً غير مباشر، و مسموحاً غير مباشر، و ممنوعاً مباشراً، و مسموحاً مباشراً على الترتيب.



الشكل (13.2): يوضح الانتقال المباشر (a) و الانتقال غير المباشر (b).

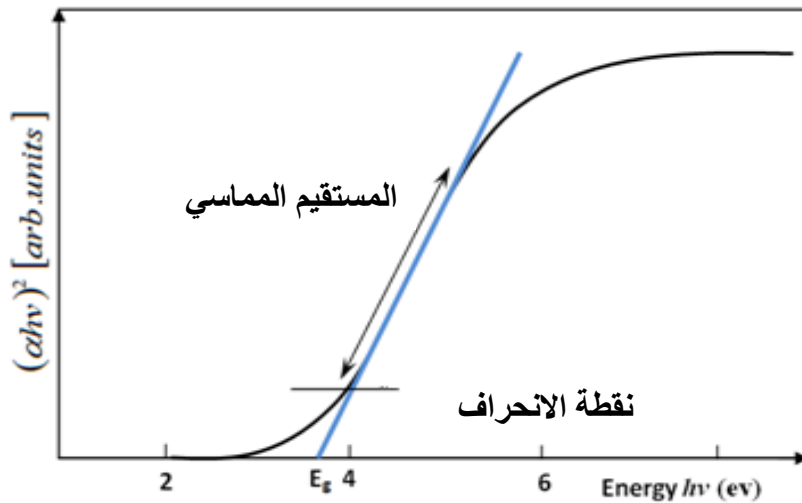
5.10.2 الفاصل الطاقي E_g

يعد الفاصل الطاقي (الحزمة الممنوعة) إحدى الخصائص الأساسية للمواد الضوئية. لا يعتمد قياس الفاصل الطاقي على المادة فحسب، بل يعتمد أيضاً على خصائصها وقياس العناصر المتكافئة. يعرف الفاصل الطاقي بأنه أقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل. من خلال تحديد قيم معامل الامتصاص، يمكن حساب قيم الفاصل الطاقي للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة باستخدام علاقة توك (16.2)[67]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (16.2)$$

حيث B : ثابت تناسب ، α معامل الامتصاص ، $h\nu$ طاقة الفوتون و E_g طاقة الفاصل الطاقي.

يتم تحديد الفاصل الطاقي للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة للأغشية الرقيقة من خلال علاقة توك التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقاً لتغير $h\nu$ وذلك برسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون المنبعث $h\nu$ و بأخذ أفضل خط ملائم للجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ إذ تتحقق العلاقة $E_g = h\nu$ (أي أن نقطة التقاطع مع محور الفواصل تمثل قيمة الفاصل الطاقي E_g) [69،68] الشكل (14.2).



الشكل (14.2): مخطط $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة الطاقة $(h\nu)$ لتحديد الفاصل الطاقي E_g .

6.10.2 طاقة أورباخ E_u

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، حيث يعتبر من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة [70].

في الامتصاص البصري و بالقرب من حواف الفاصل الطاقي يتم تحفيز إلكترون من أعلى حزمة التكافؤ و في الجزء السفلي من حزمة التوصيل عبر الفاصل الطاقي، أثناء عملية الانتقال هذه، إذا حدثت اضطراب في هذه الإلكترونات فإنها تتسبب في كثافة حالاتها $\rho(h\nu)$ ، تتجه نحو الفاصل الطاقي. يُطلق على

هذا الذيل الممتد إلى الفاصل الطاقى $\rho(hv)$ باسم ذيل أورباخ كما هو موضح في (الشكل 15.1) و بالتالى، فإن معامل الامتصاص $\alpha(hv)$ ينخفض أيضاً في الوضع الأسي و يشار إلى الطاقة المرتبطة بهذا الذيل باسم طاقة أورباخ حيث يتعلق بمعامل الامتصاص و يمكن حسابها وفق العلاقة (17.2)[71]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\left(\frac{hv}{E_u}\right)} \quad (17.2)$$

و يمكن كتابتها بالعلاقة التالية:

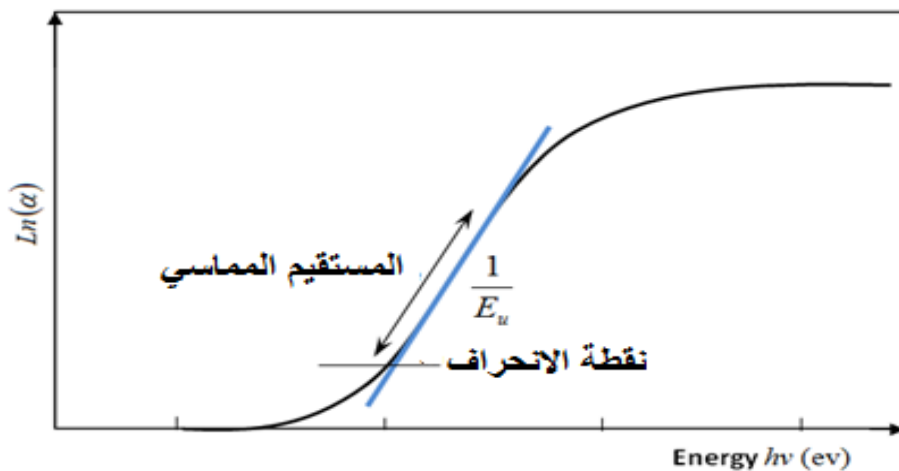
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (18.2)$$

حيث α_0 معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا، hv هي طاقة الفوتون و E_u طاقة أورباخ .



الشكل (15.2): مخطط يوضح ذيل أورباخ [72].

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) الموضحة في (الشكل 16.2) حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u) .



الشكل (16.2): بيان $\ln(\alpha)$ بدلالة hv لتحديد طاقة أورباخ لطبقة رقيقة.

11.2 التوصيف السطحي

1.11.2 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو مجموعة من حزم إلكترونية متعددة الأغراض و شائعة الاستخدامات. تطورت سمعته في المجال العلمي من خلال أساليبه البسيطة في تفسير الصور المجهرية، وهو مجموعة متنوعة من المعلومات التي يمكنه إنتاجها، و دمج الصور مع نظيرتها المعلوماتية التحليلية [73]، [74].

تُستخدم تقنية (SEM) لتوصيف المواد و التي تتضمن تمثيل الصور و البيانات الكمية. حيث قدمت نظرة ثاقبة للتصوير ثنائي و ثلاثي الأبعاد للبنية المجهرية و التركيب الكيميائي و علم البلورات و الخصائص الإلكترونية. تعمل المجاهر الضوئية (LM) باستخدام الضوء لإضاءة السطح لمراقبة البنية مما يحد من دقة هذه المجاهر. تلاحظ المجاهر الضوئية عمومًا حدًا بصريًا يبلغ حوالي 300 نانومتر، بينما تقدم المجاهر الإلكترونية (SEM) دقة ذرية [74].

يتم إجراء التوصيف المورفولوجي و التركيبي للأغشية الرقيقة شبه الموصلة في هذا العمل باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح TESCAN VEGA3، المجهر بتحليل تشتت الطاقة المرافق للأشعة السينية (EDX) التي تعمل عند 20 KV. يظهر تمثيل تخطيطي لـ (SEM) نموذجي في (الشكل 17.1). تمر الإلكترونات المنبعثة من مسدس إلكترون يعبر سلسلة من العدسات ليتم تركيزها و فحصها عبر العينة. الحزم الإلكترونية ذات الطاقات التي تتراوح بين (0.5 – 30)KV، يتم تركيزها بواسطة عدسة مكثفة واحدة أو عدستين. تمر الحزمة بعد ذلك من خلال أزواج من ملفات المسح أو أزواج من لوحات المنحرف في عمود الإلكترون، عادةً في العدسة النهائية.

عندما يتفاعل شعاع الإلكترون مع العينة، تفقد الإلكترونات طاقتها عن طريق الانتشار العشوائي المتكرر و الامتصاص. ينتج عن تبادل الطاقة بين الحزمة الإلكترونية و العينة انعكاسا لإلكترونات عالية الطاقة عن طريق التشتت المرن، و انبعاث الإلكترونات الثانوية عن طريق التشتت غير المرن و انبعاث الإشعاع الكهرومغناطيسي، و يمكن الكشف عن كل منها بواسطة أجهزة الكشف. يمكن أيضًا اكتشاف تيار الحزمة الذي تمتصه العينة و استخدامه لإنشاء صور لتوزيع تيار العينة. تستخدم المكبرات الإلكترونية من مختلف الأنواع لتضخيم الإشارات التي يتم عرضها كتغيرات في السطوح على أنبوب أشعة الكاثود CRT [74،75]. تتم مزامنة المسح النقطي لشاشة CRT مع تلك الخاصة بالحزمة على العينة في المجهر، و بالتالي فإن الصورة الناتجة هي خريطة توزيع لشدة الإشارة المنبعثة من المنطقة الممسوحة ضوئيًا في العينة. يمكن التقاط الصورة رقميًا و عرضها على شاشة الكمبيوتر و حفظها على القرص الصلب لجهاز الكمبيوتر.



الشكل (17.2): تمثيل تخطيطي لماسح المجهر الإلكتروني (SEM) [76].

12.2 تقنيات توصيف مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

(FTIR) هي تقنية تعتمد على امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة المادة التي سيتم تحليلها، و تُستخدم للحصول على معلومات حول الروابط الكيميائية في مادة ما، من أجل تحديد نقاء وطبيعة المواد، مع المحافظة على طبيعة المادة.

1.12.2 أساسيات تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)

يمثل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء بصمة مميزة لتركيب الجزيء ككل. عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة الحمراء المسلطة عليها، تحدث إثارة لذراتها تكون هذه الإثارة على شكل اهتزاز، فيحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين هذه الروابط. يتوقف طول الموجة الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على كتلة الذرة وقوة الروابط المكونة للجزيء والشكل الهندسي لذراته [77،78]. يمكن حساب مقدار التردد الممتص σ من قبل الجزيئات باستخدام العلاقة:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi C} \cdot \sqrt{\frac{k}{u}} \quad (19.2)$$

حيث أن:

C: سرعة الضوء في الفراغ.

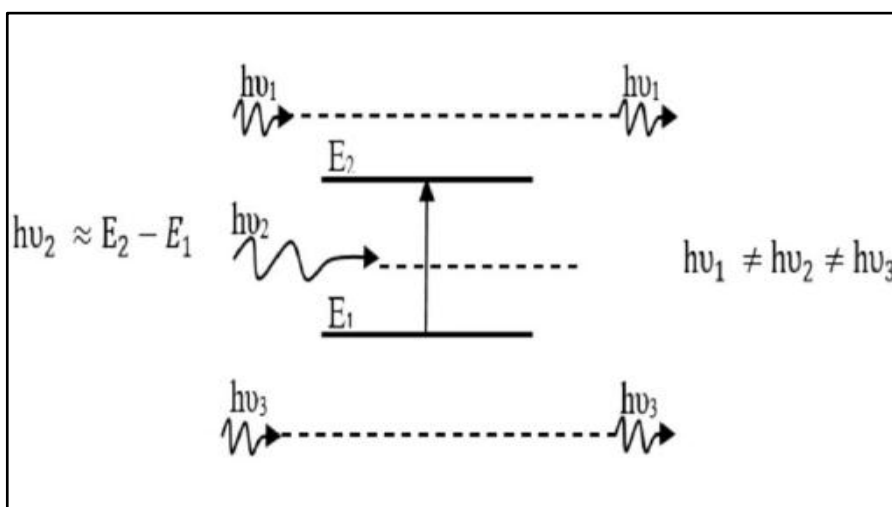
K: ثابت يمثل قوة رابطة الجزيء.

μ : الكتلة المختزلة لدرتي الرابطة الجزيئية A و B، وتعرف بـ $\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$

يوضح (الشكل 18.1) امتصاص الأشعة تحت الحمراء، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي و هي:

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

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء المتوسطة، لأن في هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية و الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [79].



الشكل (18.2): امتصاص الأشعة تحت الحمراء FTIR [79].

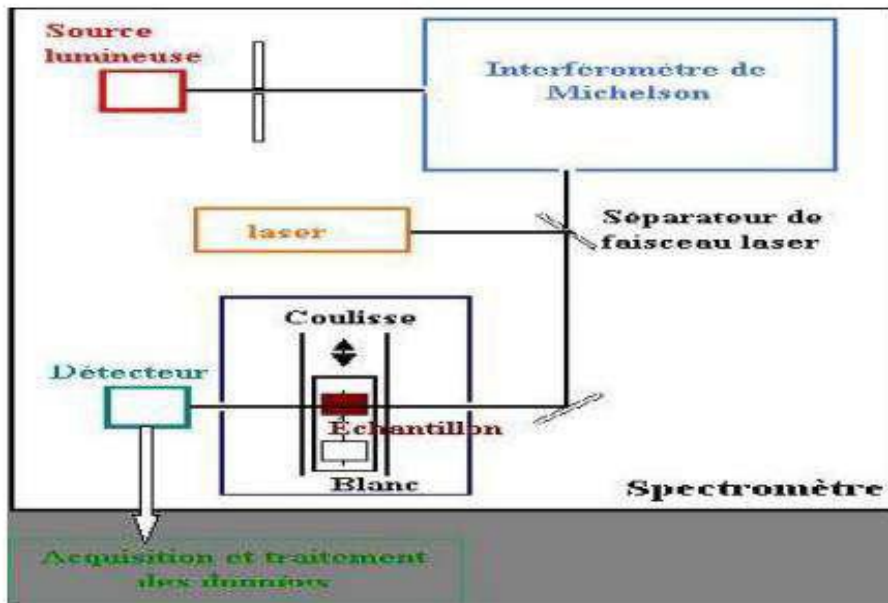
الفوتون الذي طاقته (hv) المساوي لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص فقط، و بالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، و يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحى طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الامتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه و بين الإشعاع الممتص [79].

2.12.2 مبدأ عمل تقنية (FTIR)

يرسل مصدر الإشعاع في المطياف (FTIR) حزمة تحوي كل أطوال موجات الأشعة تحت الحمراء إلى الصفيحة فاصلة فتقسمها إلى حزمتين، الحزمة الأولى توجه إلى المرآة الثابتة، أما الحزمة الثانية فتوجه إلى المرآة المتحركة. الشكل (19.2)، ثم توجه الحزمتان نحو العينة المراد دراستها باستخدام مرآيا، ثم يقاس التغير الحاصل في شدة الإشارة بسبب حدوث امتصاصات جزيئية، والتي تمثل أهداب التداخل المتحصل

عليها من خلال فرق مسير حزمة الإشعاع. يتحسس الإشعاع كاشف يعمل على تحويلها إلى صيغة رقمية، ثم تعالج وفق تحويل فورييه لتعطينا في النهاية طيف الامتصاص [80].

لا تؤدي جميع أوضاع الاهتزاز إلى الامتصاص، وهذا يعتمد على التناظر وهندسة الجزيء. وبالتالي فإن مادة ذات تركيبية وبنية كيميائية معينة سوف تتوافق مع مجموعة من نطاقات الامتصاص المميزة التي تسمح بتحديد المادة.



الشكل (19.2): مبدأ عمل جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR) [79].

في الأطروحة استعملنا مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) من نوع SHIMADZU FTIR – 8300 والذي يعمل في المجال الطيفي للأشعة تحت الحمراء المتوسطة ذات المجال $(400 - 4000)cm^{-1}$ الشكل (20.2).



الشكل (20.2): جهاز الأشعة تحت الحمراء المستخدم في الدراسة.

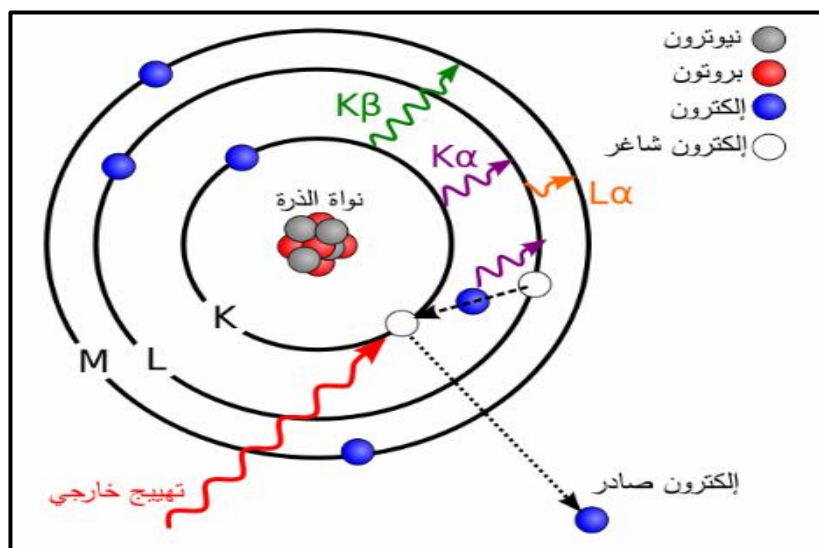
13.2 مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)

مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (Energy – dispersive X – ray spectroscopy) والتي يرمز لها (EDX)، وهي تقنية تحليلية دقيقة نوعية وكمية بالأشعة السينية تستخدم من أجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات توفر معلومات عن التركيب الكيميائي لعينة للعناصر ذات العدد الذري $(Z) \geq 3$ ، تم دمجها الآن في جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM [80].

1.13.2 مبدأ عمل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية

يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون أن الأشعة السينية تنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة كحزمة الإلكترونات مع مادة العينة المدروسة، وتكون مميزة للعناصر الكيميائية المتواجدة في العينة، وبذلك يمكن معرفة العناصر الموجودة في العينة. أي، بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميزة، فإن له مجموعة من القمم المميزة في طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة [81،82].

من أجل الحصول على الأشعة السينية المميزة للمادة ينبغي إثارة الذرات في الأول. ويحدث ذلك بقذف المادة بحزمة من الإلكترونات (المجهر الإلكتروني الماسح) أو بحزمة من الأشعة السينية (تألق الأشعة السينية). نتيجة لهذا القذف يصدر إلكترون من المدارات الذرية الداخلية، وتحدث عملية إثارة وحالة عدم استقرار نتيجة حدوث شغور إلكتروني، وهذه الفجوات تملأ من مدارات ذرية أعلى. عندما تنتقل الإلكترونات من المدارات الذرية الأعلى إلى المدارات الذرية الأقل، فإنها تصدر بذلك أشعة سينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين المدارات الذرية، هذا الفرق في الطاقة هو مميز لكل عنصر كيميائي. حيث أن لكل عنصر هناك عدد من الانتقالات المسموحة بين المدارات الذرية، وذلك حسب المدار الذري للإلكترون الذي سبب الحالة الشاغرة ولالإلكترون الذي سد الحالة الشاغرة. توصف هذه الانتقالات بأنها انتقالات كمومية (من كيمياء الكم)، يرمز لها K_{α} و K_{β} و L_{α} وهكذا، انظر الشكل (21.2) [82،83].



الشكل (21.2): نموذج ذري لتوضيح تكون الأشعة السينية المشتتة للطاقة [83].

يقوم الكاشف بقياس طاقة فوتونات الأشعة السينية الناتجة. حيث إنه عندما يمتص الفوتون ضمن المنطقة الحساسة، ينتج عن ذلك عدد متناسب من الإلكترونات، تحدث عملية تضخيم لها بحيث نحصل على معيار كمي يستخدم مؤشراً يعطي قيمة طاقية تظهر على محور الفواصل في الطيف الناتج. تتراوح قيمة دقة المكشاف بين eV (120 – 140) [84-82]. في هذه الأطروحة استعملنا جهاز الماسح الضوئي المربوط بجهاز تشتت الطاقة السينية من نوع Zeiss Evo15 الذي يعطينا أطيف تشتت الطاقة للأشعة السينية (الشكل 22.2).



الشكل (22. 2): جهاز الماسح الضوئي المربوط بجهاز تشتت الطاقة السينية من نوع Zeiss Evo15.

14.2 مراجع الفصل الثاني

- [1] M. A. Kastner, "Artificial Atoms, Physics Today", vol.46, issue.1, p.24, 1993.
- [2] M. L. Zeggar, "Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application", Thèse de doctorat, Université de frères Mentouri Constantine1, (2016), Algeria.
- [3] S. Amara, "Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques", Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif 1, (2015), Algeria.
- [4] M. Ghougali, "Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications", Thèse de doctorat, Université d'Mohamed Khider, Biskra, (2019), Algeria.
- [5] B. G. Lewis and D. C. Paine, MRS Bulletin 25 (8) (2000) 22.
- [6] K. Ellmer, Journal of Physics D: Applied Physics 33 (4) (2000) R17.
- [7] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, J. Geretovsky and I. W. Boyd, Thin Solid Films 259 (1), (1995) 1.
- [8] K. Badeker, Annals of Physics 22 (1907) 749.
- [9] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [10] R. G. Gordon, MRS Bulletin 25 (8) (2000) 52.
- [11] S. B. Ramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de doctorat, Université d'Mohamed Khider, Biskra, (2016), Algeria.
- [12] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent conductors: A status review, Thin Solid Films", 102 1 (1983) 1-46.
- [13] D. S. Ginley and J. D. Perkins, "Handbook of transparent conductors", Springer science, New York. 2010.
- [14] S. Yahiaoui. "L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique", Thèse de magister, doctorat, Université d'Mohamed Khider, Biskra, (2014), Algeria.
- [15] D. Royer and E. Dieulesaint, "Ondes élastiques dans les solides (Génération, interaction acousto-optique, applications)", Edition Masson, Tome 2, (1999), France.
- [16] G. Williams and G. S. V. Coles, "The Gas-Sensing Potential of Nanocrystalline Tin Dioxide Produced by a Laser Ablation Technique", MRS Bulletin, Vol. 24, No. 6, (1999), 25-29.
- [17] C. D. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy", Applied Physics Letter, Vol. 81, No. 10, (2002), 1830-1832.
- [18] A. M. Reddy, A. S. Reddy and P. S. Reddy, "Annealing effect on the physical properties of dc reactive magnetron sputtered nickel oxide thin films", Physics Procedia, Vol. 49, (2013), 9-14.
- [19] P.J. Kelly and R.D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", Vacuum, Vol. 56, (2000), 159-172.
- [20] M. Leskelä and M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures". Thin Solid Films, Vol. 409, No. 1, (2002), 138-146.
- [21] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis", Journal of Electroceramics, Vol. 14, (2005), 103-111.

- [22] S. A. Mahmoud, S. Alshomer and M. A. Tarawnh, "Structural and optical dispersion characterization of sprayed Nickel Oxide thin films", *Journal of Modern Physics*, Vol. 2, (2011), 1178-1186.
- [23] R. C. Korošec and P. Bukovec, "Sol-Gel Prepared NiO thin films for electrochromic applications", *Acta Chim. Slov*, Vol. 53, (2006), 136-147.
- [24] F. Y. Yang, Kai Liu, Kimin Hong, D. H. Reich, P. C. Searson and C. L. Chien" Large magnetoresistance of electrodeposited Single-Crystal Bismuth thin films", *Science*, Vol. 284, No. 5418, (1999), 1335-1337.
- [25] J. C. Osuwa and G. I. Onyejiuwa, "Structural and electrical properties of annealed Nickel Oxide (NiO) Thin Films prepared by chemical bath deposition", *Journal of Ovonic Research*, Vol. 9, No. 1, (2013), 9-15.
- [26] Y. Z. Liu, C. C. Wang and M. Chu, "Low threshold 1.3- μm InGaAsP/InP lasers prepared by a single-step liquid-phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, Vol. 63, (1988), 2151-2151.
- [27] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ", *Nature*, 939 42 (1997) 389.
- [28] A. R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tjburg and H. X. Willems, *Philips Journal of Research*, 50 365 (1996) (3–4).
- [29] S. P. S. Arya and H. E. Hintermann, *Thin Solid Films*, 193, 841(1990) (1–2).
- [30] C. H. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. vanderPut, J. Schoonman and J. Mater. Chem, 6 (5), 765 (1996).
- [31] S. M. Sabnis, P. A. Bhadane and P. G. Kulkarni, "Process flow of spray pyrolysis technique", Vol. 4, No. 5, (2013), 07-11.
- [32] L. Filipovic et al, "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques", *Microelectronic Engineering*, Vol. 117, (2014), 57-66.
- [33] D. Perednis, Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zurich, (2003).
- [34] J. C. Viguie, J. Spitz and J. Electrochem. Soc, 122(4), 585 (1975).
- [35] W. Siefert, *Thin Solid Films*, 120 (1984) 275–282.
- [36] Y. Benkhetta. "Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications", Thèse de doctorat, Université d'Mohamed Khider, Biskra, (2019), Algeria.
- [37] P. P. Edwards, A. Porch, M. Jones and D. Morgan, *Basic materials physics of transparent conducting oxides*, RM. Perks, 19 (2004) 2995-3002.
- [38] G. J. Exarhos and X. D. Zhou, Discovery-based design of transparent conducting oxide films, *Thin Solid Films*, 515 18 (2007) 7025-7052.
- [39] J. L. McCormick and J. W. Westwater, "Nucleation sites for dropwise condensation", *Chemical Engineering Science*, Vol. 20, No. 12, (1965), 1021-1036.
- [40] S. Senroy, "characterization of copper oxide, titanium oxide and copper doped titanium oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique", Thèse de PhD, Université Bangladesh, (2016).
- [41] A. Beggas, "Elaboration and characterization of chalcogenide thin films by chemical bath deposition technique", Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2018), Algeria.

- [42] M. Thomson, "The Modification of Thin Film Surface Structure via Low Temperature Atmospheric Pressure CVD Post Process Treatment Material", Doctoral Thesis, Université de Salford Greater Manchester, (2013), United Kingdom.
- [43] J. A. Nielsen and D. McMorrow, "Element of modern X-ray physics", WILY Edition, Second Edition, ISBN: 978-0-470-97394-3, (2011).
- [44] O. H. Seeck and B. Murphy, X-ray Diffraction: Modern Experimental Techniques, CRC Press 2015.
- [45] E. Zolotoyabko, Basic concepts of X-ray diffraction, John Wiley & Sons 2014.
- [46] S.L. Morelhão, Computer Simulation Tools for X-ray Analysis, Graduate Texts in Physics Springer, Cham (2016) 139.
- [47] M. Lee, X-ray diffraction for materials research, (2019).
- [48] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, and W.-S. Hwang, "Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films," Materials Transactions, vol. 46, No. 4, pp. 872–879, 2005.
- [49] B.E. Warren, X-ray diffraction, Dover New-York (1990) p.253.
- [50] A. S. Riad, S. A. Mahmoud and A. A. Ibrahim, "Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique," Physica B: Condensed Matter, vol. 296, no. 4,(2001) , pp. 319–325.
- [51] C. S. Barret and T. B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford,1980.
- [52] D. P. Padiyan, A. Marikani and K. R. Murali, "Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films," Materials Chemistry and Physics, vol. 78, no. 1, (2003) , pp. 51–58.
- [53] M. Mekhnache, A. Drici, L. Saad Hamideche and al., "Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates," Superlattices and Microstructures, vol. 49, no. 5,(2011) , pp. 510–518.
- [54] M. V. Kumar, S. Muthulakshmi, A. A. Paulfrit, J. Pandiarajan, N. Jeyakumaran and N. Prithivikumaran, "Structural and optical behavior of thermally evaporated p-Type Nickel Oxide thin film for Solar Cell Applications", International Journal of ChemTech Research, Vol. 6, No. 13, (2014), 5174-5177.
- [55] M. Karunakaran, S. Maheswari, K.Kasirajan and S. Dineshraj, "Physical properties of nanocrystalline Tin Oxide thin film by chemical spray syrolysis method", International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology, Vol. 4, No. 7, (2016), 691-695.
- [56] G.H. Villavicencio, V.M. Hernandez, G.O. Sanchez, D.J. Martnez and J. Jiménez, CdS doped-MOR type zeolite characterization, Solid-State Electronics 43(6) (1999) 1171-1175.
- [57] G. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2006),France
- [58] A. Beggas, "Elaboration and characterization of chalcogenide thin films by chemical.
- [59] J. Shea, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, IEEE Electrical Insulation Magazine 14(6) (1998) 42-42.
- [60] J.R. Meyer-Arendt, Introduction to classical and modern optics, Englewood Cliffs: Prentice-Hall (1989).
- [61] P. Sharma, an optical study of chalcogenide glasses using UV-Visible-Nir spectroscopy, PhD thesis, Université Jaypee, 2015.
- [62] S. S. Roy and J. Podder, "Synthesis and optical characterization of pure and Cu doped SnO2 thin films deposited by spray pyrolysis", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 12, No. 7, (2010), 1479 -1484.

- [64] S. Sriram and A. Thayumanavan, "Structural, optical and electrical properties of NiO thin films prepared by low cost spray pyrolysis technique", International Journal of Materials Science and Engineering, Vol. 1, No. 2, (2013),118-121.
- [65] E. Avendaño, L. Berggren, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist and A. Azens, Electrochromic materials and devices: brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films, Thin Solid Films, 496 (2006) 30.
- [66] R. Ferro and J. A. Rodriguez, "Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films", J. Phys.State.Sol.(b),vol.220,(2000),P.299.
- [67] M. K. Hudait, P. Modak and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs", Materials Science and Engineering, vol. 56, (1999) ,pp. 1-11.
- [68] E. S. Tu'zemen, S. Eker, H. Kavak and R. Esen, Appl. Surf. Sci.,255 (2009)6195-6200..
- [69] A. U. Mane, S. A. Shivashankar and J. Cryst. Growth 254, 368 (2003).
- [70] K. Boubaker, "A physical explanation to the controversial Urbach tailing universality,The European Physical Journal Plus", Vol. 126, No. 10, (2011), 1-4.
- [71] M. caglar, Y. caglar and S. Ilican, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 8, No. 4, (2006), 1410-1413.
- [72] L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and microanalysis", springer-verlag, Second Edition, ISBN 3-540-63976-4, (1998).
- [73] E. Suzuki, "High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium". Journal of Microscopy, Vol. 208, No. 3, (2002), 153-157.
- [74] M. Hanif Yaacob, Investigation of Metal Oxide Nanostructured Thin Films Based Optical Hydrogen Sensors, PhD thesis, RMIT University, (2012).
- [75] A.A. Ismail, F.R. van de Voort and J. Sedman, Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications, Techniques and instrumentation in analytical chemistry, Elsevier1997, pp. 93-139.
- [76] A. Dutta, Fourier transform infrared spectroscopy, Spectroscopic methods for nanomaterials characterization (2017) 73-93.
- [77] F. Bouanaka and S. R. Benahmed, Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique muticanaux d'un plasma basse pression, (2017).
- [78] R.N. Jones and C. Sandorfy, Technique of organic chemistry, Chemical Applications of Spectroscopy 9 (1956) 247.
- [79]S. Muthukumaran and R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, Optical Materials, 34 (2012) 1946-1953.
- [81]A. Chafidz, W. Astuti, V. Augustia, D.T. Novira and N. Rofiah, Removal of methyl violet dye via adsorption using activated carbon prepared from Randu sawdust (Ceiba pentandra), IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing,(2018), p. 012013.
- [82]R. Bangaoil, A. Santillan, L.M. Angeles, L. Abanilla, A. Lim Jr, M.C. Ramos, A. Fellizar, L. Guevarra Jr and P.M. Albano, ATR-FTIR spectroscopy as adjunct method to the microscopic examination of hematoxylin and eosin-stained tissues in diagnosing lung cancer, PloS one 15(5) (2020) e 0233626.
- [83]F. Ahangaran, A. Hassanzadeh and S. Nouri, Surface modification of Fe₃ O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent, International Nano Letters 3 (2013) 1-5.
- [84] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, Journal of applied crystallography 44(6) (2011) 1272-1276.

مرجعين باللغة العربية:

- [80] ر.غاني " اصطناع المركبات من نوع $ABO_{2.5+d}$ (A = معادن الأرض القلوية; B = المعادن الانتقالية) ودراسة تركيبها البلوري وخصائصها الضوئية" اطروحة دكتوراء، جامعة حمّة لخضر، الوادي، 2023 ، الجزائر.
- [63] ن.ع.حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري و تأثير إشعاع γ عليها، مجلة علوم المستنصرية، مجلد . 23 ، العدد.2، 2012.

الفصل 3: تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لخلائط

NiO مع ZnO

1.3 مقدمة

يمكن تحضير وتطوير العديد من الأغشية الرقيقة وذلك باستخدام عدة تقنيات مختلفة. تعتبر تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي SPT هي التقنية الأكثر استخدامًا المستخدمة لترسيب أكاسيد المعادن والسبائك والعديد من المركبات لإنتاج المواد النانوية وذلك لبساطتها وكفاءتها وفعاليتها [1]. في هذه التقنية، تتبخر بعض المواد الكيميائية مثل $H_2O(g)$ ، $O_2(g)$ ، $NO_2(g)$ ، $CH_3COOH(g)$ ، في حين تتفاعل المواد المتبقية مشكلة طبقة رقيقة على سطح الركيزة. يتم استخدام SPT بشكل أساسي كطريقة ترسيب كيميائي حيث يتم رش قطرات دقيقة من المادة المطلوبة على ركيزة ساخنة، حيث يمكن تغطية مساحات كبيرة بأشكال هندسية متجانسة. يتم تشكيل غشاء مستمر على الركيزة الساخنة عن طريق التحلل الحراري لقطرات المادة. التحلل المائي والانحلال الحراري هما التفاعلات الكيميائيتين الرئيسيتين المشاركان في هذه العملية. سيتم اختيار SPT لتطوير أغشية NiO و ZnO الرقيقة. سنقوم في هذا الفصل بتحضير محلولين من نترات النيكل و أسيتات الزنك بنفس التركيز، ثم بعد ذلك نقوم بتحضير عينات لخليط يتكون نترات النيكل و أسيتات الزنك بنسب مختلفة، ثم بواسطة تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي نرش المحلولين و الخليط على ركائز زجاجية لتشكيل خلائط أغشية رقيقة من أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO. و من خلال ما نتحصل عليه نقوم بدراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية الرقيقة المشكلة.

2.3 العمل التجريبي

1.2.3 ترسيب الأغشية خلائط أكسيد النيكل NiO مع أكسيد الزنك ZnO

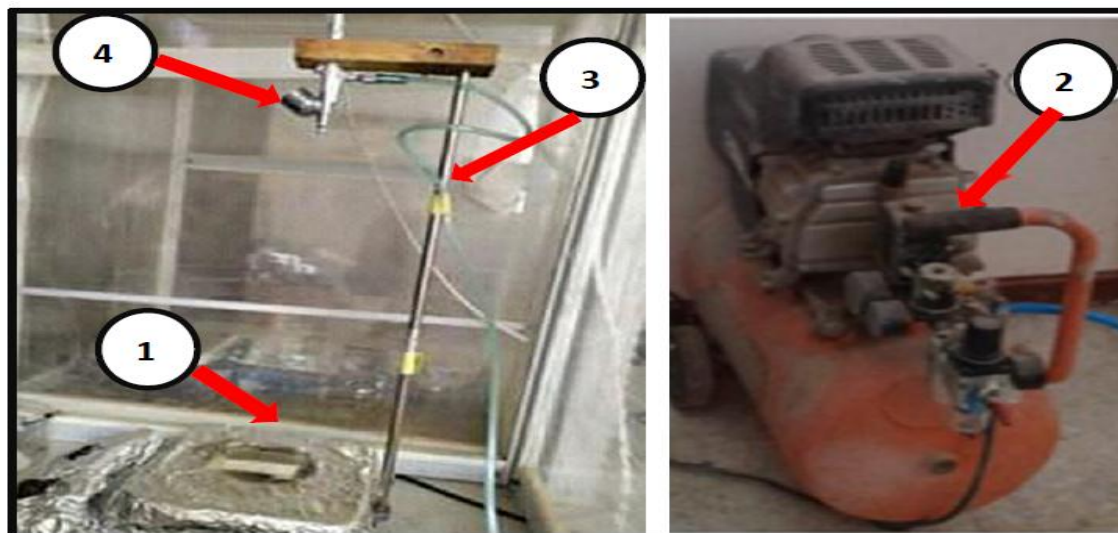
يتم ترسيب خلائط أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO على ركائز زجاجية باستعمال تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي، نستعمل نترات النيكل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ كمصدر للنيكل Ni ، و أسيتات الزنك $(C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O)$ كمصدر للزنك Zn ، تعتمد طريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي الحراري على عدة عوامل أهمها:

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

إن مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة يعتمد على تفاعل شوارد النيكل و الزنك المتواجدة في كل محلول مع الأكسجين الذي مصدره الهواء لتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO.

2.2.3 التركيب التجريبي لتقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي

إن ترسيب خلائط من أغشية أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO تم إنجازه على مستوى مخبر استغلال وتأمين المصادر الطاقية الصحراوية (Levres)، في هذا العمل تم استعمال أدوات ووسائل بسيطة وغير مكلفة مصنوع محليا (الشكل 1.3).



شكل (1.3): التركيب التجريبي لجهاز الانحلال بالرش الحراري الكيميائي.

حيث يحتوي نظام SPT المحلي الصنع على العناصر الرئيسية:

1. **السخان الكهربائي:** يتكون من مقاومة كهربائية، تعمل على رفع في درجة الحرارة بفعل جول، و به عداد رقمي تشير إلى درجة حرارة الركيزة يتراوح حزمة درجة حرارة هذا الجهاز بين 25°C و 550°C . ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، حتى لا يؤدي إلى كسر الركيزة، و يعود السبب في ذلك إلى الصدم الحراري.
2. **ضاغط الهواء:** هو ضاغط هواء كهربائي من نوع خزان. تقوم المضخة الدوارة بسحب الهواء الجوي وتبقيه محجوزاً في هذا الخزان الكبير السعة. ويرفق عند مخرج الخزان مقياس ضغط يسجل ضغط الهواء وقت إمداده من الخزان. يوجد صمام تحكم جانبي يمكنه الحفاظ على ضغط الإخراج ثابتاً. حيث يتم نقل الهواء المضغوط إلى جهاز الرش عبر أنبوب غير قابل للتوسع و ذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق.
3. **حامل جهاز الرش:** و هو عبارة عن أنبوب معدني و ماسك خشبي يثبت عليها جهاز الرش (المرذاذ)، والذي يمكننا من خلاله تغيير المسافة بين المرذاذ والركيزة.
4. **المرذاذ (جهاز الرش) ووحدة التحكم في تدفق المحلول:** وهو الجهاز الذي يمكننا من خلاله التحكم في تدفق محلول المعدني الذي يكون فيه، وتحويله إلى رذاذ بقطرات صغيرة بواسطة الهواء المضغوط.

3.2.3 خطوات ترسيب خلائط الأغشية الرقيقة

1.3.2.3 تحضير المحلول المستخدم في تحضير خلائط أغشية ZnO و NiO

من أجل تحضير خلائط لأكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO بشكل أغشية رقيقة على ركائز زجاجية شديدة النقاء باستخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. تم تحضير محلولين من نترات النيكل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ و أسيتات الزنك $(C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O)$ حيث للمحلولين نفس التركيز المولي $C = 0,2 \text{ mol/l}$ ، وذلك إذابة كتلة كل من مسحوقي نترات النيكل و أسيتات الزنك و التي تم وزنها بميزان إلكتروني في حجم 12 mL من الماء المقطر، ثم نضيف قطرات من حمض الكلوريد HCl من أجل تسهيل عملية المزج. و لضمان الذوبان التام لكلا المحلولين تم استخدام المخلاط المغناطيسي لخلط كل محلول لمدة 15 min عند درجة حرارة 50°C لضمان عدم وجود رواسب .

لحساب الكتلة (m) لنترات النيكل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، و أسيتات الزنك $(C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O)$ نستخدم العلاقة (1.3) التالية :

$$m = C \cdot V \cdot M \quad (1.3)$$

m : كتلة العينة المحضرة بـ (g).

C : التركيز المولي للمحلول (mol/L).

M : الكتلة المولية (g/mol).

الجدول (1.3) : بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لسداسي هيدرات نترات النيكل و أسيتات الزنك.

الخصائص	نترات النيكل	أسيتات الزنك
الحالة الفيزيائية	صلب	صلب
اللون	اخضر	ابيض
الصيغة الكيميائية	$(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	$(C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O)$
الكتلة المولية M	290.80 g/mol	219.50 g/mol
نقطة الانصهار	56°C	273°C
الكثافة	2.05 g/cm^3	1.735 g/cm^3
النقاوة	98%	99.99%
الذوبان في الماء	$2385 \text{ g/L at } 0^\circ\text{C}$	$43 \text{ g/100 ml at } 20^\circ\text{C}$

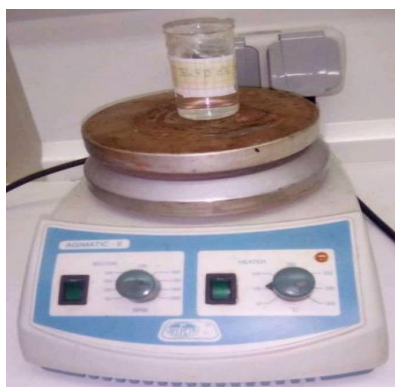


(ب)



(أ)

الشكل (2.3) : سداسي هيدرات نترات النيكل بشكل مسحوق (أ) ومذابة في الماء المقطر (ب)



(د)



(ج)

الشكل (3.3) : أسيتات الزنك بشكلها المسحوق (ج) و إذابتها فوق المخلاط المغناطيسي (د).

من أجل تحضير الخليط المتكون من محلول نترات النيكل و محلول أسيتات الزنك بنسب مختلفة، نقوم بحساب النسب الحجمية بين المحلولين باستخدام العلاقة (2.3).

$$\frac{V_2}{V_1+V_2} \cdot 100 = (at. \%) \quad (2.3)$$

V_1 : حجم المحلول لأكسيد النيكل.

V_2 : حجم محلول أكسيد الزنك.

$at\%$: نسبة المئوية للخلط.

تم تحضير خليط ذو الحجم 12 ml و تركيز $0,2 \text{ mol/L}$ بنسب مختلفة فكانت النتائج موضحة في الجدول (2.3).

الجدول (2.3): مختلف التجارب المستعملة لتحضير خليط (ZnO/NiO) في كل عينة.

التريقيم	العينات	التركيز / الحجم لكل عينة	درجة الحرارة	مسافة الرش
S ₁	100% NiO	$C = 0,2 \frac{mol}{l}$ $V = 12ml$	T(490 ± 10)°C	d = 30cm
S ₂	75% NiO – 25% ZnO			
S ₃	50% NiO – 50% ZnO			
S ₄	25% NiO – 75% ZnO			
S ₅	100% ZnO			

2.3.2.3 تهيئة القواعد الزجاجية

(الشكل 4.3) يوضح القواعد الزجاجية المستعملة. حيث تم استعمال قواعد زجاجية ميكروسكوبية (GROUND EDGES) ذات سمك (1 – 1.2 mm) و أبعادها (25.4 × 76.2mm). يعتبر تنظيف الركيزة مهماً جداً، و ذلك لضمان الحفاظ على جودة الأغشية الرقيقة المترسبة و الحصول على التصاق جيد بالركيزة، ذات سمك ثابت، وله خصائص بنيوية و مورفولوجية جيدة. وهذا يعني، القضاء على الشوائب المتواجدة على سطح الركيزة، لأنها يمكن أن تمنع نمو البلورات أثناء مرحلة الترسيب، مما يؤثر سلباً على تبلور مادة الغشاء وخواصه.

تمر عملية تهيئة و تنظيف القواعد الزجاجية بعدة مراحل وهي:

1. يتم غمر الركائز في وعاء به كلور الهيدروجين HCl .
2. ثم غمرها في محلول يحتوي على الأسيتون أو الإيثانول.
3. ثم يتم التقاط الركائز باستعمال ملقط خاص ليتم غسلها بالماء المقطر.
4. يتم تجفيفها باستعمال مناديل ورقية أو مجفف هوائي.



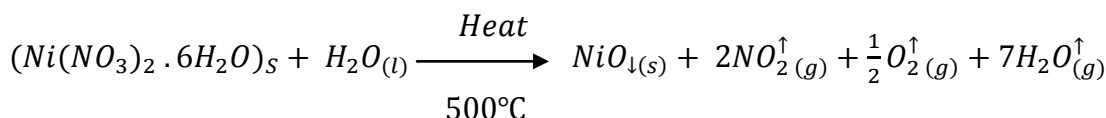
الشكل (4.3): الركائز الزجاجية.

3.3.2.3 خطوات ترسيب خلائط الأغشية الرقيقة على القواعد الزجاجية

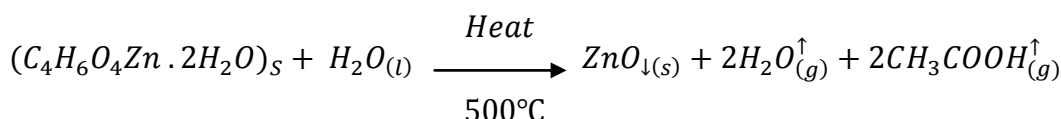
بعد تحضير المحلولين و الخلائط المراد ترسيبهم و تنظيف الركائز الزجاجية و تحضير منظومة الرش، نبدأ عملية الترسيب بتقنية SPT حيث تمر بعدة خطوات:

- 1- نضبط خزان الرش على المسافة العمودية $d = 30 \text{ cm}$.
- 2- نضبط ضاغط الهواء على الضغط 2 bar .
- 3- نضع الركائز الزجاجية فوق السخان الكهربائي و يفتح السخان حتى درجة الحرارة 500°C .
- 4- بعد التسخين نقوم بعملية الرش لمدة 5 ثواني لتجنب التبريد المفاجئ للركيزة الزجاجية.
- 5- ثم نتوقف على الرش لمدة 1 min لكي ترتفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة المطلوبة.
- 6- معدل الرش 1.5 ml/min حيث تحصلنا على أغشية رقيقة ذات تجانس جيد و ذات قوة تلاحق عالية بالركيزة و بسمك متقارب.
- 7- بعد رش الخليط على الركائز الزجاجية الساخنة و بفعل عملية التحلل الحراري نحصل على غشاء رقيق لخليط ZnO و NiO وفق المعادلين التاليين:

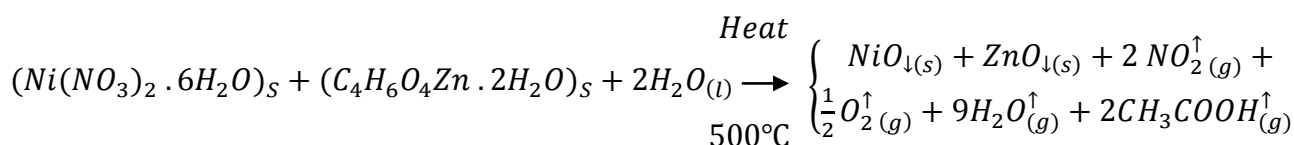
- معادلة التفاعل الكيميائي للحصول على شرائح من NiO النقي:



- معادلة التفاعل الكيميائي للحصول على شرائح من ZnO النقي:



- المعادلة الإجمالية للحصول على شرائح من خلائط ZnO/NiO:



3.3 النتائج والمناقشات

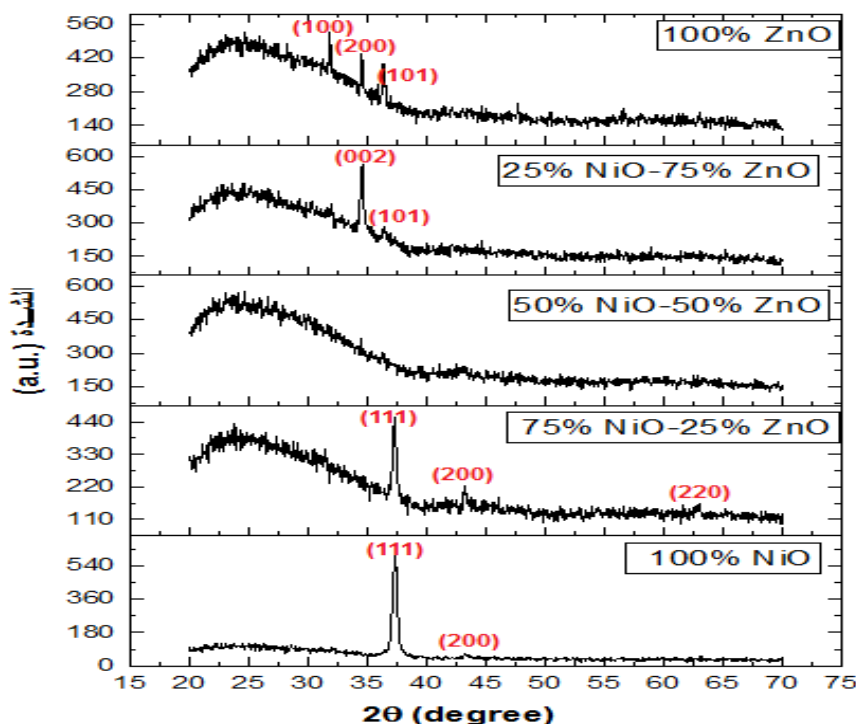
1.3.3 الأجهزة والقياسات التجريبية

باستخدام جهاز من نوع PROTO – MANUFACTURING بإشعاع $(\lambda = 1.540593 \text{ \AA} / \text{CuK}\alpha)$ الذي يعمل في المدى الزاوي (2θ) المحصورة في المجال $(20^\circ - 70^\circ)$ ، حيث تم قياس أطيف حيود الأشعة السينية (XRD) لخلائط أكسيد النيكل NiO مع أكسيد الزنك ZnO بشكل أغشية رقيقة. و كذلك تم قياس النفاذية (T) و الامتصاصية (A) على الطول الموجة ما بين $(300 - 900) \text{ nm}$ للأغشية رقيقة

باستخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي (Shmadzu 1800). كما تم بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (TESCAN VEGA3 (SEM)) التقاط صور الأسطح للأغشية الرقيقة و ذلك من أجل معاينة خصائص التشكل السطحي، حيث كل القياسات قيست في درجة حرارة الغرفة.

2.3.3 الخصائص البنيوية

يبين (الشكل 5.3) أنماط حيود اشعة السينية (XRD) لأغشية الخليط من أكسيد النيكل NiO مع أكسيد الزنك ZnO المحضرة بنسب مختلفة عند درجة الحرارة 500°C. في حالة منحى أكسيد النيكل النقي S_1 ، يمكن رؤية قمتين للحيود رئيسيتين متمركزتين عند المدى الزاوي $2\theta \approx 37.296^\circ$ و 43.272° مخصصتين للمستويات البلورية (111) و (200) على التوالي. تتوافق هذه القمم بدقة مع التركيب البلوري لـ NiO (NaCl) المكعبي الذي ينتمي إلى المجموعة الفضائية Fm3m. تُظهر أنماط (XRD) توافقاً جيداً مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS (47 – 1049)). يشير وجود مثل هذه القمم إلى أن الأغشية متعددة البلورات بطبيعتها.



الشكل (5.3): أنماط (XRD) لخلائط الأغشية الرقيقة من ZnO/NiO بنسب مختلفة.

يمكن استخلاص نفس النتائج للعيينة S_2 حيث لوحظ أنه تم تحديد ثلاث قمم رئيسية في المدى الزاوي 2θ (37.247° ، 43.197° و 62.844°) المقابلة لمستويات الحيود التالية (111)، (200) و (220) على التوالي. تتوافق هذه النتائج مع النسبة العالية لأكسيد النيكل الموجود في هذه العينة. كما يمكن ملاحظة نقصان في شدة القمم الرئيسية و انزياح بسيط لهذه القمم، و ذلك عندما تنخفض نسبة أكسيد النيكل في العينة S_2 . في حالة تساوي نسب الأكاسيد في العينة S_3 ، لم تتم ملاحظة أي قمم حيود، وكانت العينة

غير متبلورة. بالنسبة للعينة S_4 تظهر قمتان محددتان عند المدى الزواي 2θ (34.515° و 36.377°) المقابلة لمستويات الحيود (002) و (101) وفقاً لـ (JCPDS (36 – 1451)، وهو ما يتوافق مع نسبة عالية من ZnO في هذه العينة. أظهرت العينة S_5 ثلاث قمم رئيسية بارزة (100)، (002) و (101) المقابلة عند المدى الزواي 2θ (31.564° ، 34.510° و 36.336°)، تتوافق هذه القمم مع البنية السداسية (würtzite) لأكسيد الزنك النقي، حيث يلاحظ أن هناك توافقاً عالياً بين هذه القيم مع البطاقة القياسية الدولية (JCPDS (36 – 1451).

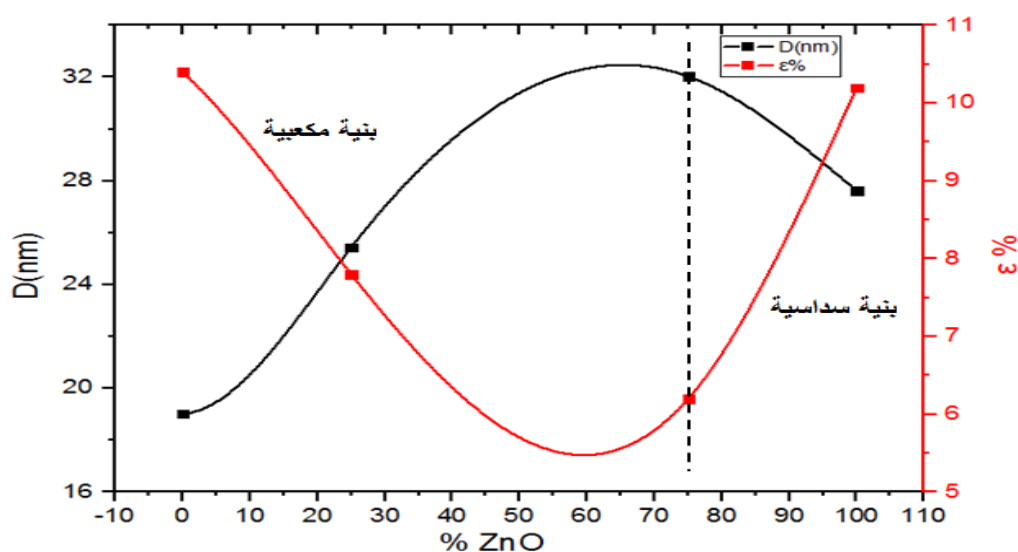
من أجل الحصول على المزيد من المعلومات البنيوية، قمنا بدراسة الثوابت البنيوية المختلفة مثل ثوابت الشبكة a و c ، القد الحبيبي D ، التشوه المتوسط ϵ وكثافة الانحلال δ لأغشية NiO و ZnO النقية وكذلك خلائط أغشية الأكاسيد.

الجدول (3.3): القيم البنيوية للأغشية الرقيقة من خلائط ZnO/NiO.

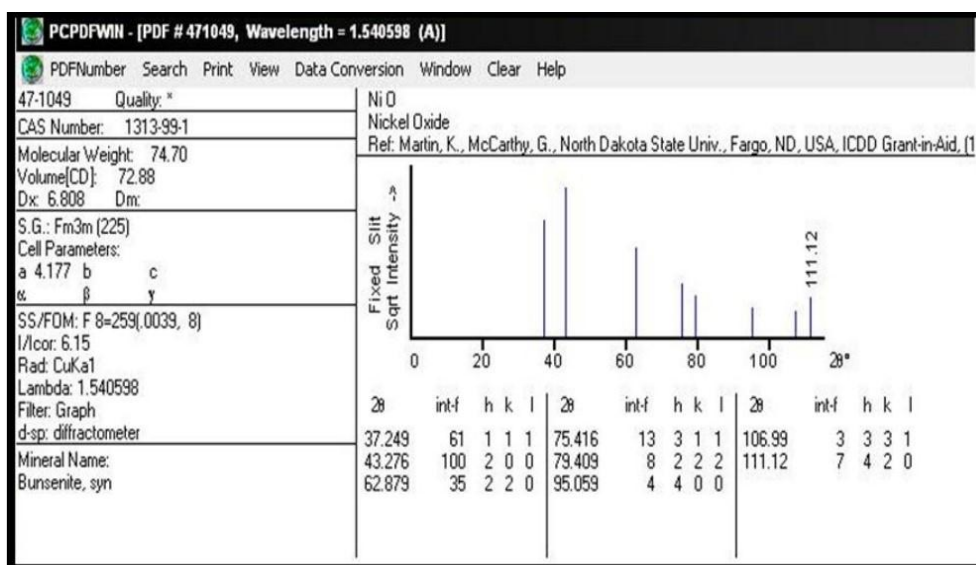
العينات	الترميز	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	hkl	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	D (nm)	$\epsilon\%$	$\delta \times 10^{-3}$ (Line/m ²)
100% NiO	S_1	37,296	2,411	111	4,176	-----	19,02	10,4	2,76
		43,272	2,091	200					
75% NiO 25% ZnO	S_2	37,247	2,414	111	4,181	-----	25,44	7,8	1,54
		43,197	2,094	200					
		62,844	1,479	220					
25% NiO 75% ZnO	S_4	34,515	2,6	002	3,24	5,2	32,03	6,2	0,97
		36,377	2,47	101					
100% ZnO	S_5	31,564	2,834	100	3,272	5,19	27,62	10,2	1,31
		34,510	2,599	002					
		36,336	2,472	101					

يوضح (الجدول 3.3)، أن قيمة ثابت الشبكة a التجريبي لأكسيد النيكل النقي في العينة S_1 و العينة S_2 يتوافق تقريباً مع القيمة النظرية لثابت الشبكة $a_{th} = 4.177\text{Å}$ مع وجود اختلاف بسيط، و هذا في حالة الطور المكعبي لأكسيد النيكل. الشيء نفسه يمكن ملاحظته مع العينتين S_4 و S_5 حيث ظهر الطور السداسي لأكسيد الزنك فقد كانت قيمتي ثابتي الشبكة a و c التجريبيين المبيينين في الجدول (3.3) تقريباً قريبين مع القيمتين النظريتين $a_{th} = 3.25\text{Å}$ ، $c_{th} = 5.12\text{Å}$.

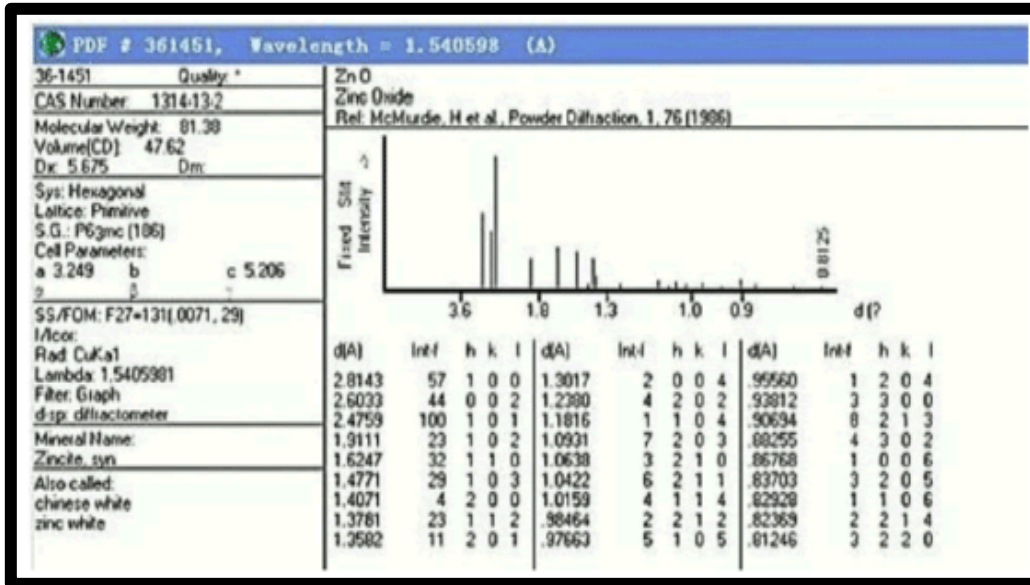
لقد تم حساب القد الحبيبي و التشوه المتوسط للحبيبات باستعمال العلاقتين (5.1) و (8.1). من الشكل (6.3) نلاحظ أن القد الحبيبي و التشوه المتوسط يتناسبان عكسيا، و يعزى ذلك إلى تناقص العيوب والمساحات الفارغة في التركيب البلوري بزيادة في قد الحبيبات. يشير الاختلاف في قيم ثابت الشبكة لأغشية المحضرة عن القيمة النظرية إلى وجود إجهادات في الأغشية، ويرتبط أصل الإجهادات الداخلية بحجم حبيبات الغشاء، والذي يعتمد على حالة ترسيب الأغشية [2]. وهذا ما يؤكد التوافق في قيم التشوه المتوسط وكثافة الانخلاع للخلائط، كما هو واضح في الجدول (3.3). كما يمكن ملاحظة أن غشاء العينة S_4 له أصغر قيمة تشوه متوسط، و الذي يجعله يتمتع بأفضل الخصائص البنيوية.



الشكل (6.3): القد الحبيبي و التشوه المتوسط بدلالة نسبة اكسيد الزنك في خليط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.



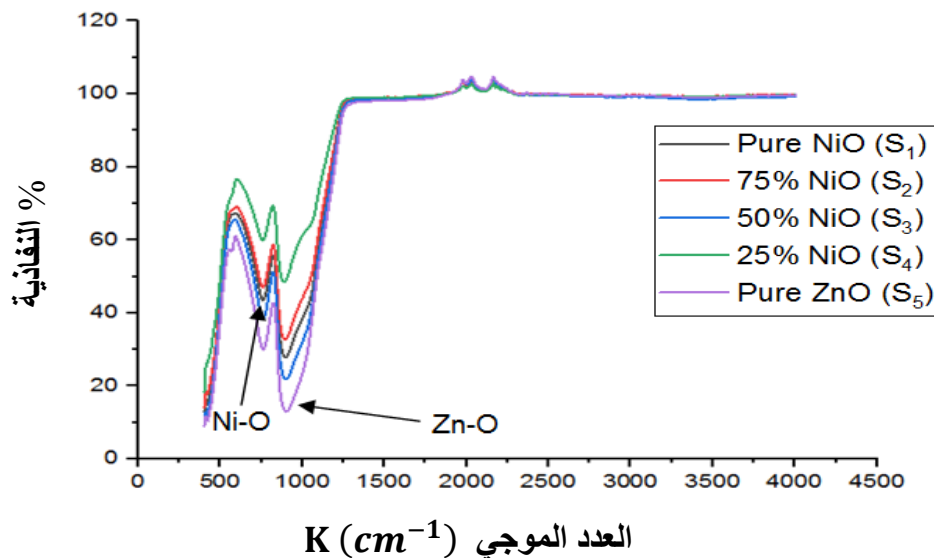
الشكل (7.3): البطاقة الدولية للقياسات الخاصة بأكسيد النيكل NiO (47 – 1049) JCPDS.



الشكل (8.3): البطاقة الدولية للقياسات الخاصة بأكسيد الزنك ZnO (36 – 1451) JCPDS.

3.3.3 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

يعد التحليل الطيفي (FTIR) أداة مهمة لفهم المجموعة الوظيفية وكذا فحص جودة و تكوين الأغشية الرقيقة و ذلك من أجل توفير معلومات حول طبيعة أكاسيد المعادن المرتبطة بالجسيمات النانوية المصنعة. للعينات المحضرة في مجال العدد الموجي الأقل من 1000 cm^{-1} [3]، و أيضا يعتبر أداة لتدعيم نتائج تحليل XRD.



الشكل (9.3): أطياف التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لخلائط ZnO/NiO.

الجدول (4.3): أهم المجالات الطيفية (FTIR) لأغشية NiO الرقيقة المرسبة عند درجة حرارة 500°C.

المواضع (سم ⁻¹) في أعمال أخرى	تعينات	المواضع (سم ⁻¹) في هذا العمل بنسب الخليط
[6] 700 -600، [5-4] 475-474.5	اهتزاز التمديد للرابطة Ni-O	(573.52)
[7] 560-450	الروابط المعدنية - اهتزازات الأكسجين - التمديد.	(573.52)
[9] 850-400، [8] 820-400	أوضاع الانحناء O-M-O	(765.38-752)

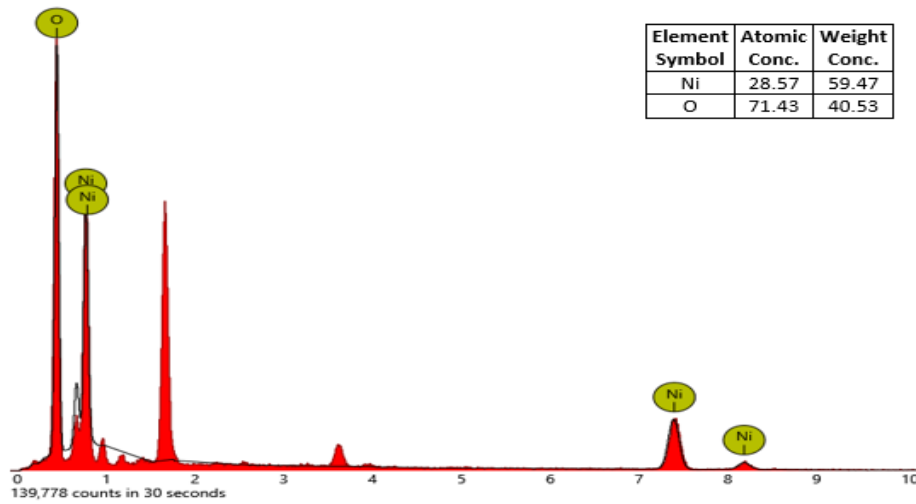
نلاحظ من خلال (الشكل 9.3) و (الجدول 4.3) أن قمم الامتصاص الرئيسية لـ NiO في حدود ~ (573.52، 752، 765.38، 822 و 887.48) سم⁻¹ تتوافق مع اهتزازات التمديد للروابط Ni - O، و أيضا يمكن ملاحظة أنه يوجد امتصاص معتبر الذروة عند التردد 752 سم⁻¹، يتوافق مع الأنماط الاهتزازية للأكسجين المعدني لمركبات نانوية Ni - O و التي لها ذروة حادة وعالية الكثافة، مما أعطى دليلاً واضحاً على وجود NiO البلوري [10].

كما يظهر طيف للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لجسيمات ZnO النانوية في (الشكل 9.3) أن قيم الامتصاص الرئيسية في حدود ~ (565.32، 762.31، 573.52 و 900) سم⁻¹ و قمة الامتصاص عند 900 سم⁻¹، عندها يتوافق مع وضع اهتزاز الأكسجين المعدني (اهتزازات التمديد ZnO). مما يدل على وجود اهتزازات التمديد للروابط Zn - O [11-12]. وهذه النتائج تتفق جيداً مع نتائج تحليل (XRD).

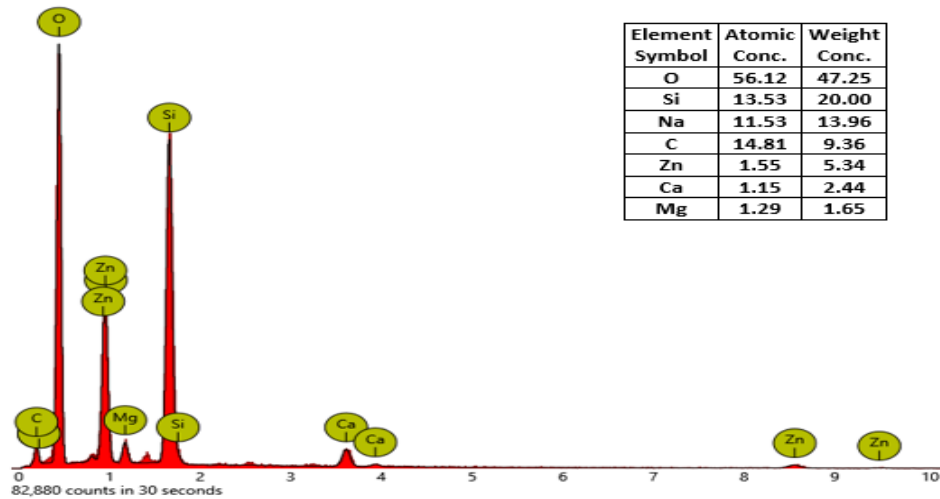
4.3.3 نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) لخلائط الأغشية

الرقيقة من ZnO/NiO

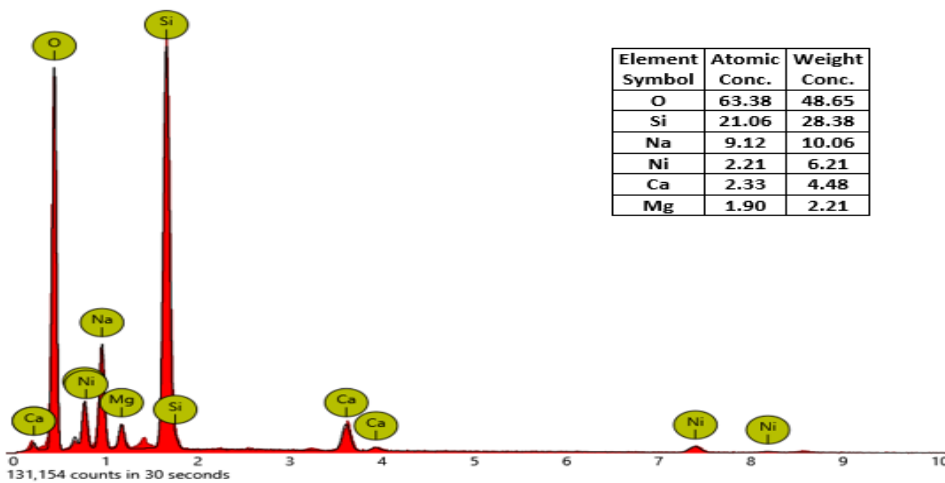
من أجل التحقق من نجاح طريقة تحضير العينات، قمنا باستخدام طريقة التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDX) على عينات من خلائط أكسيد النيكل NiO مع أكسيد الزنك ZnO المحضرة بنسب مختلفة باستعمال تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT) عند درجة الحرارة 500°C. وهذا بغية دراسة التركيب الكيميائي للعناصر المتواجدة في العينات. تم دراسة العينات داخل الجهاز التشتت من أجل التحليل. و باستعمال التحليل الكيميائي الكمي تم الكشف عن نسب العناصر التالية للنيكل Ni، الزنك Zn و الأوكسجين O.



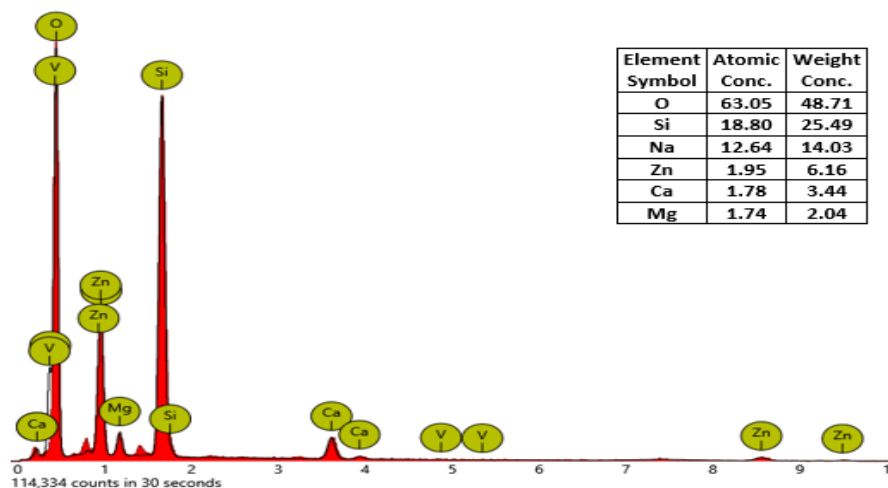
الشكل (10.3): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة 100%NiO.



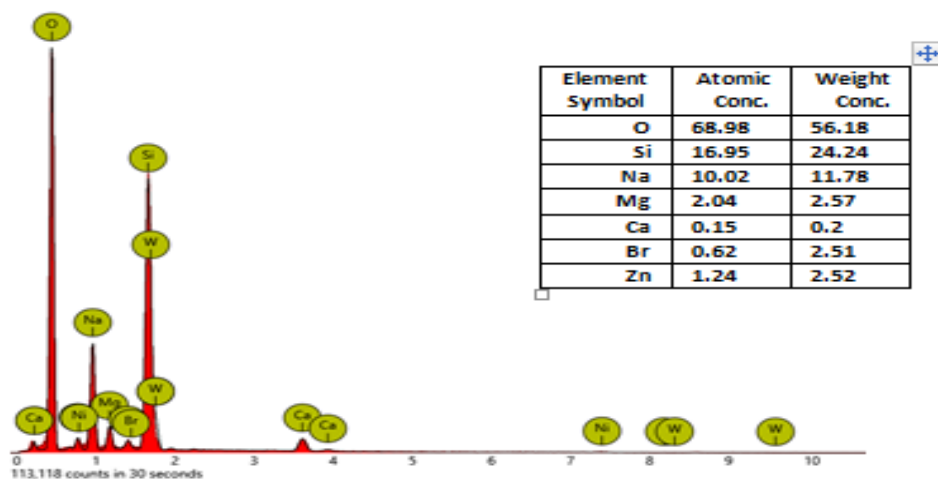
الشكل (11.3): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة 75%NiO - 25% ZnO.



الشكل (12.3): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة 50%NiO - 50% ZnO.



الشكل (13.3): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة 75% ZnO – 25% NiO.

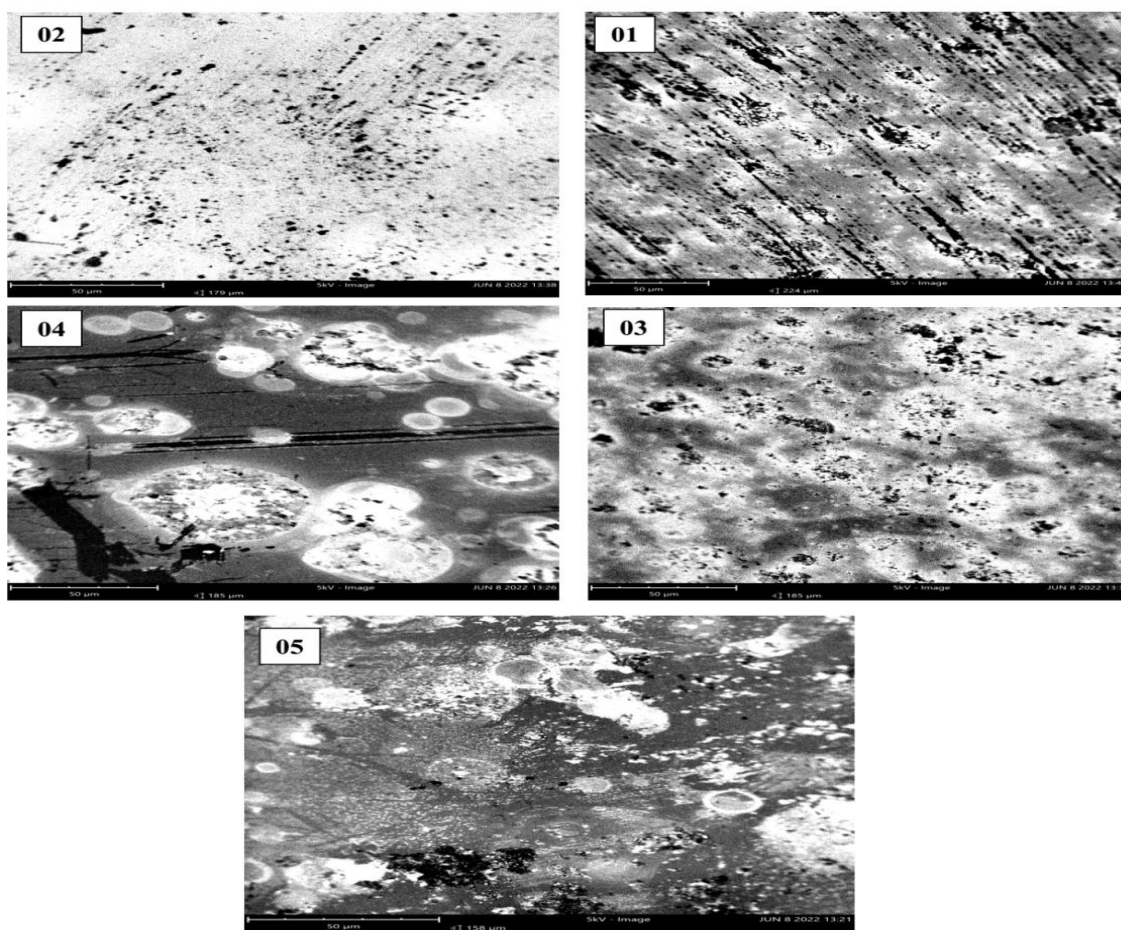


الشكل (14.3): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينة 100% ZnO.

من خلال تحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينات المدروسة والموضحة في الأشكال أعلاه، نلاحظ أن العينات تحتوي على العناصر كيميائية المرغوب ايجادها من النيكل Ni، الزنك Zn و الأوكسجين O بنسب مختلفة، وذلك من خلال الجداول التي توضح النسب الكتلية و الذرية في كل عينة من العينات التي تمت دراستها. و من خلال تحليل البيانات نلاحظ مثلا في العينة S₂ وجود الزنك Zn و عدم وجود النيكل Ni، و هذا راجع لأن شدة قمم لـ Zn و Ni متداخلة تداخلا كبيرا مما يؤدي لملاحظة عنصر دون آخر. و أيضا نلاحظ وجود عناصر أخرى غير مرغوب ايجادها و التي تعتبر كشوائب، والتي يمكن أن نجدها في تركيب مسحوق هذه العينات، أو في تركيب الركيزة الزجاجية، أو يكمن أن تتصاعد أثناء التسخين من على سطح المسخن إلى سطح الركيزة الزجاجية.

5.3.3 الخصائص المورفولوجية

تمت دراسة الشكل السطحي للغشاء الرقيق بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). بالنسبة لأغشية أكسيد النيكل NiO وأكسيد الزنك ZnO النقيان، وكذلك العينات المكونة من خليط من ZnO و NiO بنسب مختلفة والتي تم رشها على قواعد زجاجية، حيث يبدو أن الأغشية المترسبة لها تركيب وتجانس نسبي على الرغم من تحضير محاليل متجانسة وفي نفس الشروط. نلاحظ احتواء العينات S_3 ، S_4 و S_5 على حبيبات نقية واضحة الشكل، حيث تظهر كلما زادت نسبة ZnO بالنسبة لـ NiO، والتي تمثل حبيبات أكسيد الزنك. كما نلاحظ نمو عشوائي للجزر في المنتصف و على حواف الركيزة. أما بالنسبة للعينتين S_1 و S_2 اللتين تحتويان على نسبة أعلا من أكسيد النيكل فنلاحظ أن شكل الحبيبات لا يظهر بوضوح مع النمو الرأسي للغشاء على سطح الركيزة.

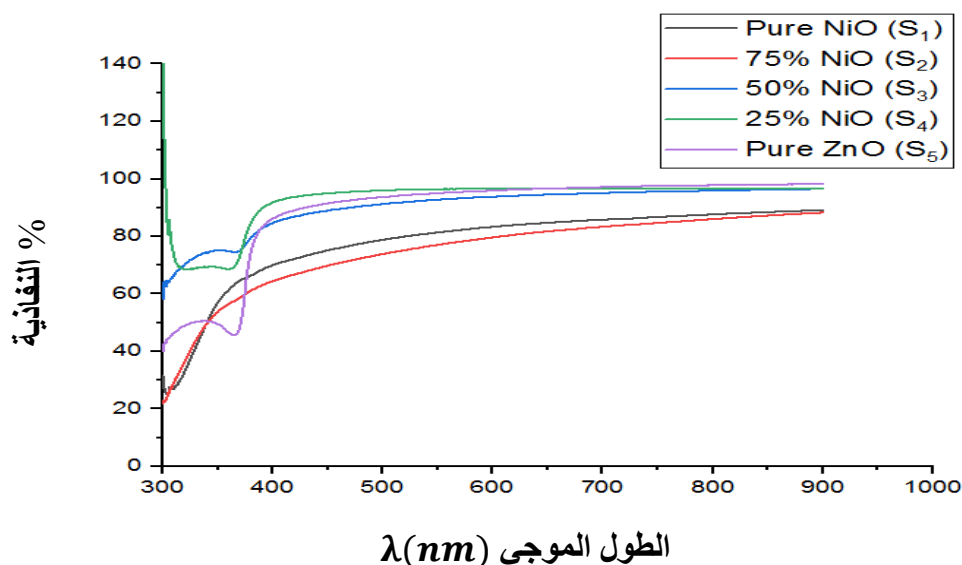


الشكل (15.3): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للعينات S_1 - S_5 .

6.3.3 الخصائص البصرية

تمت دراسة طيف الامتصاصية و النفاذية لجميع العينات في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و الأشعة تحت الحمراء القريبة. حيث تم تلخيص قيم الفاصل الطاقى و طاقة أوريباخ في (الجدول 15.3).

1.6.3.3 النفاذية



الشكل (16.3): نفاذية خلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.

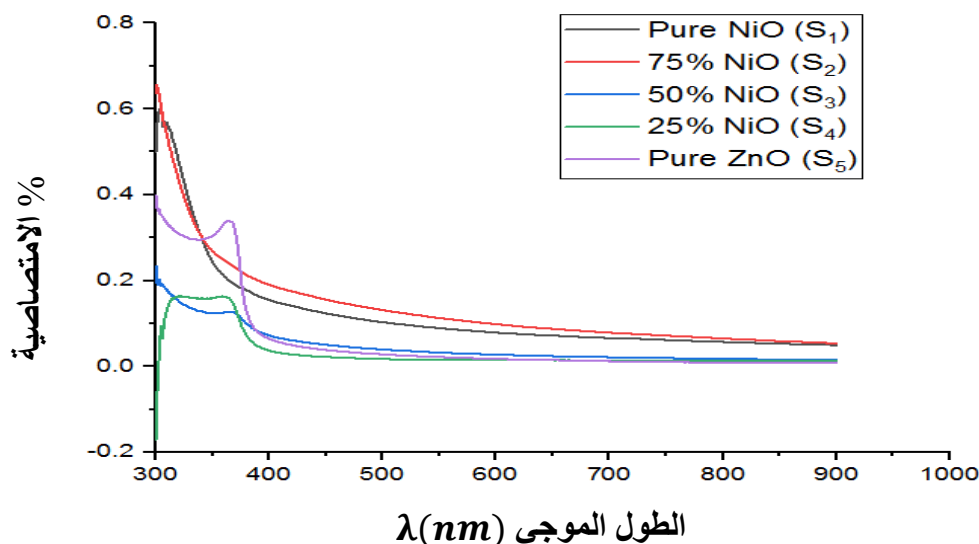
يوضح (الشكل 16.3) تغيرات النفاذية كدالة للطول الموجي لجميع العينات المحضرة ضمن مدى الأطوال الموجية (300 – 900)nm. وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تكون أقل ما يمكن في المنطقة فوق بنفسجية أي مجال الأطوال الموجية القصيرة من (300 – 380)nm، و يرجع انخفاض قيمة النفاذية في هذا المجال إلى أن الامتصاص يكون عاليا بسبب قرب طاقة الفوتونات المنبعثة من طاقة حافة الامتصاص الأساسي لهذه الأغشية [13]. كما نلاحظ بأن نفاذية العينتين (S₂, S₁) تتزاح نحو الطيف الأزرق بينما باقي العينات (S₅, S₄, S₃) فتتزاح نفاذيتها نحو الطيف الأحمر. و تزداد النفاذية بشكل كبير للعينات في المجال المرئي خصوصا بالنسبة للعينات التي تحوي نسبة أكبر من أكسيد الزنك حيث تقارب 99% عند نهاية المجال المرئي للعينات (S₅, S₄, S₃) و 88% للعينتين (S₂, S₁).

الطول الموجي المقابل لحافة الامتصاص الأساسي يختلف بين (365 – 385)nm. يحدث امتصاص الضوء ضمن مدى هذه الأطوال الموجية، و ذلك بسبب عيوب بلورية مثل حدود الحبيبات والاضطرابات البنيوية [14].

2.6.3.3 الامتصاصية

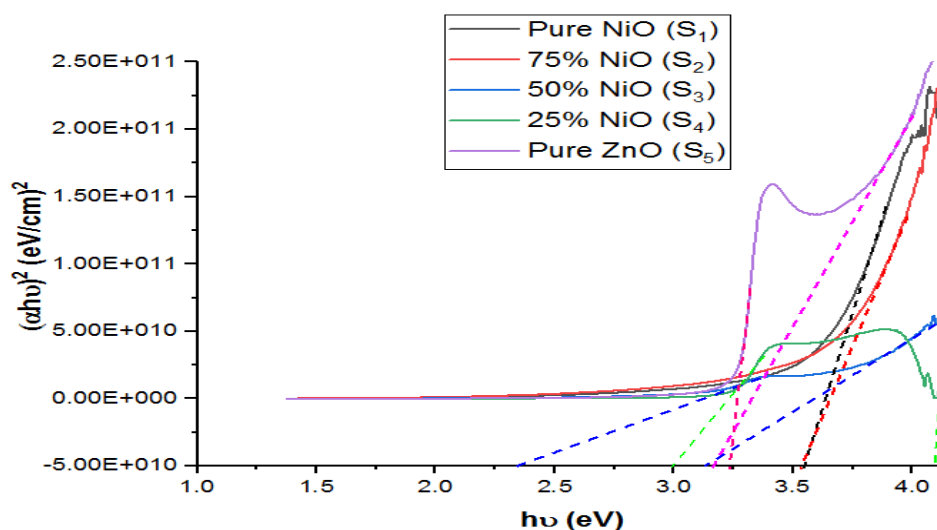
لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية من (300 – 900)nm لأغشية أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO النقيان و كذلك للعينات التي تتكون من خليط NiO و ZnO. يبين (الشكل 17.3) تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي حيث أن الامتصاصية تسلك سلوكا معاكسا للنفاذية، إذ أنها تكون أعظم ما يمكن عند الأطوال الموجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي

لتصل إلى أقل قيم لها في المنطقة المرئية من الطيف، ويعزى ذلك إلى أن الفوتون الساقط لا يستطيع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة الفاصل الطاقي لشبه الموصل [15]، ولهذا فإن الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ومن الملاحظ أيضا أن الامتصاصية في المجال المرئي تقل كلما ازدادت نسبة ZnO في الخليط.



الشكل (17.3): امتصاصية خلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.

3.6.3.3 الفاصل الطاقي E_g



الشكل (18.3): الفاصل الطاقي لخلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.

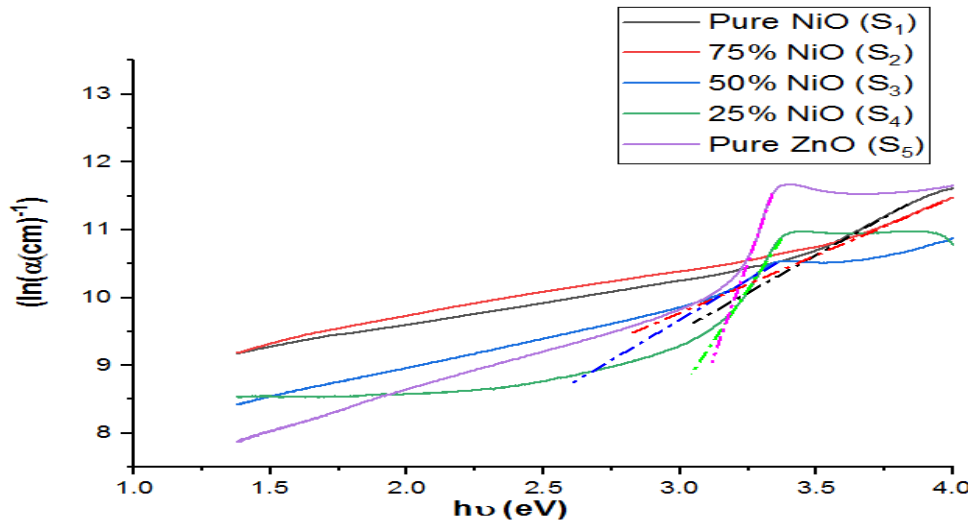
يعد الفاصل الطاقي إحدى الخصائص الأساسية للمواد الكهروضوئية، حيث يعتمد قياسه على المادة وخصائصها. يتم تعريف الفاصل الطاقي بأنه أدنى طاقة اللازمة لنقل الإلكترون من أعلى حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة التوصيل. من خلال تحديد قيم معامل الامتصاص، يمكن حساب قيم الفاصل الطاقي للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة بها باستخدام علاقة $Tauc$ (14.1).

يبين (الجدول 5.3) اختلافاً واضحاً في قيم الفاصل الطاقي لخلات لأغشية الرقيقة NiO مع ZnO. ويمكن أن يعزى هذا الاختلاف إلى وجود الطوري لكلا الأكسيدين، وبما أن هناك فرق واضح بين عنصري النيكل والزنك في الخواص الكيميائية والفيزيائية، فإن الوجود القوي لأحدهما يعني أن الآخر يلعب دور مطعم، وبالتالي نلاحظ اختلافاً واضحاً في قيم الفاصل الطاقي، خاصة في حالة العينات (S_5, S_4, S_3) حيث تتزايد نسبة ZnO بالنسبة NiO، ولعل ظهور الفاصل الطاقي المزدوجة مؤشر واضح على ذلك. و يلاحظ أيضاً من خلال (الجدول 5.3)، أن قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي S_1 و الخليط (S_2 و S_3) تتناقص إلى غاية 2,35 eV. حيث يفسر نقصان في قيم الفاصل الطاقي إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الأقل وهذا النقصان يمكن تفسيره أن الشوائب التي يتكون منها الخليط أدت إلى تكوين مستويات مانحة داخل الفاصل الطاقي بالقرب من حزمة التوصيل وبالتالي امتصاص الفوتونات المنخفضة الطاقة [15].

كما يظهر (الجدول 5.3) بالنسبة للعينات (S_4, S_3, S_5) التي تحتوي على نسب عالية من أكسيد الزنك ZnO أنها تمتلك فاصلين طاقيين و هذا يرجع لعدة أسباب :

- قد تكون مرتبطة بتكوين البنى النانوية لـ ZnO على الجزء الأكبر من غشاء ZnO الرقيق المتبقي.
- ويمكن تفسير ذلك أيضاً بوجود خلل في تكوين و بنية العينة المعدة لدينا [16].
- هناك مرحلة مختلطة أو منخفضة التبلور [17].

4.6.3.3 طاقة أورباخ E_u



الشكل (19.3): طاقة أورباخ الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.

طاقة أورباخ هو مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، حيث يعتبر من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة. حيث تم حساب طاقة أورباخ باستعمال العلاقة (15.1).

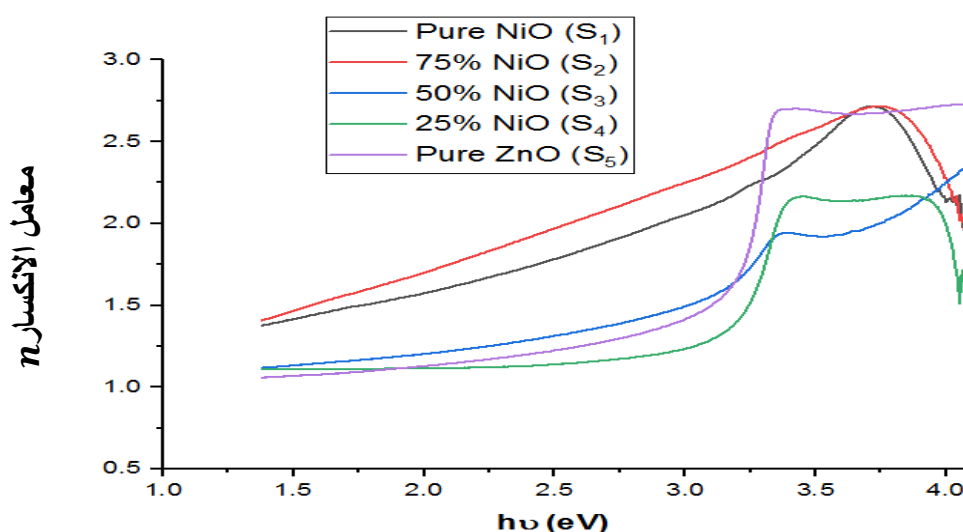
نلاحظ تزايد في قيم طاقة أورباخ في العينتين (S_2, S_1)، و اللتين تحتويان على نسبة أكبر لأكسيد النيكل. يرجع السبب في ذلك إلى الزيادة في عرض حزمة المستويات الموضعية للشوائب الموجودة في العينتين و الذي أدى النقصان في قيمة الفاصل الطاقى، و عند الزيادة في نسبة أكسيد الزنك للعينات (S_4, S_3) و (S_5) فنجد عكس ما حصلنا عليه لقيم طاقة أورباخ للعينتين الأولىيتين. فمن نتائج (الجدول 5.3) نلاحظ أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتغير عكسيا مع السلوك البصري للفاصل الطاقى .

الجدول (5.3): المقادير البنيوية لخلائط الأغشية الرقيقة ZnO/NiO.

الترميز	العينات	الفاصل الطاقى E_g (eV)		طاقة أورباخ E_u (eV)
S_1	100% NiO	3,55		0,466
S_2	75% NiO – 25% ZnO	3,53		0,571
S_3	50% NiO – 50% ZnO	3,13	2,35	0,333
S_4	25% NiO – 75% ZnO	4,1	3	0,133
S_5	100% ZnO	3,17	3,23	0,076

5.6.3.3 معامل الانكسار n :

يمثل معامل الانكسار أحد الخصائص البصرية للمادة و هو يمثل النسبة بين سرعة الضوء C في الفراغ إلى سرعته في الوسط V و يمكن حسابه انطلاقا من العلاقة (11.1).



الشكل (20.3): معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لخلائط أغشية الرقيقة ZnO/NiO.

يوضح الشكل (20.3) تغيرات معامل الانكسار كدالة بالنسبة لطاقة الفوتون لخلائط أغشية الرقيقة ZnO/NiO المحضرة بنسب مختلفة. أوضحت النتائج أن قيم معامل الانكسار للعينتين (S_2, S_1) يزداد تدريجياً كلما زادت طاقة الفوتون حتى يصل للقيمة الأعظمية عند $n = 2.7$ الموافقة للطاقة $3,76 \text{ eV}$ ، وكما يلاحظ أن الزيادة في قيمة معامل الانكسار العينة S_2 يكون أكبر من الزيادة للعينة S_1 ، و يعزى السبب في ذلك إلى عملية التشويب التي أدت إلى إضافة ذرات شائبة ضمن التركيب البلوري، مما أدى إلى إضافة مستويات جديدة تقوم على عكس الأشعة الساقطة بكمية أكثر مما يزيد من شدة الأشعة المنعكسة و بالتالي زيادة معامل الانكسار [18]. ثم يلاحظ انخفاض حاد لمعامل الانكسار عند الطاقات الأعلى المقابلة لحافة الامتصاص و الموافقة لقيمة الفاصل الطاقى، وهذا الانخفاض ناتج عن الزيادة في الانتقالات المباشرة الالكترونية عند تلك الطاقات و نقص في انعكاسية الغشاءين و ارتفاع في قيمة الامتصاص البصري [19]. كما نلاحظ عند الزيادة في نسبة لأكسيد الزنك ZnO بالنسبة لأكسيد النيكل NiO، نلاحظ أن قيم معامل الانكسار لباقي العينات (S_5, S_4, S_3) تزداد ببطء حتى قيمة الطاقة 3 eV ، ثم تحدث زيادة كبيرة لمعامل الانكسار حتى يصل إلى أعظم قيمة في العينة S_5 عند $n = 2.7$ ، ثم تقل بالنسبة للعينة S_4 ، ثم العينة S_3 ، وعندما تتساوى طاقة الفوتونات مع طاقة الفاصل الطاقى لـ ZnO نلاحظ أن قيم معامل الانكسار تثبت ثم تتناقص.

4.3 مطابقة دراسات البحوث السابقة مع دراسة أطروحتنا

- من خلال دراستنا نلاحظ تشكل أغشية رقيقة متجانسة للعينات المدروسة، و ذلك من أجل الحصول على خصائص بنيوية متجانسة و متناسقة، و السبب وراء استخدام خصائص بنيوية أفضل لـ NiO و ZnO هو تجنب عيوب الاضطراب السطحية بعد تكوين بنية متباينة غير متجانسة. أكدت نتائج سابقة لـ (XRD) و (SEM) على تشكيل نوعية جيدة من الترابط NiO/ZnO [20].
- من خلال بحوث سابقة يتضح أن تحديد العينة الأمثل يعتمد على التطبيق الذي يوجه إليه الخليط. على سبيل المثال، في تطبيقات الخلايا الشمسية نستخدم أكاسيد شفافة ذات الأغشية الرقيقة كجهة اتصال شفافة وموزع لضوء الخلايا الشمسية، يجب أن يتمتع الخليط بشفافية و فاصل طاقي يتراوح بين $(3,37 - 3) \text{ eV}$ لتناسب الطيف الشمسي. في هذه الحالة تعتبر العينة S_5 (100% ZnO) هي العينة الأفضل [21].
- وأيضا تعتبر العينة S_5 الأفضل من أجل الحصول على الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED) أمثل، و الذي يعتبر جهاز إلكتروني ضوئي يحول الكهرباء إلى ضوء. حيث من أجل تحسين استخراج الضوء نتبع إحدى الطرق، و هي الحصول على تركيب سطح متجانس ذات امتزاز عالي مزود بأنايبب نانوية لتحسين فعالية الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED)، مما يمكّن من تحسين استخراج الضوء بنسبة 70% [22].

- ومن أجل الحصول على خلايا البيروفسكايت و التي تعتبر من أهم عناصر في تركيب الخلايا الشمسية ذات فعالية يتطلب طبقات رقيقة جدا ممتصة للضوء، وعادة ما تكون المواد المستعملة منخفضة التكلفة ووفيرة، تعتبر العينة S_1 (100% NiO) هي العينة الأفضل [23].

5.3 مراجع الفصل الثالث

- [1] V. Khanaa and K. Mohanta, synthesis and structural characterization of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis technique, International Journal of Advanced Research, 1(2013) 666-669.
- [2] M. A. Islam, M. S. Hossain, M. M. Aliya, M. M. Aliyu, J. Husna, M. R. Karim, K. Sopian and N. Amin, "Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques", Energy Procedia, Vol. 33, (2013), 203 - 213.
- [3] A. Lagashetty, V. Havanoor, S. Basavaraja, S. D. Balaji and A. Venkataraman, Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides, Science and Technology of Advanced Materials, 8 (2007) 484-493.
- [4] A. Rahdar, M. Aliahmad and Y. Azizi, NiO nanoparticles: synthesis and characterization, Journal of Nanostructures, 5 (2015) 145-151.
- [5] R. C. Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, A. Š. Vuk, B. Orel and G. Držić, Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiO_x films made via the sol-gel route, Solid State Ionics, 165(2003) 191–200.
- [6] A. Al-Hajry, A. Umar and M. Vaseem, Low-temperature growth and properties of flower-shaped β Ni(OH)₂ and NiO structures composed of thin nanosheets networks, Super lattices and Microstructures, 44(2008) 216–222.
- [7] Y. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu and X. Wang, Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, Acta, 437(2005) 106–109.
- [8] A. S. Adekunle, J. A. O. Oyekunle and O. S. Oluwafemi, Comparative catalytic properties of Ni(OH)₂ and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO₂) and nitric oxide (NO), International Journal of Electrochemical Science, 9(2014) 3008–3021.
- [9] D. M. Fernandes, A. A. W. Hechenleitner and M. F. Silva, Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, 118 (2009)447-452.
- [10] N. Das, B. Saha, R. Thapa, G. Das and K. Chattopadhyay, Band gap widening of nanocrystalline nickel oxide thin films via phosphorus doping, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 42 (2010) 1377-1382.
- [11] M. A. Mousa and M. Khairy, 2020. Synthesis of nano-zinc oxide with different morphologies and its application on fabrics for UV protection and microbe-resistant defense clothing. Textile Research Journal, 90(21-22), pp.2492-2503.
- [12] S. Getie, A. Belay, A. R. Chandra Reddy and Z. Belay, Synthesis and characterizations of zinc oxide nanoparticles for antibacterial applications. J Nanomed Nanotechnol, 8(2017) 004.
- [14] S. Ilcan and Y. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method", J. of optoelectronics and advanced materials, vol. 10, no. 10, pp. 2578 - 2583, (2008).
- [15] A. Rahal, S. Benramache and B. Benhaoua, Substrate Temperature Effect on Optical property of ZnO Thin Films, ENGINEERING JOURNAL (2013).
- [16] E. S. Tu'zemen, S. Eker, H. Kavak and R. Esen, Appl. Surf. Sci., 255 (2009)6195-6200.
- [17] A. U. Mane, S. A. Shivashankar and J. Cryst. Growth 254, 368 (2003).
- [18] S. M. Ali "Studies Structure and optical properties of CdTe thin films dopant of Zn" Université Baghdad, (2011).
- [20] H. Hakkoum, M. Abderrahim, M. Ghougali, N. Sengougal and E. Comini, "The effect of structural characteristics of ZnO and NiO thin films on the performance of NiO/ZnO photodetectors", Journal Mater Electron, 33,13 October (2022), p.26604–26618.
- [21] T. Minami, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S35-S44.
- [22], M. Leroux, F. Semond and S. Bouchoule, Laser emission with excitonic gain in a ZnO planar microcavity, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 211105.

[23] W. Yu, L. Shen, S. Ruan, F. Meng, J. Wang, E. Zhang and W. Chen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 98 (2012) 212-215.

مرجعين باللغة العربية:

[13] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة بطريقة APCVD , المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 5، العدد 2، (2012)، ص. 89-103.

[19] ن.ع.حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري و تأثير إشعاع γ عليها، مجلة علوم المستنصرية، مجلد 23 ، العدد 2، 2012.

**الفصل 4: تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لخلائط NiO
مع CuO**

1.4 تحضير المحاليل الكيميائية

من أجل تحضير خلائط لأكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك CuO بشكل أغشية رقيقة على ركائز زجاجية شديدة النقاء باستخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. تم تحضير محلولين من نترات النيكل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ و كلوريد النحاس $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$ بنفس التركيز المولي $C = 0,2 \text{ mol/l}$. وذلك بإذابة كتلة كل من مسحوقي نترات النيكل و كلوريد النحاس و التي تم وزنها بمقياس إلكتروني في حجم 12 mL من الماء المقطر، ثم نضيف قطرات من حمض الكلوريد HCl من أجل تسهيل عملية المزج. و لضمان الذوبان التام لكلا المحلولين تم استخدام المخلاط المغناطيسي لخلط كل محلول لمدة 15 min عند درجة حرارة 50°C لضمان عدم وجود رواسب. لحساب كتلة (m) لكلوريد النحاس $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$ نستخدم العلاقة (1.3).

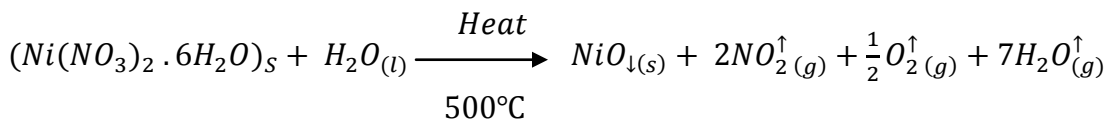
من أجل تحضير الخليط المتكون من محلول نترات النيكل و محلول كلوريد النحاس بنسب مختلفة، نقوم بحساب النسب الحجمية بين المحلولين باستخدام العلاقة (2.3).

سنقوم في هذا الفصل باستخدام تقنية SPT لتحضير الأغشية الرقيقة لخلائط NiO مع CuO، ثم دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأفلام المحضرة.

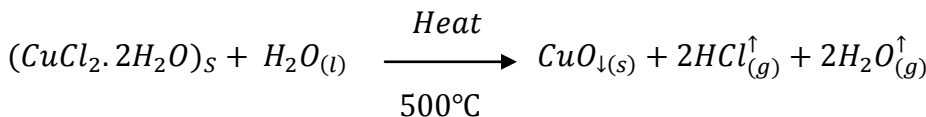
الجدول (1. 4): مختلف التجارب المستعملة لتحضير خليط CuO/NiO في كل عينة.

التقييم	العينات	التركيز / الحجم لكل عينة	درجة الحرارة	مسافة الرش
S ₆	100%NiO	$C = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ $V = 12\text{ml}$	$T(49010 \pm)^\circ\text{C}$	$d = 30\text{cm}$
S ₇	75% NiO – 25% CuO			
S ₈	50% NiO – 50% CuO			
S ₉	25% NiO – 75% CuO			
S ₁₀	100% CuO			

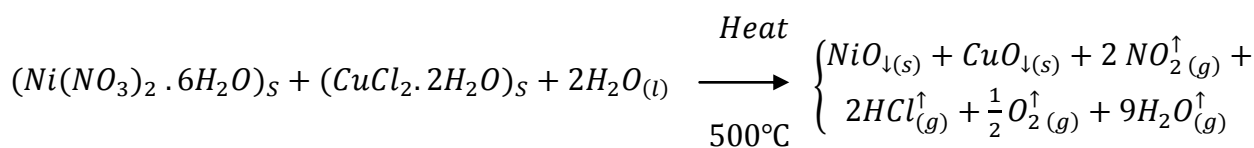
- معادلة التفاعل الكيميائي للحصول على شرائح من NiO النقي:



- معادلة التفاعل الكيميائي للحصول على شرائح من CuO النقي:



- المعادلة الإجمالية للحصول على شرائح من خلائط CuO/NiO :



الجدول (2.4) : بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لكلوريد النحاس.

الخصائص	كلوريد النحاس
الحالة الفيزيائية	صلب
اللون	أزرق
الصيغة الكيميائية	(CuCl ₂ ·2H ₂ O)
الكتلة المولية	170.48 g/mol
نقطة الانصهار	~100°C
الكثافة	2.53 g/cm ³ عند 20°C
النقاوة	97%
الذوبان في الماء	1150 g/L at 20°C

2.4 النتائج و المناقشات

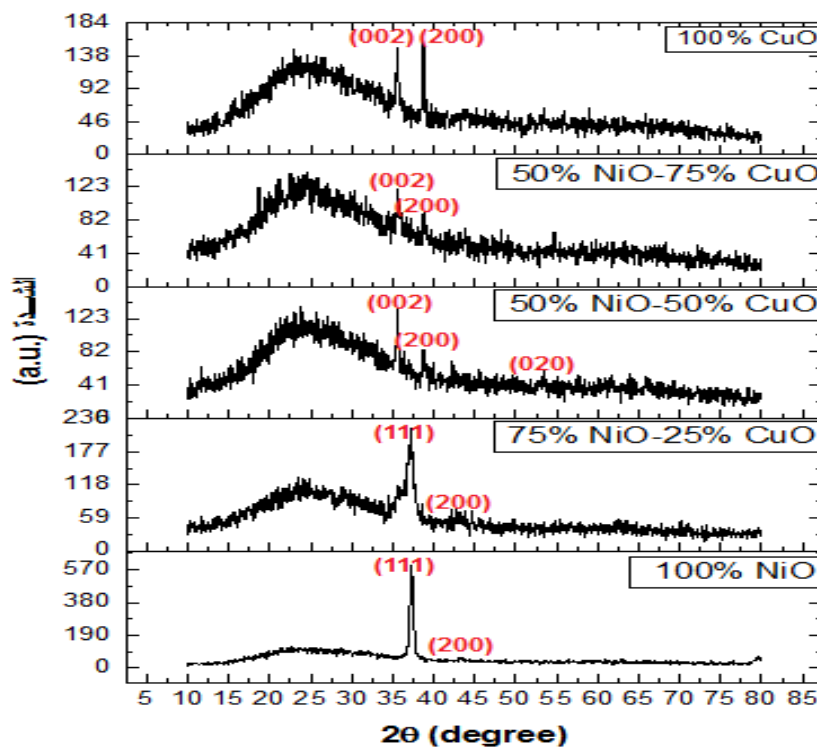
1.2.4 الخصائص البنيوية

يبين الشكل (1.3) أنماط حيود أشعة السينية (XRD) لأغشية الخليط من أكسيد النيكل NiO


وأكسيد النحاس CuO المحضرة بنسب مختلفة عند درجة الحرارة 500°C.

في حالة منحنى أكسيد النيكل النقي S₆ و العينة S₇ نلاحظ استخلاص نفس النتائج التي تم التوصل إليها سابقا (في الفصل 3، حيث توافق نتائج (XRD) للعينتين S₁ و S₂). أما بالنسبة للعينة S₈ فقد لوحظ وجود ثلاث قمم حيود رئيسية في المدى الزاوي 2θ (35.565°، 38.860°، 53.142°) المقابلة لمستويات الحيود التالية (002)، (200) و (020) على التوالي، وفقاً لـ (JCPDS (02 – 1041) تتوافق هذه القمم مع بنية أحادية الميل لـ CuO الموجود في العينة. و تظهر نتائج العينة S₉ على وجود قمتي حيود رئيسيتين في المدى الزاوي 2θ (35.589°، 38.658°) المقابلة لمستويي الحيود التاليين (002)، (200) على التوالي وفقاً لـ (JCPDS (02 – 1041)، تتوافق هذه النتائج مع النسبة العالية لأكسيد النحاس CuO الموجود في هذه العينة. أما بالنسبة للعينة S₁₀، تظهر النتائج قمتي حيود رئيسيتين محددتان

عند المدى الزاوي 2θ (35.651° و 38.841°) المقابلة لمستويي الحيود (002) و (200)، تتوافق هذه القمم مع بنية أحادي الميل (Monoclinic) لأكسيد النحاس النقي، حيث يلاحظ أن هناك توافقاً عالياً بين هذه القيم مع البطاقة القياسية الدولية. ومن خلال نتائج (XRD) للعينات (S₁₀ و S₉، S₈) نلاحظ أنه توجد ازاحة صغيرة للقمم وذلك لوجود عيوب كالإجهادات المجهريّة الميكانيكية الناتجة عن مصادر مختلفة و الفراغات الكامنة في الغشاء [1].



الشكل (1.4): أنماط (XRD) لخلائط الأغشية الرقيقة من CuO/NiO المحضرة بنسب مختلفة.

02-1041		Wavelength= 1.54056									
CuO		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Copper Oxide		10.715	40				111.840	10	4	0	4
		32.411	60	1	1	0	113.704	20			
		35.597	100	0	0	2	115.658	10	3	3	0
Tenorite		39.133	90	2	0	0					
		46.534	40	1	1	2					
		49.211	70	2	0	2					
		53.886	50	0	2	0					
		58.355	60	2	0	2					
		61.797	70	1	1	3					
		66.227	10	0	2	2					
		66.761	30	3	1	1					
		68.423	80	2	2	0					
		72.673	50	3	1	1					
		75.372	60	0	0	4					
		80.676	20	2	0	4					
		82.350	60								
		84.105	10	3	1	2					
		85.015	60								
		86.905	20	2	2	3					
		89.931	60	1	3	1					
		92.090	40	1	3	1					
		95.574	40								
		98.062	70								
		100.758	60	3	1	3					
		102.167	5								
		103.627	30	1	1	5					
		108.352	10	4	2	0					
		110.059	20	1	3	3					
Color: Iron gray to black											
C.D. Cell: a=5.110, b=3.410, c=4.650, β=99.48.											
a/b=1.4985, c/b=1.3636, S.G.=A2/a(15). PSC: mC8. Deleted by											
NBS. Mwt: 79.55. Volume[CD]: 79.92.											
 © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 1.30											

الشكل (2.4): البطاقة الدولية للقياسات الخاصة بأكسيد النيكل CuO (1041 - 02).

الجدول (3.4): القيم البنوية لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

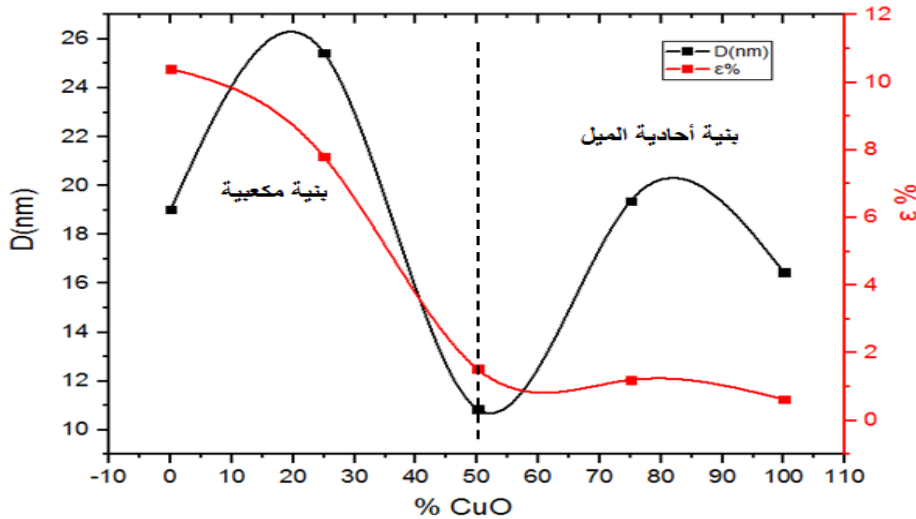
$\delta \times 10^{-3}$ (Line/m ²)	$\epsilon\%$	D (nm)	c(Å)	b(Å)	a(Å)	h k l	d(Å)	2 θ°	الترميز	العينات
2,76	10,4	19,02	-----	-----	4,176	111	2,411	37,296	S ₆	100% NiO
						200	2,091	43,272		
1,54	7,8	25,44	-----	-----	4,181	111	2,414	37,247	S ₇	75% NiO 25% CuO
						200	2,094	43,197		
						220	1,479	62,844		
8,48	1,53	10,86	5.13	3.422	4.687	002	2,524	35,565	S ₈	50% NiO 50% CuO
						200	2,317	38,860		
						020	1,723	53,142		
2,66	1,2	19,37	5,123	3,419	4,684	002	2,521	35,599	S ₉	25% NiO 75% CuO
						200	2,329	38,658		
3,69	0,63	16,45	5,118	3,417	4,662	002	2,518	35,651	S ₁₀	100% CuO
						200	2,318	38,841		

من أجل الحصول على المزيد من المعلومات البنوية المادية، قمنا بدراسة الثوابت البنوية المختلفة مثل ثوابت الشبكة a ، b ، c ، القد الحبيبي D ، التشوه المتوسط ϵ وكثافة الانخلاع δ لأغشية CuO النقية وكذلك لخلائط الأغشية.

يوضح الجدول (3.3) أن قيم ثابت الشبكة a ، b ، c التجريبية للعينات (S₁₀ و S₉ ، S₈)

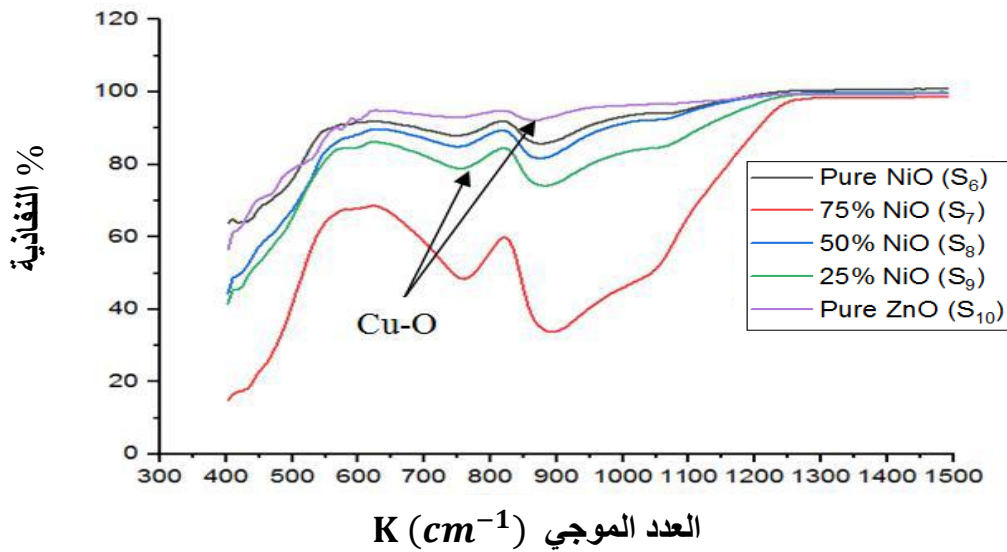
متقاربة مع القيم النظرية لثابت الشبكة $a_{th} = 4.65\text{Å}$ و $b_{th} = 3.41$ و $c_{th} = 5.11$ و هذا في حالة الطور أحادي الميل لأكسيد النحاس.

لقد تم حساب القد الحبيبي و التشوه المتوسط للحبيبات باستعمال العلاقتين (5.1) و (9.1). ووجد أنهما يتناسبان عكسياً، ويفسر ذلك بتأثير العيوب في التركيب البلوري. تشير قيم كثافة الانخلاع للأغشية المحضرة إلى وجود إجهادات في الأغشية والذي يعتمد على طريقة و شروط الترسيب [2]. كما يمكن ملاحظة أن غشاء العينة S₁₀ له أصغر قيمة تشوه متوسط، و الذي يجعله يتمتع بأفضل الخصائص البنوية.



الشكل (3. 4): القد الحبيبي و التشوه المتوسط بدلالة نسبة اكسيد النحاس في خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

2.2.4 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

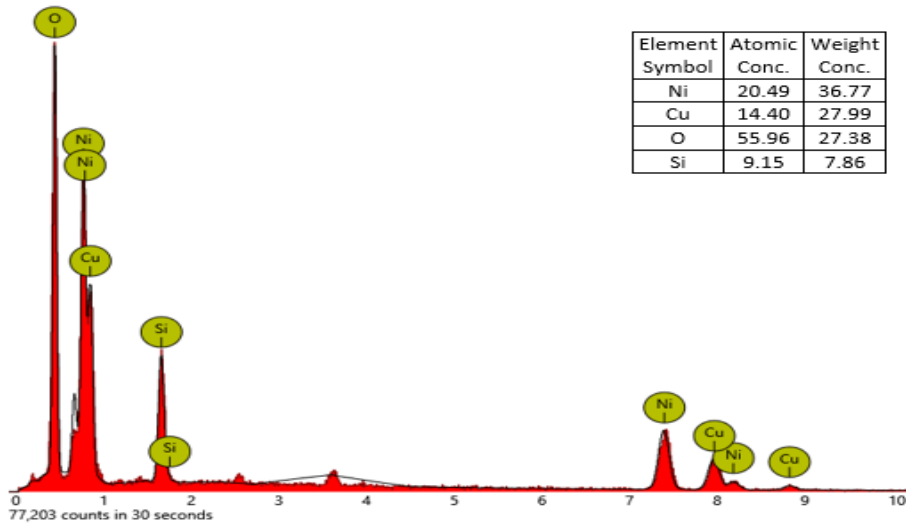


الشكل (4. 4): أطياف التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لخلائط CuO/NiO.

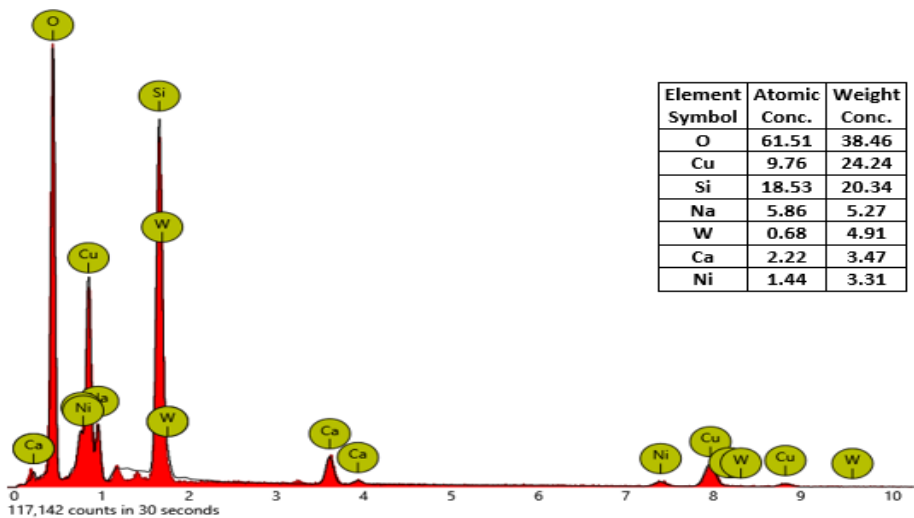
يظهر الشكل (4.4) قما امتصاص رئيسية لأكسيد النحاس CuO و التي تتراوح من ~ 573.9 ، 602.3 ، 736.66 ، 861.81 سم⁻¹. وحسب دراسات سابقة، يُظهر تحليل طيف (FTIR) في الجسيمات النانوية لـ CuO قمماً عند 602.09 و 678.39 و 19.730 سم⁻¹، والتي تشير إلى توافق اهتزازات التمدد للروابط Cu - O (خصائص تكوين رابطة Cu - O) [3]. مما أعطى دليلاً واضحاً على وجود أكسيد النحاس CuO البلوري في العينة و هو ما يتفق جيداً مع نتائج تحليل (XRD).

3.2.4 نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) لخلائط الأغشية الرقيقة من CuO/NiO

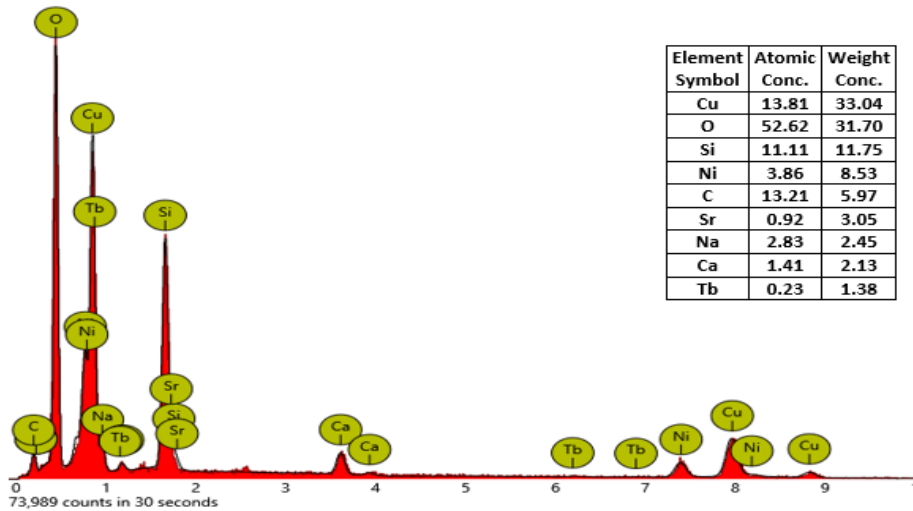
من أجل التحقق من نجاح طريقة تحضير العينات، قمنا باستخدام طريقة التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDX) على عينات من خلائط أكسيد النيكل NiO وأكسيد الزنك CuO المحضرة بنسب مختلفة باستعمال تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي (SPT) عند درجة الحرارة 500°C. وهذا بغية دراسة التركيب الكيميائي للعناصر المتواجدة في العينات. تم دراسة العينات داخل جهاز التشتت من أجل التحليل، و باستعمال التحليل الكيميائي الكمي تم الكشف عن نسب العناصر التالية للنيكل Ni، النحاس Cu و الأوكسجين O.



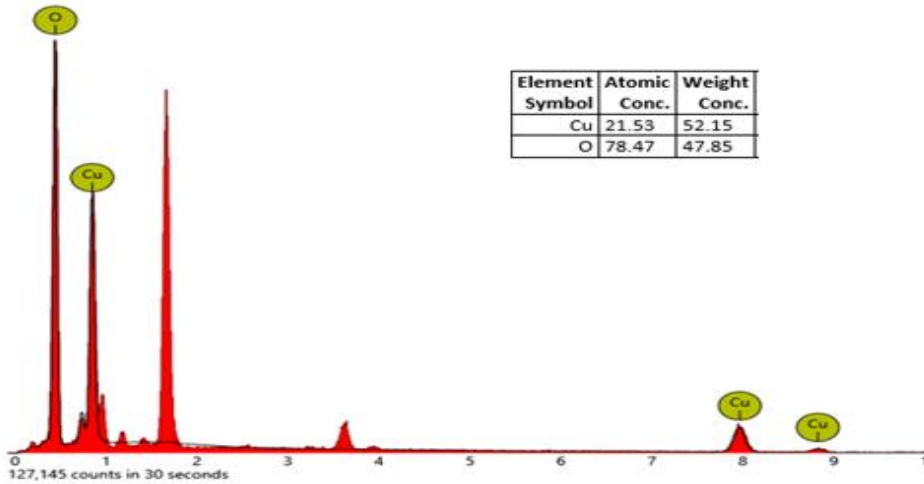
الشكل (5. 4): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينه 75% NiO – 25% CuO.



الشكل (6. 4): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينه 50% NiO – 50% CuO.



الشكل (7.4): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينه 75% CuO – 25% NiO.

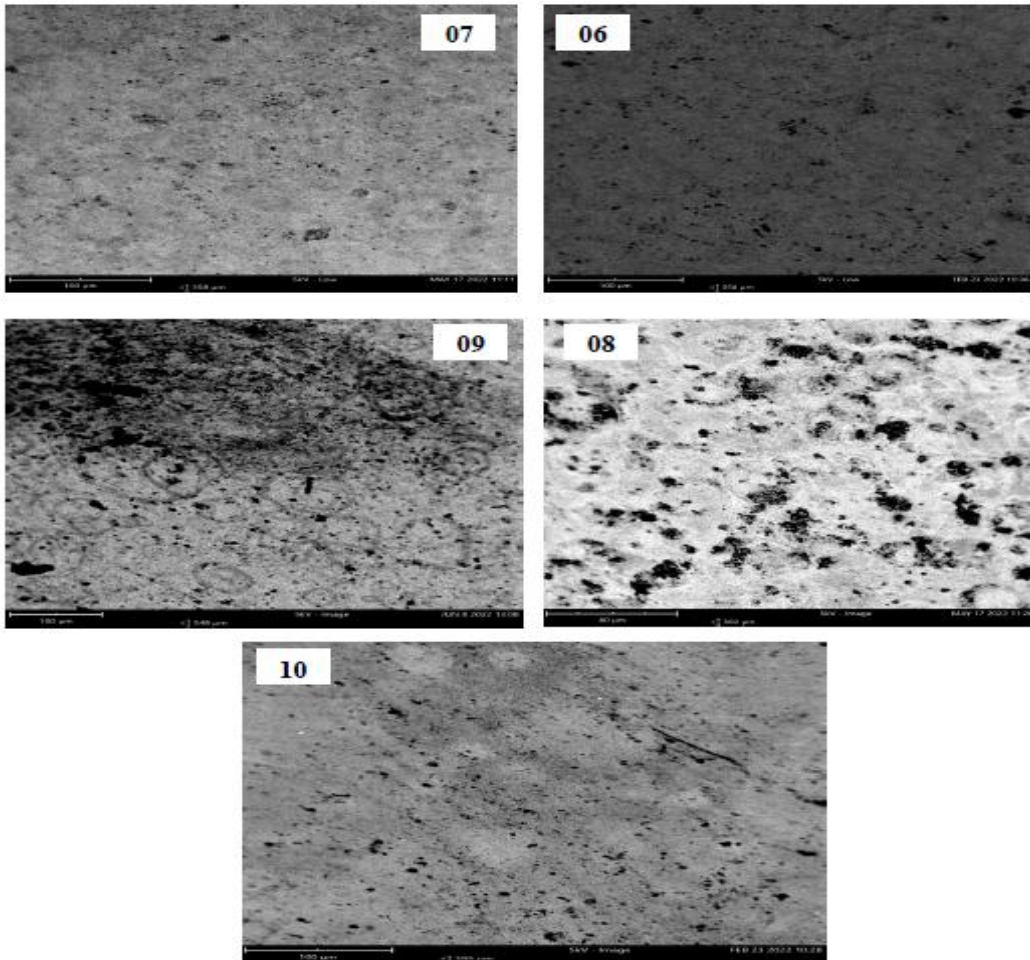


الشكل (8.4): التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينه 100% CuO.

من خلال تحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) للعينات المدروسة والموضحة في الأشكال أعلاه، نلاحظ أن العينات تحتوي بشكل واضح على العناصر الكيميائية المرغوب إيجادها من النيكل Ni، الزنك Cu و الأوكسجين O بنسب مختلفة، و ذلك من خلال الجداول التي توضح النسب الكتلية و الذرية لهذه العناصر في كل عينة من العينات التي تمت دراستها، حيث نلاحظ بوضوح تشكل قمم بشدات مختلفة. نلاحظ أيضا وجود عناصر اخرى و التي تعتبر كشوائب غير المنتظر إيجادها، والتي يمكن أن نجدها في تركيب مسحوق هذه العينات، أو في تركيب الركيزة الزجاجية، أو يكمن أن تتصاعد من سطح المسخن إلى سطح الركيزة الزجاجية.

4.2.4 الدراسة المورفولوجية

تم إجراء تشخيص ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتحديد تأثير تغيير نسبة الخليط على الشكل السطحي للأغشية الرقيقة. لهذا الغرض، قمنا بمقارنة صور (SEM) على خمس عينات المحضرة بنسب مختلفة (الشكل 9.4). أتاحت لنا صور (SEM) مراقبة اللمس والحالة السطحية لطبقات المتكونة من أكسيد النيكل و أكسيد النحاس النقيان و كذلك طبقات الخليط المتكون بنسب مختلفة التي تنتجها طريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي. من خلال هذه الصور، يمكننا أن نلاحظ أن بنية العينتين (S_7, S_6) المنتجة عند 500°C ، ذات بنية نانوية متجانسة ومتناسقة، في حين العينة S_8 نلاحظ بوضوح أكسيد النيكل ذو اللون الشفاف الذي تتخلله ثقوب داكنة موزعة عشوائيا و بشكل متساو تقريبا على السطح تمثل هذه الثقوب أكسيد النحاس CuO ، و نلاحظ تشكل تكتلات كثيفة لأكسيد النحاس الموجود بنسبة أكبر في العينة S_9 ، بينما العينة S_{10} فنلاحظ تشكل سطح متجانس و متناسق تتخلله ثقوب سوداء داكنة لأكسيد النحاس النقي. فمن خلال التشخيص نلاحظ حقيقة الشكل السطحي المختلف لكل عينة من العينات خلائط الأغشية الرقيقة لـ CuO/NiO المحضرة بنسب مختلفة.



الشكل (9.4): صور العينات S_6 - S_{10} المحضرة عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

5.2.4 الخصائص البصرية

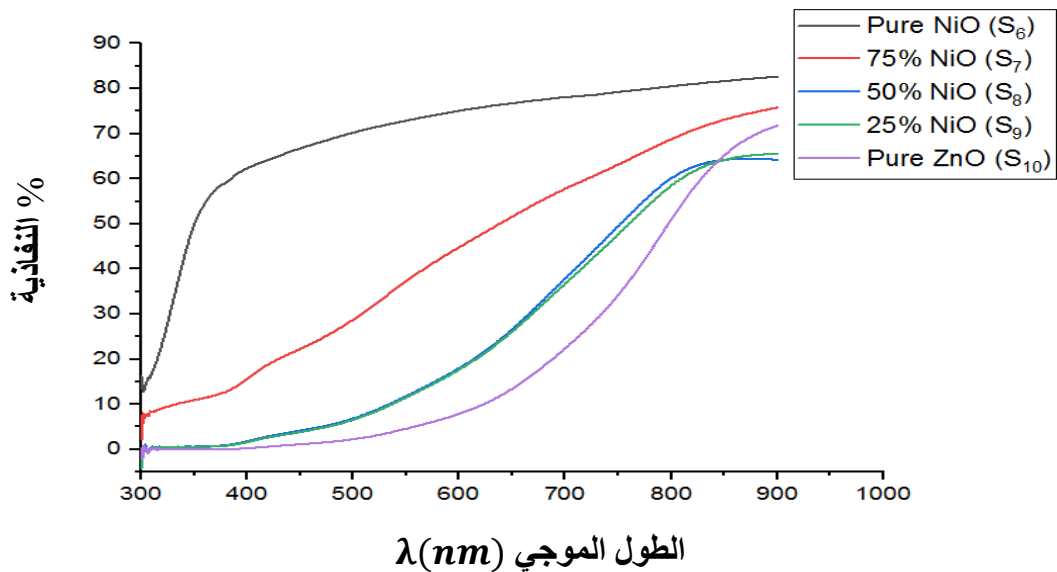
1.5.2.4 النفاذية

تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية من (300 – 900)nm لجميع عينات الخليط المحضرة بنسب مختلفة، و رسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في (الشكل 10.4). و قد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي، حيث تكون قيم النفاذية للعينتين (S_7, S_6) أقل ما يمكن في المنطقة الفوق بنفسجية أي مجال الأطوال الموجية القصيرة ذات الطول الموجي من (300 – 380)nm، بينما تكون قيم النفاذية للعينات (S_{10}, S_9, S_8) معدومة.

و تزداد قيمة النفاذية للعينات بشكل سريع في المجال المرئي من (400 – 800)nm حتى نحصل على أعلى نسبة للنفاذية بالنسبة للعينة S_6 82.5%، ثم تتناقص بالنسبة للعينة S_7 75% والعينة S_{10} 71%، بينما العينتين (S_9, S_8) نحصل على نفاذية ضعيفة بنسبة 65% ضمن مدى الأطوال الموجية (400 – 800)nm.

نستنتج أن العينات (S_{10}, S_7, S_6) أكثر شفافية مما يؤدي إلى الحصول على أعلى نسب للنفاذية، كما يمكن الحصول على أقل قيمة للنفاذية كلما زادت نسبة أكسيد النحاس CuO في الخليط للعينتين (S_9, S_8) حيث تقل الشفافية مما يؤدي إلى توهين جزء أكبر من الإشعاع الساقط على الغشاء، و كذلك وجود عيوب في السطح مما يسبب في خشونة السطح و الذي يؤدي إلى الزيادة في تشتت الإشعاع الساقط، تسلك العينتين (S_9, S_8) سلوك المواد المعتمة .

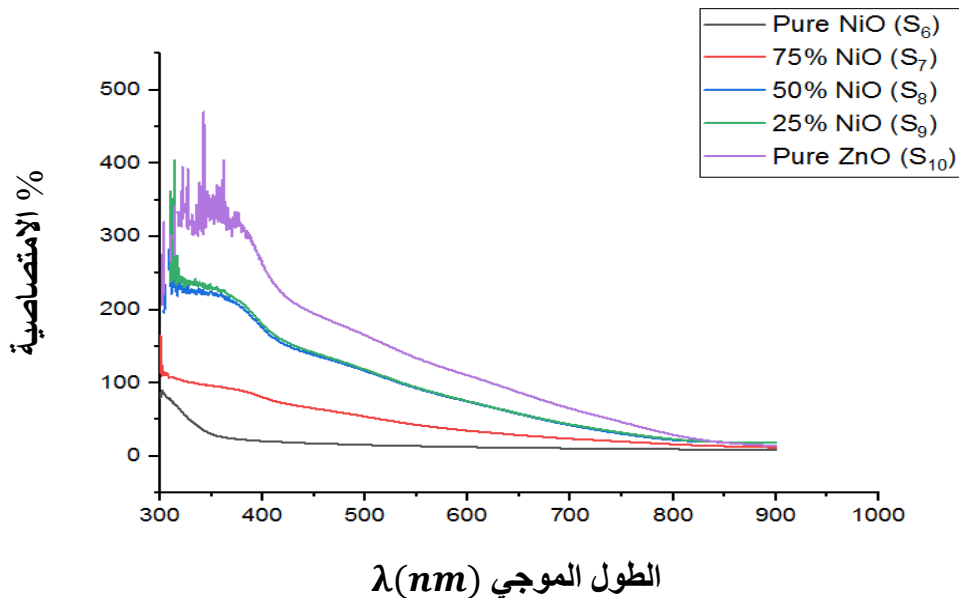
يمكن القول بأن نسبة النفاذية تتعلق بطول موجة الإشعاع الساقط، لون المادة و نسبة تشويب أكسيد النحاس في الخليط.



الشكل (10.4): نفاذية خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

2.5.2.4 الامتصاصية

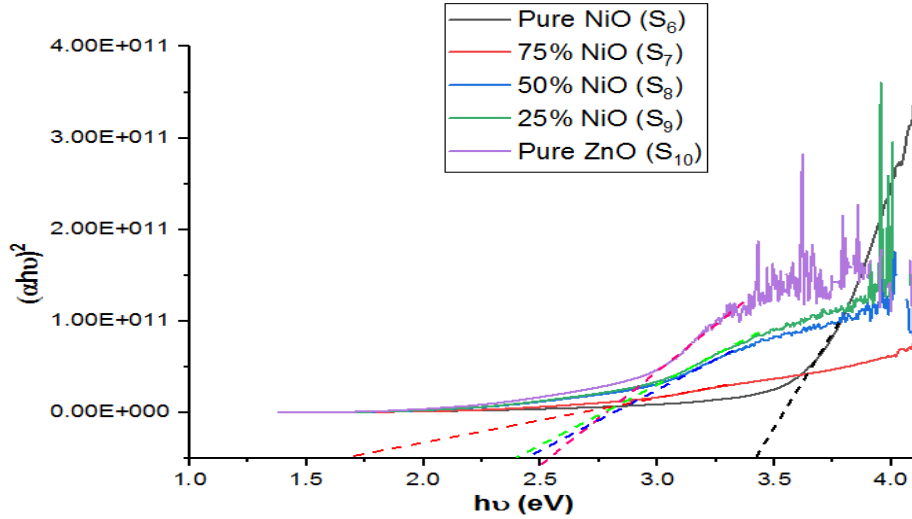
أجريت قياسات الامتصاصية ضمن الأطوال الموجية $(300 - 900)nm$ لجميع عينات الخليط المحضرة بنسب مختلفة الموضحة في (الشكل 11.4). حيث لوحظ أن الامتصاصية تملك أعلى قيمة عند الأطوال الموجية القصيرة و يعزى ذلك إلى عمليات الامتصاص الأساسية الناشئة عن عملية انتقال حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ضمن المنطقة الفوق بنفسجية [4]. و لاحظنا أن الامتصاصية تسلك سلوك معاكسا للنفاذية إذ يأخذ طيف الامتصاص بالنقصان الأسي مع زيادة الطول الموجي إلى أن تنعدم. و يُفسر ذلك أن طاقة الفوتونات الساقطة أقل من قيمة الفاصل الطاقى، لذا فإنه لا يستطيع أن يهيج الإلكترون و ينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ تكون العلاقة عكسية ما بين الطول الموجي و طاقة الفوتون [5].



الشكل (11.4): امتصاصية خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

3.5.2.4 الفاصل الطاقى E_g

يظهر الجدول (4.4) أنه بزيادة نسبة أكسيد النحاس CuO إلى أكسيد النيكل NiO، يحصل نقصان في قيمة الفاصل الطاقى حتى القيمة $2,816 eV$ بالنسبة للعينة S_8 . كما يظهر الجدول زيادة في قيمة الفاصل الطاقى للخليط الذي يمتلك أكبر نسبة من أكسيد النحاس CuO في العينتين (S_9, S_{10}). يمكن أن تكون هذه الزيادة في الفاصل الطاقى ناتجة عن نقصان التشويب من أكسيد النيكل NiO مما ينتج عنه زيادة في الفاصل الطاقى [8]. كما يمكن أن تكون ناتجة عن انكماش في ذبول المستويات الموضعية مما يؤدي إلى نقص في المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل، مما يؤدي إلى نقص في انتقال الفوتونات ذات الطاقة القليلة داخل الفاصل الطاقى [9].

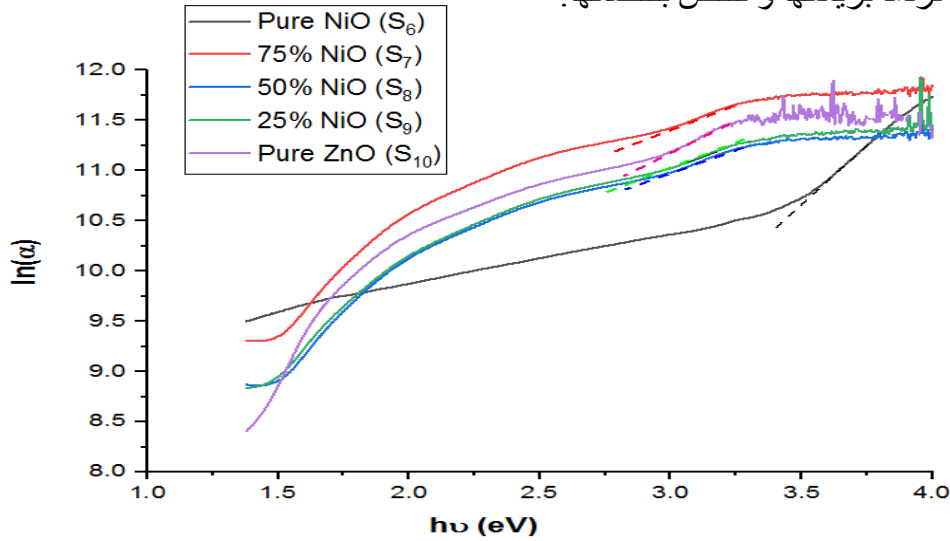


الشكل (12.4): الفاصل الطاقي لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

4.5.2.4 طاقة أورباخ E_u

تعبّر طاقة أورباخ عن عرض ذبول الطاقة الناتجة عن المستويات الموضعية و المتولدة من العيوب

البلورية حيث تزداد بزيادتها و تنقص بنقصانها.



الشكل (13.4): طاقة أورباخ لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

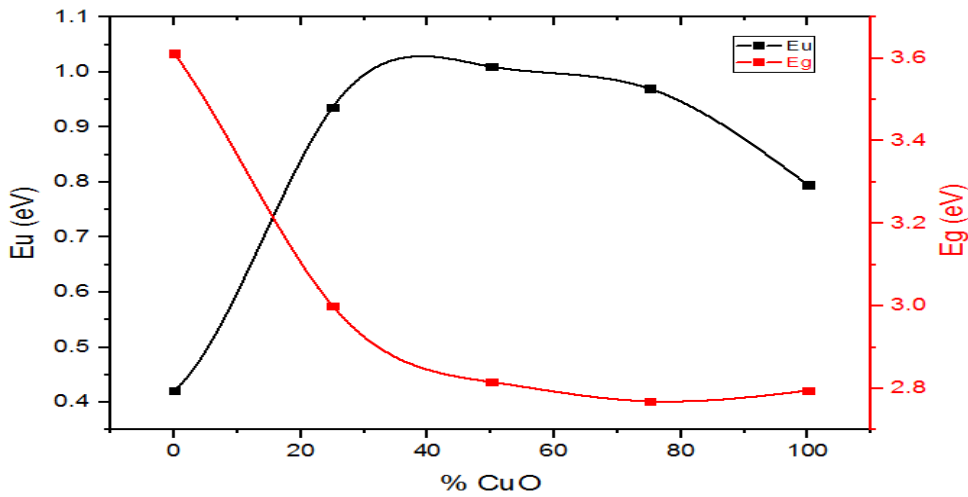
نلاحظ أنه بزيادة نسبة أكسيد النحاس CuO إلى أكسيد النيكل NiO تزداد قيم طاقة أورباخ E_u حتى النسبة 50% للعينة S_8 ثم تتناقص بعدها. يرجع سبب تزايد قيم طاقة E_u إلى الزيادة في عرض حزمة المستويات الموضعية للشوائب الموجودة في العينتين S_7 و S_8 و الذي أدى النقصان في قيمة الفاصل الطاقي [6].

اما سبب التناقص E_u في العينتين S_9 و S_{10} هذا راجع لنقص العيوب البلورية المكونة لأكسيد النحاس مما يؤدي في ذلك لنقصان في عرض حزمة المستويات الموضعية للشوائب الموجودة في العينات،

مع الزيادة في قيمة الفاصل الطاقى. فمن نتائج (الجدول 4.4) نلاحظ أن السلوك البصري لطاقة أورباخ يتغير عكسيا مع السلوك البصري للفاصل الطاقى [7].

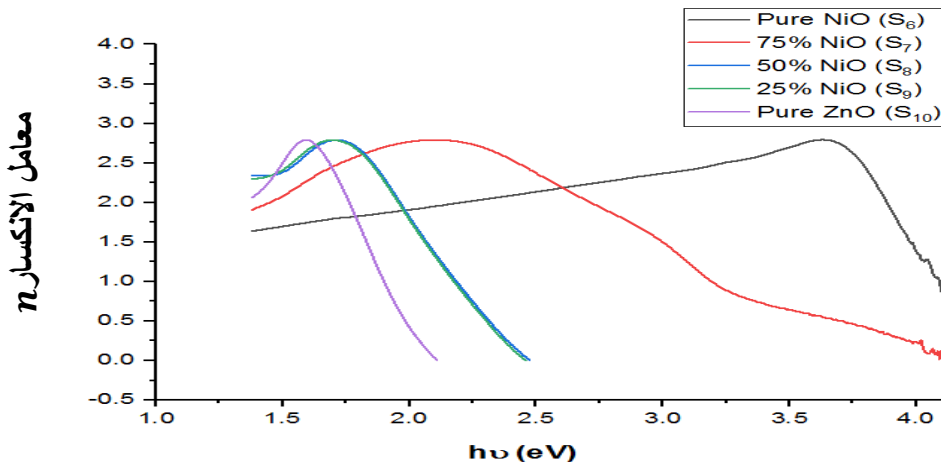
الجدول (4.4): المقادير البنيوية لخلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO.

الترميز	العينات	الفاصل الطاقى E _g (eV)	طاقة أورباخ E _u (eV)
S ₆	100%NiO	3,612	0,421
S ₇	75% NiO – 25% CuO	3	0.963
S ₈	50% NiO – 50% CuO	2,816	1,01
S ₉	25% NiO – 75% CuO	2,769	0.970
S ₁₀	100% CuO	2,795	0.795



الشكل (14.4): طاقة أورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسبة اكسيد النحاس في خليط CuO/NiO.

5.5.2.4 معامل الانكسار n



الشكل (15.4): معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لخلائط أغشية الرقيقة CuO/NiO .

يمثل معامل الانكسار أحد الخصائص البصرية للمادة و هو يمثل النسبة بين سرعة الضوء C في الفراغ إلى سرعته في الوسط V ، حيث يكون الاعتماد القوي لقيم معامل الانكسار على قيم الانعكاس، كما هو موضح في العلاقة (11.1).

يوضح الشكل (15.4) تغيرات معامل الانكسار كدالة بالنسبة لطاقة الفوتون لخلائط أغشية الرقيقة CuO/NiO المحضرة بنسب مختلفة. نلاحظ زيادة في قيم معامل الانكسار تدريجياً بالنسبة للعينة S_6 حتى يصل للقيمة الأعظمية عند $n = 2.7$ الموافقة للطاقة $3,76 eV$ ، ثم يحدث بعد ذلك انخفاض حاد لقيم معامل الانكسار. بينما نلاحظ أنه كلما زادت نسبة CuO بالنسبة لـ NiO لباقي العينات (S_{10}, S_9, S_8, S_7) تزداد قيم معامل الانكسار بسرعة حتى يصل إلى الذروة عند $n = 2.7$ عند الطاقات المنخفضة و ذلك للزيادة الكبيرة لشدة الأشعة المنعكسة لهذه العينات، ثم يحدث بعد ذلك انخفاض في قيم معامل الانكسار بحدّة عند طاقة الفوتونات التي تكون قريبة من قيمة الفاصل الطاقى بالنسبة لأكسيد النحاس CuO بسبب زيادة الانتقال الإلكتروني المباشر عند تلك الطاقات.

3.4 مطابقة دراسات البحوث السابقة مع دراسة أطروحتنا

تخضع دراسة مواد أشباه الموصلات المستخدمة في تكنولوجيا الخلايا الشمسية في الغالب إلى عدة عوامل منها الفاصل الطاقى، والخصائص الضوئية، وطول انتشار حاملات الشحنة [10،11]. يتطلب تصميم الخلايا الشمسية عالية الكفاءة طبقات كهروضوئية نشطة بصرياً لتمكين امتصاص الضوء بشكل كامل تقريباً وبالتالي زيادة معدل توليد زوج فجوة-إلكترون. لقد تم بذل جهوداً كبيرة لتطوير أحدث المواد ذات البنية النانوية التي تمتص بشكل أفضل عند الأطوال الموجية الطويلة [12،13]. أحد الخيارات لزيادة امتصاص الطيف الشمسي المرئي هو زيادة سماكة الغشاء لتحسين الكثافة الضوئية. ومع ذلك، فإن هذا يؤدي إلى آثار سلبية تتمثل في تجاوز طول انتشار حاملات الشحنة عبر شبكة البلورية للجسيمات النانوية [14]. تتطلب زيادة كفاءة الخلايا الشمسية المتزايدة باستمرار وانخفاض استهلاك المواد بشكل عاجل انخفاضاً في سماكة منطقة الخلية النشطة مع الحفاظ على الامتصاص البصري العالي. تتم دراسة أشباه الموصلات المعتمدة على أكسيد النحاس على نطاق واسع كمواد كهروضوئية [15]، وذلك بسبب وفرتها وخصائصها البصرية المناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية. لقد ثبت أن التحكم الصارم في مورفولوجية المادة النانوية نفسها يغير الخصائص البصرية للمادة [16،17].

من خلال ما درس من بحوث سابقة تعتبر العينة S_{10} (100% CuO) هي الأمثل لتصنيع خلايا شمسية لما تتوفر عليه من شروط حددت سابقاً. فهي أغشية رقيقة تمتاز بامتصاصية عالية عند الأمواج العالية، ولها بنية مورفولوجية متناسقة لكن لديها فاصل طاقي كبير نوعاً ما، مما يحتم علينا العمل أكثر على تحسين الفاصل الطاقى لهذه العينة، من أجل أن يتمتع غشاء الرقيق للعينة S_{10} بخصائص المادة المثالية

المطلوبة لتطبيقات التحويل الكهروضوئي. يمكن ضبط الفاصل الطاقي المباشر لـ CuO من 1.9 eV إلى 2.1 eV عن طريق اختيار طريقة الترسيب وظروف التحضير بشكل صحيح. يعتبر أكسيد النحاس CuO من أشباه موصلات نوع p وأي أن حاملات الشحنة هي الفجوات [18]. يعد فهم حالات أكسدة المادة أمراً مهماً لتحسين جودة الوصلة. حيث أفادت الدراسات إن إعداد الأغشية القائمة على أكسيد النحاس و المحضرة بواسطة عملية الأكسدة الحرارية على غشاء ZnO، على أنه يمكن دمج مسحوق أكسيد النحاس ذو البنية النانوية مع الامتصاص البصري العالي على مجموعة الأغشية الرقيقة من (الزجاج / ITO / CuO / ZnO)،
حتماً فإنه يعزز من أداء الخلايا الشمسية بكفاءة تحويل تبلغ 3,8 % [19].

4.4 مراجع الفصل الرابع

- [2] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya and M. Bououdina, "Effect of reaction time on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of copper oxide (CuO) nanostructures". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019) 30:6249–6262.
- [3] A. El-Trass, H. Elshamy. I. Mehaseb and M. El-Kemary, *CuO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical Properties and Interaction with Amino Acids*. Vol 258, Issue 7, (2012), Pages 2997-3001.
- [7] S. J. Mohammed, R. Q. Abid and Al-ameer, Study the doping effect of NiO on some the structural and optical properties of (CuO) thin, *J. Diyala for pure sciences*, Vol. 12, N°. 1, (2016), P. 60-76.
- [8] G. Rusu and M. Rusu, "Optical Behavior Of Multilayered Cdte/Cu Thin Films Deposited By Stacked Layer Method", *J. of Opt.and Advanced Materials*, 7(2005)885.
- [9] H. S. Aljumaily, J. A. Najem and D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, *J. Diyala for pure sciences*, Vol. 12, N°. 3, 2016, P. 61-74.
- [10] T. Markvart and L. Castaner, *Solar Cells Materials: Manufacture and Operation*, Elsevier, Oxford, (2005). (Chap. IIa).
- [11] S. Agarkar, V. Dhas, S. Muduli and S. Ogale, *RSC Adv.* 2 (2012) 11645.
- [12] A. Frank, N. Kopidakis and J. V. D. Lagemaat, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1165.
- [13] M. Law, L. Greene, J. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455.
- [14] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura and J. Phys. Chem. B 108 (2004) 2227
- [15] B.P. Rai, *Sol. Cells* 25 (1988) 265.
- [16] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, Z. Li and A. Biris, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3897.
- [17] W. Yuxin, L. Xinyong, W. Ning, Q. Xie and C. Yongying, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 727.
- [18] O. Takeo, M. Ryosuke, F. Kazuya, A. Tsuyoshi, J. Balachandran and C. John, "Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells", *Journal of Chemistry of Solids*, Vol 72,(2011), pp 1206-1211.
- [19] T. Miami, "High efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets, *Applied physicsexpress*", Vol 4, Issue 6,(2011), pp. 062301-062304, 2011.

مراجع باللغة العربية:

- [1] هـ. ضاري عواد المفرجي، ع. رحيم مهدي الصراف، ر. أحمد الانصاري و ن. فاضل حيوبي، "تأثير التلدين في الخواص التركيبية و البصرية SnS الرقيقة"، *مجلة بن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية*، المجلد 28 العدد (1)، 2015.
- [4] ص. شهاب محمد، ع. رمزي عبد الغفور و ع. محمد ابراهيم، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد الكاديوم و المطعم بأوكسيد الكاليوم و تطبيقاتها كمتحسس غاز"، *مجلة الكوفة-الفيزياء*، مجلد (9)، العدد(2)، 2017.
- [5] ص. عليوي ضبع، "دراسة تأثير التشعيع و المعاملة الحرارية على الخواص التركيبية و البصرية لأغشية CuO غير المشوبة و المشوبة بالأنديوم In" *مجلة كلية التربية الأساسية*، العدد51، 2007.
- [6] مؤيد جبرائيل، "فيزياء الحالة الصلبة" مديرية دار الكتب للطباعة و النشر/الموصل، ج1، الأولى، (1987).

خلاصة عامة

يمكننا تلخيص أهم نتائج هذه الأطروحة حسب الفصول الأربعة المدرجة فيها كما يلي:

الفصل الأول خلال هذا الفصل قمنا بدراسة نظرية حول الأغشية الرقيقة من خلال نبذة تاريخية على العمل الكبير الذي قام به الباحثون من أجل تطوير و الحصول على معلومات مهمة من أجل تحديد مجال تطبيقاتها خاصة في مجال الإلكترونيات الضوئية، ثم قمنا بتعريف الأغشية الرقيقة و معرفة طرق الترسيب، و اختيار طريقة الترسيب المناسبة لدراستنا. وهي طريقة الانحلال بالرش الحراري الكيميائي، ثم معرفة كيفية نمو الأغشية على الشرائح الزجاجية، و في الأخير تطرقنا الى التقنيات التوصيف المستعملة في تحليل العينات منها انعراج الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وشرح مبدا عمل كل جهاز.

الفصل الثاني تطرقنا في هذا الفصل إلى تعريف بالأكسيد الشفافة الخاصة بدراستنا، و كذلك معرفة خصائصها البنيوية و المورفولوجية و الضوئية و الالكترونية و الكهربائية و كذلك مجال تطبيقاتها. أما جانب النتائج وتحليلها فقد قسم الى فصلين، الفصل الثالث والرابع.

الفصل الثالث في هذه الدراسة أتاحت لنا الفرصة لتحضير خلائط بنسب مختلفة من عينات أكسيد النيكل NiO وأكسيد الزنك ZnO والتي تم ترسيبها على شكل أغشية رقيقة على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري عند درجة الحرارة 500°C وفي نفس الظروف، و باستعمال عدة تقنيات توصيف تحصلنا على نتائج ملخصة في العديد من النقاط التالية:

- من خلال تحليل أنماط حيود اشعة السينية (XRD) لأغشية الخليط من أكسيد النيكل NiO وأكسيد الزنك ZnO، بالنسبة للعينتين S₁ و S₂ توجد قمتي حيود رئيسيتين و هذا تتوافق مع التركيب البلوري المكعبي (Cubic) لـ NiO. أما بالنسبة للعينتين S₄ و S₅ نلاحظ تواجد قمتي حيود رئيسيتين تتوافق مع التركيب البلوري السداسي (würtzite) لـ ZnO. بينما العينة S₅ نلاحظ عدم ظهور قمم حيود و كانت العينة غير متبلورة.

- من خلال دراسة الخصائص البنيوية وجد أن القد الحبيبي و الانفعال المتوسط للحبيبات، يتناسبان عكسياً، وقد يفسر ذلك بتأثير العيوب في التركيب البلوري.

- عند تحليل طيف الأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) في الجسيمات النانوية لـ NiO و ZnO أثبتنا وجود قمم امتصاص رئيسية، والتي تشير إلى توافق اهتزازات التمدد للروابط Ni - O و Zn - O مما أعطى دليلاً واضحاً على وجود NiO البلوري في العينتين S₁ و S₂ و على وجود ZnO البلوري في العينتين S₄ و S₅ و هو ما يتفق جيداً مع نتائج تحليل (XRD).

- من خلال تحليل أطيف التشتت الأشعة السينية للطاقة EDX للعينات المدروسة، نلاحظ على أنها و بشكل واضح على العناصر الكيميائية التالية النيكل Ni، الزنك Zn و الأوكسجين O.

خلاصة عامة

- تمت دراسة الشكل السطحي للأغشية الرقيقة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، وتبين أنها ذات تركيب متجانس نسبياً، حيث نلاحظ ظهور حبيبات الزنك بشكل واضح في العينات التي تحوي نسبة عالية من ZnO مع نمو عشوائي للجزر. بينما نلاحظ النمو الرأسي للغشاء للعينات التي تحوي على نسبة أعلى من أكسيد النيكل.

- تمت دراسة تركيب الخلائط المحضرة وطيف الامتصاص والنفاذية لجميع العينات في الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة، حيث أظهرت الدراسة :

- العينات التي تحوي على نسبة أعلى من أكسيد النيكل NiO لها أقل نفاذية ممكنة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، بينما الامتصاص مرتفع.

- تنتقل نفاذية العينات التي تحوي على نسبة أعلى من أكسيد النيكل نحو الطيف الأزرق، بينما تنتقل نفاذية العينات المتبقية نحو الطيف الأحمر.

- تزداد النفاذية بشكل كبير بالنسبة للعينات الموجودة في المدى المرئي وخاصة العينات التي تحوي على نسبة أكبر من أكسيد الزنك حيث تقترب من 99% في نهاية هذا المدى.

- العينات التي تحوي على نسبة أعلى من أكسيد الزنك ZnO بها فاصل طاقي مزدوج.

- يتغير السلوك البصري لقيمة طاقة أوريباخ عكسياً مع السلوك البصري للفاصل الطاقي.

- يزداد معامل الانكسار تدريجياً بالنسبة للعينتين (S_2, S_1) ، وذلك بسبب زيادة شدة انعكاس الأشعة الواردة.

ثم يلاحظ انخفاض حاد لمعامل الانكسار عند الطاقات الأعلى، وهذا الانخفاض ناتج عن الزيادة في الانتقالات المباشرة الإلكترونية عند تلك الطاقات وارتفاع في قيمة الامتصاص البصري. بينما نلاحظ ثبات قيم معامل

الانكسار للعينات (S_5, S_4, S_3) حتى الطاقة $3 eV$.

الفصل الرابع قمنا بتحضير خلائط بنسب مختلفة من عينات أكسيد النيكل NiO وأكسيد النحاس CuO والتي تم ترسيبها على شكل أغشية رقيقة على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري الحراري وبنفس الظروف عند درجة الحرارة $500^\circ C$ ، و باستعمال عدة تقنيات توصيف تحصلنا على نتائج ملخصة في العديد من النقاط التالية:

- من خلال تحليل أنماط حيود اشعة السينية (XRD) لخلائط الأغشية من أكسيد النيكل NiO وأكسيد النحاس CuO للعينات S_8 ، S_9 و S_{10} ، أثبتنا تواجد قمم حيود رئيسية تتوافق مع بنية أحادية الميل لـ CuO (Monoclinic).

- عند تحليل طيف الأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) في الجسيمات النانوية لـ CuO أثبتنا وجود قمم امتصاص رئيسية، والتي تشير إلى توافق اهتزازات التمدد للروابط Cu - O مما أعطى دليلاً واضحاً على وجود CuO البلوري في العينة و هو ما يتفق جيداً مع نتائج تحليل (XRD).

خلاصة عامة

- من خلال تحليل أطياف التشتت الأشعة السينية للطاقة (EDX) للعينات المدروسة، نلاحظ تواجد و بشكل واضح على العناصر كيميائية المرغوب ايجادها من النيكل Ni، النحاس Cu و الأوكسجين O بنسب مختلفة في كل عينة من العينات التي تمت دراستها.

- تمت دراسة الشكل السطحي للأغشية الرقيقة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتبين أن العينات التي تحتوي أعلى نسبة من أكسيد النيكل أنها ذات بنية نانوية متجانسة ومتناسقة، بينما يلاحظ بوضوح أكسيد النيكل ذات لون شفاف، تتخلله ثقب داكنة موزعة عشوائيا على السطح تزداد كثافتها بنسب زيادة نسبة الأكسيد النحاس في العينتين S_8 و S_9 ، بينما نلاحظ تشكل سطح متجانس و متناسق للعينة التي تحتوي على أكسيد النحاس النقي S_{10} .

- تمت دراسة امتصاصية و نفاذية خلائط الأغشية الرقيقة CuO/NiO المحضرة بنسب مختلفة في الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة حيث أظهرت الدراسة:

- أن العينات التي تحوي على نسبة أعلى من أكسيد النحاس CuO، لها نفاذية معدومة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، بينما الامتصاصية مرتفعة.

- تقل الشفافية العينات التي تحتوي أكبر نسبة من أكسيد النحاس في المنطقة المرئية مما يؤدي إلى توهين الجزء الأكبر من الإشعاع الساقط على الغشاء، و كذلك لوجود عيوب في السطح مما يسبب في خشونة السطح يؤدي إلى الزيادة في تشتت الإشعاع الساقط، حيث تسلك هذه العينات سلوك المواد المعتمدة.

- يتغير السلوك البصري لقيمة طاقة أوريباخ عكسيا مع السلوك البصري للفواصل الطاقية.

- يزداد معامل الانكسار بسرعة للعينات (S_7, S_8, S_9, S_{10}) عند الطاقات المنخفضة و ذلك للزيادة الكبيرة لشدة الأشعة المنعكسة لهذه العينات، ثم نلاحظ بعد ذلك انخفاض معامل الانكسار بحددة عند طاقة الفوتون التي تكون قريبة من قيمة الفاصل الطاقية بالنسبة لأكسيد النحاس CuO بسبب زيادة الانتقال الإلكتروني المباشر عند تلك الطاقات.

بعض آفاق العمل المستقبلية:

من أجل القيام بالقياسات الكهربائية والكهروضوئية للأغشية الرقيقة الشبه موصلة و المستعملة في الالكترونيات البصرية يجب أن نتبع ما يلي:

- التوصيف بطريقة النقاط الأربع لتحديد المقاومة المربعة، وكذلك تحديد استقرار و فعالية الطبقات الأغشية الرقيقة المترسبة.

- ثم نستعمل التوصيف بطريقة تيار- جهد تحت الظلام وتحت الإضاءة لتحديد تيار الدائرة القصيرة وجهد الدائرة المفتوحة وعامل الشكل وكفاءة الخلية. للقيام بذلك، يجب ترسيب طبقة TCO على شبه موصل مع تطعيمات مختلفة للحصول على وصلة pn. من أجل تحقيق هذا نختار العينات التي تتكون من خلائط

ZnO/NiO

الملحق

الجدول: ملخص لأهم المعايير التي تمت مراجعتها لأغشية أكسيد النيكل الرقيقة NiO باستخدام تقنية التخل الحراري بالرش SPT [1]

Author	Precursor Used	Optical Band Gap (eV)	Molarity (M)	Substrate Temperature (°C)	Major Focus	Film Thickness	Other Parameters
[81]	Nickel chloride	3.58 for 30 ml, 3.55 for 40 ml, 3.49 for 60 ml 3.40 for 75 ml	0.05	350	Vol of sprayed (30 ml, 45 ml, 60 ml and 75 ml) on solution on NiO films	0.028 µm (30 ml) to 0.23 µm (75 ml).	
[83]	Nickel chloride		0.05	350	Electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique. Study focused on the effect of varying the concentration (0.025 M, 0.05 M, 0.075 M and 0.1 M) and the deposition temperature (280 °C, 320 °C, 360 °C and 400 °C)	0.21 µm 5-0.91 µm.	Spraying nozzle height, rate of spray and deposition time are 35 cm, 15 cm ³ /min and 6 s respectively.
[84]	Nickel chloride	3.4-3.8 eV for 0.1-0.05 M respectively	0.025, 0.05, 0.075 and 0.1	280, 320, 360 and 400	Focused on the antireflection coating of NiO thinfilms in solar cells	161 nm	Spray rate of 1 ml/min, substrate to nozzle distance of 18 cm.
[86]	Nickel chloride	3.25	0.5	350 °C, annealed at a temperature of 500 °C for one hour	study focused on substrate temperature as it affects the films properties		Substrate to nozzle distance of 40 cm, deposition time of 40 s, and flow rate of 15 cm ³ /min.
[80]	Nickel chloride		0.1	225 to 420	Evaluating the oscillator parameters (optical dispersions) of the NiO thin films		Nozzle to substrate distance of 7 cm, volume of 0.5 ml per min and an optimized airflow of 1.2 kg/cm ² .
[108]	Nickel chloride	3.54 eV, 3.43 eV and 3.37 eV for 350 °C, 400 °C and 450 °C respectively	0.3	350 °C, 400 °C and 450 °C	Influence of substrate temperature on electrochemical supercapacitive performance of spray deposited NiO thin films	280 nm, 350 nm, 310 nm and 275 nm for 425 °C, 450 °C, 47 °C 5 and 500 °C respectively.	Distance between spray nozzle and substrate is kept constant at 30 cm. Spray rate employed was 3 mlmin ⁻¹ .
[95]	Nickel chloride	3.25 eV, 3.04 eV, 3.16 eV and 3.28 eV for 425 °C, 450 °C, 475 °C and 500 °C respectively	0.5	425 °C, 450 °C, 475 °C and 500 °C			
[98]	Nickel acetate	3.6 eV for freshly prepared solution and aged 3.5 eV	0.1	330 °C	Focused on the effect of ageing on NiO thin films	631 nm for freshly prepared and 676 nm for aged.	Nozzle diameter of 0.7 mm, deposition time of 15 s, period between spraying of 3 min, spraying height of 35 cm and spraying rate was 15 cm ³ /min.
[101]	Nickel acetate	383 eV for 225 °C and 3.14 eV for 350 °C	0.05	225 °C to 350 °C	The work varied the substrate temperature with a view to finding the structural and optical dispersion properties of NiO thin films	increased substrate temperature (225 °C was 200 nm while 350 °C was 40 nm).	Substrate thickness of 1 mm, volume of solution varied between 20 to 60 ml/h, nozzle to substrate distance of 20 cm, spray time varied between 7.5 min and 180 min
[102]	Nickel acetate	The optical band gap of the films decreased with increase in film thickness from 4.3 to 3.65 eV.	0.1	350 °C and 450 °C	The study showed that the morphology of the films is principally controlled by the substrate temperature.	At 350 °C the thickness was 230 nm for 20 ml/h, 505 nm for 40 ml/h and 842 nm for 60 ml/h	
[104]	Nickel chloride and nickel acetate.		0.05 M for both precursor.	473 K and 523 K.	To study the effect of substrate temperature on the structural and electrical properties of NiO using two precursors.	At 450 °C the thickness was 80 nm for 20 ml/h, 130 nm for 40 ml/h and 170 nm for 60 ml/h.	
[105]	NiCl ₂ ·6H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Ni(OH) ₂ ·6H ₂ O, NiSO ₄ ·4H ₂ O.	3.59 eV for all precursors	0.2 and 0.3	350 °C post annealed at 425 °C for 3 h.	Used four precursors of NiO films to study the properties of the film using SPT with perfume atomizer to grow the aerosol with varying molarity.		The volume of the solution for each deposition was 60 ml. 30 min was necessary for 60 ml. The substrate to nozzle distance was 30 cm.

[1] K. O. Ukoba, A. C. Eloka- Eboka and F. L. Inambao, "Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 82, (2018), 2900-29.

meters	dm	cm	mm	µm	nm	Å
1A = 10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	10 ⁻¹	1
1nm = 10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻³	1	10
1µm = 10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	1	10 ³	10 ⁴
1mm = 10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10 ³	10 ⁶	10 ⁷
1cm = 10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ⁴	10 ⁷	10 ⁸
1dm = 10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ⁵	10 ⁸	10 ⁹
1m = 1	10	10 ²	10 ³	10 ⁶	10 ⁹	10 ¹⁰

Crystal Structures

- Cubic, face centered
- Cubic
- Orthorhombic
- Hexagonal
- Tetragonal
- Rhombohedral
- Monoclinic

IA	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	IIIB	IVB	VIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA																																																																																				
1 1.008 H Hydrogen	2 4.003 He Helium	3 6.941 Li Lithium	4 9.012 Be Beryllium	5 10.811 B Boron	6 12.011 C Carbon	7 14.007 N Nitrogen	8 15.999 O Oxygen	9 18.998 F Fluorine	10 20.180 Ne Neon	11 22.990 Na Sodium	12 24.305 Mg Magnesium	13 26.982 Al Aluminum	14 28.086 Si Silicon	15 30.974 P Phosphorus	16 32.066 S Sulfur	17 35.453 Cl Chlorine	18 39.948 Ar Argon	19 39.098 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.956 Sc Scandium	22 47.88 Ti Titanium	23 50.942 V Vanadium	24 51.996 Cr Chromium	25 54.938 Mn Manganese	26 55.847 Fe Iron	27 58.933 Co Cobalt	28 58.70 Ni Nickel	29 63.546 Cu Copper	30 65.39 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium	32 72.61 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.904 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton	37 85.468 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.906 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.906 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdenum	43 98.906 Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.906 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium	47 107.868 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Tin	51 121.76 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium	53 126.905 I Iodine	54 131.29 Xe Xenon	55 132.905 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium	57 138.906 La Lanthanum	58 140.12 Ce Cerium	59 140.908 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 150.36 Pm Promethium	62 151.97 Sm Samarium	63 157.25 Eu Europium	64 162.50 Gd Gadolinium	65 168.934 Tb Terbium	66 173.04 Dy Dysprosium	67 174.967 Ho Holmium	68 175.04 Er Erbium	69 176.26 Tm Thulium	70 176.934 Yb Ytterbium	71 177.967 Lu Lutetium	72 223.019 Ra Radium	73 223.025 Ac Actinium	74 227.028 Fr Francium	75 227.037 Rn Radon	76 227.037 At Astatine	77 227.037 Po Polonium	78 227.037 Bi Bismuth	79 227.037 Pb Lead	80 200.59 Hg Mercury	81 200.59 Tl Thallium	82 200.59 Pb Lead	83 208.980 Bi Bismuth	84 208.980 Po Polonium	85 208.980 At Astatine	86 208.980 Rn Radon	87 227.037 Fr Francium	88 227.037 Ra Radium	89 227.037 Ac Actinium	90 232.038 Th Thorium	91 232.038 Pa Protactinium	92 238.029 U Uranium	93 238.029 Np Neptunium	94 238.029 Pu Plutonium	95 238.029 Am Americium	96 238.029 Cm Curium	97 238.029 Bk Berkelium	98 238.029 Cf Californium	99 238.029 Es Einsteinium	100 238.029 Fm Fermium	101 238.029 Md Mendelevium	102 238.029 No Nobelium	103 238.029 Lr Lawrencium

Symbol
K: Energy (s)
L: Energy (s)
M: Energy (s)
Structure

Alkali Metals
Flare Earth
Other Metals
Non-Metals
Transition Metals
Alkaline Earth
Halogens
Metalloids
Actinides
Noble Gases

الملخص

تضمن هذا العمل دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لخلائط الأغشية الرقيقة من NiO مع ZnO و NiO مع CuO المحضرة بنسب مختلفة. باستخدام تقنية الانحلال بالرش الحراري الكيميائي SPT، على ركائز زجاجية عند درجة الحرارة 500°C حيث:

- أظهر تحليل أنماط حيود اشعة السينية (XRD) لخلائط NiO مع ZnO بأن كل العينات متبلورة إلا العينة S_3 التي تحوي على (50%NiO – 50%ZnO) لم تكن كذلك، بينما الاتجاهات مختلفة فالتوجه المفضل لأكسيد NiO النقي و العينة التي لها نسبة عالية من NiO هو (111) و (200) حيث تتوافق هاتان القمتان بدقة مع التركيب البلوري لـ NiO المكعبي CFC. و التوجه المناسب للعينة النقية و التي تحوي على النسبة العالية من ZnO هو (100)، (002) حيث تتوافق هاتين القمتين مع البنية السداسية (würtzite). وأكد التحليل الطيفي للأطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على وجود أنماط اهتزاز للرابطة البلورية Ni – O و Zn – O. أما بالنسبة للعينات التي تحوي على أكسيد النحاس النقي و التي تحوي على نسبة عالية من CuO تظهر النتائج قمتي حيود رئيسيتين هما (002) و (200) و اللتان تتوافق مع بنية أحادي الميل (Monoclinic). وأكد التحليل الطيفي للأطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) على وجود أنماط اهتزاز للرابطة البلورية Ni – O و Cu – O.

- و قد تبين أيضا أن قيم ثوابت الشبكة التجريبية للتركيب السابقة تتوافق مع القيم النظرية لثوابت الشبكة. و لقد وجد أن حجم البلورات و الانفعال المتوسط للبلورات يتناسبان عكسيا، وقد عزينا ذلك إلى نقص العيوب والمساحات الفارغة في التركيب البلوري مع انخفاض حجم البلورات والذي يعتمد على طريقة و شروط الترسيب الأغشية. في حين كانت البنية المورفولوجية لجميع العينات عموما ما بين التناسق و التجانس للعينات النقية، و التوزيع العشوائي للجزر في باقي العينات الأخرى.

- وجد طيف النفاذية في المجال المرئي تتراوح من 88% و 99% للخليط الذي يتكون من نسب مختلفة من NiO مع ZnO. ومن 82.5% إلى 65% للخليط الذي يتكون من نسب مختلفة NiO مع CuO، بينما السلوك البصري لقيمة طاقة أوريباخ يتغير عكسيا مع السلوك البصري للفاصل الطاقى. و لوحظ أن العينات التي تحتوي على نسبة أعلى من أكسيد الزنك ZnO بها فاصل طاقي مزدوج .

الكلمات المفتاحية: تقنية الرش بالانحلال الحراري SPT، أغشية أكسيد النيكل NiO، أغشية أكسيد الزنك ZnO، أغشية أكسيد النحاس CuO، الاشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي للأطياف للأشعة تحت (FTIR).

Abstract

This thesis included a study of the structural and optical properties of mixtures of thin film of NiO with ZnO, and NiO with CuO prepared with different percentages. Using pyrolysis spray technique (SPT), on glass substrates at temperature of 500°C where:

Analysis of X-ray diffraction patterns (XRD) of the mixtures NiO with ZnO showed that all samples are crystallized except the S_3 sample that contains (50%NiO – 50%ZnO), whereas the trends are different because the preferred orientations of pure oxide NiO and the one with a high percentage of it, are (111) and (222) where these two peaks coincide precisely with the crystal composition NiO and to the cube CFC. And the appropriate orientations for the pure sample that has the high percentage of ZnO are (001) and (002) where these two summits are compatible with the hexagonal structure (würtzite). Spectroscopic analysis of the infrared spectrum(FTIR), confirmed the existence of vibration patterns for the crystal bond Ni – O and Zn – O for samples containing pure copper oxide, which contains a high proportion of CuO. The results showed two main diffraction peaks (002) and (200), which are consistent with a single-mile structure (Monoclinic). Spectroscopy analysis of the infrared spectrum(FTIR), confirmed the existence of vibration patterns of the crystal bond Ni – O and Cu – O.

It has also been shown that the constant values of the experimental network compatible with the theoretical values of the network constant. The size of the crystals and the moderate emotion of the crystals were found to be inversely proportional, and we attributed this to the lack of defects and empty spaces in the crystal structure with the decrease in the size of the crystals, which depends on the method and conditions of filtration of the films. The morphological structure of all samples was generally between the consistency and homogeneity of pure samples, and the random distribution of islands in the rest of the samples.

The permeability spectrum in visual range found to ranging from 88% to 99% For the mixture which consists of different percentages of NiO and ZnO, and from 65% to 82.5% For the mixture which consists of different percentages of NiO and CuO, While the optical behavior of the value of Auerbach's energy changes inversely with the optical behavior of the energy separator. Samples with a higher zinc oxide ZnO ratio were observed to have two energy gaps.

Key words: pyrolysis spray technique (SPT), NiO films, ZnO films, CuO films, XRD, FTIR spectroscopy.