الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
University Elchahid Hamma Lakhder of El Oued
كلية العلوم الدقيقة
Faculty of Exact Sciences
قسم الفيزياء
physics department

مذكرة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي

تخصص: فيزياء إشعاع

إعداد الطالبين: * خلايفة إسماعيل * مسعودي ضو

تحت عنوان

دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل المطعمة بالفضة $Ni_{1-x}Ag_xO$ المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم: 2023/06/07 من طرف لجنة المناقشة

ضو جمال	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	رئيسا
بسر الزبير	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	مشرفا
الأرقط حنان	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	ممتحنا

الموسم الجامعي: 2023/2022

شكر وعرفان

الحمد الله ذي المن و الفضل و الإحسان، حمدا يليق بجلاله و عظمته، فاللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، ملء السموات و الأرض و صل اللهم على من لا نبي بعده، خاتم الرسل محمد

صلى الله عليه و سلم.

و انطلاقا من قوله تعالى: **و إذ تأذن ربكم لإن شكرتم لأزيدنكم**
سورة إبراهيم (7)

أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأساتذ " **بسر زبير** "
على قبوله الإشراف على هذه المذكرة، وعلى

المساعدات والتوجيهات القيمة التي لم يبخل بها

عليا كما أتقدم بالشكر الجزيل

لأعضاء لجنة المناقشة

على قبولهما مناقشة مذكرتي.

كما لا يفوتني أن أتوجه بالشكر و العرفان بالجميل إلى كل من ساهم في تكويني طيلة مشواري الدراسي، و كل من ساعدني في إنجاز هذه المذكرة من قريب أو بعيد.

إهداء

بسم الله الرحمان الرحيم

**** قل اعملوا فسيرى الله عملكم و رسوله و المؤمنون ****
إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك و لا يطيب النهار إلا بطاعتك.....و لا تطيب اللحظات إلا بذكرك.....و لا تطيب الآخرة إلا بعفوك.... و لا تطيب الجنة إلا برؤيتك
"الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة..... إلى نبي الرحمة و نور العالمين.....
"سيدنا محمد عليه أفضل الصلاة و أزكى السلام"

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار.....إلى من أحمل اسمه بكل افتخار....أرجو من الله يمد في عمرك لترى ثمار قد حان قطافها بعد طول انتظار.....
"والدي العزيز"

إلى ملاكي في الحياة .....إلى معنى الحب و الحنان.....إلى بسمة الحياة و سر الوجود
إلى من كان دعائها سر نجاحي و بلسم جراحي.....
"أمي الحبيبة"

إلى من رافقني منذ أن حملنا حقائب صغيرة و معكم سرت الدرب خطوة بخطوة و ما يزالوا يرافقونني حتى الآن..... إلى شمعة متقدمة تنير ظلمة حياتي.....
"إخوتي الأعزاء"

إلى جميع أصدقائي كل باسمه

الفهرس

الرقم	العنوان	الصفحة
	شكر وعرفان	II
	إهداء	III
	الفهرس	IV
	قائمة الأشكال والصور	VI
	قائمة الجداول	VII
	قائمة الرموز	VIII
	المقدمة العامة	02
I-	**الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)**	
I-1-	المقدمة	06
I-2-	تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	06
I-3-	أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة	07
I-4-	معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	07
I-5-	الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	08
I-1-5-	الخصائص الكهربائية	08
I-2-5-	الخصائص الضوئية	09
I-6-	الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية	10
I-7-	أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	10
I-8-	أكسيد النيكل (NiO)	11
I-1-8-	الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)	12
I-1-1-8-	البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)	12
I-2-1-8-	الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO)	12
I-3-1-8-	الخصائص الكهربائية	13
I-4-1-8-	الخصائص الضوئية	13
I-2-8-	تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO)	13
I-9-	الخلاصة	14
	مراجع الفصل الأول	15
II-	**الفصل الثاني: تقنيات الترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة**	
II-1-	المقدمة	18
II-2-	مفهوم الأغشية الرقيقة	18
II-3-	مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	18
II-4-	طرق تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة	19
II-1-4-	الطرق الفيزيائية	19
II-2-4-	الطرق الكيميائية	22

II-5-	آليات نمو الأغشية الرقيقة	26
II-6-	مراحل نمو الأغشية الرقيقة	26
II-7-	تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة	28
II-7-1-	تحديد الخصائص البنيوية	29
II-7-2-	تحديد الخصائص الضوئية	31
II-7-3-	تحديد الخصائص الكهربائية	33
II-8-	الخلاصة	33
	مراجع الفصل الثاني	34
III-	**الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج**	
III-1-	المقدمة	37
III-2-	ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري	37
III-2-1-	الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النيكل	38
III-2-2-	تحضير الركائز الزجاجية	38
III-2-3-	ترسيب الأغشية	39
III-3-	تحديد خصائص الأغشية المحضرة	39
III-3-1-	تحديد الخصائص البنيوية	39
III-3-2-	تحديد الخصائص الضوئية	43
III-3-3-	تحديد الخصائص الكهربائية	45
III-4-	الخلاصة	46
	مراجع الفصل الثالث	48
	الخلاصة العامة	

قائمة الأشكال والصور

الشكل	العنوان	الصفحة
I-1-	يمثل رسم تخطيطي لحزم الطاقة عند الصفر المطلق لكل من ناقل، نصف ناقل و عازل	06
I-2-	بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفّافة	11
I-3-	البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)	12
I-4-	مجال تغير طاقة الفجوة لأكسيد النيكل (NiO)	13
II-1-	الطرق العامة لترسيب الاغشية الرقيقة	19
II-2-	رسم تخطيطي يوضح تقنية التبخير تحت الفراغ	20
II-3-	رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش المهبطي	21
II-4-	رسم تخطيطي يوضح تقنية الاقتلاع بالليزر	21
II-5-	رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواج فوق الصوتية	22
II-6-	رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش الكيميائي الحراري	24
II-7-	الخطوات الأساسية لطريقة الطلاء بالغمس	25
II-8-	طريقة الترسيب بالتدفق	25
II-9-	خطوات تقنية الترسيب بالدوران	26
II-10-	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة	27
II-11-	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	27
II-12-	رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو aوالالتحام bمن مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	28
II-13-	رسم تخطيطي يوضح الأنماط الثلاث	28
II-14-	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ	29
II-15-	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	30
II-16-	رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية	31
II-17-	منحنى لتغيرات $(Ahu)^2$بدلالة طاقة الفوتونhυ.	32
II-18-	رسم تخطيطي يبين تقنية المسابر الأربع	33
III-1-	مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة	40
III-2-a-	مخطط يوضح تغيرات Gو 2θللأغشية المحضرة بدلالة نسبة التطعيم للمستوى البلوري (111)	42
III-2-b-	مخطط يوضح تغيرات Gو 2θللأغشية المحضرة بدلالة نسبة التطعيم للمستوى البلوري (200)	42
III-3-	مخطط أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل	43
III-4-	مخطط أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل	44
III-5-	مخطط يوضح طاقة الفجوة وطاقة ايرباخ للأغشية المحضرة بدلالة نسبة التطعيم	45
III-6-	مخطط يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية للأغشية المصنعة حسب نسبة التطعيم	46

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
I-1-	الأكاسيد البسيطة والمركبة	07
I-2-	بعض أنواع أكاسيد المعادن	07
I-3-	بعض من خصائص TCO	08
I-4-	قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الشفافة (TCO)	08
I-5-	بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل	11
I-6-	بعض الخصائص الشبكية لأكسيد النيكل	12
I-7-	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل	13
I-8-	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل	13
III-1-	بعض الشروط التجريبية المتبعة لتحضير الأغشية الرقيقة	38
III-2-	جدول يلخص معلومات بلورية للأغشية المحضرة *Ni1-xAgxO* للمستوى البلوري *(111)*	41
III-3-	جدول يلخص معلومات بلورية للأغشية المحضرة *Ni1-xAgxO* للمستوى البلوري *(200)*	41

الرموز

الرمز	بالعربي	بالانجليزي
E_g	الفاصل الطاقي (eV)	Band-gap of energy
T	النفاذية	Transmittance
R_s	المقاومة السطحية (Ω)	Sheet resistance
R	الانعكاسية	Reflectance
A	الامتصاصية	Absorbance
N	معامل الانكسار	Refractive index
C	سرعة الضوء $(3.10^8$ m/s)	Velocity of light
K	معامل الخمود	Extinction Coefficient
E_F	طاقة مستوى فيرمي	Energy Fermi Level
E_C	طاقة مستوى التوصيل	Energy Conduction Band
E_V	طاقة مستوى التكافؤ	Energy Valence Band
h	ثابت بلانك (j.s)	Plank's constant
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (A°)	Interplanner Spacing
	ثابت الشبكة (Å)	Lattice parameters
G	القد الحبيبي (nm)	Crystallite size
E_u	طاقة أورباخ (eV)	Energy Orbach

الاختصارات

الرمز	بالعربي	بالانجليزي
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة	Band-gap of energy
BC	عصابة النقل	Transmittance
BV	عصابة التكافؤ	Sheet resistance
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Reflectance
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة	Absorbance
XRD	انعراج الأشعة السينية	Refractive index
FWHM	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة	Velocity of light

المقدمـــة العامـــة

المقدمة العامة

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

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907- من قبل العالم Karl Badeker الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكاديوم [2- 3]. وبعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تملك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [4- 5]. لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [6- 7]. كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو المجال المغناطيسي أو المجال الكهربائي، وهذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية والصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية [8]. والإلكترونيك والإلكترونيات البصرية والبطاريات [5- 9]. وشاشات العرض والمتحسسات الغازية [10]. والكثير من التطبيقات الأخرى.

يعتبر أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة نظرا لامتلاكه خصائص بصرية، كهربائية ومغناطيسية فريدة ومتميزة جعلته عنصر فعال في العديد من التطبيقات كشاشات العرض المسطحة، المتحسسات الغازية، صناعة الليزرات والمرشحات وكذلك الطلاءات الغير عاكسة.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كمطعمات تساهم بشكل كبير ومهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغيرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من البحوث بدراسة أكسيد النيكل كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب و تطعيمه بعدة مواد من بينها (Co. Fe. Cu. Zn. Ag) أدت إلى التغيير في الكثير من خصائصة الفيزيوكيميائية.

لترسيب الطبقات الرقيقة تستخدم عدة تقنيات حيث تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، وتوسع استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة مما أوجد الحاجة الماسة إلى تطوير تقنيات التحضير وتلاؤمها مع خصائص الأغشية ومجالات تطبيقها، فاستحدثت العديد من التقنيات، منها طريقة الانحلال الكيميائي الحراري التي سيتم التطرق إليها في هذا العمل، والذي سوف يتم فيه تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالفضة بنسب مختلفة (0. 2. 4. 6. 8%) على شرائح زجاجية، ولمعرفة أثر التطعيم على أغشية NiO سوف ندرس بعض خصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية وبذلك نستطيع الإجابة على التساؤل التالي:

ما مدى تأثير عملية التطعيم بالفضة على خصائص أغشية أكسيد النيكل NiO ؟

وعلى ضوء هذا التساؤل قمنا بتقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول:

- الفصل الأول : تناولنا فيه دراسة نظرية للأكاسيد الناقلة الشفافة TCO ،حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد، وتليها دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية، ثم تخصيص الدراسة على أحد الأكاسيد الناقلة الشفّافة وهو أكسيد النيكل NiO الذي هو محل دراستنا، ووصف خصائصه الفيزيائية البنيوية والضوئية و الكهربائية، وفي الأخير ذكر بعض مجالات استخدامه.

- الفصل الثاني: وكان تحت عنوان تقنيات الترسيب والمعاينة للأغشية الرقيقة وتحليلها، حيث تطرقنا فيه إلى دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، فيزيائية كانت أو كيميائية ولقد ركزنا على طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سنعتمدها في هذا العمل. يليها معرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة، نستهلها بمعرفة مميزات الأغشية الرقيقة بتقنية انعراج الأشعة السينية لمعرفة الخصائص البنيوية، يليها التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية– المرئية لمعرفة الخصائص الضوئية، وفي الأخير نستخدم تقنية المسابر الأربعة لمعرفة الخصائص الكهربائية.

- الفصل الثالث: وهو بمثابة محصلة لنتائج الدراسة التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل وتحديد خصائص هذه الأغشية، وتتمثل هذه الأخيرة في حساب حجم حبيبات الأغشية الرقيقة، المسافة الشبكية الفاصلة بين مستوياتها بالإضافة إلى حساب ثوابت الخلية وذلك تحت عنوان الخصائص البنيوية، أيضا تحديد الفاصل الطاقوي لهذه الطبقات ويندرج هذا ضمن الخصائص الضوئية، وفي الأخير تحديد الخصائص الكهربائية التي تتجسد في الناقلية الكهربائية لهذه الأغشية، ويضّم كذلك تحليل النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة:

[1] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
[2] ع. وا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد Fe، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[3] ل. سقني، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد Fe، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[4] م. ع منصور، ي. ح محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي(CVD) ، مجلة التربية والعلم، المجلد 23، العدد 2، 2012.

[5] ب. ك. محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 31، العدد 2.

[7] T. J. Couttsand D. L. Young and X. Li,' Characterization of Transparent Oxides" (1990).
[8] N. M. Revindra and V. K. Sriva,' Infrared Physics ", 22(1982) 81.
[9] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.

[10] م. بن خالدي، ، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.

الفصل الأول

لمحة عامة عن الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)

I -1- المقدمة :

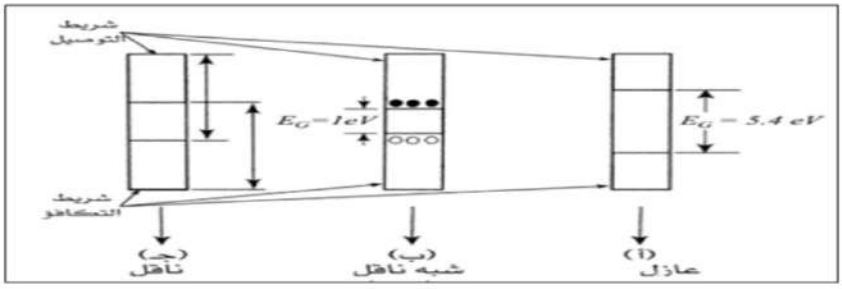
حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع ،الوفرة، البنية البلورية ، ونظرا لصفاتها الفريدة التي تتميز بها عن غيرها من المواد لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة وخاصة الكهربائية, البصرية البنيوية . ويعد أكسيد النيكل من ابرز هذه الاكاسيد ، ويعد تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بشفافية ضوئية وناقلية كهربائية عالية ، وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية .

بدا تاريخ الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) منذ أكثر من قرن ، ففي عام 1902م تم تحضير أكسيد الكاديوم (Cdo) بشكل حجمي ، وفي عام 1907 م استطاع karl baedeker تحضير هذا الأكسيد على شكل أغشية رقيقة باستخدام تقنية الترذ يذ ، حيث امتازت هذه الاكاسيد بكونها موصلة وشفافة [1]، بدا الاستخدام العملي للاكا سيد الناقلة الشفافة (TCO) سنة 1954م بعد اكتشاف أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير (sn:In203) بواسطة G Rupprecht ، وفي سنة 1960م ظهرت المركبات الثنائية مثل (In_2O_3,CdO,ZnO,SnO_2) وبعد عام 1980 م ظهرت المركبات الثلاثية مثل (Cd_2SnO_4.$CdSnO_3$.$CdIn_2O_4$) و متعددة البلورات ايضا ،كانت معظم هذه الاكاسيد أشباه موصلات من نوع n أما النوع p فقد لوحظ سنة 1993م من طرف الباحث HSato المتمثل في أكسيد النيكل الدي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي فجوات (الثقوب) ، ومنذ سنة 1995م حظيت الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) باهتمام ونمو كبير من طرف الباحثين [2] .

في هذا الفصل سنتطرق إلى دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز خصائصها الكهربائية والبصرية ، وسنتعرف على أكسيد النيكل الذي هو محل دراستنا .

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

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حالات (النواقل،أشباه النواقل ،العوازل) ففي حالة النواقل عصابات التوصيل BC وعصابة التكافؤ BV يكونان متداخلتين ،وهذا يسمح بحرية حركة الالكترونات ، بينما في أشباه النواقل توجد عصابة ممنوعة للالكترونات تفصل عصابة التوصيل عن عصابة التكافؤ والمسماة بفجوة الطاقة (الفاصل الطاقوي) ورمزها Eg ،وفي حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5 eV فنتكلم في حينها على العوازل [3] .



الشكل (I -1) يمثل رسم تخطيطي لحزم الطاقة عند الصفر المطلق لكل

من ناقل ، نصف ناقل ، وعازل [4] .

يطلق على الأكاسيد الناقلة الشفافة **(TCO)** اختصار ل Transparent Conduction Oxyde وهي عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين ويرمز لها ب M_xO_Y حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن وO الرمز الكيميائي للأكسجين x وy ا عداد طبيعية [5].

قد تكون أكاسيد المعادن بسيطة أي تحتوي على معدن واحد أو مركبة تحتوي على أكثر من معدن ، والجدول (I -1) يوضح بعض الأمثلة عن هذه الاكاسيد [2]

الجدول (I -1) الاكاسيد البسيطة والمركبة [2]

الأكاسيد البسيطة	NiO	ZnO
الأكاسيد المركبة	$CdIn_2O_4$	$BaTiO_3$

إن الاكاسيد الناقلة الشفافة **(TCO)** تمتلك فاصل طاقوي عريض Eg>أو= eV3.1 مما يمنعها من امتصاص فوتونات كما تملك طاقة اقل من الفاصل الطاقوي يجعلها شفافة للضوء المرئي ، كما انه يجعلها من أشباه النواقل ذات مستوى فرمي قريب من عصابة التوصيل BC [6] . تصنف **(TCO)** إلى نوعين قد تكون من النوع n إذ كانت حاملات الشحنة الأغلبية الكترونات أو النوع p ذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات ،والجدول (I -2) الأتي يوضح بعض انواعها [5].

الجدول (I -2) بعض أنواع أكاسيد المعادن [5]

TCO النوع n	ZnO	SnO_2	TiO_2	Ln_2O_3
TCO النوع p	NiO	CuO	PbO	Ag_2O

I -3 – أهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة تعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة , عند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل.
- لشبه الموصل حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة ناقليته عند احتوائه على شوائب أو عيوب , كما يمكن أن ينتج عنها واحد من حاملات الشحنة و هذا يعني تناقص أو اختفاء النوع الآخر .
- الشفافية العالية في الأطوال الموجبة المرئية (nm800-400) [7].

I - 4 - معايرة اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و الاختيار بينها اقترح العالم G Haacke سنة معامل سماه بمعامل الجودة [6] يمثل هذا العامل النسبة بين الخصائص الضوئية و الكهربائية الاكاسيد ا لناقلة الشفافة (TCO) ويعرف بالنسبة بين النفاذية T و المقاومة السطحية R_S ويرمز بالرمز F_{TC} وحدته (Ω^{-1}) ويعطى بالعلاقة (I -1) [2].

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

كإضافة للخصائص الكهربائية و الضوئية الجيدة ،فهناك معايير مهمة أخرى مؤثرة منها المادة المختارة و طرق الترسيب المختلفة و تكلفة الإنتاج أو مدى سمية المادة و المقاومة الحرارية و الكيميائية للأغشية [8].

I -5- الخصائص الكهربائية و الضوئية الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) :

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص مما جعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل والأكاسيد ، و جميع هذه الخصائص لا تتعلق بالتركيبة الكيميائية فقط بل تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة -9- والجدول (I -3) يوضح بعض خصائص (TCO) .

الجدول (I -3) بعض من خصائص (TCO) .

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقوي Eg (eV)	4.2-3
المقاومية ρ(Ωcm)	أقل من 10^{-4}
المقاومة السطحية Rs (Ω)	من 10 إلى بعض الآلاف
النفاذية T	أكبر من 90% النوع n وأكبر من 85% النوع p

I -5-1- الخصائص الكهربائية :

كانت بداية الْاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للأكا سيد الناقلة الشفافة(TCO) عام 1970م ، بحيث تعتبر من المواد شبه الناقلة بفجوة طاقة كبيرة نسبيا .

- **عرض الفاصل الطاقوي Eg :**

يعرف عرض الفاصل الطاقوي بمصطلح (فجوة الطاقة) التي تتغير من eV3.01 إلى eV 4.6 وهو يعتمد على عوامل نذكر منها : نوع مركبات المحلول وطرق الترسيب والشروط التجريبية لها . والجدول (I -4) أسفله يوضح قيم طاقة الفجوة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [10].

الجدول (I -4) : قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

الأكاسيد الناقلة الشفافة	TiO_2	ZnO	NiO	SnO_2
الفاصل الطاقوي Eg (eV)	3-3.2	3.2-3.3	3.6-4	3.6-4.3

- **الناقلية الكهربائية σ والمقاومية ρ :**

تتأثر الناقلية الكهربائية بعدة عوامل منها درجة الحرارة وكمية الشوائب التي يتم إدخالها في المادة هن طريق التطعيم إذ تزداد بزيادة درجة الحرارة وكذلك بزيادة الشوائب أي تركيز حاملات الشحنة . يرمز لها ب σ ووحدتها $(\Omega cm)^{-1}$ وتعطى بالعلاقة التالية [11] :

$$\sigma = \mu . q . n = 1/\rho \qquad (2- I)$$

q : الشحنة الكهربائية (c) .

n : كثافة حاملات الشحنة $(cm)^{-3}$.

μ : حركية حاملات الشحنة $(cm^2/v.s)$.

ρ : المقاومية الكهربائية وحدتها (Ωcm) المواد ذات مقاومية منخفضة تعتبر نواقل جيدة أما المواد ذات مقاومية عالية تعتبر عوازل جيدة [12].

- **المقاومية السطحية R_S :**

تعتبر المقاومة السطحية ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تستخدم على شكل أغشية رقيقة ، وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية وسمك الطبقة الرقيقة ، وحدتها الاؤوم وتعطى عبارتها بالشكل التالي [7].

$$R_S = \pi . V / I . \ln(2) = \rho / d \qquad (3 - I)$$

حيث d سمك الغشاء و V هو فرق الكمون و I يمثل شدة التيار الكهربائي .

I -2-5- الخصائص الضوئية :

تعتبر الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة ذات أهمية بالغة وذلك راجع للاعتماد عليها في شتى المجالات المخبرية والصناعية ، وتتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية والانعكاسية والامتصاصية .

- **النفاذية T :**

عندما يسقط ضوء على المادة فان جزء من الأشعة الساقطة سوف تنعكس والآخر يمتص داخل المادة الجزء المتبقي سوف ينفذ ، لذلك يمكن تعريف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة وشدة الأشعة الساقطة (الواردة) ويرمز لها بالرمز T وتحسب وفق العلاقة التالية [13] :

$$T\ (\%) = I_T . 100 / I_0 \qquad (4 - I)$$

حيث I_0 شدة الضوء الوارد و I_T شدة الضوء النافذ .

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار السويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة وكذلك يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالا . بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء ، ويرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري و بذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء ، هناك عامل أخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط و بالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [8].

- **الانعكاسية R :**

تعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R وشدة الضوء الساقط عليها I_0 وتعطى بالعلاقة الآتية [14] :

$$R\ (\%) = I_R.100/I_0 \qquad (5 - I)$$

- **الامتصاصية A :**

تعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي يمتص من طرف مادة معينة I_A وشدة الضوء الساقط عليها I_0 وتعطى بالعلاقة الآتية :

$$A\ (\%) = I_A.100/I_0 \qquad (6 - I)$$

ترتبط الامتصاصية مع النفاذية بالعلاقة الآتية [15]

$$A = -\ln(T) \qquad (7 - I)$$

يمكن حساب قيمة الامتصاصية من خلال توفر قيمة كل من النفاذية والانعكاسية ، وبموجب قانون حفظ الطاقة ومن العلاقة التالية [14]

$$A + T + R = 1 \qquad (8 - I)$$

I - 6 - الاكاسيد الناقلة الشفافة النقية :

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب والتي تمثل أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة و الموجبة (الالكترونات والفجوات)وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالالكترونات وعصابة النقل فارغة كليا من الالكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ، ولهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة من الحرارة [6] . كما انه يكون لأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن n= p الذي يمثل التركيز الذاتي ، ومن أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات) ، ونحصل على شبه ناقل من نوع p أو n [13] .

I -7- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

نظرا للأهمية الكبيرة للأكاسيد في التطبيقات المختلفة والبحوث العلمية في المخابر نذكر بعضا منها :

- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ وطلاء مانع للانعكاس .
- المرايا الحرارية أي ترسب على زجاج النوافذ الذكية .
- الصمامات الباعثة للضوء .
- متحسسات للغاز .
- أجهزة الموجات السمعية السطحية .

- تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة الخاصة بالتلفزيون والحاسوب .
- سماعات الترددات فوق سمعية .

الشكل (I -2) بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة

I -8- أكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبه ناقلة يطلق عليه اسم Bunsenite [16] . صنف من الأكاسيد المعدنية الأساسية صيغته الجزيئية (NiO) .متواجدة على شكل مسحوق بلوري ذو لون اخضر أو أسود . يمتلك فجوة طاقة واسعة ومباشرة من 3.6 إلى 4 eV والمهمة جدا للاستقرار الكيميائي بالإضافة إلى انه يمتاز بخصائص بصرية وكهربائية جيدة . أكسيد النيكل من المواد التي تغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها . يعد ايضا من احد المواد الالكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستين توصيلية كهربائية من النوع p [17] . ومصادره النيترات ، الكلوريد والأسيتات . يذوب في الكحول والمحاليل المائية [18] . فيصبح المحلول اخضرا غامقا والجدول (I -5) يوضح بعض الخصائص الكيميائية له [19] .

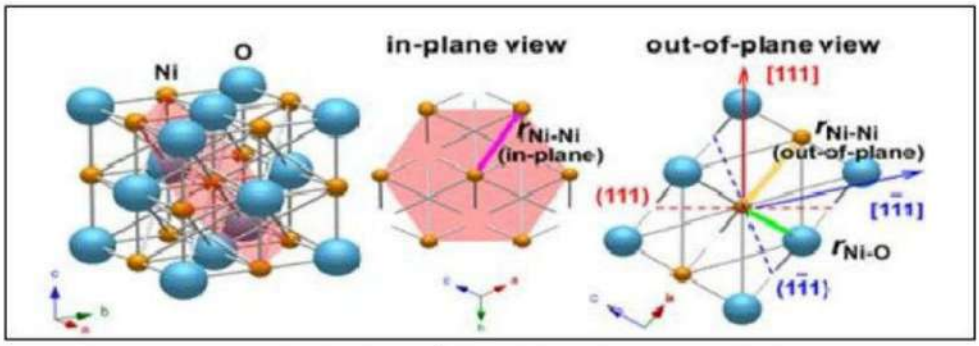
الجدول (I -5) : بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل [19] .

العنصر الكيميائي	NiO
المظهر	مسحوق بلوري
اللون	أخضر وأسود
البنية البلورية	مكعب متمركز الوجوه
قابلية الذوبان في الماء (mg/l)	1.1 عند 20°C
الكتلة المولية الذرية (g/mol)	74.69
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	6.67
درجة الاتصهار	1960

I -1-8- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO) :

I -1-1-8- البنية البلورية لأكسيد النيكل (*NiO*) :

يمتلك أكسيد النيكل بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه CFC وهي تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم NaCl [20] . يكون كل من النيكل والأكسجين بتكافؤ ثنائي O^{-2} ،Ni^{+2} كما هو موضح في الشكل (I -3) .تكون مواقع ايونات الأكسجين في رؤوس المكعب ومراكز الأوجه بينما مواقع ايونات النيكل تكون في المركز ومنتصف أضلع المكعب [21] .



الشكل (I -3) : البنية البلورية لأكسيد النيكل (*NiO*)

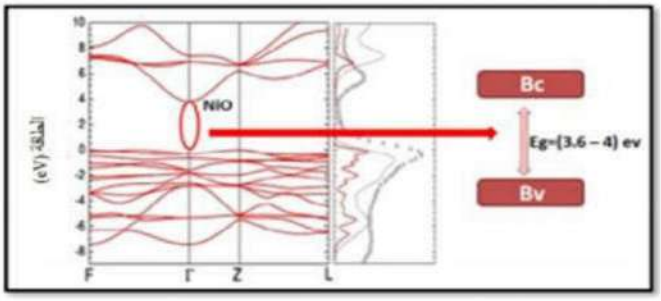
تحتل ذرة الأكسجين الموقع O(1/2,0,0) بالنسبة لذرة النيكل المرجع Ni(0,0,0) والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50% نيكل و من 50% أكسجين ، أما المستوي (111) فهو بالتناوب . والوجه (111) قطبي وبالتالي غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر[16] . تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين ب $R(Ni^{+2})=72pm$ و $R(O^{-2})=140pm$ [19] . والجدول (I -6) يوضح مميزات الشبكة لأكسيد النيكل .

الجدول (I -6) بعض الخصائص الشبكية لأكسيد النيكل .

الشبكة	a(A°)	b(A°)	c(A°)	α(°)	β(°)	γ(°)
CFC	4.17	4.17	4.17	90	90	90

I -2-1-8- الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل (NiO) :

تمتلك أغشية أكسيد النيكل فجوة طاقة مباشرة تتراوح مابين 3.6 إلى *eV*4 ويختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة . يوضح الشكل (I -4) مخطط بنية عصابات الطاقة لأكسيد النيكل (*NiO*)



الشكل (I -4) : مخطط بنية عصابات الطاقة لأكسيد النيكل (*NiO*)

I -8-1-3- الخصائص الكهربائية :

أكسيد النيكل عازل عند درجة حرارة الغرفة . كما له خاصية مغناطيسية جيدة والجدول (I -7) يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO)

الجدول (I -7) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (*NiO*)

الناقلية σ	أقل من $10\ (\Omega cm)^{-1}$
الحركية μ	$0.1\text{-}1\ (cm^2/V.s)$
فجوة الطاقة E_g	3.6-4 (eV)
ثابت العزل الكهربائي ε	11.9

I -8- 1 - 4 -الخصائص الضوئية :

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة الفوق بنفسجية والمرئية والأشعة الحمراء القريبة [18] . ويعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يملكه من خصائص . الجدول (I -8) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل [19] .

الجدول (I -8) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل .

معامل الا نكسار	2.33
النفاذية (%)	40-80

I -8-2- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل(NiO):

لأغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى في مجالات الاستخدامات التجارية . تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية و الفيزيائية والكيميائية ومن تطبيقاتها نذكر :

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

I -9- الخلاصة :

من خلال الفصل الأول الذي كان محل دراسة نظرية للاكاسيد الناقلة الشفافة التي تعتبر من المواد شبه الناقلة حيث تم التطرق إلى عموميات وخصائصها الفيزيائية والبنيوية والكهربائية والضوئية .ثم خصصنا الدراسة لأحد الأكاسيد الهامة وهو أكسيد النيكل ، حيث تدرجنا في معرفة هذا المعدن والخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية له وعرفنا أهم عامل هو عامل الجودة وفي الاخير قدمنا أهم ميزاته التي جعلت منه كثير الاستعمال في الاستخدامات الصناعية والتجارية .

مراجع الفصل الأول

[1] H. Sato, T. Minami, S. Takarta and T. Yamada, Thin Solid Films, 236, 27, (1993).
[2] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales ,optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de Zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium,et néodyme), Thèse de doctorat, Universite Mohamed V-AGDAL, (2013) .
[3] K. Badeker, Electrical Contribution Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds, Ann. Phys. vol 22, p749, (1907).
[4] A. Shaheen, W. zia, M. Sabieh Anwar, Band structure and electrical conductivity in semiconductors, LUMS School of Science and Engineering, (2010).

[5] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، جامعة بغداد، العراق ،المجلد ،30العدد 6,(2012).
[6] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير SnO2المطعم بالحديد ، Feماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي،(2016).
[7] زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ،NiOرسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،(2012).

[8] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, (2014).
[9] Dr. David S. Ginley, Handbook of Transparent Conductors, Springer Science & Business Media,p 534, (2010).
[10] A. Abdelkrim, Optimization of elaboration conditions of tin oxide Sn02 thin films by spray, Thèse de doctorat, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2014) .
[11] T. Abdelaziz, Optimization des conditions d'élaboration (température de substrat etdistance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2013).

[12] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب على الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل NiOعلى بعض خصائص الفيزيائية، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،(2017).

[13] R. Z. Hadi ,A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)1-X (SeO2)X By (Sol-Gel spin coating),Kirkuk Université Journal, vol 12,No 1,(2017).

[14] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).

[15] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).

[16] ر. سليمة، و. جهاد، تحضير ودراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش
الكيميائي الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

[17] ف. ش. هشام، ن. ع. سامي، تأثير بالتشويب بالنحاس على الخصائص التركيبية و فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية المجلد ،24العدد 6,(2016).

[18] ج. بوصبيع صالح ص.لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل NiO المطعم بالنحاس، Cuماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2018)

.

[19] B. Chavillon, Sunthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Universite de Nantes, (2011).

[20] Yanna Chen , Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films, PHYSICAL REVIEW B 95, 245301 (2017).

[21] ن. ع. بكر، ز. ط. خضير، ر. ص. عبد الستار، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية N_{i1-x} ZnxOy المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد ،10العدد3 .(2014),

الفصل الثاني

تقنيات الترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة

II-1- المقدمة :

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير تطبيقات أنصاف النواقل فقد بدا الاهتمام بها منذ أوائل القرن التاسع عشر ، بحيث يمكن الوصول إلى فكرة واضحة عن الكثير من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة وذلك بترسيبها على شكل أغشية رقيقة ، ولقد تعددت طرق الترسيب واختلفت حسب عوامل عديدة كنوع المادة وكلفة تحضيرها .

في هذا الفصل سوف نتطرق لمفهوم الأغشية الرقيقة ، مبدأ وطرق ترسيبها ومعاينتها للحصول على أكاسيد ناقلة شفافة بصورة أغشية رقيقة .

II-2- مفهوم الأغشية الرقيقة :

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرو متر واحد، أو عدة نانو مترات ، ولأنها هشة ورقيقة أي سهلة الكسر يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السيلسكون أو بعض الأملاح [1]، ومن حيث المبدأ فان الطبقة الرقيقة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين بحيث يكون البعد الثالث هو السمك ، عادة ما يهمل تأثير السطوح الفاصلة على الخصائص في المواد السائبة ولكن في حالة الأغشية الرقيقة يكون العكس ، تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب ، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [2] .
كما تتميز الأغشية الرقيقة بكون مساحتها السطحية كبيرة وان خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة منها ، كما أن تغير خواصها البصرية والكهربائية يعتمد على طرق وظروف تحضيرها كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها ، أو تغير درجة حرارة القاعدة [3] .

II-3-مبدأ ترسيب الغشية الرقيقة :

تتمثل عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتموضع جسيماتها على الركيزة ، بحيث يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء الرقيق عبر وسط ناقل يكون في اتصال مباشر مع الر كيزة ، بمجرد وصول جسيمات المادة إلى السطح جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى van der waals أو تتفاعل كيميائيا معها . حيث تكون هذه الجسيمات إما ذرات ،جزيئات ،أو ايونات ،أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا ، سائلا ،أو غازيا أو في الفراغ [4] :

- **حالة وسط النقل صلبا :**

في هذه الحالة تكون المادة المراد ترسيبها في تما مع الركيزة ،حيث تنتشر جسيمات المادة على الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة ، عادة ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية [2] .

- **حالة وسط النقل سائلا:**

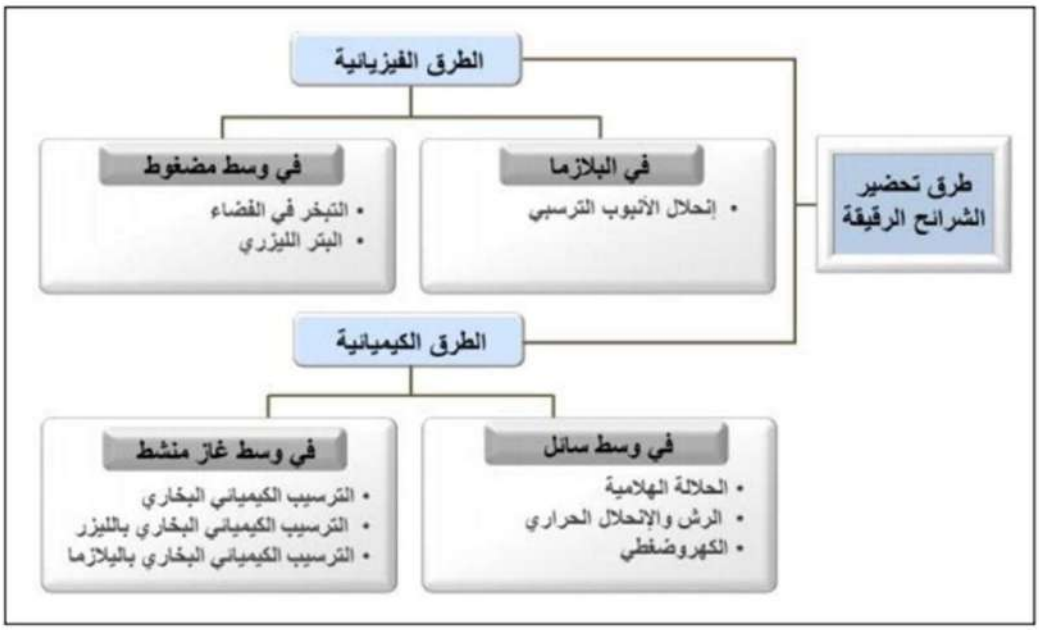
تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها وذلك لتنوع طرق ترسيبها كطريقة المحلول الهلامي [2] .

- **حالة وسط غازي أو فراغ :**

وهو الوسط الأكثر استعمالا في مختلف طرق الترسيب كالترسيب للأبخرة CDV ، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات [4] .ومن المثير للاهتمام أن نشير إلى انه لاتوجد طريقة معينة أو مفصلة لعمليات الترسيب ، غالبا ما يكون تحضير وإعداد الركيزة خطوة أساسية ومهمة جدا لترسيب طبقة رقيقة جيدة حيث تستخدم العديد من التقنيات والطرق لهذه الأغراض [5] .

II-4- طرق تحضير و ترسيب الغشية الرقيقة :

تعد طريقة تحضير الأغشية الرقيقة ذات أهمية بالغة نظرا للتأثير الذي تحدثه على الخصائص الفيزيائية للغشاء [2] ، ومع مرور الزمن وزيادة التقدم التكنولوجي العلمي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة واختلفت حتى وصلت إلى الدرجة العالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه ، وأصبح لكل طريقة خصوصيات ومميزات تنفرد بها عن غيرها من الطرق لتؤدي الغرض الذي اكتشفت من اجله [6] ، إن استخدام الطريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عديدة أهمها : نوع المادة ، كلفة تحضيرها وسهولتها وسرعتها ، وكذلك مجال استخدام الأغشية المحضرة [3] .
يمكن تصنيف طرق ترسب الأغشية إلى صنفين أساسيين هما الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية، والمخطط الآتي يوضح ابرز هذه الطرق [7] :



الشكل (II-1) الطرق العامة لترسيب الأغشية الرقيقة .

II-4-1 – الطرق الفيزيائية :

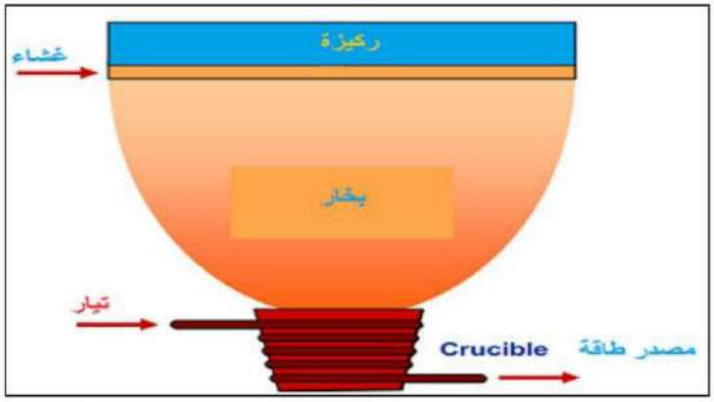
الطرق الفيزيائية للترسيب هي طرق تسمح بتحويل الذرات من مصدر معين إلى سطح الركيزة وتتمثل في [5] :

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

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض ,كما أنها تملك مزايا تجعلها أحسن من الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD, فهي تعد من الطرق الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و من بين الطرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد التبخير تحت الفراغ , الرش المهبطي , البتر بالليزر [2] .

☒ التبخير تحت الفراغ : Thermal Vacuum Evaporation

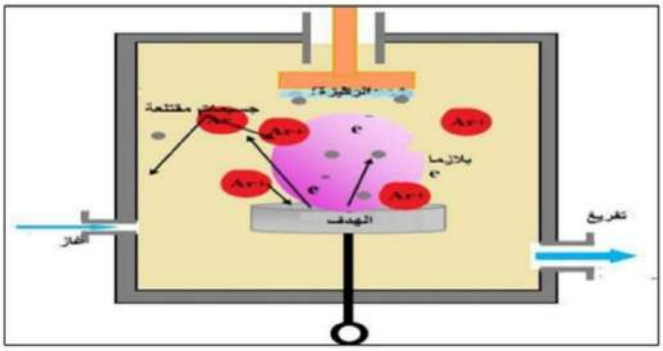
هذه التقنية تعتمد عل تبخير وتسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجة حرارة عالية , تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء وتحت ضغط منخفض جدا تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية , ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار باستخدام فعل جول أو حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من 5 إلى 10 kev فتتبخر المادة .عن طريق عملية التكثيف تترسب المواد المبخرة على الركيزة و تتشكل طبقة رقيقة على السطح [8] .



الشكل (II-2) :رسم تخطيطي يوضح تقنية التبخير تحت الفراغ .

☒ ا لرش المهبطي : Pulviritqtion cthodiaue

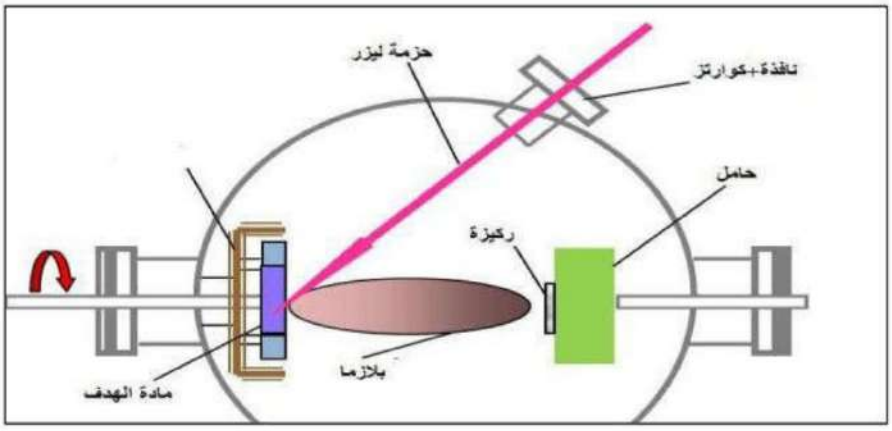
تعتمد هذه الطريقة على وضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز خامل عادة يكون غاز الأرغون في ضغط منخفض والذي يلعب دور في تأين ذرات الغاز , الايونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط الذي يكون مكون من المادة المراد ترسيبها . الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة , في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني اظافة إلى الأرغون ليتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة [9] .



الشكل (II-3) :رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش المهبطي .

☒ البتر أو الاقتلاع بالليزر Ablation Laser :

تعتبر هذه الطريق من أهم الطرق المستخدمة لترسيب الأغشية الرقيقة حيث المفهوم الواسع لعملية التبخير بواسطة الليزر يشمل حتى العمليات التي تتم في الجو المفتوح ,وتتمثل هذه التقنية في تبخير المادة المراد ترسيبها بإرسال حزمة ليزر مكثفة عليها بحيث تكون استطاعة الليزر عالية فتسبب اقتلاع ذرات من المادة ,هذه الذرات تشكل سحابة تترسب على الركيزة الساخنة والموضوعة على توازي مع المادة الهدف ,يمكن تلخيص طريقة الترسيب بالليزر في أربع مراحل أساسية [10]هي : تفاعل المادة مع الليزر , تشكيل سحابة من البلازما , التوسيع في البلازما , تفاعل البلازما مع الركيزة .

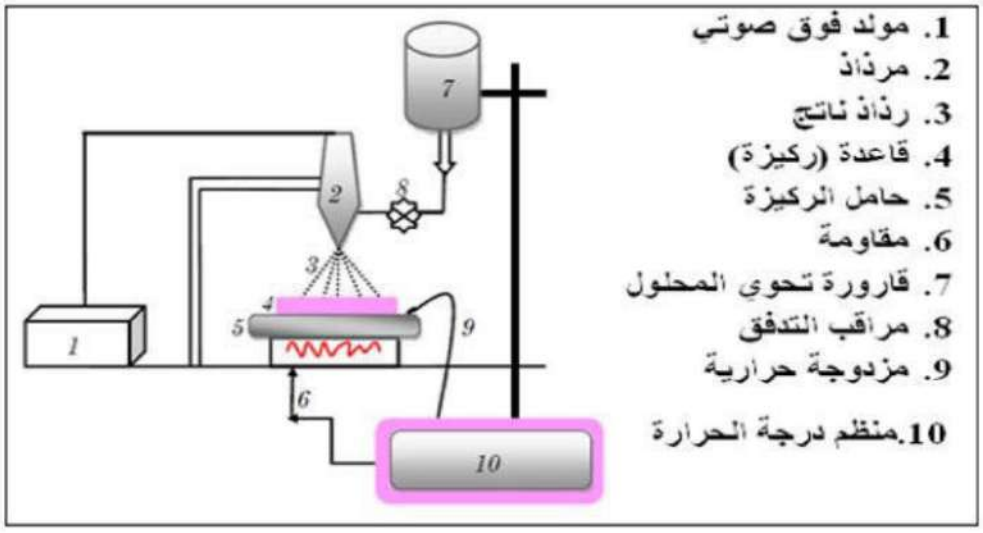


الشكل (II-4) :رسم تخطيطي يوضح تقنية البتر بالليزر .

II-4-1-2- تقنية الرش بالأمواج فوق صوتية :

تعتمد هذه العملي على رش محلول متكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستخدام طاقة الأمواج فوق الصوتية ذو تردد عالي , وهذا عن طريق تقسيم المحلول الابتدائي إلى حبيبات رذاذ صغيرة جدا بحيث يكون قطرها في حدود $40\ \mu m$ على ركيزة ساخنة ,بحيث توفر درجة الحرارة طاقة تنشيط

للتفاعل الكيميائي بين المركبات , كما يمكن إجراء هذه الطريقة في الهواء أو في غرفة مفرغة [4] .كما هو موضح في الشكل (II-5) :



الشكل (II-5) :رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواج فوق صوتية .

II-4-2 – الطرق الكيميائية :

يتم اللجوء لهذه الطرق للحصول على مواد صلبة عالية الأداء والنقاوة وهناك الكثير من هذه الطرق وتتمثل في [11] .

II-4-2 – 1 الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD :

تستخدم هذه التقنية في العديد من المجالات خاصة مجال أنصاف النواقل بحيث يتم فيها تفاعل الغازات كيميائيا مع الركيزة المسخنة للحصول على طبقة رقيقة وتكون درجة حرارة الركيزة تتراوح بين $C^0$500 وC^0 200 وهذا حسب طبيعة المادة ,كما تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لحدوث التفاعل في حين لن الاحتياطات الصناعية تتطلب درجة حرارة منخفضة لذا يتم إجراء بعض التحسينات عليها وأهمها [12] .

- ✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما :**

تستخدم هذه الطريقة لتحسين وتنشيط سرعة التفاعل مما يسمح بترسيب المادة في درجة حرارة منخفضة . عيوب هذه الطريقة إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على طبقة غير متجانسة [12] .

- ✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD :**

تحدث التفاعلات الكيميائية في هذه الحالة في ضغط منخفض يتراوح بين (10- 10^3 Pa) [11]

✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV – CVD :**

في هذه الحالة ترسيب الطبقات الرقيقة يكون تحت ضغط اقل من Pa10 [11] .من مزايا هذه التقنيات القدرة على التحكم في عملية الترسيب وتسمح ببلورة الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين أما سلبياتها فتتمثل في الحصول على طبقات سيئة النقاوة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة و كذلك درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية .

II-4-2 – 2 – طريقة الرش الكيميائي الحراري Chemica Spray Pyrolysis :

تعتمد هذه التقنية على رش محلول من المادة المراد ترسيبها على شكل قطرات صغيرة جدا بالاستعانة بضغط الهواء على سطح الركيزة الساخنة , بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة [13] ,وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة أو طبقات متعددة فوق بعضها و ذلك لإنتاج مسحوق بحيث يحدد كلا من مدة الرش تركيز المحلول ,ودرجة حرارة سطح الركيزة ,وقد تم استخدامها لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج الخلايا الشمسية . والشكل(**II-6**) يوضح هذه التقنية .
من ايجابيات وسلبيات طريقة الرش الكيميائي الحراري :

- **ايجابياتها :**
  - ✓ اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة .
  - ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات تماس جيد واستقرار عالي في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن .
  - ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات مختارة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة .
  - ✓ يمكن تحضير أغشية لعدة مواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى .

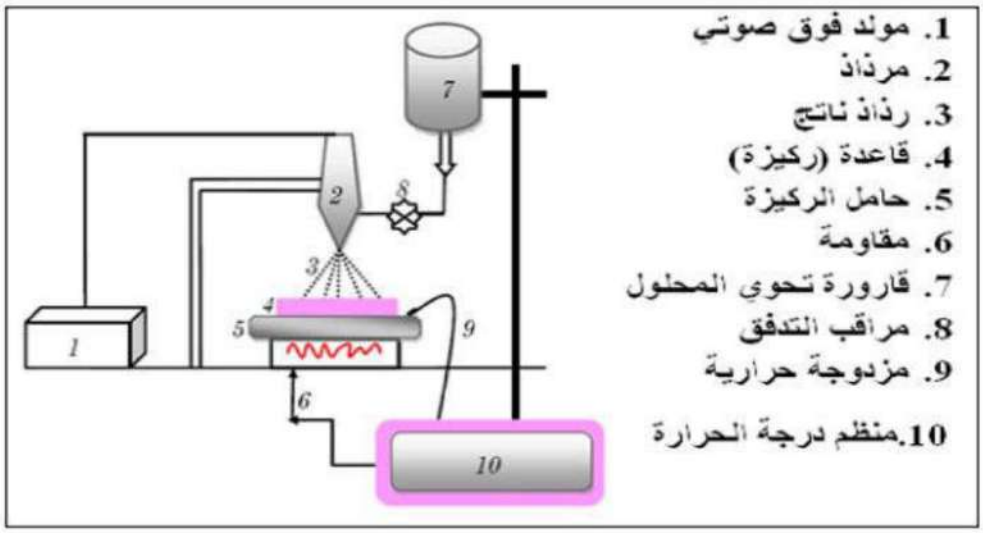
- **عيوبها :**
  - ✓ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة .
  - ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية .

- **طرق إنجاح تقنية الرش :**

من اجل الحصول على غشاء متجانس يجب مراعاة العديد من العوامل والإجراءات عند عملية الترسيب والتي يكون لها اثر بارز في إنجاح عملية الرش وعلى هذا الأساس يمكن أن نلخص البعض منها :

☒ درجة حرارة الركائز وهي عامل هام مؤثر في تحضير **الغشاء وطبيعة عملية** التحلل الكيميائي .

- ضمان توزيع متجانس للحرارة على كامل سطح الركيزة .
- المسافة العمودية بين فوهة جهاز الرش وسطح السخان الكهربائي , حيث وضع الركائز على مسافة ملائمة لضمان وصول المادة على شكل رذاذ .
- يجب أن يكون معدل الرش ثابت حيث يؤدي زيادة ونقصان معدل الرش إلى تشوه الغشاء.
- مدة الرش فعملية رش المحلول يجب أن لا تتم دفعة واحدة تجنبا للتبريد المفرط لكي تعود الركيزة الزجاجية لدرجة حرارتها الأصلية , من اجل ضمان نمو الغشاء نكرر العملية عدة مرات حتى الوصول للسمك المطلوب .
- ضغط الهواء تثبيت ضغط الهواء أثناء عملية الرش من اجل ضمان وصول المحلول على شكل رذاذ وليس قطرات .
- هندسة جهاز الرش وقطر فوهته , وحجم قطرات المحلول الساقطة وزاوية السقوط وكيفية توزيعها على الركائز .



الشكل (II-6) :رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش الكيميائي الحراري .

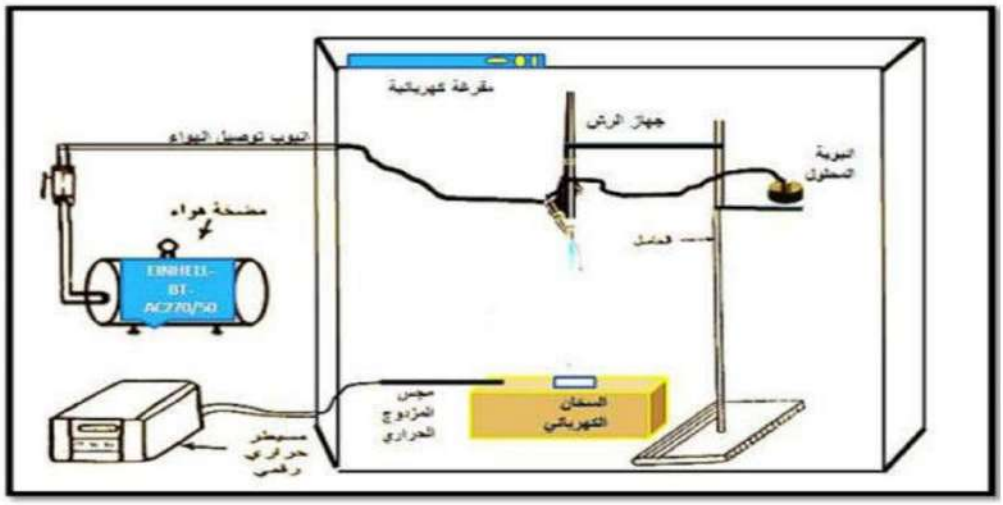
II-2-4 – 3 – تقنية هلام محلول – سائل Sol - Gel :

وتعتمد هذه العملية على مفهوم المحاليل أو ما يعرف الكيمياء الرطبة حيث تجري فيها معالجة الطور السائل وتحويله إلى طور صلب بحيث تؤدي إلى تشكيل مواد هلامية من خليط سائل في درجة حرارة الغرفة كمرحلة أولى يتم إذابة مساحيق المادة الأولية في محلول يكون عبارة عن ماء حمض , قاعدة أو كحول يصبح لدينا محلول غروي sol نتيجة تفاعلات الذوبان ويستخدم في ترسيب الطبقات الرقيقة , وبعد نزع وإزالة الماء من sol يتكون لنا الهلام Gel الذي يجفف تجفيفا سريعا للحصول على مادة هلامية , وهي عبارة عن جسيمات ثانوية تشكل في تجمعاتها أجسام صلبة عالية النقاوة ,أي تشكل طبقة رقيقة من Xerogel غير متبلورة ثم تتم المعالجة الحرارية وتشكل المواد البلورية واكتساب الخصائص النهائية [14] .

يمكن ترسيب طبقات رقيقة باستخدام طرق طلاء عديدة نذكر منها الطلاء بالغمس , التدفق والدوران [15] .

✓ **الطلاء بالغمس Dip Caoting :**

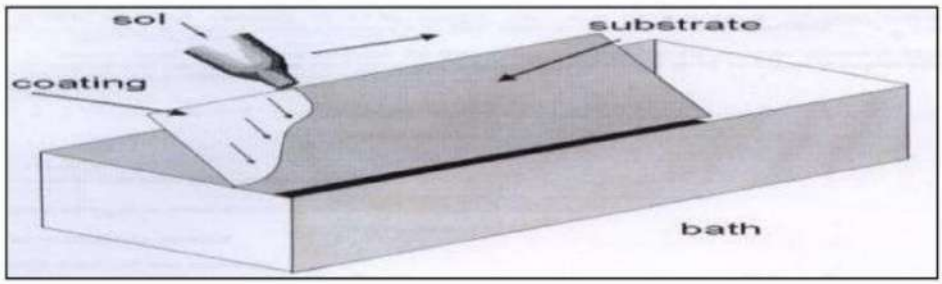
في هذه الطريقة يتم غمر الشريحة في محلول مع التحريك الثابت ضمن درجة حرارة وضغط محددين *ثم سحبها بسرعة ثابتة وتجفف في الهواء فتتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية ثم تخضع للمعالجة الحرارية , تتميز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بترسيب طبقات على وجهي الشريحة وتتعلق سماكة الغشاء المتشكل بسرعة الغمر والسحب وكذلك لزوجة السائل [16] . ولهذه الطريقة ثلاث خطوات أساسية موضحة في الشكل (II-7) :



الشكل (II-7) :الخطوات الأساسية لطريقة الطلاء بالغمس .

✓ **الطلاء بالتدفق :**

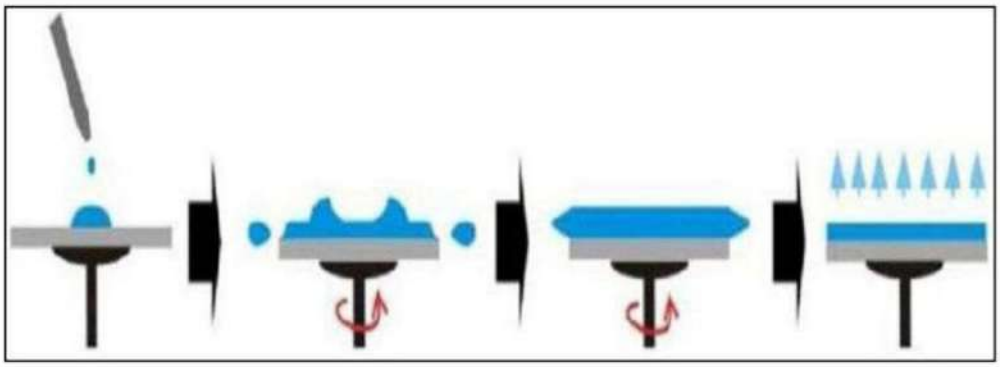
في هذه التقنية يتم صب المحلول على الركيزة كما هو موضح في الشكل (II-8) *تستخدم هذه الطريقة من اجل تغطيت تجهيزات زجاجية للحماية حيث تعمل مع أي نوع من الركائز , وتتميز الأفلام المحضرة بهذه الطريقة لأنها الأكثر سماكة مقارنة مع الطرق الأخرى [16] .



الشكل (II-8) : طريقة الترسيب بالتدفق .

✓ **الطلاء بالدوران Spin Caoting** :

في هذه العملية يوضع المحلول فوق الركيزة حيث يوزع على سطحها بفعل قوة الطرد المركزي .ويتم تدوير المحرك بسرعة عالية ثم نقوم بعملية تنقيط للمحلول على الركيزة . للمذيبات الكيميائية دور أساسي في تحضير الطبقات الرقيقة حيث بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب فتتشكل الطبقة الرقيقة , وتتميز الطبقات المحضرة بأنها اقل سماكة بالمقارنة مع باقي الطرق , تستخدم في العدسات البصرية وعدسات النظارات والالكترونيات وبعض الأجزاء المدمجة في الليزر وكذا كاشفات الأشعة تحت الحمراء وغيرها من التطبيقات , تمكن هذه الطريقة من الحصول على وجه واحد مرسب يمكن تلخيصها في أربع خطوات أساسية موضحة في الشكل (II-9) [16] .



الشكل (II-9) : خطوا ت تقنية الترسيب بالدوران .

II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة.

تعتبر البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة جدا للخصائص الفيزيائية والكيميائية وللمادة المحضرة منها وكذلك لعوامل الترسيب, معظم طرق الترسيب المختلفة تتضمن عموما ثلاث مراحل أساسية [16] .

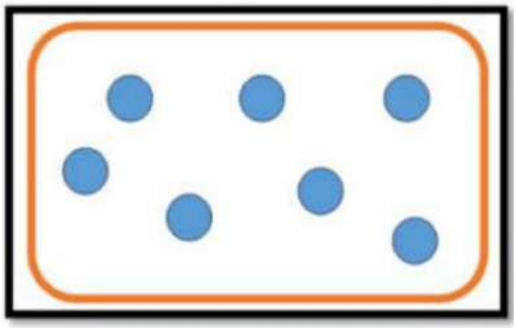
✓ إنتاج المواد المرسبة (ايونات , جزيئات , ذرات) .
✓ نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة .
✓ تكثيف المواد المرسبة على الركيزة أما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي .

II-6- مراحل نمو الأغشية الرقيقة.

II -6- 1 – مرحلة توضع الايونات (التنوية) (Nucleation) :

تكون هذه الظاهرة مرافقة للتغيرات المصاحبة لحالة المادة , تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة , تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ايونات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالانوية المنشاة . هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة. وتنتقل على كل سطح وهي غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة للتوضع .بعد وصولها

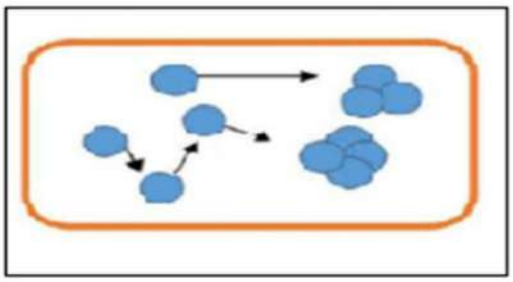
إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكيا وبذلك تكون قد اجتازت القطر الحرج للتنويه والشكل(II-**10**) يوضح مرحلة توضع الايونات .



الشكل(II-**10**) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الايونات للأغشية الرقيقة .

II -**6**-2- مرحلة الالتحام **La coalescence** :

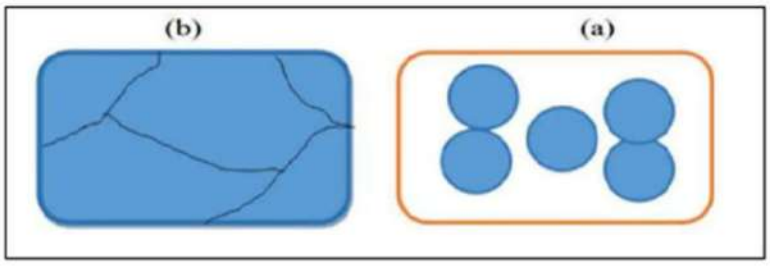
تمثل المرحلة التالية تشكل الطبقة الرقيقة حيث تنمو جزر مستقرة عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة والتصاقها مع بعضها البعض , إذ انه يكون سريعا بزيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثال زيادة حركة الركيزة), وعند كثافة معينة للجزر تنتشر على كل الركيزة لزيادة التغطية والانضمام إلى بعضها البعض . الشكل(II -11) يوضح مرحلة الالتحام .



الشكل(II -11) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام .

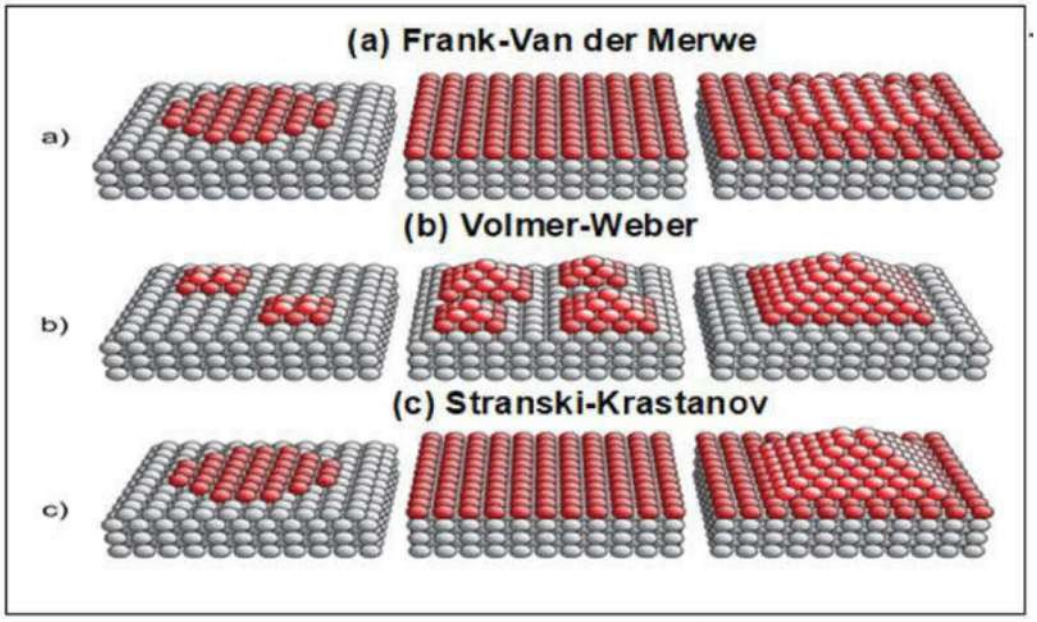
II -**6**-3- مرحلة النمو (La croissance) :

وهي أخر مرحلة لتشكل طبقة رقيقة ,تكمل الاتصاف نتواصل اقتراب الجزر مع بعضها عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة مما يؤدي إلى ظهور فجوات على الركيزة . تكون بنية الجزر متباعدة ثم تشكل مسامية يتم بعدها تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملئ الفجوات (الفراغات) .والشكل (II -12) يوضح مرحلة النمو .



الشكل (II -12) : رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو a والالتحام b من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة .

لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط وهي نمط ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويسمى هذا النمط بنمط Frank- Van der Merwe ثم يليه نمط ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات على شكل مجموعات ويسمى بنمط Volmer – Weber وأخيرا النمط المختلط الذي هو عبارة عن النمطين السابقين ويسمى نمط Krastanov – Stranski والشكل (II -13) يوضح مختلف هذه الأنماط :



الشكل (II -13): رسم تخطيطي يوضح الأنماط الثلاث .

II -7- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة :

الهدف من هذا الجزء هو التعرف على مختلف الطرق المستعملة في تحديد الخصائص البنيوية و الضوئية وكذلك الكهربائية للطبقات الرقيقة وكذا الثوابت المميزة لها , نذكر منها طريقة انعراج الأشعة السينية , طريقة التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية , وطريقة المسابر الأربعة .

II -7-1 – تحديد الخصائص البنيوية :

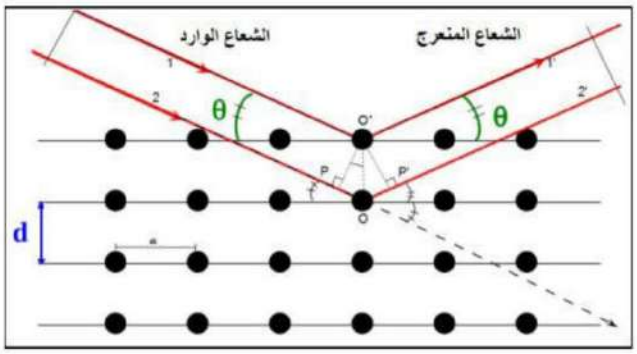
تساهم دراسة الخصائص البنيوية في التعرف على هوية الأغشية المتحصل عليها كطبيعتها ونضام وصفها ونوع مستوياتها البلورية . كما تساعد دراستها على تفسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى .

II -7-1- 1- انعراج الأشعة السينية ((X-Ray Diffraction(XRD)) :

تم اكتشاف الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل العالم الالماني وليام رونتجين سنة 1895 م, استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة ودراسة التركيب الذري لها [18] . تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة , حيث بينت التجارب السابقة أنها موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما , حيث أن أطوالها الموجية تتراوح بين $0.1A^{0}$ (هو الحد الأدنى لأشعة غاما) و$10A^{0}$ (هو الحد الأقصى لأشعة فوق بنفسجية) [19] .

II -7-1- 2- مبدأ انعراج الأشعة السينية :

تعتمد هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة , جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات البلورية في اتجاهات معينة وشدات مختلفة , وتهدف لتحديد الطور من اجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية d_{hkl} وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود هذه الأشعة . وجد براغ انه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط , حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة . ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخل بناء [20] , كما يوضحها الشكل (14- II) .



الشكل (14- II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ .

الشرط اللازم لحدوث التداخل البناء يعبر عنه بقانون براغ الذي يعطى بالعلاقة(1- II) [20] .

$$n\lambda = 2d_{hkl}.\sin\Theta \qquad (1- II)$$

حيث :

d_{hkl} : المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر (hkl) .

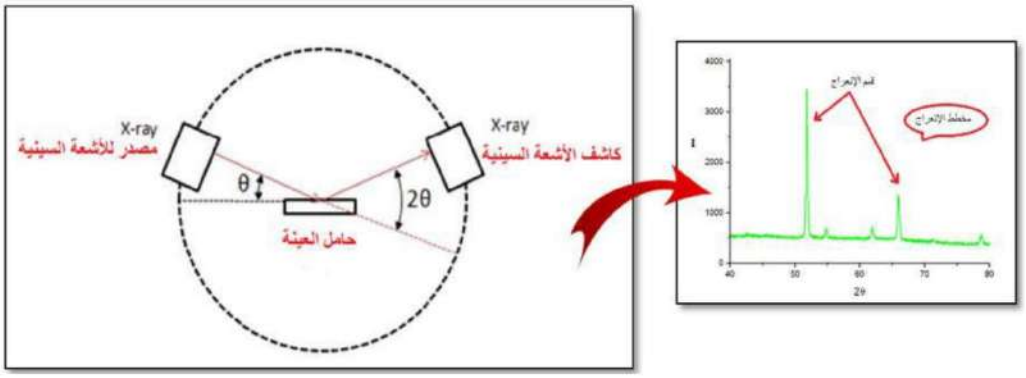
Θ : زاوية سقوط الأشعة .

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

II -7-1- 3- جهاز انعراج الأشعة السينية :

يمكننا جهاز الانعراج من قياس شدة الإشعاع X الواردة من المهبط عن طريق العينة بدلالة الزاوية (2 Θ) المتشكلة مع الحزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات الانعراج تدعي (Diffratogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2 Θ) بمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) يمكننا من الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية المرفقة لهذه المخططات [21] .



الشكل (II -15): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية .

II -7-1- 4- المعلومات البلورية :

انطلاقا من منحنى انعراج الأشعة السينية الذي يعبر عن شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الانعراج يمكن حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة في قاعدة البيانات النظرية ومن بين ما يمكن حسابه نجد .

✓ **الحجم أو القد الحبيبي G :**

إن الحجم الحبيبي للأغشية يتعلق بالخصائص البنيوية والميكانيكية للمادة ويمكن حسابه باستخدام علاقة شيرر(II -2) [22] .

$$G=0.9\,\lambda / \beta \cos\theta \qquad (2\text{- II})$$

B : أعلى قمة أو متوسط عرض القمم عند منتصفاتها .

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

✓ **البعد d_{hkl} بين المستويات :**

$$d_{hkl} = \lambda / 2\sin\Theta \qquad (3\text{- II})$$

✓ **تحديد ثوابت الشبكة :**

في حالة التركيب المكعبي الذي يمثل النمط السائد لتركيب (NiO) .(c ,b,a) تمثل الأبعاد الشبكية إذ إن ($c = b = a = a_0$) وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة (II -4) الآتية [22] .

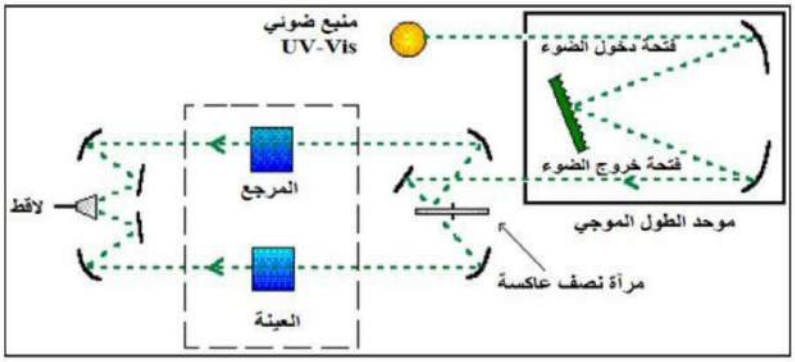
$$a = d_{hkl}.(k^2+h^2+l^2) \qquad (4\text{- II})$$

II -7-2 – تحديد الخصائص الضوئية :

لتحقيق دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمجال المرئي , حيث تسمح بحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة من بينها الفاصل الطاقوي , سمك الطبقة , النفاذية .

II -7-2-1- مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV- VIS :

يعتمد مبدأ هذه العملية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها , جزء من الإشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة حيث عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابا ت في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة فتحد ث انتقالات من مستوى طاقوي أدنى إلى مستوى طاقوي أعلى وهذه التحولات الالكترونية تقع في المجال المرئي (350 -800nm) ومجال الأشعة فوق البنفسجية من 200 إلى 350 nm في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء UV – VIS ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداهما إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها ورسمها عبر برنامج حاسوبي والشكل (II -16) يوضح رسم تخطيطي للجهاز[24] .



الشكل (II -16) : رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية .

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق يمكن رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية ومن بينها :

✓ **تحديد معامل الامتصاص α :**

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص α من خلال العلاقة (II -5) [25] .

$$\alpha = (1/d)*\ln(T(\%)/100) \qquad (5\text{- II})$$

حيث :

T : النفاذية .

α : معامل الامتصاص .

d : سمك الطبقة .

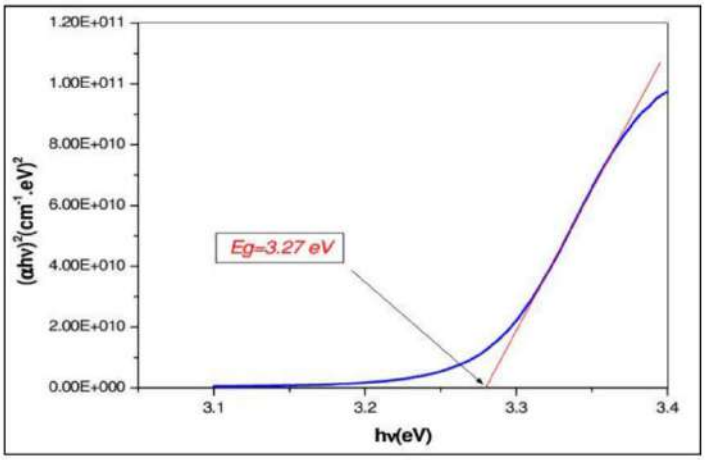
✓ **تحديد الفاصل الطاقوي Eg :**

يعرف الفاصل الطاقوي **Eg** بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل , وقد سميت بالمحضورة أو الممنوعة لان المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الالكترونات في أشباه النواقل النقية , وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة . والمعادلة التي تربط بين A والفاصل الطاقوي **Eg** تعطى بالعلاقة (II -6) [26] .

$$(A\upsilon)^2 = C(h\upsilon - \mathbf{Eg}) \qquad (6\text{- II})$$

حيث :

hυ تمثل طاقة الفوتون الساقط و C تمثل قيمة الثابت . في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة hυ خلال كل مجال للطول الموجي نستطيع رسم التغيرات ل $(A\upsilon)^2$ بدلالة hυ لنتحصل على بيان من الشكل (II -17) أدناه .فبتمديد الجزء المستقيم من المنحنى حيث يتقاطع مع محور الفواصل عند $(A\upsilon)^2 = 0$ نقطة التقاطع هي قيمة الفاصل الطاقوي **Eg** .



الشكل (II -17) : منحنى لتغيرات $(A\upsilon)^2$ بدلالة hυ .

✓ **تحديد طاقة اورباخ Eu :**

تعد طاقة اورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية والتي تحسب بالعلاقة التالية (II -7) [26] .

$$A = A_0 \exp (h\upsilon / \mathbf{Eu}) \qquad (7\text{- II})$$

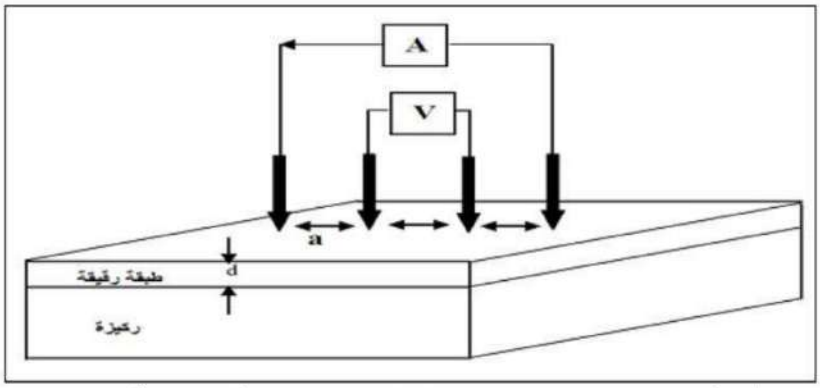
يمكن تحديد قيمة طاقة اورباخ **Eu** من خلال رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية LnA بدلالة طاقة الفوتون hυ وهذا عن طريق حساب ميل المنحنى **(Eu / 1)** الناتج .

II -3-7 – تحديد الخصائص الكهربائية بطريقة المسابر الأربعة :

تتم دراسة الخصائص الكهربائية للعينة عن طريق تقنية المسابر الأربعة حيث تهدف هذه التقنية إلى معرفة المقاومية السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية . يتكون جهازها من أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل مستقيم ومسافات متساوية , يوفر مصدر للتيار I يمر عبر المسبارين الخارجيين ويقاس فرق الجهد V بين المسبارين الداخليين .من خاصية هذه التقنية أن المسافة a بين المسابر تكون اكبر بكثير من سمك الطبقة الرقيقة d لذا نعتبر أبعاد الأطراف لانهائية ومنه يمكن حساب مقاوميه العينة انطلاق من العلاقة (II -8) .

$$R_{Sh}=\pi.V/I.Ln(2) =\rho/d \qquad (8\text{- II})$$

حيث ρ تمثل المقاومية و R_{sh} هي المقاومة السطحية .



الشكل (II -18) : رسم تخطيطي يبين تقنية المسابر الأربعة .

II -8 - الخلاصة :

لقد تم في هذا الفصل دراسة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها , مبدأ ترسبها, آليات ومراحل نموها وكذلك تقنيات ترسيبها التي تعددت واختلفت من طرق فيزيائية وأخرى كيميائية ,كما تم عرض مختلف طرق معاينة الطبقات الرقيقة المحضرة التي تمكننا من دراسة خصائصها البنيوية , الضوئية والكهربائية .

مراجع الفصل الثاني

[1]ع. صلاح حسن، ن. بخيت حسن، ع. جمعة حيدر، دراسة تأثيرالتطعيم بالمنغنيز Mnعلى الخصائص الطبوغرافية وبعض الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الخارصين ZnSالمحضر بتقنية الترسيب بالليزرالنبضي، مجلة جامعة كربلاء الموتمر العلمي الأول لكلية العلوم، الحجم،(2013).
[2] ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية CdO الرقيقة"، كلية التربية جامعة تكريت، العراق،(2013).
[3] ن. مصباحي، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصديرSnO_2المطعم بالألمنيوم Alبطريقة الرش الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2019).

[4] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister ,université d'eloued, (2013).
[5] A. Hafdallah, Etude du Dopage des Couche Mince de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique , Mémoire de magister, université de Constantine, (2007).

[6] ج. محمد صالح، ع. سالم إبراهيم، دراسة تأثير التلدين على الخصائص البصرية لأغشية [CuAlS28] الرقيقة، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد ،3العدد ،2العراق،(2009).
[7] ز. كنزة، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، ماستر أكاديمي، جامعة العربي بن مهيدي، أم البواقي،(2016).

[8] w. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couche mines de SnO2, thèse de doctorat, Université de limoges, (2009)

[9]ح. مهى، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف ،Spin Caotingماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي،(2019).

[10] S. TRICOT, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, université d'Orléans, (2008) .
[11] L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Matérials: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).
[12] L. Bornstein. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties, part3, Vol 34. Springer, (2004).

[13]ع. حبيب عمران، ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على شكل اغشيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزياويه للمواد المحضرة، مجلة جامعة الكوفة، المجلد ،2العدد 2، (2010).
[14]غ. حردان ذياب، ص. عايد نجم، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أوكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد ،22العدد(2017)،12.
[15]ش. مصري، ع. الزغبي، ب. عباس، تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة YIGبتقنية، SOL-GEL مجلة

جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 30،العدد 2 ،(2014).
[16]م. الحامض، ع. مالك، م. غياث، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات العلوم الاساسية ، المجلد 39،العدد1، (2013).

[17] I. Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de forms complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, these de doctorat, Université Paris Sud – XI,(2003) .
[18] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M Martinez Duart, J. Jiménez, CdSdoped-MOR type zeolitecharacterization, Solid State Electronics, Vol. 43,N.6, p. 1171-1175, (1999).

[19]نور محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري،رسالة ماجيستير علوم في الفيزياء، جامعة ديالي، العراق،(2012).

[20] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, (1986).
[21] S. Manual Minerals, Powder diffraction Files, joint committee on powder diffraction standares, USA , (2003).

[22] مجلةAl: ZnOم. شهاب احمد، "تأثير السمك والتلدين على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية ، 290-306، (2018). ص1العدد ،27علوم الرافدين، المجلد ،
[23] المحضرةNiOس. سلمان جياد، أ. احمد كامل، أ. زيد عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية العدد3،10بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، كلية التربية الجامعة المستنصرية وكلية العلوم جامعة ديالي،الحجم ، (2014).

[24] A. Derbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), Thèse de Magister, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2011).
[25] S. Sagadevan, J. Podder, optical and electrical properties of nanocrystalline SnO_2 thin films synthesized by chemical bath deposition method, soft nanoscience letters, vol . 5, p.55-64, (2015).
[26] S. benhamida, J. Podder, caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickle (NiO) Elaboré par spray pyrolyse, these de doctorat, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2018)

الفصل الثالث

العمل التجريبي والنتائج

III-1- المقدمة:

يعتبر أكسيد النيكل أحد أهم مواد أشباه الموصلات في المجال البيئي نظرًا لقدرته على الكشف عن الغازات السامة [1]. لأكسيد النيكل (NiO) عدة تطبيقات مختلفة في مجال الإلكترونيك، والإلكترونيات الضوئية، والطاقة البيئية المتجددة مثل المستشعرات، وأقطاب الخلايا، والأجهزة الكهروحرارية، والخلايا الشمسية الصبغية (DSSCs) وشاشات العرض [2- 8]. يتم استخدامه لإيجاد مادة مناسبة ذات خصائص محسنة لعدة تطبيقات منها صنع مستشعارات أو حساسات للكشف عن الغازات في المحيط حولنا مثل أكسيد النيتروجين وأكسيد الكبريت وأول أكسيد الكربون السام وثاني أكسيد الكربون وغيرها. في درجات الحرارة العالية معروف طبيعيا أن أشباه النواقل تتمتع بالشفافية الضوئية العالية والناقلية الكهربائية الجيدة. فإن البحث عن تحسين هذه الخواص أمر مهم، لذلك تم إجراء العديد من الدراسات لإثبات أن أكسيد النيكل يتمتع بشفافية ضوئية عالية وناقلية كهربائية جيدة في درجات حرارة مختلفة. تحتوي أغشية NiO الرقيقة على فجوة نطاق عريضة تتراوح من 3.5eV إلى 4.3eV [9- 10].

يستخدم أكسيد النيكل كأغشية رقيقة والتي يمكن ترسيبها بعدة طرق بما في ذلك epitax الحزمة الجزيئية(MBE) والترسيب بالليزر النبضي (PLD) ، وترسيب البخار الكيميائي وطرق الرش التي منها تقنية الرش الكيميائي الحراري [11- 17]. استخدمت أغشية NiO الرقيقة المطعمة بالزنك أو الكوبالت لتعزيز الخواص البصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة المترسبة. للبحث عن جودة المواد الأرضية النادرة بسبب زيادة أو نقصان طاقة الفجوة وتوسيعها.

في هذا العمل ، قمنا بإعداد أغشية رقيقة NiO نقية ومطعمة بالفضة Ag بنسب مختلفة (0. 2. 4. 6. 8%) ذات الصيغة الكيميائية $Ni_{1-x}Ag_xO$ باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري على ركيزة زجاجية درجة حرارتها 480°C لمدة 7 دقائق متقطعة، ودرسنا تأثير التطعيم على الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة $Ni_{1-x}Ag_xO$.

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

تم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالفضة $Ni_{1-x}Ag_xO$ على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث استعملنا أسيتات النيكل $(Ni(CH_3.CO_2)_2.4H_2O)$ وهي على شكل مسحوق ذات لون أخضر كمصدر للنيكل، واستعملنا أسيتات الفضة $(Ag(CH_3.CO_2)_2)$ وهي على شكل مسحوق ذات لون أبيض إلى رمادي كمصدر للفضة

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

- أنواع المواد الأولية.

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

III-2-1- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النيكل:

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول أسيتات النيكل ($Ni(CH_3.CO_2)_2.4H_2O$) وأسيتات الفضة ($Ag(CH_3.CO_2)_2$) بتركيز مولي نفسه للمحلولين 0.05mol/l . كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط نذكر:

- درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 480°C.
- تدفق الرش 5.71 ml/min .
- المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة 15 cm.
- الضغط حوالي 1.5bar.
- الرش لا يكون متواصل بل يكون متقطع من أجل رجوع درجة حرارة العينة إلى قيمتها الأصلية تجنبا لبرودتها.

والجدول (III-1) يوضح باقي الشروط التجريبية المتبعة.

الجدول (III-1): *بعض الشروط التجريبية المتبعة لتحضير الأغشية الرقيقة.*

N	X	$NI_{1-x}\ Ag_x\ O$	V_{argent} (ml)	V_{nickel} (ml)	t (min)	$C_{nickel}=C_{argen}$ (mol/l)	T (°C)
1	0	$Ni_1\ O$	0	40	7	0.05	480
2	0.02	$Ni_{0.98}\ Ag_{0.02}\ O$	0.8	39.2	7	0.05	480
3	0.04	$Ni_{0.96}\ Ag_{0.04}\ O$	1.6	38.4	7	0.05	480
4	0.06	$Ni_{0.94}\ Ag_{0.06}\ O$	3.2	36.8	7	0.05	480
5	0.08	$Ni_{0.92}\ Ag_{0.08}\ O$	4.8	35.2	7	0.05	480

III-2-2- تحضير الركائز الزجاجية:

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (CITOPLUS- REF-0302-0004) لها أبعاد (7.5cm*2.5cm)، حيث تم تنظيف هذه الركائز للتخلص من الرواسب بمراحل عدة، أولها غسلها بالماء والصابون ثم بالماء المقطر ثم بحمض كلور الماء ثم بالايثانول وأخيرا بالماء المقطر مرة أخرى لضمان جودة التنظيف، لأن وجود هذه الرواسب يؤثر في خواص الأغشية المحضرة.

III-2-3- ترسيب الأغشية:

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

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة 480°C وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ بعد ما يتم التسخين، باستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، فيتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة.
- ✓ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنبا لبرودتها بل نترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة، وذلك لتجنب كسرها والسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية التفاعل والنمو البلوري للحصول على غشاء أقل عيوب بلورية.
- ✓ وأخيرا بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حامل الركيزة حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاجة أو تشققها.

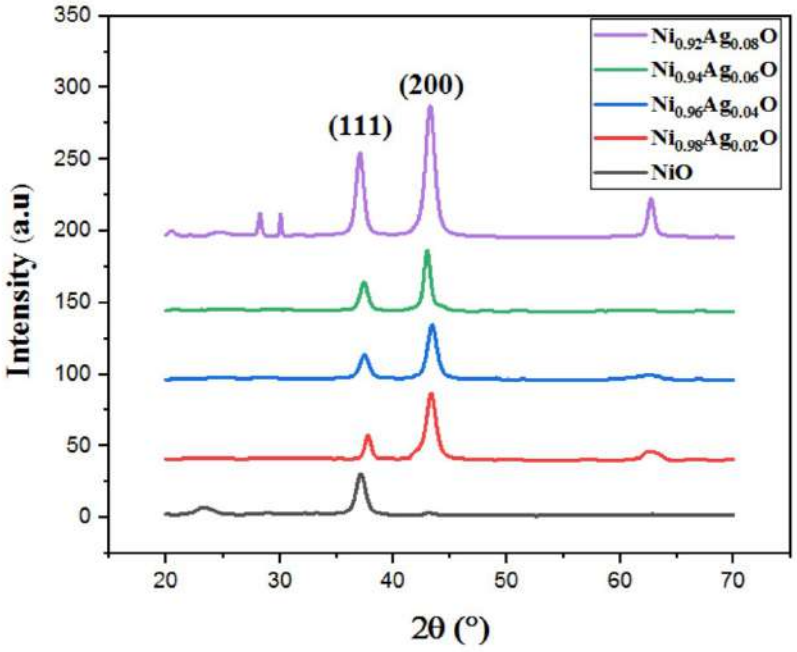
III-3- تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل $Ni_{1-x}Ag_xO$ من خلال استخدام تقنية حيود الأشعة السينية X-Rey Diffraction لـ (XRD.Bruker AXS-8D) طوله الموجي (λ_{CuKa}=0.15406nm) عن طريق تغير زاوية المسح 2θ بين (°20-70) لمدة ساعة. ولقياس النفاذية استخدمنا جهاز التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية في مجال الطول الموجي (300-900nm) وهو (Shumatzu 1800)، ثم حساب المقاومية الكهربائية بجهاز المسابر الأربعة، حيث تم قياس جميع الخصائص في درجة حرارة الغرفة.

III-3-1- تحديد الخصائص البنيوية:

بطريقة حيود الأشعة السينية يتم تحديد الخواص البنيوية للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ المحضرة. في الشكل (III-1) تشير أطياف XRD إلى أن الأغشية الرقيقة لـ $Ni_{1-x}Ag_xO$ ذات بنية مكعبة متعددة البورات وفق المرجع JCPDS) No. 73-1519) [18]. يوضح الشكل (III-1) انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة $Ni_{1-x}Ag_xO$ أنه يحتوي على قمتين عند زاوية الحيود °37.29 و°43.09 تتوافق مع المستويين البلوريين (111) و (200) على الترتيب، نلاحظ أن موضع القمم متوافقًا مع ما وجده عبد الرحمان وزملاء في المرجع [19]. كما يتضح أن القمتين (111) و (200) تزداد شدتهما وحدتيهما مع زيادة نسبة التطعيم. تحصلنا على أكبر شدة وأكثر حدة للغشاء المطعم بالنسبة 8% ، مما يشير إلى أن التطعيم بهذه النسبة يشير إلى

الحصول على أحسن تبلور مقارنة بالأغشية الأخرى. تم تحديد المعلومات البنيوية للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ الملخصة في الجدولين (III-2) و (III-3) من خلال حيود الأشعة السينية.



الشكل (III-1): *مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة* $Ni_{1-x}Ag_xO$.

تم حساب الثوابت الشبكية للأغشية الرقيقة النقية والمطعمة بالفضة من أنماط XRD باستخدام العلاقة (III-1) ،مع العلم أن البنية مكعبة أي (a=b=c) [20].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad (1 - \text{III})$$

حيث h و k و l هي معاملات Miller للمستويات البلورية، a يمثل ثابت الشبكية، و d_{hkl} هي التباعد بين المستويات البلورية.

تم حساب متوسط الحجم البلوري G للمستويين البلوريين (111) و (200) للأغشية الرقيقة باستخدام معادلة Debye–Scherrer [21].

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2 - \text{III})$$

حيث G يمثل الحجم البلوري، $\beta_{1/2}$ تمثل منصف عرض القمة (FWHM)، θ تمثل زاوية براج لقمم الانعراج و λ هو الطول الموجي للأشعة السينية (λ=0.15406nm).

استخدمنا قانون براج حتى نتمكن من تحديد المسافة بين المستويات البلورية d وهذا القانون يُعطى على النحو التالي.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (3 - \text{III})$$

حيث n عدد صحيح (n = 1) وθ تمثل نصف زاوية الحيود أو الانعراج. تم توضيح المسافة d لكل غشاء للمستويين البلوريين (111) و (200) في الجدولين (III-2) و(III-3).

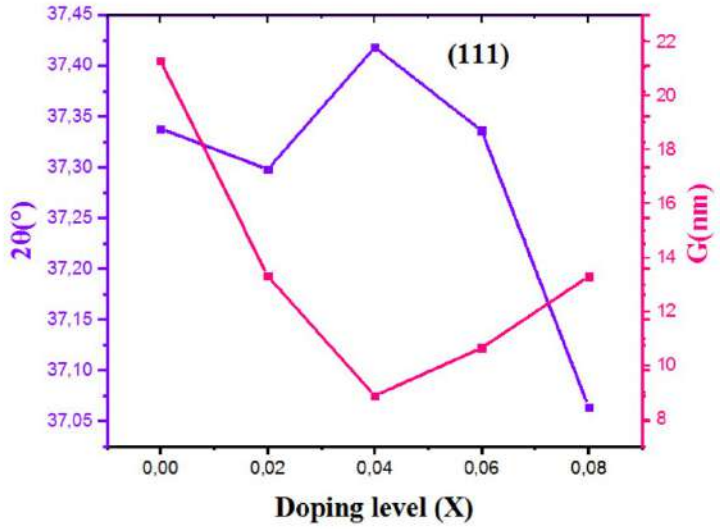
الجدول (III-2): *جدول يلخص معلومات بلورية للأغشية المحضرة $Ni_{1-x}Ag_xO$ للمستوى (111).*

X	2θ(°)	d(nm)	$\beta_{1/2}$ (°)	G(nm)	a(nm)
0	37.3381	0,24076	0.3936	21.3143	0,417009
0.02	37.2981	0,241009	0.6298	13.319	0,41744
0.04	37.4183	0,240263	0.9446	8.88342	0,416147
0.06	37.3362	0,240772	0.7872	10.6571	0,41703
0.08	37.0637	0,24248	0.6298	13.3098	0,419987

الجدول (III-3): *جدول يلخص معلومات بلورية للأغشية المحضرة $Ni_{1-x}Ag_xO$ للمستوى (200).*

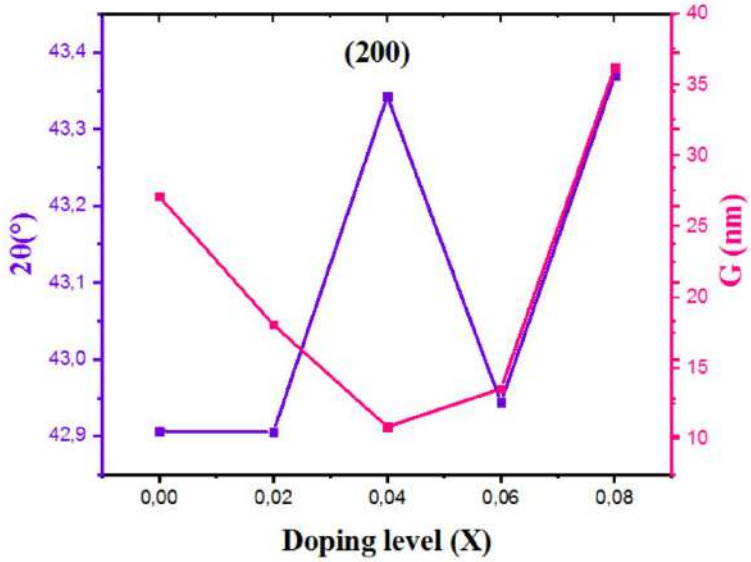
X	2θ(°)	d(nm)	$\beta_{1/2}$ (°)	G(nm)	a(nm)
0	42.9067	0,210714	0.3149	27.1177	0,421428
0.02	42.9053	0,21072	0.4723	18.0803	0,421441
0.04	43.3430	0,208693	0.7872	10.8641	0,417386
0.06	42.9439	0,21054	0.6298	13.5606	0,42108
0.08	43.3698	0,20857	0.2362	36.2109	0,417141

يوضح الشكلين (III-2-a) و(III-2-b). تغيرات كلا من الحجم البلوري وزوايا الحيود بدلالة نسبة التطعيم للمستويين البلوريين (111) و(200) على الترتيب. تشير هذه النتائج إلى أن الغشاء المطعم بالنسبة 4% هو الغشاء الرقيق $Ni_{0.96}Ag_{0.04}O$ الذي يملك أقل حجم بلوري، وقد وجدت هذه النتائج مماثلة في المراجع [22-23-24].



الشكل (a-2-III): *مخطط يوضح تغيرات G و 2θ للأغشية $Ni_{1-x}Ag_xO$ المحضرة بدلالة نسبة التطعيم للمستوى البلوري (111).*

في الشكل (a-2-III) لاحظنا أن زوايا الحيود للمستوى (111) تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم من 0.04 إلى 0.08 حيث تم تناقص الحجم البلوري للمستوى (111) للقيمة الدنيا 8.88nmعند نسبة التطعيم 4%.



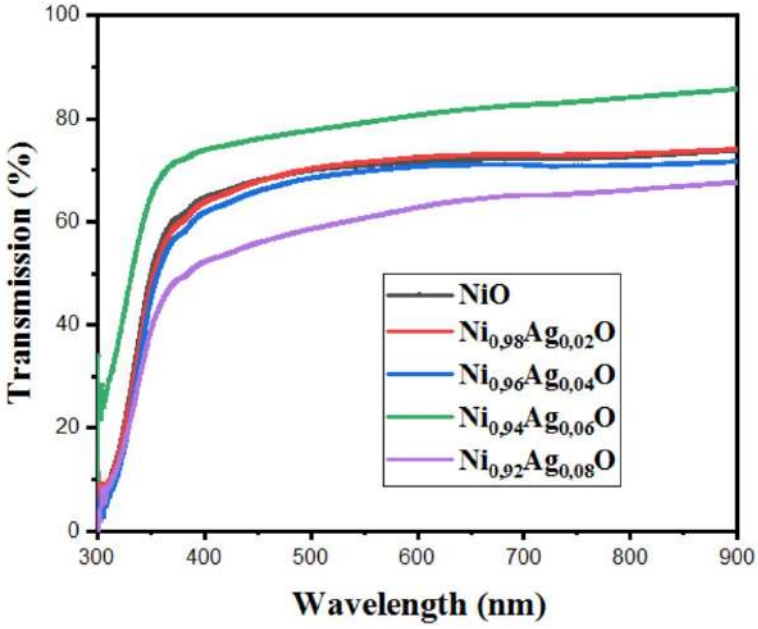
الشكل (b-2-III): *مخطط يوضح تغيرات G و 2θ للأغشية $Ni_{1-x}Ag_xO$ المحضرة بدلالة نسبة التطعيم للمستوى البلوري (200).*

في الشكل (III-2-b) نلاحظ أن زوايا الحيود للمستوى (200) انخفضت وزادت وانخفضت مع زيادة نسبة التطعيم x للوصول إلى القيمة الدنيا التي تم الحصول عليها عند (X=0.04) . ولكن لوحظ أن الحجم البلوري للمستوى البلوري (200) ينخفض إلى أصغر قيمة 10.46nm عند نسبة التطعيم 4%.

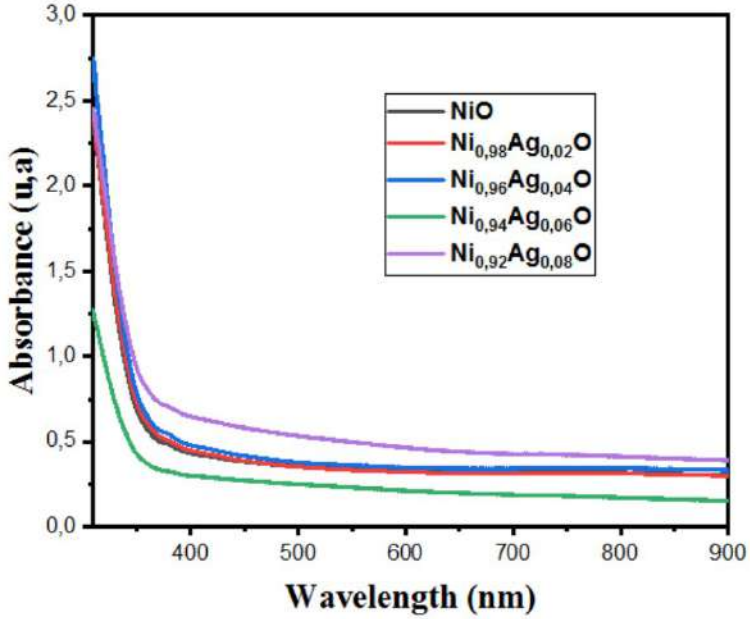
III-2-3- تحديد الخصائص الضوئية:

تم إجراء التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة المحضرة $Ni_{1-x}Ag_xO$ عن طريق قياس النفاذية والامتصاص في مجال الطول الموجي من 300nm إلى 900nm ، كما هو موضح في الشكل (III-3). نلاحظ أن متوسط شفافية كل الأغشية في حدود 75% في المجال المرئي للطول الموجي، حيث تعتبر شفافية هذه الأغشية ممتازة مقارنة بشفافية أغشية أكسيد النيكل الموجودة في حدود 40% و 80% في المرجعين [25-26]. كما نستنتج أن التطعيم بالفضة له نتيجة جيدة في تحسين الخواص الضوئية لأنه أظهر شفافية عالية تقدر بـ 85% عند نسبة التطعيم 6%. كما نلاحظ أيضا وقوع حافة الامتصاص لهذه الأغشية بين 320nm و 370nm.

يبين الشكل (III-4) تغيرات نسبة الامتصاص للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$، كما نلاحظ من خلاله تغيرات حافة الامتصاص بوضوح في مجال الطول الموجي أقل من 400nm.



الشكل (III-3): *مخطط أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل* $Ni_{1-x}Ag_xO$.



الشكل (III-4): *مخطط أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل* $Ni_{1-x}Ag_xO$.

تم تحديد الامتصاصية وطاقة الفجوة E_g للأغشية الرقيقة المصنعة $Ni_{1-x}Ag_xO$ بالعلاقتين التاليتين [27-28].

$$A = \alpha d = -\ln T \qquad (4-III)$$

$$(Ah\upsilon)^2 = C\left(h\upsilon - E_g\right) \qquad (5-III)$$

حيث A يمثل الامتصاص وhu هي طاقة الفوتون وd يمثل سمك الغشاء وT النفاذية لأغشية $Ni_{1-x}Ag_xO$ وC ثابت، وE_g طاقة الفجوة لأشباه الموصلات بوحدة (eV) وطريقة تحويلها بالعلاقة التالية:

$$h\upsilon(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \qquad (6-III)$$

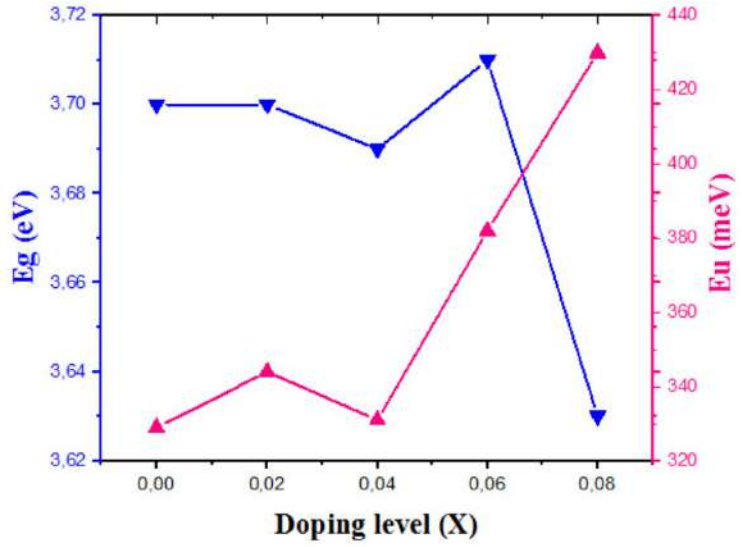
تم تحديد أيضا الاضطراب أو طاقة ايرباخ E_u لوصف ترتيب العيوب من خلال العلاقة (7-III) [29-30]:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right) \qquad (7-III)$$

يوضح الشكل (5-III) تغيرات كلا من طاقة الفجوة Eg وطاقة ايرباخ Eu للأغشية الرقيقة المصنعة $Ni_{1-x}Ag_xO$ بالنسبة لنسبة التطعيم x. نلاحظ أن طاقة الفجوة لكل الأغشية أقل من

3.73eV. حيث انخفضت وازدادت ثم انخفضت مع زيادة نسبة التطعيم من 3.63eV إلى .
3.71eVيمكن تفسير التناقص في قيمة طاقة الفجوة للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ إلى أقل قيمة عند نسبة التطعيم 8% من خلال تأثير الحبس الكمي الناتج عن تناقص الحجم البلوري للأغشية الرقيقة.

كما يتضح من الشكل (III-5) أيضا تغيرات طاقة ايرباخ بعكس تغيرات طاقة الفجوة تماما، وله نفس تفسير تغيرات طاقة الفجوة، لأن دوما زيادة طاقة الفجوة يناسبها نقصان في طاقة ايرباخ والعكس صحيح، كما أنها مرتبطة أيضا بتغيرات قيم الحجم البلوري.



الشكل (III-5): *مخطط يوضح طاقة الفجوة وطاقة ايرباخ للأغشية* $Ni_{1-x}Ag_xO$ *المحضرة بدلالة نسبة التطعيم .*

III-3-3- تحديد الخصائص الكهربائية:

تم استخدام طريقة المسابر الأربع أو كما تسمى النقاط الأربع لتحديد الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ المصنعة، وهي تعتمد على قياس المقاومة السطحية للأغشية R_{sh} بالعلاقة (III-8):

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \qquad (8-III)$$

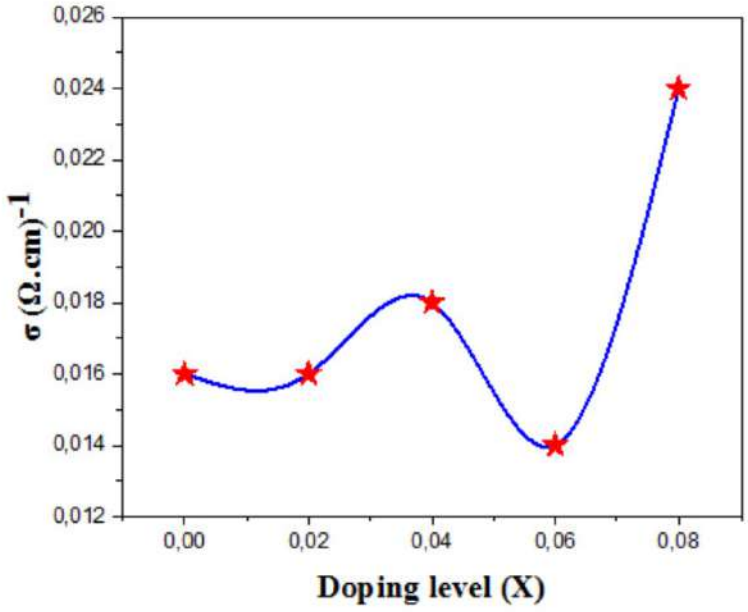
حيث I هو شدة التيار المطبق وV هو فرق الكمون المقاس.

وبعد ذلك يتم حساب الموصلية الكهربائية σ أو المقاومية الكهربائية ρ بالعلاقة التالية:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{d.R_{sh}} \qquad (9-III)$$

يوضح الشكل (III-6) تغيرات الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة المصنوعة من أكسيد النيكل بدلالة نسبة التطعيم بالفضة. نلاحظ تزايد الموصلية الكهربائية بزيادة نسبة التطعيم حتى 8% حيث حصلنا على أقصى قيمة للناقلية والتي قدرت بـ $(0.024(\Omega.cm)^{-1})$، يمكن تفسير الزيادة في الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ بإزاحة الإلكترونات وتشكيل الجزيء NiAgO على السطح.

ما تبينه الأشكال (III-6-5-2-6) من تناقص في الحجم البلوري للحبيبات وانخفاظ في طاقة الفجوة وزيادة في طاقة ايرباخ وزيادة في الناقلية الكهربائية ما هو إلا دليل على التبلور الجيد للأغشية المصنعة وفقا لما يتناسب مع المراجع [31].



الشكل (III-6): *مخطط يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية للأغشية المصنعة حسب نسبة التطعيم.*

III-4- الخلاصة:

في هذه الدراسة تم ترسيب الأغشية الرقيقة المصنوعة من أكسيد النيكل المطعم بالفضة بنسب متفاوته (0. 2. 4. 6. 8%) بنجاح على ركيزة زجاجية بواسطة تقنية الرش الحراري الكيميائي للمحلول المحضر انطلاقا من أسيتات النيكل وأسيتات الفضة. تمتاز الأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ بشفافية عالية في المجال المرئي من الأطوال الموجية. يتراوح التباين في طاقة الفجوة الضوئية بين 3.63eV و 3.71eV. كما يتراوح التباين في طاقة ايرباخ بين 329meV و 430meV.استنتجنا من هذه الدراسة أن الغشاء الرقيق $Ni_{0.92}Ag_{0.08}O$ له أكبر قيمة لطاقة ايرباخ وأصغر قيمة لطاقة الفجوة الضوئية، كما يتمتع بأقصى قيمة للناقلية الكهربائية أيضًا. أما الغشاء الرقيق $Ni_{0.96}Ag_{0.04}O$ يملك أصغر قيمة للحجم البلوري 21.1471nm . يشير حيود الأشعة

السينية XRD للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ إلى أن الأغشية المحضرة ذات بنية مكعبة متعددة البلورات.

ما تبينه الأشكال السابقة من تناقص في الحجم البلوري للحبيبات وانخفاض في طاقة الفجوة وزيادة في طاقة ايرباخ وزيادة في الناقلية الكهربائية ما هو إلا أكبر دليل على التبلور الجيد للأغشية المصنعة، كما لاحظنا أن التطعيم في كل نسبة يحسن خاصية.

مراجع الفصل الثالث

[1] Verma V and Katiyar M 2013 Effect of the deposition parameters on the structural and magnetic properties of pulsed laser ablated NiO thin films. Thin Solid Films 527: 369–376
[2] Chen S C, Kuo T Y, Lin Y C and Lin H C 2011 Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films. Thin Solid Films 519: 4944–4947
[3] Sharma R, Acharya A D, Shrivastava S B, Patidar M M, Gangrade M, Shripathi T and Ganesan V 2016 Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis. Optik 127: 4661–4668
[4] Benramache S and Aouassa M 2016 Preparation and Characterization of p-Type Semiconducting NiO Thin Films Deposited by Sol–Gel Technique. Journal of Chemistry and Materials Research 5(6): 119–122
[5] Dendouga S, Benramache S and Lakel S 2016 Influence of film thickness on optical and electrical properties of Nickel Oxide (NiO) thin films. Journal of Chemistry and Materials Research 5(4): 78–84
[6] Dini D, Halpin Y, Vos J G and Gibson E A 2015 The influence of the preparation method of NiO x photocathodes on the efficiency of p-type dye-sensitized solar cells. Coordination Chemistry Reviews 304–305: 179–201
[7] Cai G F, Gu C D, Zhang J, Liu P C, Wang X L, You Y H and Tu J P 2013 Ultra fast electrochromic switching of nanostructured NiO films electrodeposited from choline chloridebased ionic liquid. Electrochimica Acta 87: 341–347
[8] Nwanya A C, Offiah S U I, Amaechi C, Agbo S, Ezugwu S C, Sone B T, Osuji R U, Maaza M and Ezema F I 2015 Electrochromic and electrochemical supercapacitive properties of Room Temperature PVP capped Ni(OH)2 /NiO Thin Films. Electrochimica Acta 171: 128–141
[9] Romero R, Martin F, Ramos-Barrado J R and Leinen D 2010 Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis. Thin Solid Films 518: 4499–4502
[10] Chtouki T, Soumahoro L, Kulyk B, Bougharraf H, Kabouchi B,

Erguig H and Sahraoui B 2017 Comparison of structural, morphological, linear and nonlinear optical properties of NiO thin films elaborated by Spin-Coating and Spray Pyrolysis. Optik 128: 8–13
[11] Deokate R J, Kalubarme R S, Park C J and Lokhande C D 2017 Simple Synthesis of NiCo2O4 thin films using Spray Pyrolysis for electrochemical supercapacitor application: A Novel approach. Electrochimica Acta 224: 378–385
[12] Yu Y, Li X, Shen Z, Zhang X, Liu P, Gao Y, Jiang T and Hua J 2017 Restrain recombination by spraying pyrolysis TiO2 on NiO film for quinoxaline-based p-type dye-sensitized solar cells. Journal of Colloid and Interface Science 490: 380–390
[13] Offiah S U, Nwodo M O, Nwanya A C, Ezugwu S C, Agbo S N, Ugwuoke P U, Osuji R U, Malik M and Ezema F I 2014 Effects of post-thermal treatments on morphological and optical properties of NiO/Ni(OH)2 thin films synthesized by solution growth. Optik 125: 2905–2908
[14] Chen S C, Kuo T Y, Lin Y C, Hsu S W and Lin H C 2013 Effect of palladium content on microstructures, electrical and optical properties of NiO films by rf sputtering. Thin Solid Films 549: 50–53
[15] Xia X H, Tu J P, Zhang J, Wang X L, Zhang W K and Huang H 2008 Morphology effect on the electrochromic and electrochemical performances of NiO thin films. Electrochimica Acta 53: 5721–5724
[16] Castro-Hurtado I, Herra´n J, Mandayo G G and Castan˜o E 2011 Studies of influence of structural properties and thickness of NiO thin films on formaldehyde detection. Thin Solid Films 520: 947–952
[17] Zaouche, C. Aoun, Y. Benramache, S. Gahtar, A.: Synthesis and characterization of deposited NiO thin films by spray pyrolysis technique. Scientific Bulletin of valahia University materials and mechanics 17(17), 27–32 (2019).

[18] J. Cao, Z. Wang, R. Wang, S. Liu, T. Fei, L. Wanga, T. Zhang, Synthesis of core–shell α-Fe2O3@NiO nanofibers with hollow structures and their enhanced HCHO sensing properties, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 5635–5641.
[19] M. Abdur Rahman, R. Radhakrishnan, R. Gopalakrishnan, Structural, Optical, Magnetic and antibacterial properties of Nd doped

NiO nanoparticles prepared by co-precipitation method, J. Alloys Comp. (2018), https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.298.
[20] A.F. Saleh, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, Int. J. Appl. Innov. Eng. Manag. 2 (2013) 16–21.
[21] S. Benramache, S. Gareh, B. Benhaoua, A. Darsouni, O. Belahssen, H. Ben Temam, Fabrication and characterisation of ZnO thin film by sol–Gel technique, J. Chem. Mater. Res. 2 (2) (2015) 59–62.

[22] N. Beji, M. Reghima, M. Souli, N.K. Turki, Effect of nitrogen annealing on the structural, optical and photoluminescence properties of In2O3 thin films, J. Alloys 675 (2016) 231–235.
[23] S. Chatterjee, S.K. Saha, A.J. Pal, Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu2O thin-films grown through SILAR technique, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 147 (2016) 17–26.
[24] F.J. Garcia-Garcia, P. Salazar, F. Yubero, A.R. González-Elipe, Non-enzymatic Glucose electrochemical sensor made of porous NiO thin films prepared by reactive magnetron sputtering at oblique angles, Electrochim. Acta 201 (2016) 38–44.
[25] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, B. Ul Haq, Y.Q. Fu, Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 59 (2016) 726–737.
[26] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO:In thin films prepared by ultrasonic spray technique, Superlatt. Microstruct. 52 (2012) 1062–1070.[27] Ukoba, K.O., Eloka-Eboka, A.C., Inambao, F.L., Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 2900-2915.
[28] Iftimie, S., Mallet, R., Merigeon, J., Ion, L., Girtan, M., Antohe, S., On the structural, morphological and optical properties of ITO, ZnO, ZnO:Al and NiO thin films obtained by thermal oxidation, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 10 (2015) 221 -229.
[29] Diha, A., Benramache, S., Benhaoua, B., Transparent nanostructured Co doped NiO thin films deposited by sol–gel

technique, Optik, 172 (2018) 832-839
[30] Daranfed, W., Aida, M.S., Hafdallah, A., Lekiket, H., Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray, Thin Solid Films, 518 (2009) 1082–1084.

[31] Zaouche C, Gahtar A, Benramache S, Derouiche Y, Kharroubi M, Belbel A, Maghni C and Dahbi L., The determination of urbach energy and optical gap energy by many methods for Zn doped NiO thin films fabricant semiconductor by spray pyrolysis. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 17 (2022), 1453-1461.

الخلاصة العامة

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

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل NiO النقي والمطعم بالفضة Ag بنسب تطعيم مختلفة (0.2.4.6.8%) على ركائز زجاجية بإعتماد على تقنية الانحلال الكيميائي الحراري، تحت درجة حرارة 480^0C.

حيث استعملنا محلول أسيتات النيكل مصدرا للنيكل Ni بتركيز مولي 0.05 mol/L ومحلول أسيتات الفضة بنفس التركيز المولي السابق مصدرا لعنصر التطعيم، وقد تمت دراسة أثر التطعيم بالفضة في الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية XRD أن الأغشية المحضرة تمتعت ببنية مكعبة متعددة البلورات، وبالاتجاه السائد (111) لجميع الأغشية المحضرة، وقد وجد أن قيم القد الحبيبي تناقصت إلى أقل قيمة عند نسبة التطعيم بالفضة 4%.

سمحت الدراسة الضوئية للأغشية من خلال منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900)nm وقد وجد أنه أكبر قيمة للنفاذية عند نسبة التطعيم 6% والتي بلغت 85%. تغيرت قيم الفجوة الضوئية للأغشية المحضرة من 3.63eV إلى 3.71eV. وقد وجد أن قيم طاقة ايرباخ للأغشية المحضرة تغيرت من 329meV الى 430meV.

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

من خلال هذا العمل تبين أنه عند الزيادة في نسب التطعيم تتغير خواص المادة فقد أدت إلى تحسين الخصائص الضوئية عند نسبة التطعيم 6%، وذلك بزيادة شفافية أغشية أكسيد النيكل وتحسين الخصائص الكهربائية عند النسبة 8%، بزيادة الناقلية الكهربائية. أما الخصائص البنيوية فقد تحسنت عند نسبة التطعيم 4%.

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

الملخص:

تم ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالفضة بنسب متفاوتة (0. 2. 4. 6. 8%) بنجاح على ركيزة زجاجية بتقنية الرش الكيميائي الحراري باستخدام أسيتات النيكل وأسيتات الفضة بتركيز مولي 0.05mol/l لكل محلول. الهدف الرئيسي من هذا البحث هو دراسة تأثير التطعيم على تغير الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ المصنعة لأشباه النواقل. أشارت الأطياف الضوئية أن للأغشية الرقيقة $Ni_{1-x}Ag_xO$ شفافية عالية من 71% إلى 85% والتي تحققت عند التطعيم بنسبة 6% في المجال المرئي للأطوال الموجية. كان التباين في طاقة الفجوة الضوئية محصور بين 3.63eV و 3.71eV متغيرة بتغير نسبة التطعيم. كما كان التباين في طاقة ايرباخ محدود بين 329meV و 430meV. تمتع الغشاء الرقيق $Ni_{0.92}Ag_{0.08}O$ المحضر بنسبة التطعيم 8% بأقل قيمة لطاقة الفجوة وأكبر قيمة لطاقة ايرباخ. كما أشار حيود الأشعة السينية DRX أن جميع الأغشية المحضرة $Ni_{1-x}Ag_xO$ ذات بنية مكعبة متعددة البلورات. كما استخلصنا أيضا أن متوسط الناقلية الكيربائية لجميع الأغشية ($1.76*10^{-2}(\Omega.cm)^{-1}$).

Abstract:

The effect of Ag doping on structural, optical and electrical properties of $Ni_{1-x}Ag_xO$ thin films has been successfully deposited on glass substrate by spray pyrolysis technique. The main objective of this research is to study the change of the physical and optical properties of $Ni_{1-x}Ag_xO$ thin films fabricant semiconductor with different doping levels x are 0 at.%, 2 at.%, 4 at.%, 6 at.% and 8 at.%. The transmission spectra show that the $Ni_{1-x}Ag_xO$ thin films have a good optical transparency in the visible region from 71 to 85%. The optical gap energy of the $Ni_{1-x}Ag_xO$ thin films was varied between 3.63 and 3.71 eV. The urbach energy was varied between 329 and 430 meV. However, the Ni0.92Zn0.08O thin films have a few defects with minimum value of optical gap energy. XRD patterns of the $Ni_{1-x}Ag_xO$ thin films indicate that films are polycrystalline with cubic structure. The electrical conductivity of our films is in the order of ($1.76*10^{-2}(\Omega.cm)^{-1}$).