الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاع وطاقة

من إعداد:

غمام عمارة زهية

عياشي عمر صليحة

غربي سليمة

الموضوع

دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد النيكل المطعم بالباريوم

نوقشت يوم: 2021/06/27

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

ريحية غاني	أستاذ مساعد - أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	رئيسًا
باقي محمد	أستاذ محاضر - ب-	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	مناقشًا
غوقالي مبروك	أستاذ محاضر - ب -	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	مؤطرًا

الموسم الجامعي 2021/2020

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

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصّالحات، الحمد لله ما تناهى درب ولا ختم جهد ولا تمّ سعي إلا بفضله، الحمد لله على البلوغ والحمد لله على التّمام ثمّ الحمد لله على النّجاح والتميّز.

أهدي ثمرة جهدي هذا:

إلى والديّ ...عرفانا منّي بحق الأمومة والأبوّة وتكريما لهما واعتزازا بها: " غربي بلقاسم و تي زينب ".

إلى من هنّ سرّ قوتي وسبب فرحتي وسندي في الحياة إلى المؤنسات الغاليات أخواتي: "خديجة، مريم، ناجية، جميلة، سعيدة، حليمة، يمينة، عايدة".

إلى من حبّهم يجري في عروقي ويبتهج بذكراهم فؤادي إخوتي: " الأخضر، حسن، محمد".

إلى القلوب الطّاهرة الرقيقة و رياحين حياتي من ينادونني بعمتي أو خالتي.

إلى أخواتي اللواتي لم تلدهنّ أمي زوجات إخوتي: خضرة، وفاء.

إلى تلك الروح الطاهرة التي رحلت عن الدنيا ولم ترحل عن قلبي: **"بـــلال رحمه الله"**

إلى من تُوِّج بملك هذا القلب: " يونس"

إلى من تحلّو بالإخاء ، وتميّزوا بالوفاء والعطاء، إلى ينابيع الصدق الصّافي رفيقات دربي صديقاتي :"سعيدة، صليحة، عفاف، مريم، مروة، مروه، وردة، عواطف، شيماء، مفيده، أسماء، أميمة، فريال".

إلى كل أساتذتي الكرام والأفاضل و أخص بالذكر أستاذي بالمدرسة العليا للأساتذة بورقلة {**الدكتور محمد خالد احميدة بشكي**}رحمه الله وأسكنه فسيح جنانه.

أستاذي المشرف الذي منحني من وقته ولم يبخل علي بكل ما يستطيع به لمساعدتي، مثالا للعطاء اللامحدود ومثالا للصبر {**الدكتور مبروك غوقالي**}

و إلى كل من أدركهم شغاف قلبي ولم يدركهم شغاف قلمي.

سـلـيـمـة

الإهداء

إلى أعز الناس وأقربهم إلى قلبي والدي الكريمين حفظهما الله، اللذان كانا عونا لي . وكان لدعائهما المبارك أعظم الاثر في تسيير سفينة البحث حتى ترسو على هذه الصورة .

إلى الذين مهدو لنا طريق العلم والمعرفة إلى أهل الفضل الذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والتوجيه والارشاد إلى كل أساتذتي طيلة مشواري الدراسي وأخص بالذكر أستاذي المشرف "الدكتور غوقالي مبروك" ثبت الله أجرك.

إلى كل قسم العلوم الدقيقة وجميع دفعة ثانية ماستر"2021" بجامعة حمة لخضر- الوادي.

إلى الروح التي غادرتنا أستاذي الفاضل "الدكتور خالد احميدة بشكي رحمه الله ".

إلى الذين أمدوني بروح المثابرة والعمل الجاد فلن أنسى فضلهم عليا ما حييت أخوتي وأخواتي كل باسمه.

إلى شمعتين المضيئتين جدتيّ "أطال الله في عمرهما".

إلى كل أهلي وأقربائي الذين ساندوني في مشواري هذا.

إلى من إخترته سندا لحياتي إلى من ساندني وخط معي خطواتي، ويسر لي الصعاب. و وقوفي في هذا المكان ما كان ليحدث لولا تشجيعه لي زوجي "فيصل معمري".

إلى رفيقات المشوار اللاتي قاسمنني لحظاته رعاهم الله و وفقهم "سليمة غربي، زهية غمام".

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير، إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني أن لا أضيعهم صديقاتي كل باسمها خاصة رفيقات المدرسة العليا للأساتذة بورقلة.

إلى كل من أفادني أو استفدت منه، من قريب أو بعيد.

أهديكم ثمرة جهدي.

صليحة عياشي عمر

الإهداء

الحمد لله رب العالمين و الصلاة و السلام على أشرف المسلمين تم بعون الله إنجاز هذا البحث الذي أهديه:

إلى أمي و أبي الكريمين حفظكما الله لي.

إلى أخي الوحيد أطال الله في عمره و أخواتي.

إلى كل أساتذتي طوال مشواري الدراسي من البداية إلى النهاية و خاصة الأستاذ المشرف "غوقالي مبروك" جزاك الله عنا خير جزاء.

إلى جميع أقربائي و أصدقائي.

إلى جميع طلبة ثانية ماستر 2021.

زهية

شكر و تقدير

الفضل والمنة لك ربنا وفقتنا لإتمام هذا العمل فنحمدك حمدا لا يحصى ونثني على كمال ذاتك وعظيم صفاتك ما يليق بمقام سلطانك فلك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا.

يسرنا بعد انتهاءنا من هذا العمل المتواضع، أن نتقدم بجزيل شكرنا وعظيم امتناننا إلى أستاذنا الفـــاضل الـــــدكتور **"غوقالي مبروك"**، لتفـضله بالإشراف على هذا البحث ، وعلى سعة صدره وسمو أخلاقه وعلمه ومعرفته الواسعة بمجال هذا البحث ، فهو لم يبخل علينا بكل ما أوتي من علم، وكان حريصا على تقدم هذا البحث بصورة جيدة، له منا خالص التقدير والدعاء .

جعل الله ذلك في ميزان حسناته إن شاء الله

إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة المتكونة من: الأستاذ **ريحية غاني** رئيسا، والأستاذ **باقي محمد** مناقشا، والأستاذ **غوقالي مبروك** مؤطرا ، الذين تشرفنا بقراءتهم للبحث وتقييمهم له و نعتز بملاحظاتهم و تصويباتهم.

كما نتقدم بفائق الشكر والامتنان لكل من قدم لنا المساعدة من أعضاء مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية **LEVRES** بجامعة الوادي. كذا أعضاء مخبر **VTRS** ونخص بالذكر الطالبة "حفيظة ترعة".

كما لن ننسى شكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة واستقبلنا بصدر رحب.

في هذا المقام لا يمكن أن ننسى أساتذة قسم العلوم الدقيقة، فلهم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي، والشكر موصول أيضا إلى القائمين على إدارة كلية العلوم دقيقة قسم الفيزياء و لجميع الأساتذة الكرام في جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي
ودفعة فيزياء اشعاع وطاقة 2021 .

صليحة سليمة زهية

فهرس المحتويات

الإهداء..... I
شكر و تقدير III
فهرس المحتويات IV
فهرس الأشكال..... VII
فهرس الجداول..... X
فهرس الرموز XI
المقدمة العامة 2
مراجع المقدمة العامة..... 4

**** الجزء النظري ****

الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I-1- مقدمة..... 7
I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)..... 7
I-2-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 7
I-2-2- تصنيف أكاسيد المعادن وفقا لطبيعة المعادن وطبيعة التركيب..... 7
I-3- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة 8
I-3-1- الخصائص الكهربائية..... 8
I-3-2- الخصائص الضوئية..... 9
I-4- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة 14
I-5- أهم مميزات و خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 15
I-6- تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)..... 16
I-6-1- الحالة الذاتية..... 16
I-6-2- الحالة المطعمة..... 17
❖ التطعيم من نوع n..... 17
❖ التطعيم من نوع p..... 18

I-7- الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل.....19

❖ الإنتقالات الإلكترونية المباشرة 19
❖ الإنتقالات الإلكترونية غير المباشرة 20

I-8- أكسيد النيكل.....20

I-8-1- معدن النيكل(Ni).....20

I-8-2- أكسيد النيكل.....21

I-8-3- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO).....22

1- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO).....22

I-8-4- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل.....22

I-8-5- الخصائص الكهربائية.....23

I-8-6-الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).....23

I-8-7- خصائص الكيميائية لأكسيد النيكل(NiO).....24

I-8-8- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO).....24

I-9- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم و أكسيد الباريوم.....25

I-9-1- معدن الباريوم ($^{137}_{56}Ba$) 25

I-9-2- اكتشافه ووجوده في الطبيعة.....25

I-9-3- أكسيد الباريوم(BaO) 26

I-10- خلاصة الفصل الأول.....27

قائمة مراجع الفصل الأول 28

الفصل الثاني : طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

II -1- مقدمة 33

II -1- لمحة تاريخية 33

II -3- مفهوم الأغشية الرقيقة 33

II – 4- تطبيقات الأغشية الرقيقة 34

II -5- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....34

II -6- طرائق تحضير الأغشية الرقيقة 35

II -7- آليات نمو الأغشية الرقيقة 39

II- 8- تقنيات توصيف الطبقات الرقيقة.....42
II-8-1-الخصائص البنيوية.....42
II- 8-1-1- حيود الأشعة السينية.....42
II- 8-1-2- مبدأ حيود الأشعة السينية.....42
II- 8- 1-3 -المستويات الشبكية 42
II- 8-1-4 - قانون براغ 43
II- 8-1-5- جهاز انعراج الأشعة السينية 44
II- 8-1-6- المعلومات البنيوية 45
II-8-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....47
II-8-3- الخصائص الضوئية.....49
II- 8- 3-1 - التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.....49
II- 8- 3- 2- تحديد معامل الامتصاص.....50
II- 8- 3- 3- تحديد الفاصل الطاقي.....51
II- 8- 3- 4- تحديد طاقة أورباخ.....51
II- 8- 3- 5- قياس السمك وقرينة الإنكسار.....51
II- 9- خلاصة الفصل الثاني 52
قائمة مراجع الفصل الثاني 53

الجزء العملي

الفصل الثالث: الوصف التجريبي وعرض النتائج ومناقشتها

III-1- مقدمة 52
III-2- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.....52
III-2-1- التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.....53
III-2-2- تحضير الأغشية الرقيقة.....53
III-2-2 -1-الشروط والظروف التجريبية المعتمدة في تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالباريوم.....53
III-2-2 -2- تحضير الركائز الزجاجية 54
III-2-2 -3- تحضير محلول العينات غير المطعمة.....54

III-2-2 -4- تحضير محلول العينات المطعمة.....55
III- 2-2 -5- ترسيب الأغشية 56
III-3- خصائص الأغشية المحضرة 57
III -3-1- الخصائص البنيوية..... 57
III -3-1-1- انعراج الأشعة السينية 57
III -3-1-2- تحديد ثوابت الشبكة 57
III -3-1-3- القد الحبيبي 59
III -3-1-4- كثافة الإنخلاع والإنفعال المتوسط 61
III - 3-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء 62
III - 3 -3- الخصائص الكهروضوئية.....63
III – 3 -3- 1- النفاذية.....61
III – 3 -3- 2- الامتصاصية.....64 .....
III – 3 -3- 3- تحديد سمك الأغشية.....64
III – 3 -3- 4- معامل الامتصاصية 65
III – 3 -3- 5- الفاصل الطاقي 66
III – 3 -3- 6 - طاقة أورباخ 66
III – 3 -3– 7 - معامل الإخماد 67
III – 3 -3– 8 - معامل الإنكسار 68
III – 3 -3– 9 - التوصيلية البصرية.....69
III – 3 -3 - 10– ثابت العزل الكهربائي ε_1 الحقيقي والخيالي ε_2 70
خلاصة الفصل الثالث 71
قائمة مراجع الفصل الثالث 72

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
	الفصل الأول	
الشكل (I-1)	تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكم من λ_{gap} و λ_g (التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقي وإمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة).....	10
الشكل (I-2)	يوضح رسم تخطيطي لسويات الطاقة لنصف ناقل ذاتي.....	17
الشكل (I-3)	يوضح رسم تخطيطي لعصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b).....	18
الشكل (I-4)	يوضح أنواع الإنتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشر.....	20
الشكل (I-5)	البنية البلورية لأكسيد النيكل.....	22
الشكل (I-6)	الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل(NiO).....	23
الشكل (I-7)	يوضح مظهر الباريوم وتوزيعه الإلكتروني.....	25
الشكل (I-8)	يوضح البنية البلورية لأكسيد الباريوم (BaO).....	26
	الفصل الثاني	
الشكل (II-1)	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.....	35
الشكل (II-2)	مخطط يوضح الطرائق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....	36
الشكل (II-3)	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الانحلال الكيميائي الحراري.....	37
الشكل (II-4)	رسم توضيحي لمنظومة الرش المستعملة.....	39
الشكل (II-5)	رسم تخطيطي يوضح توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.....	40
الشكل (II-6)	رسم تخطيطي يوضح التحام الذرات.....	40
الشكل (II-7)	رسم تخطيطي يوضح مرحلتي النمو (a) و الالتحام (b) من مراحل نمو الأغشية الرقيقة.....	41
الشكل (II-8)	رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.....	43
الشكل (II-9)	رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين.....	43
الشكل (II-10)	جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم.....	45
الشكل (II-11)	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	45

الشكل (II-12) طريقة تحديد عرض منتصف القمة..... 46

الشكل (II-13) امتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 48

الشكل (II-14) مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 48

الشكل (II-15) مطياف (UV-VIS) المستعمل..... 49

الشكل (II-16) رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة..... 50

****الفصل الثالث****

الشكل (III-1) يوضح نترات النيكل و نترات الباريوم..... 57

الشكل (III-2) يوضح منظومة الرش المستعملة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة..... 58

الشكل (III-3) يوضح الركائز الزجاجية المستخدمة..... 59

الشكل (III-4) يوضح خطوات تحضير محلول نترات النيكل..... 60

الشكل (III-5) خطوات تحضير نترات الباريوم..... 61

الشكل (III-6) مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم 63

الشكل (III-7) منحني يبين تأثير التطعيم على ثابت الشبكة و القد الحبيبي..... 64

الشكل (III-8) البطاقة المرجعية (JCPDS-471049). 66

الشكل (III-9) العلاقة بين القد الحبيبي، متوسط الانفعال و كثافة الانخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم بنسب مختلفة 67

الشكل (III-10) طيف (FTIR)للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالباريوم 68

الشكل (III-11) أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم..... 69

الشكل (III-12) أطياف الامتصاصية بدلالة الطول الموجي..... 70

الشكل (III-13) تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل المحضرة 70

الشكل (III-14) منحنى تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة..... 71

الشكل (III-15) منحني تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم..... 72

الشكل (III-16) تغيرات الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم المختلفة.... 73

الشكل (III-17) تأثير التطعيم على معامل الخمود..... 73

الشكل (III-18) معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة..... 74

الشكل (III-19) التوصلية البصرية بدلالة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل..... 74

الشكل (III-20) منحني تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة الطاقة للأغشية المحضرة..... 75

الشكل (III-21) منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي بدلالة الطاقة لأغشية المحضرة..... 76

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
	الفصل الأول	
الجدول (I-1)	قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	9
الجدول (I-2)	يوضح مقارنة معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	15
الجدول (I-3)	يوضح بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	16
الجدول (I-4)	يوضح تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO).....	19
الجدول (I-5)	يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل.....	21
الجدول (I-6)	بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل.....	21
الجدول (I-7)	الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل(NiO).....	23
الجدول(I-8)	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).....	23
الجدول (I-9)	أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO).....	24
الجدول (I-10)	يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم.....	25
الجدول(I-11)	يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الباريوم في الشروط النظامية	26
	الفصل الثالث	
الجدول (III-1)	يوضح النسب الحجمية للمحلول المطعم.....	61
الجدول (III-2)	يوضح الترميز المعتمد لعينات النيكل المحضرة مع نسب تطعيمها بالباريوم.....	61
الجدول (III-3)	ملخص النتائج المتحصل عليها من إنعراج الأشعة السينية (DRX).	65
الجدول (III-4)	ملخص قيم الانخلاعات و الانفعالات المتوسطة.....	66
الجدول (III-5)	قيم السمك للأغشية المحضرة.....	69
الجدول (III-6)	تغير قيمة الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.....	71

الجدول (III-7) طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المحضرة..... 72

فهرس الرموز

❖الحروف اللاتينية:

F_{TC}	معامل الجودة (Ω^{-1})
T	النفاذية (%)
R	الانعكاسية (%)
I_R	شدة الضوء المنعكس (A)
A	الامتصاصية (%)
I_A	شدة الضوء الممتصة (A)
I_T	شدة الضوء النافذ (A)
I_0	شدة الضوء الواردة (A)
R_S	مقاومة السطح (Ω)
d	سمك الطبقة الرقيقة (nm)
q	الشحنة العنصرية للإلكترون (C)
n_v	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
r_0	هو نصف قطر بور (nm)
m^*	الكتلة الفعالة (Kg)
K	معامل الاخماد.
n	معامل الانكسار
h	ثابت بلانك (j.s)
v	فرق الجهد (v)
C	سرعة الضوء قي الفراغ ($3.10^8 m/s$)
N_e	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})
E_g^0	الفاصل الطاقة للمادة الأساسية (ev)
E_g	عرض الفاصل الطاقي (ev)
ΔE_g	مقدار الإزاحة للفاصل الطاقي (ev)
E_F	طاقة سوي فيرمي (ev)
E_C	طاقة سوي النقل
E_V	طاقة سوي التكافؤ
A	ثابت يعتمد على طبيعة المادة

E_g^{opt}	فجوة بصرية بوحدة (ev)
r	معامل أسي يحدد نوع الإنتقال
B	ثابت يعتمد على طبيعة المادة
$E_g^{'opt}$	فجوة بصرية بوحدة (ev)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (A^0)
a	ثابت الشبكة التجريبي (A^0)
a_0	ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة (A^0)
D	القد الحبيبي (nm)
E_U	طاقة أورباخ (ev)

❖الرموزاليونانية:

ρ	المقاومة الكهربائية للمادة $(\Omega.cm)$
μ	الحركية الكهربائية $(cm^{-1}v^{-1}s^{-1})$
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
σ	الموصلية $(\Omega^{-1}cm^{-1})$
λ	الطول الموجي (cm)
λ_g	طول موجة إمتصاص الفاصل الطاقي (nm)
λ_p	طول موجة إمتصاص البلازما (nm)
ν	تردد الموجات الضوئية
ν_p	تردد البلازما
ε'	السماحية الكهربائية النسبية
ε_0	سماحية الفراغ
θ	زاوية براغ $(^0)$
β	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (rad)
δ	كثافة الإنخلاعات $(Lines/m^2)$
ε	الانفعال المتوسط
$h\nu$	طاقة الفوتون الممتصة (ev)
α_0	معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا

❖ الاختصارات:

TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
BC	عصابة النقل (التوصيل)
BV	عصابة التكافؤ

CBD	ترسيب الحوض الكيميائي
CVD	الترسيب الكيمائي للأبخرة
PVD	الترسيب الفيزيائي بالبخار
$Ba:NiO$	أكسيد النيكل المطعم بالباريوم
XRD	انعراج الأشعة السينية
UV	الفوق بنفسجية
VIS	المرئية
FT-IR	تحويل فوريه للأشعة تحت الحمراء
FWHM	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة
JCPDS	البطاقة الدولية للقياسات

❖ **المؤشرات:**

hkl	قرائن ميلر

المقدمة العامة

المـــقدمـــــة العامـــــة

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد أو عدة نانومترات، و لأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، حقيقة سمكها المتناهي في الصغر لا يتعدى ($1\mu m$) وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا "فيزيائيا فريدا" يضاهي تركيب البلورات الأحادية أحيانا ، ويفوقها أحيانا أخرى [1]، وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها السائبة (Bulk)[2]. ولقد بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، إذ يعد هذا المجال من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة[3]. وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية[4].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن أغشية رقيقة تستخدم في مجالات شتى من التطبيقات الكهروضوئية و الإلكترونية كالخلايا الشمسية، الصمامات الباعثة للضوء، الكواشف و متحسسات الغاز[5، 6]، ومن أهم خصائصها المميزة الموصلية الكهربائية والشفافية الضوئية العالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي[7]. الأكاسيد الناقلة الشفافة عبارة عن أشباه موصلات مكونة من معدن متحد مع الأكسجين مثل (In_2O_3, SnO_2, NiO, ZnO)[4].

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية، وعلى اختلاف أنواع المواد ومواصفاتها وجدت الحاجة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائص الأغشية ومجالات تطبيقاتها. فهناك عدة طرق لترسيب الأغشية الرقيقة يعتمد بعضها على ترسيب الأغشية من الأوساط الغازية كما في طرق الترذيذ أو التبخير، أو من الأوساط السائلة كما في تقنية التحلل الكيميائي الحراري، ولتحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج إلى تكاليف باهظة. كذلك أدى إلى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيداً ومنها طريقة الانحلال الكيميائي الحراري، التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وذات مواصفات جيدة للدارسة، ويمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة لذلك اختيرت في هذا البحث.

تمتلك أغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الأخرى في مجال الاستخدامات التجارية، تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية ومن تطبيقاتها منها المتحسسات الغاز، كما تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية و في تطبيقات الخلايا الشمسية[8، 9].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كالشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغيرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات والبحوث على تطعيم (NiO) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب بعدة مواد من بينها(Zn، Co، Fe ، Cu) التي أدت إلى التغيير في الكثير من خصائصه الفيزيوكيميائية [10، 11].

ومن خلال هذا العمل سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية (NiO) النقية والمطعمة بالباريوم (Ba) بنسب مختلفة، والمحضرة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري.

في ما يلي يمكن أن نلخص فكرة هذا العمل من خلال ثلاث فصول كالآتي :

✓الفصل الأول:

ستتم فيه دراسة نظرية شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و سَيُتَطرق فيه إلى أهم خصائصها الكهربائية والضوئية وكذا أهم تطبيقاتها، ثم سنعرج إلى التعرف على أكسيد النيكل من حيث خصائصه الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة، ثم التعرف على أهم خصائص الباريوم (Ba) وأكسيد الباريوم (BaO).

✓الفصل الثاني:

سَيُتَناول في هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق تحضيرها بنوعيها الفيزيائية والكيميائية، بالإضافة إلى آليات نمو الطبقات الرقيقة وتقنيات توصيفها بجهاز انعراج الأشعة السينية وبمطياف الأشعة تحت الحمراء ومطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، و التعرف على مبدأ عمل كل منها، وذلك من أجل استغلالها في دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة.

✓الفصل الثالث:

سيعرض في هذا الفصل أهم النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها وكذا الشروحات و التفسيرات المصاحبة لها، حيث تقدم مجموعة من الاستنتاجات المهمة حول ما يقدمه التطعيم بالباريوم لأغشية أكسيد النيكل.

قائمة مراجع المقدمة العامة

[1] J. I. Ponkove, "Optical Processes in Semiconductors1sted", Prentice-Hall, Inc, New JERSEY , pp. (34-36), 1971.

[2] K. L. Chopra, S. Major, D .K. pandya, "Transparent Conductors Astatus Review Thin Solid Films", Vol. 1, p. 102 , 1983.

[3] A. Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France, 2004.

[4] O. Caporaletti, "Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films Solar Energy Material", Vol. 7, P. 65, 1982.

[5] R. Barnum, "Biotevhnology, An Introduction, 2nd Edition", Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.

[6] S. Yaou, "Novel transparent conductive materials: understanding and prediction", Masters Theses. 5428, 2011.

[7] J. D. R. Perez, G. Delgado, " Properties of ZnO:Al thin films obtained by the SolGel method", Modern Physics Letters B, Vol. 15, Nos. 17, 18, 19, P. 730, 2001.

[8] P. J. Durrant, "General and Inorganic Chemistry, 3rd ed", Bulter and Tanner Ltd, London, 684, 1964.

[9] ع، ح عمران، صـ ، حسون عبود، "منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، مقال. 2، رقم. 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.

[10] ع، ردينة صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.

[11] ع. دقة، ط. مصباحي، " تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

الجزء النظري

الفصل الأول

لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I-1- المقدمة:

إن تعدد وتنوع خصائص الأكاسيد الناقلة جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات التكنولوجية على حد سواء، فقد سرّعت في توسيع عدة مجالات منها مجال الخصائص الكهربائية والضوئية وكذلك البنيوية، ومن بين الأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر: أكسيد النيكل (NiO) وغيره.

وفي هذا الفصل سنقوم بدراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ومعايير اختيارها وكذا التعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد النيكل (NiO).

I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتمتع العناصر المعدنية عموما بتوصيل جيد للحرارة والكهرباء في درجة حرارة الغرفة[1]، للعناصر المعدنية خاصيتان كيميائيتان مميزتان: تكوين أكاسيد وتكوين هيدروكسيدات قاعدية، وذلك عندما يكون المعدن بدرجة أكسدة 1+ أو 2+[2].

و تتفاعل معظم المعادن مع الأكسجين لتصبح أكسيدا معدنيا وفق المعادلة التالية[3]:

$$\text{معدن} + O_2 \rightarrow \text{أكسيد المعدن} \qquad \textbf{(1-I)}$$

I-2-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

أكسيد المعدن بصفة عامة هو جسم مكون من ذرات فلز وذرات أوكسجين ($M1_xM2_yO_z$)، [3] بحيث:

M: هوالرمز الكيميائي للمعدن، O: رمز ذرة الأكسجين و x, y, z أعداد طبيعية.

I-2-2- تصنيف أكاسيد المعادن وفقا لطبيعة المعادن وطبيعة التركيب:

يمكن تصنيف أكاسيد المعادن وفقا لطبيعة التوصيل بواسطة الإلكترونات أو الثقوب، أو وفقا لطبيعة التركيب إلى صنفين :

أ- أكاسيد معادن بسيطة: بسيطة تحوي معدن واحد فقط (أكسيد الزنك ZnO، أكسيد القصدير SnO_2، أكسيد النيكل NiO).

ب- أكاسيد معادن مركبة (معقدة): تحتوي على أكثر من معدن (تيتانات الباريوم BaTiO3)[3].

- يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات لمواد معينة يتراوح سمكها بين عشرات النانومترات وبضع الميكرومترات[4، 5].

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فريدة من نوعها لتميزها بخاصيتين متناقضتين ظاهريا، وهما الموصلية الكهربائية والشفافية الضوئية[6].

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة تركيزا عاليا من الإلكترونات الحرة في حزمة التوصيل، هذه الإلكترونات الحرة ناتجة عن عيوب بنيوية سببها فراغات الأكسجين (Oxygène Vacances)، لها طاقة

فجوة واسعة (فاصل طاقي عالي) ما يجعلها من أشباه النواقل المنحطة، بمعنى أن مستوى فيرمي يقع بالقرب من نطاق التوصيل (BC)، أو حتى داخله إذا كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة عالية، وهذا يعني أن حزمة التوصيل مملوءة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل الـ (TCO) موصلة، بالإضافة إلى أن الفجوة الكبيرة (3-4 ev) تمنعها من امتصاص الفوتونات التي تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي، وهذا ما يجعلها شفافة للضوء المرئي[3، 7].

I-3- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تنقسم خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى خاصيتين اثنين؛ خصائص كهربائية وخصائص ضوئية:

I-3-1- الخصائص الكهربائية:

أ/- الموصلية:

الموصلية σ هي خاصية كهربائية معبر عنها بوحدة($\Omega^{-1}cm^{-1}$) وهي جداء كثافة حاملات الشحنة (n_v (cm^{-3}) والحركية $\mu(cm^{-1}v^{-1}s^{-1})$ والشحنة الكهربائية الأولية للإلكترون q كما تبينه المعادلة (I-2).

ومقلوب الموصلية تعرف بالمقاومية ρ ويعبر عنها بوحدة $\Omega.cm$ [8].

$$\sigma = q.n_v.\mu = \frac{1}{\rho} \qquad \textbf{(2-I)}$$

حيث:

q: الشحنة العنصرية للإلكترون (C).

n_v: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

ρ: المقاومية$(\Omega.cm)$.

ب/- المقاومية السطحية:

هي خاصية كهربائية لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وهي مقاومة السطح المعرَّفة على أنها نسبة المقاومية إلى سمك الطبقة الرقيقة، وتسمى أيضا المقاومة مربع، ويرمز لها بالرمز R_S ووحدتها هي (Ω)وفقا للعلاقة التالية[8،9]:

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

حيث:

ρ: المقاومية الكهربائية للمادة $(\Omega.cm)$.

d: سمك الطبقة (nm).

جـ/- الحركية μ :

لكي تكون المادة موصلة، فإنها تحتاج إلى كثافة معينة من حاملات الشحنة يسمى التركيز الحرج n_c. فعند قيم أقل من n_c تعتبر المادة عازلة، وعند قيم تفوق n_c تعتبر المادة موصلة[9].

يعرف المقدار n_c بمعيار Mott وتعطى عبارتها كالتالي[10]:

$$n_c^{\frac{1}{3}} \times r_0 \simeq 0.25 \qquad \textbf{(4-I)}$$

حيث:

r_0: هو نصف قطر بور، ويساوي $1.35\,nm$.

يتراوح التركيز الفعال لحاملات الشحنة لـ:(TCO) بين $10^{21} \sim 10^{20} cm^{-3}$

تؤثر حركية حاملات الشحنة على التوصيل الكهربائي، وتؤدي زيادتها إلى تحسين الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، تعتمد الحركية أساسا على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المواد، فكلما زاد تركيز حاملات الشحنة زاد انتشارها وتناقصت حركيتها نتيجة التصادم وبالتالي تقل الناقلية[9].

د/- الفاصل الطاقي:

يعرف الفاصل الطاقي (فجوة) بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ (BV) إلى قعر حزمة التوصيل(BC)، أو هو فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل[11]. ويتم حساب الفاصل الطاقي بالعلاقة التالية[11]:

$$E_g = E_C - E_V \qquad \textbf{(5-I)}$$

حيث:

E_g: عرض الفاصل الطاقي.

E_C: أدنى طاقة لحزمة النقل.

E_V: أعلى طاقة لحزمة التكافؤ.

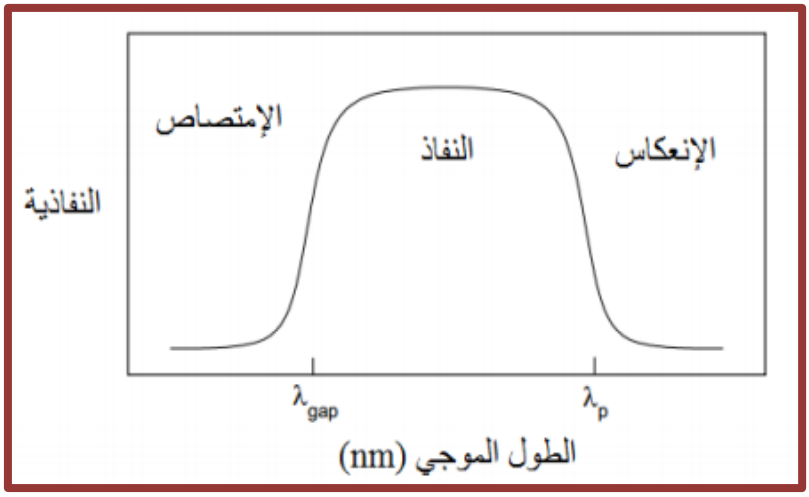
تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين$(3.1-4.6ev)$[12] وتتغير الفواصل الطاقوية لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا للتقنيات المستخدمة في ترسيبها كما يبينه الجدول (I-1):

الجدول(I-1): قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)	الفاصل الطاقي (ev)
SnO_2	$(3.7-4.0)\,ev$ [3،9]
ZnO	$3.27ev$ [7،9]
In_2O_3	$3.6ev$ [8]

I-2-3- الخصائص الضوئية:

إن وجود نافذة بصرية تغطي المجال المرئي بأكمله هو سمة من السمات المهمة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وتعرف الانتقالات الضوئية بأنها النسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء المنقول عبر المادة المعتبرة[10]، وتكون في المتوسط$(300-800nm)$ $\lambda =$ [14]، كما أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية والانعكاس كما هو موضح في الشكل(I-1)[13].



الشكل(I-1): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكم من λ_{gap} و λ_g (التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي وامتصاص بلازما الإلكترونات الحرة)[15].

إذا كان $\lambda < \lambda_g$ **:**

فإن النطاق فوق البنفسجي للأطوال الموجية، يمتص طاقة الفوتونات التي تكون أكبر من أو تساوي طاقة الفجوة، ويتم نقل إلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. وتعتبر الانتقالات من نطاق إلى نطاق في هذه الحالة.

الأكاسيد الناقلة الشفافة لها فجوة واسعة النطاق تتغير قيمتها من $(3-4ev)$. وتتوافق هذه الفجوة مع الفوتونات ذات الأطوال الموجية بين $(300-400\,\text{nm})$ (مجال الفوق البنفسجي)[16].

عندما يتم امتصاص هذه الفوتونات، تحفز طاقتها انتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. في هذا المجال من الطول الموجي يمكن تقدير الفجوة الضوئية باستخدام العلاقة التالية[16]:

$$\alpha = (\text{h}\nu - Eg)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(6-I)}$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

h : ثابت بلانك.

ν : تردد الموجات الضوئية.

Eg : عرض الفجوة.

إذا كان $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$ **:**

يكون الأكسيد الموصل شفافا على طول المجال الذي يتضمن الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة. يعمل الأكسيد الشفاف طبقة موصلة مضادة للانعكاس[16].

إذا كان $\lambda \geq \lambda_p$ **:**

في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة (فوق 1200) تكون الأكاسيد الناقلة الشفافية امتصاصا قويا.

يمكن تغيير انخفاض النفاذية من خلال نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية لإلكترونات الحرة [17]. في هذا النموذج، تتصرف الالكترونات الحرة في المعادن تماما كتصرف البلازما ذات تردد υ_p، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p، يتم التعبير عنها بالعلاقة[16]:

$$\lambda_p = (\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1})^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \qquad \textbf{(7-I)}$$

حيث:

ε : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

λ_0 : الطول الموجي الذي يصل عنده الانعكاس إلى أقل قيمة.

إن الزيادة في الامتصاص عند الطول الموجي λ_p في طبقة الأكسيد الموصل الشفافة يسمح بإنتاج إلكترونات حرة، يتم التعبير عن ترددها ν_p كدالة لتركيز الإلكترونات الحرة N_e، السماحية الخاصة بالمادة ε_1 وتلك الخاصة بالفراغ ε_0، وكذلك الكتلة الفعالة m^* للإلكترون[16].

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{N_e q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*}} \qquad \textbf{(8-I)}$$

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p هي كما يلي:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p}\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*}{N_e q^2}} \qquad \textbf{(9-I)}$$

حيث:

c: سرعة الضوء.

تخضع الخصائص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة لثلاث ظواهر أساسية هي: النفاذية، الامتصاصية والانعكاسية. تتميز هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير: معامل النفاذية T، الامتصاصية A (معامل الامتصاص α) وكذلك الانعكاسية (معامل الانعكاس R)[16].

✓ **معامل النفاذية (T):**

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذة عبر المادة وشدة الضوء الواردة على السطح[16].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \qquad \textbf{(10-I)}$$

حيث:

I_T: شدة الضوء النافذ وحدتها الأمبير(A).

I_0: شدة الضوء الواردة على السطح بـ (A).

T: النفاذية ويعبر عنها بـ (%).

و كذلك:

$$T\,(\%) = \frac{I_T}{I_0}.100 \qquad \textbf{(11-I)}$$

والنفاذية (T) تعتمد على عوامل عدة منها: سُمك الشريحة، ودرجة الحرارة والتطعيم.

✓ **معامل الإنعكاس (R):**

يعبر معامل الانعكاس عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح بالنسبة لشدة الضوء الوارد ويعبر عنها بالعلاقة (I- 12) و(I- 13)[16].

$$R = \frac{I_R}{I_0} \qquad \textbf{(12-I)}$$

حيث:

I_R: شدة الضوء المنعكس بـ (A).

R:الانعكاسية و يعبر عنها بـ (%).

وكذلك:

$$R\% = \frac{I_R}{I_0}.100 \qquad \textbf{(13-I)}$$

✓ **الامتصاصية (A):**

تعرف أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص وشدة الضوء الوارد ، ويعبر عنها بالعلاقة **(I- 14)** و **(I- 15)**[16].

$$A = \frac{I_A}{I_0} \qquad \textbf{(14-I)}$$

حيث:

I_A: شدة الضوء الممتصة بـ (A).

A: الامتصاصية ويعبر عنها بـ (%).

وكذلك:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0}.100 \qquad \textbf{(15-I)}$$

يعطى قانون انحفاظ التدفق بالشكل التالي:

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \qquad \textbf{(16-I)}$$

كما يمكن كتابته كالآتي:

$$1 = T + R + A \qquad \textbf{(17-I)}$$

✓ **معامل الامتصاصية (α):**

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة، الطول الموجي، طبيعة سطح

الغشاء و فجوة الطاقة لشبه الموصل ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [18] لحساب معامل الامتصاص للغشاء يمكن استخدام المعادلة التالية[19]:

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \qquad \textbf{(18-I)}$$

حيث:

A: الامتصاصية.

α: معامل امتصاص مادة الغشاء.

d : سمك الغشاء الرقيق (cm^{-1}).

إن قانون (Beer-Lambert) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسُمك الغشاء (d) في شكل معامل الامتصاصية والذي توضحه المعادلة [16]:

$$T = (1-R)e^{-\alpha d} \qquad \textbf{(19-I)}$$

حيث:

T: نفاذية أغشية (TCO).

R: انعكاس أغشية (TCO).

α: معامل امتصاص الأغشية.

✓ **معامل الإخماد (K):**

يعرف معامل الإخماد الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة بأنه كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة الإلكترونات الساقطة[20]. يرتبط معامل الامتصاص (α) بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة ويمكن صياغته بالعبارة[16]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \textbf{(20-I)}$$

حيث:

K: معامل الاخماد.

λ : الطول الموجي للإشعاع الساقط (nm) .

✓ **معامل الانكسار (n) :**

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المركب (n^*)[21]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية[22]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \qquad \textbf{(21-I)}$$

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الانكسار والطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) و (Sellmeier)، ويمكن من خلالها حساب قيمة معامل الانكسار السكوني (n_0) باستعمال النموذجين التاليين:

1- **نموذج** (Cauchy) **:** توصف علاقة التفريق (Dispersion Relation) حسب هذا النموذج بالمعادلة الآتية:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \qquad \textbf{(22-I)}$$

حيث:

a ،b: ثوابت.

n: معامل الانكسار.

λ: الطول الموجي.

2- نموذج (Sellmeier) **:** وتوصف علاقة التفريق في هذا النموذج بالعلاقة التالية:

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \qquad \textbf{(23-I)}$$

حيث:

C ،B **:** ثوابت.

n: معامل الانكسار.

λ: الطول الموجي.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعا لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة[23].

إن قياس النفاذية والانعكاسية للأكاسيد الناقلة الشفافة يسمح باستنتاج كل من معامل الإخماد K ومعامل الانكسار n والفاصل الطاقي E_g.

✓ **التوصيلية الضوئية:**

تعرف التوصيلية الضوئية (البصرية) بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل [24]. وقد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة التالية[25]:

$$\sigma = \frac{\alpha n C}{4\pi} \qquad \textbf{(23-I)}$$

حيث:

C: سرعة الضوء في الفراغ.

I-4- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة فريدة من نوعها لوجود خاصيتين متناقضتين ظاهريا وهما الموصلية الكهربائية والشفافية الضوئية تتعايشان في نفس المادة [6]. ولمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة والاختيار بينها، اقترح العالم G. Haacke معامل أطلق عليه اسم معامل الجودة في عام 1976 [26، 27]، حيث يربط هذا المعامل بين الخواص البصرية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وقد حدد على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي $(400-800)\,nm$ والمقاومة السطحية (المقاومة مربع) R_S لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف، و وحدته (Ω^{-1})[16]. تعطى عبارته بالعلاقة التالية [16]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \qquad \textbf{(24-I)}$$

حيث:

F_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1}).

T: النفاذية.

R_S : المقاومة السطحية (Ω).

وقد قارن العالم G.Haacke الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول التالي **(I -2)** [28]:

الجدول(I-2): يوضح مقارنة معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة[28].

المواد	المقاومة السطحية (Ω)	النفاذية	معامل الجودة (Ω^{-1})
ZnO مطعم بـ F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO مطعم بـ Al	3.8	0.05	5
In_2o_3	6	0.04	4
SnO_2 مطعم بـ F	8	0.04	3
ZnO مطعم بـ Ga	3	0.12	3
ZnO مطعم بـ B	8	0.06	2
SnO_2 مطعم بـ Sb	20	0.12	0.4
ZnO مطعم بـIn	20	0.20	0.2

I-5- أهم مميزات و خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة أنصاف نواقل، وهي تملك ميزات كثيرة جعلتها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن أبرز هذه المميزات نذكر [29]:

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

والجدول الموالي **(I-3)** يوضح بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول(I-3): يوضح بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة[9].

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	أكبر من $(380nm)3.1ev$
الشفافية (550 nm)	أكبر من 90% (نوع n) و أكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4}\Omega cm$ (نوع n) و $10^{-3}\Omega cm$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}\ Cm^2$ (لكل من النوع n و p)
الحركية	أكبر من $40Cm^2(vs)^{-1}$ (نوع n) وأكبر من $20Cm^2(vs)^{-1}$ (نوع p)
المقاومة مربع	أقل من $10K\Omega/carré$ (من أجل سمك $200nm$)

I-6- تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

يمكن خلق حاملات شحنة (إلكترونات ـ ثقوب) في أنصاف النواقل، إضافة إلى حاملات الشحنة التي تنشأ حراريا و ذلك بإدخال شوائب إلى البلورة عمدا بنسب قليلة ومحدودة ومناسبة. تدعى هذه العملية (التطعيم Doping). وهي التقنية الأكثر انتشارًا[30].

I-6-1- الحالة الذاتية:

نصف الناقل الذاتي هو نصف ناقل نقي وغير مطعم بشوائب غريبة وخال من العيوب . حيث يتم خلق ناقلات الشحنة فيها عن طريق التهيج الحراري أو البصري للإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. نظرا لأنه في كل توصيل إلكترون سوف يترك ثقب في حزمة التكافؤ، لذلك فإن عدد الثقوب يساوي دائما عدد إلكترونات التوصيل في أشباه الموصلات النقية.

في درجة الصفر المطلق لا يوجد في نصف الناقل الذاتي حاملات شحنة أي عصابة التكافؤ تكون مملوءة كليا بالإلكترونات في حين تكون عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات ولذلك تعد أشباه الموصلات في هذه الدرجة عازلة. لكن عندما ترتفع درجة الحرارة ، تتولد أزواج من الإلكترونات والثقوب نتيجة إثارة إلكترونات عصابة التكافؤ حراريا عبر فجوة الطاقة إلى عصابة النقل. هذه الأزواج من الإلكترونات و الثقوب هي حاملات الشحنة الوحيدة لنصف الناقل الأصيل[31، 32].

ومن جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$ الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين الناقلية الكهربائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات) ونحصل على ناقلية من نوع n أو p [33]. وتتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية بحالتين فإما أن تشغل المواقع الذرية لشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية[34].

يقع مستوى فيرمي في شبه الناقل الذاتي في منتصف فاصل الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق، كما في المعادلة(I-23)[35].

$$E_F = \frac{(E_C + E_V)}{2} \quad \textbf{(25-I)}$$

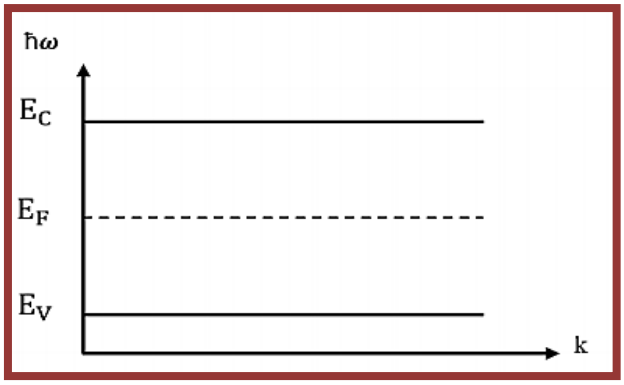
حيث:

E_F : طاقة سوي فيرمي.

E_C : طاقة سوي النقل.

E_V : طاقة سوي التكافؤ.

والشكل الموالي **(2-I)** يوضح رسم تخطيطي لسويات الطاقة لنصف ناقل ذاتي.



الشكل(2-I): يوضح رسم تخطيطي لسويات الطاقة لنصف ناقل ذاتي.

I-2-6- الحالة المطعمة:

يمكن توليد حاملات شحنة (إلكترونات أو ثقوب) في أنصاف النواقل ، إضافة إلى حاملات الشحنة التي تنشأ حراريا ، وذلك بإضافة بعض الشوائب لأشباه الموصلات الذاتية ولذلك يطلق عليها أحيانا اسم أشباه الموصلات الشائبية نسبة للشوائب التي تلعب الدور الأساسي في التوصيل الكهربائي.

يصنع هذا النوع من أشباه الموصلات عمليا بعملية تسمى الحقن (التطعيم Dopping) وهذه العملية عبارة عن إضافة كمية محدودة من الشوائب بغرض زيادة عدد حاملات الشحن بصورة كبيرة.

وتعتبر هذه التقنية - التطعيم- الأكثر انتشارا لتغيير الناقلية النوعية لأنصاف النواقل وهكذا، فنصف الناقل اللاذاتي أو المولد هو نصف ناقل مطعم بشائبة معينة قادرة على تعديل عميق في خصائصه الكهربائية، مما يجعله مناسبا للتطبيقات الإلكترونية (الديودات و الترانزيستورات.....) أو التطبيقات الإلكتروبصرية (مصدر للضوء وكواشف). وبالتطعيم يمكن تغيير نوع حاملات الشحنة المسيطرة في عملية النقل الكهربائي، بحيث تكون إلكترونات أو ثقوبا [30، 36، 37].

وبناء على نوع الشوائب المضافة لشبه الموصل (TCO) يمكن تصنيفه إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه. نوع سالب n تكثر فيه الإلكترونات ونوع p موجب تغلب عليه الثقوب:

❖ التطعيم من نوع n:

هو نصف ناقل ذاتي، أدخلت فيه شوائب، تسمى هذه الحالة بالشوائب الواهبة أو المانحة (doner) ويكون مستوى طاقتها والذي يسمى مستوى المانحة E_d قريب جدا من أسفل حافة شريط التوصيل ، ولذلك فمن السهل إثارة الإلكترون وانتقاله إلى شريط التوصيل حيث يساهم في نقل التيار الكهربائي و لذلك يسمى هذا النوع بالنوع السالب n، تكون فيه كثافة الإلكترونات أكبر بكثير من كثافة الثقوب المتولدة حراريا، لذا

تكون الإلكترونات في هذا النوع حاملات الشحنة الأكثرية، كما تسمى الثقوب حاملات الشحنة الأقلية [30، 36، 37].

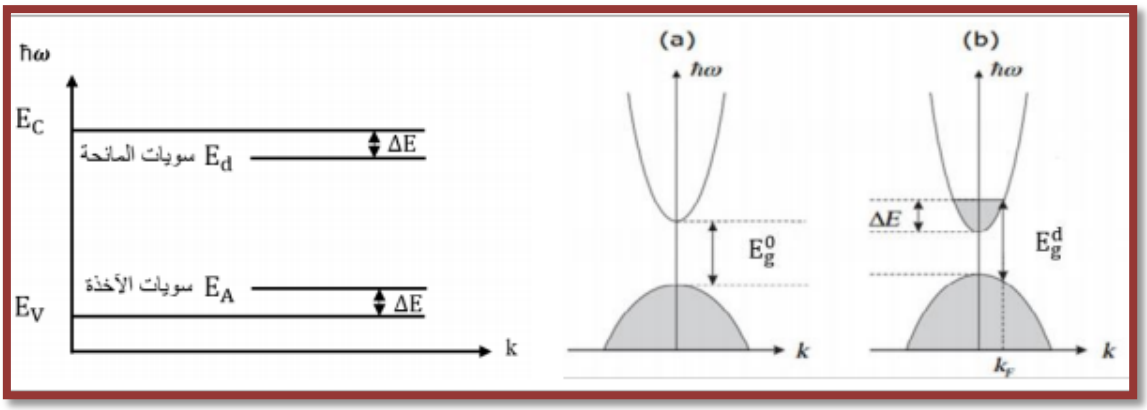
في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يجرى التطعيم من نوع n باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين؛ إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس Cu أو الحديد Fe أو الفلور F، جميع المطعمات المذكورة تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من نوع n حيث تقوم ذرات التطعيم (المادة الشائبة) بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة التوصيل وزيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا المستوى بتداخله مع عصابة التوصيل أو بفارق طاقي ضعيف وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل وعليه تتغير خصائصه الكهربائية، بمعنى تزيد الناقلية بزيادة التطعيم[38].

❖ **التطعيم من نوع p:**

تكون الثقوب في هذا النوع حاملات الشحنة الأكثرية، كما تسمى الإلكترونات حاملات الشحنة الأقلية، يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقي قريب جدا من عصابة التكافؤ[39].

أكسيد الناقل الشفاف من نوع p هو نصف ناقل ذاتي أدخلت فيه شوائب، تسمى الآخذة أو المتقبلة (Accepter) ويكون مستوى طاقتها والذي يسمى مستوى الأخذة (E_a) قريب جدا من حافة شريط التكافؤ، لذلك فإنه من السهل انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى مستوى الآخذة وترك ثقوب (فجوات) في شريط التكافؤ يؤدي توالي ملؤها بالإلكترونات إلى المساهمة بصورة أساسية في توصيل التيار الكهربائي[30،31].

والشكل**(3-I)** يوضح رسم تخطيطي لعصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b).



الشكل(I-3): يوضح رسم تخطيطي لعصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة(b)[39]

يمكن حساب مقدار الإزاحة للفاصل الطاقي ΔE بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = E_g - E_g^0 \qquad \textbf{(26-I)}$$

حيث:

E_g^0 ، E_g : فاصل الطاقة الذاتية و قيمة فاصل الطاقة بعد التطعيم على الترتيب.

ΔE : مقدار الإزاحة للفاصل الطاقي.

جدول(I-4): يوضح تطعيم الأكاسيد الناقة الشفافة(TCO)[40-41].

نوع الـ (TCO)		
TCO النقية	TCO المطعمة	
	نوع n	نوع p
CdO, SnO_2 , ZNO, In_2O_3, $MgIn_2O_4$ $CdGa_2O_4$ Cd_2SnO_4 , $CdSnO_2$ Zn_2SnO_4, $ZnSnO_3$, $Zn_2In_2O_5$, $ZnGa_2O_4$ $In_4Sn_3O_{12}$, $GaInO_3$.	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In_2O_3 : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO_2 : Sb, As, P, F, Cl $CdSb_2O_6$: y	$CuMO_2$ (M - Al, Ga, Sr, and Ln - lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M_2O_3:Cu In_2O_3A: g - ZnO:(Ga and N) (codoped).

I-7- الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل:

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية في شبه الناقل وهي الانتقالات المباشرة وغير المباشرة، وذلك بالاعتماد على موقع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، وأدنى نقطة في قعر حزمة التوصيل[32].

❖ الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

في أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقي المباشر، يحدث انتقال الإلكترون من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى قعر عصابة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة K أي $\Delta K = 0$ بمعنى أن عصابة التوصيل والتكافؤ توافقان نفس المتجه K أي: أن الانتقال عمودي من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وعندها يكون الفاصل الطاقي مباشرًا. ونميز نوعين[42]:

الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition): يحدث عن الانتقال بين أعلى نقطة و أوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على الترتيب.

الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition): يحدث عند الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على الترتيب.

يمكن حساب معامل الامتصاص للانتقالات المباشرة المسموحة من علاقة ($Taos$)[43]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g^{opt})^r \qquad \textbf{(27-I)}$$

حيث:

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

A : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

E_g^{opt} : فجوة بصري بوحدة (ev).

r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

❖ الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

يحدث الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة عصابة التكافؤ وقعر عصابة التوصيل أي عندما تكون عصابة قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (k) بين نقطة في عصابة التكافؤ وأية نقطة في عصابة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك يكون $(\Delta k \neq 0)$، وعندها يكون الفاصل الطاقي غير مباشر، ونميز نوعين[42]:

الانتقال غير المباشر المسموح: يحدث عندما يكون الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل.

الانتقال غير المباشر الممنوع: يحدث عندما يكون الانتقال بين نقاط المجاورة لأعلى و أوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على الترتيب. يمكن حساب معامل الامتصاص للانتقالات غير المباشرة من المعادلة التالية:

$$\alpha h\nu = B\,(h\nu - E_g^{'opt} \pm E_{ph})^r \qquad \textbf{(28-I)}$$

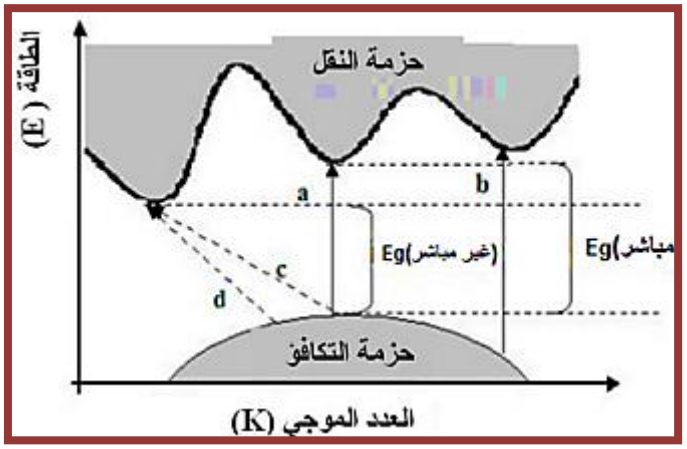
حيث:

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

B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$E_g^{'opt}$: فجوة بصرية بوحدة (ev).

والشكل(**4-I**) يوضح أنواع الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير المباشر.



الشكل(I-4): يوضح أنواع الإنتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشر .

a:إنتقال مباشر مسموح،

b: إنتقال مباشر ممنوع .

c: إنتقال غير مباشر مسموح،

d: إنتقال غير مباشر ممنوع [29].

I-8- أكسيد النيكل:

I-8-1- معدن النيكل(Ni):

النيكل عنصر فلزي حديدي مغناطيسي صلب، مرن، أبيض فضي. و هو عنصر من المجموعة 8B برقم ذري 28 و كتلة ذرية $58.69g/\text{mol}$. النيكل له حالات أكسدة مختلفة $(0,+1,+2,+3,+4)$، توزيعه الإلكتروني $[Ar]4s^2\ 3d^8$ والجدول (I-5) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [44].

جدول(I-5): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل[44].

البنية البلورية	مكعب ممركز الوجوه
الكتلة المولية g/mol	$58.69g/\text{mol}$
الكثافة g/cm^3	8.908
نقطة الإنصهار ^0C	1453
نقطة الغليان ^0C	2732
الشكل	صلب
اللون	أبيض فضي

I-8-2- أكسيد النيكل:

أول أكسيد ثنائي شبه موصل تم اكتشافه هو أكسيد النيكل، يمتلك موصلية كهربائية من نوع موجب (p-Type)[45-47]، له فجوة نطاق عريضة من $(3.6-4)ev$ [48]، له بنية بلورية تشبه كلوريد الصوديوم $NaCl$ (من نوع مكعب متمركز الأوجه Fcc)[47]، والجدول(I-6) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل.

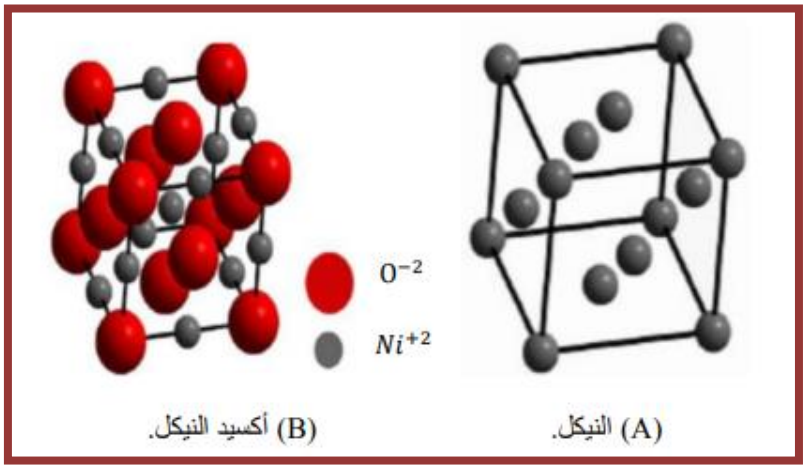
الجدول(I-6): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل[50].

متوسطة العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28.35 g
الكتلة الحجمية	$6.72g/cm^3$
درجة حرارة الانصهار ^0C	2363K
أنتالبي التشكيل في 298K	-240kj/mol a atome
الشكل	صلب
اللون	أخضر، أسود

I-8-3- الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO):

1- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته (NiO)، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) [46]، يكون تكافؤ النيكل (Ni^{+2}) والأكسجين (O^{-2})، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه كما موضح في الشكل**(I-5)**:



الشكل(I-5): البنية البلورية لأكسيد النيكل[50].

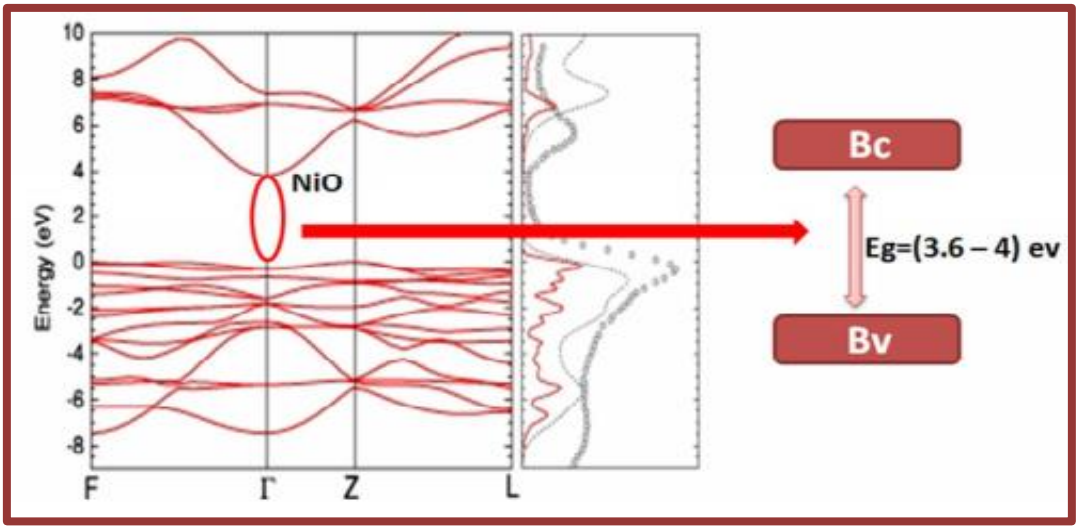
ينتمي أكسيد النيكل إلى النظام البلوري المكعب المتمركز الوجوه وتحوي خلية الوحدة أربع جزيئات حقيقية (NiO) إحداثيات أيوناتها هي[52]:

$$O^{-}: (0,0,0),(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0),(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}),(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \qquad Ni^{+}: (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}),(0,0,\frac{1}{2}),(0,\frac{1}{2},0),(\frac{1}{2},0,0)$$

وعدد التناسق لكل أيون يساوي ستة أيونات مخالفة . الوحدة البنائية الأساسية (القاعدة) تتكون من أيون نيكل (Ni^{+}) وأيون الأكسجين (O^{-}) يفصلها نصف طول قطر خلية الوحدة المكعبة في الشبكية البلورية الفراغية[52]. ويمكن اعتبار التركيب البلوري لأكسيد النيكل مكونا من شبيكتين فرعيتين متداخلتين من نوع المكعب متمركز الوجوه، إحداهما لأيونات النيكل والأخرى لأيونات الأكسجين، ثم أزيحت هاتان الشبيكتان الفرعيتان بالنسبة لبعضهما البعض بمقدار نصف طول ضلع المكعب[52].

I-8-4- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل:

الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل له فجوة نطاق عريضة من $(4-3.6)\,ev$ [48]، يختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة [53]. و الشكل **(I-6)** يوضح رسم تخطيطي للفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO):



الشكل(I-6): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل(NiO)[54].

I-8-5- الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO):

يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من نوع P بفاصل طاقي عريض يتراوح بين $(3.6-4)\ ev$. ويتراوح تركيز حاملات الشحنة بين $(10^{18}-10^{19}cm^{-3})$، لذلك يمكن تطعيمه من أجل تحسين خصائصه الكهربائية (تحسين الناقلية الكهربائية) [55]. والجدول**(I-7)** يوضح الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل(NiO).

الجدول (I-7): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل(NiO)[55].

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

I-8-6-الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO):

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة الفوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [56]، ويعد أكسيد النيكل من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص. الجدول(I-8) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).

الجدول(I-8): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO)[44].

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

I-8-7- خصائص الكيميائية لأكسيد النيكل(NiO):

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائيا و أهم خصائصه الكيميائية يوضحها الجدول (I-9).

الجدول (I-9): أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO)[57، 58، 24].

الاسم المعدني	أكسيد النيكل
الصيغة الكيميائية	NiO
الكتلة المولية	$842.86 g / mol$
البنية البلورية	مكعبة
ثوابت الشبكة البلورية	$a = b = c = 4.1769 A^0$
المظهر	مسحوق بلوري أخضر أو أسود اللون
الكثافة	$6.67 g / cm^3$
نقطة الانصهار ^0C	1984
الذوبان في الماء	قابل للذوبان في الماء

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

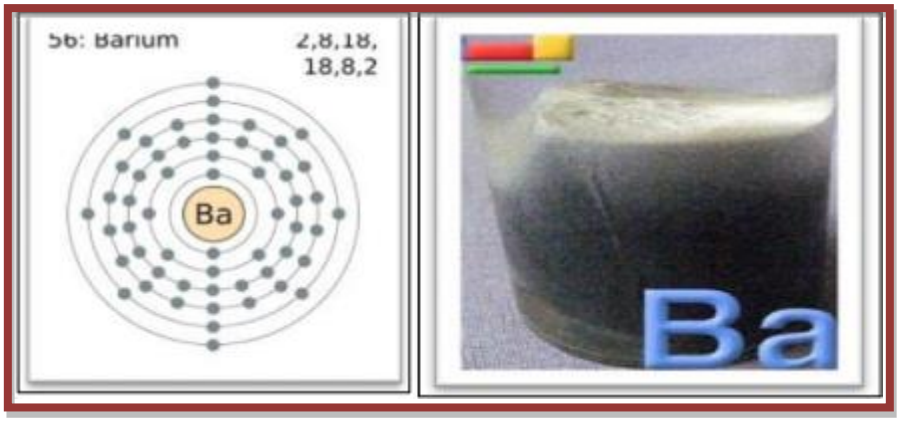
تمتلك أغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الأخرى في مجال الاستخدامات التجارية، تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية، ومن تطبيقاتها نذكر[57- 59]:

- يستعمل أكسيد النيكل في النوافذ الذكية وفي المرايا الخلفية للسيارات وفي أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية كورقة إلكترونية وفي تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي ومتحسسات للغاز في المحفزات.
- في صناعة الثرمستورات.
- في الأقطاب الكهربائية للأجهزة البصرية الإلكترونية.
- في صناعة الخزف الكهربائية.
- في تلوين النظارات والتزجيج.
- في إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.
- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن، وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- يتفاعل مع الأحماض ليكوّن الأملاح والمركبات الأخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الأقطاب الكهربائية.

I-9- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم و أكسيد الباريوم:[60]

I-9-1- معدن الباريوم ($^{137}_{56}Ba$) :

الباريوم عنصر كيميائي فلز أبيض اللون، نشط جدا من الناحية الكيميائية، يشتعل بمجرد تسخينه تسخينا خفيفا أو تعرضه لصدمة بسيطة من الأكسجين، فالسطح اللماع للباريوم المحضر آنيا يتغطى بسرعة بطبقة من أكسيده لدى تعرضه للهواء والماء لهذا يحفظ كغيره من الفلزات ذات الطبع الحاد، تحت طبقة الكيروزين. الشكل**(I-7)** يوضح مظهر الباريوم وتوزيعه الإلكتروني.



الشكل(I-7): مظهر الباريوم وتوزيعه الإلكتروني.

I-9-2- اكتشاف الباريوم ووجوده في الطبيعة:

اكتشف الباريوم من قبل "دافي" في بريطانيا سنة 1808م، من اليونانية (Barus) بمعنى ثقيل وهذا راجع لكثافته العالية مقارنة بعناصر مجموعته. يدخل في تركيب القشرة الأرضية بنسبة 0.04% ويعثر عليه في الغالب بحالة كبريتات تسمى أحيانا الأسبات الثقيل، وهو من حيث الوفرة في الطبيعة العنصر السابع عشر. والجدول**(I-10)** يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم.

الجدول(I-10): يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم.

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري (Z)	56
العدد الكتلي (A)	137
الوزن الذري الغرامي (g)	137.34
نصف القطر الذري (A^0)	2.22
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	3.5
درجة الانصهار (C^0)	714
درجة الغليان (C^0)	1640
الكهروسلبية	0.89
الناقلية الكهربائية $(\mu\Omega)^{-1}$	0.016

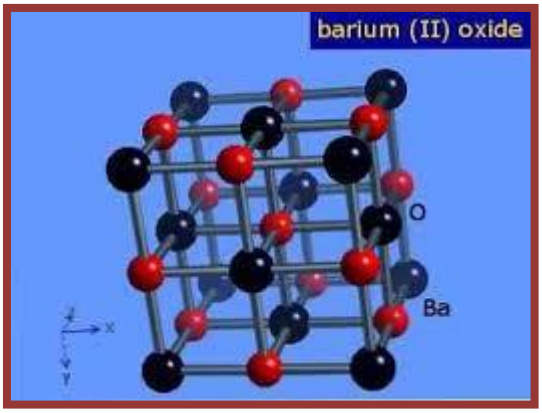
I-9-3- أكسيد الباريوم (BaO) :

مركب كيميائي يكون على شكل بلورات بيضاء اللون مسامية لكنها كثيفة. يحضّر أكسيد الباريوم بالتفكك الحراري لكربونات الباريوم، تجرى عملية التحضير صناعيا وفي درجات حرارة عالية 1450 (C^0) ، ولتخفيض درجة الحرارة الأزمة للتفكك تتم إضافة مسحوق هباب الفحم إلى جملة التفاعل، مما يساعد في عملية تفكك الكربونات وذلك بسبب سحب الغاز الناتج من التفاعل وهو غاز ثنائي أكسيد الكربون، فينزاح ثابت توازن التفاعل نحو الاتجاه المباشر، بإضافة الكربون يتفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون معه مشكلا غاز أول أكسيد الكربون، وبالتالي يكفي الوصول إلى 1100 (C^0) لحدوث التفكك والحصول على الناتج.

من خواص أكسيد الباريوم أنه يتفاعل مع الماء بشكل عنيف مشكلا هيدروكسيد الباريوم ينحل في كل من الميثانول الإيثانول بشكل جيد. والجدول (I-11) يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الباريوم في الشروط النظامية.

الجدول(I-11): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الباريوم في الشروط النظامية.

الصيغة الكيميائية	BaO
الكتلة المولية (g/mol)	153.33
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	5.89
درجة الانصهار (C^0)	1923
درجة الغليان (C^0)	~2000



الشكل(I-8): يوضح البنية البلورية لأكسيد الباريوم.

I-10- خلاصة الفصل:

في هذا الفصل قمنا بدراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و تطرقنا إلى أهم خصائصها الكهربائية والضوئية وكذا أهم تطبيقاتها، ثم عرجنا إلى التعرف على أكسيد النيكل من حيث خصائصه الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة، ثم التعرف على أهم خصائص الباريوم (Ba) وأكسيد الباريوم (BaO).

قائمة مراجع الفصل الأول

[1] C .Raymonde, " Dictionnaire de la chimie et de ses applications", Technique et documentation, 1978.

[2] S. Atkins, T. André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, 1993.

[3] B. Nassim , "Elaboration et caractérisation des nano poudresnano poudres nano poudres d'oxyde d'étain (SnO2)", UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2012.

[4] ب. حنا، " الصفات الضوئية الغشية CdO, ZnO ولمزيجهما بنسب حجمية مختلفة"، رسالة ماجستير الجامعة المستنصرية، 1991.

[5] O. S. Heavens, "Thin film physics",Methum&Colted, 1970.

[6] S. Yaou, "Novel transparent conductive materials: understanding and prediction", Masters Theses, p. 5428, 2011.

[7] ن. يوسف، ن. عبد السلام، "تأثير المعاملة الكيميائية لسطح السيليكون على عمل الخلية الشمسية (ZnO/p-Si)"، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الموصل، مجلة التربية والعلم، المجلد. 23، العدد. 4، 2010.

[8] F. YNINEB, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2010.

[9] M. Mehdi, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.

[10] M. KHARROUBI ASMAA, "Structure Oxyde/Metal/ Oxyde destinee a remplacer les Oxydes transparants conducteurs classiques dans les cellules solaires par effet photovoltaique", Mémoire de magister de l'Universite d'Orane, 2012.

[11] T. Nasrallah Ben, M. Amlouk, J. C. Bemede, S.Belgacem, "Physica status Solidi", Vol. 201, Iss14, pp. 3070-3076, 2004.

[12] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium", Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

[13] K. khalaifa, "Structural and opto-electricalstudy of SnO2 thin films elaborated by spray pyrolysis (home made)", University of El-oued, 2015 .

[14] J. Garnier, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", thèse de doctorat, l'Ecole Nat ionale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[15] F. Simonis, M. van der Leij and C. J. Hoogendoorn, "Solar Energy Mater", 1. 221, 1979.

[16] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ",universite d'eloued , 2013.

[17] X. Huat et al/ Journal of the Ceramic Society of Japan, p. 116, 2008.

[18] j. Lonkhande, C. D, Yermune.,V. S Pawar (1988), "Materials Chemistry and Physics" 10 Vol.(20), N.(3), pp.(283-292).

[19] R. S. Longhrst, "Geometrical And Physical Optics ", Longman Group LTD , Londoun- 2nd ed , p. 112, 1967.

[20] J . S. Blakmore, "Solid State Physics", Gambridge Press. 2n .ed, p. 45, (1986).
[21] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2 nd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.

[22] ن. علي حسين، "دراسة الخواص البصرية لأغشية أوكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري وتأثير إشعاع كاما عليها"، مجلة علوم المستنصرية، المجلد. 23، العدد. 2 ، 2012.

[23] M. H. Suhail, "Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold-Copper Alloys", M. Sc. Thesis, Al-Mustansiriyal University, 1984

[24] ر. الدليمي، "دراسةالخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2011.

[25] M. Y. Nadeem, W. Ahmed, "Optical properties of ZnO thin films", J. Turk J Phy,Vol. 24, p. 651-659, 2000.

[26] M. I. B.Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, "Influence of the concentration of Sb2O3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO2thin films produced by the pechini method, Thin Solid Films", Vol.405, P.228-233, 2002

[27] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. NeumannSpallart, K.Y. Rajpure, "C.H. electrical structural and optical properties of SnO2<Sub>2/Sube>:F thin films effect of the substrate temperature,Journal of Alloys and Compounds", Vol.488, N°.1, p.350-355, 2009.

[28] G. Gordon. MRS Bulletin. 25, p. 52-57, 2000.

[29] أ. زيد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[30] م. قعقع ، "الإلكترونيات الأساسية (الإلكترونيات 1) " جامعة دمشق كلية العلوم .

[31] م. البعبع، أ. الكسندر، و. الدويري، ص. توفيق، "الإلكترونيات "، الطبعة الأولى 2014 م- 1435 ه ، مكتبة المجتمع العربي للنشر والتوزيع.

[32] م. حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، الطبعة الأولى 2004 م-1424هـ ، دار صفاء للنشر والتوزيع - عمان .

[33] T. Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current Version", edition, person prentice hall, (2005).

[34] C. Fonstad, R. H. Rediker, "Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals", Journal of Applied Physics, vol 42, N°7 ,P. 2911-2918, (1971).

[35] 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.

[36] م. مؤيد، "أشباه الموصلات "، الطبعة الأولى ، مكتبة المجتمع العربي للنشر والتوزيع، (2006).

[37] ف. اسماعيل، "الكهرباء وأشباه الموصلات"، جامعة قسنطينة، الطبعة الثانية ، ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر، (1989).

[38] ب. حمصي، "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج الفوق الصوتية "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2014).

[39] نـ. الكرخي،"دراسة الخصائص التركيبية والبصرية ألغشية(ZnO : Sn)المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2012).

[40] A. N. Banerjee a, K. K. Chattopadhyay, "Recent developments in the energing filed of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films" , Progress in Crystal Grouth. And Characterization of Materials 50 (2005) 52 e 105.

[41] Y. Zhou, " The production and properties of tco coatings prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", the University of Salford , satford , UK, Submitted in Partial Fultillement of the Requirement of the Degree of Doctor of Philosophy, January(2005).

[42] R. Kareem Ismail AL-ageedie, " Studying the effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of (ZnFe2O4) Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method" ,Thesis the Degree of M. Sc, Diyala University, Iraq, (2014).

[43]S. M .H. Al-Jawad, A. S. Sabr, A. K. Elttayef, "Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline (SnO2)"

[44] A. Y. Saleh Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-gel Ni–O based films", An-Najah National University, Nablus, Palestine. (2012).

[45] M. Guziewicz, et al., "Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering" , OpticaApplicata, vol. XLI, no. 2, pp. 431-440, (2011).

[46] M. K. Lee and Y. T. Lai, "Characterization of transparent conducting p-type nickel oxide films grown by liquid phase deposition on glass", J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 46, no. 5, 2013.

[47] F. saadati ,A. R. Grayli and H. savaloni, "Dependence of the optical properties of NiO thin films thickness and nano- structure", p. 22-26 (2010)

[48] P. S. Patil and L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films", Appl. Surf. Sci., vol. 199, pp. 211-221, 2002.

[49] N. S. Das, B. Saha, R. Thapa, G. C. Das, and K. K. Chattopadhyay, "Band gap widening of nanocrystalline nickeloxide thin films via phosphorus doping", Physica E, vol. 42, no. 5, pp. 1377-1382, 2010.

[50] M. L. Djeddou, "Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique", Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, 2017.

[51] L. D. L. S. Valladares et al, "Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air", 2014.

[52] س. بن حميد اللحياني، " فيزياء الجوامد"، جامعة أم القرى، كلية العلوم التطبيقية، شعبة الفيزياء الطبية.

[53] R, Barir, et al, "Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de nikel (NiO) elaborées par spray pyrolyse, LabLRPPS", Ouargla , Algérie, 2016.

[54] R. Gillen, and J. Robertson, "Accurate screened exchange band structures for the transition metal monoxides MnO, FeO, CoO and NiO. Journal of physics, Condensed Matter",Vol.25, n 0 16, 2013.

[55] H. Benzarouk, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (TCO) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)", Mémoire de magister, Universite Badji Mokhtar Annaba , 2008.

[56]A. Venter, J. R. Botha، "Optical and electricalproperties of NiO for possible dielectric applications, Department of Physics, Nelson Mandela Metropolitan University", South Africa, (2011).

[57] غ. حردان ذياب، نـ ، عايد، " تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أوكسيد النيكل بطريقة الطلاء الدوراني"، مجلة تكريت للعلوم، (2017).

[58] ع. ردينة صديق،"دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق،(2011).

[59] ع.ح. عمران، صـ. حسون عبود، " منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة" ، مقال.2 ، رقم.2،مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، (2010).

[60] ح. بوزيان، " دراسة كيميائية تحليلية مفصلة لعناصر الجدول الدوري الجزء الثاني"، المدرسة العليا للأساتذة القبة -الجزائر، قسم الكيمياء، أفريل، (2017).

الفصل الثاني

طرق الترسيب
وتقنيات المعاينة

II-1- مقدمة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من أهم الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة[1]، تملك الأغشية الرقيقة خصائص فيزيائية تختلف عن المواد المكونة منها وهي في حالتها الصلبة، إذ تتميز بسمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم [2].

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور ودراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية التي يصعب الحصول عليها بشكلها السائب[3]، تختلف هذه التقنيات عن بعضها البعض، ويرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدامها، يمكن الحصول على الأغشية الرقيقة بعدة طرق بعضها فيزيائية وأخرى كيميائية. سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وآليات نموها وبعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لتحضير الأكاسيد الشفافة في شكل أغشية رقيقة، حيث نعرض بشكل مفصل قليلا الطريقة المستعملة في بحثنا ألا وهي طريقة الرش بالانحلال الحراري الكيميائي (ذلك لقلة تكلفتها من جهة ولبساطتها من جهة أخرى)[4].

II-2- لمحة تاريخية:

إن دراسة صفات المادة وهي على شكل أغشية رقيقة أثارت انتباه الفيزيائيين منذ القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال[5]. استعملت الأغشية الرقيقة منذ أكثر من نصف قرن في عمل النبائط الإلكترونية و الفوتوفولتائية ومختلف التطبيقات البصرية وهي لا زالت تتطور يوميا، حيث أن تقنية الأغشية الرقيقة تعتبر تقنية قديمة لكنها بنفس الوقت تعتبر مفتاحا لتطوير تقانة الكثير من المواد والأجهزة [6]، وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء مثل (Bunsen and Grove) اللذين حضّروا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي سنة(1852)، في حين تمكن العالم (Faraday) سنة (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، أما في سنة (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسبة على البلاتين، وفي سنة (1887) تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Qunik)،(Fizeau)،(Jamin)، وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد دُرس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد درست مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث في هذا المجال قفزة نوعية سريعة[7].

II-3- مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات[8]، هذه الطبقة هي ترتيب لعناصر مادة صلبة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث (السمك) صغيرا جدا، توضع الطبقة على دعامة تسمى الركيزة عن طريق تكاثف المادة الصلبة لتتحول إلى غشاء رقيق[2]، تعد هذه الركيزة من مواد مختلفة كالزجاج أو السيليكوم أو الألمنيوم ذلك مرتبط بطريقة تحضير الغشاء وبمجال استخدامه، كما أن لتركيبها التأثير البالغ على الخصائص البنيوية والفيزيائية للغشاء[9]، يكمن الفرق بين المادة الصلبة السائبة وحالة الأغشية الرقيقة في أنه في الحالة الصلبة السائبة نهمل دور الذرات أو الأيونات أو الجزيئات السطحية على الخصائص الفيزيوكيميائية، بينما يكون لها التأثير الغالب في حالة الأغشية الرقيقة [2].

II-4- تطبيقات الأغشية الرقيقة:

استخدمت الأغشية الرقيقة في مجالات علمية وتقنية عديدة حيث كانت لتطبيقاتها العملية المختلفة أثرا واضحا في التطور العلمي والتكنولوجي ومن أهم هذه التطبيقات[10]:

1. التطبيقات الإلكترونية:

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات (Diodes)، الدارات المتكاملة، المقاومات وفي الترانزستورات[11، 12]، إضافة إلى الاستعانة بها في الوصلة (PN)، أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق[13]. كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ولوحات العرض البلازمية إضافة إلى الحاسبات الرقمية [14، 15].

2. التطبيقات الضوئية:

في المجالات الضوئية تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الضوئية، وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات والكواشف الضوئية[13، 15]، كما استخدمت في عمليات التداخل التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ، كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس إضافة إلى المرايا والمرشحات القطعية[10، 13، 15].

3. التطبيقات المغناطيسية:

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Devices Magnetic memory)، المضخات (Amplifiers) والكواشف (Detectors) كما تم استعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [14، 15].

4. التطبيقات الكيميائية:

تستعمل كمواد طلاء لمقاومة التآكل وتستعمل أيضا في أجهزة استشعار الغاز[16].

5.التطبيقات البيولوجية:

تستغل في أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة والرقائق الحيوية و كذا المواد المتوافقة حيويا (biocompatibles)[16].

6.التطبيقات في المجالات الحرارية:

للأغشية الرقيقة تطبيقات في المجال الحراري أيضا، حيث استغلت في المفاعلات الحرارية، وذلك باستخدامها كطبقة أو حاجز يقلل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (أي زيادة درجة الحرارة الداخلية)[15].

II-5- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals)، أو تتفاعل كيميائيا معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزئيات أو أيونات وقد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة سائلا، صلبا، غازيا

أو فراغا[17].

- **حالة وسط النقل الصلب:**

في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية[18].

- **حالة وسط النقل السائل:**

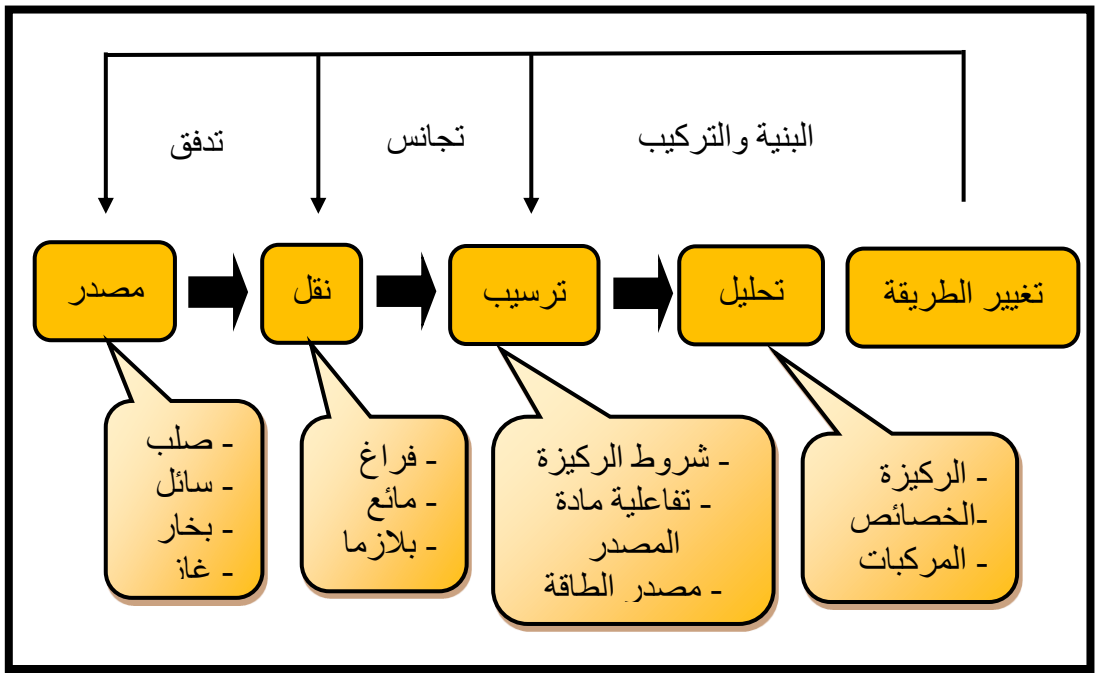
تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، مثل طريقة ترسيب الحوض الكيميائي (CBD) أو طريقة هلام- سائل (SOL-GEL).

- **حالة وسط النقل غاز أو فراغ:**

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب، مثل الترسيب الكيمائي للأبخرة (CVD) ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات.

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة[17].

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



الشكل(II-1) : مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.

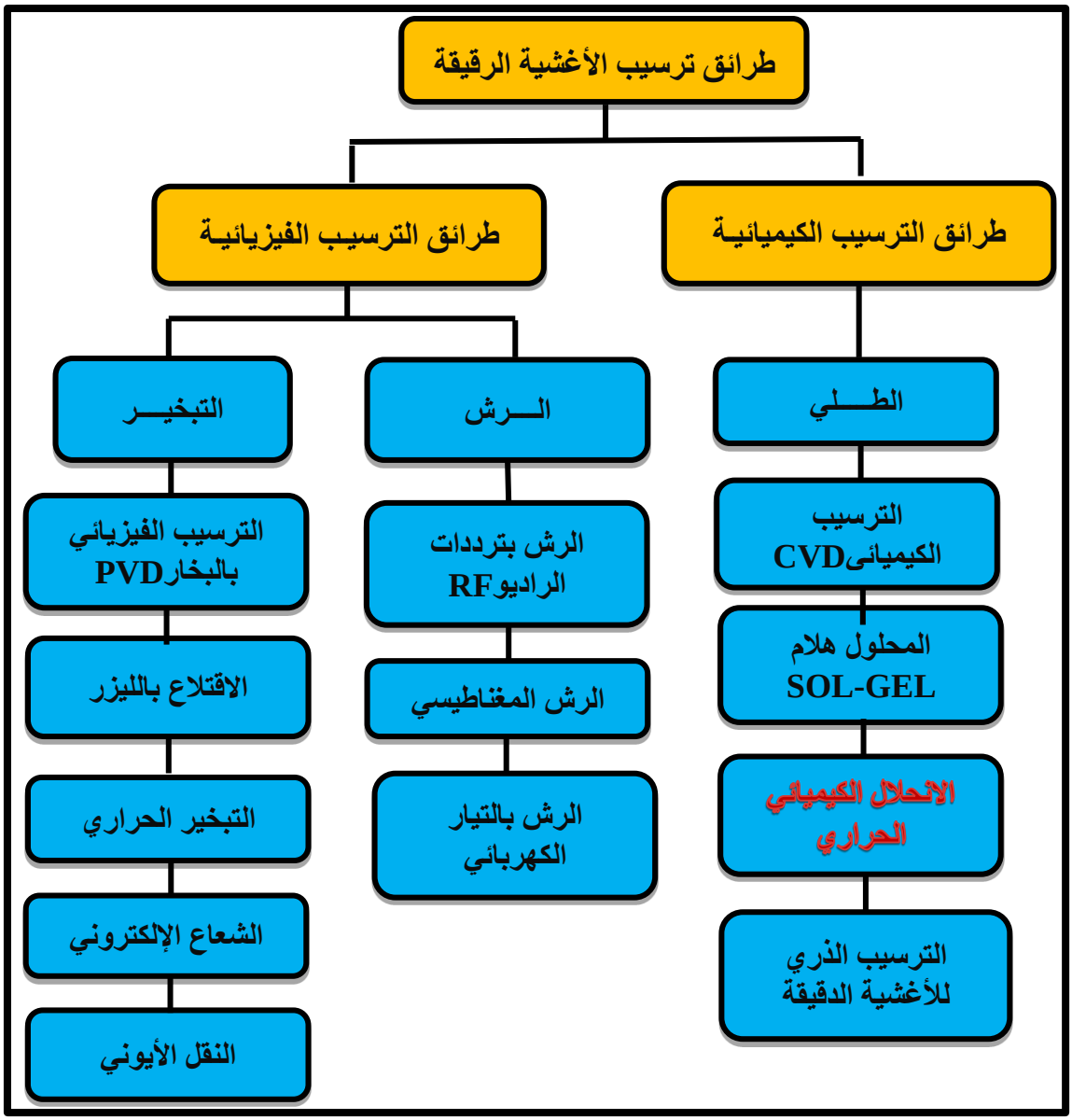
II-6- طرائق تحضير الأغشية الرقيقة:

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء[19]. ونتيجة للتطور العلمي فإن العلماء طوروا طرائق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية

الرقيقة، وكل طريقة تنفرد عن الأخرى بمميزات وعيوب، كما أن استخدام طريقة بعينها دون غيرها يعتمد على العوامل التالية[9، 20]:

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الأغشية الرقيقة.
- ✓ كلفة التحضير.

يمكن تقسيم الطرائق المستخدمة في ترسيب الأغشية بناء على طبيعة الترسيب إلى نوعين[21، 22]: طرائق فيزيائية وأخرى كيمائية. حيث تتجه الأنظار دوما إلى الطرائق البسيطة والأقل تكلفة وذات الكفاءة المقبولة، ويتم العدول عن الطرائق الأخرى المعقدة والتي تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة باهظة الثمن [20]، يوضح الشكل (2-II) مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



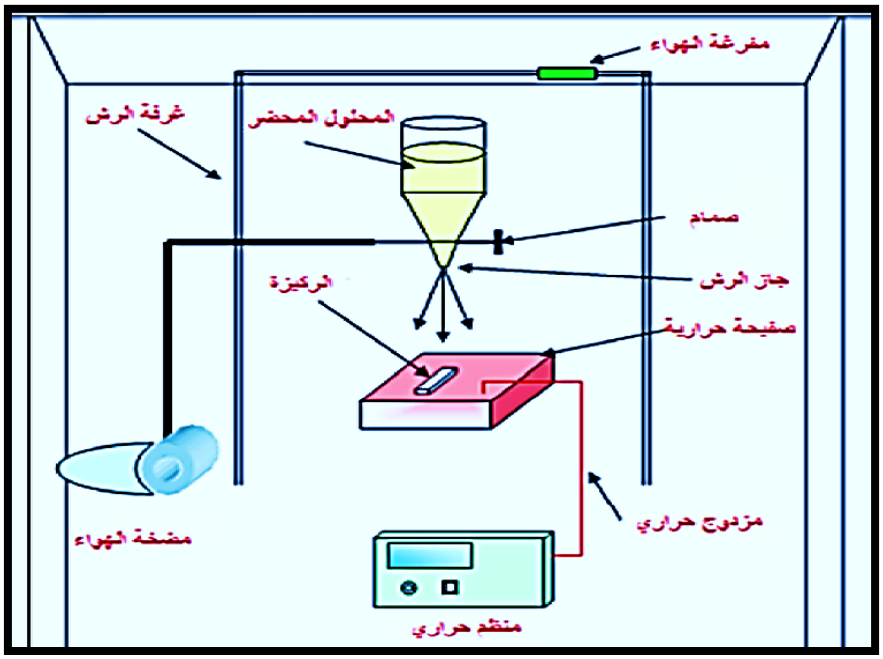
الشكل(2-II) : مخطط يوضح الطرائق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.

❖ طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Method):

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا، وتعد طريقة الانحلال الكيميائي الحراري من الطرق الكيميائية. تستخدم هذه التقنية لإعداد الأفلام من أي تركيبة رقيقة، سميكة، طلاء و مساحيق، على عكس تقنيات الترسيب الأخرى. تطورت في السيتينات من القرن الماضي وذلك لأنها طريقة بسيطة وفعالة وغير مكلفة (خاصة فيما يتعلق بالمعدات)، فهي لا تتطلب ركائز أو مواد عالية الجودة[23].

أول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger and Hotel) وذلك في سنة (1959) حيث قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا.

تقوم تقنية (CSP)على رش قطرات من محلول ملح معدني (رذاذ) متكون من المادة المراد ترسيبها على ركيزة ساخنة وبدرجة حرارة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز خامل وجاف مما يؤدي لحدوث تفاعل بين الرذاذ والركيزة الساخنة، ونتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق. تنتشر القطرات على شكل قرص وتخضع للتحلل الحراري، يعتمد شكل وحجم القرص على زخم وحجم القطرة، بالإضافة إلى درجة حرارة الركيزة، وبالتالي يتكون الفيلم عادة من أقراص متداخلة على شكل أملاح مذابة يتم تحويلها إلى أكاسيد على الركيزة الساخنة[3، 24].



الشكل(II-3) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الانحلال الكيميائي الحراري[15].

توجد عدة عوامل تعمل على آلية تكوين الغشاء والتي تعتمد على:

- طبيعة المادة الأولية.
- فوهة الرش وضغط الغاز الخام (حجم قطرات الغاز).
- درجة حرارة الركيزة.
- معدل الرش.
- المسافة بين الركيزة وجهاز الرش.

تمتاز هذه الطريقة بعدة مزايا[25]:

- ✓ تقنية اقتصادية، كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة حيث تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة واستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه الطريقة فهي:

- ✓ إن طريقة (CSP) تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ✓ تستخدم فيها المحاليل فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

تشتمل عملية الترسيب على ثلاث مراحل مهمة وهي[26]:

1. محلول المادة:

يظهر محلول المادة كمعامل رئيسي مهم في إنتاج الأغشية الرقيقة من المركبات المختلفة، في العادة تستخدم المحاليل المائية بسبب التكلفة المنخفضة وبساطة المعالجة ووجود نطاق واسع من الأملاح المعدنية القابلة للذوبان في المادة.

2. انتقال محلول المادة:

في هذه المرحلة يتم تحويل محلول المادة المائي إلى قطرات (رذاذ) بواسطة فوهة الرش عن طريق الهواء المضغوط حيث يحدث تبخر للمذيب، تتحكم بخاخات الهواء في سرعة القطرة وحجمها ومعدل الانحلال.

3. التحلل على سطح الركيزة:

عندما تضرب القطرة سطح الركيزة يحدث تبخر المذيب المتبقي، مما يؤدي إلى تكوين الراسب على الركيزة بواسطة التحلل الحراري وانتاج طبقة رقيقة مستمرة.

❖ **منظومة الانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا:**

تتكون منظومة التحلل الحراري من عدة أجهزة:

1. جهاز الرش:

هو جهاز به فتحتين مرفق من الفتحة الأولى بخزان يستوعب تقريبا 4 ml توضع فيه المحاليل المراد رشها، ومرفق من الفتحة الثانية في مستوي أفقي بأنبوب ينقل الهواء المضغوط القادم من الضاغط الهوائي، يعمل جهاز الرش على اخراج المحلول والهواء المضغوط معا منفتحة جهاز الرش ما يؤدي إلى خروج المحلول بشكل رذاذ.

2. الحامل (حامل جهاز الرش):

يتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني، إذ يمكن التحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح الصفيحة المعدنية الموضوعة فوق السخان الكهربائي، والتحكم في وضع جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي مع الركيزة المراد الترسيب عليها والموجودة على الصفيحة المعدنية.

3. السخان الكهربائي:

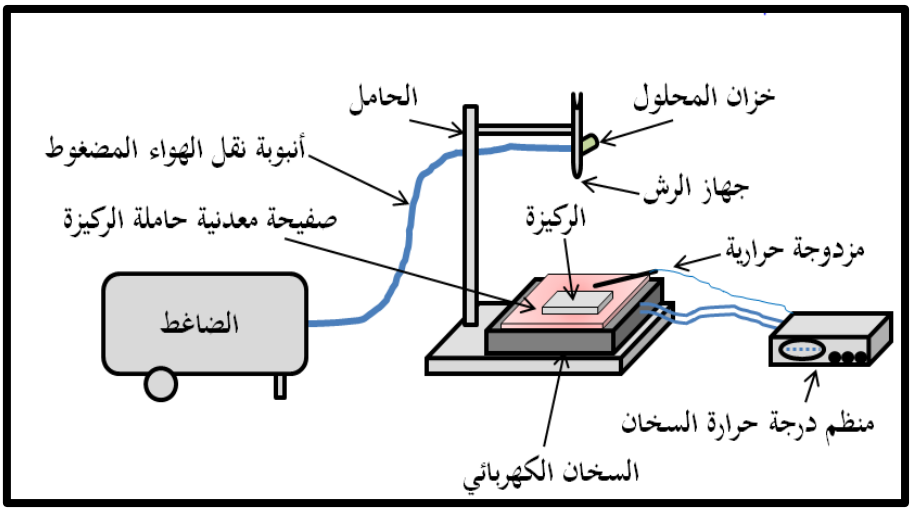
يتم استخدام المسخن الكهربائي لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، ولرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل. وهو متصل بجهاز يسمح لنا بالتحكم وبتنظيم درجة حرارته.

4. منظم درجة حرارة السخان الكهربائي:

يعمل هذا الجهاز على تغذية السخان الكهربائي ويسمح بالتحكم في درجة حرارته وتنظيمها. وهو مزود بمزدوجة حرارية تقيس درجة حرارة الصفيحة المعدنية الحاملة للركيزة.

5. ضاغط الهواء:

يعمل ضاغط الهواء على دفع الهواء المضغوط في أنبوبة بلاستيكية نحو جهاز الرش، وهو يحتوي على منظم يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه وذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.



الشكل (II-4): رسم توضيحي لمنظومة الرش المستعملة.

II-7- آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

- ✓ إنتاج المواد المرسبة (الأيونات، الجزئيات، الذرات...) المناسبة.
- ✓ نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.

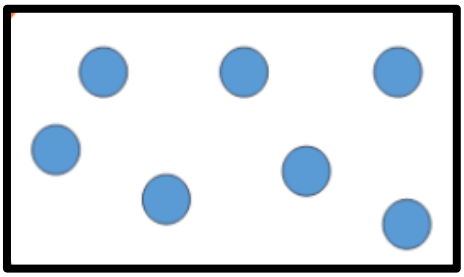
✓ ترسيب و نمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتوضع وحالة سطح الزجاج، تحدث هذه المراحل وفق التسلسل الآتي[17]:

1- التوافق (التكيف) الحراري:

أي أن تكون الركيزة مهيئة حراريا لاستقبال (التقاط) الذرات المصطدمة بها، حيث أن الالتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة والذرات المصطدمة ينبغي أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تستطيع أن تستقر على السطح (أي يحدث تصادم لين يغير الطاقة الحركية وتتحول إلى طاقة داخلية) فالركيزة لا تملك طاقة حركية وطاقة الذرة تصرف كطاقة داخلية[27].

2- الارتباط:

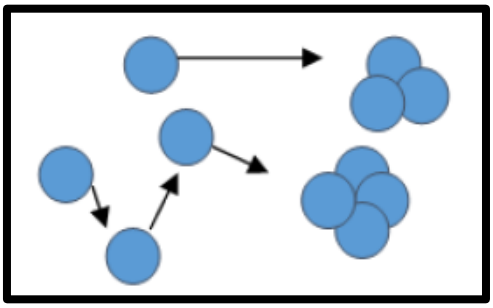
هنالك عملية تنافسية بين الذرات المرتطمة بالسطح أثناء عملية توضيعها وبين عملية انتزاع هذه الذرات عن السطح والتوضيع يحدد من خلال معدل التوضيع، في حين الانتزاع يحدد من خلال درجة حرارة الركيزة (التي سخنت كثيرا ستتسبب بخفض عملية التوضيع حتى تتوقف) وتواتر الذرات (التي تحاول عدة مرات الانتزاع قبل أن تستقر على سطح الركيزة)[28].



الشكل(II-5):رسم تخطيطي يوضح توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.

3- الانتشار السطحي:

بعد ارتباط الذرات بالسطح تتشكل عليه عناقيد مستقرة للنمو فهي تمثل عامل جذب وبالتالي سيتشكل الغشاء، وحتى تتم عملية نمو هذه العناقيد تسقط الذرات على السطح وتتدحرج وتأخذ مناحي انتشار وتتجه نحو العناقيد لتنمو وتتحول لغشاء رقيق (فهي عملية عشوائية لكن فيها مسارات مفضلة)[28].



الشكل(II-6):رسم تخطيطي يوضح التحام الذرات.

4- عملية التنوية:

وهي عملية تشكل العنقود والتي يعرقلها وجود معدل انتزاع يعيق تشكل العنقود، أما الذي يخفض عملية الانتزاع ويحث على تشكل عنقود بشكل سريع هو كون سطح الركيزة غير مستوي أو يحوي على بعض النتوءات التي تؤدي إلى عرقلة تدحرج الذرات على السطح وبقائها زمنا كافيا لتتجمع وتشكل عنقودا.

5- نمو الجزر:

هو نمو العناقيد لتتحول إلى غشاء. وهنالك ثلاث نماذج لنمو الجزر:

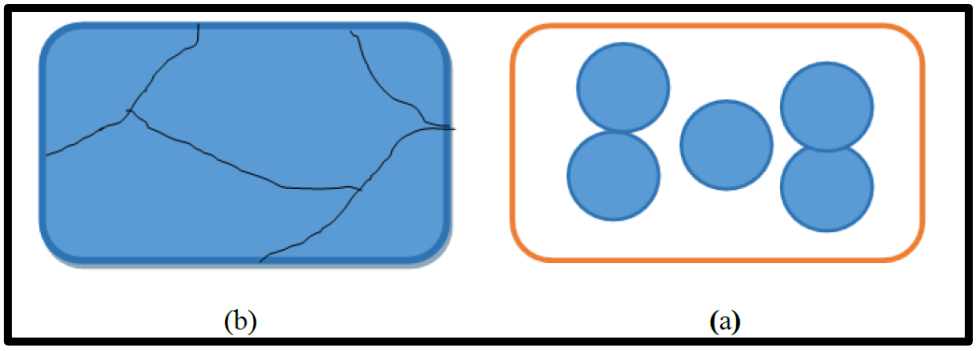
أ- نمو ثلاثي الأبعاد للجزر وفي هذه الحالة تكون الذرات قوية الارتباط مع بعضها وارتباطها مع الركيزة أقل.

ب- نمو طبقة طبقة ونحصل على بنى بلورية عالية الجودة (وهنا السطح هو المتحكم وعملية الانتشار سريعة).

ت- تنمية خليطة بداية التنمية هنا طبقة ثم يحصل جزر ثلاثية الأبعاد.

6- اتحاد الجزر مع بعضها:

ويتم بمغادرة الذرات والجزر الصغيرة التي تتحرك بعشوائية باتجاه الجزر الكبيرة لابتلاعها.



الشكل(II-7): رسم تخطيطي يوضح مرحلتي النمو (a) والالتحام (b) من مراحل نمو الأغشية الرقيقة.

❖ **أشكال نمو الغشاء:**

يتم تشكل الغشاء من خلال ثلاثة أشكال للنمو:

1- النوع 2D من النمو البطيء ينتج عنه سطح ناعم تماما وهو نمو ثنائي الأبعاد يشكل غشاء يمتد على سطح الركيزة.

2- النوع 3D تتكون فيه عناقيد سريعة النمو، وهو نمو ثلاثي الأبعاد يحدث منه عدد من العيوب خلال النمو، يعتمد على عدم التجانس بين الطبقات والركيزة.

3- النوع غير المتبلور(المختلط) وهو مزيج بين النمطين السابقين.

II-8- تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة:

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عاملا أساسيا في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات وصف الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت

المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهازي التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء...إلخ [4].

II-1-8- الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من ثوابت البنية وكذلك المستويات البلورية السائدة، تساعد دراستها على تفسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير من نوع ونسب التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى[29].

II-1-1-8- حيود الأشعة السينية:

اكتشفت الأشعة السينية بواسطة العالم وليام رونتجن عام (1895)، وهي أشعة كهرومغناطيسية ذات طول موجي في حدود1A°، حيود الأشعة السينية عند مرورها عبر البلورة يقدم لنا مقياسا ممتازا عند مدى اقتراب المادة من الحالة البلورية المثالية واقترابها من الحالة الزجاجية لأن أطوالها الموجية يمكن مقارنتها بالمسافات الفاصلة بين الذرات، وإن مجموعة الأشعة السينية المحتدة تزودنا بمعلومات كافية عن انتظام ترتيب الذرات وعند تركيز الأشعة السينية على مادة بلورية تشكيل كل نقطة يسمى (انعكاس) من تداخل متلاحم للأشعة السينية المبعثرة والمادة خلال البلورة. أسلوب قياس حيود الأشعة السينية هو أحد الأساليب الأكثر استعمالا لدراسة حالة البلور[30].

II-1-8-2- مبدأ حيود الأشعة السينية:

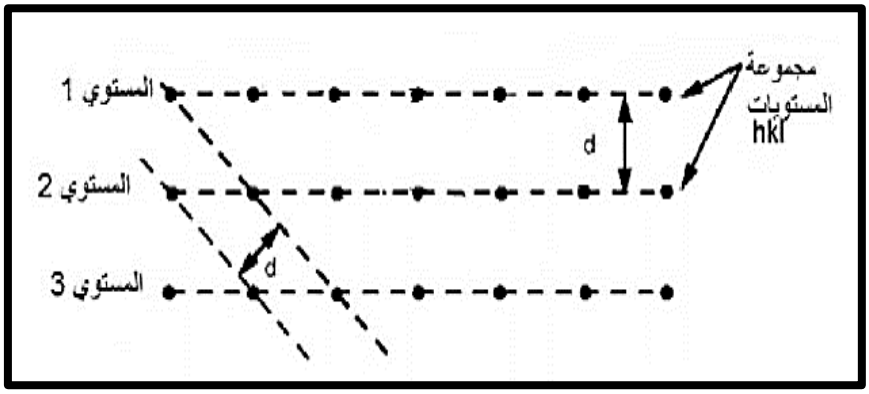
المادة الصلبة عبارة عن جسم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى البلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، تتفاعل الأشعة السينية بالدرجة الأولى مع الإلكترونات في الذرة، فعندما تصطدم فوتونات الأشعة السينية بالإلكترونات تحيد بعض الفوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهها الأصلي. إذا لم يتغير طول موجة الأشعة السينية الساقطة (أي أن فوتونات الأشعة السينية لم تفقد أي طاقة)، تسمى العملية بالتبعثر المرن أو تبعثر طومسون وهذا التغيير الذي حدث في اتجاه حركة الجسيم بسبب تصادمه مع جسيم اخر، ويمكن للتصادم أن يحدث بين جسيمات تتنافر في ما بينها، حيث يتحول زخم الحركة فقط في عملية التبعثر وهذه الأشعة السينية التي نقيسها في تجارب الحيود والتي تقدم لنا معلومات عن توزيع الإلكترونات في المواد وفي عملية تبعثر كومبتون حيث يفقد الفوتون جزء من طاقته ويمنحها لأحد الإلكترونات الحرة (و هو ضعيف الارتباط بالنواة) نتيجة للفقد الجزئي لطاقة الفوتون يحدث انحراف لهذا الفوتون عن مساره الأصلي وبذلك تنقل الأشعة بعض طاقتها إلى الإلكترونات، الأشعة المنعكسة سوف تتداخل وينتج عنها إما تداخلا بناء أو تداخلا هداما. تهدف هذه التقنية لمعرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ الذي يفسر حيود الأشعة السينية [30].

II-1-8-3-المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف الشبكة البلورية على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية [30]. والشكل (II-8) يوضح ذلك.

هناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات البلورية، وكل طريقة بشكل فيها تسمى عائلة

مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة البلورية.



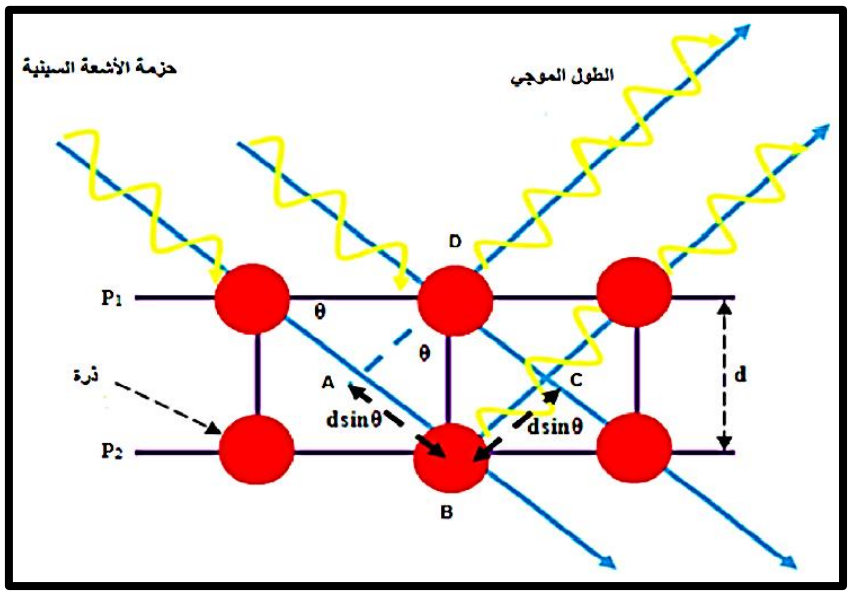
الشكل(II-8):رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [30].

II-8-1-4- قانون براغ:

يمكن النظر إلى البلورة كما إقترح فون لاوي (Vaun Laue) على أنها محزوز حيود ثلاثي الأبعاد يعمل بالأشعة السينية نظرا لأن أطوالها الموجية يمكن مقارنتها بالمسافات الفاصلة بين الذرات، وأن مجموع الأشعة السينية المحادة تزودنا بمعلومات كافية عن انتظام الذرات. ولعل أهم تطبيقات اقتراح فون لاوي يرتبط بقانون براغ (Bragg) [32].

وجد براغ أنه يمكن بيان موضع الحزم المحادة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. ووجد أن الأشعة المحادة توجد فقط عند مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخل بنائيًا[32].

ويمكن استنتاج قانون براغ بسهولة بالاستعانة بالشكل (II-9).



الشكل(II-9):رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين[32].

الخطان AD، CD متعامدان مع الشعاعين الساقط والمنعرج على التوالي، ويقطع الشعاع المنعرج عن المستوي P_2المسافة ABC أكثر من الشعاع الحائد عن المستوي الأول P_1، وطالما أن الزاوية BDE وADB متساويتان ومساويتان لزاويتي السقوط والحيود(θ) فإن:

$$\sin\theta = \frac{AB}{d} = \frac{BC}{d} \qquad \textbf{(1-II)}$$

$$AB = BC = d\sin\theta \qquad \textbf{(2-II)}$$

لدينا فرق المسير Δ يعرف بالعلاقة:

$$\Delta = ABC = 2BC = 2d\sin\theta = n\lambda \qquad \textbf{(3-II)}$$

حيث:

n :عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ :الطول الموجي للأشعة الساقطة.

θ :زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

d_{hkl} :المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين من العائلة نفسها.

وهذه العلاقة تسمى بعلاقة براغ. حيث هي رتبة الحيود فإذا كانت n تساوي واحد فإن حيود الأشعة يكون من الرتبة الأولى وكلما ازدادت رتبة الحيود فإن الشدة تقل، ويحدث الحيود للأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة (تعين من خلال d)، ويمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج وتقاس زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساويا أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن:

$$\lambda \leq 2d \qquad \textbf{(4-II)}$$

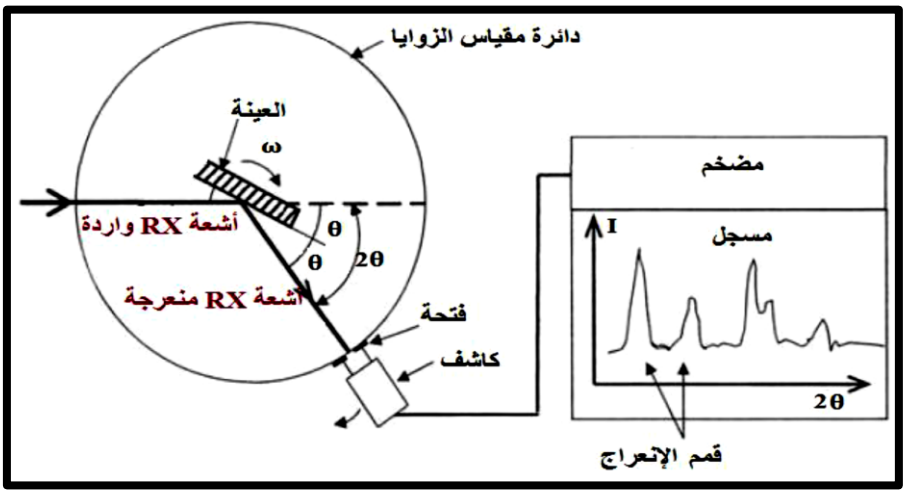
II-8-1-5- جهاز انعراج الأشعة السينية:

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (II-10) وهو من نوع (PROTO MANUFACTURING) بإشعاع($\lambda = 1.540593 A°/Cu\ K\alpha$) وفق الزاوية ($2\theta$) محصورة في المجال (20°-80°) يعمل عند (30Kv) و (0-20) mA.

الشكل(II-10): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم.

ولحيود هذه الأشعة أهمية كبيرة في إعطاء معلومات حول البنية البلورية.

يبين الشكل (II-11) مبدأ عمل مطياف الحيود، حيث توضع العينة في مركز منضدة دوارة ويجب مراعاة أن تكون المسافة بين الموحد والعينة وبين الكاشف والعينة متساويتان. يتم تعريض العينة لشعاع أحادي اللون من الأشعة السينية المنعكسة من الموحد، يتم تدوير العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بسرعة مضاعفة وذلك للمحافظة على نفس شروط الضبط وتركيز الأشعة الساقطة على الكاشف يقوم جهاز الراسم برسم طيف التشتت (شدة الأشعة- زاوية براغ) [34].



الشكل(II-11): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية[34].

II-8-1-6- المعلومات البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري (NiO)، حيث تكون الأبعاد الشبكية (a,b,c) متساوية، وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة التالية[29]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \textbf{(5-II)}$$

إن القد الحبيبي D للأغشية يتعلق بكل الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر (Scherrer) التالية[35]:

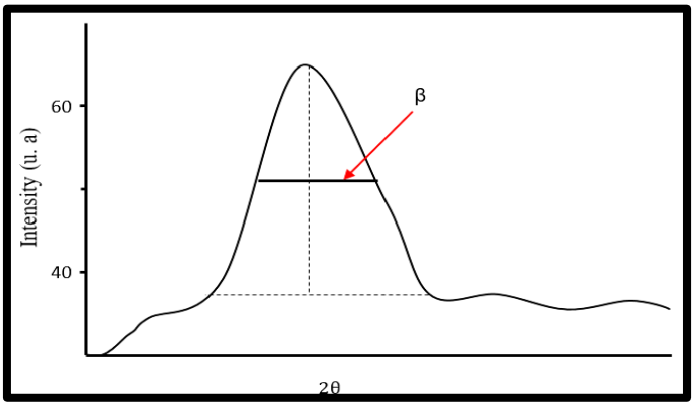
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(6-II)}$$

بحيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة.

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (FWHM).

k : ثابت قيمته0.9.



الشكل (II-12) : طريقة تحديد عرض منتصف القمة.

❖ **كثافة الانخلاعات:**

الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء اخر. على خلاف العيوب النقطية كالشواغر و الذرات البينية، فإن الانخلاع ليس خالا في التوازن الترموديناميكي و عليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية لتفسير التسبب في الانخلاع[36]. تمثل كثافة الانخلاع (δ) عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، و هي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع و مربع القد الحبيبي (D)، و يتم حساب كثافة الانخلاعات باستخدام (Williamson and Smallans)[37]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad \textbf{(7-II)}$$

❖ **الانفعال المتوسط (ε) :**

يعبر الانفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة و الغشاء المرسب عليها. يتم تغيير قيم الانفعال (ε) لأغشية أكسيد النيكل وفق الصيغة التالية[38]:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \qquad \textbf{(8-II)}$$

حيث:

ε : هو الانفعال المتوسط.

a_0 : ثابت الشبكة النظري(يتحصل عليه من البطاقية).

a : ثابت الشبكة التجريبي.

II-8-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

وهو أحد فروع علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي ويشمل مجموعة من المطيافيات وأشهرها مطيافية الامتصاص، تستخدم هذه المطيافية في تحديد المجاميع الفعالة في المركبات قيد الدراسة وتعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد فهي تمكننا من التعرف على بنية المادة من دون التأثير على خصائصها، طاقة الأشعة تحت الحمراء غير كافية لاحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لأحداث اهتزازات (امتطاط وانثناء) في الروابط.

وجميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزازات من هذا النوع لذا تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص تغير في العزم القطبي، وتكون هذه الاهتزازات مكممة

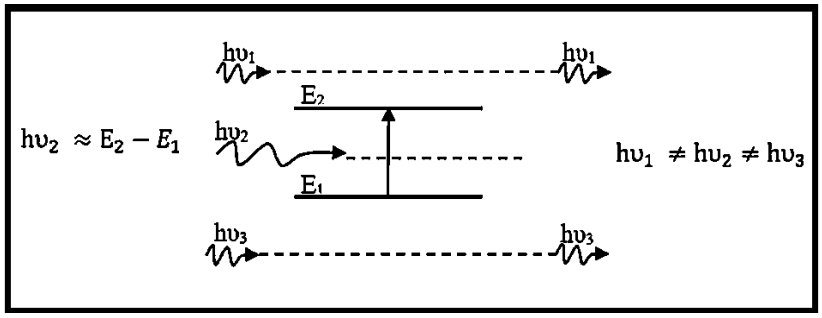
وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($400\text{-}1400\ cm^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($650\text{-}4000\ cm^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($20\text{-}650\ cm^{-1}$).

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية و الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة[39].

❖ مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات الطبيعية تبعا لجميع أنماط اهتزازها، ولكن بسعات ضعيفة جدا، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فإن الجزيء سوف يدخل في الرنين ويهتز بسعات كبيرة جدا، أو بعبارة أخرى الفوتون الذي طاقته تكون مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتي يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز. الشكل التالي مخطط يمثل هذه الظاهرة. الفوتون الذي طاقته $(h\upsilon)$ مساوية لطاقة الانتقال $(E_2 - E_1)$ هو الذي يمتص فقط، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث، ويؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بم أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة و حيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص و بنية الجزيء[34].



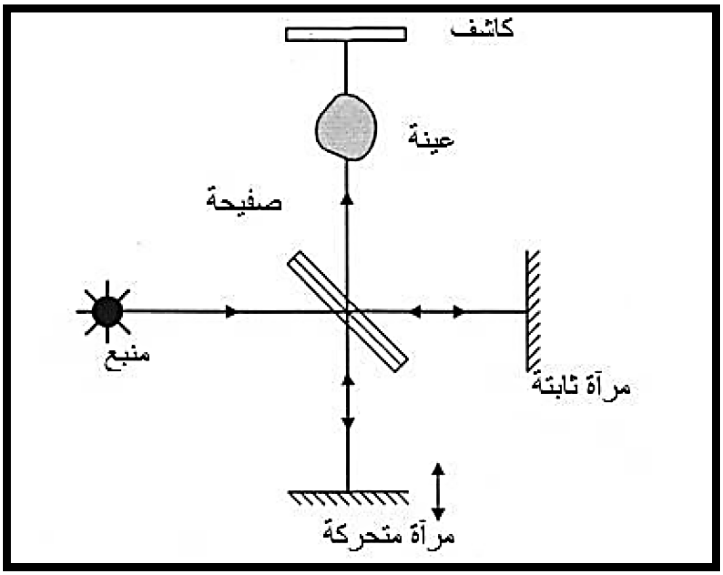
الشكل (II-13) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

❖ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

هو جهاز بسيط مكوناته الأساسية هي: مصدر للأشعة تحت الحمراء حامل للعينة و كاشف، يستخدم في التعرف على التركيب الكيميائي للمركبات، حيث تمتص كل مادة عضوية عددا مميزا من الموجات يميزها وبالتالي فإن طيفها يعتبر البصمة التي تميزها.

و يتميز جهاز المطياف بذاكرة حاسب آلي تقوم بتحليل الموجات المتجمعة على الكاشف وتحويلها حاسوبيا ورسم الطيف الناتج عن الامتصاص، أو بعبارة أخرى عندما يمتص الجزيء الأشعة تحت الحمراء يحدث اهتزاز لذرات هذا الجزيء أو يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغيير دوري في طول الروابط الكيميائية أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء.

وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء على عدد الذرات المكونة له، ويتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عند هذا الامتصاص على عوامل عديدة منها كتلة الذرة، قوة الروابط المكونة للجزيء والشكل الهندسي للذرات في الجزيء، ومخطط عمل الجهاز موضح بالشكل التالي[39].



الشكل(II-14): مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء[39].

II-3-8- الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية بكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، ونذكر منها: النفاذية و الانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار وسمك الغشاء الرقيق والفاصل الطاقي.

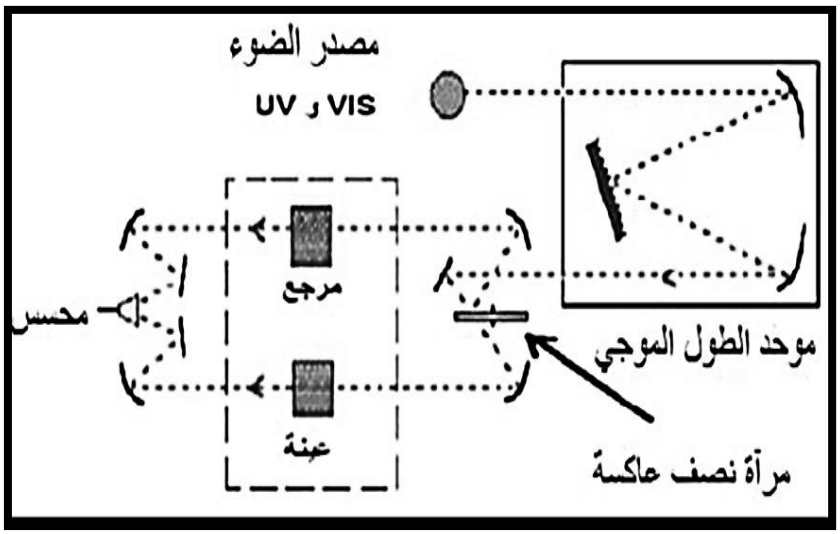
II-3-8-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

تتميز مجالات الطيف التحليلي عموما حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي[40]، وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، وجزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [4، 17].

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV-1880) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين-الديتريوم).

الشكل(II-15): مطياف **(UV-VIS)** المستعمل.

والشكل (II-16) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها.



الشكل (II-16) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة.

ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية للغشاء الرقيق تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها، الفاصل الطاقي(Eg)، معامل الانكسار...إلخ[41].

II-8-3-2- تحديد معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الإمتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد (K) للأغشية الرقيقة، وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) وتسمى اختصارا بعلاقة (Beer) ويعطى بالعلاقة[35]:

$$T = e^{-\alpha d} \qquad \textbf{(9-II)}$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الغشاء الرقيق.

و يعطى معامل الإخماد بالمعادلة التالية:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \textbf{(10-II)}$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (9-II) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha = \ln(\frac{100}{T\%})\frac{1}{d} \qquad \textbf{(11-II)}$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \qquad \textbf{(12-II)}$$

حيث:

A :الامتصاصية.

II-8-3-3- تحديد الفاصل الطاقي:

يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة، قيمته تزداد في بعض أشباه النواقل هي حين تقل هي بعضها الآخر، إن مستويات طاقة فاصل الطاقي لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما، إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية، ويمكن حساب الفاصل الطاقي من خلال نموذج (cuaT)[2].

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B(\mathrm{h}\upsilon - \mathrm{E}_g) \qquad \textbf{(13-II)}$$

حيث:

B : ثابت.

$\mathrm{h}\upsilon$: طاقة الفوتون.

برسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون $(\mathrm{h}\upsilon)$ ويعد المستقيم أو المماس للمنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\upsilon)^2 = 0)$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي. وهذا يحقق المعادلة $(\mathrm{E}_g = h\upsilon)$ ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [42].

II-8-3-4- تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ E_U من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة رقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص كالتالي:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\upsilon}{E_g}} \quad \textbf{(14-II)}$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (\frac{h\upsilon}{E_U}) \quad \textbf{(15-II)}$$

حيث:

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

E_U: طاقة أورباخ.

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

II-8-3-5- قياس السمك وقرينة الانكسار:

من أجل حساب سمك وقرينة انكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم، يمكن استخدام برنامج عددي ذكي محاكي على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك وقرينة الانكسار للأغشية المحضرة انطلاقا من قيم النفاذية[4].

II-9- خلاصة الفصل:

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق تحضيرها بنوعيها الفيزيائية والكيميائية، بالإضافة إلى آليات نمو الطبقات الرقيقة وتقنيات توصيفها بجهاز انعراج الأشعة السينية وبمطياف الأشعة تحت الحمراء ومطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، و التعرف على مبدأ عمل كل منها، وذلك من أجل استغلالها في دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة.

قائمة مراجع الفصل الثاني

[1] A. K. Abass and N. Ahmed, "J.Phys.Chem.Solids", Vol. 47, P. 143,1986.

[2] خ. مشري، "دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) و المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.

[3] خ. عباس، و. هنو، "دراسة تأثير التشعيع على الثوابت البصرية لأغشية (CdO) و (ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة ديالي للعلوم، المجلد6، العدد1، ص. 153-147، 2010.

[4] م. الطاهر، د. عبد الله، "تحديد بعض أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكادمي، جامعة الوادي، 2017.

[5] R. A. SMITH, "Semiconductors",Cambridge University, Press 2nd ed, England, 1987.

[6] K. L. Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw – Hill Book Company, New York, 1969.

[7] ع. فارع، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوب بمجموعة الهالوجينات والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، 2002.

[8] ح. عدوية، ح. ناهد، ح. علي، "دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخرصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي"، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية، مجلد. 22 ،العدد. 1، 2012.

[9] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكادمي، جامعة الوادي، 2017 .

[10] A. S. Jabbar, "A study of some physical properties of (CdS) films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", university of technologyIraq, thesis M.Sc, 2006.

[11] L. ECKERTOVA, "Physics of Thin Films", Plenum presses, New York and London, 1977.

[12] H. G. Rashid, "Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions", Ph.D.thesis, Al-Mustansiriya University, Iraq, 1996.

[13] K. L. CHOPRA, "Thin film phenomena", McGraw-Hill Book Co, New York, 1969.

[14] ع. حسين، "دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية CdSe:Al الرقيقة كدالة لنسب التشويب و درجة حرارة التلدين"، رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة بغداد، 2015.

[15] J. R. SON, "Thin film Technologies", 2nd ed, 1986.

[16] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", thèse de magister, Universite Mentouri Constantine, Algeria, 2009.

[17] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكادمي، جامعة الوادي، 2014.

[18] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister, université de Constantine, 2010.

[19] ر. صبري، س. تركي، "تحضير و دراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO_2 عند درجات حرارة ترسيب و تلدين مختلفة"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول، المجلد الثالث، 2009.

[20] خ .قنجراوي، "تحضير أفلام رقيقة نقية من بولي فينيل كلورايد PVC و دراسة تأثير سرعة الدوران على الثوابت الضوئية"، مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية، المجلد. 37، العدد. 4، 2015.

[21] W.A . Bryant, J. Mater. Sci., 12(7), 1285, 1977.

[22] R. N. Ghoshtagore, J. Electrochem. Soc., 125(1), 110, 1978.

[23] J.M. Mochel, US Patent 2,564,707, 1951.

[24] Nonmetallic Inorganic Materials, Department of Materials, Swiss Federal Institute of Technology, Wolfgang-Pauli-Str. 10,CH-8093 Zurich Switzerland.

[25] ع. حمران، ص. حسون، "بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة و دراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، مقال. 2، رقم. 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010 .

[26] A. K. Bhosale, "spray deposition and characterization of cerium oxide, cerium oxide-silica andcerium oxide-zirconia thin films for optically passive counter electrodes in electrochromic device", PhD theisis, Shivaji University, Kolhapur, 2009.

[27] ب. خالد، "مجلة الهندسة والتكنولوجيا"، المجلد. 29، العدد. 16،2011.

[28] C. Kittle "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, Inc, 7th edition, 1997.

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

[30] ن. مهدي غيث، م. مهدي كرى، "حيود الأشعة السينية في البنية البلورية"، البكالوريوس، جامعة ليبيا، 2016.

[31] س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2012.

[32] ع. ف. أحمد الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الجزء الأول.

[33] M. Karima,"Etude et realisation de semiconducteurs transparents ZnO dopevanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaiques", these de doctorat, Universite Mouloud mammeri Tizi-ouzou, 2015.

[34] م. العقون، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.

[35] م. منصور، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD"، المجلد. 5، العدد. 2، 2012.

[36] A. F. Saleh, "Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, I. J. Application or Innovation in Engineering & Management", Vol. 2, No. 1,p. 16-21، 2013.

[37] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, "effect of thickness on the structural parameters of (NiO) films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences", Vol. 10, No. 3, p. 17-26 , 2014.

[38] M. Mekhnache, A. Drici, L. S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. C. Bernede and M. Guerioune, "Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates", J. Superlattices and Microstructures, Vol. 49, No. 5, 510–518, 2011.

[39] أ. صلاح، ر. مهدي، ز. بابكر، "مطيافية الأشعة تحت الحمراء"، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، 2014.

[40] ن. حمروني، ع. بليلة، "الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[41] ج. بوصبيع صالح، ص.لبيهات، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس(Cu)"، ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[42] B. K .Mohammed," Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method", J. Technology,Vol. 30, Nos. 6, P. 140, 2012.

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث

الوصف التجريبي و عرض النتائج و مناقشتها

III-1- مقدمة:

يتضمن هذا الفصل عرضا وتحليلا للنتائج المحصل عليها بالنسبة للخصائص التركيبية و الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالباريوم المحضرة بتقنية الرش عن طريق الانحلال الكيميائي الحراري، وهي من الطرق الكيميائية البسيطة نسبيا وذلك لاستخدامها وسائل وأدوات محلية غير مكلفة وما تنتجه من أغشية بتجانس جيد. وقد تم تحضير العينات على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية **(LEVRES)** لقسم الفيزياء في جامعة الوادي. بينما تمت معاينة خصائصها في مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية **(VTRS)** بجامعة الوادي ، ومن ثَم تحليل هذه النتائج ومناقشتها.

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

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالباريوم (Ba) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري حيث نستعمل نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2$) تكون على شكل مسحوق ذات لون أخضر كمصدر للنيكل، و نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) على شكل مسحوق ذو لون أبيض كمصدر للباريوم. الشكل (III-1) يعطي صورا لكل من نترات النيكل و الباريوم.

الشكل(III-1): يوضح نترات النيكل و نترات الباريوم.

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

- أنواع المواد الأولية.
- نوع الركيزة الزجاجية.

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

III-2-1- التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري:

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالباريوم (Ba) تم إنجازه على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية **(LEVRES)** بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، الشكل (III-2) يوضح المنظومة المصنعة محليا التي تم استعمالها في تحضير الأغشية:

الشكل(III-2): يوضح منظومة الرش المستعملة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة.

III-2-2- تحضير الأغشية الرقيقة:

III-2-2-1- الشروط والظروف التجريبية المعتمدة في تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالباريوم:

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول نترات النيكل، بحجم $(20ml)$ وتركيز $(0.2mol/l)$ بالنسبة لأغشية أكسيد النيكل النقية، وفي حالة التطعيم تم استخدام محلول النيكل بنفس التركيز $(0.2mol/l)$ مطعم بالباريوم (Ba)، كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه نذكر:

- ✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود: $(500\pm10C°)$.
- ✓ معدل الرش (2ml/min).
- ✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة $(30cm)$.
- ✓ الضغط $(2\,bar)$.
- ✓ الرش لمدة 10 ثوان تقريبا ثم تعاد العملية مرة أخرى بعد رجوع درجة حرارة العينة إلى قيمتها، إذ لا يمكن الرش على الركائز الزجاجية دفعة واحدة تجنبا لبرودتها.

III-2-2-2- تحضير الركائز الزجاجية:

خلال هذا العمل التجريبي استعملنا ركائز زجاجية من نوع (Glass slide Microscpic REF217102) لها أبعاد ($25.4\times76.2\times1.1mm^3$) كما هو موضح في الشكل (III-3)، ومن الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية (Substrates) إلى أهمية تنظيف الركيزة بمراحل عدة لضمان جودة التنظيف، لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الطبقة التي يتم ترسيبها، وهذه المراحل هي :

- ❖ تغمر الركائز الزجاجية في بيشر يحتوي على حمض كلور الماء (HCl).
- ❖ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر.
- ❖ تجفف الركائز الزجاجية باستخدام المجفف وتجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

الشكل (III-3): يوضح الركائز الزجاجية المستخدمة.

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

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) من محلول نترات النيكل كتلتها المولية ($M = 290.8g/mol$)، إن وزن نترات النيكل الواجب خلطها في ($20\,ml$) من الماء المقطر لتحضير محلول ذو تركيز ($C = 0.2\,mol/l$) يمكن معرفتها باستخدام العلاقة التالية:

$$m = C.M.V \qquad \textbf{(1-III)}$$

وعليه كتلة نترات النيكل الواجب إذابتها هي ($1.1632g$)، فنتحصل على محلول شاردي به شوارد (Ni^{+2}).

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

لتحضير أكسيد النيكل المطعم بالباريوم استعملت نسب حجمية مختلفة بين محلول التطعيم ذو التركيز $(C = 0.2\,\mathrm{mol/l})$ والمحلول الأساسي من نترات النيكل المحضر بالتركيز ذاته كما في المعادلة:

$$\frac{V_{S_2}}{V_{S_1}+V_{S_2}}100 = \frac{n_{Ba}}{n_{Ba}+n_{Ni}}100 = Ba(\mathrm{at.\%}) \qquad \textbf{(2-III)}$$

حيث:

V_{S_1}: حجم المحاول الأساسي (محلول نترات النيكل).

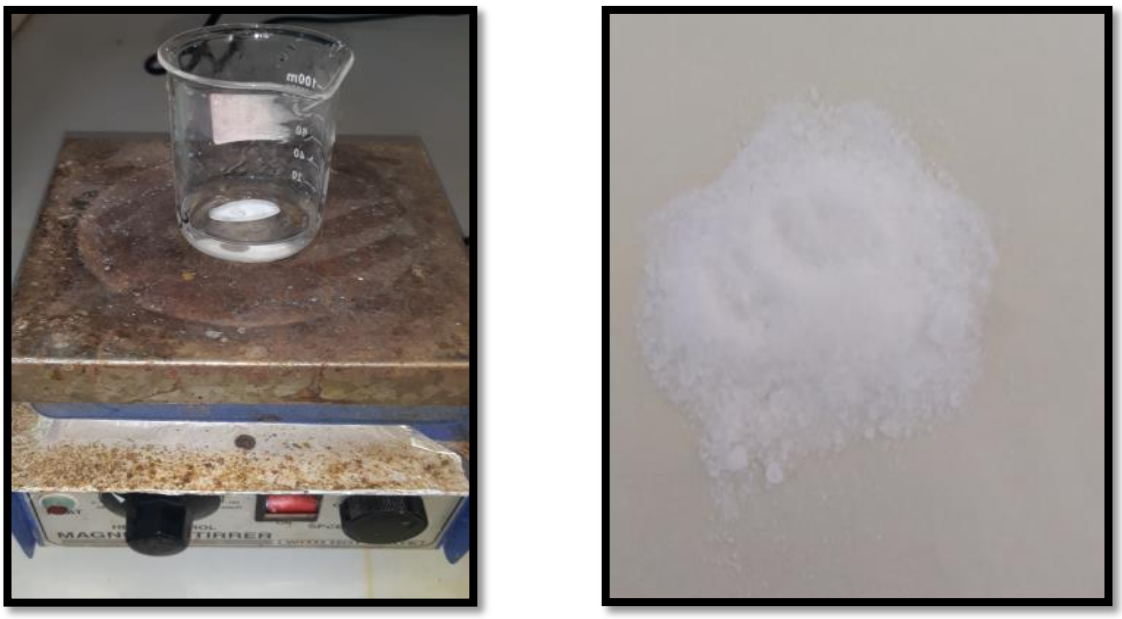
V_{S_2}:حجم محلول التطعيم (محلول نترات الباريوم).

(at.%):النسبة المئوية الذرية للتطعيم.

محلول التطعيم من نترات الباريوم كتلته المولية $(\mathrm{M} = 261.32g/mol)$وبتركيز $(C = 0.2\,\mathrm{mol/l})$، بتطبيق العلاقة (III-1) نتحصل على كتلة الباريوم اللازمة، و قدرها ($m = 0.5226g$).

ولضمان الذوبان التام لكلا المحلولين، يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة نصف ساعة و التأكد من عدم وجود رواسب، خطوات تحضير المحلولين موضحة في الشكل(III-4):

الشكل (III-4): خطوات تحضير محلول نترات النيكل.



الشكل(III-5): خطوات تحضير نترات الباريوم.

لتحضير المحلول المطعم ننقص من محلول نترات النيكل على قدر الحجم المراد التطعيم به ونعوضه بنترات الباريوم، حيث يتوافق هذا الحجم مع نسبة التطعيم حسب الجدول (III-1). كما تم اعتماد الترميز الموضح في الجدول (III-2) لعينات النيكل المحضرة مع نسب تطعيمها بالباريوم.

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

8	6	4	2	0	**Ba(at.%)**
1.6	1.2	0.8	0.4	0	**حجم المحلول المطعم (ml)**

الجدول (III-2): يوضح الترميز المعتمد لعينات النيكل المحضرة مع نسب تطعيمها بالباريوم.

b4	b3	b2	b1	b0	**الترميز**
8	6	4	2	0	**النسبة الذرية للتطعيم بالباريوم Ba(at.%)**

الحجم المرشوش من المحلول في هذه التجربة بالنسبة لجميع العينات هو $(14.6ml)$.

III-2-2-5- ترسيب الأغشية:

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

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا للدرجة المطلوبة $(510^0\ C)$ $500 \pm 10°C$ و هذا لتجنب تأثرها بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ بعدما يتم التسخين، باستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيمائية التالية:

$$2Ni(NO_3)_2 + 6H_2O \rightarrow 2NiO + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow + 6H_2O \uparrow \quad \textbf{(3-III)}$$

✓ تتعلق مدة الرش على الركيزة في هذه التجربة بدرجة الحرارة و التي تكون في حدود $(500 \pm 10^0\ C)$ ، ولا 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 عيوبا 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 أو تشقق الركيزة الزجاجية أو تلف الغشاء نتيجة الإجهادات الناتجة عن التبريد السريع .

III-3- خصائص الأغشية المحضرة:

تمت دراسة الخصائص البنيوية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية و المطعمة بالباريوم (Ba) و ذلك باستخدام تقنية الأشعة السينية (X-Rey Diffraction) و جهازي التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية و الأشعة تحت الحمراء.

III-3-1- الخصائص البنيوية:

III-3-1-1- انعراج الأشعة السينية:

الشكل (III-6) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) و المطعمة بالباريوم (Ba) بنسب مختلفة و المحضرة عند درجة حرارة $(500 \pm 10^0\ C)$ ، عند تحليل هذه المنحنيات يتم التعرف على مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناء، من خلال نتائج طيف الأشعة السينية (DRX) المحصل عليه يتضح بأن أغشية النيكل النقية و المطعمة متعددة التبلور و تمتلك ثلاث قمم مميزة جميعها تعود إلى أغشية أكسيد النيكل مكعب التركيب (CFC) و الذي ينتمي إلى المجموعة الفضائية (Fm3m) و ذلك من خلال مطابقتها مع البطاقة المرجعية (JCPDS 47-1049)[1، 2]، نلاحظ أن الاتجاه السائد للنمو هو (111) و لا يوجد تغير في الاتجاه السائد بزيادة نسبة التطعيم بالباريوم لأغشية أكسيد النيكل عدا نسبة التطعيم (4%) التي تظهر بنسبة ضعيفة في مجال الزاوية (2θ) (37.31-38.68°)، حيث أظهرت النتائج أن هناك نقصان في ارتفاع القمم بزيادة نسبة التطعيم مقارنة بأغشية النيكل النقية، و هذا دليل على نقصان تبلور المادة و زيادة العيوب البلورية. و نلاحظ ظهور الاتجاه (200) في مجال الزاوية (2θ) (43.27-44.05°)، و الاتجاه (220) في مجال الزاوية (2θ) (62.81-63.49°) باستثناء العينة المطعمة بالنسبة (4%) التي تظهر عند الزاوية (2θ) (59.14°) و الذي يظهر بشكل ضعيف عند نسب التطعيم (2%، 4%)، كما نلاحظ ظهور الاتجاه (222) في مجال الزاوية (2θ) (80°).

III-3-1-2- تحديد ثوابت الشبكة:

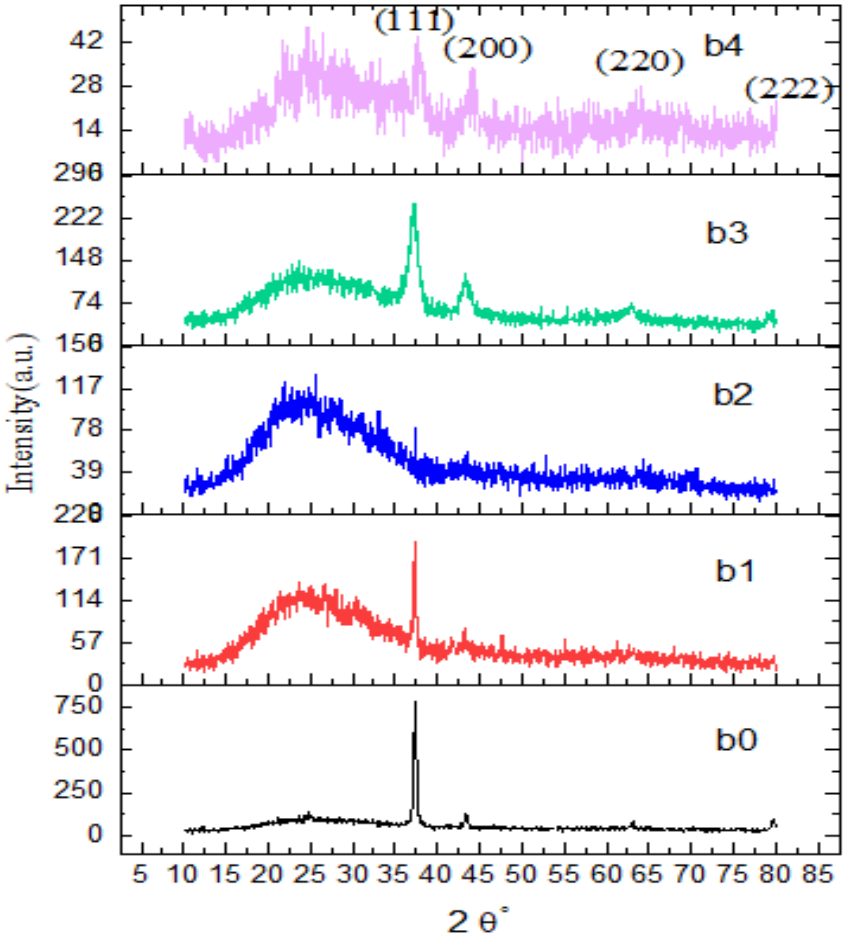
تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) في جميع الاتجاهات (111)، (200) و (222) بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (II-5)؛ اذ وجد أن قيم المسافة بين المستويات الذرية للأغشية النقية والمطعمة بالباريوم في الاتجاه (111) في حدود المجال (2.32-2.40 A°)

، و في الاتجاه (200) في حدود (2.09 A°)، أما الاتجاه (222) فقيمها في حدود (1.20 A°). من خلال الجدول (2-III) نلاحظ أن التطعيم بذرات الباريوم تقريبا حافظ على قيمة المسافة الشبكية (المسافة بين المستويات البلورية) (d)، في الاتجاهين (200) و (222)، بينما هناك نقصان في قيمته في الاتجاه (111) للعينتين (b2، b4).

تم حساب ثابت الشبكة (a) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالباريوم (Ba) باستخدام العلاقة (5-II) (111)، (200) و (222) ثم حساب قيمته المتوسطة لجميع الأغشية:

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

يظهر الجدول (2-III) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد النيكل النقي (NiO) و المطعم بالباريوم (Ba).



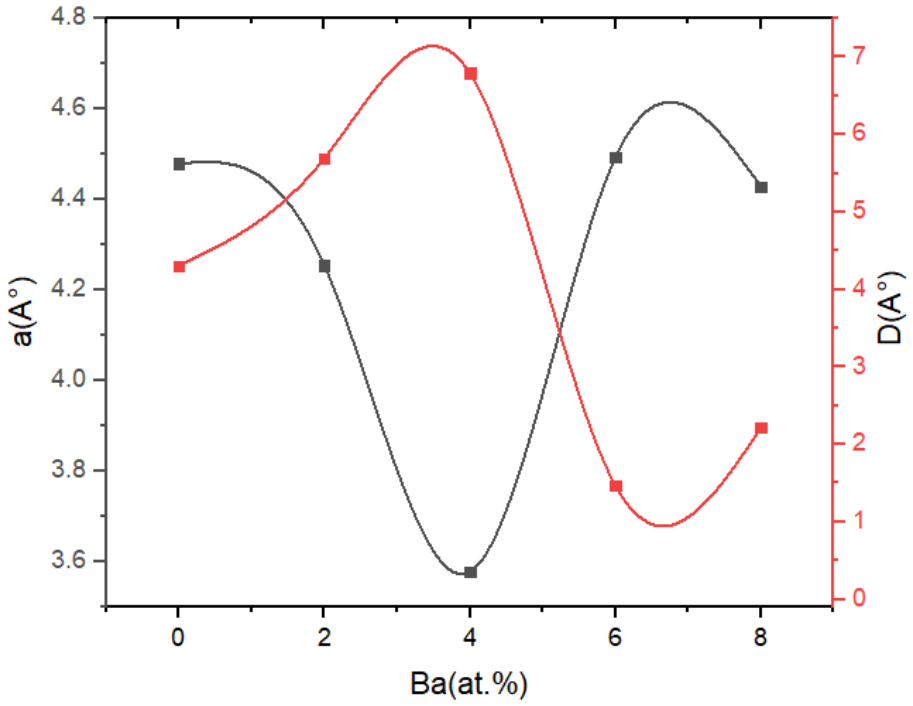
الشكل (6-III): مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم.

نلاحظ من خلال الجدول أن هناك زيادة معتبرة بين قيم ثابت الشبكة (a) المتحصل عليها تجريبيا من أجل كل نسب التطعيم و القيم النظرية المتحصل عليها من البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049) (a_{th}=4.177 A°). تفسر هذه الزيادة الكبيرة بأن هناك استبدالا لشوارد النيكل (Ni^{+2})($r_{Ni^{+2}} = 0.69A°$)، بشوارد الباريوم (Ba^{+2}) ($r_{Ba^{+2}} = 2.22A°$) ذات نصف القطر الأكبر (ثلاث أضعاف تقريبا)، عند توضع

شوارد الباريوم في الفجوات البينية بين الذرات تقوم بدفع الأيونات المجاورة و عليه يزداد ثابت الشبكة و بالتالي زيادة حجم الخلية الأساسية للبلورة[3].

III-3-1-3- القد الحبيبي:

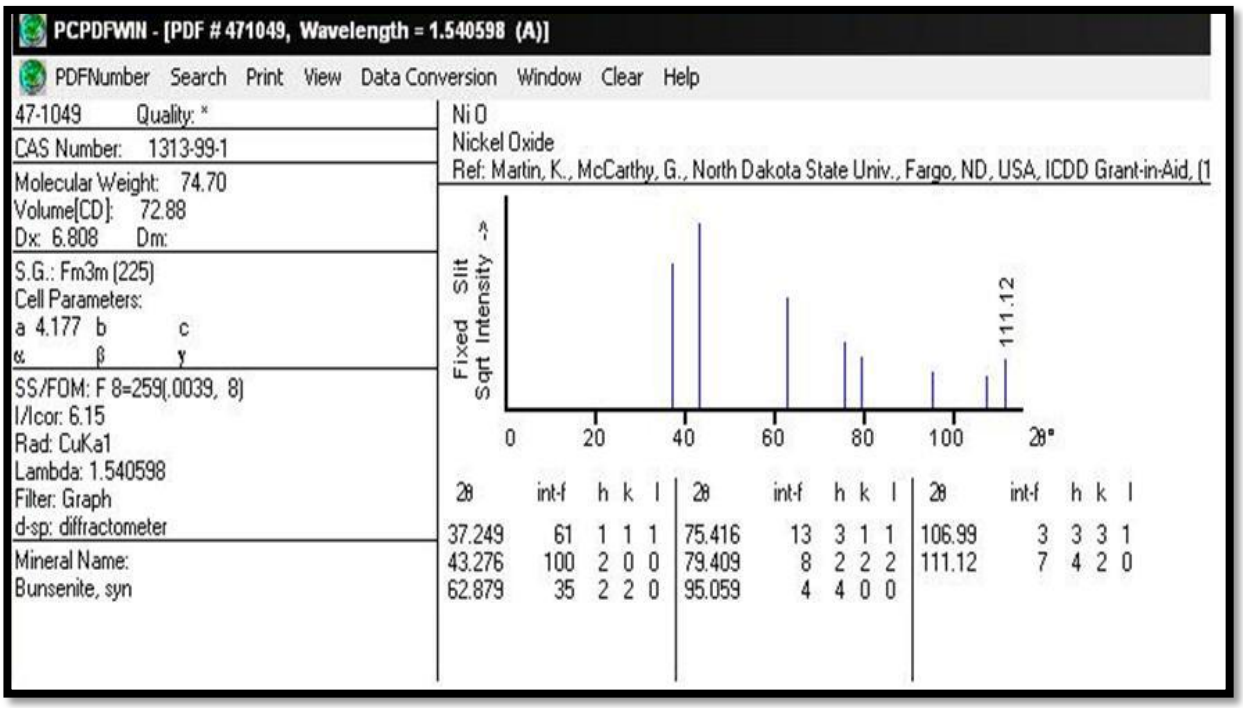
تم حساب قيمة منتصف عرض أعلى قمة استنادا إلى الشكل (II-12) الذي يوضح كيفية تعيين قيمة منتصف عرض أعلى قمة β انطلاقا من طيف انعراج الأشعة السينية، لقد وجد أن قيمه تتراوح بين (0.22-0.97 nm). بينما تم حساب القد الحبيبي باستخدام العلاقة (II-5) لكافة الأغشية المحضرة في جميع الاتجاهات (111)، (200) و (222)، حيث تتراوح قيمه ما بين (1.64-6.79 A°). يوضح الشكل (III-7) تغيرات كل من القد الحبيبي (D) و ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم. حيث نلاحظ أن هناك تناسبا عكسيا في تغير قيم القد الحبيبي (D) وثابت الشبكة (a) في الحالة النقية وحالات العينات المطعمة.



الشكل (III-7): منحني يبين تأثير التطعيم على ثابت الشبكة و القد الحبيبي.

الجدول (3-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من انعراج الأشعة السينية (DRX).

D(A°)	FWHM β (°)	a(A°)	hkl	d_{hkl}	2θ (°)		
---------	---------	4.177	111	---------	37.249	NiO(JCPDS471049)	
	---------		200	---------	43.276		
	---------		222	---------	62.879		
4.307101	0.3306	4.479105	111	2.40599	37.3771	0%	NiO
	0.3857		200	2.08349	43.4339		
	0.3306		222	1.47312	63.1126		
5.692678	0.2204	4.255074	111	2.40837	37.3389	2%	NiO
	0.3306		200	2.088	43.3353		
	0.2755		222	1.27531	74.3874		
6.793835	0.2204	3.578011	111	2.32767	38.6839	4%	NiO
	0.2204		200	1.56219	59.1416		
1.468406	0.9742	4.492836	111	2.40975	37.3167	6%	NiO
	0.5412		200	2.09004	43.2909		
	0.5412		222	1.47935	62.8167		
2.216957	0.8502	4.428261	111	2.36634	38.0273	8%	NiO
	0.7439		200	2.05547	44.0569		
	0.5314		222	1.46509	63.4986		



الشكل (III-8): البطاقة المرجعية (JCPDS-471049).

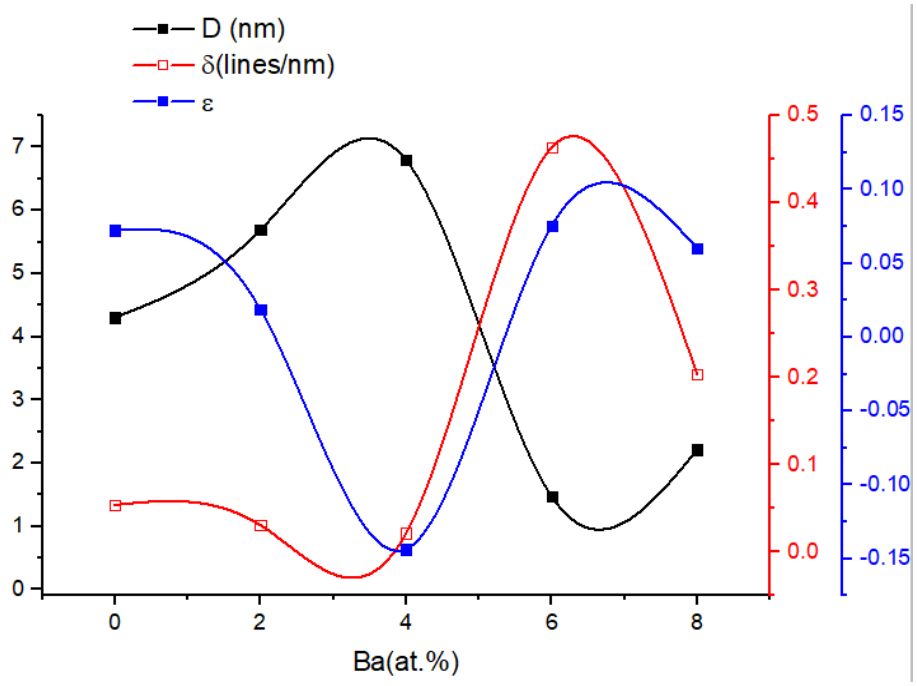
III-3-1-4- كثافة الانخلاع و الانفعال المتوسط:

لقد تمت الإشارة في الفصل السابق إلى أن الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر، وأن الانفعال يعبر عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها وبالتالي فإن هذان المقداران الفيزيائيان يعبران عن نسبة العيوب داخل الشبكة البلورية مما يعطي تصورا حول جودة أو رداءة تبلور الشبكة البلورية. تم حساب كثافة الانخلاع و الانفعال المتوسط وفق العلاقتين (II-7)، (II-8) على الترتيب و الجدول (III-3) يلخص قيم كل من كثافة الانخلاعات ومتوسط الانفعال.

يوضح الشكل (III-9) التأثير السلبي للعيوب البلورية (الانفعال و الانخلاع) على القد الحبيبي بمختلف نسب التطعيم إذ نلاحظ التوافق الواضح بين التغيرات في متوسط الانفعال و الانخلاع من جهة. و من جهة اخرى نلاحظ التناسب العكسي بين تغيراتهما و تغيرات القد الحبيبي مما يعني تأثيرهما السلبي على جودة تبلور الأغشية المحضرة، كما نلاحظ في الجدول (III-3) أن قيمة التشوه للعينة b2 سالبة و هذا راجع لعدم تبلورها بشكل جيد نتيجة لتغير الشروط التجريبية.

الجدول (III-4): ملخص قيم الانخلاعات و الانفعالات المتوسطة.

ε	δ	D (A°)	Ba(at.%)
0.072326	0.053905	4.307101	0
0.018691	0.030858	5.692678	2
-0.1434	0.021666	6.793835	4
0.075613	0.463775	1.468406	6
0.060153	0.203463	2.216957	8



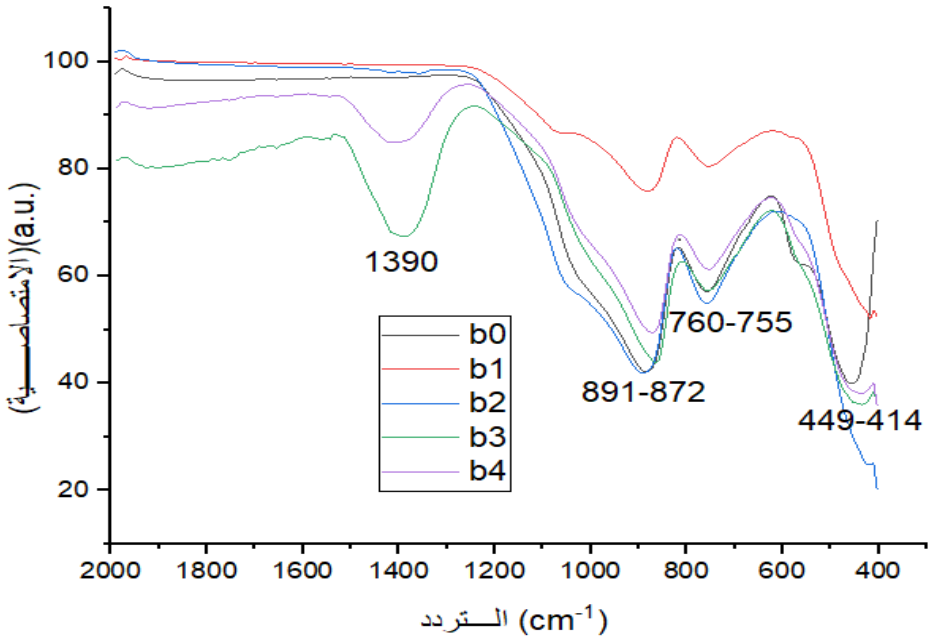
الشكل(III-9): العلاقة بين القد الحبيبي، متوسط الانفعال و كثافة الانخلاعات للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم بنسب مختلفة.

III-2-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لدراسة خصائص الروابط الكيميائية (Ni-O) و (Ba-O) لأغشية أكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم بالباريوم ((Ba(at.%)) نقوم بدراسة التردد الممتص الذي يميز نوع اهتزاز رابطة معينة، و ذلك بواسطة جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity1) الذي يمسح الأطوال الموجية (2000-400 cm^{-1})المتواجد في مخبر تثمين و تكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي.

يعد التحليل الطيفي (FTIR) أداة مفيدة لفهم المجموعة الوظيفية للعينات المحضرة. يوضح الشكل (III-10) أطياف (FTIR) لعينات NiO النقية والمطعمة بالباريوم المرسبة عند 500 C على مدى التردد من 400-2000. في أطياف (FTIR)، لوحظت النطاقات الرئيسية عند حوالي 1390، 872-891، 755-760، 414-449 cm^{-1}. تم تعيين النطاقات التي لوحظت عند 1390 cm^{-1} إلى اهتزاز (C-H) للبقايا العضوية [4]، واهتزاز التمدد لمجموعة الكربوكسيل لـ (NiO)[4، 5]. بينما يمثل النطاق عند 872-891 cm^{-1} مجموعة (C-O) في وضع التمدد. النطاق 755- 760 cm^{-1} يتوافق مع اهتزاز انحناء الرابطة (Ni-O)[6].

المجال 414-449 cm^{-1} يتوافق مع أنماط اهتزاز المعادن مع الأكسجين و شريط امتصاص الرابطة (Ni-O) [7، 6]، حيث أنه لم تكن هناك قمم امتصاص إضافية لوحظت في الأطياف مع إضافة BaO. مما يشير إلى تواجده المتجانس في المادة الأصلية (NiO)، كل ما سبق يؤكد أن الأغشية المحضرة هي لأكسيد النيكل وهذا ما يتفق جيدًا مع نتائج تحليل XRD .



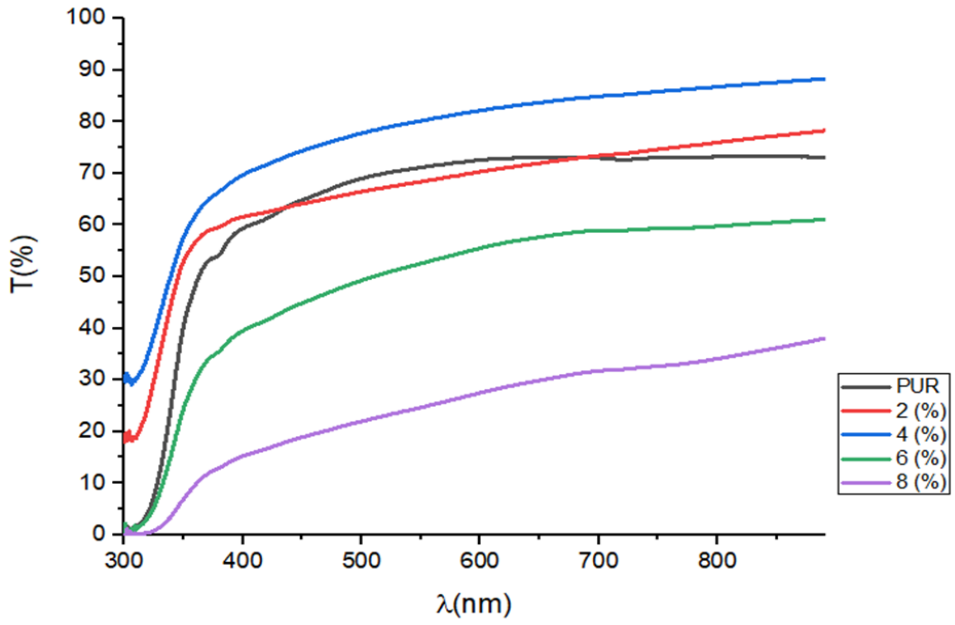
الشكل (III-10): طيف (FTIR) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالباريوم.

III-3-3- الخصائص الكهروضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية. وتحدد الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة بدراسة تأثير تركيز التطعيم، و من أهم هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ و سمك الأغشية.

III-3- 3-1- النفاذية:

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة و المطعمة بالباريوم (Ba) بأربع نسب مختلفة. يوضح الشكل (III-11) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية. توضح النتائج أن قيم النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-325 nm) و من ثم تبدأ قيم النفاذية بالزيادة الكبيرة بجوار حافة الامتصاص في المجال (325-400 nm) ثم زيادة تدريجية تبعا لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400-800 nm)، في هذا الأخير تظهر النتائج أن أكسيد النيكل النقي (العينة b0) و المطعم (العيناتان b1 و b2) لهم نفاذية تفوق (60%) بينما العينتان b3 و b4 نفاذيتهما لم تتعدى هذه النسبة. يعود النقصان في النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة إلى أن الامتصاص يكون عاليا ضمن هذا المجال، ذلك أن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص الأساسي (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الأغشية، حيث تختلف حافة الامتصاص باختلاف نسبة التطعيم إذ أدت زيادة التطعيم إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الأحمر. و عند الأطوال الموجية الطويلة تكون هذه الأخيرة شفافة أي نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ، إذ أن الطاقة الضوئية أقل من حافة الامتصاص و هذا ما يؤدي إلى زيادة النفاذية[8].



الشكل (III-11): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم.

III-3-3-2- الامتصاصية:

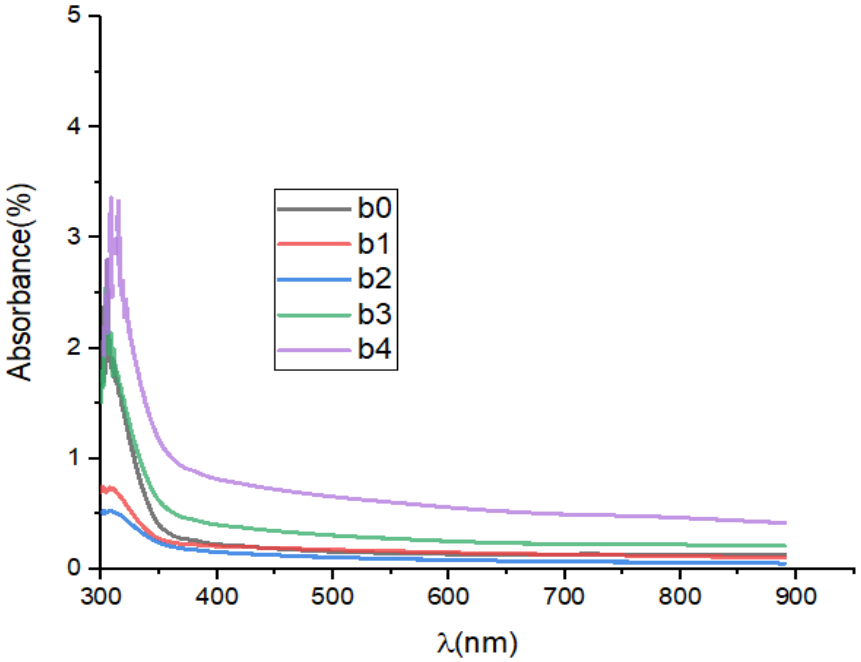
يوضح الشكل (III-12) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالباريوم بنسب متزايدة، حيث تمت دراسة الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية. تبين النتائج أن الامتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي حيث تأخذ أعلى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة و هذا يعود إلى أن امتصاص الأغشية لطاقة الفوتونات الساقطة التي تكون متقاربة لطاقة الفجوة الممنوعة. و يفسر تناقص قيمها عند الأطوال الموجية الطويلة بسبب قلة طاقة الفوتونات الساقطة و عدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي و طاقة الفوتون [9]. يبن الشكل أيضا أن التطعيم عند النسب الكبيرة (العيناتان b3 و b4) أدى إلى زيادة الامتصاصية على طول المجال (400-800 nm) و على العكس عند النسب الكبيرة (العيناتان b1 و b2)

III-3-3-3- تحديد سمك الأغشية:

بغرض تحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالباريوم تم استخدام برنامج عددي محاكي يسمح بحساب سمك الأغشية انطلاقا من قيم النفاذية. يوضح الجدول (III-4) قيم سمك الأغشية المحضرة لمختلف العينات. يلاحظ من خلال هذه القيم أن قيمة السمك للعينة b4 أكبر بكثير من القيم الأخرى مما يأثر سلبا على تحليل ومقارنة النتائج ذلك أن للسمك تأثير قوي على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية الرقيقة.

الجدول (III-5): قيم السمك للأغشية المحضرة.

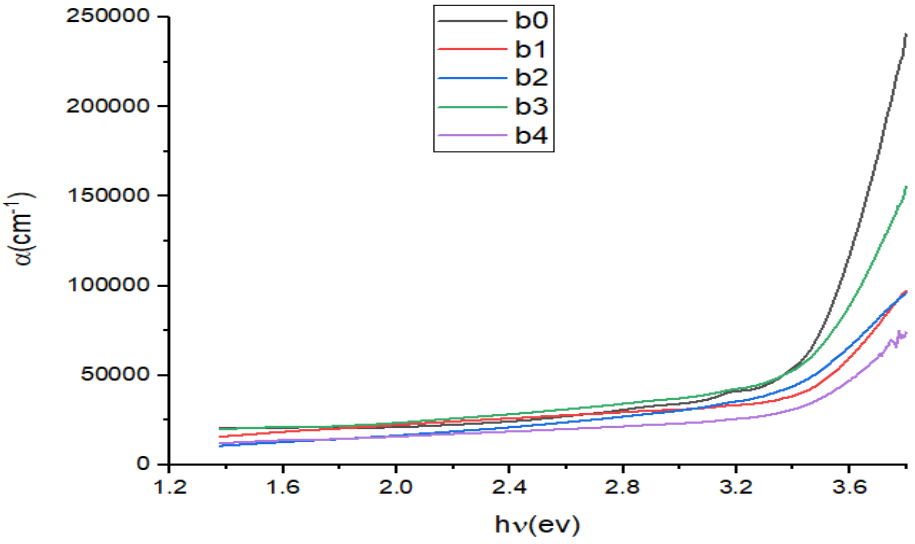
العينة	b0	b1	b2	b3	b4
السمك t(nm)	150.85	155.81	117.34	246.81	805.18



الشكل(III-12): أطياف الامتصاصية بدلالة الطول الموجي.

III-3-3-4- معامل الامتصاصية:

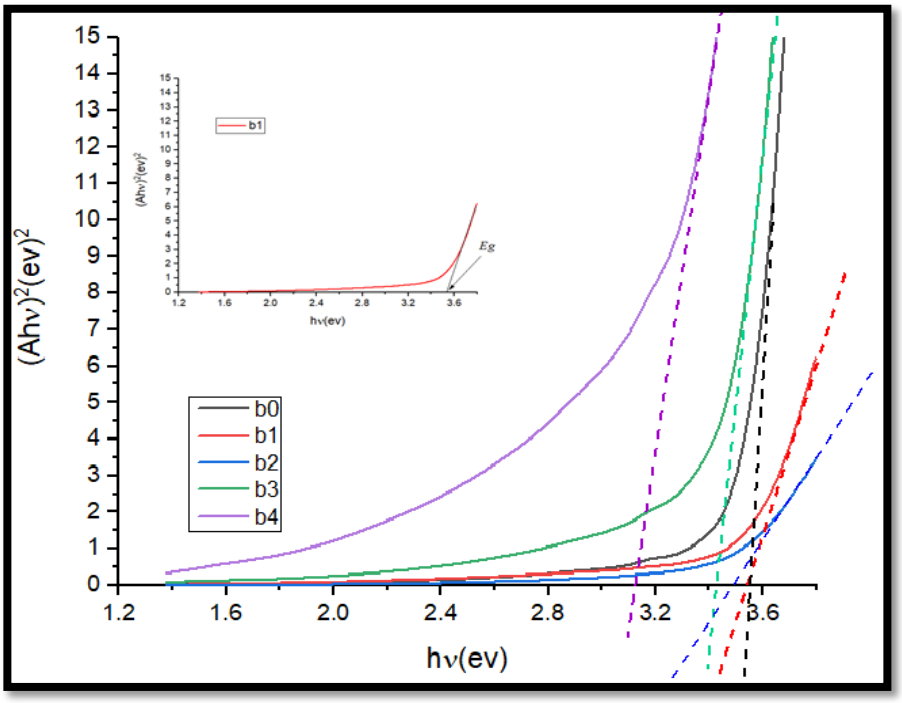
تم حساب قيم معامل الامتصاص باستخدام العلاقة (I-23) انطلاقا من أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالباريوم، و رسمت العلاقة البيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما يوضحه الشكل (III-13). من خلال الشكل نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد تدريجيا بدلالة طاقة الفوتون لكل نسب التطعيم و لجميع الأغشية المحضرة، و يفسر هذا التزايد في قيم معامل الامتصاص إلى أن التطعيم أدى إلى إنقاص قيمة فجوة الطاقة البصرية و بالتالي زيادة حاملات الشحنة و حصول انتقالات مباشرة[10].



الشكل (III-13): تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل المحضرة.

III-3-3-5- الفاصل الطاقي:

تم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغير $(Ah\upsilon)^2$ وفقا لتغير $(h\upsilon)$ كما يوضحه منحنى الفاصل الطاقي لمنحنى نسبة التطعيم (2%) المبين في الشكل (III-14)، هذا الأخير يمثل منحنى تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم بنسب مختلفة.



الشكل (III-14): منحنى تغيرات $(Ah\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.

يوضح الجدول (III-5) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالباريوم بنسب مختلفة، حيث يلاحظ أن قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها تتناقص تدريجيا بزيادة نسب التطعيم من القيمة (3.55 ev) إلى القيمة (3.13 ev). يفسر هذا بأن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة و هذا يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية أعلى حزمة التكافؤ أدت إلى توسيع ذيول حزمة الطاقة. مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة و بالتالي زيادة في الانتقالات الإلكترونية و من ثم نقصانا في قيم فجوة الطاقة [11].

الجدول (III-6):تغير قيمة الفاصل الطاقي لأغسية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.

العينة	b0	b1	b2	b3	b4
Eg(ev)	3.55	3.54	3.49	3.42	3.13

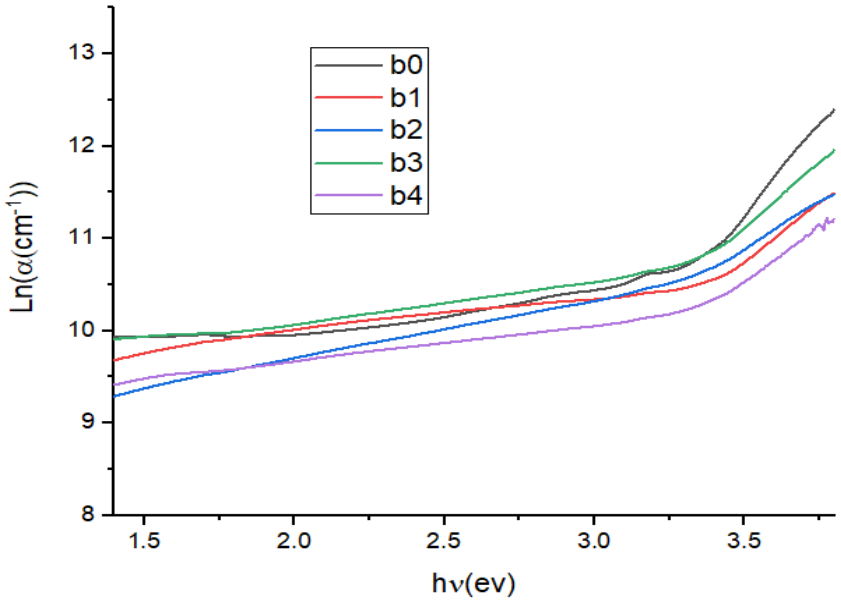
III-3-3-6 - طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، و تتعلق بطيف الامتصاص بالعلاقة (II-14) المدرجة في الفصل السابق. يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ للأغشية المحضرة كما هو موضح في الشكل (III-15)، حيث طاقة أورباخ

(E_U) تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص.

يظهر الجدول (III-6) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بنسب مختلفة من الباريوم. فمن خلال الجدول يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد بازياد نسب التطعيم و قيمتها تتراوح بين (0.235-0.442 ev)، ما عدا العينة المطعمة (6%). تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم و الذي أدى إلى النقصان في قيمة الفاصل الطاقي، و هذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي، و ذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة و زيادة الامتصاص و هو ما يوضحه الشكل (III-16) و يتوافق مع الدراسات السابقة [9].

.



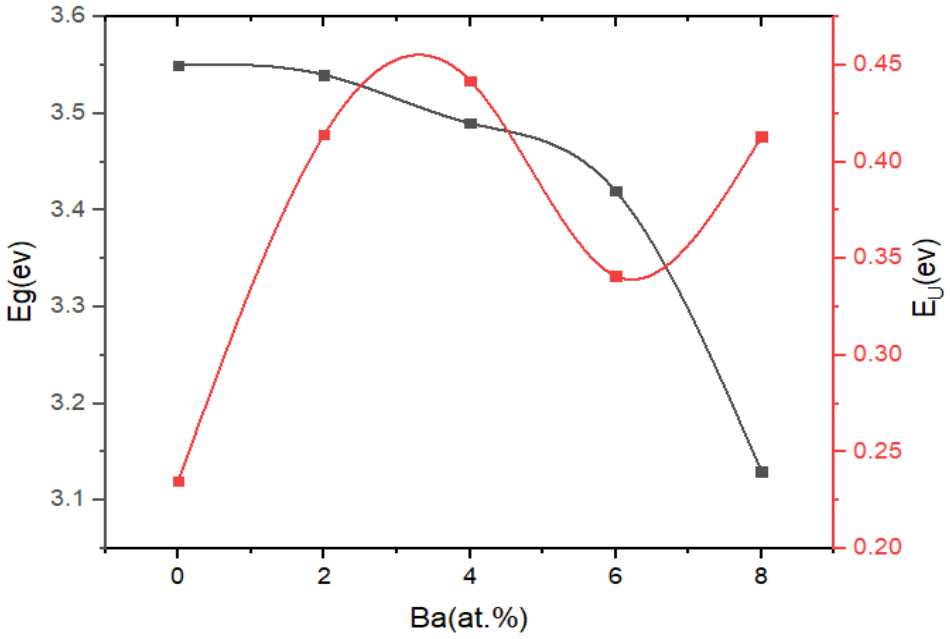
الشكل(III-15): منحني تغيرات ($\ln\alpha$) بدلالة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم.

الجدول (III-7): طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المحضرة.

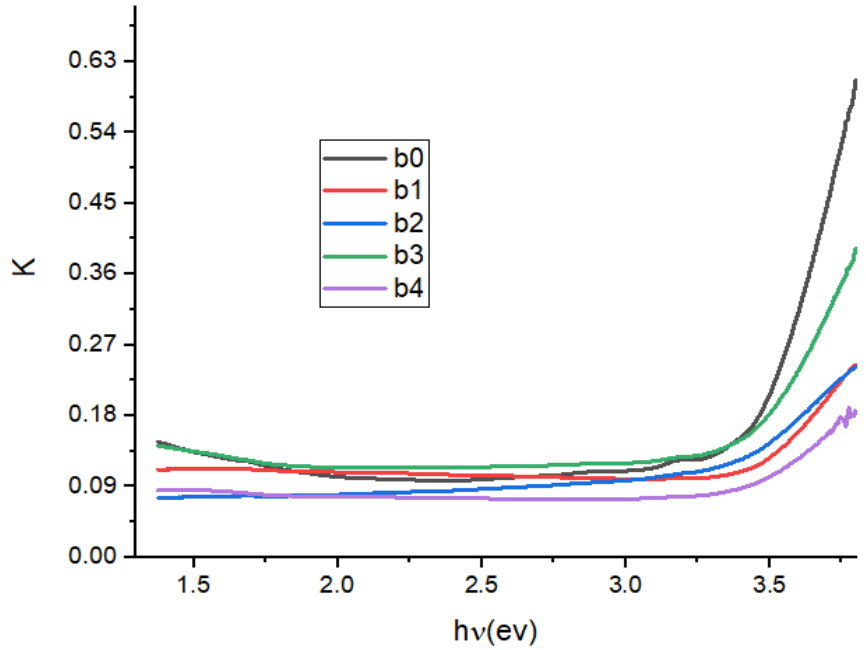
العينة	b0	b1	b2	b3	b4
E_U(ev)	0.235	0.414	0.442	0.341	0.413

III-3-3-7- معامل الإخماد:

يعرف معامل الإخماد على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، و من ثم فهو يعبر عن مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء[4]. الشكل (III-17) يوضح تغير معامل الإخماد بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم، حيث يتم حساب معامل الإخماد لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة. نلاحظ من خلال المنحنى ازدياد قيم (K) تدريجيا بزيادة نسبة التطعيم و اتجاهها نحو الأطوال الموجية عالية و هذا يتوافق مع سلوك معامل الامتصاص، هذا ناتج عن الارتباط الوثيق لقيم معامل الخمود بقيم معامل الامتصاص أي أن تأثير قيم معامل الامتصاص ينعكس كليا على قيم معامل الخمود[12].



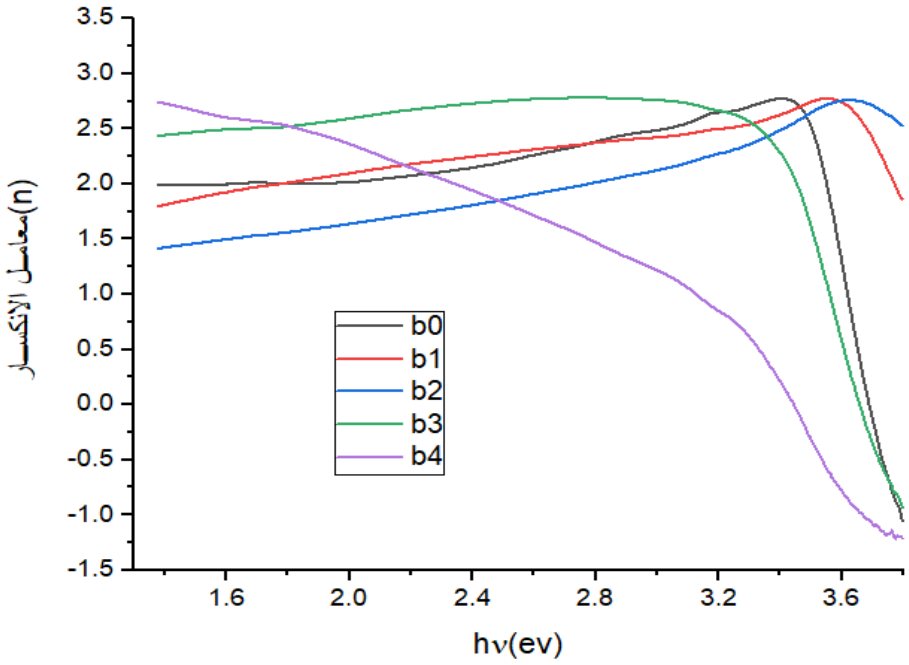
الشكل (III-16): تغيرات الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم المختلفة.



الشكل(III-17): تأثير التطعيم على معامل الخمود.

III-3-3-8- معامل الانكسار:

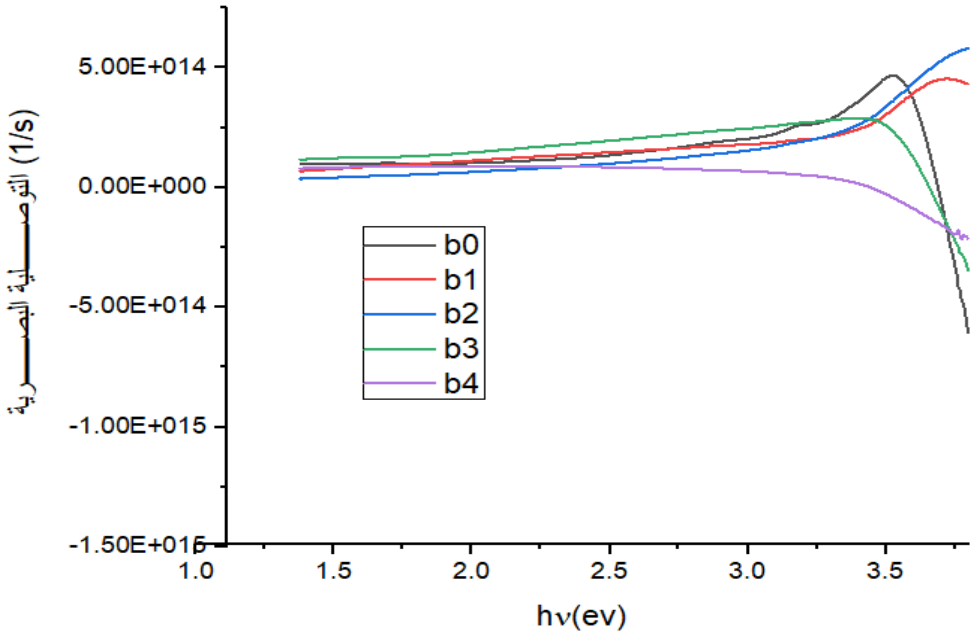
الشكل (III-18) يوضح تغير معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالباريوم، حيث تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة (I-21). نلاحظ من خلال المنحنى أن قيم معامل الإنكسار تتزايد تدريجيا عند الطاقات الضعيفة ثم تعاني انخفاضا حادا عند الطاقات الأكثر من (3.4 ev) ما عدا العينة b4 التي تنخفض تدريجيا عند القيم الصغيرة للطاقة إلى القيم الكبيرة، هذا الانخفاض ناتج عن زيادة الانتقالات الإلكترونية المباشرة عند تلك الطاقات[13].



الشكل(18-III): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.

III-3-3-9- التوصلية البصرية:

تم حساب التوصيلية البصرية وفق العلاقة (I-23)، يبين الشكل (III-19) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، حيث يلاحظ زيادة بطيئة لقيم التوصيلية البصرية تدريجيا بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة و هذا في مجال الطاقة (1.5-3.25 ev) ثم تتناقص بصورة كبيرة بالقرب من حافة الامتصاص الأساسي بانحدار يختلف باختلاف نسبة التطعيم، و هذا يعود إلى نقصان امتصاص الفوتونات الساقطة [13].



الشكل(19-III): التوصلية البصرية بدلالة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل.

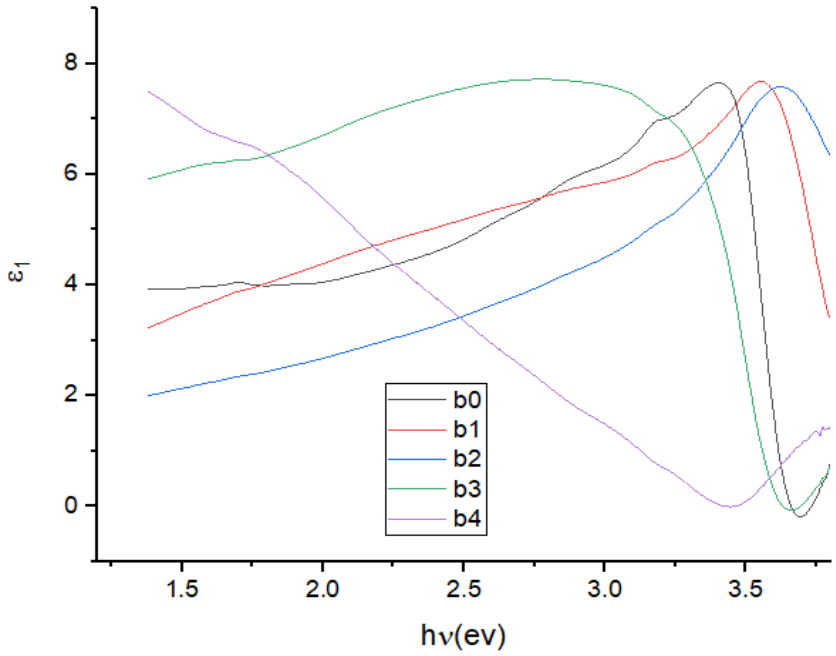
III-3-3-10- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ε_1 و الخيالي ε_2 :

يبين الشكل (III-20) منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط حيث تم حساب قيمه من العلاقة التالية:

$$\varepsilon_1 = n^2 - K^2 \qquad \textbf{(4-III)}$$

يتبين من الشكل (III-20) من أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ε_1 تتزايد تزايدا ضعيفا عند الطاقات المنخفضة بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة و من ثم تتناقص بسرعة بانحدار يتجه نحو الطاقات العالية لثابت العزل الكهربائي الحقيقي تعود إلى عملية الاستقطاب التوجيهي للشحنة الفراغية الأيونية و ذلك لكبر كتلتها بالنسبة للأنواع الاخرى، و عند زيادة الطاقة إلى أكثر من (3.25 ev) نجد انخفاضا حادا في ثابت العزل الكهربائي الحقيقي، و هذا يدل على أنه ضمن هذا المدى من الطاقات تنتهي فترة استقطاب الشحنة الفراغية، إذ تكون ثنائيات القطب المسؤولة عن استقطاب التوجيهي غير قادرة عطاليا على مواكبة التغير في اتجاه المجال الكهربائي المسلط و توجيه نفسها باتجاهه و هذا من شأنه أن يؤدي غلى تناقص قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي[15].

ما عدا العينة b4 التي شهدت انخفاضا تدريجيا على طول المجال الطاقوي.

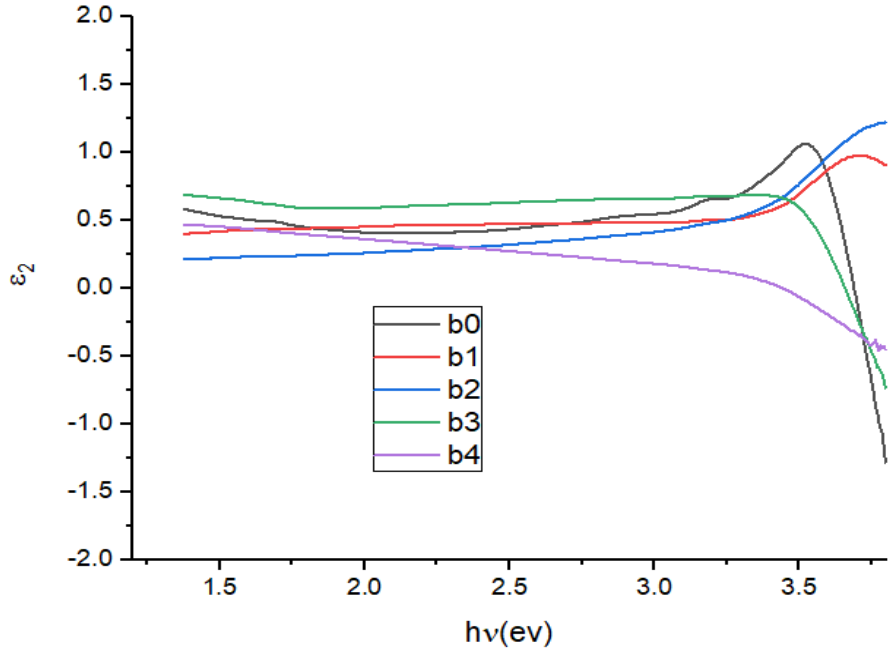


الشكل (III-20): منحني تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة الطاقة للأغشية المحضرة.

تم رسم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي لدالة لطاقة الفوتون من خلال العلاقة (III-5) كما موضح في الكل (III-21):

$$\varepsilon_2 = 2nK \qquad \textbf{(5-III)}$$

حيث تظهر قيم عظمى لثابت العزم الكهربائي الخيالي عند الطاقات المنخفضة ثم يتناقص عند الطاقات الأكثر من (3.75 ev) حيث نلاحظ تشابه منحنياته مع منحنى تغيرات معامل الانكسار و هذا يعود إلى الارتباط الوثيق به و تأثره الكبير بقيمه[13].



الشكل (III-21): منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي بدلالة الطاقة لأغشية المحضرة.

III-4- خلاصة الفصل:

تم التعرف في هذا الفصل على منظومة العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد النيكل المطعم بالباريوم بنسب مختلفة باستعمال تقنية الرش الكميائي الحراري، من خلال النتائج و المناقشة تبين أن لأغشية أكسيد النيكل بنية بلورية مكعبة، حيث أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن التطعيم يبدي تغيير في البنية البلورية حيث أدى إلى نقصان التبلور و زيادة العيوب البلورية، كما أسهم في نقصان ثابت الشبكة وزيادة القد الحبيبي، أظهرت نتائج الأشعة تحت الحمراء عدة اهتزازات للروابط $(C-H)$، و $(C-O)$ الموافقة لنطاق الترددات التالية على الترتيب ($1390\ cm^{-1}$) و ($891\text{-}872\ cm^{-1}$)، بينما لم يظهر التطعيم أي قمم امتصاص جديدة. بينما زاد التطعيم من النفاذية إلى أن وصلت إلى (88%) عند نسبة التطعيم (4%) في مجال الطيف المرئي و نقصان الامتصاصية، و نقصان قيم الفاصل الطاقي (Eg) و زيادة طاقة أورباخ (E_U).

قائمة مراجع الفصل الثالث

[1] A. Al-Askari, "Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method", Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.

[2] L. D.L.S.Valladares, A.lonescu, S.Holmes, S.Holmes, C.H.W.Barnes, A.B.Domínguez, O.A.Quispe, J.C.González, S.Milana, M.Barbone, A.C.Ferrari, H.RamosY.Majima, Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air, 2014.

[3] ن. بكر، ز. خضير، ر. صديق، "دراسة الخصائص التركيبية لأغشية ($Ni_{(1-x)}Zn_xO$) المحضرة بطريقة التحلل الكميائي الحراري"، جامعة ديالي، كلية العلوم، قسم الفيزياء.

[4] K. Anandan and V. Rajendran, "Effect of Fe Doping in NiO Semiconductor Nanoparticles and Studies on Their Structural, Magnetic and Optical Properties: Synthesized Via the Precipitation Process", International Journal of Advanced Trends in Engineering and Technology, Vol. 2, Issue 2, 2017.

[5] P .Raji et al ," International Journal of ChemTech Research", Int.J. ChemTech Res. 7(3) ,p. 1559-1562, 2014-2015.

[6] R. Barir et al, "Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", Journal of Nanomaterials, Vol. 1-10, 2017 .

[7] M. S. Alshatwi etal , "Iron-doped nickel oxide nanoparticles synthesis and analyzing different properties", Advances in Science, Technology and Engineering Systems JournalVol. 6, No. 1, 1422-1426, 2021.

[8] م. عيسى منصور، "دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية($ZnO:Cu$) المحضرة بطريقة APCVD"، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد. 5، العدد. 2، ص. 39-103، 2012.

[9] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, "study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin", J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 1, p. 60-76, 2016.

[10] ع. نجم، أ. ابراهيم، "دراسة تأثير نوع و طبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم. 1، ص. 126-131، 2015.

[11] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, "Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis", J.Diyala for pure sciences, Vol. 12,No. 3, p. 61-74 , 2016.

[12] أ. خليل إبراهيم، "دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لأغشية ($ZnIn_2S_4$) الرقيق"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد. 3، العدد. 2، ص. 1-7، 2009.

[13] ن. علي حسين، "دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري و تأثير إشعاع غاما عليها"، مجلة علو المستنصرية، المجلد. 23، العدد. 2، 2012.

[14] ز. طارق خضير، م. حاتم ديوان، ع. هادي جريز، "دراسة التوصيلية البصرية لأغشية $(CdO)_{1-x}(Ag_2O)_x$ المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، مجلة ديالي، المجلد. 7، الرقم. 3، ص. 84-93، 2011.

[15] A. Lakehal, B. Bedhiaf, A. Bouaza, H. Benhebal, A. Ammari, "optical and electrical properties of Ni-doped Co_3O_4 prepared via sol-Gel technique" Structural, J. Materials Research, Vol. 21, No. 3, p. 1-8 , 2018.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

حظيت الأغشية الرقيقة باهتمام واسع بسبب مساهمتها في تطور و دراسة أشباه الموصلات و إعطائها فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية، هناك عدة تقنيات لتحضير الأغشية الرقيقة، من أهم هذه التقنيات طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعملة في هذا البحث.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم بالباريوم (Ba) بنسب مختلفة (2.4.6.8at.%) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة في حدود (500C°)، حيث تم استعمال محلول نترات النيكل (Ni(NO3)2) مصدرا للنيكل (NiO) بتركيز مولي (0.2 mol/l) و محلول نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) بنفس التركيز المولي للنيكل مصدرا لعنصر التطعيم الباريوم (Ba). و قد تم دراسة أثر التطعيم بالباريوم على الخصائص التركيبية و الكهروضوئية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية أن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب مكعبي (cubic) متعدد التبلور، و الاتجاه (111) هو الاتجاه السائد لجميع الأغشية المحضرة. و قد تبين أن التطعيم بالباريوم أدى إلى نقصان ارتفاع القمم مما سبب في نقصان التبلور و زيادة العيوب البلورية، نقصان ثابت الشبكة و زيادة قيم القد الحبيبي.

أظهرت الأشعة تحت الحمراء عدة قمم أهمها النطاق cm^{-1} 755- 760 الذي يتوافق مع اهتزاز انحناء NiO، والمجال cm^{-1} 414-449 و الذي يتوافق مع أنماط اهتزاز المعادن مع الأكسجين و شريط امتصاص الرابطة Ni-O. بينما لم تظهر أي قمم امتصاص جديدة تخص BaO.

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال منحنى طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900 nm) و قد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي إلى أن تبلغ القيمة (88%) عند نسبة التطعيم (4%) تعود هذه الزيادة إلى نقصان عدد الانتقالات الإلكترونات بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ فتصبح الطاقة الضوئية أقل من حافة الامتصاص و هذا ما يؤدي إلى زيادة النفاذية. كما تم حساب معامل الامتصاص و ذلك برسم العلاقة البيانية للامتصاص كدالة لطاقة الفوتون حيث وجدنا أن التطعيم يؤدي إلى زيادة قيم معامل الامتصاص. من خلال رسم العلاقة البيانية بين $(Ah\nu)^2$ بدلالة الطاقة $(h\nu)$ تم حساب قيم الفاصل الطاقي (Eg) حيث وجدنا تناقصا في قيمه التي تراوحت بين (3.13-3.55 ev)، تم إيجاد قيم طاقة أورباخ من خلال حساب مقلوب ميل المنحني المرسوم من $(\ln\alpha)$ بدلالة الطاقة $(h\nu)$ حيث تنحصر قيمها ضمن المجال (0.235-0.442 ev). كما تم رسم وتحليل منحنيات كل من معامل الامتصاص و معامل الإخماد والتوصيلية البصرية و ثابت العزل الكهربائي الحقيقي و الخيالي بدلالة الطاقة الضوئية ونسب التطعيم بالباريوم.

من خلال هذا العمل تبين أن التطعيم لا يؤدي دوما بالضرورة إلى تحسين خواص المواد، فقد يحسن في بعض الخواص بينما يفسد خواص أخرى. ففي هذا العمل التجريبي لاحظنا أنه ساهم في نقصان التبلور و زيادة العيوب الشبكية، بينما من جهة أخرى زاد في تحسين النفاذية.

تضمن محتوي هذا العمل على معرفة أثر التطعيم بالباريوم على خصائص أكسيد النيكل، في حين أنه هناك عوامل أخرى تجدر الإشارة إليها يمكن أن تغير من خواص الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل تتمثل في تغيير درجة حراراة الركيزة، زمن الترسيب، إضافة عنصر آخر، أو حتى تحسين الشروط التجريبية، يمكـن لكل تغيير في أحد هذه العوامل أن يكون عنوان بحث جديد.

الملخص

في هذا العمل تم ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري عند درجة حرارة 500 C° بهدف دراسة تأثير التطعيم على الخصائص التركيبية و الضوئية لهذه الأغشية. لذلك استعملنا الباريوم (Ba) كمطعم بنسبة تطعيم ذرية مختلفة من 0% إلى 8%، ثم تم توصيف هذه الشرائح بعدة تقنيات وتم تحليل النتائج المتحصل عنها. درست الخصائص البنيوية من خلال أطياف انعراج الأشعة السينية وبينت أن الأغشية المدروسة ذات تركيب بلوري مكعبي ومتعدد التبلور باتجاه سائد (111) لجميع العينات المحضرة، كما تم حساب ثابت الشبكة والقد الحبيبي. أظهرت مطيافية الأشعة تحت الحمراء عدة قمم أهمها النطاقان cm^{-1} 755- 760 و cm^{-1} 414-449 و اللذان يؤكدان الحصول على أكسيد النيكل من خلال تواجد نطاقات الرابطة Ni-O. بينما لم تظهر أي قمم امتصاص جديدة تخص BaO. من خلال منحنى طيف النفاذية تمت دراسة الخصائص البصرية من خلال منحنى طيف النفاذية التي وجد أنها تزداد بزيادة الطول الموجي وقد مكن طيف النفاذية من حساب معامل الامتصاص، قيم الفاصل الطاقي (Eg)، قيم طاقة أورباخ (E_U)، معامل الإخماد، معامل الانكسار، ثابت العزل الكهربائي، حيث وجد أن التطعيم يأثر عليها تأثيرا جليا.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، أكسيد النيكل، الانحلال الحراري الكيميائي، انعراج الأشعة السينية، أطياف FTIR، أطياف UV-Vis.

Abstract

In this work, nickel oxide (NiO) films were deposited on glass substrates using spray pyrolysis technique at 500°C in order to study the effect of doping on the structural and optical properties of these films. Therefore, we used barium (Ba) as dopant with different atomic doping persentage from 0% to 8%.These films were characterized by several techniques and the obtained results were analyzed. The structural properties were studied by X-ray diffraction spectra, and it was shown that the studied films have a cubic and polycrystalline structure with a prefired orientation (111) for all the prepared samples, the lattice constant and grain size were also calculated. Infrared spectroscopy showed several peaks, the most important of which are the ranges 755-760 cm^{-1} and 414-449 cm^{-1}, which confirm the obtaining of nickel oxide with the presence Ni-O bond. While no new absorption peaks for BaO. The optical properties were studied from the transmittance spectrum curve, which was found to increase with increasing wavelength. The transmittance spectrum enabled the calculation of the absorption coefficient, gap energy (Eg), Urbach energy values (E_U), extinction coefficient, refractive index, dielectric constant , where it was found that dopinng affects them clearly.

Key words: Thin films, Structural properties, Optical properties, Nickel oxide, Spray pyrolysis technique, X-ray diffraction, FTIR spectra, UV-Vis spectra.