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:

من إعداد: التجاني تواتي حمد

الموضوع

حساب طاقة الفجوة بطرقتين لأغشية من NiO/FTO المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم:2023/06/07

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

تيوة بلخير	أستاذ محاضر - ب –	رئيسا
قحطار عبد الوهاب	أستاذ مساعد – أ –	مناقشا
حمزة سليماني	أستاذ محاضر – أ -	مؤطر

الموسم الجامعي : 2023/2022

شكر وعرفان

بسم الله الرحمان الرحيم اللهم صلي وسلم على سيدنا محمد خير البشرية وخاتم الأنبياء والمرسلين وعلى آله وصحبه ومن اتبعه إلى يوم الدين تسليما كثيرا.

الحمد والشكر أولا وآخرا لله فاطر السماوات والأرض الذي أوصلني إلى هذا المستوى المتقدم من العلم الذي طالما دعوته فاستجاب دعواتي واستخرته فأرشدني إلى الدرب الصحيح والذي وفقني بفضله العظيم في إتمام هذه المذكرة.

اتقدم وبكل معاني التقدير والاحترام بالشكر للأستاذ الدكتور "سليماني حمزة" لتفضله بالإشراف على هذا العمل، الذي كان معي وأعطاني من وقته ورافقني إلى آخر نقطة في إنجاز هذه المذكرة متمنيا له دوام الصحة والعافية والتوفيق.

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة مذكرتي " تيوة بلخير" و"قحطار عبد الوهاب" والذين أتشرف بملاحظاتهم وتصويباتهم.

الشكر لكل أساتذتي من الابتدائي إلى الجامعة.

شكرا وبكل ما تحمله هذه الكلمة بين طياتها لعائلاتي من الكبير إلى الصغير.

واتقدم أيضا بالشكر والعرفان لكل الزملاء، الشكر لكل من ساعدني ولو بمجرد السؤال عن أحوالي في إنجاز هذه المذكرة أنتم في القلب.

{تواتي حمد التجاني}

الإهداء

أولا وقبل كل شيء أحمد الله عز وجل على أن وفقني في هذا العمل أما بعد يشرفني أن أهدي هذا العمل:

إلى نفسي التي عانت من أجل الوصول إلى هذه المرحلة.

إلى التي جعل الله الجنة تحت أقدامها، التي غمرتني بفيض حنانها، التي احترقت لكي تنير لي دربي، قرة عيني وفؤادي أمي الغالية أطال الله في عمرها، وإلى الذي بذل جهد السنين من أجل أن أعتلي سلالم النجاح والذي أحمل اسمه بكل افتخار والدي العزيز، لكما مني خالص الحب والاحترام والإجلال.

إلى المحبة التي لا تنضب من شاركتني حياتي مصدر قوتي وعوني بعد الله أختي الغالية "خديجة "

الى صغار فرحت البيت "عبد الله، يحي، أيوب "

إلى رمز الصداقة وفخر الأخوة، "أيمن، عبد الكامل، علي، عبد الله ".

إلى مصدر الحنان والبركة جدتي صيده حفظها الله.

إلى أرواح أجدادي التجاني ومحمد البشير وخديجة رحمهم الله وأسكنهم فسيح جنانه.

إلى من فيهم رائحة أبي: أعمامي (محمد الصغير، الحبيب، حمزة) وعماتي (جبة، مبروكة، حنان).

إلى من فيهم رائحة أمي: أخوالي (عبد الجليل، الطاهر، عبد الوهاب، ياسين، العروسي، بوبكر) وخالاتي (حنان، كريمة، سعيدة، منى).

إلى كل من دعمني وشجعني في حياتي وأعطاني دفعة نحو الأمام.

إلى أساتذتي الكرام ممن لم يتوانوا في مد يد العون لي، والذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والتوجيه والإرشاد، وأخص بالذكر أستاذنا " ليبهي سعد".

إلى دفعة الفيزياء لجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي لسنة 2023.

أهدي هذا العمل المتواضع

{تواتي حمد التجاني}

فهرس المحتويات

العنوان	الصفحة
شكر وعرفان	II
الإهداء	III
فهرس المحتويات	IV
فهرس الجداول	IX
فهرس الأشكال	X
قائمة الرموز	XIII

المقدمة العامة

مقدمة	2

الفصل الأول: دراسة نظرية للأكاسيد الناقلة الشفافة

1-1 تمهيد	5
2-1 لمحة تاريخية	5
3-1 تعريف الاكسيد الناقلة الشفافة (TCO)	5
4-1 معايير اختيار الاكسيد الناقلة الشفافة (TCO)	7
5-1 اهم مميزات الاكسيد الناقلة الشفافة (TCO)	8
6-1 انواع الاكسيد الناقلة الشفافة (TCO)	8
7-1 الخصائص الفيزيائية والضوئية لأكسيد الناقلة الشفافة (TCO)	9
1-7-1 خصائص كهربائية	9
1-1-7-1 عرض الشريط الممنوع لـ TCO	9
2 1 7 1 المقاومة السطحية R_s	10
3 1 7 1 الناقلية الكهربائية σ	11
4 1 7 1 الحركية µ	11
2-7-1 الخصائص الضوئية	12
1 2 7 1 النفاذية T	12

1-7-2-2 الانعكاسية R 13
1-7-2-3 الامتصاصية A 14
1-7-2-4 معامل الامتصاصية α 14
1-7-2-5 معامل الخمود k 14
1-7-2-6 معامل الانكسار(n) 17
1-8 معامل الجودة للأكاسيد الناقلة الشفافة 19
1-9 تطبيقات الأكسيد الناقلة الشفافة 20
1-10 تعريف معدن النيكل 21
1-11 تطبيقاته 21
1-12 تعريف أكسيد النيكل (NiO) 21
1-13 البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO) 21
1-14 الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO) 22
1-15 الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) 23
1-16 الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) 24
1-17 تطبيقات لأغشية أكسيد النيكل (NiO) 24
1-8 الخلاصة 25
قائمة المراجع 26

الفصل الثاني: طرق ترسيب وتقنيات تحليل

2-1 تمهيد 31
2-2 لمحة تاريخية 31
2-3 مفهوم طبقات الرقيقة 32
2-4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة 32
2-5 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة 33
2-5-1 الطرق الفيزيائية 34
2-5-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) 34
2-5-1-2 التبخير الحراري في الفراغ 34
2-5-1-3 الرش 34

2-5-1-4 تقنية الرش المهبطي 35
2-5-1-5 تقنية الاقتلاع بالليزر 36
2-5-2 الطرق الكيميائية 37
2-5-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (C.V.D 37
2-5-2-2 ترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة لبلازما (PACVD) 37
2-5-2-3 ترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) 38
2-5-2-4 ترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD) 38
2-5-2-5 تقنية محلول الهلامي (gel-sol) 38
2-5-2-6 طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis) 39
2-6 أليات نمو الأغشية الرقيقة 42
2-6-1 مرحلة توضع الشوارد 42
2-6-2 مرحلة الالتحام 43
2-6-3 مرحلة النمو 43
2-7 تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة 44
2-7-1 الخصائص البنيوية 44
2-7-1-1 الأشعة السينية DRX 44
2-7-1-2 مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية 45
2-7-1-3 المستويات الشبكية 45
2-7-1-4 قانون براغ 46
2-7-1-5 جهاز العراج الأشعة السينية 46
2-7-1-6 المعلومات البنيوية 47
2-7-1-6-1 ثوابت الشبكة 47
2-7-2 معادلة شيرر (Scherrer) 48
2-7-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) 49
2-7-3-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR 50
2-7-3-2 جهاز الأشعة تحت الحمراء IR 50
2-7-3-3 المجهر الماسح الإلكتروني (MEB) 51

4-3-7-2 أجزاء المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)..... 52
4-7-2 الخصائص الضوئية..... 53
1-4-7-2 مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-VIS..... 53
2-4-7-2 النفاذية..... 54
3-4-7-2 تحديد معامل الامتصاص..... 54
4-4-7-2 تحديد فجوة الطاقة (E_g)..... 55
5-4-7-2 تحديد طاقة أورباخ E_u..... 56
5-7-2 الخصائص الكهربائية..... 56
1-5-7-2 جهاز المسابر الأربعة..... 56
الخلاصة..... 57
قائمة المراجع..... 58

الفصل الثالث: الدراسة التجريبية وتحليل النتائج
1-3 المقدمة..... 63
2-3 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري..... 63
3-3 التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري..... 63
4-3 تحضير الأغشية الرقيقة..... 65
1-4-3 شروط التجريبية لتحضير طيقة NiO/FTO..... 65
2-4-3 اختيار الركيزة وتحضيرها..... 65
3-4-3 تحضير الركائز الزجاجية..... 65
4-4-3 طريقة تحضير طبقات الرقيقة ل (NiO)/(FTO)..... 66
5-3 دراسة خصائص الطبقة NiO/FTO..... 67
1-5-3 الخصائص البنيوية..... 68
2-5-3 الخصائص الكهربائية..... 69
1-3-5-3 المقاومة الكهربائية..... 69
3-5-3 الخصائص الضوئية..... 69
1-3-5-3 النفاذية T..... 70
2-3-5-3 الامتصاصية A..... 71

3-3-5-3 نتائج الفحص بال MEB 71
4-3-5-3 الفاصل الطاقي 73
5-3-5-3 طاقة أورباخ 76
الخلاصة 78

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة 81

فهرس الجداول

	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-1)	أهم الأكاسيد الناقلة الموصلة الشفافة مع سنة اكتشافها وتقنية ترسيبها.	6
(2-1)	يبين عوامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD.	8
(3-1)	أنواع بعض الأكاسيد الشفافة.	10
(4-1)	يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.	11
(5-1)	بعض الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة.	13
(6-1)	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة.	20
(7-1)	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل.	22
(8-1)	يوضح بعض خصائص أكسيد النيكل.	22
(9-1)	خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل.	23
	الفصل الثاني	
(1-2)	قيم الأطوال الموجية للأشعة السينية للنحاس.	49
	الفصل الثالث	
(1-3)	يمثل قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقة التقليدية عند التراكيز 0.3M و 0.4 M و0.5 M	68
(21)	يمثل قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقة الجديدة عند التراكيز 0.3M و 0.4 M و0.5 M	76
(3-1)	يمثل قيم طاقة أور باخ عند التراكيز 0.3M و 0.4 M و0.5 M	78

فهرس الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-1)	رسم توضيحي لحزم طاقة (a) ناقل (b) شبه ناقل (c) عازل.	7
(2-1)	طيف النفاذية والانعكاسية والامتصاصية لأكسيد ناقل شفاف.	16
(3-1)	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتركيز مختلفة.	19
(4-1)	بعض تطبيقات TCO.	21
(5-1)	البنية البلورية لأكسيد النيكل.	23
(6-1)	الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل.	24
(7-1)	الناقلية في أكسيد النيكل NiO.	24
(8-1)	أطياف النفاذية على طبقة NiO في درجة حرارة مختلفة خلال 2.5 ساعة.	25
(9-1)	تطبيقات أكسيد النيكل.	26
	الفصل الثاني	
(1-2)	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.	33
(2-2)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ.	34
(3-2)	يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ (D.C.sputtering).	35
(4-2)	رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي.	36
(5-2)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر.	37
(6-2)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD).	38
(7-2)	رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس والدوران الركيزة.	39
(8-2)	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الانحلال الكيميائي الحراري.	41
(9-2)	رسم توضيحي لمنظومة الرش المستعملة.	41
(10-2)	رسم تخطيطي لجهاز الرش.	41
(11-2)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الشوارد للطبقات الرقيقة.	42
(12-2)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة التحام للطبقات الرقيقة.	43
(13-2)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو للطبقات الرقيقة.	43
(14-2)	يوضح مختلف أنماط الطبقات الرقيقة.	44
(15-2)	رسم تخطيطي يوضح مستويات الشبكية.	45

(16-2)	يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة.	46
(17-2)	مخطط وظيفي لجهاز الانعراج.	47
(18-2)	جهاز حيود الأشعة السينية.	47
(19-2)	رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس.	49
(20-2)	طريقة تحديد عرض منتصف القمة FWHM.	50
(21-2)	رسم توضيحي لعملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء.	51
(22-2)	جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة تحت الحمراء.	51
(23-2)	رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.	52
(24-2)	مخطط يوضح جميع مكونات المجهر الماسح الإلكتروني.	53
(25-2)	جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).	54
(26-2)	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي.	54
(27-2)	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.	55
(28-2)	منحى يمثل تحديد الفاصل الطاقي للأكسيد النيكل النقي.	56
(29-2)	منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\upsilon)$.	57
(30-2)	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة.	58

الفصل الثالث

(1-3)	مادة نترات النيكل.	65
(2-3)	مكونات الترسيب بالرش الكيميائي الحراري.	65
(3-3)	يوضح الركائز الزجاجية المستعملة.	67
(4-3)	خطوات تحضير المحلول.	67
(5-3)	انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.3 M).	69
(6-3)	انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.4 M).	69
(7-3)	انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.5 M).	69
(8-3)	تغيرات المقاومة الكهربائية R بدلالة C.	70
(9-3)	منحنيات النفاذية لأغشية NiO/FTO.	72
(10-3)	أطياف الامتصاصية لأغشية NiO/FTO.	73
(11-3)	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند 0.3 M لطبقة NiO/FTO.	74
(12-3)	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند 0.4 M لطبقة NiO/FTO.	74
(13-3)	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند 0.5 M لطبقة NiO/FTO.	75
(14-3)	يمثل تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ عند التركيز (0.3 M).	75
(15-3)	يمثل تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ عند التركيز (0.4 M).	76
(16-3)	يمثل تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ عند التركيز (0.5 M).	76

(17-3)	النفاذية عند التركيز (0.3 M).	77
(18-3)	النفاذية عند التركيز (0.4 M).	77
(19-3)	النفاذية عند التركيز (0.5 M).	77
(20-3)	منحنيين بيانين للفاصل الطاقي بطريقتين لتراكيز المختلفة.	78
(21-3)	يمتل طاقة أور باخ E_g بدلالة التركيز C.	79
(22-3)	يمثل تغيرات lnα بدلالة طاقة الفوتون hυ عند التركيز (0.3M).	79
(23-3)	يمثل تغيرات lnα بدلالة طاقة الفوتون hυ عند التركيز (0.4 M).	80
(24-3)	يمثل تغيرات lnα بدلالة طاقة الفوتون hυ عند التركيز (0.5 M).	80

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية:

الرمز	إسم والوحدة
Q	معيار اختيار الاكاسيد.
E_g	فجوة الطاقة (ev).
R_s	المقاومة السطحية (Ω).
E_C	طاقة سوي النقل (ev).
E_V	طاقة سوي التكافؤ (ev).
D	سمك الطبقة (cm).
Ç	معامل التصحيح 4.532.
U	فرق الجهد (v).
I	شدة التيار (A).
Q	الشحنة الكهربائية (C).
N	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).
L	متوسط مسير الحر (cm).
V_f	سرعة الإلكترونات ($m.s^{-1}$).
m*	الكتلة الفعالة للإلكترونات(kg).
n_c	التركيز الحرج
a_0^*	نصف قطر بور الفعال (A°).
T	النفاذية (%).
I_T	شدة الضوء الوارد.
I_0	شدة الضوء النافذة.
R	الانعكاسية (%).
I_R	شدة الشعاع المنعكس.
A	الامتصاصية (%).
I_A	شدة الإشعاع الممتص.
K	معامل الخمود.
H	ثابت بلانك (j.s).
N_e	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3}).
C	سرعة الضوء ($3.10^8 m.s^{-1}$).
w_p	نبضات البلازما.
N	معامل الانكسار.

Φ_{TC}	معامل الجودة (Ω^{1-}).
E_f	طاقة سوي فيرمي (ev).
E_g^0	الفاصل الطاقي الأصلي (ev).
ΔE_g	مقدار الإزاحة (ev).
E_p	طاقة فونون (ev).
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (A°).
E_u	طاقة أور باخ (ev).
M	الكتلة (g).
C	التركيز المولي (mol/L).
M	الكتلة المولية (g/mol).
V	حجم المحلول (L).

الحروف اليونانية:

الرمز	الإسم والوحدة
ρ	المقاومة الكهربائية للمادة (Ω.cm).
σ	الناقلية ($\Omega^{-1}. cm^{-1}$).
μ	حركية الكهربائية ($cm^2.V^{-1}.S^{-1}$).
τ	زمن الاسترخاء بين التصادمين (S).
α	معامل الامتصاص (cm^{-1}).
λ	الطول الموجي (cm).
υ	تواتر موجة الضوء (cm^{-1}).
λ_g	طول الموجة الامتصاص الفاصل الطاقي (nm).
λ_p	طول الموجة الامتصاص لبلازما (nm).
ε	السماحية الكهربائية النسبية وتمثل كذلك ثابت العزل الكهربائي.
υ_p	تواتر اهتزاز البلازما الإلكترونات (cm^{-1}).
ε_0	سماحية الفراغ.
ε_1'	السماحية الكهربائية للمادة.
ε_∞	السماحية عند الترددات العالية جدا.
ε_1	ثابت العزل الحقيقي.
ε_2	ثابت العزل الخيالي.
hυ	الطاقة الفوتون (ev).
θ	زاوية براغ (°).
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad).

الاختصارات

TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة.
BV	عصابة التكافؤ.
BC	عصابة النقل.
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة.
DCS	الترذيذ.
SPT	تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.
NiO/FTO	اغشية من أكسيد النيكل مرش على ركيزة زجاجية مطلية FTO.
XRD	انعراج الأشعة السينية.
UV	فوق البنفسجية.
VIS	المرئية.
FT-IR	مطيافية تحت الحمراء.
MEB	المجهر الإلكتروني الماسح.
FWHM	قيمة عرض منتصف أعلى قمة.

المقدمة العامة

1-المقدمة العامة:

تحتل تكنولوجيا أشباه النواقل دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية ويرجع ذلك إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد، ومن أهم أشباه النواقل نذكر على وجه الخصوص الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية [1].

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 [2،3]، ومن أهم خصائصها المميزة ال ناقليتها الكهربائية والشفافية الضوئية العالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي [4]، الأكاسيد الناقلة الشفافة عبارة عن أشباه موصلات مكونة من معدن متحد مع الأكسجين مثل (In_2O_3 ,SnO_2 ,Ni, ZnO) [5].

تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء المواد إذ بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن التاسع عشر حيث كان الحصول على أول طبقة رقيقة عام 1838م بواسطة التحليل الكهربائي، كما تحظى في الوقت الراهن بعناية كبيرة وذلك لاستخدامها ضمن جميع المجالات، وتكون الأغشية الرقيقة ذات سمك صغير جدا لا يتعدى 1µm [6].

لترسيب الطبقات الرقيقة توجد تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات، وتوسع استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائص الأغشية ومجالات تطبيقاتها، فاستحدثت العديد من التقنيات [7]، منها طريقة الترذيذ بالانحلال الحراري التي سيتم التطرق إليها في هذا العمل البحثي، حيث سيتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) على شرائح زجاجية مطلية مسبقا بال FTO، تحت درجة حرارة (C°) وذلك بواسطة تقنية الترذيذ بالانحلال الحراري ثم نقوم بمعالجة العينات المحضرة عند التراكيز مختلفة 0.3M و 0.4M و 0.5M، ولمعرفة أثر التركيز على الأغشية المحضرة سوف ندرس بعض خصائصها البنيوية والضوئية.

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الطبقات الرقيقة وكذلك استخدام طرق المعاينة لتحديد خصائص طبقات محضرة من أكسيد النيكل وهذا لدراسة تأثيرها على خصائص هذه الطبقات. حيث ينقسم هذا العمل إلى ثلاث فصول:

الفصل الأول: تم فيه الدراسة النظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به من خصائص، كذلك تسليط الضوء عل أكسيد النيكل وخواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية والبنيوية.

الفصل الثاني: أهتم بدراسة تعريفية لطرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية المهمة منها، ووصف التركيب التجريبي المستخدم، كما تطرقنا إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخصائص كالأشعة السينية (XR)، الفوق البنفسجية – المرئية (UV-VIS) والتحت الحمراء (IR).

الفصل الثالث: يعتبر خلاصة للعمل التجريبي وأهم ما تم إنجازه، كما ركزنا على مناقشة بيانات الطاقة لكلى الطريقتين والمقارنة بينهما للوصول الى استنتاجات مهمة حول الطريقتين المدروستين على أكسيد النيكل (NiO)، ويمكن تطبيقها على اكاسيد أخرى. كما ناقشنا النتائج البنيوية والبصرية التي تم الحصول عليها.

المراجع المقدمة العامة:

[1] قيطوبي حسام، خلايفة عبد العالي، Prèparation d'èlectrodes modifies per voiec èlectrochimique,مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي ، كلية تكنولوجيا، جامعة حمى لخضر بلوادي، الجزائر، 2018.

[6] عزوزة احلام، تحضير ودراسة أفلام الرقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO)والمطعم بالسترونتيوم (Sr)، مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، فيزياء مواد، جامعة جيجل، الجزائر،2022.

[7] مدخل عبد العالي، ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر،مذكرة ماستر أكاديمي،قسم الفيزياء، جامعة الوادي،الجزائر،2019.

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

[3] S. Yaou, "Novel transparent conductive materials: understanding and predic- .tion", Masters Theses. 5428, 2011

[4] 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

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

الفصل الأول

دراسة نظرية للأكاسيد الناقلة الشفافة

1-1تمهيد

(TCO) هي إحدى أهم أشباه النواقل وهي اختصار لـــ (Transparent Conducting Oxides) [1]،

وهي عبارة عن أشباه النواقل مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيديه مثل (ZnO,SnO,InO, …)[2].

و التي لقيت أهمية لدى الباحثين بفضل خاصيتها المزدوجة التي تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، بالإضافة إلى الناقلية الكهربائية الجيدة [3].

إذ تتميز بارتفاع ناقليتها ونفاذيتها البصرية (الشفافة) فيمتد طيف النفاذية ما بين (400 nm -1500 nm) [4]، وقد رجحت هذه العائلة لأن تكون من الأفضل العائلات المدروسة لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة خاصة الكهربائية، والبصرية، والبنيوية، الذي سيكون محل دراستنا في هذا الفصل. كما يمكن تحسينها بالتطعيم (إشابة) هذه الأكسيد الموصلة الشفافة بعناصر ملائمة لها من ضمنها الحديد، والنيكل .....إلخ [5].

2-1 لمحة تاريخية:

اكتشفت ازدواجية الناقلية الكهربائية و الشفافية البصرية في المجال المرئي لأول مرة على أغشية أكسيد عام 1907م من طرف BADEAKER.K، حيث لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [6].

حيث من عام 1930م إلى عام 1940م ظهرت تطورات في مجال TCO مع براءتي اختراع على وجه الخصوص تتعلقان بأكسيد القصدير (SnO_2)غير المشبع والمخدر تم إيداعهما في عام 1931 م و1942م على توالي[7].

ومنذ عام 1995م حضت TCOاهتمام كبير من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح (أغشية) رقيقة، لذا توالت الدراسات لمعرفة خواص المادة إذا شغلت مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة [2] .

3-1 تعريف الاكسيد الناقلة الشفافة (TCO):

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مركبات ثنائيه او ثلاثيه، تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية، وهي عباره ايضا على اشباه نواقل منحط ة، حيث مستوى فيرمي يقع في العصابة النقل او عصابه التكافؤ. بفجوة طاقه تساوي او تفوق 3ev [5].

إذ تتميز بنفاذية عالية في المجال ($400nm<\lambda<800nm$) و ناقلية كهربائية تقارب ناقلية المعادن، و انعكاسية عالية في المجال الأشعة تحت الحمراء، وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتج عن عدم التكافؤ الجز ئي، ويمكن تصنيف جميع اشباه النواقل إلى فئتين من نوع n و نوع p [3].

يوضح الجدول (1-1): أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة مع سنة اكتشافها وتقنية ترسيبها [3].

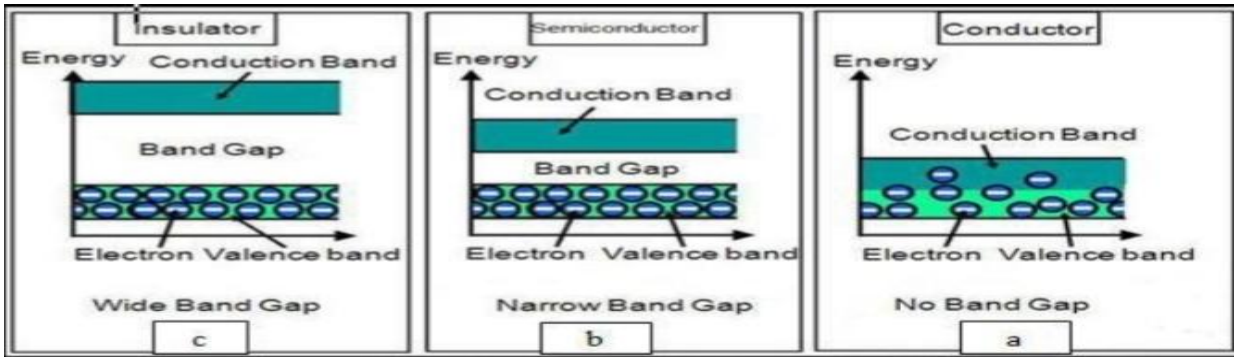
السنة	المادة	تقنية الترسيب
1931	SnO_2	الرش الكيميائي
1946	SnO_2 : Sb	الرش الكيميائي
1947	SnO_2 : Cl	الرش الكيميائي
1950	In_2O3	الرش الكيميائي
1951	SnO_2 : F	الرش الكيميائي
1953	ZnO	CVD
1971	ZnO : Al	الرذاذ
1981	In_2O_3	التبخر الحراري
1985	ITO	e-beam
1990	In_2O_3 : F	CVD
1990	ZnO	التبخر الحراري بوجود الفاز
1992	ZnO : Al	CVD
1994	GaInSnO	الاستئصال الليزري
1995	ZITO	الاستئصال الليزري
1998	ZnO : Al	Sol-gel
2000	ZnO : Al	الاستئصال الليزري
2000	ITO	IBAD
2002	ITO	الاستئصال الليزري
2003	ITO	Sol-gel

ووفقا لنظرية عصابات الطاقة، توجد ثلاثة حالات إلكترونية ممكنة: ناقل، عازل، شبه ناقل.

أ - **في الناقل:** يكون هناك تداخل بين عصابة النقل(BC) وعصابة التكافؤ (BV) مما يسمح بالحركة الحرة لإلكترونات.

ب - **في العازل:** في حالة وجود فجوة أكبر من 5ev يكون هناك عازل، وعند نفس درجة الحرارة الغرفة يكون (BC) فارغ.

ت - **في شبه الناقل:** لديه عصابة ممنوعة تفصل عصابة النقل (BC) عن عصابة التكافؤ (BV) تسمى الفجوة (gap) يرمز لها ب E_g، حيث لا يمكن للإلكترونات أن تأخذ الطاقات الموجودة في هذه العصابة.



الشكل (1-1): رسم توضيحي لحزم طاقة المواد (a)ناقل (b)شبه ناقل (c)عازل [7].

تعد الأكسيد الشفافة الناقلة من أشباه النواقل التي تمتاز بوجود فجوة واسعة النطاق (على الأقل أكبر من 3.1ev المقابلة لطول موجة 400nm)، تتسم بالشفافية من الناحية النظرية في المجال المرئي، إيداع طبقة رقيقة من هذه المادة يضمن إمتصاصات منخفضة بفضل المواد المنشطة أو بمساهمة الشوائب، مما يزيد عدد الإلكترونات الحرة، نرمز للأكسيد الناقلة بالرمز M_XO_Y حيث M ذرة المعدن وO ذرة الأكسجين [8].

4-1 معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

إن اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة يعتمد على عدة معايير نذكر منها الإستقرارية، الحرارية، الكيميائية، الميكانيكية و الإجهاد، بالإضافة إلى انخفاض التكلفة وعامل الجودة Q[9]، حيث يعتبر هذا الأخير معيار مهم لاختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة و الذي يعرف على أنه النسبة بين الناقلية كهربائية σ $[\Omega^{-1}.cm^{-1}]$ ومعامل الامتصاص في المجال المرئي α $[cm^{-1}]$ [10].

حيث يعطى وفقا للمعادلة التالية:

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{-Rs\ ln(T+R)} \qquad (1\text{-}1)$$

حيث:

Rs : المقاومة السطحية .

R : الانعكاسية.

T : النفاذية.

ومن اجل أكسيد ناقل شفاف ينبغي أن تتراوح قيمة عامل الجودة ما بين (0 و7) [9].

الجدول (1-2) يبين عوامل الجودة لبعض الاكاسيد الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD، حيث نلاحظ إن كل من أكسيد الزنك المطعم بالفلور (Snuff) و (Cd_2SnO_4) ممتاز تعامل الجودة جيد [9].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	المقاومة السطحية R_s [Ωs]	معامل الامتصاص α $[cm^{-1}]$	عامل الجودة Q $[\Omega^{-1}]$
ZnO : F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2

SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.20	0.2

1-5 أهم مميزات الأكسيد الناقلة الشفافة (TCO):

للأكاسيد الناقلة الشفافة مميزات عديدة جعلت لها اهمية بالغة في التطبيقات العلمية، نذكر منها:

- ❖ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو احداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من الحاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الأخر[11].
- ❖ الشفافية العالية في الأطوال الموجية (800nm-400nm) مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي الى زيادة توصيلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه الصفة التي تميزها عن المواد الناقلة [12].
- ❖ يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في مقاومتها [12].

1-6 أنواع الأكسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تصنف الأكسيد الناقلة على غالبية حاملات الشحنة الى نوعين هما:

النوع n والنوع p:

❖ TCO من النوع n:

الأكاسيد الشفافة من النوع n هي الأكاسيد التي تكون فيها غالبية حاملات الشحنة من الإلكترونات السالبة و تعتبر الأكثر شهرة وبالتالي الأكثر شيوعا في التطبيقات العلمية [8]. ووجود الجهات المانحة الخارجية يولد إلكترونات حرة ناتجة عن النوع n الناقلية [8].

لقد أجريت معظم الأبحاث باستخدام النوع n من أشباه النواقل التي تنظم طبقة رقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة كما الأقطاب الكهربائية الشفافة، ويعتبر أكسيد الإنديوم أو ITO (خليط مكون من الإنديوم وأكسيد In_2O_3, وأكسيد القصدير SnO_2 هذا المركب عديم اللون وشفافا في الطبقات الرقيقة) النوع الأكثر فعالية لأن خصائصه الكهربائية والبصرية مثيرة الاهتمام [8].

هناك زيادة مستمرة في الطلب على هذا النوع من الأكاسيد الشفافة الناقلة بغرض الاستخدام التجاري مما يؤدي الى الزيادة في السعر وبالتالي ندرة توافره في المستقبل القريب وعليه فإن هناك مبادرة لتطوير مواد TCO أخرى لحل هذه المشكلة [8].

تاريخيا لقد وضعت مواد TCO باستخدام مركبات ثنائية مثل: SnO_2 و3In2O تم مركبات ثلاثية

مثل: $CdSnO_3$ و $CdlnO_2$ و$CdSnO_4$. وفي الآونة الأخيرة جذبت الأكاسيد متعددة المكونات اهتماما كبيرا كمادة TCO جديدة [8].

TCO من النوع n يمتلك العديد من التطبيقات، لكن هذه الأخيرة تقتصر على الأقطاب الكهربائية الشفافة في شاشات العرض المسطحة و الخلايا الشمسية ولتطبيق مختلف الأجهزة فإنه من الأهمية القصوى وضع نوع جديد مختلف من TCO وهو النوع P ذو خصائص بصرية وكهرباء متفوقة [8].

❖ TCO من النوع p:

أغلبية حاملات الشحنة ثقوب موجبة الشحنة، وإعداد أكاسيد شفافة من هذا النوع يحتاج الى مستويات منخفضة أعلى قليلا من عصابة التكافـؤ، وقد تم العمل المكثف في الماضي لتصنيع نوع جديد من هذا النوع بواسطة تقنيات مختلفة من الترسيب، كما تم إجراء العديد من الدراسات لفهم الهياكل والخصائص البصرية والكهربائية لهذا النوع من TCO، المواد الموصلية من النوع P ممكن تحديدها من خلال قياس معامل (سيباك) Seebeck و(هال) Hall، وقد ذكر أول تصميم TCO من طرف العالم (با دكر) Badker في سنة 1907م، وقد تم الإبلاغ عن هذا النوع من الأكاسيد الشفافة الناقلة سنة 1993م [13].

الجدول (1-3): أنواع بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [7].

TCO من النوع p	TCO من النوع n
NiO	SnO_2
La_2O_3	Ta_2OS_3
Ag_2O	Ln_2O_3
$BaTiO_3$	TiO_2
CuO	ZnO
PdO	WO_3

1-7 الخصائص الفيزيائية والضوئية لأكسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تتميز الأكسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة [14].

1-7-1 خصائص كهربائية:

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ 1970م بحيث تصنف هذه الأكاسيد على حسب خواصها الكهربائية ونبين فيما يلي أبرز هذه الخصائص [15].

1-1-7-1 عرض الشريط الممنوع ل TCO:

يعرف الشريط الممنوع تللك الحزمة التي تفصل بين عصابتي التكافؤ (BV) و النقل (BC)، كما يمكن تقدير قيمته باستخدام العلاقة (1-2) التالية [16].

$$E_g = E_c - E_v \quad (2\text{-}1)$$

حيث:

E_g: قيمة فجوة الطاقة (ev)

E_c : أدنى قيمة لحزمة النقل (ev)

E_v : أعلى قيمة لحزم التكافؤ (ev)

كما تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض تتغير من ev (3.01-4.6)، يعتمد هذا العرض على عدة عوامل تذكر منها:

نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب الجدول (1-4) يوضح بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة [17].

الجدول (1-4): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [17].

TCO	الفاصل الطاقي (ev)
SnO_2	3.6-4.2
ZnO	3.2-3.3
ITO	4.2
ZTO	أكبرمن 3
TiO_2	3-3.2
NiO	3.6-4

1-7-5 المقاومة السطحية R_s:

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة إذن يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة ويرمز لها (R_s) ووحدتها هي (Ω) [18].

يعبر عن هذه الأخيرة بأنها النسبة بين المقاوم ة الكهربائية للمادة (ρ) وسمك الطبقة الرقيقة. فالمقاوم ة تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها [2]، مسببة تحويلا للطاقة الكهربائية إلى حرارة أو ضوء أو أي أشكال أخرى للطاقة، فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [19]. ويعبر عنها بالعلاقة (1-3) [2].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3\text{-}1)$$

حيث:

ρ: المقاومة الكهربائية للمادة ($cm^{-1}.\Omega$).

d: سمك الطبقة (cm).

كما تعرف بالعلاقة التالية أيضا [21].

$$R_s = c.\frac{U}{I} \quad (4\text{-}1)$$

حيث:

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532

U : فرق الجهد (V).

I : شدة التيار (A).

1-7-6 الناقلية الكهربائية σ:

هي معيار يعبر عن قابلية الوسط لانتشار حاملات الشحنة خلاله، وتتأثر الناقلية الكهربائية بعدة عوامل مثل التركيب الكيميائي للمواد وحالة إجهاد البنية البلورية [18].

وتعرف على أنها الجداء بين المقادير التالية كثافة وحركية حاملات الشحنة الكهربائية [20].

كما تعد أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية ويرمز إليها بالرمز (σ) ووحدتها هي ($\Omega.cm^{-1}$) ويعبر عنها بالعلاقة التالية [18].

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \qquad (5\text{-}1)$$

حيث:

q: الشحنة الكهربائية (C).

n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-1}).

μ: حركية حاملات الشحنة ($cm^2/v.s$).

ρ: المقاومة ($cm.\Omega$).

1-7-7 الحركية μ:

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على ناقلية الكهربائية، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة.

كما تعتمد الحركية بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المادة وطبيعة الأليات بشكل عام وهذه الأخيرة تحد من الحركية كلما زاد تركيز حاملات الشحنة و يعبر عن الحركية $cm^2v^{-1}s^{-1}$ [22].

وتعطى عبارة الحركية بهده العلاقة [23].

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.v_f} \qquad (6\text{-}1)$$

حيث:

τ: زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترونيين) (s).

I: متوسط المسير الحر (cm).

V_f: سرعة الإلكترونات ($m.s^{-1}$).

m*: الكتلة الفعالة للإلكترونات (kg).

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترونات (c)

والحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين الحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له (n_c) تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة أما فوقه تصنف المادة ناقلة و يعطى (n_c) حسب معيار (Mott) [24], الموضح في العلاقة (1-7).

$$n_c^{1/3}.a_0^* \approx 0.25 \qquad (7\text{-}1)$$

حيث:

n_c: التركيز الحرج.

a_0^*: نصف قطر بور الفعال للمادة (Å).

جدول (1-5): بعض الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [24].

الخصائص	TCO
المقاومة ρ	أقل من 1.0×10^{4} Ω.cm
المقاومة السطحية R_s	10Ω
كثافة حاملات الشحنة n_v	أكبرمن 1.0×10^{20} cm^{-3}
معامل الامتصاص α	أقل من 11×10^{4} cm^{-1}
فاصل الطاقي E_g	4-3.1
النفاذية T	أكبر من 90%
الحركية μ	$50Cm^2/V.s$

1-7-2 الخصائص الضوئية:

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاث ظواهر تجاه الأمواج الضوئية وهي:

النفاذية (T).

الانعكاسية (R).

الامتصاصية (A).

1 7 2 5 النفاذية T:

عندما يسقط ضوء على المادة فإن جزءا من الأشعة الساقطة سوف تنعكس والأخر يمتص داخل المادة والجزء المتبقي سوف ينفذ، لذلك يمكن تعريف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة وشدة الأشعة الساقطة (الواردة) ويرمز لها ب T، وتحسب وفق العلاقة التالية [25].

$$T=I_T/I_0 \qquad (8\text{-}1)$$

$$T\% = 100.T \qquad (9\text{-}1)$$

حيث:

I_T: شدة الضوء الوارد.

I_0: النافذ على التوالي.

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره على تركيب المادة البلوري والكيمياوي، وكذلك يعتمد على سمك الأغشية حيث بزيادة هذا الأخير تقل نفاذية الغشاء، وهناك عاملان آخران يؤثران على النفاذية هما وجود العيوب السطحية وخشونة السطح اللذان يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [25].

1 7 2 6 الانعكاسية R:

تعرف الانعكاسية على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى سطح المادة وشدة الضوء الوارد عليها، ويعبر عنها بالعلاقة التالية [26].

$$R=I_R/I_0 \qquad (10\text{-}1)$$

$$(R\%=R.100) \qquad (11\text{-}1)$$

حيث:

I_R: شدة الشعاع المنعكس.

R: الانعكاسية ويعبر عنها بالنسبة المئوية (%).

أما بالنسبة للشعاع الذي يسقط عموديا على مستوى سطح المادة فإن الانعكاسية تعطى بالعلاقة التالية [26].

$$R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \qquad (12\text{-}1)$$

حيث:

n: معامل الانكسار.

K: معامل الخمود.

أما في حالة معامل الخمود يساوي الصفر (k=0) تصبح العلاقة () كما يلي [26].

$$R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \qquad (13\text{-}1)$$

1-7-2-7 الامتصاصية A:

إن الامتصاصية لمدة معينة هي العبارة عن النسبة بين الشدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد عليها وتعطي بالعبارة (1-14) [27].

$$A=I_A/I_0 \qquad (14\text{-}1)$$

$$(A\%=A.100) \qquad (15\text{-}1)$$

بحيث:

I_A: شدة الإشعاع الممتص ب (A)

A: الامتصاصية

إن الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها [28]:

- نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للغشاء.
- سمك الغشاء المحضر.
- نوع ونسبة الاشابة التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء.

1-7-2-8 معامل الامتصاصية α:

يمكن تحديد معامل الامتصاص انطلاقا من علاقة **" Beer-Lambert "** التي تربط بين النفاذية، الانعكاسية، الامتصاصية الضوئية وفقا للعلاقة :

$$T= (1-R)\, e^{-\alpha d} \qquad (16\text{-}1)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص بـ (cm^{-1}).

d: سمك الطبقة بـ (cm).

T و R يمثلان النفاذية والانعكاسية على الترتيب.

ويعرف معامل الامتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [18].

1-7-2-5 معامل الخمود k:

يعرف معامل الخمود K على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [18].

من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة (1-17):

$$K=\frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (17\text{-}1)$$

حيث:

λ: الطول الموجي ب (cm).

α: معامل الامتصاص بـ (cm^{-1}).

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الإنكسار المعقد (n^*) وفق العلاقة [29].

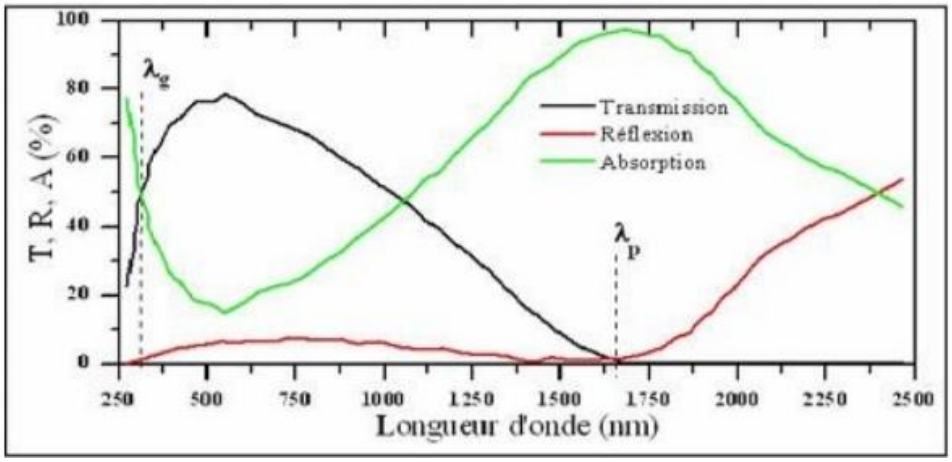
$$n^* = n + iK \qquad (18\text{-}1)$$

حيث:

n : الجزء الحقيقي .

iK : الجزء الخيالي.

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan ومساعديه [30].



الشكل (1-2): طيف النفاذية والانعكاسية و الامتصاصية لأكاسيد ناقل الشفاف [30].

يظهر أن طيف الانعكاس والنفاذية لهذا الأوكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_g ، λ_p بحيث أن الأخير تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا.

يمكن تسمية هذا المجال [λ_g، λ_p] بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تغير فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

$\lambda < \lambda_g$ يمثل هذا المجال مجال أطوال الأمواج الفوق بنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية المقدار الطاقة للأكاسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها الالكترونات عصابة التكافؤ وتستغلها للانتقال إلى عصابة النقل.

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة تمثل فاصل طاقي شريط ممنوع بين 3 ev و4 ev تجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقي معلق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال

[400nm-300nm] عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز إنتقال الإلكترونات لعصابة النقل في هذا المجال الأطوال الأمواج يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g وذلك عن طريق استخدام التمثيل البياني للعلاقة.

(19-1) وذلك في مجال أطوال الأمواج المعتبر سابقا.

$$\alpha^2 \propto (h\upsilon - E_g) \qquad (19\text{-}1)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص .

h: ثابت بلانك .

υ: تواتر موجة الضوء .

E_g: الفاصل الطاقي.

$\lambda_g < \lambda < \lambda_p$ في هذا المجال و الذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية الأكسيد الناقل الشفاف يلعب دور طبقة مضادة للانعكاس وتكون موصلة كهربائيا كذلك [30].

$\lambda \geq \lambda_p$ هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف بعد منفذ للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية لإلكترون الحر[31].

و التي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما الالكترونية مهتزة بالتواتر (التردد) υ_p و المرتبط بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالمعادلة (20-1) [30].

$$\lambda_p = \lambda_0 \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \qquad (20\text{-}1)$$

λ: الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا.

ε: السماحية الكهربائية.

الزيادة في الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة الأكسيد المرسبة نتيجة الالكترونات الحرة تردد البلازما υ بدلالة تركيز الالكترونات الحرة N_e كذلك السماحية الخاصية بالمادة (الأكسيد الناقل الشفاف) ε_1، بالإضافة إلى سماحية ε_0، الفراغ وأخيرا الكتلة الفعالة للإلكترون m^* يعطي من الشكل في المعادلة [30].

$$\upsilon_p = \frac{1}{2\pi} \frac{N_e\, q^2}{2\pi\varepsilon_0.\varepsilon_i.m^*} \qquad (21\text{-}1)$$

N_e: تركيز الالكترونات الحرة.

ε_1: السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة.

ε_0: السماحية الكهربائية في الفراغ.

m^*: الكتلة الفعالة للإلكترون.

q: الشحنة الكهربائية خاصة بالمادة.

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتواتر البلازما υ كالتالي [30].

حيث أن:

$$\lambda_p = \frac{c}{\upsilon_p} = \frac{c}{2\pi}\sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}} \qquad (22\text{-}1)$$

C: سرعة الضوء في الفراغ.

ترتبط السماحية الكهربائية ε بمعامل الانكسار n والإخماد K بواسطة المعادلة التالية:

$$\varepsilon = (n - iK)^2 \qquad (23\text{-}1)$$

تتغير قيم n وk وفقا للمدى ضوء الطيف.

إذا كان: $\upsilon > \upsilon_p$ أو $\lambda > \lambda_p$ الجزء التخيلي يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار عالي.

إذا كان: $\upsilon_p > \upsilon$ أو $\lambda > \lambda_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي ل ε يؤول إلى الصفر بالإضافة إلى امتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا ويعطي هنا معامل الانكسار بالعلاقة (24-1):

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty\left(1 - \left(\frac{w_p}{w}\right)^2\right)} \qquad (25\text{-}1)$$

حيث:

ε_∞: سماحية في التردد عالي .

W_p و W: هما نبضات البلازما و ذلك لطول موجي معين [31].

6-2-7-1 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 المعقد [32]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [29].

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (k^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (26\text{-}1)$$

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الإنكسار والطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) و (Sellmeier)) [33].
ويمكن من خلالهما حساب قيمة معامل الانكسار السكوني (n_0) باستعمال المعادلتين التاليتين:

1 -نموذج (Cauchy) :توصف علاقة التفريق (Dispersion Relation) حسب هذا النموذج بالمعادلة (1-27):

$$n = \alpha + \frac{b}{\lambda^2} \qquad (27\text{-}1)$$

حيث:

a. b: ثوابت.

n: معامل الانكسار.

λ: الطول الموجي.

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

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \qquad (28\text{-}1)$$

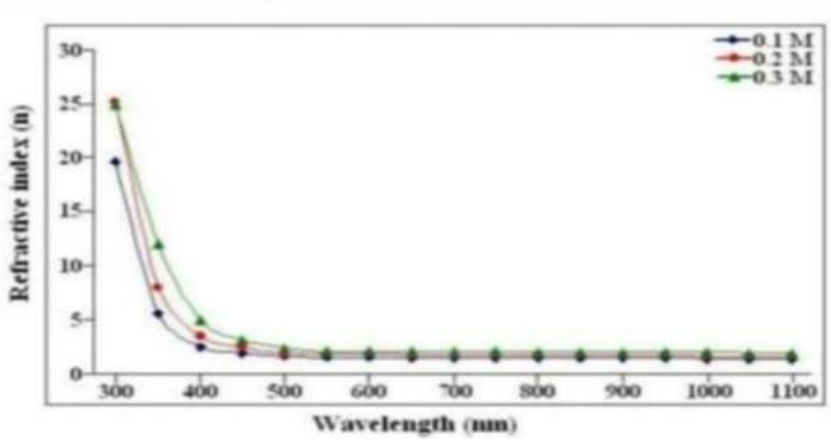
حيث :

B, C: ثوابت.

n: معامل الانكسار.

λ: الطول الموجي.

الشكل (1-3): يبين تأثير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل، إذ يلاحظ من الشكل أن معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة [33].



الشكل (1-3): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتركيز مولية مختلفة [33].

1-8 معامل الجودة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تم اقتراح هذا المعامل من طرف العالم (G. Hack) عام 1976 [34]، حيث يربط بين الخصائص الكهربائية والخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة، ويعرف على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي والمقاومة السطحية (R_s) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف ووحدته (Ω^{-1})، ويعبر عنه بالعلاقة التالية [35]:

$$\Phi_{TC} = \frac{T}{R_S} \qquad (29\text{-}1)$$

T: النفاذية الضوئية للطبقة.

R_s: المقاومة السطحية للطبقة.

تم استخدام معامل الجودة لمقارنة مختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة من قبل (G.R. Gordon) [36]، و نتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول التالي :

الجدول (1-6): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [36].

المواد	معامل الجودة (Ω^{-1})
ZnO : F	**7**
Cd_2SnO_4	**7**
ZnO : Al	**5**
In_2O_3 : Sn	**4**
SnO_2 : F	**3**
ZnO : Ga	**3**
ZnO : B	**2**
SnO_2 : Sb	**0.4**
ZnO : In	**0.2**

1-9 تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

من أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر ما يلي: [7].

- الشاشات المسطحة شاشة البلازما للعرض.
- نوافذ مضادة للتجمد.
- المرايا والخلايا الكهروضوئية الكهربائية.
- النوافذ العاكسة الحرارة (المباني والأفران).

- جهاز استشعار الغاز.
- الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية.
- شاشات تحكم التي تعمل بلمس.

الشكل (1-4): بعض تطبيقات TCO [7].

1-10 تعريف معدن النيكل Ni:

النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni والعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر وكتلته المولية 58.6934g/mol وهو فلز أبيض فضي مظهر ذهبي خفيف ينتمي إلى الفلزات الانتقالية، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النظامية (درجة حرارة الغرفة و الضغوط العادية)، فلز النيكل قاسي وقابل لطرق وغير قابل للذوبان في الماء [7].

يوضح الجدول (1-7): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [7]:

البنية البلورية	الكتلة المولية g/mol	الكثافة g/cm^3	نقطة الانصهار °C	نقطة الغليان °C	الشكل	اللون
مكعب محوري الوجه	58.6934	8.908	1455	2730	صلب	أبيض فضي بمظهر ذهبي

1-11 تطبيقاته:

- إنتاج أنواع خاصة من الفولاذ.
- تصنيع بعض العملات النقدية.
- تصنيع بعض أدوات المطبخ.

- تصنيع البطاريات.
- صناعة الأصباغ المعدنية للمعادن والسيراميك.
- ويستخدم النيكل كذلك كعامل محفز في الكيمياء العضوية.

12-1 تعريف أكسيد النيكل (NiO):

مادة شبه ناقلة (عازلة عند درجة حرارة الغرفة) مركبة من المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري، يتألف من أربعة أعداد للأكسدة مختلفة : (0) (+2) (+3) (+4) و التي هي بالترتيب : Ni^{+4} , Ni^{+3}, Ni^{+2}, Ni يمكن الحصول على أكسيد النيكل NiO على شكل مسحوق أخضر أو أسود ذو كثافة $6.67g/cm^3$ ووزن جزيئي 8.4287 g/mol و درجة الانصهار 1984°C ، و له مغنطة حديدية مضادة له مقاومة (106 Ω) يملك فجوة طاقة عريضة ومباشرة تقدر ب (3.4ev-4ev) و المهمة جدا بسبب استقرارها الكيميائي الممتاز بالإضافة إلى ما تمتاز به من خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية و هو من المواد التي تغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [37].

يعد من أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستين وله توصيل من النوع (p-type) [38].

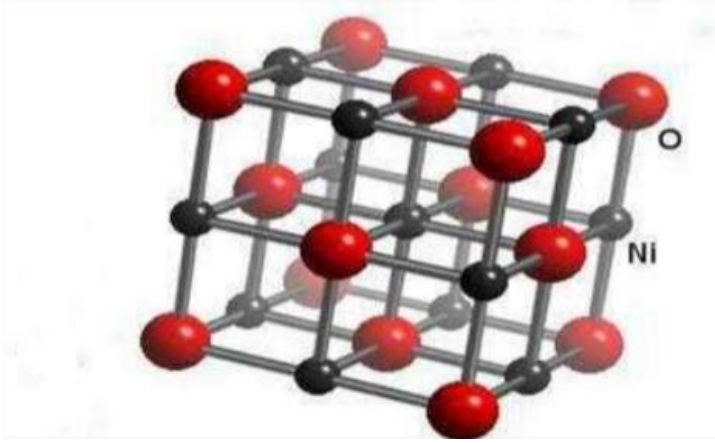
ومن أكاسيده (Ni_2O_3) ويسمى أكسيد النيكل الأسود ويكون صلبا بلوريا ونقطة الانصهار (60°C) ويستخدم في تصنيع أملاح النيكل ومحفزات النيكل [38].

الجدول (1-8): يوضح بعض خصائص أكسيد النيكل.[6]

الكتلة الذرية المتوسطة (g)	**18**
الكتلة الذرية المتوسطة (g)	**27.35**
الكتلة المولية (g/mol)	**74.69**
نقطة الغليان (°C)	**> 2000**
الذوبان في الماء (mg/L)	**1.1في20°C**
نقطة الانصهار(°C)	**1960**
انتالبي التشكيل في 298k	**20Kj/mole d'atomes**
الأنتروبي S^0 ($kj^{-1}.mol^{-1}$)	**38.00**
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	**6.72**
ثابت العزل	**11.9**
درجة نيل	**523K**
درجة كيري	**2000K**

13-1 البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

يملك أكسيد النيكل بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) و هي تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم (NaCl)، يكون كل من النيكل والأوكسجين بتكافؤ ثنائي أي (Ni^{+2},O^{-2}) كما هو موضح في الشكل (1-5) تكون مواقع شوارد الأوكسجين في رؤوس المكعب ومراكز الأوجه بينما مواقع شوارد النيكل تكون في المركز ومنتصف أضلع المكعب [25].



الشكل (1-5): البنية البلورية لأكسيد النيكل [25].

تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين بـ $R(O^{-2}) = 140$ pm و$R(Ni^{+2}) = 72$ pm [2].

و تحتل ذرة الأكسجين الموقع (1/2، 1/2، 1/2) O بالنسبة لذرة النيكل المرجع(0, 0, 0) Ni.

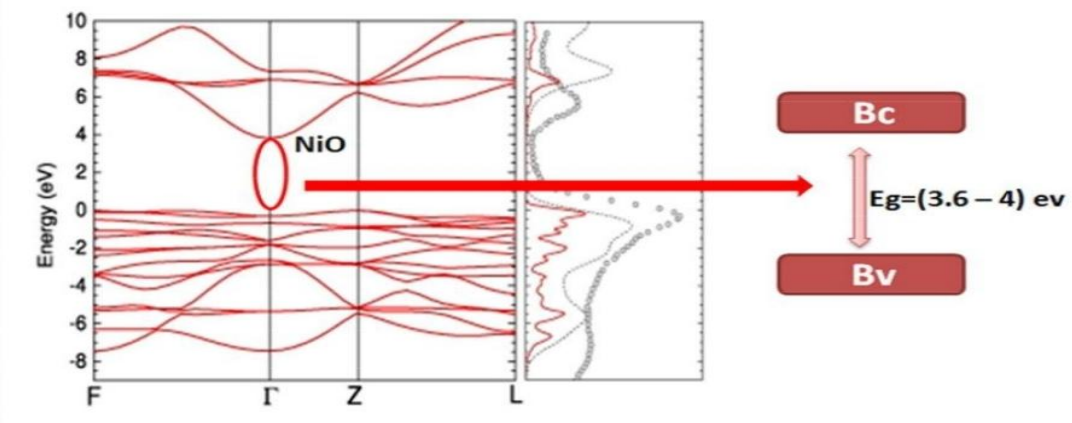
والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50% من نيكل و 50% أكسجين أما المستوي (111) فهو بالتناوب. والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر والجدول (1-9) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [39].

الجدول (1-9) خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [40].

الصيغة الكيميائية	NiO	
الشبكة	مكعب	
المجموعة	Fm-3m	
a (A°)	4.17	خصائص الشبكة
b (A°)	4.17	
c (A°)	4.17	
α (A°)	90	
β (A°)	90	
γ (A°)	90	

14-1 الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO) :

الأغشية لأكسيد النيكل لها فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين (3.6 ev-4 ev) ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب والشكل (1-6) يوضح الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [2].



الشكل (1-6): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [2].

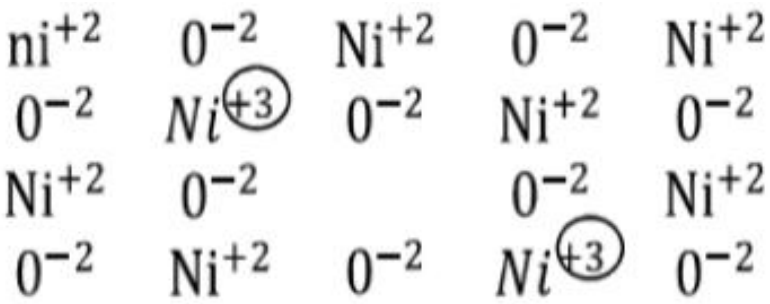
15-1 الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO):

الطبقة الرقيقة الأولى للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)من النوع p هي (NiO), التخصيب بالأكسجين ينتج عنه بالقياس المتكافئ التفاعل الاتي:

$$4.Ni^{+2} + O_2 \rightarrow 4.Ni^{+3} + 2.O^{-2}$$

إدخال جزيء من الأكسجين في شبكة NiO على شكل شاردة O^{-2} يؤدي إلى ظهور 4 شوارد Ni^{+3} تحتوي على فائض من الشحنات الموجبة بما يشكل في الواقع ثقب موجب هجرته في الشبكة هي المسؤولة عن الناقلية الظاهرة.

هذا يثبت مصطلح الناقلية p (الموجبة) أو هجرة الثقوب أين هجرة الثقوب تتم باتجاه معاكس لهجرة الالكترونات [38].

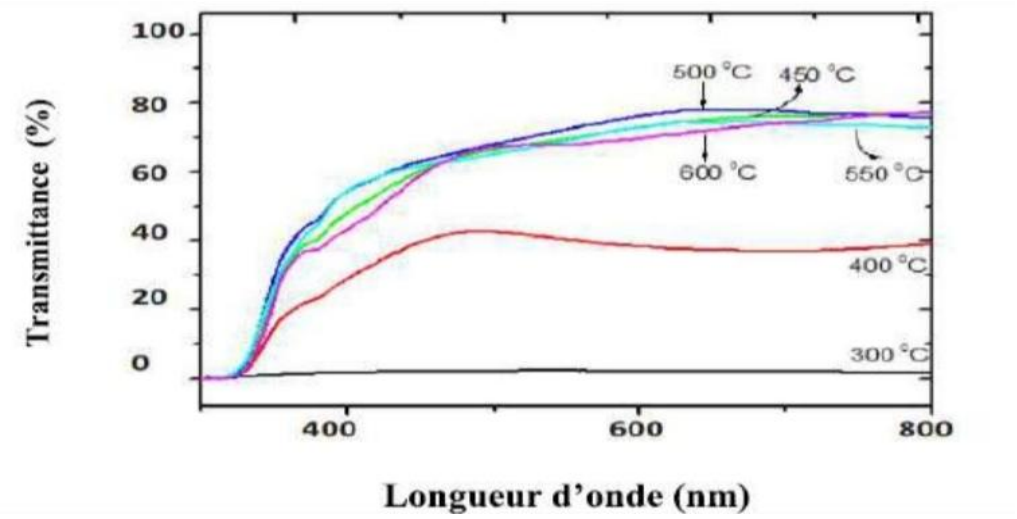


الشكل (1-7): الناقلية في أكسيد النيكل NiO [38].

أحادي أكسيد النيكل هو مادة نصف ناقلة من نوع p مع فجوة ممنوعة عريضة بتمدد 3.6ev الى 4 ev [39].

16-1 الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO):

مركب NiO هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية، المرئية و الأشعة تحت الحمراء القريبة بنسب مختلفة، و قدرت فجوة طاقته إلى حوالي 4 ev، ومعامل انكسار 2.33 وطاقة الفوتونات قدرت بـ 2ev ، وجد العالمان A.venter و R.Both أن نفاذية الضوء البنفسجي و المرئي عبر طبقة رقيقة لأكسيد النيكل عالية تتعلق بدرجة الحرارة ومدة الأكسدة [6].



الشكل (1-8): أطياف النفاذية على طبقة NiO في درجة حرارة مختلفة خلال 2.5 ساعة [6].

لاحظ العالمان أن نفاذية طبقة NiO تكون ضعيفة عند درجة الحرارة 350°C بينما عند درجة الحرارة 450°C تكون أعظمية تصل إلى 70%، 80% في الأطوال الموجية (1000nm-500nm) [6].

17-1 تطبيقات لأغشية أكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو أكثر الأكاسيد المعدنية اهتماما لتعدد تطبيقاتها أهمها:

- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية و المتحسسات و الأجهزة المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة [6] .
- في صناعة الخزف الكهربائية مثل الترمستور [6] .
- في تلوين النظارات والترجيح [6] .
- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية [14].
- يشوب الذهب ب (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصريق [14].
- ديود العضوي الباعث لضوء(OLED) [14].
- محفز في التسجيل المغناطيسي ذو الشدة العالية [2] .
- المقاومات المغناطيسية (GMR) [2] .

- الإلكترونيات و السيراميك [2] .
- تستخدم في الخلايا الشمسية و تعمل كثنائيات باعثة للضوء و في تطبيقات أجهزة العرض[2] .

الشكل (1-9): تطبيقات أكسيد النيكل [14].

الخلاصة:

في هذا الفصل تمت دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي تتكون من معدن متحد مع الأكسجين، وبعض خصائصها، من بين الخصائص الكهربائية الهامة التي قمنا بدراستها هي الناقلية الكهربائية والمقاومة السطحية والحركية الكهربائية وعرض الشريط الممنوع، أما فيما يخص الخصائص البصرية، قمنا بدراسة النفاذية والانعكاسية والامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود ومعامل الانكسار ومعامل الجودة وفجوة الطاقة وطاقة أورباخ.

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة العربية:

[1] لبزه الزهرة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) الموضع بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري (صنع محلي)، مذكرة ماستر، فيزياء إشعاعات، جامعة ورقلة، الجزائر، 2016.

[2] فرحات حميدة زينب، صمامة صبرينة، دراسة بعض خصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، فيزياء إشعاعية وتطبيقية، جامعة الوادي، الجزائر، 2020.

[3] مناصري فطيمة، خلاوي مريم، دراسة بعض خصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)، مذكرة ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة ورقلة، الجزائر، 2017.

[4] قادي يسرى، حريز عبد القادر زينب، دراسة تأثير السترنتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، مذكرة ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.

[5] بن عمر سارة، دراسة خواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية الرذاذ الإنحلال الحراري (عملنا)، مذكرة ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة ورقلة، الجزائر، 2016.

[6] بساسي دليلة، بن عطاالله نسيبة، دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المرسية بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة ورقلة،الجزائر، 2017.

[7] عزوزة احلام، تحضير ودراسة أفلام الرقيقة لأكسيد النحاس النقي(CuO) والمطعم بالسترونتيوم (Sr)،مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، فيزياء مواد، جامعة جيجل، الجزائر،2022.

[8] قجة مرية، دراسة تأثيرالتركيز المولي لنترات النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)، مذكرة ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة ورقلة، الجزائر،2017.

[11] خذري سمية، دروج شيماء، تحضير ودراسة شرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات، مذكرة ماستر فيزياء، وطاقة،جامعة بسكرة ، الجزائر،2020.

[13] عدائكة مريم،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NIO) المطعمة بالكوبالت (CO)، مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمى لخضر، كلية العلوم الدقيقة مجال علوم المادة تخصص فيزياء تطبيقية إشعاعية و طاقة، 2019/2018.

[14] ع. دقة، طر مصباحي، تحديد بعض خصائص أغنية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[16] ف خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.

[17] خ بن ساسي، ن مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.

[18] العقون مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (Nio) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017/2016 .

[19] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Nio، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق 2012.

[20] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية الطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.

[22] ح، منال " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالمغفور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية " ، شهادة الماستر جامعة الوادي ص 19 (2014).

[25] قنفود سمية، سعيدان عايدة، دراسة خصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NIO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)، مذكرة ماستر،ميدان علوم مادة، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2020/2019.

[26] طيب، أرفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحظرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، علوم مادة، فيزياء تطبيقية، جامعة محمد بوضياف-مسيلة،2018/2017.

[27] نورالدين منصوري، تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها، مذكرة ماستر،جامعة محمد خيضر بسكرة، علوم مادة، فيزياء المادة المكثفة، 2022/2021.

[28] أ.د. علاء الدين عبد الله النعيمي, أ.م.د. مسلم فاضل جواد الزبيدي "دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كادميوم Cd25n04 الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، 2009.

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

[33] ر. صديق عبد الستار الدليمي دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiZnO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2011.

[37] فريجات منار، تريكي هناء، دراسة خصائص أغشية الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش الإنحلال الكيميائي الحراري (csp), مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص فيزياء إشعاعية وتطبيقية،جامعة الوادى، 2021/2020.

[38] براءة الله مروة، دبة نبيلة، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)، مذكرة ماستر أكاديمي ،فرع الفيزياء، جامعة قاصدي مرباح،ورقلة،2017/2016.

[40] قلاعي إيمان، تحضيروتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمه بلحديد بتقنية الرش الإنحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بلطريقة الكيميائية، مذكرة ماستر،جامعة محمد خيضر،بسكرة، الجزائر، 2021.

مراجع باللغة الأجنبية :

[9] H.Berzorouk,"Synthèse d'un oxyde transporent conduteur par puluèrisation chimuque (ZnO,NiO)", memoir de magester,universitè Dannaba, algerai.2008

.[10] K.Daoudi,thèse de Doctorat, Univerrsitè de lyon, 2003.

[12] Afzal,khan, Thèse de Doctorat, Synthèse de cuprotes de Strontium (Sr Cu_2O) por MOCVD Omme couche mince doxydes.2008.

[15] B. A. azzououm, Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO, Mémoire magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mmouhamed Boudiaf. Algérie 2014.

[21] G. Gordon, MRS Bulletin, Criteria for Choosing Transparent Conductors, Vol. 25, No. 8, 2000.

[23] KS Ramaiah, V.S. Raja. Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique. Applied Surface Science", Vol 253, (2006).

[24] N.F.MOTT "On the transition to metallic conduction in semiconductors, can J. Phys Vol 34. p 1356 (1956).

[30] E. ELANGOVAN, K. RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science, vol 249, p183-196, (2005).

[31] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Memoire de Magiter,UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).

[32] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.

[34]G. Haacke, Journal of Applied Physics, Vol 47 P 4086. (1976)

[35]A. Douayar," Contribution A L'etude Des Proprietes Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dope(Fluor, Indium, Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Universite Mohammed V-Agdal, (2013).

[36] G. Gordon," Criteria For Choosing Transparent Conductors". Mrs Bulletin, Vol 25. P52-57.(2000).

[39] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NIO-TiO, layers and devices built with them, Doctoral thesis, University of Saarland, Germany, 2006.

الفصل الثاني
طرق الترسيب وتقنيات التحليل

2-1 تمهيد:

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا [1].

وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافا جوهريا، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات ويمكن تقسيم الطرق إلى مجموعتين رئيسيتين فيزيائية وكيميائية [2]، سنتعرف عليها خلال هذا الفصل.

إن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين الى استكشاف طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، راجع تعدد الطرق الى تنوع مجالات هذه الطبقات وبشكل عام ، يتم تقسيم طرق تحضير طبقات رقيقة إلى طريقتين فيزيائية (PVD)، وكيميائية (CVD)، وسنركز في هذا الفصل على طريق ة الرش بالانحلال الحراري والتي ستكون محل دراستنا إذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة وماهي طرق ترسيبها وتحليلها؟

2-2 لمحة تاريخية:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة (الأغشية النانو متريق) من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاتها، وهذا الفرع يتعامل مع نبائط دقيقة (Micro devices) تتصف بأنها ذات سمك صغير جدا لا يتجاوز (1µm)، حيث تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل [3].

- ففي سنة 1852م توصل كل من بنزن وكروف (Bunsen and Girov) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive).
- في سنة 1857م تمكن العالم (Faraday) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation).
- أما في سنة 1876م فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين.
- في سنة 1887م تم التوصيل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ Evaporation (in vacuum) والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt).

كما تطورت الدراسة الأغشية الرقيقة من خلال الدراسات كل من (Fizeau) و (Qunik) و (Jamin)، أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [4].

3-2 مفهوم طبقات الرقيقة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والتي تبلورت عنها وأصبحت فرعاً قائماً بحد ذاته [5]، حيث ساعدت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيراً في دراسة أنصاف النواقل التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية " الكمية " [6].

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن ترتيب عناصر المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرًا جدًا، يُعرف هذا البعد بالسمك حيث لا يتعدى 1µm[7].

هناك فرق جوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه:

في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [6].

ترسيب الأغشية الرقيقة دائما يكون على ركيزة تستند إليها وتكون من الزجاج، سيلكون الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها اعتمادا على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية [8]، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تحضير الغشاء وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [6].

تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [8].

4-2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

بغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال القوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو شوارد، تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة اما عن طريق مواد (صلبة، سائلة، غازية أو في الفراغ) [9].

- **حالة وسط ناقل صلب**:

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 أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية [10].

- **حالة وسط ناقل سائل:**

تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة الرش بالانحلال الحراري، طريقة المحلول الهلامي، .... إلخ [10].

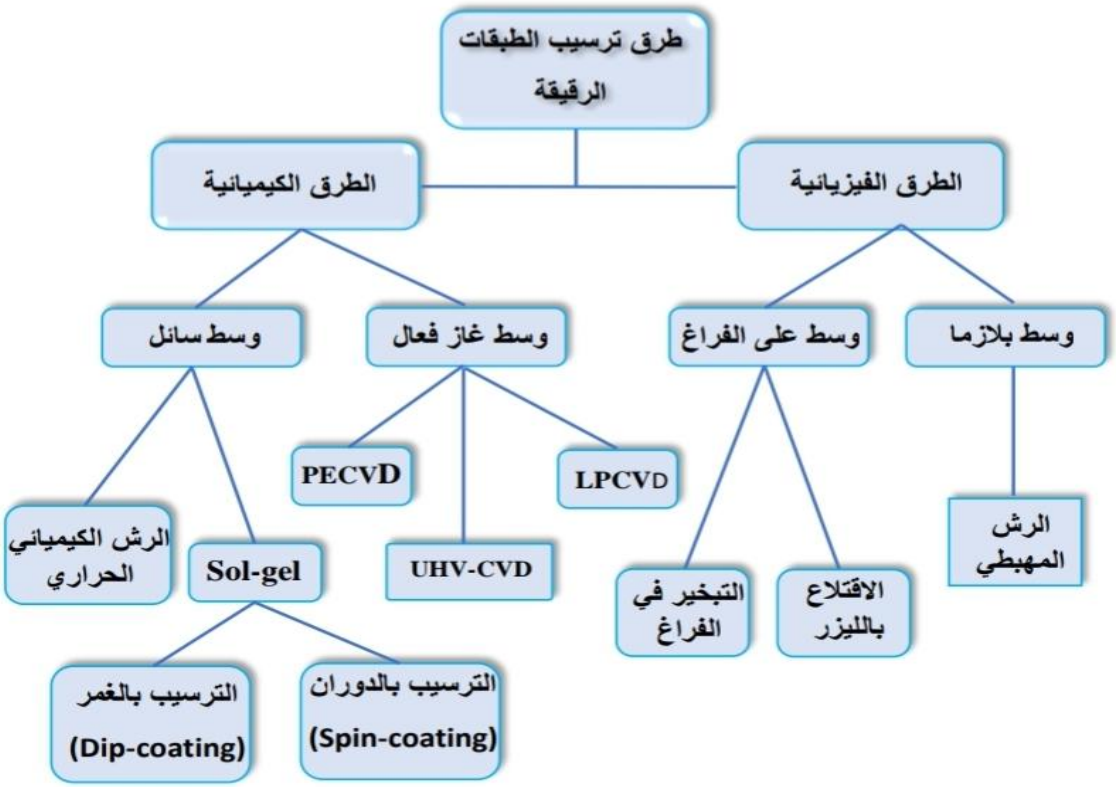
- **حالة وسط غازي أو في الفراغ:**

تتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويتمثل الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي وفي الفراغ في متوسط المسرى الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) توصل البحث الى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [10].

5-2 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضيرها ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه وعليه يمكن تقسيم طرق التحضير إلى نوعين أساسيين كيميائية وفيزيائية [11].

يتم تجميع تقنيات ترسيب الطبقة الرقيقة الأكثر استخداما الناتجة عن طريقتين الفيزيائية والكيميائية في المخطط التالي الشكل (2-1):



الشكل (2-1): طرق الترسيب الأغشية الرقيقة [11].

1-5 الطرق الفيزيائية:

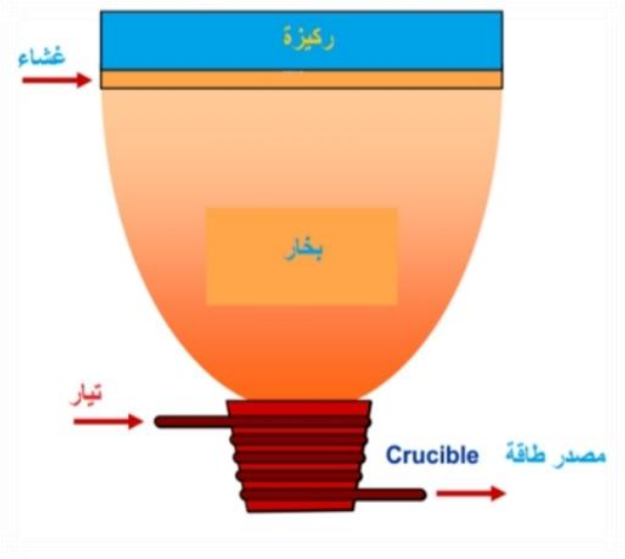
يمكن استخدام الطرق الفيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة وتوجد عدة طرق نذكر منها:

2-1-5-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقلاع (التفتيت بالليزر) [12] .

2-1-5-2 التبخير الحراري في الفراغ:

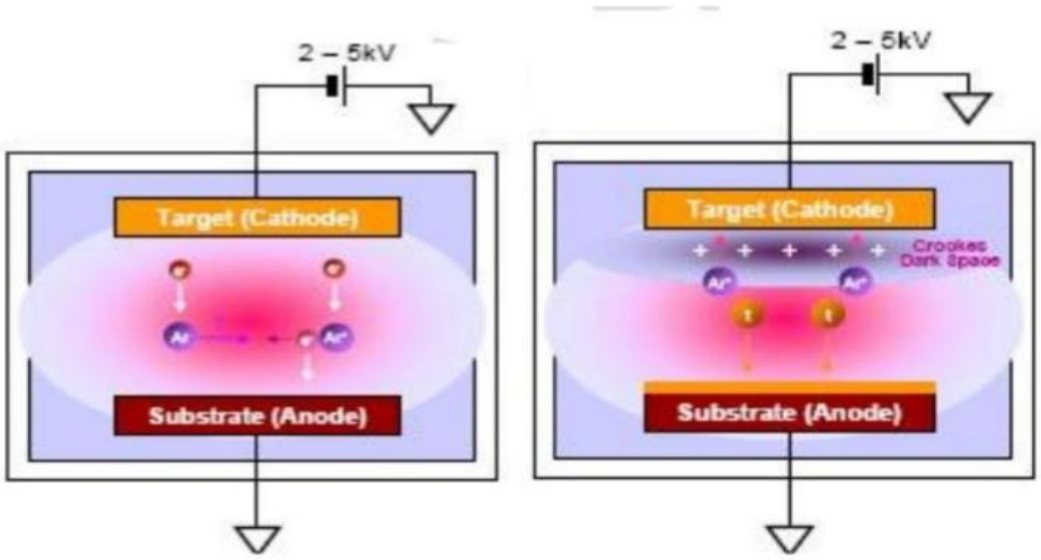
هذه التقنية هي ببساطة تبخر أو تسامي المواد المراد انشاء الطبقة الرقيقة منها، حيث توضع هذه المواد في بوتقة تحت ضغط منخفض جدا (ضاغط من رتبة 10^{-4}) ودرجة حرارة مرتفعة وذلك باستخدام فعل جول أو عن طريق حزمة الكترونات ذات طاقة عالية أو بواسطة التسامي حسب طبيعة ذوبان المادة بمجرد تبخر هذه الأخيرة يتم تكثيفها على ركيزة لتشكيل الطبقة الرقيقة المطلوبة [13]، كما هو موضح في الشكل (2-2).



الشكل (2-2): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [13].

2-1-5-3 الرش:

في هذه الطريقة تقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بواسطة المضخة، إذ تكتسب سرعات عالية تؤدي إلى قذف الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات الساقطة عبارة عن شوارد موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الرش السالبة (D.C. Sputtering) [14].



الشكل (2-3): يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الرش (D.C.sputtering) [12].

2-5-1-4 تقنية الرش المهبطي:

في هذه الطريقة الركيزة توضع داخل غرفة تحوي على غاز (عموما يكون غاز الأرغون) في ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دورا في تشرد ذرات الغاز، الشوارد الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة حيث الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها بحيث يسمى الكاثود الهدف [15].

تحت تأثير شوارد الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات وتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتوضع على الركيزة ومن:

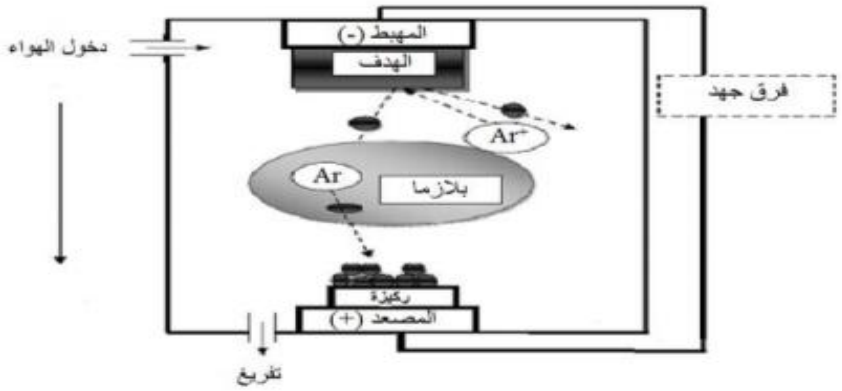
إيجابيات هذه الطريقة:

✓ الترسيب تحت أجواء المراقبة.

أما عيوبها فتتمثل في:

✓ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي [16].

حيث الشكل (2-4) يمثل تقنية الرش المهبطي:



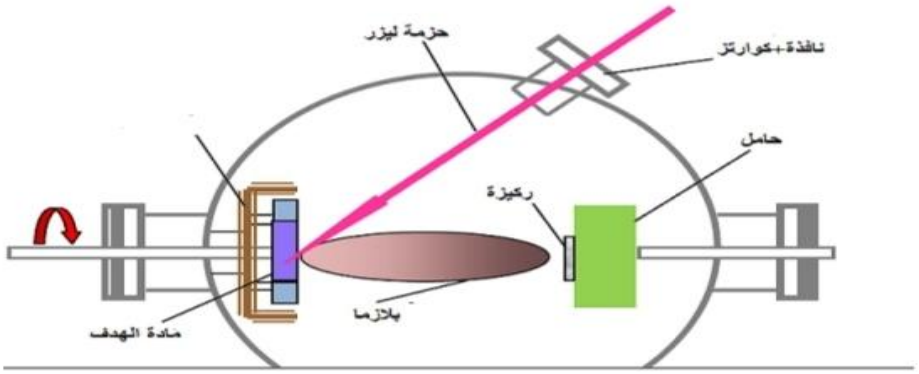
الشكل (2-4): رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي [15].

2-5-1-5 تقنية الاقتلاع بالليزر:

تتكون هذه التقنية من قصف هدف صلب يتكون من المادة المراد ترسيبها بنبضات ضوئية مكثفة ناتجة عن شعاع ليزر عالي الطاقة. وفي ظل ظروف تفاعل معينة، يتم إخراج كمية من المواد الهدف حيث يتم جمعها على الركيزة التي تبعد بضعة سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له.

تعتمد طبيعة وجودة الرواسب على العديد من العوامل (طاقة الليزر، وطبيعة وضغط الغاز المتبقي في العلبة ودرجة حرارة الركيزة، وما إلى ذلك) [17] .

كما هو مبين في الشكل (2-5):



الشكل (2-5): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر [12].

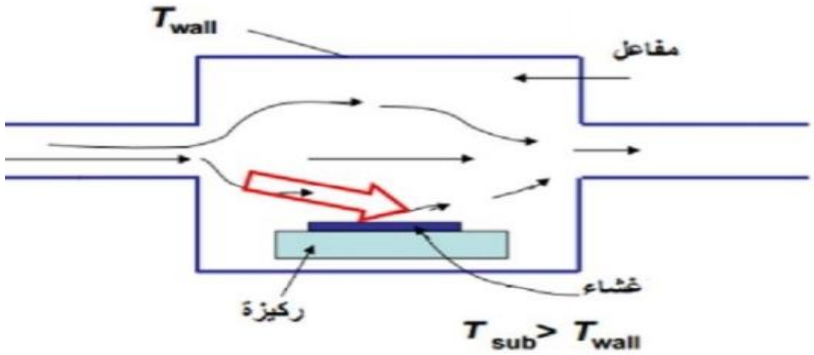
2-5-2 الطرق الكيميائية:

يمكن استخدام الطرق الكيميائية لهدف ترسيب أغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة ونذكر منها:

2-5-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (C.V.D):

أول استخدام لهذه التقنية كان سنة 1983 لتوضع التنغستين من أجل المصابيح المتوهجة، 20 فتقنية CVD تشير لنا من خلال اسمها على أنها تشكيل طبقة على ركيزة انطلاقا من التفاعلات الكيميائية بين

المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية وذلك عن طريق طاقة التنشيط هذا التفاعل الكيميائي يتطلب توريد حرارة من الركيزة سواء بفعل جول الحث، الإشعاع الحراري أو الليزر، الشكل (2-6) يوضح مبدأ تقنية CVD [18].



الشكل (2-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [18].

عموما تتضمن منظومة CVD ثلاث أجزاء رئيسية هي:

1. جهاز تغذية المكونات الغازية [19].
2. مفاعل التسيب (وهو نوعان مفاعلات الجدار الساخن ومفاعلات الجدار البارد) [19].
3. جهاز الاسترجاع (إعادة تدوير الغاز) [19] .

وهناك عدة طرق (C.V.D) من بينها:

2-2-5-2 ترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة لبلازما (PACVD):

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (اقل من°C 300) وبالتالي تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد[20].

من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة بالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة [20].

الإيجابيات الرئيسية لتقنية التموضع الكيميائي للطور البخاري هي[21]:

- القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- تكلفة منخفضة مقارنة بطريقة التموضع الفيزيائي للمطور البخاري.
- إنتاج شريعة موحدة السمك وممتازة الالتصاق.

ومع ذلك لها سلبيات منها[21]:

- إعطاء أفلام غير نقية بصفة كبيرة وهذا في حالة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للأفلام السابقة.
- درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية.

2-2-5-3 ترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

في هذا النوع تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض وينقسم إلى مفاعلين:

- مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة الغرفة كلها ساخنة والذي يسمح بالتموضع عند ضغط منخفض حوالي 9.99 Pa والتموضع على الركيزة يكون بشكل جيد [22].
- مفاعل الجدار البارد: تكون الركيزة فقط ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال إلا في الركيزة الساخنة، ويحدث التموضع في الضغط الجوي[22].

2-5-2-4 ترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD):

في هذه الحالة ترسيب الطبقات الرقيقة يكون تحت ضغط أقل من 10Pa [23].

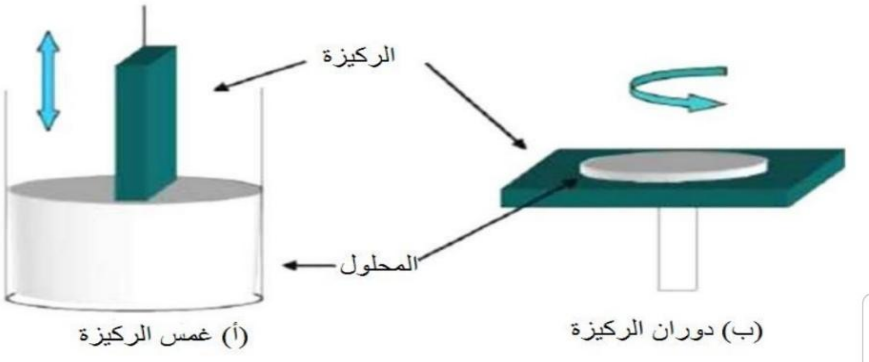
من مزايا هذه التقنيات القدرة على التحكم في عملية الترسيب وتسمح ببلورة الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين.

أما سلبياتها فتتمثل في الحصول على طبقات سيئة النقاوة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة وكذلك درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية [9].

2-5-2-5 تقنية محلول الهلامي (gel-sol):

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen ثم تطوير هذه الطريقة بشكل كبيرة على مدى العقود الثلاثة الماضية، انطلاقا من محلول مكون من التفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، لكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة [24]:

إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة)، أو عن طريق الطرد المركزي دوران الركيزة، حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة، الشكل (2-7) يوضح طريقة الترسيب بواسطة الغمس [24].



الشكل (2-7): رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس والدوران الركيزة [24].

وتتميز هذه التقنية بمزايا أساسية هي[25]:

- ✓ درجة حرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة رقيقة تكون منخفضة.
- ✓ نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.
- ✓ التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.

أما عيوبها فهي:

- ✓ تعد هذه التقنية معقدة إلى حد ما [25].

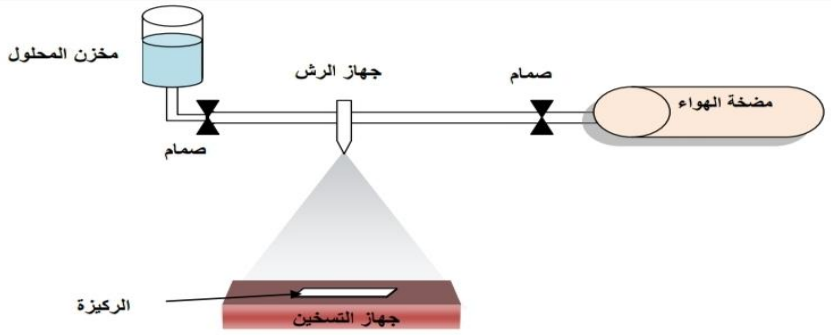
6-2-5-2 طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis):

هي الطريقة المتبعة في بحثنا، وتعد طريقة الانحلال الكيميائي الحراري من الطرق الكيميائية. تستخدم هذه التقنية لإعداد الأفلام من أي تركيبة رقيقة، سميكة، طلاء ومساحيق، على عكس تقنيات الترسيب الأخرى[26].

تطورت في الستينات من القرن الماضي وذلك لأنها طريقة بسيطة وفعالة وغير مكلفة (خاصة فيما يتعلق بالمعدات)، فهي لا تتطلب ركائز أو مواد عالية الجودة [27].

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[27].

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 املاح مذابة يتم تحويلها إلى أكاسيد على الركيزة الساخنة.



الشكل (2-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش الكيميائي الحراري [28].

توجد عدة عوامل تعمل على آلية تكوين الغشاء والتي تعتمد على[26]:

- 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 [29]:

- ✓ 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 واستقراريه 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 [29]:

- ✓ 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 السباك.

تعتمد عملية الترسيب على ثلاث مراحل مهمة وه ي:

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[30].
2. **انتقال محلول المادة:**

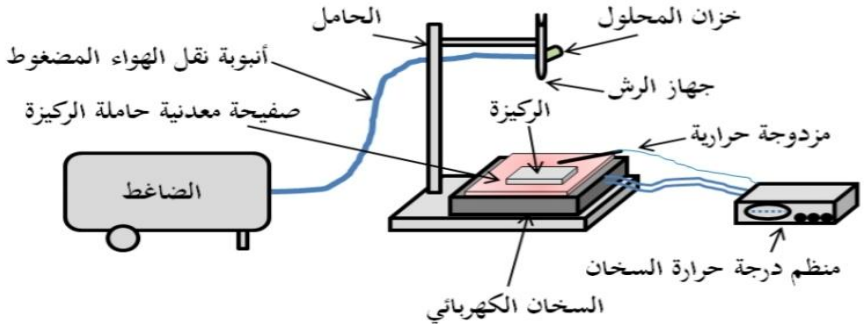
في هذه المرحلة يتم تحويل محلول المادة الماني إلى قطرات (رذاذ) بواسطة فوهة الرش عن طريق الهواء المضغوط حيث يحدث تبخر للمذيب، تتحكم بخاخات الهواء في سرعة القطرة وحجمها ومعدل الانحلال [30]

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 [30].

- ✓ **تركيبة الانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا:**

تتألف تركيبة الانحلال الكيميائي الحراري التي تم استخدامها بحيث يتم الاستفادة منها في ترسيب الأغشية الرقيقة بتراكيز مختلفة على صفائح من الزجاج المغطى مسبقا بالـ FTO، الشكل (2-9) يوضح التركيبة بكافة أجزائها.

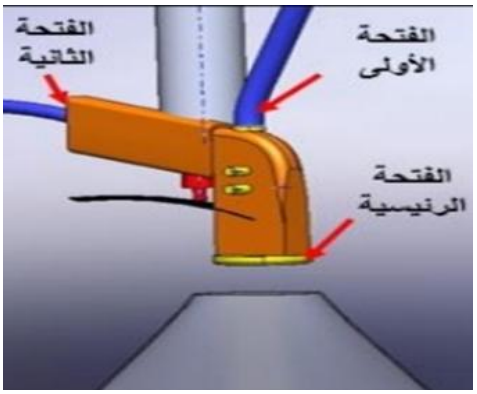


الشكل (2-9): رسم توضيحي لتركيبة الرش المستعملة.

تتكون تركيبة التحلل الحراري من عدة أجهزة:

✓ **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 من فتحة جهاز الرش ما يؤدي إلى خروج المحلول.



الشكل (2-10): يوضح رسم تخطيطي لجهاز الرش.

✓ **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.

✓ **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.

✓ **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.

✓ **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.

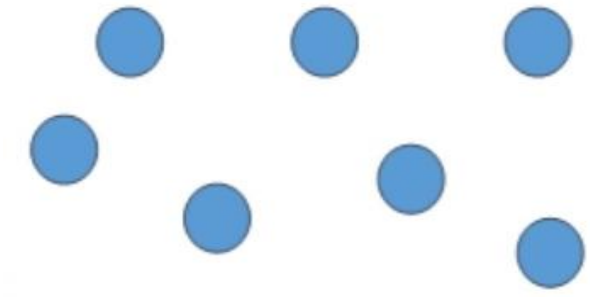
6-2 أليات نمو الأغشية الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك أن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب، ومن هذه العوامل تذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي [31].

- إنتاج المواد المرسبة (الشوارد الجزيئات الذرات...) المناسبة.
- نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتموضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية:

1-6-2 مرحلة توضع الشوارد:

هذه الظاهرة ترافق التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل الشوارد هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة، الشكل (2-11) يوضح مرحلة توضع الشوارد [32].

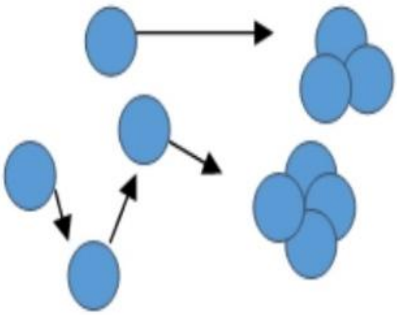


الشكل (2-11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الشوارد للطبقات الرقيقة [32].

2-6-2 مرحلة الالتحام:

تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة:

الشكل (2-12) يوضح مرحلة التحام [32].



الشكل (2-12): رسم تخطيطي يوضح مرحلة التحام للطبقات الرقيقة [32].

3-6-2 مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة [32]، الشكل (2-13) يوضح مرحلة النمو.

(b) (a)

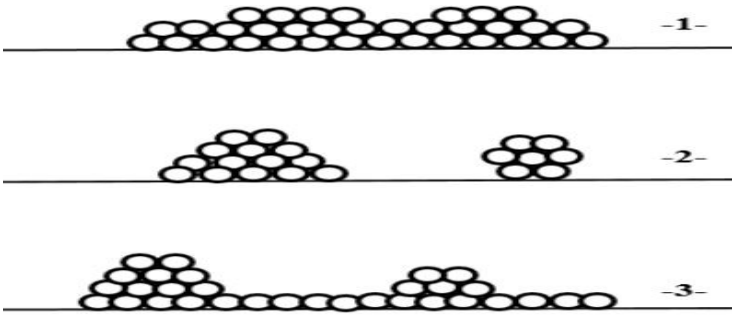
الشكل (2-13): رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو للطبقات الرقيقة [13].

عند التجريب لاحظنا ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي [33.31]:

-1-نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe)، حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع سطح الشريحة حيث يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقات على الركيزة.

-2 -نمط ثلاثي الأبعاد (3D) ويسمى بنمط (Weber-Volmer)، وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات.

-3-النمط المختلط ويسمى عادة بنمط (Stranski -Krastanov)، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، الشكل (2-14) يوضح مختلف انماط الطبقات الرقيقة.



الشكل (2-14): يوضح مختلف أنماط الطبقات الرقيقة [32].

2-7 تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

من أجل الحصول على أغشية مثالية ودقيقة يجب اختيار التقنية المناسبة لتحضيرها، كما أن تقنيات معاينة ووصف الطبقات تعتبر عامل أساسي يمكن من معرفة خصائص البنية البلورية والكهربائية والضوئية للأغشية المحضرة، نذكر من هذه التقنيات:

حيود الأشعة السينية (DRX).

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).

تقنية المسابر الأربعة.

2-7-1 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 مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [34].

2-7-1-1 الأشعة السينية DRX:

تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين A° (0.1 -10)، استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها [34].

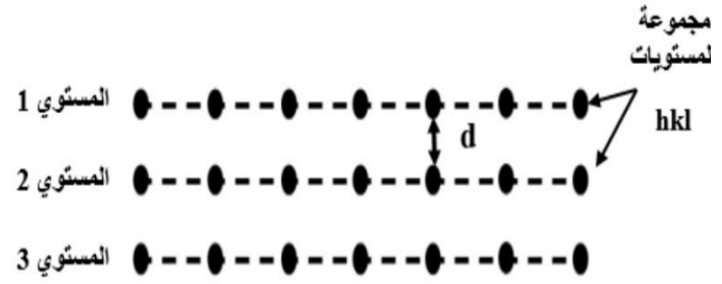
تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة م1912 طول موجة الإشعاعات (X) انطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة[34].

2-1-7-2 مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية:

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الانعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات [35].

2-1-7-3 المستويات الشبكية:

تنتظم الذرات قضائيا في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الشوارد وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية [12]، الشكل (2-15) يوضح ذلك.



الشكل (2-15): رسم تخطيطي يوضح مستويات الشبكية [33].

2-1-7-4 قانون براغ:

تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كامرأة عاكسة [36].

الشكل (2-16) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية [37]:

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

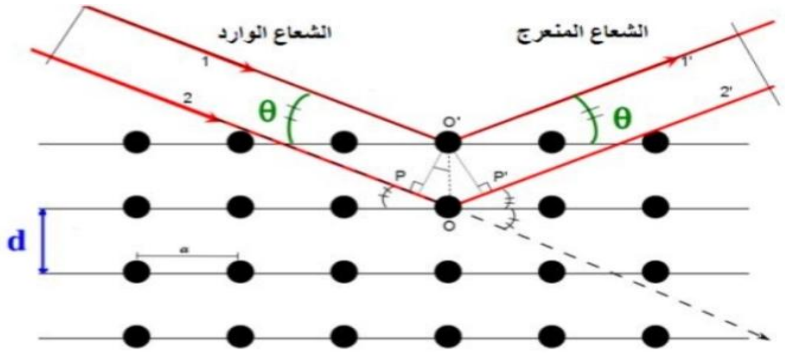
n:عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة.

θ: زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

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

الشكل (2-16): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة.



الشكل (2-16): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [37].

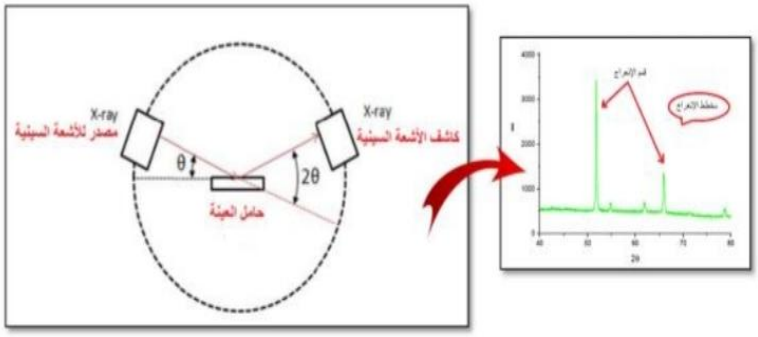
إن انعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في معادلة () أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للإنعكاس هو$\lambda \leq 2d_{hkl}$ [38].

2-7-1-5 جهاز العراج الأشعة السينية:

جهاز الانعراج الموضح في الشكل (2-17) يمكن من تسجيل شدة حيود الأشعة السينية بدلالة الزاوية (20) التي تمثل زاوية سقوط حزمة هذه الأشعة

تسمح مخططات الانعراج هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية والمجهرية للعينة منها بنية البلورة وحجم البلورة.

كما أن مواقع الزاوية لخطوط الانعراج تمكن من تحديد ثوابت الشبكة البلورية ومن ثم تتم دراسة مواضع هذه الخطوط التي تسمح بتعقب تغيرات ثوابت الشبكة للعينة كما يمكن حساب المسافة الشبكية من مواضع الزاوية لخطوط الانعراج والشكل (2-17) يوضح ذلك [39].



الشكل (2-17): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج [12].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات قصد تحديد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [39].

- في هذه الدراسة تم استخدام جهاز الموضح في الشكل (2-18) من نوع:

(XRD Benchtop Powder Diffraction System)

الشكل (2-18): جهاز حيود الأشعة السينية.

2-1-7-6 المعلومات البنيوية:

2-1-7-6-1 ثوابت الشبكة:

إن مركب NIO والذي هو قيد دراستنا يمتلك بنيتين بلوريتين وهما:

- **البنية المكعبة:**

لتكن أبعاد الشبكة (a, b, c)

فان: (a=b=c) وبالتالي يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال طيف الأشعة السينية بالعبارة [40].

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

- **البنية السداسية:**

يمكن حساب ثوابت الشبكة (a, b, c).

حيث (a=b≠c) بالعلاقة [41].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+l^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2} \qquad (3-2)$$

hkl: قرائن ميلر.

d_{hkl} : البعد بين مستويين بلورين محددين بقرائن ميلر hkl.

2-7-2 معادلة شيرر (Scherrer):

2-7-2-1 تعريف معادلة شيرر

قام العالم بول شير سنة 1918 بوضع معادلة لحساب ابعاد الحبيبات النانوية عند معرفة زاوية براغ وعرض اشد خط انعراج له، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط، فكلما زاد عرض الخط كلما قل سمك البلورة والعكس، ويعطى بالعلاقة التالية [42].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (4\text{-}2)$$

حيث:

λ: طول موجة الأشعة السينية (A°) .

K : ثابت ومقداره 0.94.

θ: زاوية حيود الأشعة.

β: قيمة العرض عند منتصف الشدة العظمى (FWHM).

1. الطول الموجي للأشعة السينية (λ) [42]:

λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة، وتأخذ عادة قيما محدودة وثابتة حسب مادة صنع الهدف وهناك العديد من الاطوال الموجية الأكثر استخداما في علم البلورات مثل النحاس كما هو موضح في الجدول

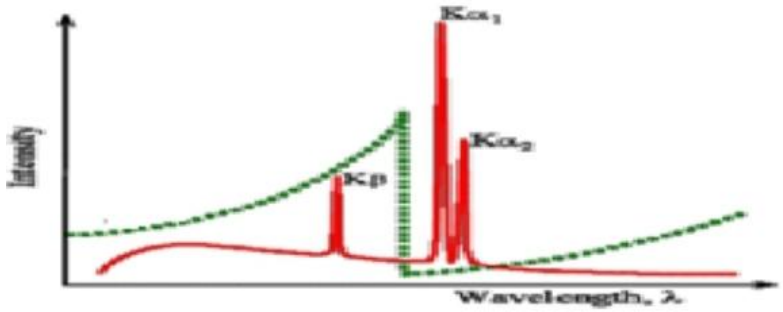
الجدول: (2-1) قيم الاطوال الموجية للأشعة السينية للنحاس [42].

العنصر	العدد الذري	λ ($k_{\alpha 1}$) (A°)	λ ($k_{\alpha 2}$) (A°)	λ (k_{β}) (A°)
Cu	**29**	**1.54123**	**1.53739**	**1.3893**

نلاحظ عند استعمال النحاس كهدف ان الاشعاع الاكثر شدة هو الاشعاع **($K\alpha_1$).**

عادة نستعمل إشعاعا أحادي اللون، لكن نلاحظ وجود خطين كما في الشكل (2-19)، هما الخط الأعظم شدة **(K_α)**، والخط الأقل شدة **(K_β)**.

هذا الأخير خلق مشاكل في العديد من أنماط الانعراج، لذا وجب استثناؤه. يمكن القيام بذلك بكل بساطة، حيث يوضع مرشح (عادة يستعمل الزركونيوم) عند حافة الامتصاص بين الموجات **K_α** و **K_β** [42].



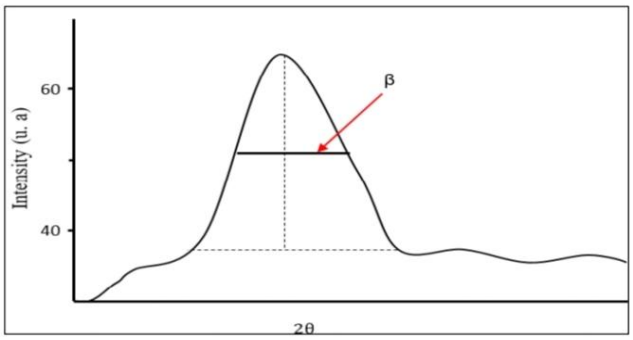
الشكل (2-19): رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس [42].

2. ثابت شيرر (K):

يعرف بمعامل الشكل، ويؤخذ عادة حسب شكل الخط ويتغير مقداره ما بين 0.38 و2.08 فهو للنظام المكعبي 0.94 وللنظام غير المكعبي 0.89 وغالبا ما يؤخذ بالقيمة 1 في حالة شكل الحبيبات كروي [13].

3. عرض خط الطيف عند منتصف الارتفاع FWHM:

هو العرض الكامل عند نصف الارتفاع للهدب و يرمز له بالرمز FWHM، و هو الفرق $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$، حيث θ_1 و θ_2 هي الزوايا التي تكون فيها الشدة العظمى نصف قيمتها، فهو العرض المشاهد لخط الانعراج، والشكل (2-20) يوضح ذللك [13].



الشكل (2-20): طريقة تحديد عرض منتصف القمة FWHM [13].

2-7-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

الأشعة تحت الحمراء هي عبارة عن أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء الموجودة من حولنا، من الاحتكاك، الأجسام الساخنة، وكذلك أشعة الشمس [46].

ترتكز تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء على امتصاص هذه الأشعة من طرف جزيئات المادة ويتم تحويلها إلى طاقة اهتزازات وانثناءات في الروابط داخل البلورات وتكون هذه الطاقة مكممه، وعند حدوث تغيير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [47]. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء حسب الطول الموجي إلى ثلاث أقسام [46].

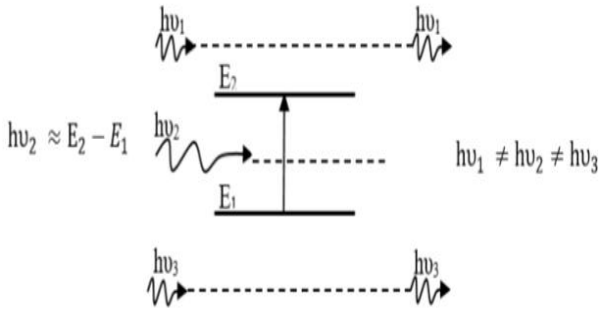
- الأشعة تحت الحمراء القريبة cm^{-1} (14000-4000).

- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة cm^{-1}(4000-650) وأغلب التحليلات الطيفية تجرى فيها.

- الأشعة تحت الحمراء البعيدة cm^{-1}(650-20).

2-3-7-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR:

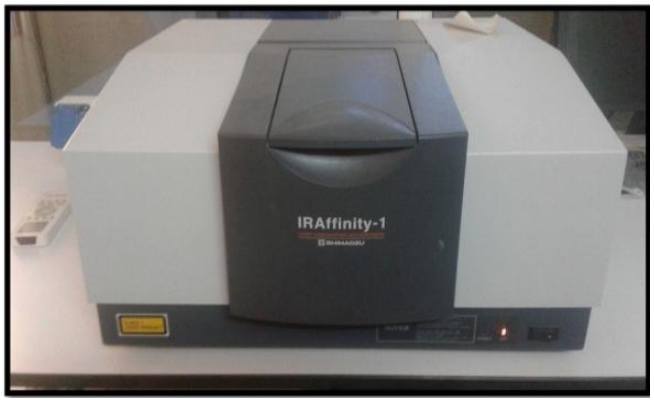
يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز [48]، يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزي أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزي[46]، والشكل (2-21) يمثل مخطط لهذه الظاهرة[46].



الشكل (2-21): رسم توضيحي لعملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء [46].

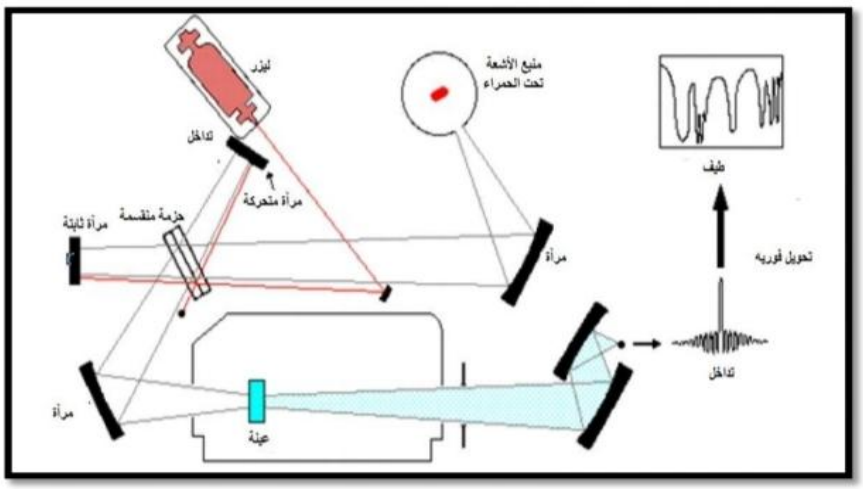
2-3-7-2 جهاز الأشعة تحت الحمراء IR :

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR Affinity-1) كما هو موضح في الشكل ()، يستخدم من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة عن طريق قياس امتصاصها للأشعة عبر نطاق من الترددات ثم مقارنتها مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة [46].



الشكل (2-22): جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة تحت الحمراء.

يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرأة فنتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [48]، والشكل (2-23) رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [46].



الشكل (2-23): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [46].

2-3-7-3 المجهر الماسح الإلكتروني (MEB):

يعود تاريخ المجهر الإلكتروني الماسح الى العام 1935 ويعود اكتشافه الى المهندس الألماني ماكس نول 1897-1969 بعد ذلك بنى العالم الألماني مانف ريفون أردين في عام 1938 أول مجهر لمسح ناقل الحركة عن طريق إضافة ملفات المسح الى المجهر الإلكتروني النافذ وفي عام 1942 استخدم الفيزيائي والمهندس الروسي فلاديمير زورييكن المجهر الالكتروني الماسح لفحص سطح العينة [35].

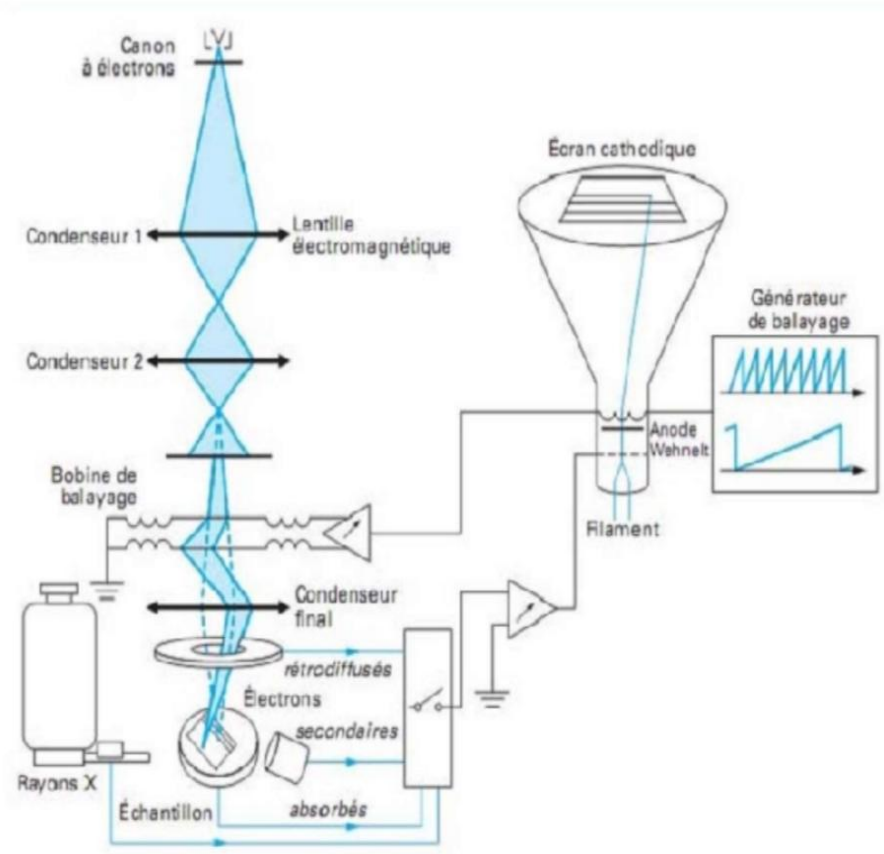
في بداية تاريخ MEB تم وضع مسدس الإلكتروني في الجزء السفلي من المجهر بحيث يمكن أن تكون غرفة التحليل في الارتفاع المناسب للمناور ولكن كان لهذا عواقب سيئة لأن العينة كانت تخاطر بالوقوع في عمود المجهر الإلكتروني في ذلك الوقت كان المجهر الإلكتروني يتطور بسرعة كبيرة [35] .

ومقارنة بأداء الأخير آثار MEB شعفا اقل بكثير وبالتالي تباطأ تطوره في نهاية الأربعينيات من القرن الماضي أصبح السير تشارلز أوتلي، الذي كان محاضرا في القسم الهندسة بجامعة كامبريدج في المملكة المتحدة، مهتما بمجال البصريات الإلكترونية وقرر إعادة إطلاق الدراسات حول MEB.

من خلال إكمال العمل المنجز على TEM بواسطة Ellis Cosslett، وقام ببناء أول MEB يسمى SEMI في عام 1952 وصلت هذه الأداة الى دقة خمسين نانومتر ولكن الأهم هو انها قدمت أخيرا هذا التأثير ثلاثي الأبعاد المذهل وهو سمة من سمات MEB الحديثة [35].

4-3-7-2 أجزاء المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

- مصدر للإلكترونات.
- مجموعة من العدسات.
- جهاز جهد عالي لتسريع الإلكترونات.
- مجموعة من العدسات لتشكيل الفرشاة الدقيقة والمكثفة.
- مكتف نهائي موضعي وحاجز صغير القطر يسمح للفرشاة الدقيقة بالتركيز على سطح المواد المراد فحصها.
- تحمل اللوحة شيئا متحركا كاشف إلكترون وجهاز لتضخيم الإشارة السريعة والضعيفة.
- جهاز انعكاس مدفوع بمولد مسح ضوئي.
- نظام عرض الصور.
- كاشف الكترون منتشر رجعيا وكاشف الكتروني للأشعة السينية [35].



الشكل (2-24): مخطط يوضح جميع مكونات المجهر الماسح الإلكتروني [35].

4-7-2 الخصائص الضوئية:

تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها قياس النفاذية والامتصاصية، والفاصل الطافي [49].

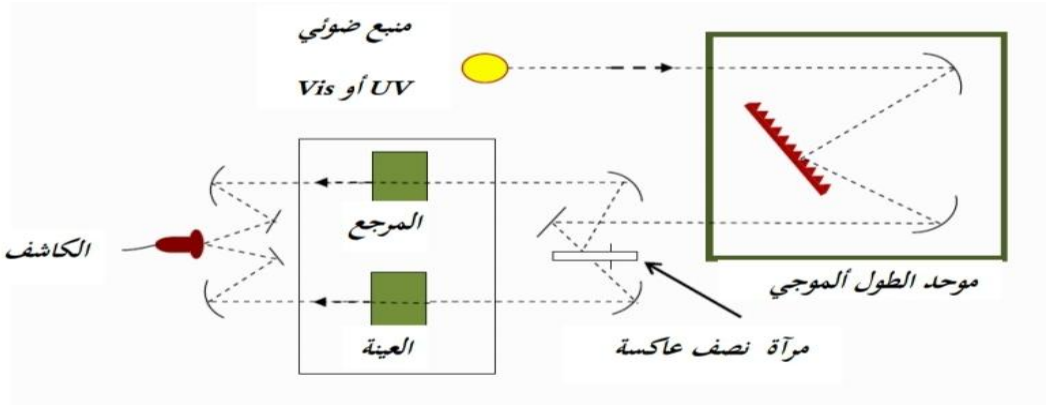
1-4-7-2 مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-VIS:

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة حيث عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة فتحدث إنتقالات من مستوى طاقي أدنى إلى مستوى طاقي أعلى وهذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي (800mm-350nm) ومجال الأشعة فوق البنفسجية (350nm-200nm) [50].

ولتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometere) كما هو موضح في الشكل (2-25).

الشكل (2-25): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء UV-VIS، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرأة العاكسة فتوجه إحداهما إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها ورسمها عبر برنامج حاسوبي والشكل (2-26) يوضح رسم تخطيطي للجهاز[46]:



الشكل (2-26): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي [46].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية ومن بينها [24].

2-4-7-2 النفاذية:

لقد سبق وتطرقنا لتعريف النفاذية في الفصل الأول في العلاقة (1-2)، وغالبا ما يكون طيف النفاذية (%) بدلالة الطول الموجي (nm) [47].

2-4-7-3 تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الخمود K للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) [49]، والذي يعطى بالمعادلة (5-2):

$$T = e^{-\alpha d} \qquad (5-2)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص ب (cm^{-1}).

d: سمك الغشاء الرقيق ب (cm).

ويعطى معامل الخمود بالمعادلة (6-2) [12]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (6-2)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (1-2) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين [12]:

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (7\text{-}2)$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \quad (8\text{-}2)$$

حيث:

A: الامتصاصية.

4-4-7-2 تحديد فجوة الطاقة (E_g):

يمكن تحديد فجوة الطاقة البصرية لمادة ما بواسطة طريقتين وهما:

الطريقة 1: من خلال علاقة Tauc التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الصاقي E_g كالأتي [51]:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B\,(h\upsilon - E_g) \quad (9\text{-}2)$$

حيث:

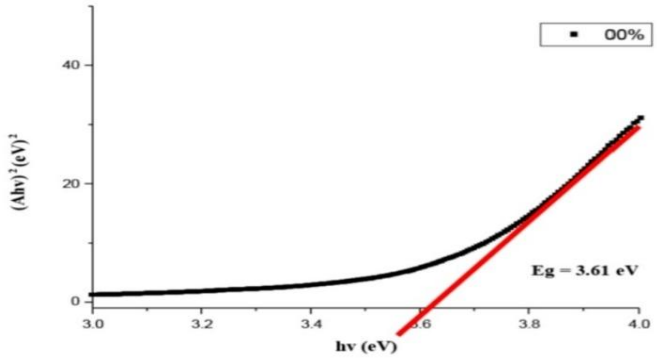
B: ثابت.

α: معامل الامتصاص (cm^{-1}).

E_g: قيمة فجوة الطاقة (ev).

hυ: طاقة الفتون ($h\upsilon[ev] = \frac{12400}{\lambda} = \frac{h\upsilon}{\lambda}$).

من خلال رسم منحنى تغير العلاقة كدالة لطاقة الفوتون (υh) كما موضح على الشكل (2-28) يتحدد الفاصل الطاقي برسم مماس للمنحى بحيث يقطع محور الفواصل $(\alpha h\upsilon)^2=0$ تمثل هذه النقطة قيمة الفاصل الطاقي [26].



الشكل (2-27): منحى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل النقي [26].

الطريقة 2: وتعتمد هذه الطريقة على رسم منحني النفاذية T بالنسبة للطول الموجي لتحديد قيمة فجوة E_g سنتطرق إليه في الفصل القادم [24].

2-7-4-5 تحديد طاقة أورباخ E_u:

ما يميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة ويعد من الثوابت المهمة هي طاقة أرو باخ ويعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص بالعلاقة (2-10) [52]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\upsilon}{E_u}} \quad (10\text{-}2)$$

$$\mathrm{Ln}\alpha = \mathrm{Ln}\alpha_0 + \left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right) \quad (11\text{-}2)$$

حيث:

α_0 : ثابت.

E_u : طاقة أورباخ (ev).

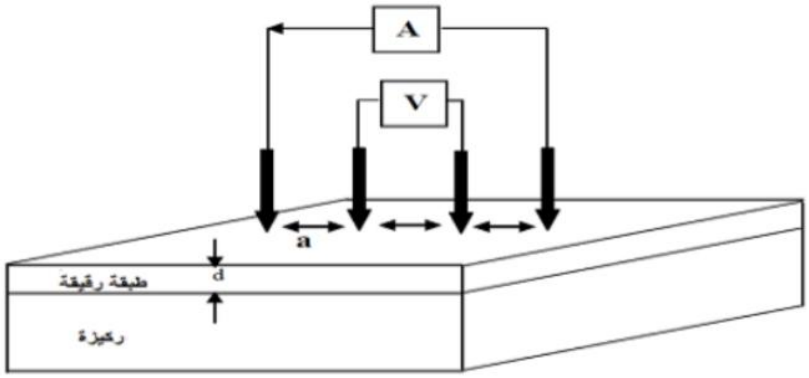
ويمكن حسابها أيضا عن طريق حساب ميل المنحنى $\left(\frac{1}{E_u}\right)$ الناتج.

2-7-5 الخصائص الكهربائية:

2-7-5-1 جهاز المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية إلى معرفة المقاومة السطحية لطبقات الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يتكون الجهاز من أربع مسابر (عادة تكون مصنوعة من التنغستين) متصلة بالعينة، موضوعة بشكل مستقيم والمسافة بينها متساوية[17].

توضع العينة على ركيزة عازلة لتفادي التفاعل مع الأغشية الرقيقة، يوفر مصدر للتيار I يمر عبر المسبارين الخارجيين ويقاس فرق الجهد V بين المسبارين الداخليين كما يوضحه الشكل (2-30)[32].



الشكل (2-28): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [33].

من خاصية هذه التقنية أن المسافة a بين المسابر أكبر من سمك الطبقة الرقيقة d لذا تعتبر أبعاد الأطراف لا نهائية والعينة تعتبر نموذج ثنائية البعد بعد التوصيل، يكون توازن الجهد هنا عبارة عن أسطوانة، نحسب المقاومة R من خلال دمج المقاومات المتناهية الصغر في نصف أسطوانة [24]:

$$R = \frac{\rho}{\pi d}\oint_a^{2a}\frac{dr}{r} \qquad (12\text{-}2)$$

مع العلم أن :

$$dR = \rho\frac{dr}{\pi rd}$$

وبعد التكامل نحصل على

$$R = \frac{\rho}{\pi d}(ln2)$$

أو بعبارة أخرى :

$$\rho = \frac{\pi}{ln2}R \times d$$

حيث: $\frac{\pi}{ln2} = 4.53$ ويسمى معامل التصحيح

إذن :

$$\rho = 4.53R \times d$$

يقاس سمك الطبقة d بجهاز يسمى preefilometre [17].

الخلاصة:

لقد بحثنا خلال هذا الفصل على طرق ترسيب الأغشية الرقيقة بنوعيها الفيزيائية والكيميائية و كان تركيزنا على طريقة الرش بالانحلال الحراري ومبدأ ترسيبها وأليات نموها، لقد تبين لنا من خلال هذا العمل أن طرق الترسيب عديدة ومختلفة وتم تفصيل دراستنا في تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري إذ هي موضوع بحثنا، وقد تم استخدام هذه الطريقة لسهولتها وتوفر جميع أجهزتها في مخبرنا، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة تمثلت في انعراج الأشعة سينية (DRX)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) و مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) وتقنية المسابر الأربعة، التي تمكننا من معرفة الخواص البنيوية والخواص الضوئية وكذلك الكهربائية .

مراجع الفصل الثاني

مراجعة باللغة العربية :

[8] وردة بن علي، صبرين بشول، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادسيوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD), جامعة الشهيد حمى لخضر الوادي، فيزياء إشعاعية ،الجزائر، صفحة 40, 2018.

[10] ربيعي سليمة، طيار اميرة عالية، تحضير ودراسة ودراسة درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة حمى لخضر بالوادي، الجزائر، 2020.

[11] قيطوبي حسام، خلايفة عبد العالي، Prèparation d' èlectrodes modifies per voiec èlectrochimique,مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي ، كلية تكنولوجيا، جامعة حمى لخضر بلوادي، الجزائر، 2018.

[12] مرغني إسماعيل عبد الرحمان، دراسة وتطوير طبقة NiO/FTO على زجاج بإستخدام الرش الكيميائي، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة شهيد حمى لخضر بالوادي، الجزائر، 2012.

[13] لطرش يسرى، سيدي عثمان فاطمة الزهراء، دراسة تأثير سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض خصائص الفيزيائية، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، فيزياء مواد، جامعة محمد خيضر بسكرة، الجزائر، 2022.

[14] ك مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO) ، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[17]عزوزة احلام، تحضير ودراسة أفلام الرقيقة لأكسيد النحاس النقي(CuO) والمطعم بالسترونتيوم (Sr)،مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، فيزياء مواد، جامعة جيجل، الجزائر،2022.

[21] حريز بلقاسم مثال " دراسة الخصائص البنيوية والصولية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية " مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي 2014 .

[24] قادي معاذة، موساوي دنيا، دراسة تأثير زمن تلدين على خواص البنيوية و الضوئية لشرائح (CuO) المحظرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري،مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي ،قسم الفيزياء،جامعة حمى لخضر الوادي،الجزائر،2021.

[26] غمام عمارة زهية، عياشي عمر صليحة، غربي سليمة، دراسة بعض خصائص البنيوية والضوئية لشرائح اكسيد النيكل المطعم بل الباريوم، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة شهيد حمى لخضر الوادى، الجزائر،2021.

[29] 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.

[31] م حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية الأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2014.

[32] جهينة بوصبيع صالح، صفاء لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، قسم الفيزياء،جامعة شهيد حمى لخضر بلوادي ،الجزائر، 2018.

[33] م. أ. زين العابدين، تصنيع أغشية رقيقة من مادة أكسيد النيكل ودراسة خوصها الفيزيائية، درجة ماجستير جامعة دمشق، سوريا.

[34] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Zn, Nix) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2011.

[35] عبادي ذكرى، العايب تقية، لحميم زهرة، تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية الرقيقة من أكسيد التيتانيوم المطعمة بالنيكل بطريقة ترسيب الكهروكيميائي، مذكرة ماستر أكاديمي، قسم هندسة كيميائية، جامعة الوادى ، الجزائر،2021.

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

[39] طويل صفاء، عياط الكاملة، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، مذكرة ماستر اكاديمي،قسم الفيزياء،جامعة الوادى،الجزائر،2020.

[40] ف عوض م. عبد الحفيظ، ع الزغبي، ف. الفيل وم. حماد " الفيزياء العلمية - 7 - "فيزياء الجسم الصلب "، مطبعة جامعة دمشق ، الأردن، ص 27-52 ,(2014).

[41] فح خليل و . ا . طه و س. ج. قاسم ، تحضير" ودراسة الخواص" التركيبية للأغشية Cds و CdT"، مجلة البصرة للعلوم ،العراق، المجلد 26 ، العدد 1 من ص 28-37 (2012).

[42] خذري سمية، دروج شيماء، تحضير ودراسة شرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات،مذكرة ماستر،فيزياء وطاقة،جامعة بسكرة ، الجزائر،2020.

[43] نور الدين منصوري، تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها،مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، الجزائر، 2022.

[46] قنفود سمية، سعيدان عايدة، دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)، مذكرة ماستر، فيزياء مواد، جامعة بسكرة، الجزائر، 2020.

[47] فرحات حميدة زينب، صمامة صبرينة، دراسة بعض خصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، فيزياء إشعاعية وتطبيقية، جامعة الوادي، الجزائر، 2020.

[48] لبزه الزهرة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) الموضع بتقنية الرذاذ الإنحلال الحراري (صنع محلي)، مذكرة ماستر، فيزياء إشعاعات، جامعة ورقلة، الجزائر، 2016.

[49] عدائكة مريم، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بلكوبالت (Co)، مذكرة ماستر ، فيزياء اشعاع وطاقة، جامعة الوادي ، الجزائر، 2019.

[50] طيب، أرفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحظرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، علوم مادة، فيزياء تطبيقية، جامعة محمد بوضياف-مسيلة،2018/2017.

[51] سميحة عويشات، دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، مذكرة ماستر، فيزياء اشعاعية، جامعة ورقلة، الجزائر، 2020.

[52] فريجات منار، تريكي هناء، دراسة خصائص أغشية الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش الإنحلال الكيميائي الحراري (csp), مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص فيزياء إشعاعية وتطبيقية،جامعة الوادى، 2021/2020.

مراجع باللغة الأجنبية :

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

[2] A.MOUSTAGHFIR," laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).

[3] K.L.Chopra, "Thin Films Phenomena", Mc Graw-Hill, New York, (1969).

[4] K.D.LEAVER, "Thin Films", Wykeham Publications London(L.T.D) London, (1973).

[5] G. HASS and R. E. THUN, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).

[6] K. L. CHOPRA, "Thin film phenomena", Mc Graw-Hill Book Co, New York, (1969).

[7] O. S. HEAVENS, "The Film physics", Methuen Publishing Ltd, England, (1970).

[9] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister, Université d'Eloued, 2013.

[15] Yan-mei Jiang," Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur". These de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[16] P.ROCA," Science des matériaux et techniques du réacteur dans le dépôt par procède plasma RF de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogène". Thése de doctorat, Paris 7, (1988).

[18] Y-M. Jiang "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur". Thèse De Doctorat. Université De Paris-Sud. (1992).

[19] F.Ynineb." Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)" .Mémoire De Magister. Université Mentouri De Constantine. (2009).

[20] S. Menakh, Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thème de magister, université de Constantine, 2010.

[22] BAHI AZZOUOUM AHMED" Etude des Couches Minces du Monoxyde de Nickle Ni mémoire de magister Universite D'ORAN, 2014.

[23] L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Materials: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).

[25] H. Benelmadjat," Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés", thése de doctorat, Université de Constantine, (2011).

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

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

[30] 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.

[36] 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).

[38] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science. N° 253 (2006).

[44] O.Daranfad, "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister Université Mentouri De Constantine,(2009).

[45] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 647.

الفصل الثالث

الدراسة التجريبية وتحليل النتائج

1-3 المقدمة:

في هذا الفصل نقوم بدراسة وتحليل ومعاينة الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل على صفيحة زجاجية مطلية بال FTO بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مع مناقشة النتائج المتحصل عليها من التجارب وتفسيرها، الغاية من هذا العمل هو التطرق لكيفية تحضير الأغشية الرقيقة ومعاينتها لتحديد خصائصها البنيوية، الضوئية والكهربائية، وحساب طاقة الفاصل الطاقي والاستفادة منها في التطبيقات العملية خاصة في مجال الخلايا الشمسية، الكهروضوئية، ... حيث قمنا بهذه التجارب على مستوى مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) لقسم الكيمياء في جامعة الوادي.

2-3 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق الأكثر شيوعا من بين الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث تتمثل هذه طريقة في رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جدا على قاعدة ساخنة وبدرجة حرارة تعتمد على نوع محلول المادة المستخدم، ويكون تفاعل المادة بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة ومن خلال هذا تفاعل تتشكل طبقة الرقيقة.

بهدف دراسة الخواص البصرية والبنيوية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) يتم ترسيب هذه الأخيرة على ركائز زجاجية من (FTO)، باستخدام تركيبة الرش الكيميائي الحراري. نستخدم نترات النيكل المائية ($Ni(NO_3)_26H_2O$)، إن الالية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد النيكل مع شوارد الأوكسجين الموجود في الهواء في حالة نقية، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والتي تعتمد بدورها على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهذا ما يؤدي لحدوث ترسيب الأغشية [1].

كما تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل نذكر منها:

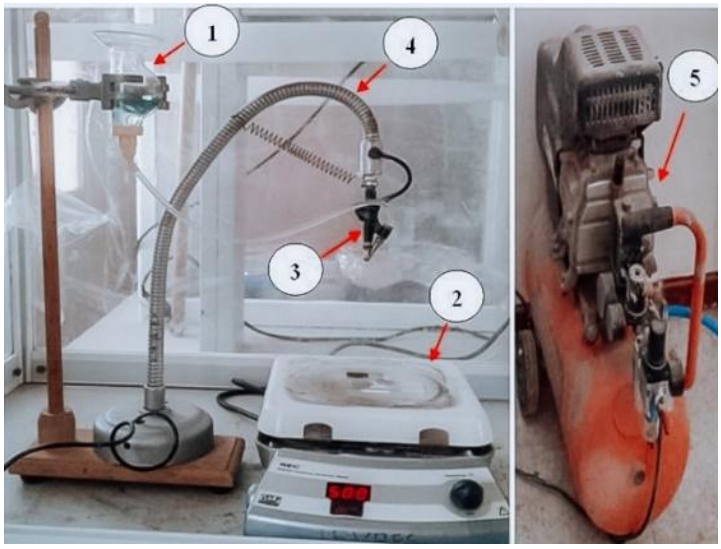
- أنواع المواد الأولية.
- نوع الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

3-3 التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

الشكل (3-1) يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري المستعمل، حيث تستخدم فيه وسائل وأدوات بسيطة غير مكلفة بعضها مصنوع محليا.

العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) على ركائز زجاجية الموضوع عليها طبقة من ال FTO مسبقا حيث تم إنجاز هذا عمل على مستوى مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) في جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، حيث استخدمنا مادة نترات النيكل المميهة ($Ni(NO_3)_26H_2O$) كما نوضحها في شكل (3-2) [2].

الشكل (3-2): مادة نترات النيكل.



الشكل (3-1): مكونات جهاز الرش الكيميائي الحراري.

التعريف بالعناصر الرئيسية للتركيب التجريبي [3]:

1. **خزان المحلول:** يحوي محلول المادة المراد ترسيبها على الركيزة.
2. **السخان الكهربائي:** يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارية معينة.
3. **جهاز الرش:** من خلاله يتم رش المحلول على الركيزة.
4. **حامل جهاز الرش:** عبارة عن ساق معدني قابل للثني يثبت عليه جهاز الرش.
5. **الضاغط الهوائي:** يعمل على تحويل المحلول لرذاذ (قطيرات صغير جذا).

4-3 تحضير الأغشية الرقيقة:

1-4-3 لشروط التجريبية لتحضير طبقة FTO/(NiO):

خلال هذا العمل التجريبي تم استخدام محلول نترات النيكل المميهة ($Ni(NO_3)_26H_2O$) على ركائز زجاجية موضوع عليها طبقة من ال FTO مسبقا بحجم (10mL) وتراكيز مختلفة (0,3; 0,4;0,5 M)، كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط نذكر منها:

- درجة حرارة الركيزة تضبط في حدود (485°C).
- مدة الترسيب (معدل الرش) من 10 إلى 12 مرة ذهابا وإيابا.
- المسافة الفاصلة بين جهاز الرش والعينة (تقريبا 20سم).
- الضغط (2.5bar).

2-4-3 اختيار الركيزة وتحضيرها:

اختيار جودة الركيزة من العوامل التي تكون سبب في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة، حيث أن السبب في اختيار الركائز يعود إلى عدة أسباب منها [4]:

1 - اختيار الشرائح الزجاجية يسمح لنا بالحصول على خصائص بصرية جيدة للطبقات المتحصل عليها.
2 - استعمال الطبقات الرقيقة للعينات المتكونة بعد الترسيب تساعد في عملية توضع البلورات في شكل يكون فيه اجهادات قليلة جدا.
3 - الزيادة في درجة حرارة الركائز تؤدي الى زيادة الإجهادات، وهذا متعلق بالإجهاد الانضغاطي بسبب اختلاف في معامل التمدد المتعلق بمادة الركيزة والمادة المرسبة.

3-4-3 تحضير الركائز الزجاجية:

القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل من نوع (CITOPLUS REF 0302-0004) لها أبعاد (2.5سم*7.5 سم)، وقبل القيام بعملية الترسيب من الضروري القيام بعملية المعالجة السطحية للركائز، وهذا للحصول على التصاق جيد للمادة بالركيزة من جهة ومن جهة أخرى للتقليل من شوائب الملتصقة بالركيزة، والشكل (3-3) يوضح الركائز الزجاجية المستعملة، حيث تتم عملية تنظيف بمراحل [5]:

- تغسل بالماء العادي (مسحوق تنظيف) لإزالة الاوساخ التقليدية، ثم تغسل بالماء المقطر.
- تغمر في كأس يحتوي على الأسيتون ثم الكحول الإيثيلي لإزالة أي أثار دهنية عالقة.
- تجفف اما بتيار هوائي ساخن أو بالمجفف الهوائي.

الشكل (3-3): يوضح الركائز الزجاجية المستعملة.

3-4-4 طريقة تحضير طبقات الرقيقة ل (NiO)/(FTO):

في طريقة الرش نقوم بإضافة كتلة m من نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2\ 6H_2O$) الى حجم 10ml من الماء النقي للحصول على محلول من نترات النيكل (نحضر 3 أنابيب اختبار كل واحد يحتوي 10ml من الماء النقي ونضيف لكل انبوب كتلة m حسب الجدول (3-1) للحصول على محاليل مختلفة التراكيز)، وقمنا بتسخين صفيحة الزجاج المطلية بطبقة من ال FTO لدرجة حرارة 485°C تقريبا، ونقوم برش المحلول ذهابا وإيابا على الصفيحة بالمحاليل الثلاث السابقة، فنتحصل على ثلاث عينات ذات تراكيز مختلفة، حيث خطوات التحضير يوضحها الشكل (3-4) [6]:

الشكل (3-4): خطوات تحضير المحلول.

الكتلة المولية لنترات النيكل ($Ni(NO_3)_26H_2O$) هي (M=290.8 g/mol) نأخذ 3 عينات من الماء النقي قدرها 10ml ونضيف لها على ترتيب كتل m من نترات النيكل للحصول على تراكيز مختلفة حيث نستعمل العلاقة (1-3):

$$m_i = M.C_i.V \quad \rightarrow \quad m_i = 290.8 \times C_i \times 10 \times 10^{-3} \quad \rightarrow m_i = 2.908 \times C_i \qquad (1\text{-}3)$$

الجدول (3-1):

C(mol/l)	0.3	0.4	0.5
m (g)	0.8724	1.1632	1.454

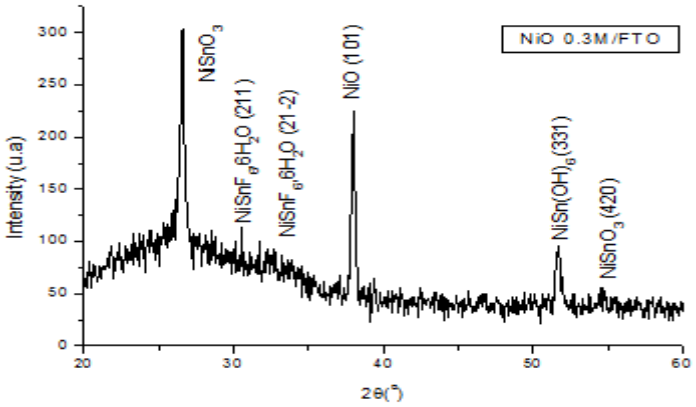
بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر هذه الأخيرة بعدة مراحل نذكرها:

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة، وهذا تجنبا لتأثر الركيزة بتغير درجة الحرارة المفاجأة.
- ✓ بعدما يتم تسخين نقوم برش المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، وتبخر المحلول نتيجة الحرارة العالية فتتشكل طبقة (NiO) على سطح الركيزة.
- ✓ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنبا لبرودتها بل نتركها في كل مرة مدة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة، وذلك تجنبا انخفاض درجة الحرارة او كسرها والسماح الأغشية 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 صدمات الحرارية التي قد تؤدي الى كسر او تشقق الزجاج.

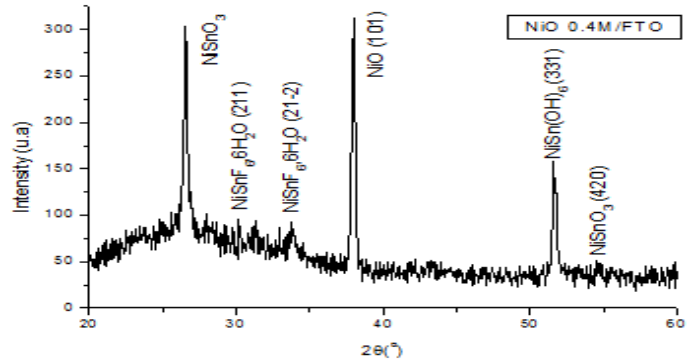
5-3 دراسة خصائص الطبقة NiO/FTO:

تمت دراسة خصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) الموضع على طبقة من ال FTO. وذلك باستخدام تقنية الأشعة السينية (X-Rey Diffraction)، جهاز المجهر الإلكتروني (MEB)، وكذلك قياس النفاذية Transmittance و الامتصاص Absorbance.

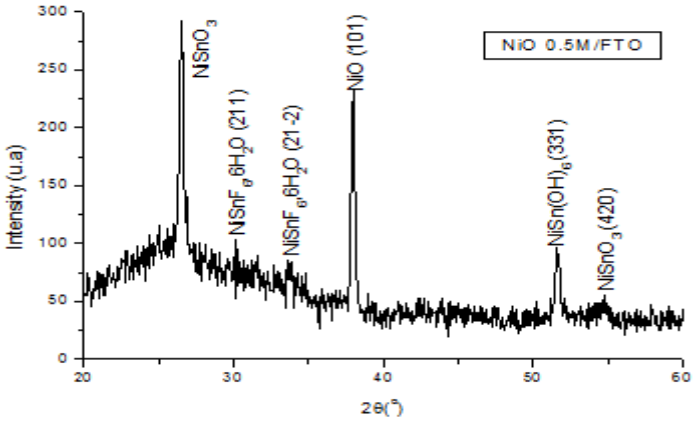
1-5-3 الخصائص البنيوية:



الشكل (3-1): إنعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.3M).



الشكل (3-2): إنعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.4M).



الشكل (3-3): إنعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.5M).

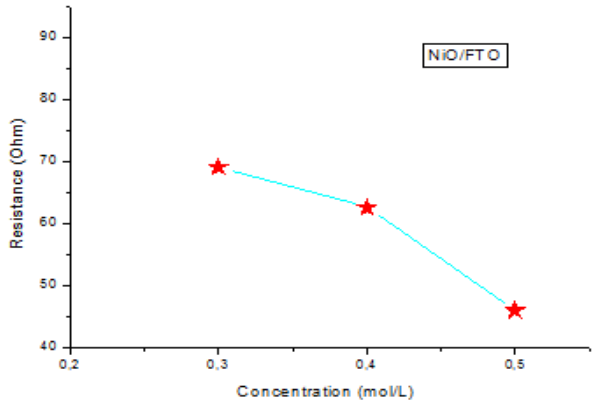
الأشكال (3-1) و (3-2) و(3-3) تبين نتائج حيود الأشعة السينية للطبقة NiO/FTO المحضرة، بتراكيز مختلفة بدرجة حرارة 485 C من خلال المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) الي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة بزاويا على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناءا، من خلال نتائج طيف الأشعة السينية (XRD) المحصل عليها يتضح بأن أكسيد النيكل النقي متعدد التبلور وتمتلك ثلاث قمم مميزة جميعها تعود الى اغشية أكسيد النيكل مكعب التركيب (CFC) والذي ينتمي الى المجموعة الفضائية (Fm3m) وذلك من خلال مطابقتها مع الباقة الدولية للقياسات (JCPDS 47-1049) حيث تمتلك اتجاه مفضلا (101) بالنسبة اغشية أكسيد النيكل المحضرة، في مجال الزاوية (2θ) (37.466-38).

اما بالنسبة للاتجاهات الأخرى (331) (211) (52°) (30°) على التوالي مع ظهور طور ثانوي في العينات عند المتجه (420) الموافق للزاوية 54° و ذلك من خلال مطابقتها مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPD 98-008-7942)، يتضح بأن ارتفاع القمم الثانوية ازداد مع زيادة نسبة التركيز وهذا يعني ان التركيز عمل على ترميم الأغشية وهذا السلوك يتفق مع نتائج البحوث السابقة [7].

2-5-3 الخصائص الكهربائية:

1-3-5-3 المقاومة الكهربائية:

يمثل الشكل (3-4) منحنى تغيرات المقاومة الكهربائية R بدلالة التركيز C_i (حيث قيم C_i على توالي 0.3M، 0.4M، 0.5M) كما نلاحظ أن كلما زاد قيمة التركيز تتناقص قيمة المقاومة الكهربائية R ويفسر هذا أن عند زيادة الشحنات الكهربائية تنقص قيمة المقاومة الكهربائية علاقة عكسية بينهما.



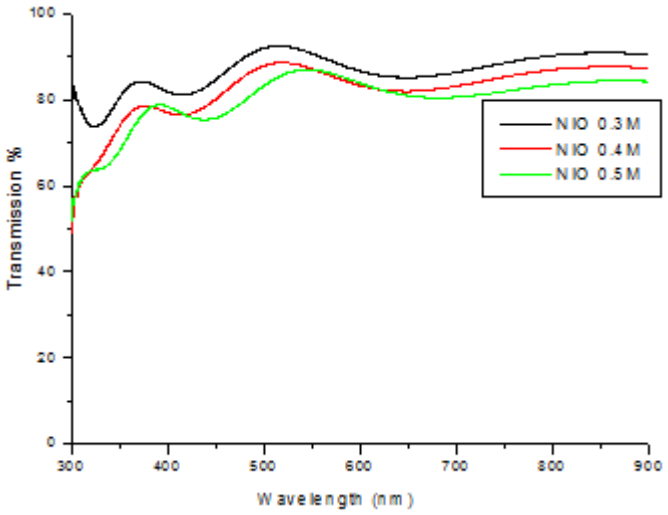
الشكل (3-4): تغيرات المقاومة الكهربائية R بدلالة التركيزC .

3-5-3 الخصائص الضوئية:

إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي لأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه التطبيقات، وتحدد الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة بدراسة تأثير تركيز، ومن هذه الخصائص النفاذية والامتصاصية والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ.

1-3-5-3 النفاذية T:

تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300nm-900nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة بتراكيز الثلاث، و رسمت العلاقة البيانية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (3-5) ، و قد أوضحت النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية كما توضح النتائج أن قيم النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300nm-350nm) و من ثم تبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا تبعا لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400nm - 700nm) تظهر النتائج أن أكسيد النيكل النقي له نفاذية تقارب (77 %) و بوجود التركيز تزداد النفاذية ويعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية أي نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين عصابتي النقل و التكافؤ إذ أن الطاقة الضوئية أقل بكثير من حافة الامتصاص و نلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريبا في المجال (700 - 900 nm) من (77%) إلى غاية (98%) ، و أعلى قيمة للنفاذية هي ، حيث تبلغ نسبة ما يقارب (98 %). يرجع النقصان في النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة إلى أن الامتصاص يكون عالي ضمن هذا المجال، ذلك أن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص الأساسي (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الأغشية، وعلى العكس عند الأطوال الموجية الطويلة تكون هذه الأخيرة شفافة، حيث أن الطاقة الضوئية أقل من حافة الامتصاص مما يؤدي إلى زيادة النفاذية [8].

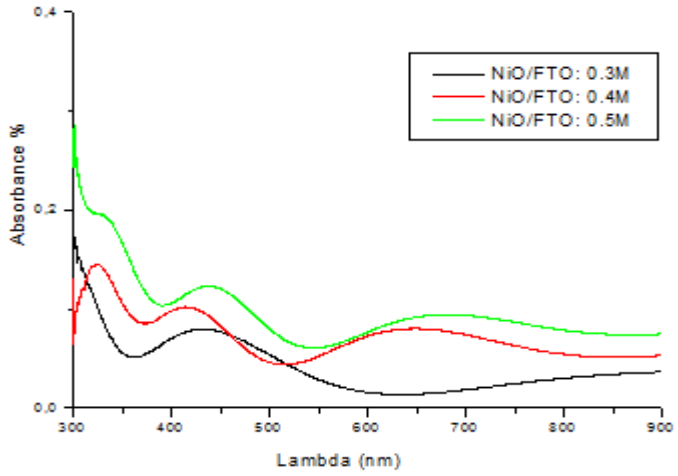


الشكل (3-5): منحنيات النفاذية لأغشية NIO/FTO.

2-3-5-3 الامتصاصية A:

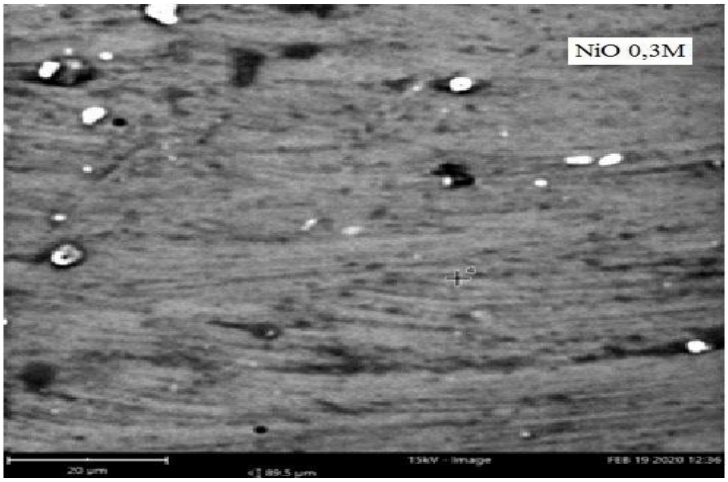
تمت دراسة قياسات الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية، و يوضح الشكل (3-6) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي بتراكيز ثلاث مختلفة ، تبين النتائج أن الامتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي لكافة العينات المحضرة، حيث تعطي الأطوال الموجية القصيرة طاقة عالية تسمح بنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل فينتج عن ذلك امتصاصية عالية، وتؤدي زيادة الطول الموجي إلى انقاص قيمة الامتصاصية و ذلك لقلة طاقة الفوتونات الساقطة و عدم قدرتها على تهييج الإلكترونات ونقلها من BV إلى BC لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من

قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي والفوتون [9]. وتظهر النتائج أيضا أن الامتصاصية تزداد كذلك بصورة تدريجية بزيادة التركيز لجميع الأغشية المحضرة.

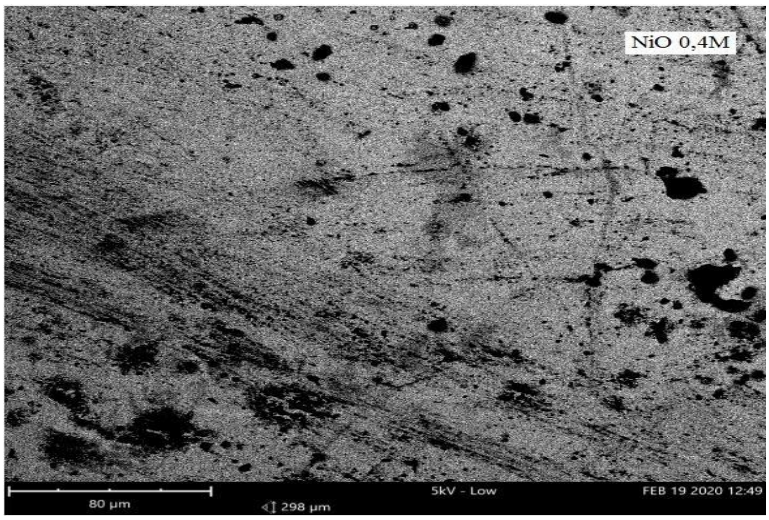


الشكل (3-6): أطياف الامتصاصية لأغشية NiO/FTO.

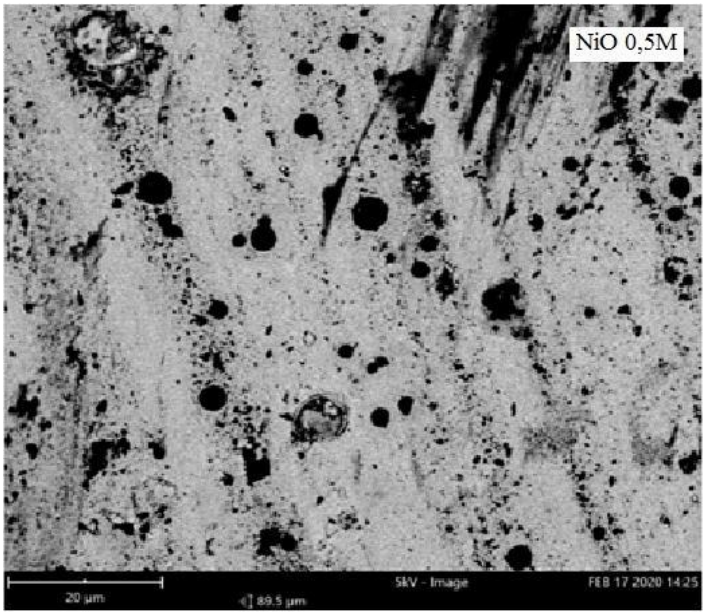
3-3-5-3 نتائج الفحص بال MEB:



الشكل (3-7): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند التركيز 0.3 M لطبقة NiO/FTO.



الشكل (3-8): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند التركيز 0.4 M لطبقة NiO/FTO.



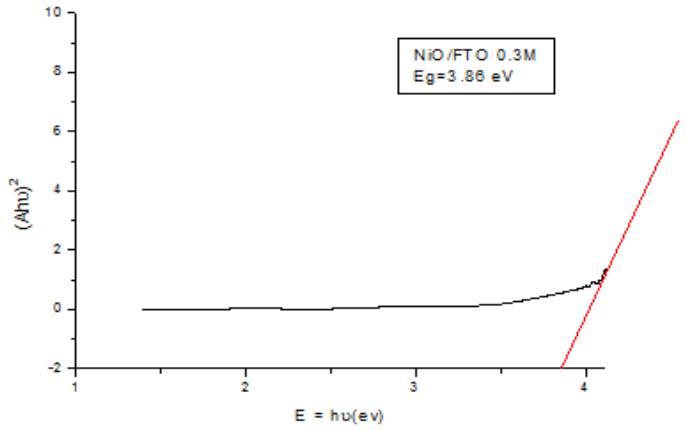
الشكل (3-9): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند التركيز 0.5Mلطبقة NiO/FTO.

تمثل الشكال (3-13) و(3-14) و(3-15) صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لطبقة NiO/FTO حيث تظهر لنا البقع السوداء والبيضاء التي تؤكد ظهور أكسيد النيكل، وهذا ما يؤكد نجاح التجربة، حيث نتائج المجهر الإلكتروني الماسح تتفق مع أبحاث أخرى [2]، وعدم ظهور نتائج بنفس صورة عند التراكيز الثلاثة يمكن أن يعود إلى عدم تجانس الرش على مستوى الأغشية المحضرة، أما الضبابية في صور فهي بسبسب عدم قدرة الماسح على إعطاء صورة عالية الدقة عند تكبير الصورة بصفة قصوى وهذا راجع للجهاز نفسه.

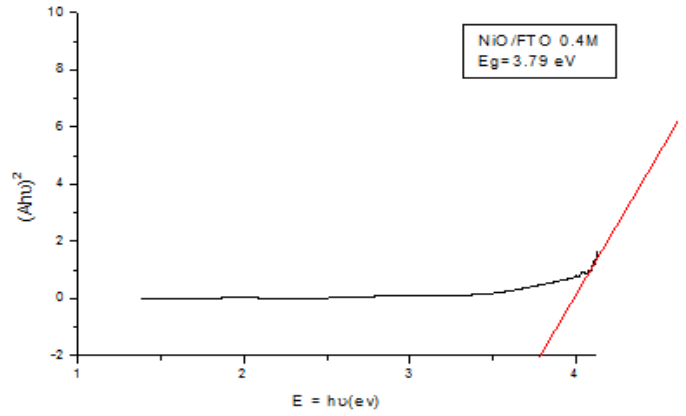
4-3-5-3 الفاصل الطاقي:

أ - حساب الفاصل الطاقي بطريقة المعتادة (La mèthod de Tauc):

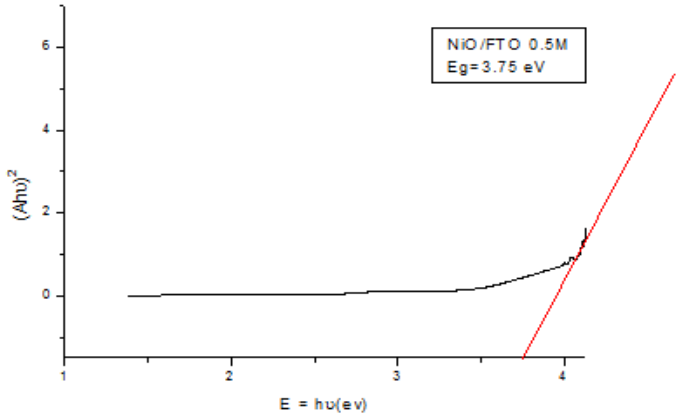
إن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي ($h\upsilon < E_g$) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ($h\upsilon > E_g$)، ويمكن حسابه من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة ($h\upsilon$)، حيث تقاطع مماس البيان مع محور الفواصل يعطي قيمة E_g.



الشكل (3-10): يمثل تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة ($h\upsilon$) عند تركيز (0.3M).



الشكل (3-11): يمثل تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة ($h\upsilon$) عند تركيز (0.4M).



الشكل (3-12): يمثل تغيرات $(Ahυ)^2$ بدلالة (hυ) عند تركيز (0.5M).

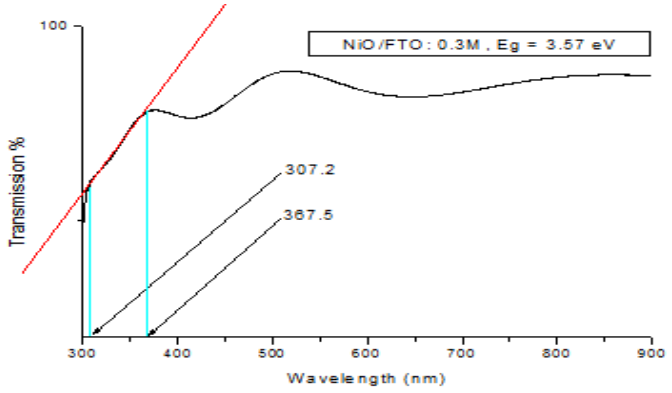
الجدول (3-2): يمثل قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقة التقليدية عند تراكيز 0.3M و0.4M و0.5M

C (M)	0.3	0.4	0.5
E_g (ev)	3.86	3.79	3.75

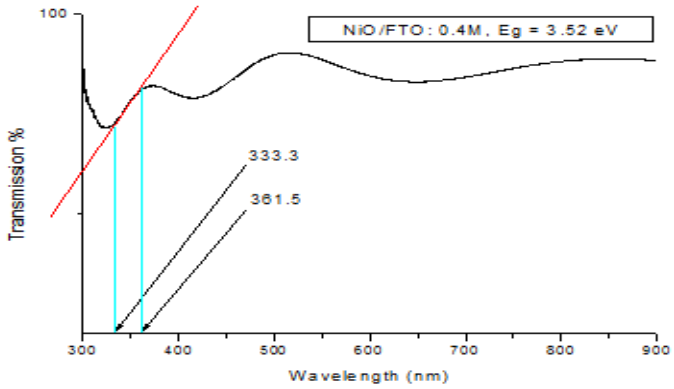
يظهر الجدول (3-2) قيم الفاصل الطاقي لأغشية المحضرة بـتراكيز ثلاث مختلفة حيث نلاحظ أنها تتناقص من القيمة (3.86ev) إلى (3.75ev) وذلك عند التركيز من (0.3mol/L) إلى التركيز (0.5mol/L)، وهذه النتائج قريبة جدا من النتائج المتحصل عليها من بعض الباحثين [10].

يكون هذا التناقص في الفاصل الطاقي ناتج عن زيادة حجم الحبيبات لأن هذه الزيادة تؤدي إلى تناقص في الفجوة البصرية ، كما يمكن أن تكون ناتجة عن أتساع عرض الذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة بزيادة التركيز والناتجة عن تزايد العيوب البلورية.

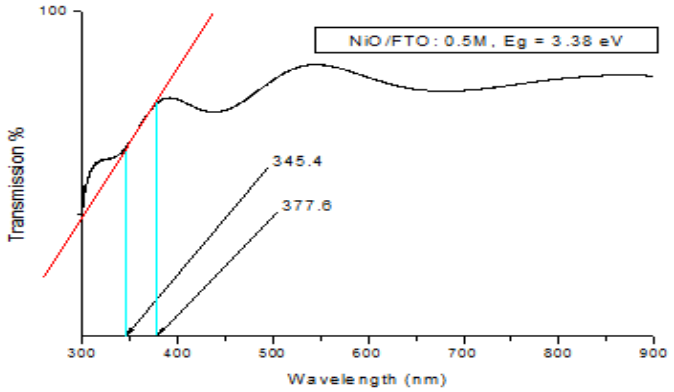
ب ـ حساب الفاصل الطاقي بالطريقة الجديدة:



الشكل (3-13): النفاذية عند التركيز(0.3M).



الشكل (3-14): النفاذية عند التركيز(0.4M).

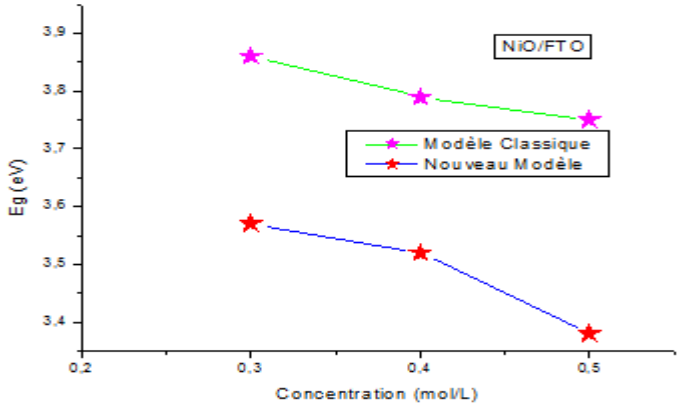


الشكل (3-15): النفاذية عند التركيز(0.5M).

الجدول (3-3): يمثل قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقة الجديدة عند التراكيز 0.3M و0.4M و0.5M

C (M)	0.3	0.4	0.5
E_g (ev)	3.57	3.52	3.38

تمثل الأشكال (3-19) و(3-20) و(3-21) منحنيات تغيرات النفاذية عند تراكيز مختلفة يتناقص الفاصل الطاقي بزيادة التركيز ويفسر ذلك امتصاص الإلكترونات الحرة للفوتونات ذات الطاقة أكبر أو تساوي طاقة الفاصل الطاقي لتنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل [11].



الشكل (3-16): منحنيين بيانين للفاصل الطاقي بطريقتين لتراكيز مختلفة.

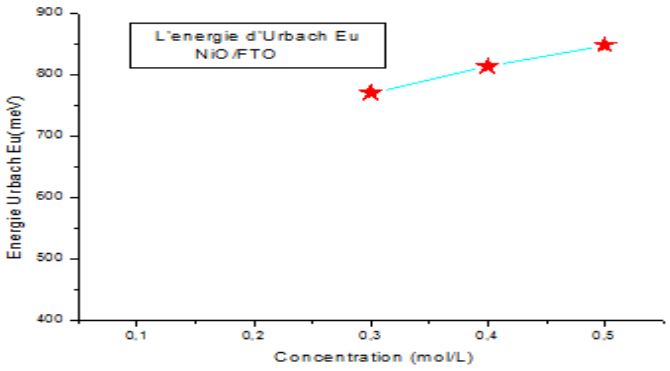
3-5-3-5 طاقة أورباخ:

تم حساب طاقة أورباخ بتطبيق معادلة معامل الامتصاص وفق العلاقة:

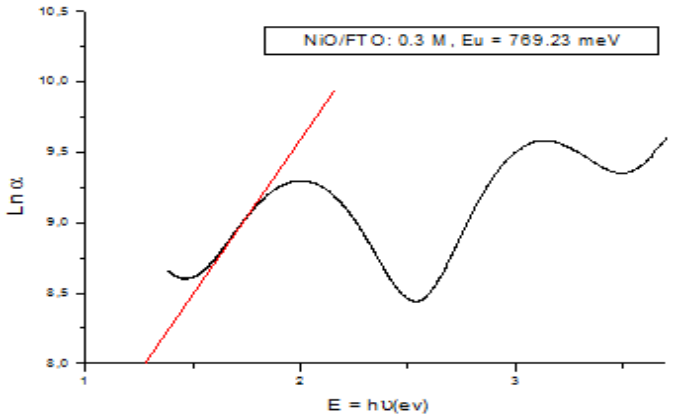
$$\alpha = \alpha_0 \, e^{\frac{h\nu}{E_u}} \qquad (2-3)$$

بمأن α_0 قيمة ثابتة، قمنا برسم منحنيات بالعلاقة ($\ln \alpha$) بدلالة التغير في طاقة الفوتون ($h\upsilon$) لأغشية كافة، إن طاقة أورباخ (E_u) تمثل مقلوب ميل جزء الخطي من المنحنى.

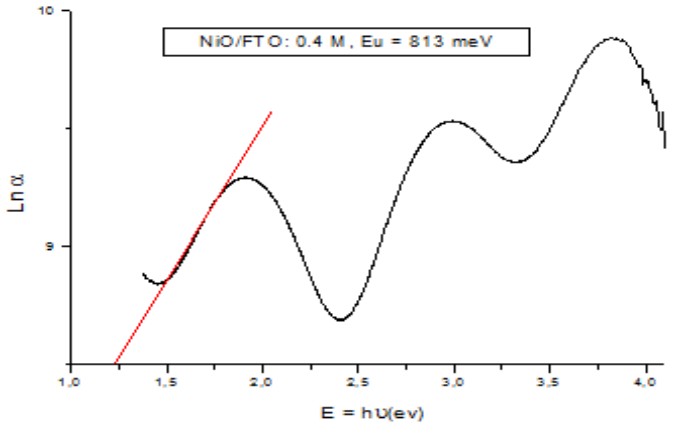
يظهر الجدول (3-3) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمحضر بثلاث تراكيز مختلفة . فمن خلال الجدول يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب الت ركيز وقيمتها تتراوح ما بين (769.23- 847.46mev) تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التوكيز والذي أدى إلى النقصان في قيمة الفاصل الطاقي وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتناسب عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي، وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وهو ما يتوافق مع الدراسات السابقة [12].



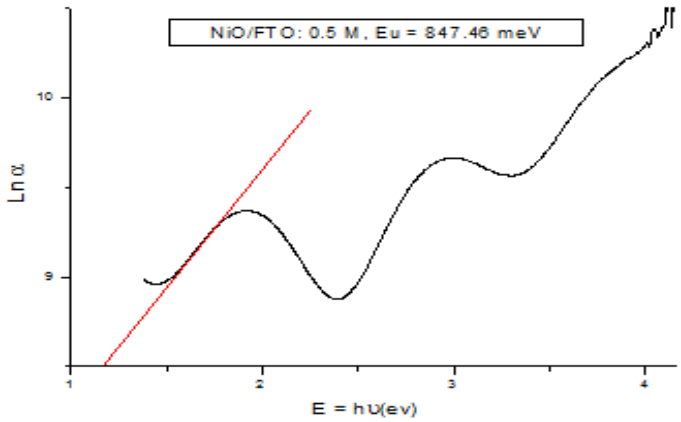
الشكل (3-17): يمثل طاقة أورباخ E_u بدلالة التركيزC .



الشكل (3-18): يمثل تغيرات ln α بدلالة طاقة الفوتون hυ عند التركيز (0.3M).



الشكل (3-19) : يمثل تغيرات ln α بدلالة طاقة الفوتون hυ عند التركيز (0.4M).



الشكل (3-20) : يمثل تغيرات ln α بدلالة طاقة الفوتون hυ عند التركيز (0.5M).

الجدول (3-3): يمثل قيم طاقة أورباخ عند التراكيز 0.3M و0.4M و0.5M

C (M)	0.3	0.4	0.5
E_u (mev)	769.23	813	847.46

الخلاصة:

تم خلال هذا الفصل التطرق إلى نتائج العمل التجريبي من تحضير أغشية أكسيد ال نيكل وفق تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP) فمن خلال دراستنا البنيوية والمتمثلة في العراج الأشعة السينية ومن خلال الأطياف المتحصل عليها تبين لنا الأغشية المحضرة ذات تركيبة بلورية رباعية كما أظهرت الدراسة الضوئية نقصان في النفاذية بزيادة التركيز إلى أن تصل أعلى قيمة لها (% 98) عند (0.3mol/L) و (50%) عند التركيز (0.4mol/L) و (% 98) عند التركيز (0.5 mol/L) كذاك قيم الفاصل الطاقي تتناقص بزيادة التركيز (3.86-3.75ev) وطاقة أورباخ تزداد بزيادة التراكيز وهناك كذلك تناسب عكسي بين طاقة أورباخ E والفاصل الطاقي ، كما أن الغشاء المصنع تحت تركيز (0.5mol/L) ومصدر نترات النيكل المميهة ($Ni(NO_3)_26H_2O$) كان هو الأفضل من ناحية تشكل أغشية NiO/FTO.

مراجع الفصل الثالث

[1] فرحات حميدة زينب، صمامة صبرينة، دراسة بعض خصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، فيزياء إشعاعية وتطبيقية، جامعة الوادي، الجزائر، 2020.

[2] مرغني إسماعيل عبد الرحمان، دراسة وتطوير طبقة NiO/FTO على زجاج بإستخدام الرش الكيميائي، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة شهيد حمى لخضر بالوادي، الجزائر، 2012.

[3] قادي معاذة، موساوي دنيا، دراسة تأثير زمن تلدين على خواص البنيوية و الضوئية لشرائح (CuO) المحظرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري،مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي ،قسم الفيزياء،جامعة حمى لخضر الوادي،الجزائر،2021.

[4]عزوزة احلام، تحضير ودراسة أفلام الرقيقة لأكسيد النحاس النقي(CuO) والمطعم بالسترونتيوم (Sr)،مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، فيزياء مواد، جامعة جيجل، الجزائر،2022.

[5] جهينة بوصبيع صالح، صفاء لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة لنيل شهادة ماستر اكاديمي، قسم الفيزياء،جامعة شهيد حمى لخضر بلوادي ،الجزائر، 2018.

[6] قنفود سمية، سعيدان عايدة، دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)، مذكرة ماستر، فيزياء مواد، جامعة بسكرة، الجزائر،2020.

[11] فريجات منار، تريكي هناء، دراسة خصائص أغشية الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش الإنحلال الكيميائي الحراري (csp), مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص فيزياء إشعاعية وتطبيقية،جامعة الوادى، 2021/2020.

مراجع باللغة الأجنبية:

[7]K. Vallalperuman, M. Parthibavarman, S. Sathishkumar, M. Durairay, K. Thavamani, Synthesis and characterization of Co and Mn doped NiO nanoparticles, J. Chem-Eng, Vol. 31, No. 3, 2014, p. 639-643.

[8] M. Ghougali, Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications, The diploma of doctorate, University of Mohamed Khider, Algeria, 2019.

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

.[10]J.H. Dias da Silva, R.R. Campomanes, Urbach energy parameter of flash evaporated amorphous gallium arsenide films, Journal of Non-Crystalline Solids (Elsevier), 299-302, P. 328-332 (2002).

[12] 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, 2016, p. 60-76.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم في هذا البحث دراسة أغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري والخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأغشية، كما ركزنا في الفصل الثالث على طاقة الفجوة وكيفية حسابها بطريقتين الطريقة المعتادة والطريقة الحديثة، كما تطرقنا إلى تطبيقاتها حيث بينا أن هذه المادة واعدة في مجال الأجهزة الإلكترونية والضوئية الحديثة.

تم في الفصل الأول استعراض العموميات المتعلقة بالأكاسيد الناقلة الشفافة وخصائصها الكهربائية والبصرية، بالإضافة إلى التركيز على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل وتطبيقاته في مجال صناعة الأجهزة الإلكترونية والضوئية.

في الفصل الثاني، تم التركيز على شرح مبدأ عمل تقنية الرش الكيميائي الحراري، بالإضافة إلى استعراض الإيجابيات والسلبيات المرتبطة بها، تم أيضًا في هذا العمل دراسة تأثير هذه التقنية على تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل. وقد تم توضيح الطرق المستخدمة لتحليل الخواص البنية والكهربائية والضوئية للأغشية المحضرة، ومن بين هذه الطرق نذكر جهاز المجهر الإلكتروني الماسح MEB والأشعة السينية DRX.

في الفصل الثالث من الدراسة، تم شرح عملية تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري وترسيبها على الركيزة الزجاجية في درجة حرارة محددة.

من خلال هذا العمل تبين أن طريقة حساب طاقة الفجوة بالطريقتين أعطت نتائج متقاربة حيث نستطيع الاعتماد على الطريقة الجديدة في حساب طاقة الفجوة خاصة في بيانات النفاذية التي تمتاز بقيم دنيا وعظمى واضحة، كما استنتجنا من هذه الدراسة أن عند تغيير التركيز تتغير خواص المادة، بل إلى تحسينها، واستخلصنا أن العينة ذات التركيز 0,5M كانت الأفضل من حيث امتلاكها فاصل طاقي أقل مما يسمح لها أن تكون جزء واعد في التطبيقات المستقبلية.

ملخص:

تتمحور هذه الدراسة حول تحليل الخصائص البنية والبصرية والكهربائية لطبقة NiO/FTO بتراكيز مختلفة من M0.3 إلى M0.5، تم تحضير هذه الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) عن طريق ترسيب المحلول على ركائز زجاجية مطلية مسبقًا بـ FTO، وتمت عملية الترسيب باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري تحت درجة حرارة تبلغ 485 درجة مئوية، قمنا بحساب طاقة الفجوة بطريقتين الطريقة المعتادة و الطريقة الحديثة، فكانت نتائج الطريقتين متقاربة حيث يمكن الاعتماد على الطريقة الجديدة خاصة في بيانات النفاذية التي تمتاز بقيم دنيا و عظمى واضحة، كما أظهرت نتائج تحليل الأشعة السينية ظهور قمم لأكسيد النيكل في جميع التراكيز المستخدمة، وتم تأكيد هذا الأمر من خلال المشاهدة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح MEB، تم تسجيل انخفاض في قيم النفاذية والفاصل الطاقي مع زيادة التركيز، بينما زادت قيم طاقة أورباخ والامتصاصية. وبلغت قيمة الفاصل الطاقي 3.86 eV عند التركيز M0.3 ثم تناقصت إلى 3.75 eV عند التركيز M0.5، ويشير ذلك إلى أن التركيز الأخير سيكون الأفضل في التطبيقات المختلفة مثل الخلايا الشمسية وغيرها.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، الرش الكيميائي الحراري، الفاصل الطاقي، NiO/ FTO.

Abstract:

This study focuses on the analysis of the structural, optical, and electrical properties of NiO/FTO thin films with varying concentrations from 0.3M to 0.5M. The NiO thin films were prepared by depositing the solution onto pre-coated FTO glass substrates using the thermal chemical spray technique at a temperature of 485°C. We calculated the band gap using both conventional and modern methods, and the results from both methods were consistent. The modern method, especially for the transmittance data, proved reliable with clear minimum and maximum values. X-ray analysis confirmed the presence of NiO peaks in all used concentrations, which was also observed through scanning electron microscopy (SEM). The transmittance and band gap values decreased with increasing concentration, while the Orbach energy and absorbance values increased. The band gap value was 3.86 eV at a concentration of 0.3M, and it decreased to 3.75 eV at a concentration of 0.5M. This indicates that the higher concentration is more suitable for various applications such as solar cells and others.

Keywords: Thin films, thermal chemical spray, band gap, NiO FTO.