الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

المجال : التكنولوجيا

شعبة : هندسة الطرائق

تخصص : هندسة كيميائية

إعداد الطالبات :

لحميم الزهرة

العايب تقية

عبادي ذكرى

الموضوع

تحضير و دراسة الخواص الفيزيائية لأغشية رقيقة من أكسيد التيتانيوم المطعمة بالنيكل بطريقة الترسيب الكهروكيميائي

نوقشت يوم : 2021/06/22

لجنة المناقشة :

بوغزال عبد السلام	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	الرئيس
شعبية ناصر	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	المشرف
رواحنه نور الدين	جامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي	المناقش

2021/2020

الاهداء

الي من بلغ الرسالة وادى الامانة ونصح الامة الي نبي

الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

الى من كانوا يضيئون لي الطريق ويتنازلون عن حقهم

لإرضائي والعيش في هناء الى من زرعوا في

نفسي الارادة والتسامح والابداع الى من وضع الله بين

ايديهم سر الحياة واستمرارها والبقاء، لكم كل

الشكر والوفاء عائلتي-

الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح

ولإبداع الى من عرفت كيف اجدهم وعلموني

ان لا اضيعهم صديق اتي-

أحلي عبارات العلم الى من صاغو لنا علمهم حروفا ومن

فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم

والنجاح اساتذتنا الكرام

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي هدانا ولولاه لما اهتدينا

نشكر المولى القدير ذو الجود والفضل الكبير على

توفيقه لنا لإتمام هذا العمل

ان الحياة الم وامل يحققه عمل وعمل ينهيه اجل ثم يجزى

كل امرئ بما فعل

نتوجه بالشكر الى كل من ساعدنا من قريب او من بعيد

على انجاز هذا العمل

والشكر الى جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي كلية

العلوم والتكنلوجيا لما وصلنا اليه

ونخص بالذكر "د. شعبية ناصر" الذي لم يبخل علينا

بتوجيهاته ونصائحه التي كانت عونا

لنا في إتمام هذا المشروع وصياغة هذه المذكرة

ونشكر ايضا أحمادي فيصل و الأستاذ طالبي علي و

الى كل من دعواته رفقتنا

فهرس المحتويات

الإهداء

الشكر والعرفان

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

قائمة الرموز

المقدمة العامة 1

الفصل الأول عموميات حول أنصاف النواقل

I– تمهيد 3

I– 1 عموميات حول انصاف النواقل 3

I -2- لمحة تاريخية 4

I - 3 خصائص انصاف النواقل 6

I –3 –1 : أنواع انصاف النواقل 6

أ – نصف ناقل ذاتي 6

ب – نصف ناقل الغير ذاتي (مطعم) 6

النوع السالب N 6

النوع الموجب P 7

I - 3-3- البنية البلورية لانصاف النواقل Crystal structure for semiconductors 7

I -3-3- 1 أنصاف نواقل بلورية Crystalline semiconductors 8

أ. انصاف نواقل أحادية التبلور Single crystalline semiconductors 8

ب. انصاف نواقل متعددة التبلور Polycrystalline semiconductors 8

I -3-3- 2- انصاف نواقل العشوائية Amorphous semiconductors 9

I –3–4 –أهم تطبيقات انصاف النواقل 10

أ. فـي الجانب الطبـي (الأمراض الجلدية) 10

ب. فـي الجانب التقنـي 10

I -4– التيتانيوم (Titanium) 11

I –4 –1– خواص التيتانيوم 12

أ. الخواص الفيزيائية 12

ب. الخواص الكيميائية 12
I -4 -2- تطبيقات معدن التيتانيوم 12
I -5 ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) 12
I -5- 1 الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) 14
I -5- 2تطبيقات ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) 16
I-6 النيكل (NiO) 16
I-6-1 أكسيد النيكل (NiO) 17
I-6-2 الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل 18
I-6- 3 الخصائص الكهربائية 19
الفصل الثاني الأغشية الرقيقة والترسيب بالطريقة الكهروكيميائية
II- 1تمهيد 20
II - 2 مفهوم الأغشية الرقيقة 20
II - 3 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة 22
II - 3 - 1وسط نقل سائل 22
II - 3 - 2وسط نقل غازي أو فراغ 22
II - 3 - 3وسط نقــل صلب 22
II- 4-اليات تشكل الأغشية الرقيقة 23
II- 4- 1- التكيف الحراري 23
II- 4- 1- 1 مرحلة توضع الذرات 23
II- 4-1-2 مرحلة الالتحام 24
II- 4- 1-3 مرحلة النمو 24
II- 4 -2 الخصائص البنيوية 26
II-4 - 3 طرق تحضير الأغشية الرقيقة 26
II-4 - 3- 1 الطرق الفزيائية 28
II-4 - 3- 2 الطرق الكيميائية 28
II- 5 التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة 28
II- 5 - 1 قياس الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV) 28
II- 5 -2 الكرونوامبيرو متري Chronoampérométrie (CA) 29
II-5 -3 المجهر الألكتروني الماسح (MEB) 30

II– 5 –3 –1 أجزاء المجهر الألكتروني الماسح (MEB) 31
II–5–4 انعراج الأشعة السينية 32
II–5–4–1 مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية 33
II–5–4–2 المستويات الشبكية 33
II–5–4–3 قانون براغ 34
II – 5 -4–4 تحديد الفاصل الطاقي 35
II – 5 -4- 5 تحديد طاقة أورباخ 36
II – 5 –4–6 تحديد سمك d 37
II – 5 –4–7 تحديد معامل الانكسار n 37
II – 5 –5 الخصائص الكهربائية 37
II – 5 –5 –1 تقنية المسابر الأربعة 38
II – 5 –5 – 2 جهاز انعراج الأشعة السينية 39
II – 5 –5 التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية 41
II – 5 –5–1 تحديد معامل الامتصاص 42

الفصل الثالث دراسة و تحليل النتائج و مناقشتها

III– تمهيد 44
III–1 الأجهزة كهروكيميائية المستخدمة 44
III–1 –1 الجهاز الكهروكيميائى 44
III–1 –2 الخلية كهروكيميائية المستخدمة 45
III–1 –3 الأقطاب 46
III–1–3–1 القطب المرجع 46
III–1–3–2 القطب المساعد 47
III–1–3–3 قطب العمل (WE) 48
III–1–4 تحضير الأغشية الرقيقة 48
III–1–4–1 توضع أغشية أكسيد التيتانيوم على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية 48
III- 1 -4-1-1 طريقة الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV) 52
III- 1 -4- 1-2 طريقة الكرونوامبيرو متريChronoampérométrie (CA) 52
III–1–4–2 الشروط التجريبية لتحضير أغشية شوارد النيكل على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية 54

III-4 -1 -2-1 طريقة الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV) 57
III–1–4–3 الشروط التجريبية لتحضير أغشية شوارد التيتانيوم المطعم بالنيكل على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية 60
III-2-صور مجهرية للماسح الألكتروني للعينات في بعدين (MEB) 66
III-2-1 – البعد الأول10µm 66
III-2-2 – البعد الأول30µm 68
الخاتمة 69

الأشكال :

الشكل (I –1): حزمة الطاقة الممنوعة للمواد الناقلة و الشبه ناقلة و العازلة 4

الشكل (I –2) : أنواع انصاف النواقل المطعمة 7

الشكل (I–3): تركيب المواد الصلبة تبعا لترتيب ذراتها –a أحادية التبلور – b متعددة التبلور 9

الشكل (I– 4): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها 9

الشكل (I –5) : البنية البلورية لأكسيد التيتانيوم 13

الشكل (I –6) : طور الـ Rutile لمادة ثاني أكسيد التيتانيوم 14

الشكل (I–7) : طور الـ Brookite لمادة ثاني أكسيد التيتانيوم 15

الشكل (I –8) : يوضح البنية البلورية للنيكل 16

الشكل(I–9) : يوضح البنية البلورية لأكسيد النيكل 17

الشكل (II– 1) : مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات 23

الشكل (II -2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى 24

الشكل (II-3) : يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (أ) المرحلة الأخيرة للإلتحام، (ب) مرحلة تشكل الجزر 25

الشكل (II- 4) : رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة 25

الشكل (II- 5) مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة 27

الشكل (II –6): المنحنى العام للفولطامتـري الحلقــي 29

الشكل (II-7) : مبدأ الكرونوأمبرمتري .a) التيار بدلالة الزمن .b) الكمون بدلالة الزمن 30

الشكل (II- 8) : مخطط يوضح جميع مكونات المجهر الإلكتروني الماسح 32

الشكل (II-9): انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات الشبكية 33

الشكل (II-10) : انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ 34

الشكل (II –11) :منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد التيتانيوم النقي لكل اطواره. 36

الشكل (II-12) : رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة 39

الشكل (II -13) : يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية 40

الشكل (II- 14) : جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم. 40

الشكل (II – 15): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) 41

الشكل (II– 16) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزم 42

الشكل (III-1) : صورة للجهاز Voltalab PGZ301. 44

الشكل(III-2) : خلية كهروكيميائية ثلاثية الأقطاب. 45
الشكل (III-3) : قطب المرجع (ER) 46
الشكل (III- 4) : القطب المساعد (AE) 46
الشكل (III- 5) : قطب العمل (WE) 48
الشكل (III- 6) : رسم تخطيطي يوضح تحضير مكونات أغشية أكسيد النيكل NIO على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية 49
الشكل (III- 7) : رسم تخطيطي يوضح خلية كهروكيميائية ثلاثية الأقطاب 50
الشكل (III-8) :منحني جهد التوازن بين المحلول وقطب العمل E= f (t) في زمن دقيقة واحدة 51
الشكل (III- 9) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ TiO2 على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لدورة واحدة 52
الشكل (III- 10) :منحنى كرونوامبرمتري للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد التيتانيوم على ITO لمدة 3 دقائق 53
الشكل (III- 11) :منحنى كرونوامبرمتري للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد التيتانيوم على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 60 دقيقة 54
الشكل (III-13) :منحني توازن جهد بين المحلول و قطب العمل مع قيمة جهد E= f (t) 56
الشكل (III- 14) :منحنى الفولطامتري للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد النيكل على ITO لـ 50 دورة عنج مجال (mv 500 – 500-) 57
الشكل (III- 15) :منحنى الفولطامتري للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد النيكل على ITO لـ 50 دورة عنج مجال (mv 900-300) 58
الشكل:(III- 16) دراسة سرعة المسح وتأثيرها على شدة ذروة التيار (كلما تزداد شدة التيار تزيد كثافة ذروة التيار)لشوارد النيكل 58
الشكل:(III – 17) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد النيكل بوجود الجيلاتين على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية عند المجال(mv 1000 -500) 59
الشكل:(III – 18) منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد النيكل بوجود الجيلاتين على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية عند المجال(mv 1000 -500) 59
الشكل (III-19) : منحني جهد توازن المحلول وقطب العمل مع قيمة جهد E= f (t) 60

مكون من شوارد التيتانيوم المطعم بالنيكل لمدة 50 دقيقة

الشكل (III – 20) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ TIO2على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 05 دقائق عند المجال (500– 1100 mv) 61

الشكل (III – 21) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 05 دقائق عند المجال (300– 500 mv) 62

الشكل (III – 22) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 30دقيقة عند المجال (300– 1200mv) 63

الشكل (III – 23) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـشوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمـــدة 30دقيقة عنـد المجـــال (500– 1200mv) 64

الشكل (III – 24) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ TIO2على ITO المطعم بالنيكل والجيلاتين لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 30دقيقة عند المجال (300– 900mv) 64

الشكل:(III – 25) منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـشوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل والجيلاتين لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 30دقيقة عند المجال (500– 1100mv) 65

الجداول :

الجدول (I –1) : يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمسحوق TiO_2 15

الجدول (I – 2) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل 17

الجدول (I–3) : بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل 18

الجدول :(I– 4) أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل 18

الجدول (I –5) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) 19

قائمة الرموز

الرمز	العربية	English
E_g	الفاصل الطاقوي (eV)	Band-gap of energy
E_F	طاقة مستوى فيرمي(eV)	Energy Fermi Level
E_C	طاقة مستوى النقل (eV)	Energy Conduction Band
E_V	طاقة مستوى التكافؤ (eV)	Energy Valence Band
SRO	ترتيب المدى القصير	Short Range Order
LRO	ترتيب المدى الطويل	Long Rang Order
h	ثابت بلانك (J .s)	Plank's constant
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (A°)	Interplanner Spacing
T	النفاذية	Transmittance
Eu	طاقة أورباخ(eV)	Energy Orbach
M	الكتلة المولية (g/ mol)	
m	كتلة المواد المستخدمة (g)	
n	عدد الـمولات (mol)	
d	سمك الطبقة الرقيقة .	
Δm	الفرق في وزن	
I	شدة التيار(A)	
α	معامل الامتصاص(cm^{-1})	
σ	الناقلية الكهربائية $(\Omega . m)^{-1}$)	
$h\upsilon$	الطاقة الضوئية (eV)	
Θ	الزاوية(°|)	
ρ	كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^{-1})	

قائمة الرموز والمصطلحات

مصطلحات

Conducteurs	مواد ناقلــة
Isolants	مواد عازلة
Semi- Conducteurs	مواد شبه ناقلــة
Crystal structure for semiconductors	البنية البلورية لأشباه النواقل
Crystalline semiconductors	أنصاف نواقل بلورية
Single crystalline semiconductors	انصاف نواقل أحادية التبلور
Polycrystalline semiconductor	أنصاف نواقل متعددة التبلور
Isotropic	الخواص الإتجاهية
Anisotropic	غير متكافئة الاتجاهات
Grains Boundarie	حبيبة بحدود الحبيبات
Amorphous semiconductors	اشباه نواقل العشوائية
n-type	موصل من نوع N السالب
P-type	موصل من نوع P الموجب
Gas Sensors	متحسسات الغاز
Rutile	ثنائي اوكسيد التيتانيوم في الطور Rutile
Brookite	ثنائي اوكسيد التيتانيوم في الطور Brookite
Bunsénite	مادة صلبة شبه ناقلة
Absorption Coefficient	معامل الامتصاص
Doping	التطعيم
Electrical Properties	الخصائص الكهربائية
Films	أغشية
Visible region	ترسيب الأغشية الرقيقة
Wavelength	الطول الموجي
X-Rays	الأشعة السينية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية

قائمة الرموز والمصطلحات

Peaks	قمة
Structural properties	الخصائص البنيوية

قائمة الاختصارات

BC	حزمة النقل	Conduction Band
BV	حزمة التكافؤ	Valence Band
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical Vapor Deposition
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة	Chemical Vapor Deposition
CV	الفولطامتري الحلقي	Cylic voltammetry
CA	الكرونوامبيرو متري	Chronoamperometry
MEB	المجهر الإلكتروني الماسح	Scanning électron microscope
XRD	انعراج الأشعة السينية	X-Ray Diffraction

المقدمة العامة

المقدمة العامة :

لقد انكب العلماء والباحثون على دراسة أشباه النواقل على اختلاف أنواعها ومواصفاتها منذ أوائل القرن التاسع عشر لما أظهرته من ميزات وتطبيقات صناعية جمة، وفي العقود الأخيرة زاد الاهتمام بها أكثر في جل الصناعات الإلكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية والتجارية، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها: مجال الطب و الالكترونيات، الالكترونيات البصرية، الكواشف و المحفزات الضوئية . بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر اذ قام الكثير من العلماء بتحضير الأغشية الرقيقة لما لها من مكانة بارزة في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة و بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى ناقليه كهربائية جيدة . الهدف من هذا العمل هو تحضير قطب معدل ودراسة الخواص الفيزيائية لأغشية التيتانيوم المطعم بالنيكل بالترسيب الكهروالكيميائي

- اين تحدثنا قي الفصل الأول عن عموميات لأشباه النواقل وتاريخ ظهورها لأول مرة ومراحل البحث التي شهدتا لأجل تطويرها واستغلالها من اجل المنفعة العلمية بالإضافة لذلك تطرقنا للحديث عن التيتانيوم واهم تطبيقاته و خواصه وكذلك الحال لأكسيد التيتانيوم واكسيد النيكل .
- الفصل الثاني تناول فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، فيزيائية كانت أو كيميائية والكهروكيميائية لقد اهتممنا بطريقة الفولطامتري حلقي الكرونوأمبرمتري التي سنعتمدها في هذا البحث ونستهلها بمعرفة مميزات هذا العمل. يليها معرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة، بتقنية التحليل المجهر الإلكتروني الماسح وحيود الأشعة السنية وكذا التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية.
- الفصل الثالث يأتي ليكون بمثابة محصلة لنتائج الدراسة التجريبية .

الفصل الأول

عموميات حول انصاف النواقل

I- تمهيد:

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى جزئين مهمين في البحث ألا وهما: أنصاف النواقل ومـركب أكسيـد التيتانيوم، سيتم شرح في الجزء الأول أهم المعارف التي يتوجب الإحاطة بها حول انصاف النواقل من تعاريف وأنواعها واستخداماتها وغيرها. أما الثاني فسيتم التعرف فيه على مركب أكسيد التيتانيوم ودراسة طبيعته البنيوية، خصائصه الفيزيائية والكيميائية، إضافة إلى أهم تطبيقات.

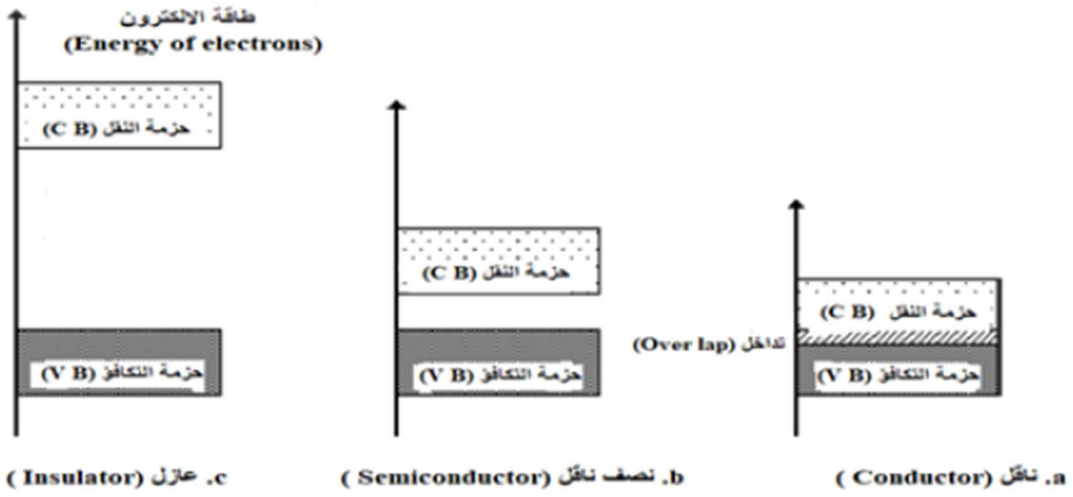
I- 1 عموميات حول انصاف النواقل :

تصنف المواد الصلبة الموجودة في الطبيعة حسب ناقليتها إلى ثلاثة مجموعات وهي مواد ناقلـــة Conducteurs ، مواد عازلة Isolants ومواد شبه ناقلــة Semi- Conducteurs [1]

وقد اعتمد هذا **التصنيف** على أساس تركيب الحزم Bande للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة الممنوعة E_g التي تفصل حزمة التوصيل Bande de Conduction (CB) عن حزمة التكافؤ Bande de Valence (VB) ، المواد الناقلة هي مواد ذات ناقلية عالية بحدود 10^3-10^8 $\Omega.cm^{-1}$ [2] ، والتي تسمح بمرور التيار الكهربائي عبرها وذلك بفضل الالكترونات الحرة الموجودة في مدارها الأخير، وتكون حزمة التكافؤ فيها متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي لا توجد فجوة طاقة الممنوعة، كما هو موضح في الشكل I -1 -a. أما العوازل فناقليتها ضئيلة جدا تتراوح قيمتها ضمن المجال 10^{-18}-10^{-8} $\Omega.cm^{-1}$ [2] حيث تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة اكبر من 4 eV [3] وهي مبينة في الشكل I -1 - c وبتالي الالكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ لا تنتقل إلى حزمة التوصيل وهذا ما يجعلها لا تنقل التيار الكهربائي.

أما فيما يخص انصاف النواقل فهي المواد التي ناقليتها بحدود 10^{-8}-10^3 $\Omega.cm^{-1}$ [2] ،حيث تمتاز بوجود فجوة طاقة ممنوعة صغيرة نسبيا تتراوح قيمتها مـا بي $0<E_g<4$ eV [4] وهي ممثلة في الشكل I -1 - b

وبفضل خواصها المميزة تم استخدامها بشكل متزايد في التطبيقات الصناعية نذكر منها على سبيل المثال الحساسات و الترنزستورات بأنواعها، الخلايا الشمسية، الألواح الفوتوفلطية الشمسية التي تحول الطاقة الضوئية مباشرة إلى طاقة كهربائية . [1]



الشكل (I -1): حزمة الطاقة الممنوعة للمواد الناقلة و الشبه ناقلة و العازلة [5]

I -2 لمحة تاريخية:

لانصاف النواقل تاريخ طويل من الاكتشافات، حيث منذ اكتشاف العالم هول Hall E. H. في سنة 1879م ساهم وبشكل كبير في تطوير طرق معاينة انصاف النواقل [6] ، حيث يسمح بتحديد كثافة حاملات الشحنة فضلا عن نوعها، والذي سمي في ما بعد بإسمه Hall effect ليأتي بعده العالم تومسون J. J. Thomson باكتشافه للإلكترون سنة 1897 م ليحفز على تطوير الوصف النظري للتوصيل في المعادن [6] . بعد ثلاثة سنوات من ذلك، وضع الفيزيائي درودج P. Drude نموذجا يصف فيه النقل الكهربائي والحراري للمواد الصلبة. ومع ذلك كان من الممكن فقط وصف كمي لحاملات الشحنة في أنصاف

النواقل [6]. حيث في عام 1926 م وضع العالم بلوخ F. Bloch نظرية ميكانيكا الكم، والتي حملت اسمه فيما بعد نظرية بلوخ ، والتي تصف دالة موجة الإلكترون مع مراعات البنية البلورية للجسم الصلب [6] .

اكتشاف آخر مهم والذي قام به ويلسون A. H. Wilson سنة 1931 م والذي أثبت أن انصاف النواقل هي عوازل بفجوة طاقية ضيقة، حيث أن فجوة الطاقة مهمة لفهم أهمية انصاف النواقل والعوازل في المجالات الكهربائية الكبيرة [6] . لتتوج كل هذه الإكتشافات بصنع أول ترانزستور خلال عام 1947 م من قبل كل من براد J. Bardeen، براتان W. H. Brattain وشوكلي W. B. Shckley [7,6] ، حيث استعمل في تصنيعه مادة الجرمانيوم Ge [6] ليفتحوا بذلك الطريق لتطوير المعدات والأجهزة باستعمال المواد النصف ناقلة [7]، حيث هيمنت مادة السيليكون Si على إنتاج الترانزستورات والدارات المتكاملة [8] ، مع العلم أن كلًا من Ge و Si ينتمون إلى العمود الرابع IV من الجدول الدوري، بالإضافة إلى الاعتماد على المركبات من الشكل GaAs CdO [7] وأمثلة عن ذلك : الترانزستورات [10] عالية التنقل الإلكتروني GaAs المستخدمة في أطباق الأقمار الصناعية والهواتف الخلويـة، GaAs/AlxGa1-xAs مثل ديود الليزر في مشغلات الأقراص المدمجة، بالإضافة إلى صنع الليزر الباعث للون الأزرق باستعمال ZnSe [6] ومؤخرا أصبحت تستخدم وبشكل متزايد في صناعة الخلايا الشمسية، حيث تم صنع أول خلية شمسية من مادة السيليكون سنة 1954 ، لتصبح بذلك انصاف النواقل من أهم المواد المستخدمة لتصنيع الأجهزة الإلكترونية والإلكتروضوئية. ومازال المستقبل يبشر بالاستعانة بهذه المواد أكثر .[6]

I - 3 خصائص انصاف النواقل :

- ناقليتها تتأثر بالحرارة والضوء و المجال المغناطيسي و وجود كميات ضئيلة من الشوائب [9].
- بها نوعين من حاملات الشحنة هما الالكترونات و الفجوات.

- يظهر شبه ناقل ذو النقاوة العالية ناقلية ذاتية.

القدرة الكهروحرارية التي تولدها هذه المواد عالية بالمقارنة مع تلك التي تنتج من المعادن [10].

I -3 -2 أنواع انصاف النواقل:

أ - **نصف ناقل ذاتي :** نقول عن نصف ناقل ذاتي إذا كان عدد الإلكترونات يساوي عدد الفجوات أي أن كثافة الإلكترونات في حزمة التوصيل تساوي كثافة الفجوات في حزمة التكافؤ [11]

ب - **نصف ناقل الغير ذاتي (مطعم) :** نقول عن نصف ناقل أنه غير ذاتي إذا أضفنا له بعض الشوائب فيؤدي ذلك إلى زيادة نوع من حاملات الشحنة على حساب الآخر فتتغير مختلف خواصه ، وهو نوعان: . وشبه ناقل N و شبه ناقلP [11].

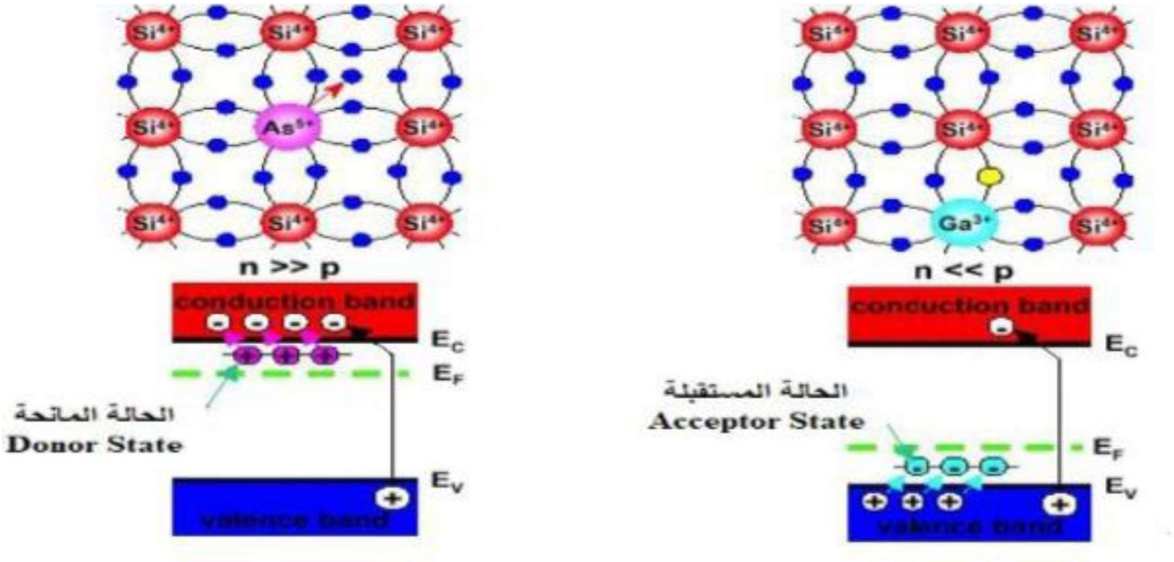
النوع السالب N :

نأخذ كمثال السليسيوم أو الجرمانيوم الذين يتبلوران في بنية ماسية، حيث تكون كل ذرة مربوطة بأربع ذرات قريبة بروابط تكافؤية. ندخل ذرة تحتوي على خمس الكترونات تكافؤ (الفوسفور P ، الزرنيخ As) لكي نعوض ذرة من البلورة الالكترونات الشوائب أربعة تشارك في الروابط التكافؤية من نفس العنصر والخامسة تبقى منفردة ، ذرة الشوائب مربوطة بمستوي يسمى المستوى المعطي الموجود تحت حزمة التوصيل، في هذه الحالة نسمي شبه الناقل من نوع N [11].

النوع الموجب P :

إذا أدخلنا ذرة لها ثلاث الكترونات تكافؤ ، هذه الذرة لا يمكنها تشكيل سوى ثلاث روابط تكافؤية (بور B , المنيوم Al) ,إذن تبقى رابطة تكافؤية لذرة التشويب غائبة ومتعلقة بمستوى الطاقة الواقع فوق حزمة التكافؤ ,هذا المستوى يسمى المستوى المستقبل في هذه الحالة نسمى شبه ناقل من النوع P [11] .

الاشكل : I -2.a , I -2.b



a .2. I نوع نصف ناقل **P** **b .2. I** نوع نصف ناقل **N**

الشكل(I -2): أنواع انصاف النواقل المطعمة [12-13].

I - 3- 3 البنية البلورية لانصاف النواقل Crystal structure for semiconductors :

تقسم المواد النصف الناقلة من حيث بنيتها البلورية إلى قسمين رئيسين، حيث لكل قسم خصائص يتفرد بها عن غيره [14] . وهي كالآتي:

I -3-3- 1 أنصاف نواقل بلورية Crystalline semiconductors :

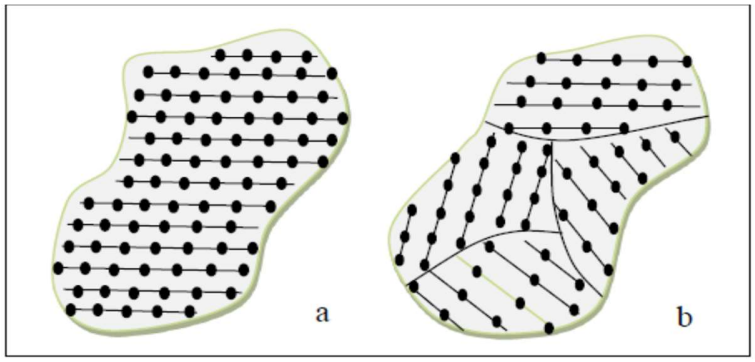
يكون توزع الذرات فيها بشكل متكرر في الفضاء (الأبعاد الثلاثة) [15] . وتقسم بدورها إلى نوعين هما :

أ. انصاف نواقل أحادية التبلور Single crystalline semiconductors :

تمتاز هذه المواد بأن ذراتها أو جزيئاتها لها ترتيب هندسي دوري وذات درجة عالية من الانتظام، حيث تعيد نفسها دوريا وبصورة متكررة في الأبعاد الثلاثة، وبالتالي فهي تمتلك نوعا من التماثل Symmetry [14] ، ويدعى ترتيب الذرات هذا في البلورة بترتيب المدى الطويل LOR [16,14] ، ويشار إلى الترتيب الدوري للذرات في البلورة بالشبكة التي تتشكل من وحدات مكررة على امتداد البلورة، وتسمى كل وحدة من هذه الوحدات بوحدة الخلية [17] ، وهي مبينة في الشكل: الشكل I-3 - a

ب. انصاف نواقل متعددة التبلور Polycrystalline semiconductors :

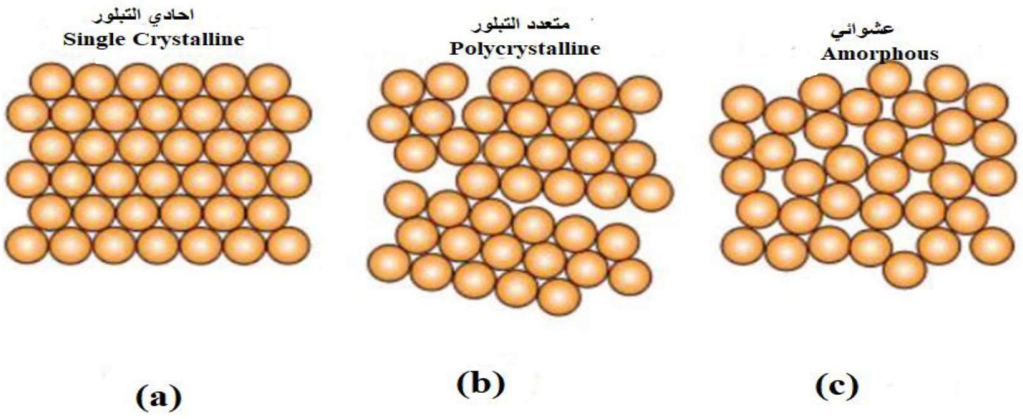
هي عبارة عن مواد تتكون من العديد من البلورات الأحادية الصغيرة تعرف بالحبيبات التي تمتلك كل منها على حدى ترتيب المدى الطويل، بينما تمتلك الحبيبات البلورية مجتمعة ترتيب المدى القصير SRO . تعرف مناطق التقاء الحبيبات التي عندها ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة بالحدود الحبيبية [18] . كما تمتاز هذه المواد بأنها متباينة الخواص الإتجاهية isotropic أي أن صفاتها المميزة تعتمد على اتجاه محاور البلورة [19] . خلافا لأحادية التبلور التي غالبا ما تكون خصائصها غير متكافئة الاتجاهات (Anisotropic) وتدعى سطوح التقاء الحبيبات البلورية بعضها مع بعض والتي عندها ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة بحدود الحبيبات (Grains Boundaries) كما موضح بالشكل الشكلI-3- b وتكون انصاف النواقل متعددة التبلور اقل استقرارا ترمودايناميكيا من أحادية التبلور؛ لان الطاقة الداخلية الحرة الدنيا تتحدد بطاقـة حدود الحبيبات [20].



الشكل(I–3): تركيب المواد الصلبة تبعا لترتيب ذراتها –a أحادية التبلور – b متعددة التبلور [24]

I -3-3- 2 انصاف نواقل العشوائية Amorphous semiconductors :

حيث أن الترتيب الذري في أي جزء من المادة لا يشبه الذي يليه، وبالتالي تكون الحالة غير مستقرة ترموديناميكيا، أي تتحول إلى مادة متبلورة عند زوال العوامل التي تجعل تركيبها عشوائيًا [22,21] . كما تمتاز هذه المواد بأنها متماثلة الخواص الاتجاهية Isotropic وبالتالي لا يظهر للاتجاه أي تأثير على خواصها [19] .وهي ممثلة في الشكل I-4.c :



الشكل(I- 4): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها [22]

I-3-4 أهم تطبيقات انصاف النواقل :

أ. فـــي الجانب الطبـــي (الأمراض الجلدية):

تتعدد تطبيقات انصاف النواقل في صناعة الأجهزة الإلكترونية الطبية وذلك بتطبيق تقنية الليزر في الطب حيث نجد تطبيقاته في العديد من القطاعات ,من التشخيص الطبي الى قطع المعادن ,التخزين البصري والمعلوماتي او تجريد السطح .تستفيد جميع تطبيقات الليزر من الخصائص المحددة لليزر ,بشكل كبير في أدوات القياس عالية الدقة في المجالات الطبية و التجميلية , لا يزال استخدام الليزر يتزايد خاصة في العلاج تشوهات الجلد ,مثل الأورام الحميدة و الأورام الوعائية , في محو الخطوط الدقيقة أو الوشم ,وكذلك في إزالة الشعر , وفي طب العيون لتصحيح مشاكل الرؤية .

بالتوازن مع تطبيقات الليزر الطبية , كما أنها (قصر النظر وإعتام عدسة العين و انفصال الشبكية) تستخدم في مجال التشخيص .وكذا تستعمل تقنية شعاع الليزر لقياس تدفق الدم ,بالإضافة الى التصوير ,تسمح هذه التقنية بالتشخيص المبكر الشعاعي للثدي , على عكس تقنية الأشعة السينية (خطيرة و مؤلمة) بدون للسرطان بدون خطر و بدون ألم من خلال الكشف عن التشوهات في الأنسجة .

ب . فـــي الجانب التقنـــي :

تتعدد تطبيقات انصاف النواقل في صناعة الأجهزة الإلكترونية على مختلف وظائفها ,ومنها الدارات المتكاملة و الضابط الصغير والمعالج الدقيق و غيرها وهو يعتبر من الأدوات الأساسية في صناعة الإلكترونيات , كما لديها حاليا اهتماما كبيرا في مجال استغلال الأشعة الشمسية لتوليد الطاقة الكهربائية بواسطة الألواح الضوئية , والخلايا الضوئية وتستخدم أيضا كعدادات وكشافات لقياس الأشعة السينية وأشعة غاما وعدادات الجسيمات الأولية المستخدمة في الفيزياء ونظرا للتقنية الرفيعة في انتاجها فهي تشكل الجزء

الحساس في الكاميرات الرقمية , حيث يمكن صناعة عدة ملايين منها في 1 سنتيمتر مربع , واستطاع العلماء استغلالها في الحواسيب و الهاتف الجوال , وأجهزة تحديد الموقع (نظام التموضع العالمي) , ويستخدم النوع المنتج للضوء منها في لوحات الإعلانات الضوئية

I -4 التيتانيوم (Titanium) :

التيتانيوم فلز ابيض لامع، خفيف، قابل للطرق والسحب ومقاوم للتآكل. يحتل العنصر المرتبة التاسعة بين العناصر من حيث نسبة الوجود في القشرة الارضية حيث يوجد بوفرة في الصخور البركانية والرسوبية ويستخلص عادة من خام المينيت (اكسيد حديد وتيتانيوم) وخام روتيل (ثاني اكسد التيتانيوم) .

عنصر التيتانيوم له متانة الفولاذ واقل من نصف وزنه. سبائك الفلز مرغوبة. عند الحاجة لسبيكة خفيفة ومتينة ومقاومة للحرارة كما هو الحال في صناعة اجزاء الطائرات والمركبات الفضائية حيث تستعمل سبائك التيتانيوم مع الالمونيوم والحديد، كروم، نحاس، ومنغنيز. ومن الفلز وسبائكه تشكل ركائز التي ترتكز عليها الاسنان الصناعية في مجال زراعة الاسنان. بسبب تميزه بمقاومة عالية لتأثير المياه المالحة ، تعتبر سبائك التيتانيوم من اصلح المواد لتصميم محطات تحلية مياه البحر.عنصر التيتانيوم ومركباته ثاني اكسيد التيتانيوم اكسيد التيتانيوم الثنائي والثلاثي (مستخدمة كمحفزات– عوامل مساعدة) في العديد من التفاعلات الكيميائية واكسيد التيتانيوم مركب غير سام ويعتبر مادة ملونة مثالية للاستعمال في مجال الصناعات الغذائية والصناعات البلاستيكية ومنتجات التجميل، ومقاومة التيتانيوم تكون على شكل طبقة او اكسيد ثابتة تحمي المعدن. [25].

I -4 -1 خواص التيتانيوم :

أ. **الخواص الفيزيائية :**

- لامع ذو كثافة عالية
- درجة انصهاره عالية
- ناقل جيد للحرارة والكهرباء
- مقاوم لدرجات الحرارة العالية

ب. الخواص الكيميائية :

- مقاوم للتأكل
- يتفاعل بسهولة مع الأوكسجين

I -4 -2 تطبيقات معدن التيتانيوم :

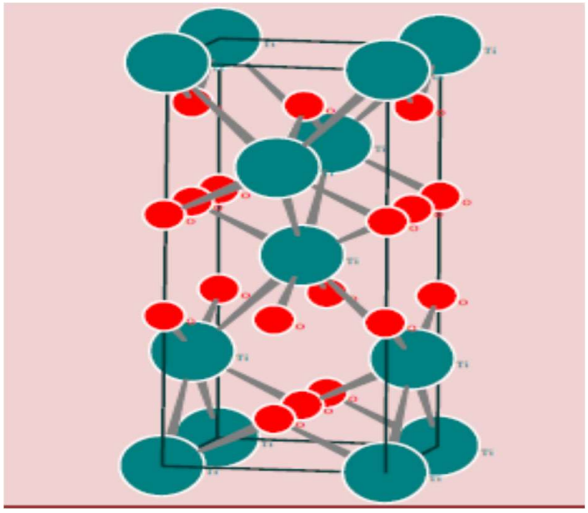
- صناعة السبائك (حديد وتيتانيوم)
- يخلط مع الفولاذ لخفض محتوى الكربون .

تستخدم سبائك الفلز في صناعة هياكل الطائرات [26] .

I -5 ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) :

ثـاني اكسيد التيتانيوم او اكسيد التيتانيوم الرباعي هـو اكسيد يتكون طبيعيا للتيتانيوم ولـه الصيغة الكيميائية TiO_2 عندما يستخدم كخضاب فانه يسمى التيتانيوم الابيض او الابيض الصابغ وهـو مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدئا من الدهان وواق من الشمس الى استخدامه في تلوين الطعام .

TiO_2 هو فيه شبه موصل من نوع n-type ويمتلك فجوة طاقم تتراوح بين eV (3.46 و3.04) . كما له مقاومة نوعية تقدر بـ(1012 Ω.cm)عند درجة حرارة c^o (25) كما له شفافية عالية في الطيف المرئي .كما يمتاز ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 بلونه الأبيض وهو عديم الرائحة م وكثافته($4.23\ gm/cm^3$) ودرجة انصهاره ($1870\ c^o$) وسعته الحرارية(298.13 J/mol. co) [27] . وقد نال (TiO_2) اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة بسبب إمكانياته المهمة في التطبيقات البصرية وفي الأجهزة الإلكترونية الدقيقة كمتسعات أو بوابات الكترونية ,كذلك له الكثير من تطبيقات الطاقة الشمسية ولا سيما المجمعات الضوئية الحرارية الشمسية حيث تتطلب هذه التطبيقات كفاءة عالية ومدى جيدا من الإستقرارية وتتطلب امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المرئي [27] . كذلك يدخل (TiO_2) في تطبيقات متحسسات الغاز (Gas Sensors) بسبب حساسيته للهيدروجين والأوكسجين والهيدروكربونات وكواشف الرطوبة [28] .

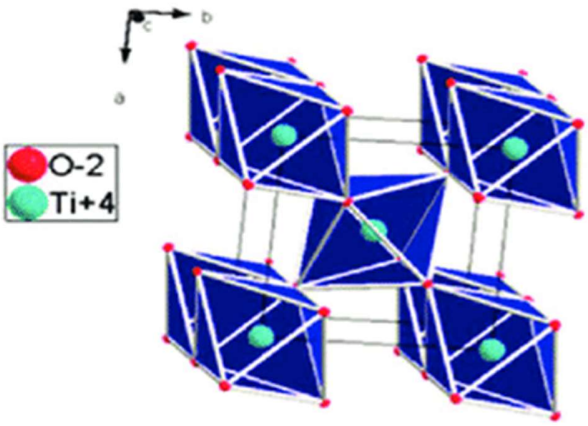


الشكل (I -5): البنية البلورية لأكسيد التيتانيوم [28]

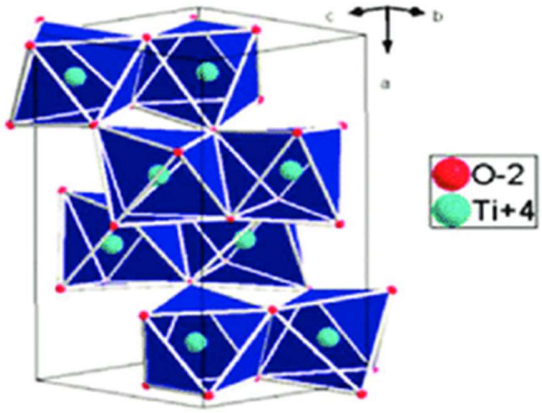
I -5- 1 الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) :

هنالك العديد من الأسباب لاختيار ثنائي اوكسيد التيتانيوم في تكوين الأغشية الرقيقة, هو مادة فعالة تدخل في صناعة الخلايا الشمسية والمفارق الهجينة وفي الطلاءات (TiO_2) المضادة للانعكاس [29] . بالإضافة إلى ذلك أنه رخيص الثمن ويملك نفاذية جيدة في منطقة الطيف المـرئي ويملك معامل انكسار واستقراريه كيميائية عالية , لذلك يفضل استخدامه في الصناعات التكنولوجية الحديثة .

ثنائي اوكسيد التيتانيوم موجود في الطبيعة بطورين رئيسيين هما TiO_2 : ذو الطور Rutile يكون أكثر استقرارا من باقي الأطوار وأكثر شيوعا أما طور Brookite فهو نادر الو جود في الطبيعة. إن أغشية TiO_2 هي غير متبلورة عند ترسيبها بدرجة حرارة اقل من c^o 300 اي يبدأ الطور Brookite بالتشكل عندها أما الـطور Rutile فإنه يتشكل عند درجات حرارة اعلى [29].



الشكل(I -6) :طور الـ Rutile لمادة ثاني أكسيد التيتانيوم [30].



الشكل(I-7): طور الـ Brookite لمادة ثاني أكسيد التيتانيوم [30].

الجدول (I -1) : يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمسحوق TiO_2 [31]

الخاصية	TiO_2
الحالة	مسحوق
المظهر	ابيض صلب
الكثافة g/cm^3	4.23
درجة الانصهار c^o	1870
ثابت العزل الكهربائي	126.56
قيمة PH للكمية 100 g/l عند c^o20	7
التوصيلة الحرارية $W.cm^{-1}.{}^oC^{-1}$	0.24
معامل الانكسار	2.73 للطور Rutile
طول الموجي (λ) nm	387
فجوة الطاقة eV	3.2 للطور Rutile
الصلابة	12 GPa
درجة الغليان c^o	2972

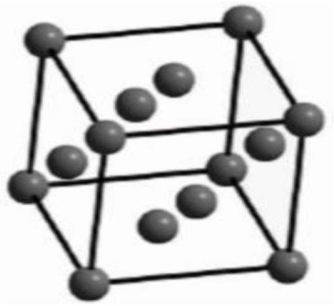
I -5- 2 تطبيقات ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) :

يستخدم في مجالات عديدة وواسعة التطبيقات :

- كاشف للغازات التالية (خاصية كيميائية) : H_2, O_2, CO .
- صمامات القلب الاصطناعي [25].
- انصاف النواقل .
- الذواكر العشوائية الديناميكية.
- المحفزات.
- الطلاء والصبغات واسعة النطاق.
- الطب زراعة الاسنان و العظام .
- الدوائر التكاملية [26] .

I-6 النيكل (NiO):

النيكل عنصر كيميائي لــه الرمز Ni والعدد الذري 28 فــي الجدول الدوري للعناصر كتلته المــولية 58.6934 g/mol ، وهو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية (في الشروط النظامية درجة الحرارة الغرفة والضغوط الخارجية)، فلز النيكل قاسي وقابل لطرق وغير قابل للذوبان في الماء [32] .



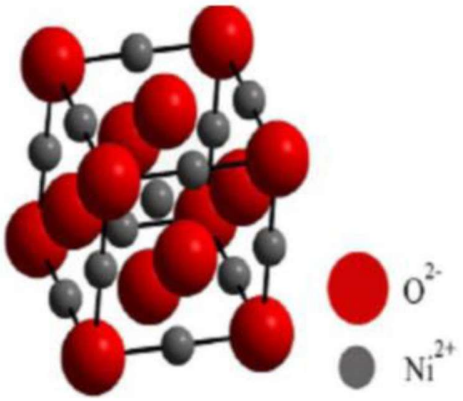
الشكل (I- 8): يوضح البنية البلورية للنيكل [32].

الجدول (I - 2) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [32].

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

I-6-1 أكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبه ناقلة معروفة باسم Bunsénite [33] , يصنف مـن أكاسيد المعـادن الأساسية، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لـون أخضر أو أسـود ومـن مصادره النيترات، الكلوريد والأسيتات، يذوب في الكحول والمحاليل الأخرى فيصبح المحلول أخضر غامق , تكلفة تحضيره منخفضة كما يمتاز بمتانة جيدة [34] .



الشكل (I- 9): يوضح البنية البلورية لأكسيد النيكل [34].

الجدول (I-3) : بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [35] .

متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28.35 g
الكتلة الحجمية	6.72 g/cm^3
درجة حرارة الانصهار	2363 K
أنتالبي التشكيل في 298 K	−240 Kj/mol a atome

I-6-2 -الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائيا، والجدول (I -4) يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل

الجدول :(I- 4) أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO) [35].

الاسم المعدني	أكسيد النيكل
الصيغة الكيميائية	NiO
الكتلة المولية	842.87 g/mol
البنية البلورية	مكعبة
ثوابت الشبكة البلورية	a =b =c = 4.1769 Å
المظهر	مسحوق بلوري
اللون	أخضر أو أسود
الذوبان في الماء	قابل للذوبان في الماء

I-6- 3- الخصائص الكهربائية:

يعتبر أكسيد النيكل شبه ناقل من نوع P ، كما أنه يعد مادة فيرومغناطسية مضادة وهو من المواد التي تغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [36], مع مقاومة جيدة تتجاوز (10^6) ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستن، الجدول (I - 5) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول (I -5) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) [37].

الناقلية σ	اقل من $10\,(cm\,.\,\Omega)^{-1}$
الحركية μ	1–0.1 ($cm^2/V.S$)
الفاصل الطاقي E_g	4–3.6 (eV)
تركيز حاملات الشحنة N	10^{19}- 10^{18} (Cm^3)
ثابت العزل الكهربائي ε	11.9

الفصل الثاني
الأغشية الرقيقة والترسيب بالطريقة الكهروكيميائية

II-1 تمهيد:

تعد تقنية الأغشيـة الرقيقة واحــدة من أهـم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصــلات وأعطت فكـرة واضحة عـن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التــي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي. هذه التقنيات تختلف عن بعضها يرجع ذلك إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، هناك نوعان من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة بعضها فيزيائية والأخرى كيميائية، إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل ومن أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الطبقة المحضرة وكلفة التحضير حيث لقيت التقنيات التي تتميز بتكلفة اقتصادية منخفضة اهتماما واسعا، اذ توجد بعض التقنيات مناسبة لمواد وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها يكون سهل الاستعمال والبعض الآخر يكون معقدا.

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل طبقات رقيقة من أهم الطرق المتبعة طريقة الانحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا الفصل.

II - 2 مفهـوم الأغشية الرقيقة:

يستخــدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عـديدة من ذرات المادة (قاعدة صلبة) تكـون من زجاج أو سليكون أو ألمنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [38].(نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنيوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص

الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO_2) النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومية ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [39].

II – 3 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) ، أو تتفاعل معها كيميائيا، يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات، قد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة إما وسطا سائلا أو غازا أو صلبا[40] .

II – 3 –1 وسط نقل سائل: تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب فيها مثل: طريقة المحلول الهلامي(Sol-gel) أو الحمام الكيميائي.

II – 3 –2 وسط نقل غازي أو فراغ: تتمثل هذه الطريقة في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) .

II – 3 –3 وسط نقل صلب: في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غال بًا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعب جدا[41] .

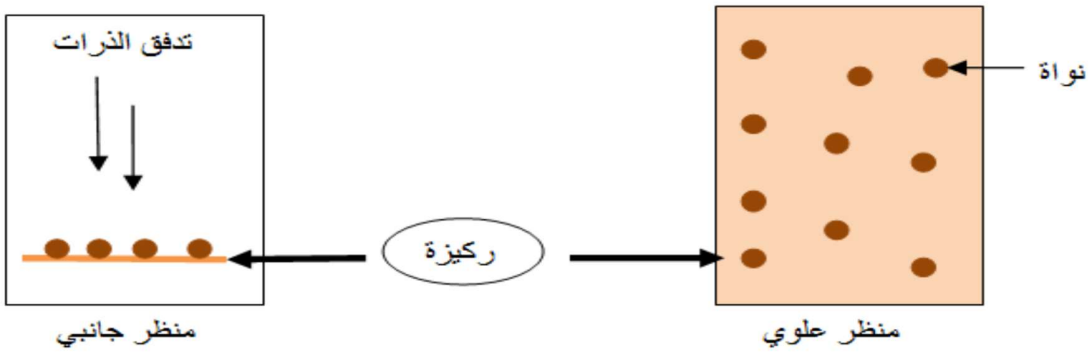
II- 4 اليات تشكل الأغشية الرقيقة:

II- 4- 1 التكيف الحراري :

أي أن تكون الركيزة مهيئة حرارياً لاستقبال (التقاط الذرات)، حيث أن الالتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة والذرات المصطدمة ينبغي أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تستطيع أن تستقر على[42].السطح يتم تكثيف عناصر المواد المراد ترسيبها على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة من خلال ثلاث مراحل:

II- 4- 1- 1 مرحلة توضع الذرات :

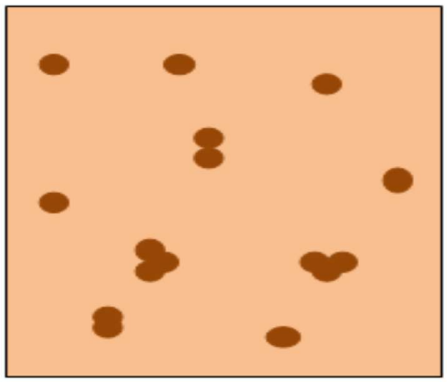
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة في كلا الحالتين الفيزيائية أو الكيميائية، تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة كما هو موضح في الشكل (II -1).



الشكل (II- 1) : مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات [7]

II- 4-1-2 مرحلة الالتحام :

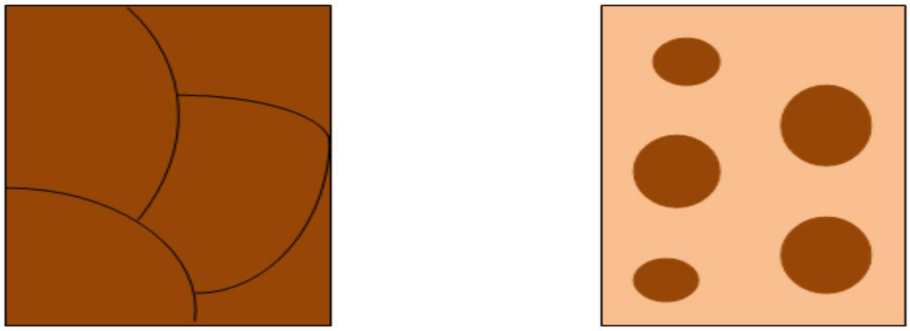
تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة كما يوضحها الشكل (II -2) :



الشكل (II -2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [43].

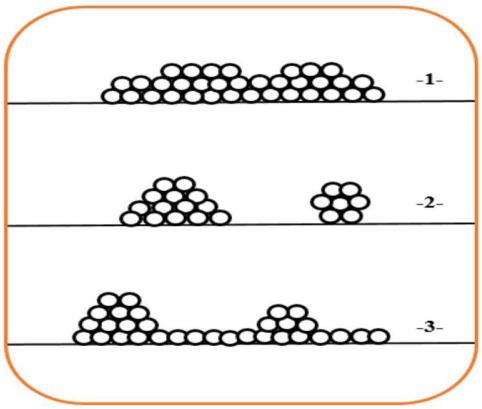
II- 4- 1-3 مرحلة النمو :

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام والخطوة الأخيرة في تركيب الطبقة الرقيقة بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك على طريق ملء الفجوات (الفراغات) بزيادة درجة حرارة الركيزة يوضح الشكل: (II- 3) مرحلة النمو[43] .



الشكل (II-3) : يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (أ)المرحلة الأخيرة للإلتحام، (ب) مرحلة تشكل الجزر . [43]

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الشريحة الرقيقة وهي : نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفـــي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Vander Merwe)،ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد(3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer–Weber) كما هو موضح في الشكل(II– 4) وأخيرا نمط مختلط ويسمى عادة نمط (Stranski–Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين[44] .



الشكل (II- 4) : رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة [44].

II- 4 -2 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 [45]

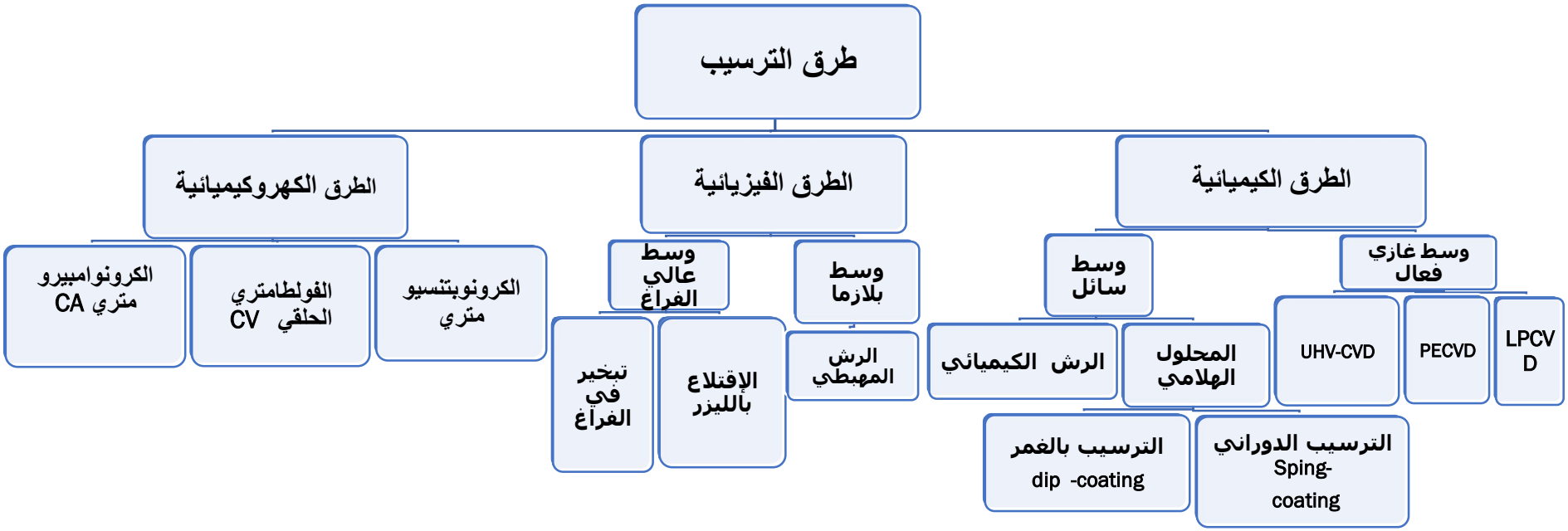
II-4 - 3 طرق تحضير الأغشية الرقيقة :

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب:

فيزيائية وكيميائية

الشكل (II – 5) يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.

الشكل (II- 5) مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة



II-4 - 3- 1 الطرق الفزيائية :

توجد عدة تقنيات للترسيب تندرج تحت الطرق الفزيائية نذكر منها :

- تقنية الترسيب المادي بالبخار PVD.
- تقنية الترسيب بالسحق الأيوني .
- تقنية الترسيب بالسحق المهبطي .
- تقنية الترسيب بالتذرية الليزرية .

II-4 - 3- 2 الطرق الكيميائية :

توجد عدة تقنيات للترسيب تندرج تحت الطرق الكيميائية نذكر منها :

- تقنية الترسيب الكيميائي البخاري .
- تقنية الترسيب الكهروكيميائي .
- تقنية الترسيب بالرش (المواد المنحلة حراريا)
- تقنية الترسيب بالمحلول المغرواني .
- تقنية الترسيب بالحلالة الهلامية أو صل-جل .

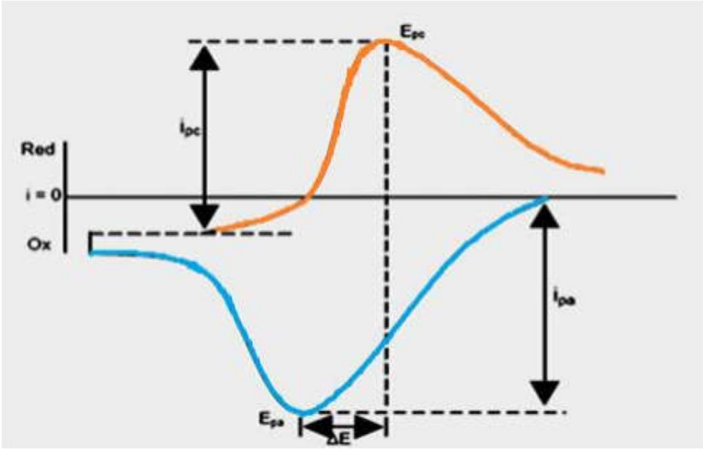
يتم الاختيار بين كل هذه الطرق على حسب تكلفة وسهولة التصنيع , فمثلا كل من الترسيب الكيميائي بالبخار (CVD) ,التذرية بالليزر و الترسيب المادي للبخار ,هذه الطرق تجعل نوعية الأغشية جيدة لكن تستلزم استثمارا ماليا كبيرا لإنشاء وصيانة الأجهزة بالمقابل هناك طرق اقل تكلفة .

II- 5 التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة :

II- 5 - 1 قياس الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV) :

تعد طريقة الفولطامتري الحلقي من طرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها تقاس منحنيات التيار–الجهد التي تتم على قطب صلب ، وتسمح هذه الطريقة بتحديد شروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة و الإرجاع وكذا تقدير درجة [46] ساكن مثل البلاتين كيميائية في نقل الالكترونات فالآلية الكتروكيميائي– كيميائي– عكوسية الجملة EE,إما أن تكون الكتروكيميائي– الكتروكيميائي(أكسدة – إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند الالكترود خاصة عندما

تشترك بتفاعلات , الكتروكيميائي ECE , الكتروكيميائي كيميائي EC . ويظهر المخطط الفولطامتري على هيئة قمم مصعدية ومهبطية متعاكسة [33] ، وتعتبر الطريقة الفولطامتري واحدة من أكثر الوسائـــل الحديثة المستخدمة لقياس نشاط مضادات الأكسدة [34] الشكل(II –6) يوضح المنحنى العام للفولطامتري الحلقي .



الشكل (II –6): المنحنى العام للفولطامتـري الحلقـــي

حيث :

IPa ،IPc : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية.

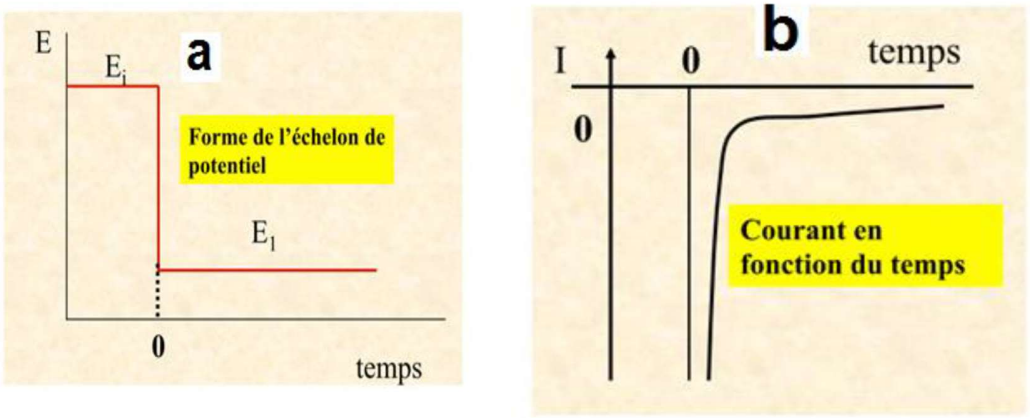
EPc،EPa : كمونات النتوءات المصعدية والمهبطية.

ΔEP: التغيير في الكمونات بين IPc ، IPa.

II– 5 –2 الكرونوامبيرو متري Chronoampérométrie (CA) :

هي تقنية تعتمد على متابعة التغير في التيار الكهربائي بدلالة الزمن وذلك بتثبيت قيمة الجهد عند قيمة محددة , هذه التقنية استخدمت لترسيب المادة المراد دراستها على قطب العمل من خلال عملية الترسيب , تهم هذه الطريقة بشكل أساسي بتشكل أطوار جديدة على القطب العمل , و الحصول على منحنى كثافة التيار بدلالة الزمن i= f(t) من

خلال عملية الترسيب, تتم هذه الطريقة بشكل أساسي بتشكل أطوار جديدة على القطب و بالتالي فهي تسلط الضوء على ظاهرة التشكل و النمو البلوري بالترسيب حيث تتم الاستجابة في وجواد أنماط نشطة كهربائيا و التي تخضع لتفاعل انتقال الالكترونات عند معدل التحكم الانتشار في ظل هذه الشروط يتم التعبير عن التيار بدلالة الزمن وفق الدالة contrell [47] .



الشكل (II-7) : مبدأ الكرونوأمبرمتري .a) التيار بدلالة الزمن .b) الكمون بدلالة الزمن

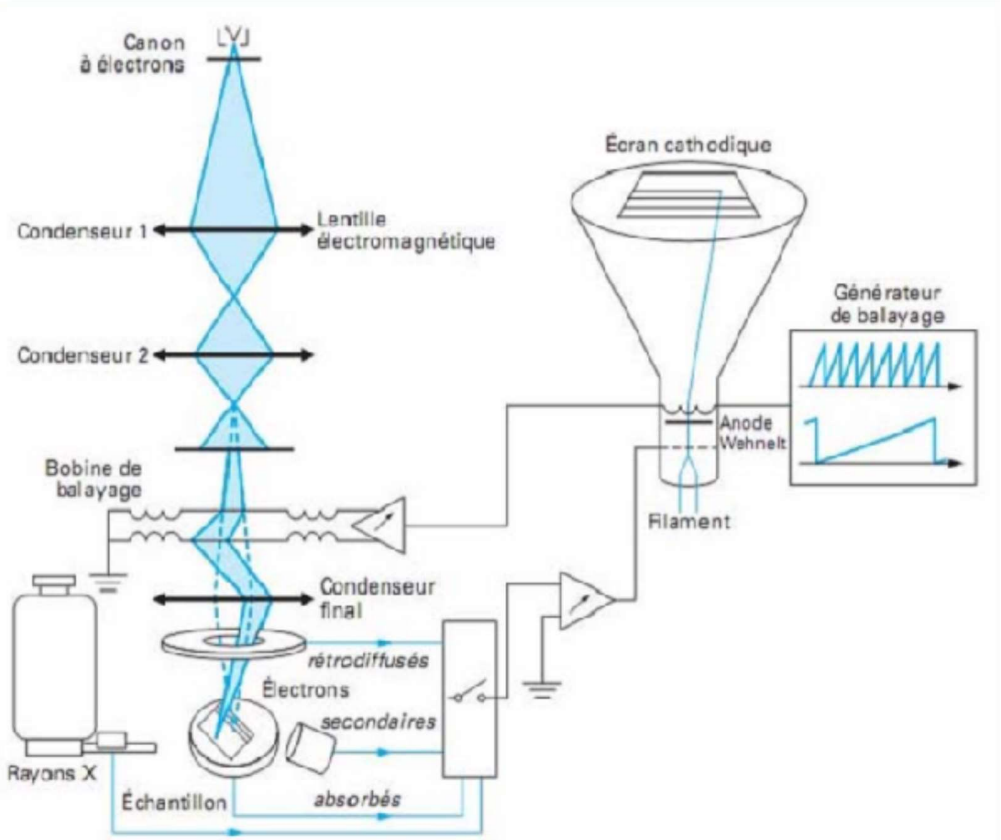
II-5 -3 المجهر الألكتروني الماسح (MEB) :

يعود تاريخ المجه الألكتروني الماسح الى العام 1935 ويعود اكتشافه الى المهندس الألماني ماكس نول 1897-1969.بعد ذلك ,بنى العالم الألماني مانفريدفون أردين في عام 1938 أول مجهر لمسح ناقل الحركة عن طريق إضافة ملفات المسح الى المجهر الألكتروني النافذ ,وفي عام 1942 استخدم الفيزيائي و المهندس الروسي فلاديمير زوريكين المجهر الالكتروني الماسح لفحص سطح العينة .في بداية تاريخ MEB ,تم وضع مسدس الألكتروني في الجزء السفلي من المجهر بحيث يمكن أن تكون غرفة التحليل في الإرتفاع المناسب للمناور .ولكن كان لهذا عواقب سيئة لأن العينة كانت تخاطر بالوقوع في عمود المجهر الألكتروني .في ذلك الوقت ,كان المجهر الألكتروني يتطور بسرعة كبيرة

ومقارنة بأداء الأخير أثار MEB شغفا اقل بكثير و بالتالي تباطأ تطوره .في نهاية الأربعانيات من القرن الماضي ,أصبح السير تشارلز أوتلي ,الذي كان محاضرا في القسم الهندسة بجامعة كامبريدج في المملكة المتحدة ,مهتما بمجال البصريات الألكترونية 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 التاثير ثلاثي الأبعاد المذهل وهوسمة من سمات MEB الحديثة.[48]

II- 5 -3 -1 أجزاء المجهر الألكتروني الماسح (MEB) :

- مصدر للألكترونات .
- مجموعة من العدسات .
- جهاز جهد عالي لتسريع الألكترونات .
- مجموعة من العدسات لتشكيل الفرشاة الدقيقة و المكثفة.
- مكثف نهائي *موضعي *وحاجز صغير القطر يسمح للفرشاة الدقيقة بالتركيز على سطح المواد المراد فحصها.
- تحمل اللوحة شيئا متحركا :كاشف إلكترون وجهاز لتضخيم الإشارة السريعة و الضعيفة.
- جهاز انعكاس مدفوع بمولد مسح ضوئي .
- نظام عرض الصور.
- كاشف الكترون منتشر رجعيا وكاشف الكتروني للأشعة السينية .[48]



الشكل (II- 8) : مخطط يوضح جميع مكونات المجهر الإلكتروني الماسح [48]

II-5-4 انعراج الأشعة السينية :

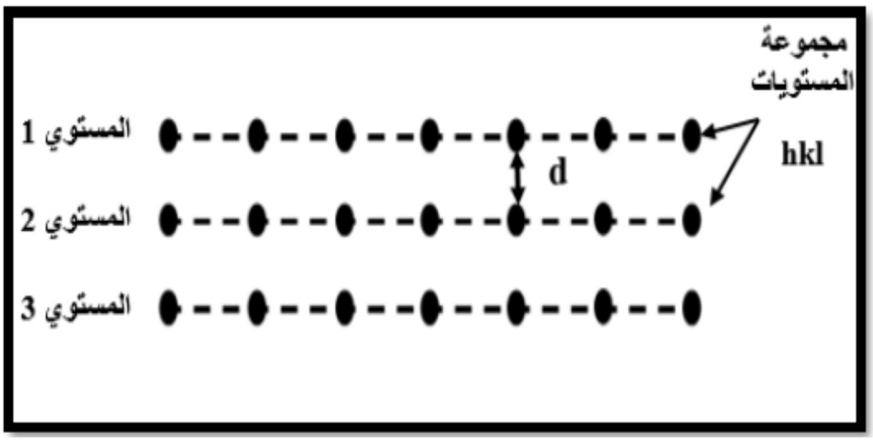
تم إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895 م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين°A (0.1 –10) أستخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها [45] ، تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (X) انطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.

II-5-4-1 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 (dhkl)وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات.

II-5-4-2 المستويات الشبكية :

تنتظم الذرات فضائيا في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية الشكل (II -9) يوضح ذلك [34] .



الشكل (II-9): انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات الشبكية.

II-5-4-3 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 التكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [49] ؛ والشكل (II-10) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية (II-1) [50]

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

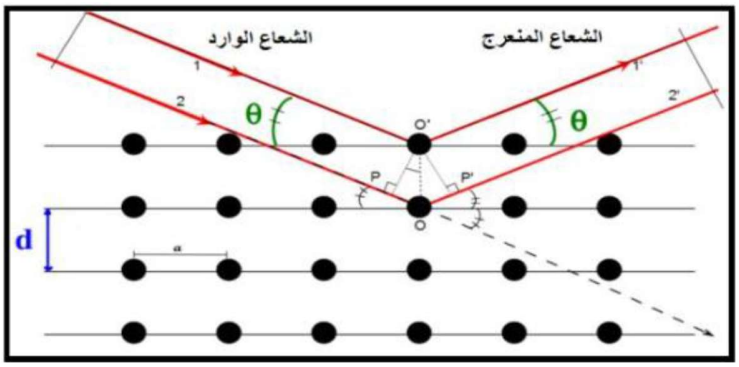
حيث :

d_{hkl}: تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر (h,k,l) .

θ : زاوية سقوط الأشعة.

n : عدد صحيح يمثل رتبة الإنعكاس.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.



الشكل (II-10) : انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ

إن انعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في المعادلة (II-1) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة, أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو ($\lambda \leq 2d_{hkl}$) [50].

II – 5 -4- 4 – تحديد الفاصل الطاقي :

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الأخر. والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالاتي [48].

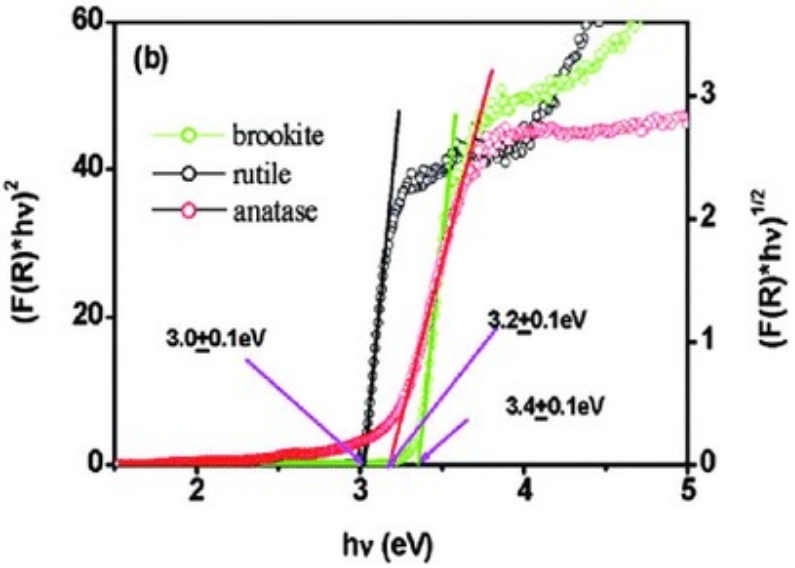
$$(\alpha h\upsilon)^2 = B(h\upsilon - E_g) \qquad \text{.....(2- II)}$$

B : ثابت.

E_g : الفاصل الطاقي ووحدته (ev)

$h\upsilon$: طاقة الفوتون ووحدتها (ev)

برسم منحني بين $(\upsilon hA)^2$ وطاقة الفوتون (υh) وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة ($(\upsilon hA)^2 = 0$) فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهـذا يحقق المعادلة ($h\upsilon = E_g$) ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [51].



الشكل (II –11) : منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد التيتانيوم النقي لكل اطواره .

II – 5 –4– 5 تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ Eu من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص كالتالي [51].

$$\alpha=\alpha_0 e^{h\upsilon/Eu} \quad \text{.....(3- II)}$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة (II –4)

$$\ln\alpha= \alpha_0+(h\upsilon/Eu) \quad \text{.....(4- II)}$$

حيث:

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

Eu: طاقة أورباخ.

ويمكن حسابها عن طريق حساب ميل المنحنى(1/Eu) الناتج.

II – 5 –4–6 تحديد سمك d :

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة وهذا لما له من أهمية كبيرة لتحديد بعض الثوابت الأساسية ومن هذه التقنيات نذكر:

الطريقة الوزنية:

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق [51], ونستطيع حساب السمك بالعلاقة (II -5)

$$d=\Delta m/\rho.A \qquad \text{.....(5- II)}$$

حيث:

Δm: الفرق في وزن الركيزة.

ρ : كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^{-1}).

A: مساحة الركيزة أو الغشاء.

أو باستخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة ومعامل الإنكسار للأغشية المحضرة إنطلاقا من قيم النفاذية وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظرا لدقتها وسهولتها وسرعتها.

II – 5 –4–7 تحديد معامل الانكسار n :

يمكن التعبير عن معامل الإنكسار لعينات الأغشية الرقيقة المحضرة بالعلاقة (II - 6)

II – 5 –5 الخصائص الكهربائية :

تم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المطعمة والنقية عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومية والناقلية النوعية للعينة.

II – 5 –5 –1 تقنية المسابر الأربعة :

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومية السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر موضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U) ، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة s التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة (d) ، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة :

$$U/I = K\,\rho/d \qquad \text{.....(6- II)}$$

حيث :

ρ: مقاومية الغشاء الرقيق.

d: سمك الغشاء الرقيق.

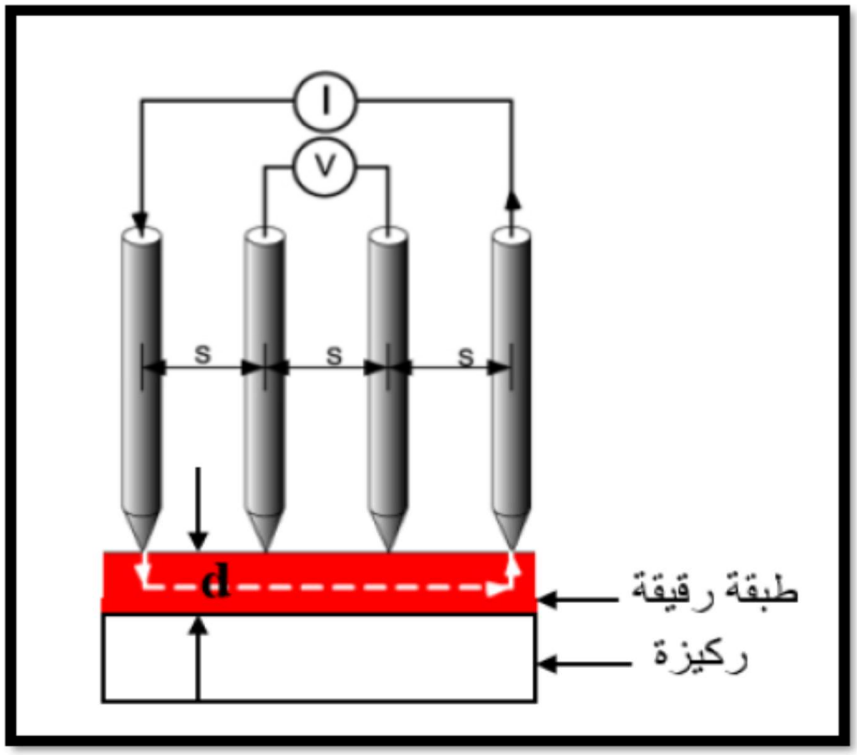
ρ/d: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω)

K : تمثل معامل التناسب من الشكل($2/\pi$ ln).

وبتعويض قيمة k في العلاقة (II – 6) نتحصل على العلاقة (II– 7) التي تسمح بحساب المقاومية:

$$\rho=(\pi/\ln 2)(U/I).d \qquad \text{.....(7- II)}$$

الشكل (II–10) يوضح تقنية المسابر الأربعة :



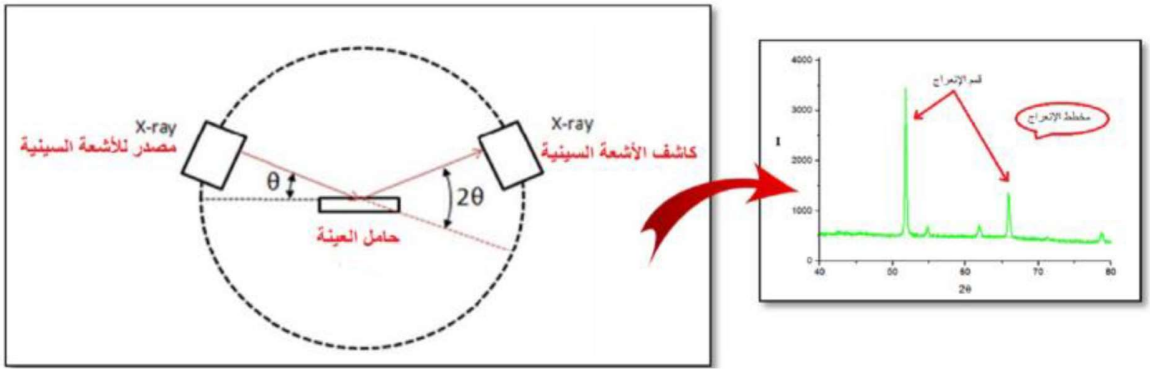
الشكل **(12-II) :** رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [52].

II – 5 –5 – 2 جهاز انعراج الأشعة السينية :

يمثل التركيب في الشكل (II – 10) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2 θ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [34]، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد

على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي.

.



الشكل (II -13) : يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [34].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (II - 14) وهو من نوع :

(AXRD Benchtop Powder Diffraction System) بإشعاع Cu Kα /A°1.54251 =λ وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال (20° -° 80) يعمل عند (30Kv) و 20 mA0 .

الشكل (II- 14) : جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المستخدم.

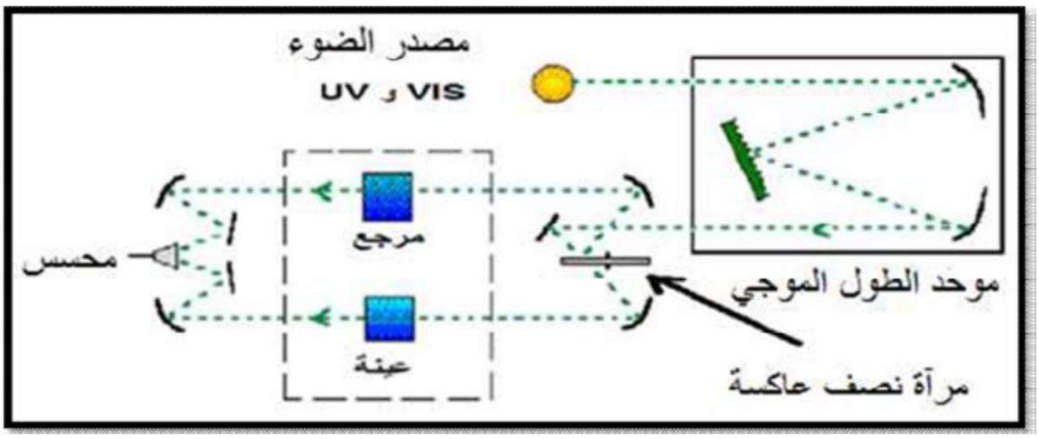
II – 5 –5 التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية :

تتميز مجالات التحليل الطيفي عموما حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة الفوق البنفسجية وفي المجال المرئي [53] ، وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، وجزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [34,54]

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين – الديتريوم).

الشكل (II – 15): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)

والشكل (II- 14) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها) ، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها[53]



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

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقي ومعامل الانكسار.

II – 5 -5 -1 تحديد معامل الامتصاص :

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد (k) للأغشية الرقيقة، وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) وتسمى اختصارا بعلاقة (Beer) ويعطى بالعلاقة (II - 2) [55]

$$T = e^{-\alpha d} \qquad \text{.....(8- II)}$$

في حالة أخذنا النفاذية (T(% هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج من الشكل:

$$\alpha(cm^{-1}) = 1/d \ln(100/T(\%)) \quad \text{.....(9- II)}$$

أما معامل الإخماد يعطى كالتالي:

$$k=(\alpha.\lambda)/4\pi \quad \text{.....(10- II)}$$

دراسة و تحليل النتائج

III- تمهيد:

خلال هذا الفصل قومنا بتحضير المحاليل اللازمة للوصول لأغشية أكسيد التيتانيوم (TiO_2) والمطعمة بالنيك وذلك بطريقة الكهرو كيميائية ، وكيفية تحليلها لتحديد خصائصها البنيوية والضوئية السطحية و ذلك باستخدام عدة تقنيات ,انعراج الأشعة السينية ، وبواسطة المجهر الالكتروني الماسح ومطيافية التحليل في المجال فوق البنفسجي.

III- 1 الأجهزة كهروكيميائية المستخدمة :

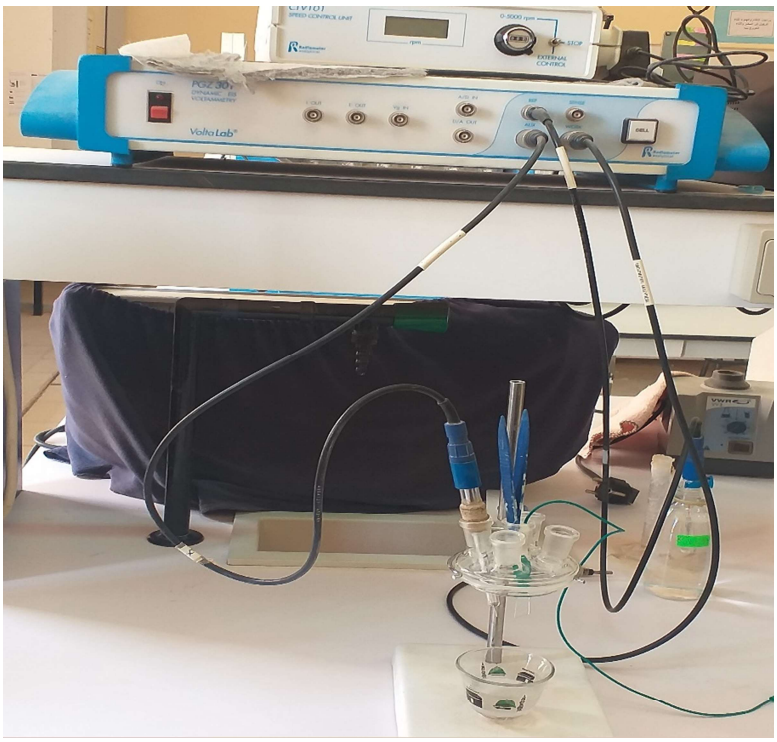
III-1 -1- جهاز كهروكيميائى Voltalab PGZ301 potentiostat/galvanosta :

تم انجاز التجربة الكهرو كيميائية باستعمال Voltalab PGZ301 potentiostat/galvanosta موصول بجهاز كمبيوتر لتسجيل البيانات و ذالك باستعمال برنامج Volta Master 4 و الذي يمكن من رسم منحنيات الترسيب الكهروكيميائي . هذه المعدات توصل بخلية كهروكيميائية مكونة من ثلاثــة أقطاب.

الشكل (III-1) : صورة للجهاز Voltalab PGZ301.

III- 1 -2 الخلية كهروكيميائية المستخدمة :

تتم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية غطاؤها يحتوي على خمس ثقب ثلاثة منها تسمح بدخول (قطب العمل , قطب المرجع,و القطب المساعد) , أما الثقبان الآخران فأحدهما يسمح بتزويد pH متر و بمحاليل والثقب الاخر لإضافة مواد او ترمومتر.



الشكل:(III-2) خلية كهروكيميائية ثلاثية الأقطاب.

III– 1 –3 الأقطاب :

III–1–3–1 القطب المرجع(ER) :

يعتبر قطب المرجع من أهم مكونات الخلية الكهروكيميائية هذا القطب يجب ان تكون له قيمة ثابتة و محددة , كما يسمح بتحديد جهد قطب العمل , وهذا مهم كونه يسمح بالتحقق من الفرق في الجهد بين القطبين . لاحظ (E =0) الضروري الإشارة الى طبيعة القطب المستخدم , مقارنة بقطب الهيدروجين القياسي المستعمل (ECS)و هو اليوم النظام الأكثر التجاري و القطب هو قطب كالومال المشبع انتشار للقياسات الجهد الكهروكيميائية و قيمة جهده عند 25 درجة مئوية E_{Ecs}=241mv/ES.

الشكل (III-3) : قطب المرجع (ER)

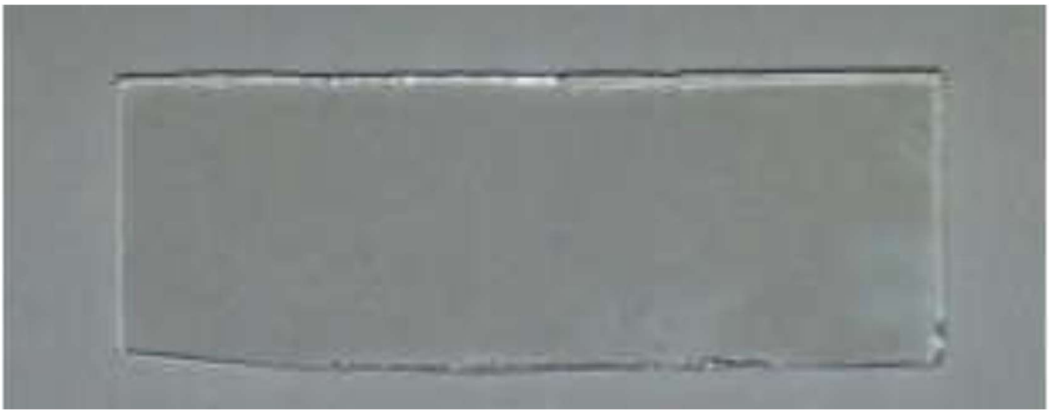
III-1-3-2 القطب المساعد(AE) :

هو عبارة عن الكترود مصنوع من البلاتين يضمن مرور التيار الكهربائي حيث يوضع بالتوازي مع قطب العمل للحصول على التجانس في المجال الكهربائي [38] .

الشكل (III- 4) :القطب المساعد (AE)

III–1–3–3 قطب العمل (WE) :

تم الاعتماد في هذه التجربة على قطب العمل من لوحة زجاجية مسطحة مغطاة من جانب واحد **بأكسيد التيتانيوم المطعم بالنيكل** (NiO) .



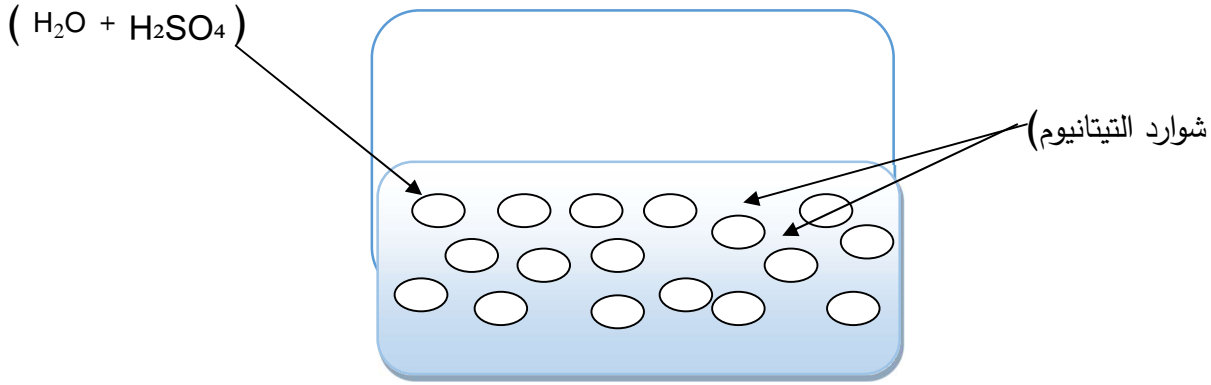
الشكل (III– 5) : قطب العمل (WE).

III–1–4 تحضير الأغشية الرقيقة:

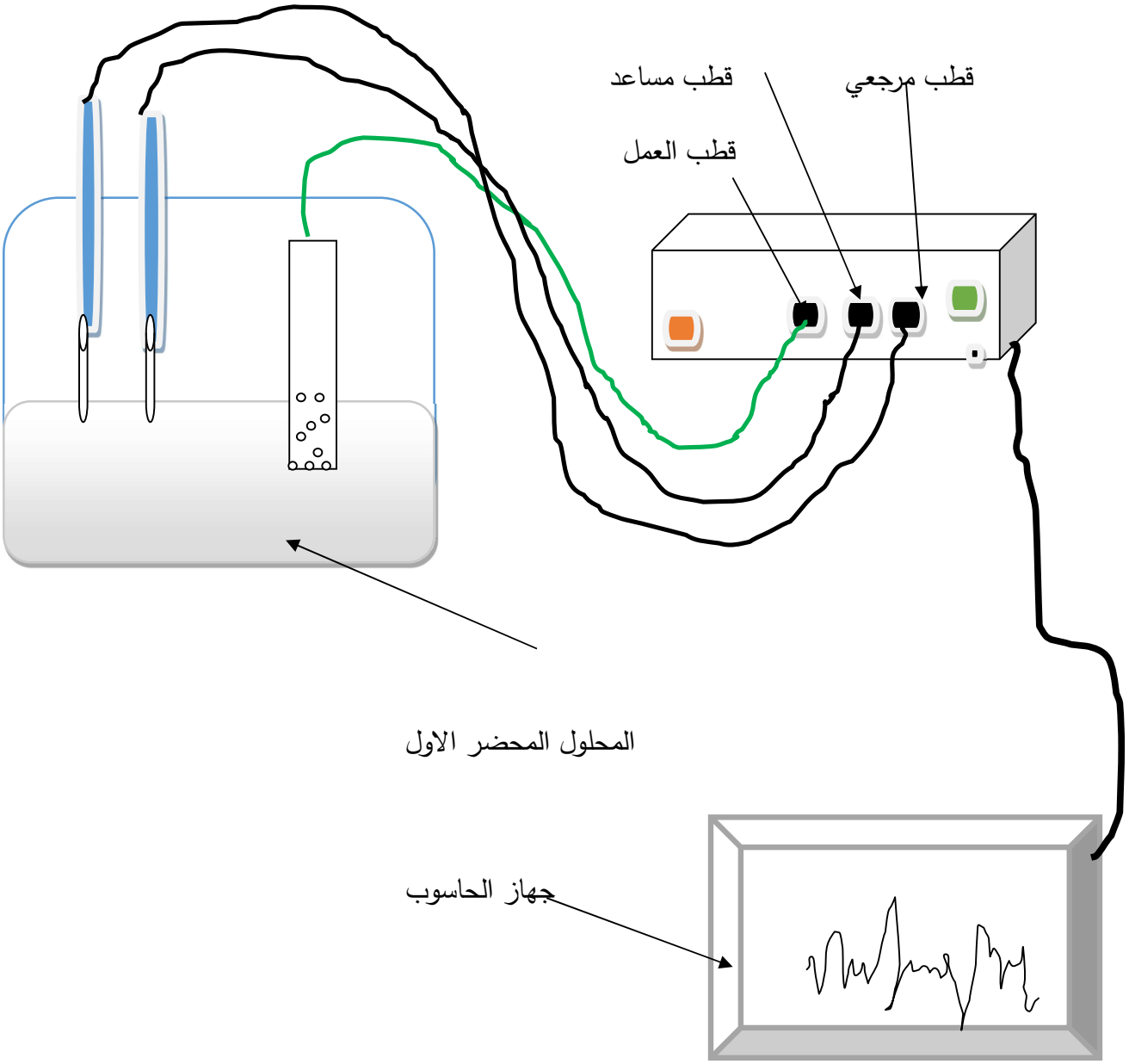
III–1–4–1 توضع أغشية أكسيد التيتانيوم على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية

دراسة الفولط متري الحلقي بنظام ثلاثي الأقطاب حيث ان قطب العمل يكون ITO في محلول يحتوي على المذيب وهو الماء المقطر و الإلكتروليت المساعد حمض الكبريت المخفف وبوزن 0.80غ من مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم وبعد المزج تحصلنا على مستحلب نقوم بوضع 25 مل في خلية كهروكيميائية ثم نقوم بتوصيل

الأقطاب الثلاثة في جهاز Volta Master 4 وكدراسة أولية نبحث على جهد توازن المحلول بين قطب العمل ITO و ذلك برسم منحني E= f (t) و تسمى الدارة المفتوحة. حمض الكبريت والماء

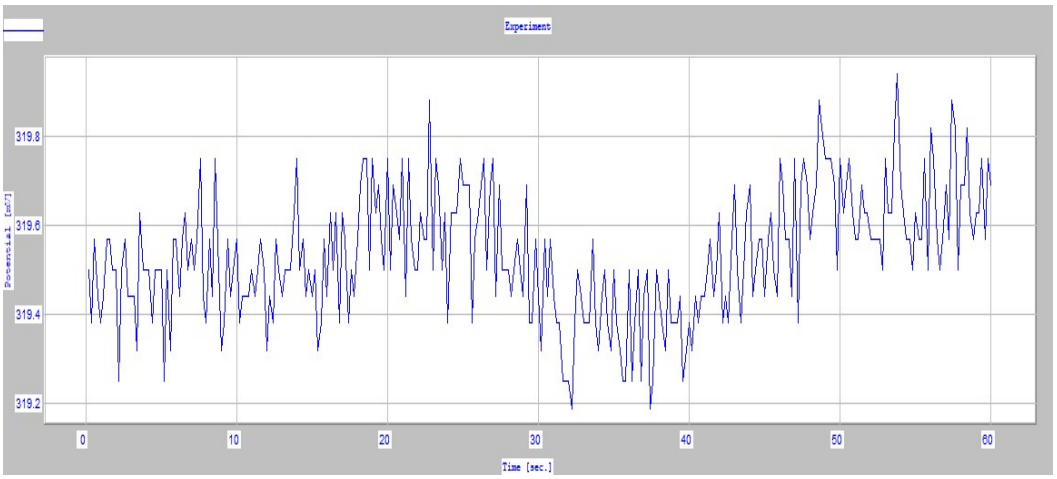


الشكل (III- 6) : رسم تخطيطي يوضح تحضير مكونات أغشية أكسيد النيكل NIO على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية



الشكل (III- 7) : رسم تخطيطي يوضح خلية كهروكيميائية ثلاثية الأقطاب

لتحديد جهد التوازن للمحلول مع قطب العمل الأنديوم ITO نقوم بفصل القطب المساعد ونكتفي بوصـل قطب العمل وقطب المرجع وتسمى بالدارة المفتوحة ,وعند وصل الاقطاب الثلاثة بجهاز الفولطامتـري الحلقي تسمى بالدارة المغلقة.



الشكل (III–8) :منحني جهد التوازن بين المحلول وقطب العمل E= f (t) في زمن دقيقة واحدة

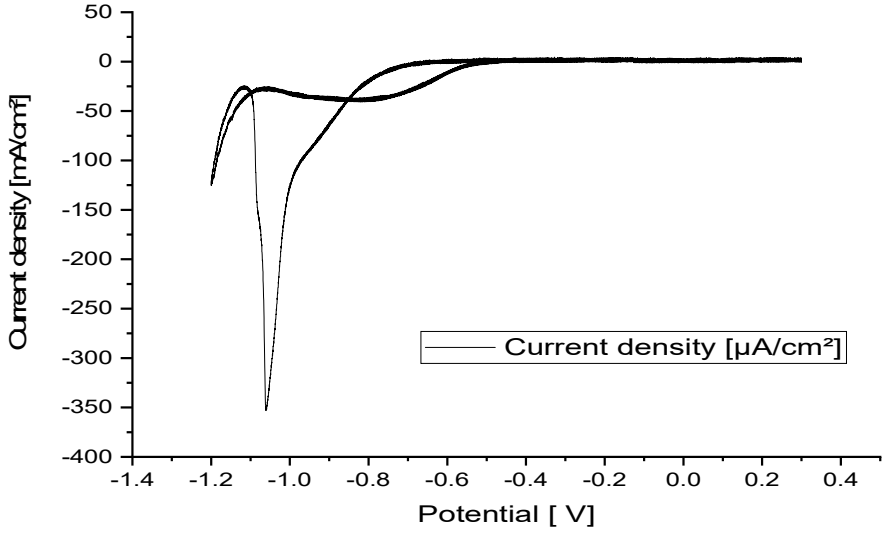
فتحصلنا على الشكل(III–6) تغيرات قيم جهد التكافؤية عند المجال(mv 219.2–219.8)خلال فترة زمنية مدتها دقيقة واحدة أي بارتياب (mv 0.001).

حيث متوسط جهد التوازن (219.8+219.2) =mv 219.5.

2

III -1-4-1- 1 دراسةبواسطة الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV):

عند غلق الدارة

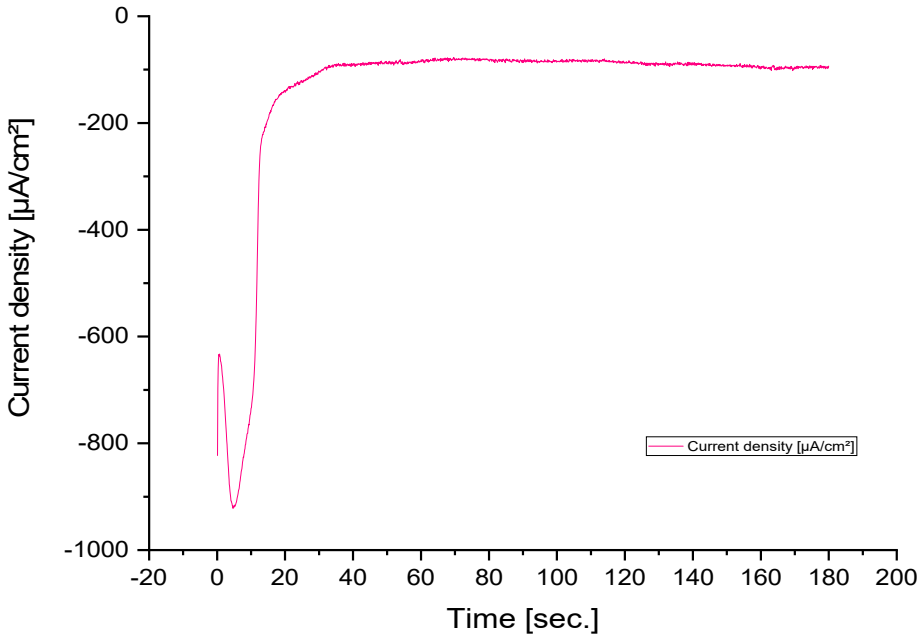


الشكل (III- 9) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ TiO2 على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لدورة واحدة

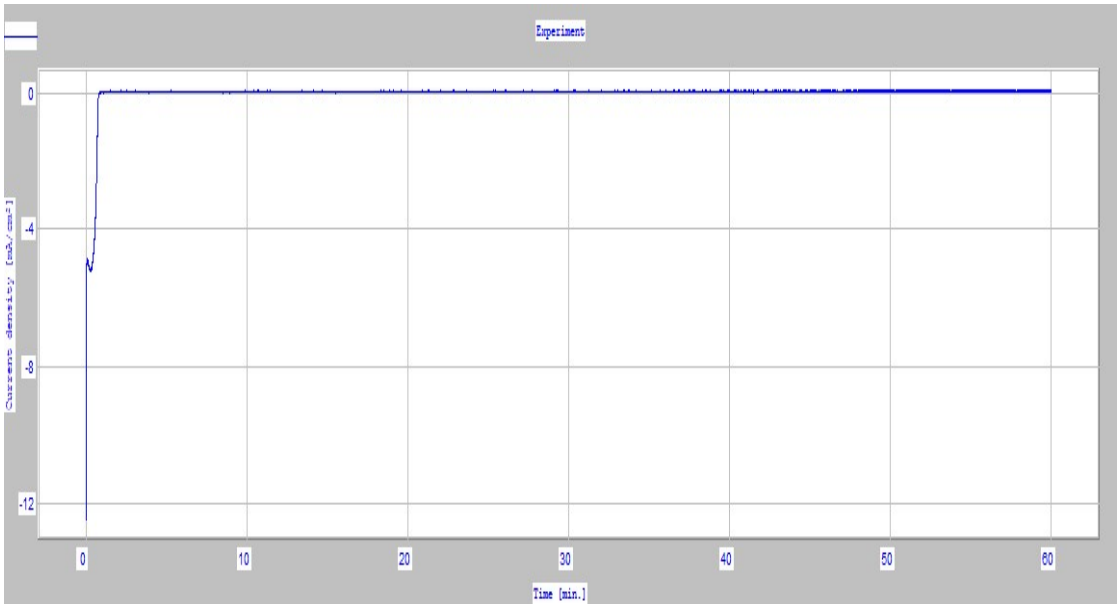
من الشكل(III- 7) من خلال جهد التوازن المتحصل عليه من الدارة المفتوحة قمنا بحصر مجال الجهد من 300الى 1200- من اجل تحديد قيمة جهد الإرجاع لشوارد التيتانيوم التي قدرت بـ (1000 mv-).

III -1-4-1- 2 دراسة طريقة بواسطة الكرونوامبيرو مترية Chronoampérométrie (CA):

لتوضع شوارد التيتانيوم بطريقة الكرونوامبيرومتري للترسيب الكهروكيميائي انطلاقا من تحديد قيمة جهد الإرجاع في الدارة المغلقة, تحصلنا على منحنى كثافة التيار بدلالة الزمن A=f(t) قمنا برسم المنحنيين في زمنين مختلفين عند الجهد (E=-1000mV):



الشكل (III- 10) :منحنى كرونوامبرمتري للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد التيتانيوم على ITO لمدة 3 دقائق



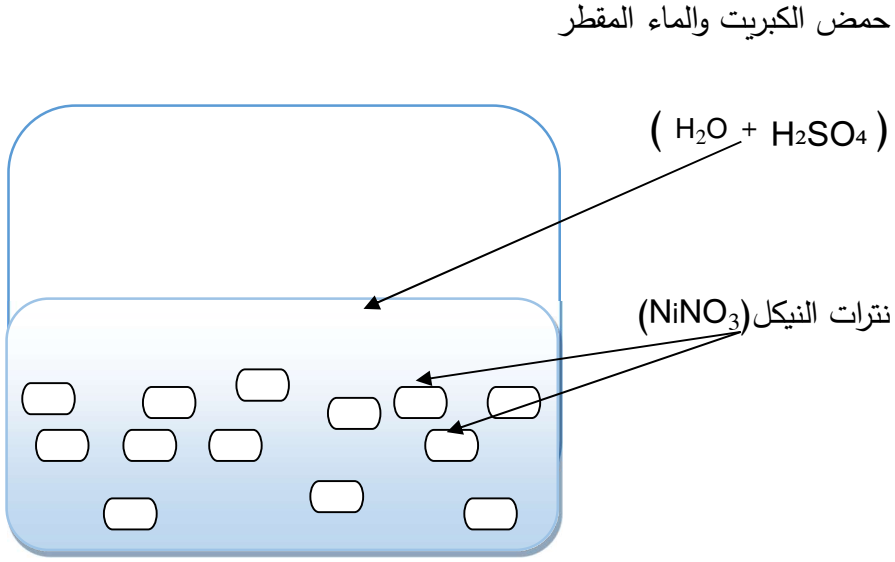
الشكل (III- 11) :منحنى كرونوامبرمتري للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد التيتانيوم على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 60 دقيقة

من خلال المنحنيين السابقين تبينا ان عملية ترسيب شوارد التيتانيوم لا تتشكل في مدة 3 دقائق في حين اخذت عملية الترسيب 60 دقيقة .

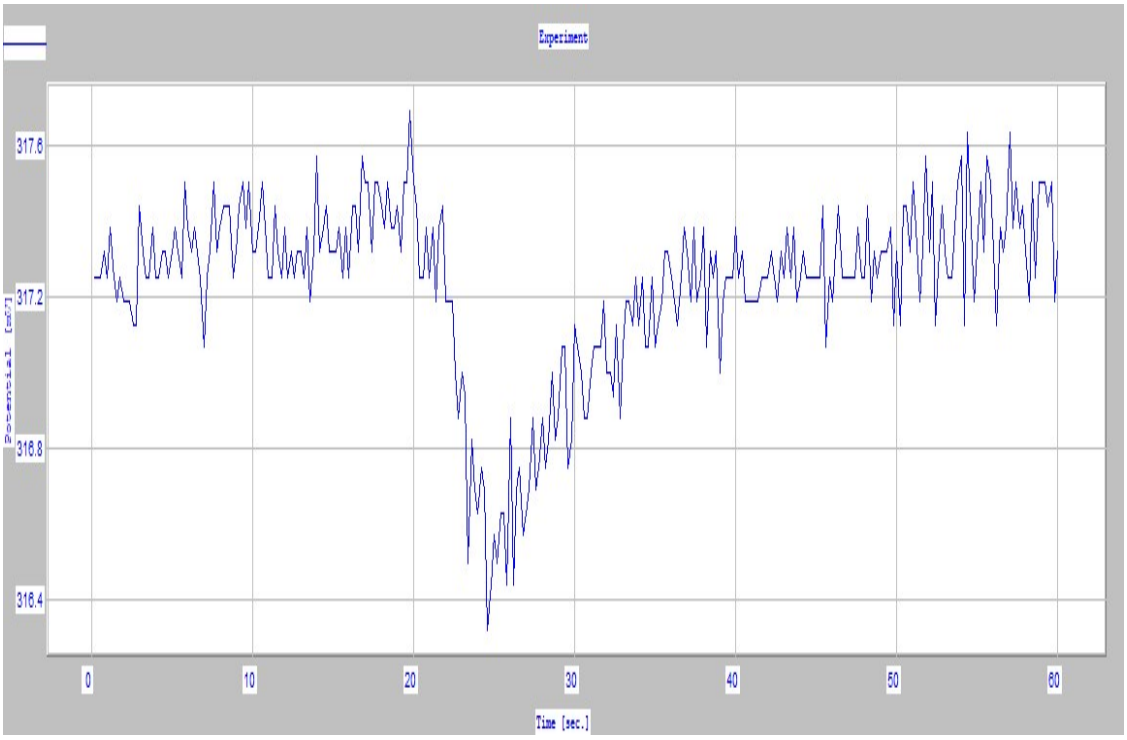
III–1–4–2 الشروط التجريبية لتحضير أغشية شوارد النيكل على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية :

دراسة الفولط متري الحلقي بنظام ثلاثي الأقطاب حيث ان قطب العمل يكون ITO في محلول يحتوي على المذيب وهو الماء المقطر و الإلكتروليت المساعد حمض الكبريت المخفف وبوزن 0.12غ من مسحوق نترات النيكل NiNO3 وبعد المزج تحصلنا على محلول شفاف مخضر نقوم بوضع 25 مل في خلية

كهروكيميائية ثم نقوم بتوصيل الأقطاب الثلاثة في جهاز Volta Master 4 وكدراسة أولية نبحث على توازن المحلول بين قطب العمل ITO وذلك برسم منحنى E= f (t) و تسمى الدارة المفتوحة.



الشكل (III- 12) :رسم تخطيطي يوضح مكونات محلول شوارد النيكل على الأنديوم ITO للمحلول



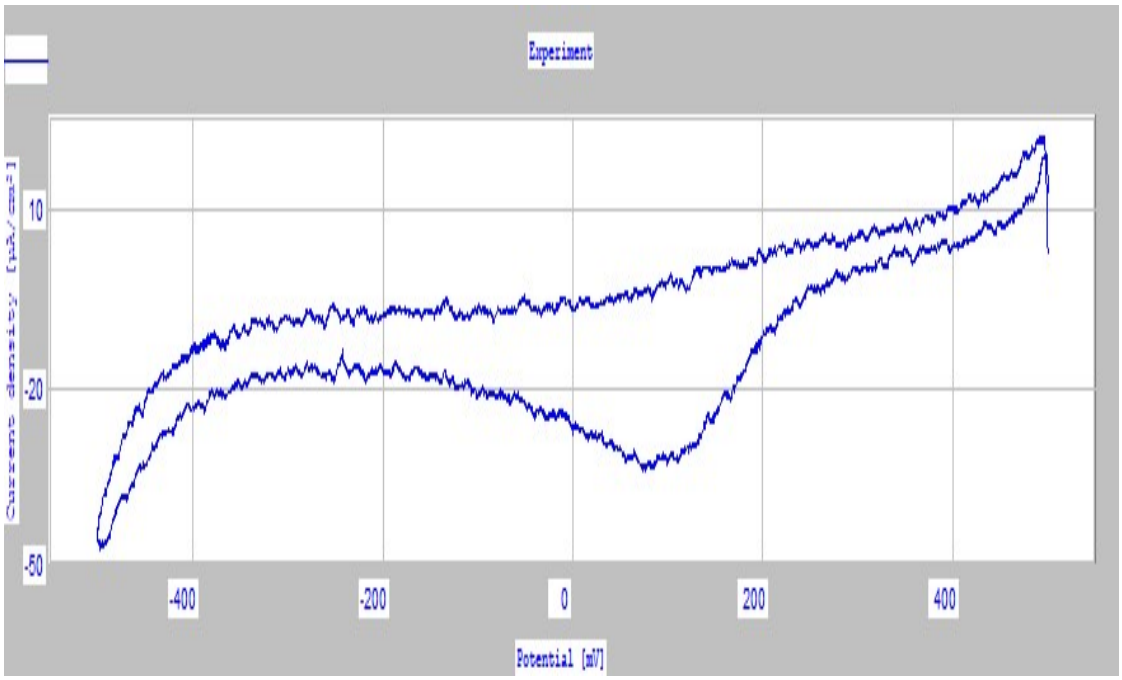
الشكل (III–13) :منحني توازن جهد بين المحلول و قطب العمل مع قيمة جهد (t) E= f

فتحصلنا على الشكل(III–10) مجموعة من القيم التكافؤية عند المجال(316.4 mv –317.6 –)خلال فترة زمنية مدتها دقيقة واحدة أي بارتياب (1.2 mv).

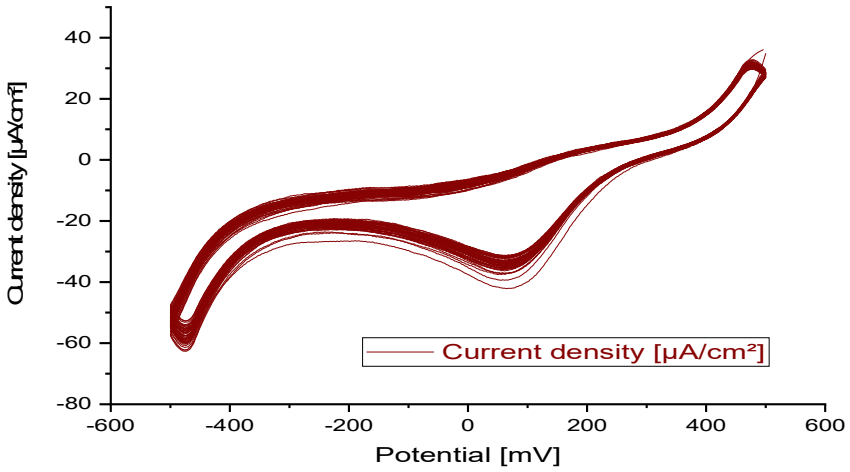
حيث متوسط جهد التوازن (317.6+316.4) = 317 mv.

2

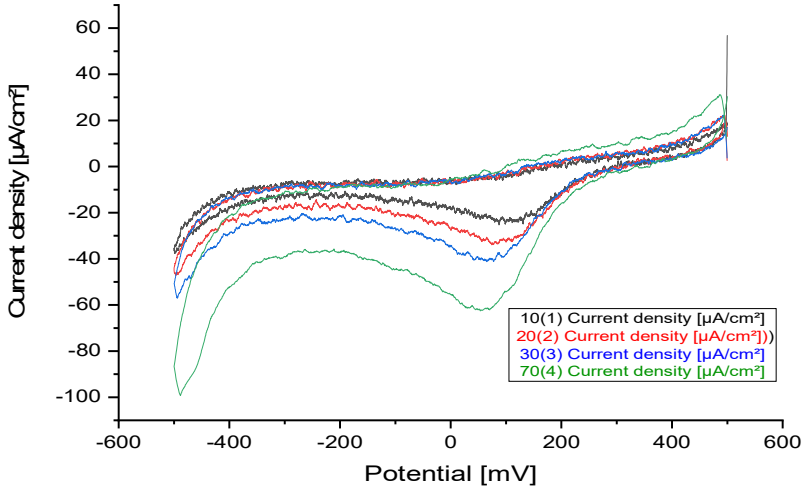
III–1–4–2–1 دراسة بواسطة الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV):



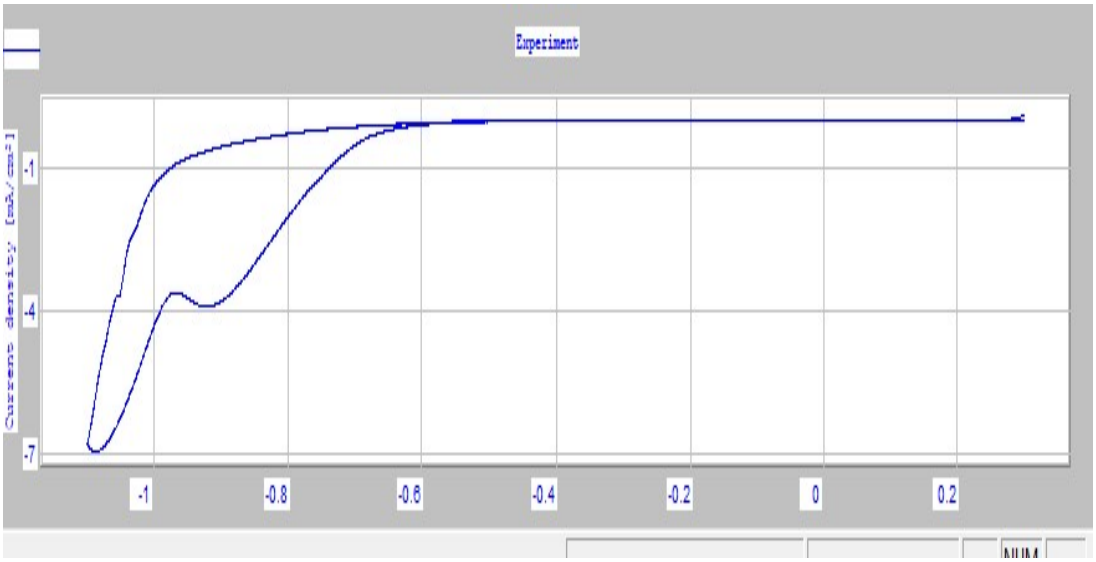
الشكل (III-14) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد النيكل على ITO عند المجال (500 mv −500) .



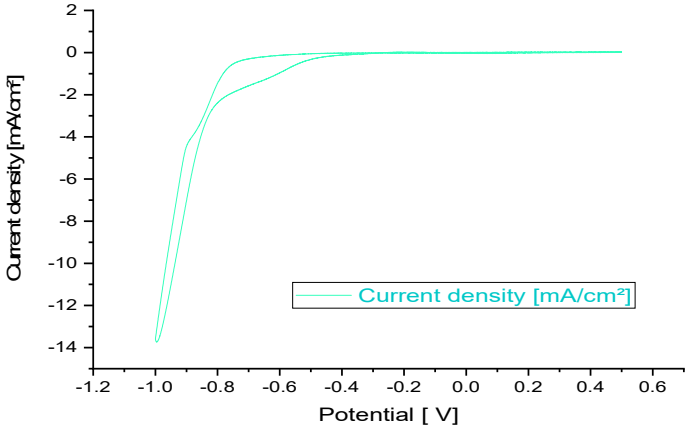
الشكل (III-15) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد النيكل ITO لـ 50دورة عند المجال (900 mv −300) .



الشكل:(III- 16) دراسة سرعة المسح وتأثيرها على شدة ذروة التيار (كلما تزداد شدة التيار تزيد كثافة ذروة التيار)لشوارد النيكل



الشكل:(III – 17) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد النيكل بوجود الجيلاتين على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية عند المجال(500– 1000 mv)

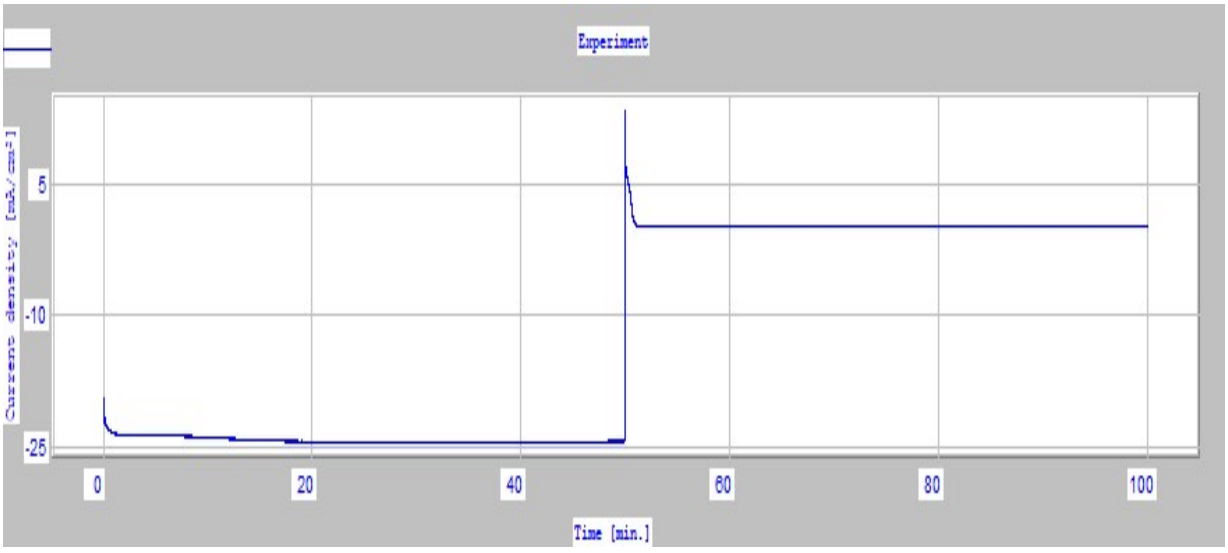


الشكل:(III – 18)منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد النيكل بوجود الجيلاتين على ITO لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية عند المجال(500– 1000 mv)

من الشكل(**III- 14**) من خلال جهد التوازن المتحصل عليه من الدارة المفتوحة قمنا بحصر مجال الجهد من 300الى 1000- من اجل تحديد قيمة جهد الإرجاع لمادة النيكل **NIO** التي قدرت بـ(mv 600-).

III-1-4-3 الشروط التجريبية لتحضير أغشية شوارد التيتانيوم المطعم بالنيكل على الأنديوم ITO لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية :

من خلال دراسة الفولط متري الحلقي بنظام ثلاثي الأقطاب حيث ان قطب العمل يكون ITO في محلول يحتوي على المذيب وهو الماء المقطر و الإلكتروليت المساعد حمض الكبريت المخفف ومسحوق التيتانيوم و نترات النيكل $NiNO_3$ و بوجود الجيلاتين بوزن 0.0045 غ بعد المزج تحصلنا على مستحلب لونه ازرق فاتح نقوم بوضع 25 مل في خلية كهروكيميائية ثم نقوم بتوصيل الأقطاب الثلاثة في جهاز Volta Master 4 وكدراسة أولية نبحث على توازن المحلول بين قطب العمل ITO وذلك برسم منحنى E= f (t) و تسمى الدارة المفتوحة.

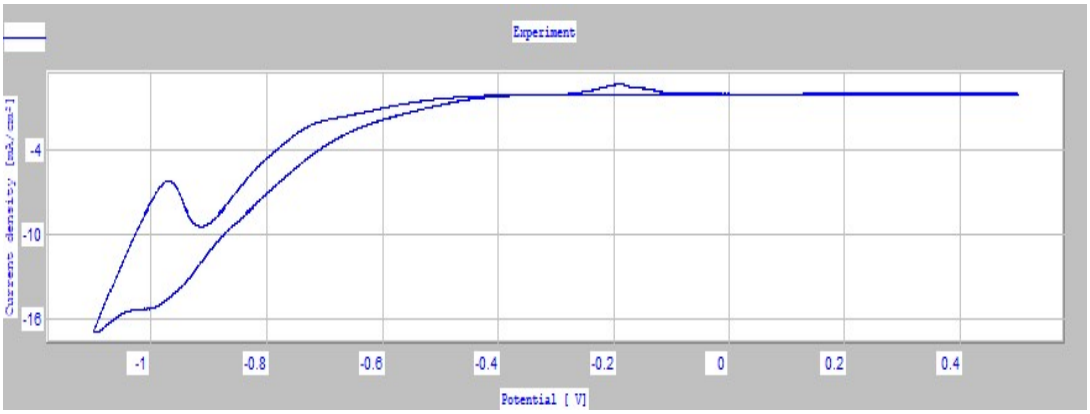


الشكل (III-19) : منحني جهد توازن المحلول وقطب العمل مع قيمة جهد E= f (t)

مكون من شوارد التيتانيوم المطعم بالنيكل لمدة 50 دقيقة

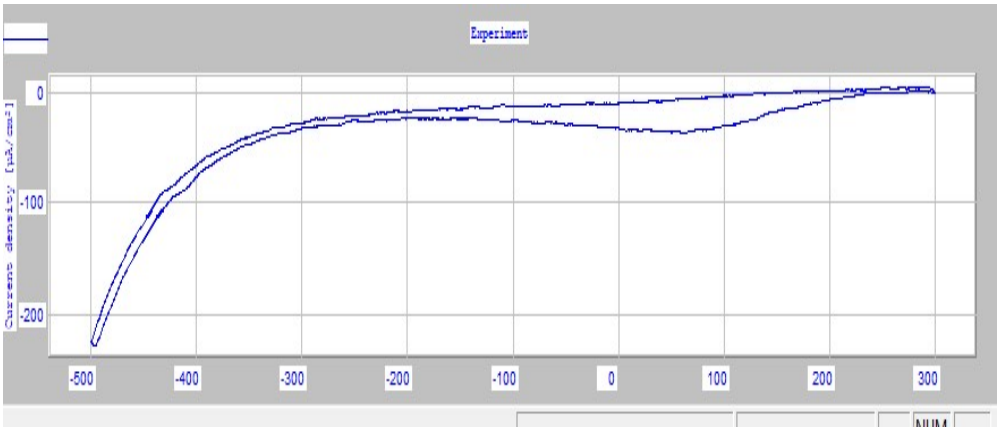
III–1–4–3–1 دراسة بواسطة الفولطامتري الحلقي voltampérométrie cyclique (CV) :

نلاحظ من الشكل (III–19) تباين فرق جهد توازن بين قيمة ارجاع شوارد التيتانيوم وقيمة ارجاع شوارد النيكل الموضحة في المنحنى البياني أين رصدنا قيمة جهد ارجاع شوارد التيتانيوم محصورة في المجال(500 mv الى2500–) في حين قيمة جهد ارجاع شوارد النيكل رصدناها في المجال (mv 300–900) لفترة زمنية محددة بـ 1 سا و40 دقيقة في دارة مفتوحة من خلالها نتطرق لدراسة الفولطامتري الحلقي للمحلول من خلال النتائج المتاحة لنا مما سبق .



الشكل (III – 20) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ TIO_2 على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 05 دقائق عند المجال (1100 mv –500)

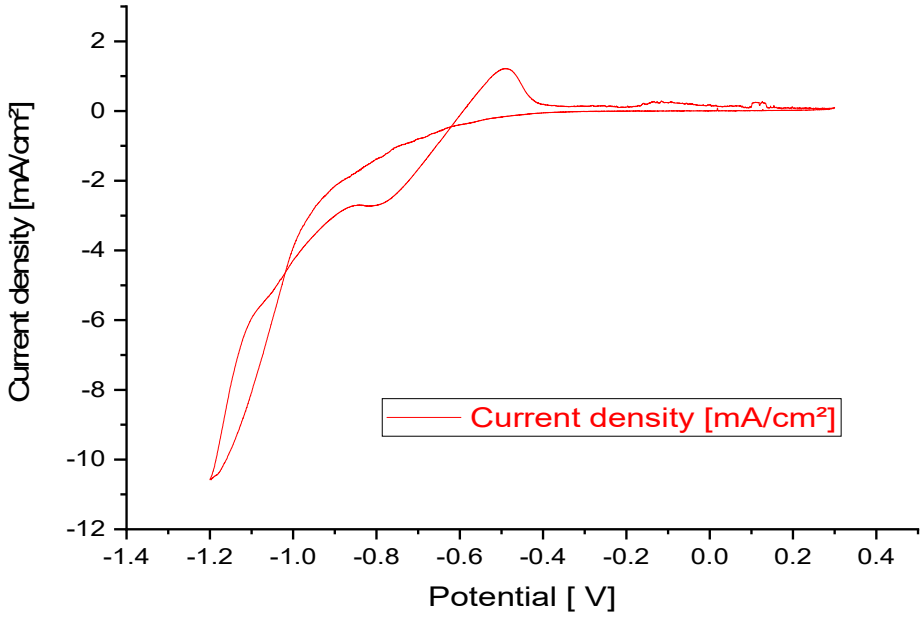
نلاحظ من منحنى الشكل(III – 15) عند ضبط المجال (1100 mv –500) أدى الى ظهور قمة جهد ارجاع شوارد التيتانيوم المطعم بالنيكل واختفاء قمة جهد ارجاع شوارد النيكل عند الجهد (E=–1000mV).



الشكل (III – 21) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر بالطريقة الكهروكيميائية لمدة 05 دقائق عند المجال

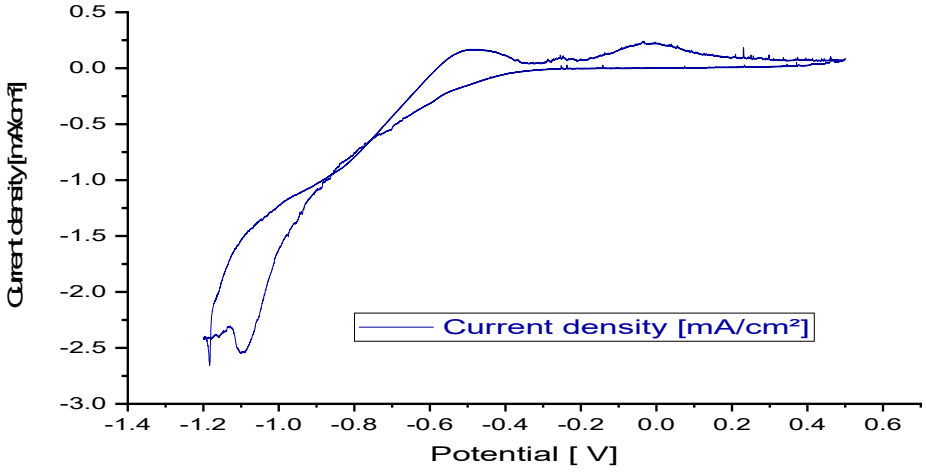
(300– 500 mv)

نلاحظ من منحنى الشكل(III – 16) عند ضبط او تكبير المجال (300–500 mv) أدى الى ظهـور قمة جهد ارجاع أكسيد النيكل NIO للمحلول واختفاء قمة جهد ارجاع شوارد التيتانيوم عنـد الجهـد (E=80mV).



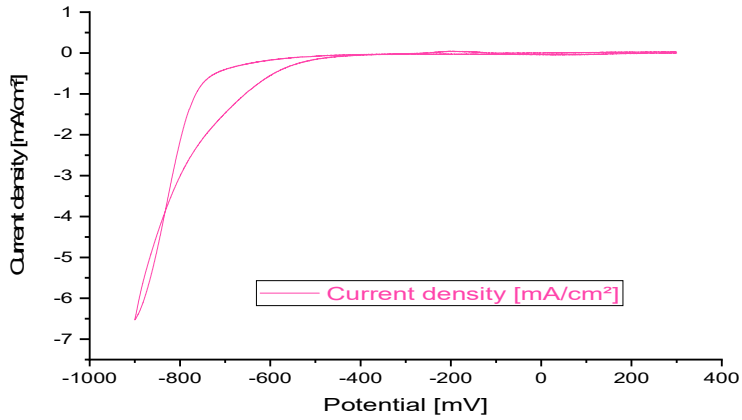
الشكل (III – 22) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ شوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 30دقيقة عند المجال

(300– 1200mv)



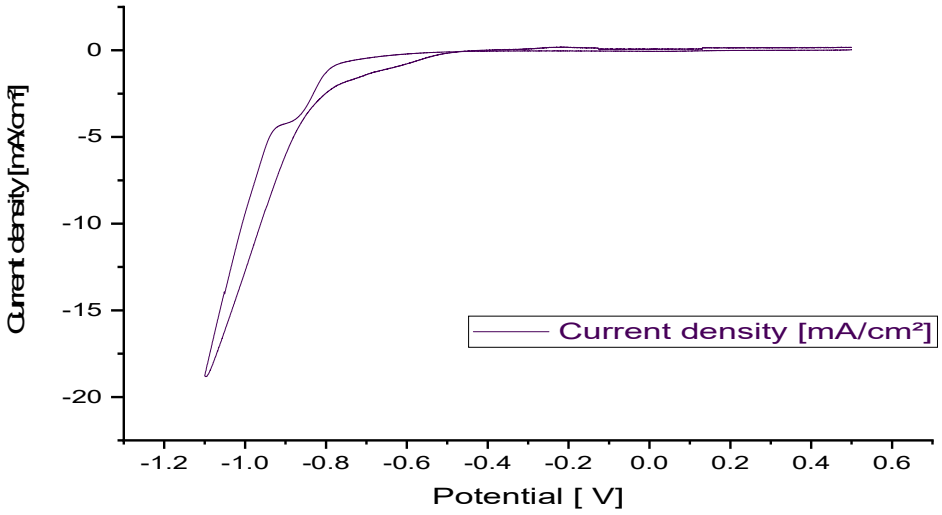
الشكل (III – 23) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـشوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمـــدة 30دقيقة عنـد المجـــال (500– 1200mv)

من خلال الشكلين (III – 22)و (III – 23) للفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد التيتانيوم علىقطب العمل الأنديوم ظهور قيمتي ارجاع أكسيد النيكل و أكسيد التيتانيوم في آن واحد من خلال المجال المحصور بين(300 mv الى1200–)في زمن مدته 30 دقيقة .



الشكل (III – 24) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـ TIO2على ITO المطعم بالنيكل والجيلاتين لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 30دقيقة عند المجال

(300– 900mv)



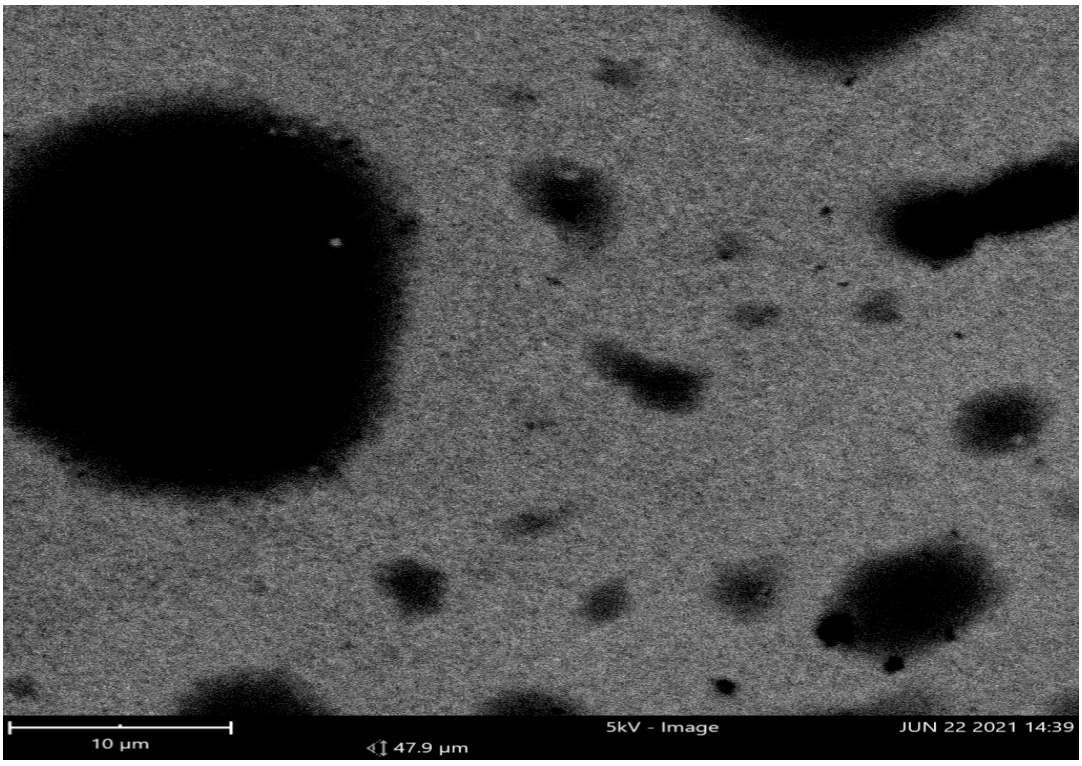
الشكل (III – 25) :منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لـشوارد التيتانيوم على ITO المطعم بالنيكل والجيلاتين لمحلول محضر الطريقة الكهروكيميائية لمدة 30دقيقة

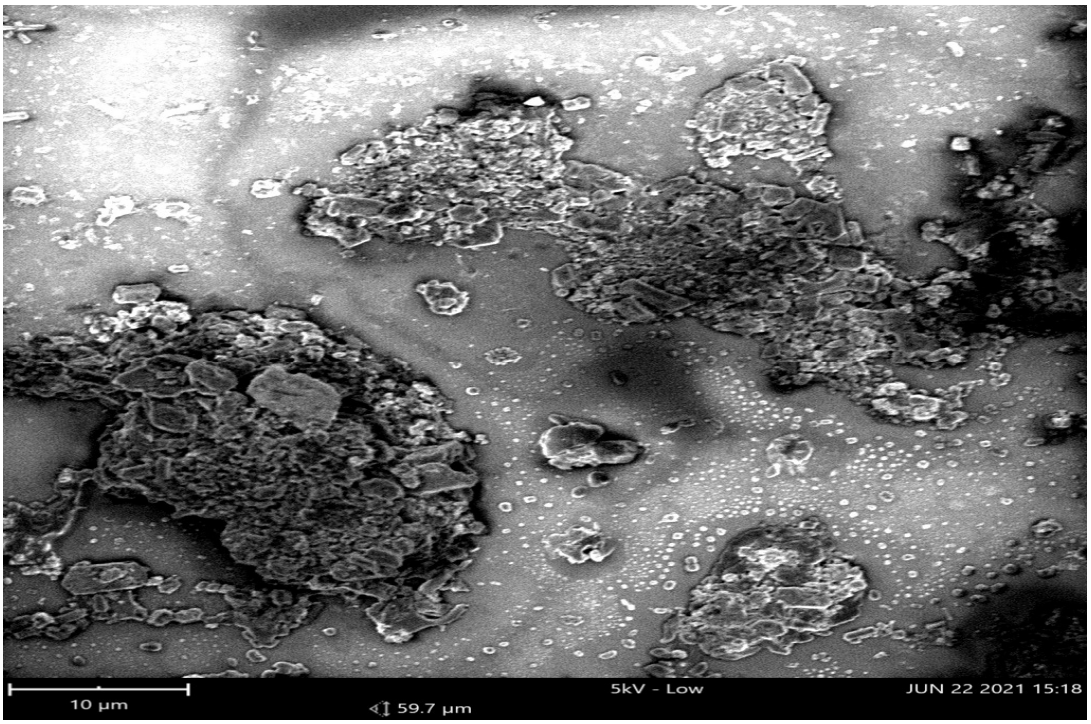
عند المجال (500– 1100mv)

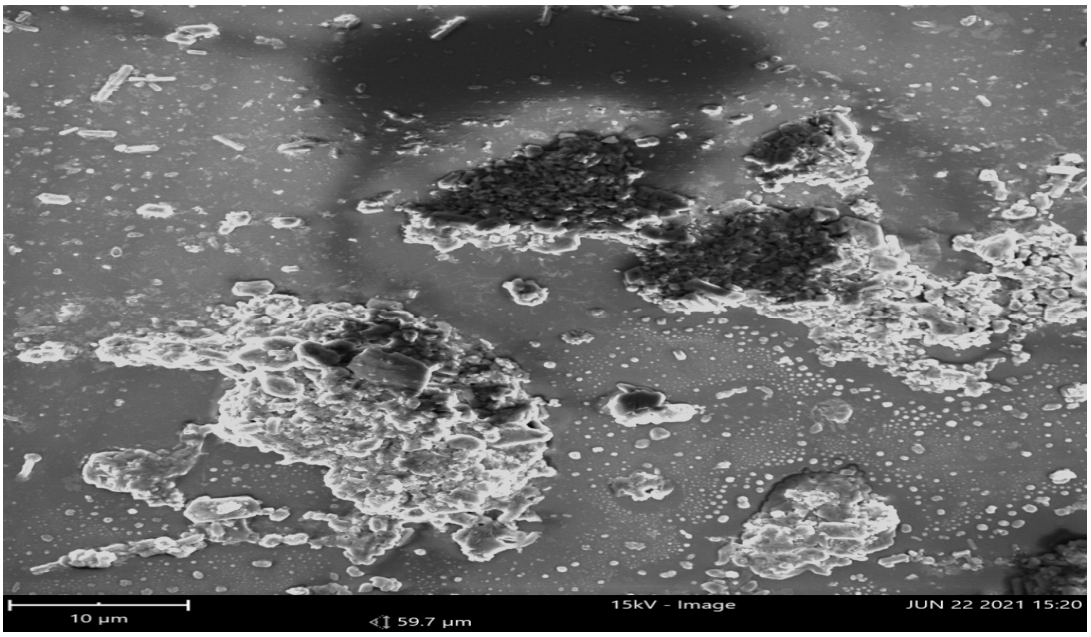
من خلال الشكلين (III – 24)و (III – 25) للفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي لشوارد التيتانيوم المطعم بالنيكل بوجود عنصر الجيلاتين على قطب العمل الأنديوم ظهور قيمة ارجاع أكسيد التيتانيوم في المجال المحصور بين(300 mv الى1100–)في زمن مدته 30 دقيقة اين رصدنا ذروة قيمة جهد ارجاع أكسيد التيتانيوم عند الجهد (900 mv– =E)أي من خلال دراسة إضافة عنصر الجيلاتين تبين لنا انه يحفز سرعة هجرة شوارد التيتانيوم وسرعة ترسيبها على قطب العمل.

III-2-صور مجهرية للماسح الألكتروني للعينات في بعدين (MEB

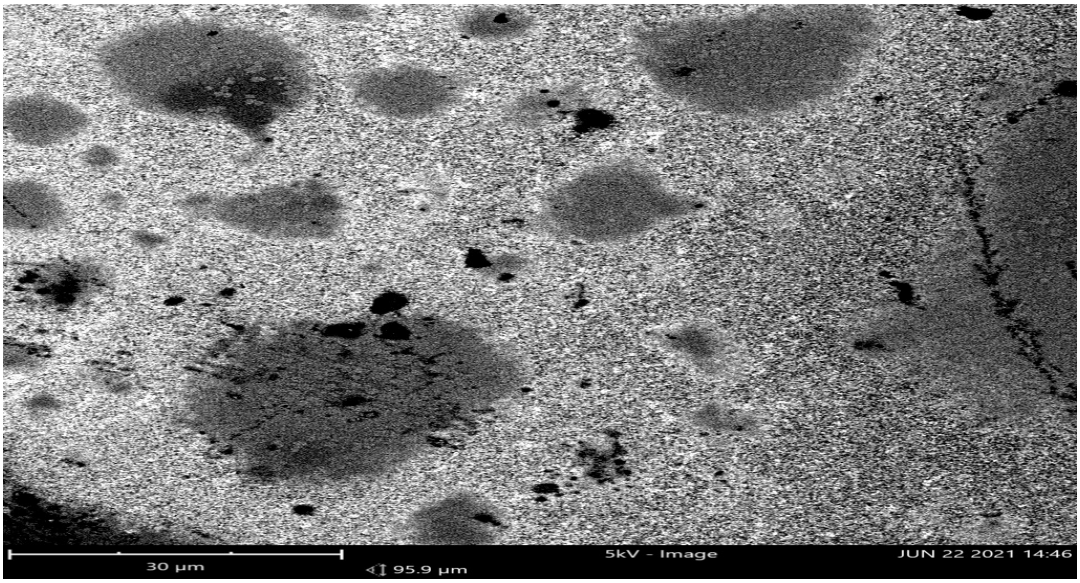
III-2-1 – البعد الأول10µm :(

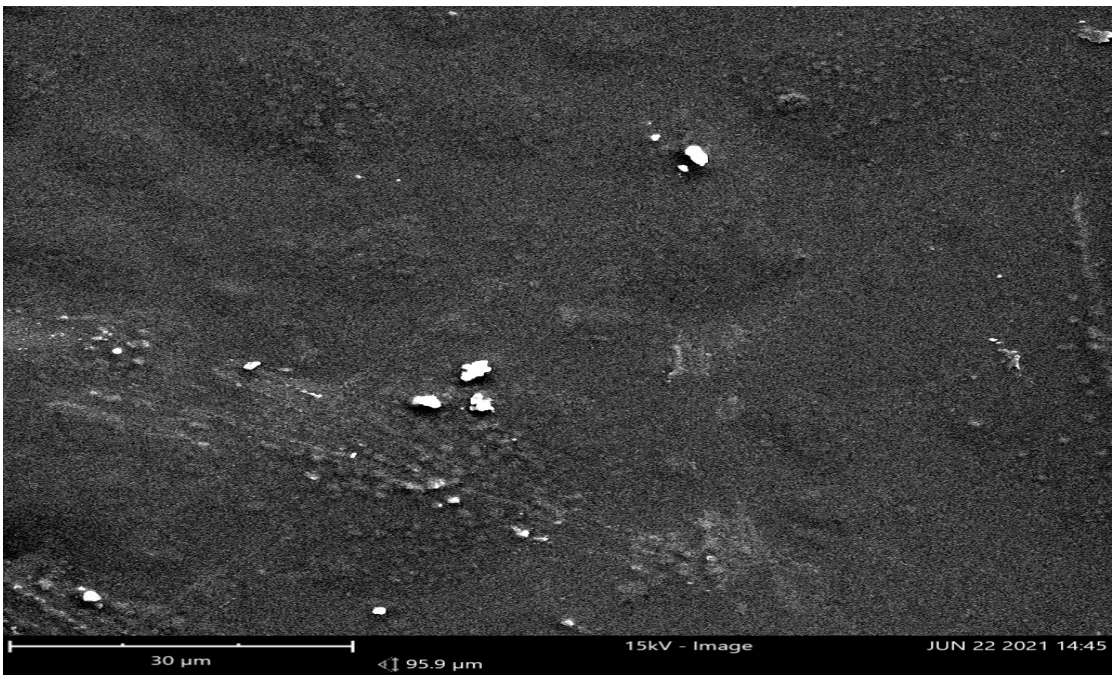



10 µm
59.7 µm
5kV - Low
JUN 22 2021 15:18


10 µm
59.7 µm
15kV - Image
JUN 22 2021 15:20

III-2-1 – البعد الثاني30µm :





الخاتمة

الخاتمة :

تم في هذا العمل تحضير طبقات أكاسيد كل من التيتانيوم و النيكل كل على حد بطريقة الترسيب الكهروكيميائية على قطب معدل الانديوم ITO وتطرقنا في الأخير لدراسة ترسيب طبقات أكسيد التيتانيوم المطعم بالنيكل .

حيث بينت النتائج المتحصل عليها في اختلاف طبيعة القطب أين رصدنا قيمة جهد الارجاع لشوارد التيتانيوم E=−1000mv في حيث ظهرت قيمة جهد الارجاع لشوارد النيكل E=50mv حسب تقنيتي الفولطامتري الحلقي والكرواميبيرومتري ولتباين ذروات جهود إرجاع أكسيد التيتانيوم المطعم بالنيكل قمنا بتوسيع مجال الجهد لظهور ذروة إرجاع شوارد النيكل واختفاء ذروة إرجاع شوارد التيتانيوم والعكس صحيح ومن خلال عمليات الترسيب السابقة تبين لنا كلما زاد الزمن التجريبي زاد سمك وضوح الطبقات المترسسبة على قطب العمل الانديوم و في دراسة إضافة عنصر الجيلاتين في التجربة الثالثة وبالتحليل بتقنيتي الفولطا متري الحلقي و الكرونو امبيرومتري تحصلنا على مجال كمون اكبر لظهور قيمة جهد ارجاع أكسيد التيتانيوم عند E=−900mv .

قائمة المراجع

قائمة المراجع

[1] H. T. GRAHN, "Introduction to semiconductor physics", World scietificpublishing, London, P.1-10, (2001).

[2] R. A. SMITH, "Semiconductors", Cambridge Uniersity Press, England, (1987).

[3] A. Z. MOSHFEGH, H. V. KANEL, S. C. KASHYAP and M. WUTTIG, "Physics and technology of thin films", World scietific publishing, London, P.1-10 (2003)

[4] O. S. HEAVENS, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd, (1970)

[5] K. SESHAN,"Handbook thin film deposition processe and technologies", Noyes Publications, USA, P. 10, 25-28 (2002).

[6] R. UEDA and J. B. MILLIN, "Crystal Growth and Characterization", McGraw- Hill, (1975).

[7] G. HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films", MarcelDekker, New York, P. 5-8 (2002).

[8] هـ . هـ . احمد وك . ع . عادم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15 ، العدد 2 (2010)

[9] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (الجزء الثاني) ، الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية، (1988)

[10] مؤيد جبريل يوسف، " فيزياء المادة الصلبة "، مطبعة جامعة بغداد، ج 2 (1989)

[11] م.إحسان ضياء البيرماني, الالكترونيات التماثلية المرحلة الثالثة, لأشباه الموصلات , جامعة بابل كليه التربية للعلوم الصرفة ,قسم الفيزياء , المحاضرة 5 الجزيء الثاني 2012/2011

قائمة المراجع

[12] صبحي سعيد الراوي،" فيزياء الالكترونات "، مطبعة جامعة الموصل، (1187)

[13] B. L. Sharma and R. K. Purohit, " Semiconductor Hetrojunction", Pergamon Press, (1974)

[14] D. A. N EAMEN, "Semiconductor physics and devices", Published by McGraw-Hill , P. 1-23, (2003).

[15] M. OHRING, "Materials science of thin films", Academic Press, San Diego, P.1-24, (2002).

[16] J. H. WERNER, R. DASSOW, T. J. RINKE, J. R. KOHLER, R. B. BERGMANN," From phycrystalline to single crystalline silicon on glass", Thin solid films, USA, P. 95-100, (2001).

[17] C. MWOLFE, N. HOLOUYAK, G. B. STILLMAN, "Physical properties of semiconductor", Prentice hall, New York, (1989).

[18] B. L. MATTES, "Polycrystalline and amorphous thin films and devices", Academic Press, San Diego, (1980).

[19] M. G. YOUSIF, "Solid state physics", published by Baghdad university, Baghdad, (1989).

[20] D. A. Neamen , " Semiconductor Physics and Devices", University of New Mexico , (1992).

[21] م. ن. مقادسي، "علم المواد"، مطبعة جامعة بغداد ، 1990

[22] A. MADAM, M. P. SHOW, "The physics and application of amorphous semiconductor", Academic press, San Diego, (1986).

[23] J. Liebig. Ann. Pharmaz,14, P. 134 . (1835).

قائمة المراجع

[24] D. A. Neamen , " Semiconductor Physics and Devices", University of New Mexico , (1992).

[25] GHeol Ho Heo Soon- Bo Lee,jen Hye Boo, thin solid films 475(2005)183.

[26] M.J Donachie,Tr.,Ti:ATechnical Guaid asm international.

[27] T.J.Coutts , Simmone ,J.G "hand book of thin film device", Edited by.

[28] م. بابكر سليمان,ا. محمد صالح, ر. حامد بشير ,دراسة الخصائص التركيبية لثاني أكسيد التيتانيوم بالطريقة حيود الأشعة السينية ,سبتمبر 2016

[29] Kishor Karki , K.I.Gnanasekar "Nanostructure and B.Rambabu Semiconductor Oxide Powders and Thin Films for Gas Sensors" Appl. Sur. Sci ,Vol. 399, p. (193-195), (2006) .

[30] R.S. Rusu and G .I. Rusu , "On the Electrical Properties of TiO_2 Thin Film" , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials ,Vol. 7 , p234 , (2005) .

[31] C.R Phipps, Jr., T. P. Turner, R.F. Harrison, G.W. York, W.Z. Osborne, G.K. Anderson, X.F. Corlis, L.C. Haynes, H. S. Steele, and Spicochi and T.R. King , "Impulse Coupling to Targets in Vacuum by KrF, HF and CO2 Single –Pulse Laser", J. Appl. Phys. ,Vol. 643 , p. 1083 (1988) .

[32] A. Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – base films, Thesis the Degree of M.Sc ،An-Najah National University ، Palestine, 2012.

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

قائمة المراجع

[34] ع. دقة، ا. مصباحي،ر تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل ,مذكرة ماستر أكاديمي ,جامعة الوادي, 2017.

[35] [29] M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 1272.

[36] R. R. Alfano, O. Z. Wang, J. Jumb, B. Bhargava,J. Phys. Rev. (A) 35 459(1987).

[37] B. Balamurugan. B. R. Mehta. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation.110 016. India.2001.

[38] ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn علـى الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخرصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجـلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22 ، العدد 2012,1 .

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

[40] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

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

[42] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).

[43] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen. “Physical Rev”, 64 (2001) 235201.

[44] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوع

Cu_2S, CdS ,مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد. 16 ، العدد. 3 ، 2011 .

[45] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1−x) Znx O المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.

[46] N.MOUATS.Etude électrochimique des dérives de l acide Nitrophenyl2- sulfonyl Acétique. Mémoire de Magister. Skikda : Université De 20 Aout 1955, 2010.

[47] J. Wang, analytical electrochemistry, John Wiley Hoboken, New Jersey, United States, (2006).

[48] Jérôme Polesel bMaris, Introduction aux techniques de caractérisation pour les Nanotechnologies, Chercheur, CEA Saclay '' jerome.polesel@cea.fr '' , ECE -Paris14 décembre 2010 .

[49] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of ($Zn_{1-x}Fe_xO$) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc Diyala University, Iraq, 2014.

[50] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Cu) المحضر بطريقة APCVD, المجلد. 5، العدد 2012,2.

[51] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30 ، العدد 6 ,2012.

[52] م. م. زكي نعمه، تحضير محس من البولي بيرول بالترذيذ فوق الصوتي، درجة ماجستير المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا.

[53] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير

المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[54] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2012.

[55] ع، ح عمران، ص، حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال2، رقم 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.

[56] A. Lounas, Préparation de l'électrode de fer sous forme de couche mince. Etude de l'oxydation et de la réduction du fer dans différents milieux, These de Doctorat,Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2011).

[57] Marcel Pourbaix .Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions) NACE International, Houston, Texas; Cebelcor, Brussels (1966).

الملخص:

تم في هذا العمل إعداد اقطاب معدلة من أكسيد التيتانيوم TIO_2 و أكسيد النيكل و طبقتين من أكسيد التيتانتيوم واكسيد النيكل بتوضعها على قطب العمل الأنديوم ITO ،حيث تم دراسة خصائصها بالفولطامتري الحلقي وتوضعها بالكرونوامبيرومتري ودراسة خصائصه البنيوية والبصرية بإستخدام تقنية التحليل المجهر الإلكتروني الماسح وحيود الأشعة السنية(DRX) وكذا التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية(UV–visible) .

الكلمات المفتاحية : الاغشية الرقيقة , أكسيد التيتانيوم , أكسيد النيكل , الانديوم ITO ,الأقطاب, الفولطامتري الحلقي, الكرونوامبيرو متري.

Résumé:

Dans ce travail, des électrodes modifiées de TIO2 et d'oxyde de nickel et deux couches d'oxyde de titane et d'oxyde de nickel ont été préparées en les plaçant sur l'électrode de travail en indium ITO (DRX) ainsi que la spectroscopie UV-visible.

Mots clés : couches minces, oxyde de titane, oxyde de nickel, indium ITO, électrodes, voltamétrie cyclique, chronoampérométrie.

.