الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستـــر أكاديمـــي

ميـــدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبـــــة: هندسة الطرائق

تخصـــــص: هندسة كيميائية

من اعـــداد الطلبـــة:

1- عبير جورني

2- عفاف فتح الله

الموضـــــــوع

مقارنة الخواص الفيزيائية والكيميائية لأغشية من أكسيد النيكل والزنك

محضرة بتقنية كيميائية

نوقشت يوم :24 /2026/05

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

د. قزام عبد المجيد	رئيسا	جامعة الوادي
د. سقني ليلى	مناقشا	جامعة الوادي
د. سليماني حمزة	مؤطرا	جامعة الوادي

الموسم الجامعي 2026/2025

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى مقارنة الخواص الفيزيائية و الكيميائية لأغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) و أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري.

تم تحضير هذه الأغشية على ركائز زجاجية ، مع التحكم في شروط التحضير مثل التركيز و درجة الحرارة، و ذلك من أجل دراسة تأثير هذه العوامل على خصائص الأغشية الناتجة. تم تحليل البنية البلورية باستخدام حيود الأشعة السينية حيث أظهرت النتائج تشكل بنية بلورية مميزة لكل من NiO و ZnO.

اما من الناحية البصرية تم دراسة النفاذية و معامل الامتصاص إضافة إلى حساب طاقة الفجوة حيث لاحظنا وجود فروقات واضحة بين القيم الخاصة بكل من أكسيد النيكل و أكسيد الزنك.

كما تم تحليل بعض الخصائص الكيميائية التي تؤثر على استقرار و أداء هذه الأغشية. أظهرت النتائج أن لكل من NiO و ZnO خصائص مميزة تجعلها مناسبة لتطبيقات مختلفة مثل الخلايا الشمسية و الأجهزة الإلكترونية مع إمكانية تحسين أدائها من خلال التحكم في ظروف التحضير.

لاحظنا عند زيادة التركيز تأثير أكثر بروزا في أغشية ZnO مقارنة بأغشية NiO كما أظهرت العينة ذات التركيز 0.2M أفضل أداء من حيث الخصائص المدروسة مما يجعلها خيارا جيدا و مناسبا للتطبيقات التكنولوجية المستقبلية.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد النيكل، أكسيد الزنك، الخواص الفيزيائية، الخواص الكيميائية، الرش الكيميائي الحراري.

Abstract:

This study aims to compare the physical and chemical properties of thin films of nickel oxide (NiO) and zinc oxide (ZnO) prepared using the spray pyrolysis technique. These films were deposited on glass substrates under controlled preparation conditions, such as concentration and temperature, in order to investigate the influence of these parameters on the properties of the resulting films. The crystalline structure was analyzed using X-ray diffraction (XRD), and the results showed the formation of characteristic crystalline structures for both NiO and ZnO . From an optical point of view, transmittance and absorption coefficient were studied, and the optical band gap energy was determined. Clear differences were observed between the values obtained for nickel oxide and zinc oxide films . In addition, some chemical properties affecting the stability and performance of these films were analyzed. The results demonstrated that both NiO and ZnO possess distinctive properties that make them suitable for various applications, such as solar cells and electronic devices. Their performance can also be improved by controlling the preparation conditions. It was observed that increasing the concentration had a more pronounced effect on ZnO films compared to NiO films. Furthermore, the sample prepared at a concentration of 0.2 M exhibited the best performance in terms of the investigated properties, making it a good and suitable candidate for future technological applications.

Keywords: Thin films, Nickel Oxide , Zinc Oxide , Physical Properties, Chemical Properties, Spray Pyrolysis

الاهداء

بسم الله الرحمان الرحيم

" وآخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين "

أولا وقبل كل شيء الحمد لله رب العالمين على نعمه التي لا تحصى و على منحه لنا القوة و لإتمام هذا العمل

الى من كان الداعم الاول لتحقيق طموحاتي الى سيد الموقف و المراحل و صاحب الفضل الاول الى الغالي الذي حملت اسمه بكل فخر
الى معلمي الاول الرجل الذي سعى طول حياته لنكون الافضل

أبي الغالي

الى من كانت ملجأي و يدي اليمنى في هذه المرحلة الى من أبصرت بها طريق حياتي و اعتزازي بذاتي الى القلب الحنون ، الى من كانت دعواتها تحيطني

أمي الغالية

الى مصدر قوتي الداعمين و الساندين الى خيرة أيامي و صفوتها ، الى ضلعي الثابت و أمان أيامي

أخواني...شرف الدين، عبد المنعم... و أخواتي ...ابتهال، سندس، الى صغار البيت...عبد العليم .اياد

الى كل من كان عونا وسندا في هذه الطريق، الى كل من مد لنا يد العون أو دعمنا بكلمة طيبة أو دعاء صادق خالاتي،أخوالي و عماتي، أعمامي و أبنائهم حفظهم الله

الى من حبهم يعلو فوق كل حب ، الى نوري المضاء الذي لا ينطفي

صديقاتي راضية الغالية الحنونة من كانت سندي في هذه الخطوة ، خبلاء، هنادي، هاجر، فاطمة حفظهم الله

فالحمدلله شكرا و حبا و امتنانا على

البدء و الختام

عبير

الاهداء

اهدي ثمرة جهدي و اجتهادي الى من سهرت على تربيتي وكانت سر وجودي ...أمي الغالية حفظها الله و أطال الله في عمرها

الى من يعجز اللسان و يجف القلم عن وصف جميله و كرمه ... أبي الغالي حفظه الله و أطال الله في عمره

الى كل من شجعني على مواصلة منعرج العلم و المعرفة الى اخوتي ... نرجس ، نور، محمد العربي يحيى الى ... رفيقتي حنان

كما أتوجه بجزيل الشكر الى الأستاذ المشرف على توجيهاته القيمة و نصائحه التي كان لها الأثر الكبير في انجاز هذا العمل .

عفاف

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، نحمده سبحانه و تعالى على توفيقه لنا في إنجاز هذا العمل

نتقدم بجزيل الشكر و عظيم الامتنان إلى الأستاذ المشرف سليماني حمزة على دعمه المتواصل، و توجيهاته القيمة، و صبره طيلة فترة إنجاز هذا البحث

كما نتقدم بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة على تفضلهم بقبول قراءة هذا العمل و تقييمه، و على ملاحظاتهم القيمة التي ستسهم في تحسينه

و لا يفوتنا أن نشكر كل أساتذتنا الكرام الذين رافقونا خلال مشوارنا الدراسي، و كان لهم الفضل في تكويننا العلمي

كما نتقدم بخالص الشكر إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل، سواء بالدعم المعنوي أو المادي

و في الأخير، نتوجه بجزيل الشكر و العرفان إلى عائلاتنا على دعمهم و تشجيعهم المستمر، و وقوفهم إلى جانبنا في كل مراحل دراستنا

فهرس المحتويات:

الملخص

الاهداء

شكر وعرفان

قائمة الاشكال

قائمة الجداول

قائمة الرموز والاختصارات

المقدمة 1

مراجع المقدمة 3

الفصل الاول: دراسة أكسيد النيكل وأكسيد الزنك

1.1 المقدمة 5

2.1 عنصر الزنك 5

1.2.1 الخصائص الفيزيائية للزنك 6

2.2.1 الخصائص الضوئية للزنك 6

3.1 أكسيد الزنك 9

1.3.1 تعريف أكسيد الزنك 9

2.3.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك 10

3.3.1 الخصائص البلورية لأكسيد الزنك 10

4.3.1 الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك 11

5.3.1 الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك	12
6.3.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	12
7.3.1 الخصائص المغناطيسية لأكسيد الزنك	13
8.3.1 التطبيقات المختلفة لأغشية أكسيد الزنك	14
9.3.1 استخدامات أكسيد الزنك حسب الخصائص الفيزيائية والكيميائية	17
4.1 عنصر النيكل	18
1.4.1 الخصائص الفيزيائية للنيكل	19
2.4.1 الخصائص الضوئية للنيكل	20
5.1 أكسيد النيكل	21
1.5.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل	21
2.5.1 الخصائص البلورية والهيكلية لأكسيد النيكل	22
3.5.1 الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل	23
4.5.1 الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل	24
5.5.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل	25
6.5.1 الخصائص المغناطيسية لأكسيد النيكل	25
7.5.1 التطبيقات المختلفة لأكسيد النيكل	26
8.5.1 استخدامات أكسيد النيكل حسب الخصائص الفيزيائية والكيميائية	27
9.5.1 الدراسات السابقة التي أجريت على أغشية أكسيد النيكل	28
6.1 الخلاصة	31
المراجع	32

الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة و التحليل للطبقات الرقيقة

1.2 المقدمة	38
2.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	38
3.2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	39
4.2 آليات نمو الأغشية الرقيقة	41
1.4.2 مرحلة توضع الذرات	41
1.1.4.2 مرحلة التنوية	41
2.1.4.2 مرحلة الالتحام	41
3.1.4.2 مرحلة النمو	42
5.2 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة	43
1.52 الطرق الكيميائية	44
1.1.5.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD	45
2.1.5.2 الرذاذ الكيميائي الحراري	45
3.1.5.2 تقنية المحلول الهلامي	47
2.5.2 الطرق الفيزيائية	49
1.2.5.2 الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD	49
2.2.5.2 التبخير الحراري في الفراغ	50
3.2.5 الترذيذ	50
6.2 تقنيات المعاينة والتحليل	51

1.6.2 طرق تحديد الخصائص البنيوية 51

1.1.6.2 انعراج الأشعة السينية 51

2.1.6.2 المعلومات البلورية 53

3.1.6.2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء 54

2.6.2 تحديد الخصائص الكهربائية 54

1.2.6.2 فعل هول 55

3.6.2 تحديد الخصائص الضوئية 55

1.3.6.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (VU) والمرئية 55

7.2 الخلاصة 59

المراجع 60

الفصل الثالث: تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

1.3 المقدمة 67

2.3 منظومة رذاذ الانحلال الحراري 67

1.2.3 وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي 67

3.3 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري 68

1.3.3 طريقة التحضير 68

2.3.3 تحضير الركائز 68

4.3 تحضير المحاليل الكيميائية 69

1.4.3 تحضير المحلول لعينات أكسيد النيكل 69

2.4.3 تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك 69

5.3 تحليل النتائج ومناقشتها 71

1.5.3 الخصائص الضوئية 71

1.1.5.3 طيف النفاذية الضوئية 71

2.1.5.3 طيف الامتصاصية 73

3.1.5.3 فجوة الطاقة الممنوعة 74

2.5.3 الخصائص البنيوية 76

6.3 الخلاصة 78

المراجع 79

الخاتمة العامة

قائمة الجداول:

(1-1)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	9
(2-1)	الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك	10
(3-1)	الخصائص الكهربائية المميزة للأكسيد الزنك	12
(5-1)	انعكاسية النيكل	20
(6-1)	معامل الانكسار n ومعامل الامتصاص k للنيكل بأطوال موجية مختلفة	21
(7-1)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل	22
(8-1)	الخصائص البلورية للأكسيد النيكل	22
(9-1)	خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل	23
(10-1)	الخصائص الكهربائية للأكسيد النيكل	24
(11-1)	الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل	26
(1-3)	المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل	69
(2-3)	المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك	70
(3-3)	قيم التراكيز والكتل المستعملة في التجربتين	70

قائمة الاشكال:

(1-1)	يوضح مسحوق أكسيد الزنك	9
(2-1)	بلورة أكسيد الزنك	9
(3-1)	يوضح مختلف أنواع البنية البلورية للأكسيد الزنك	10
(4-1)	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	13
(5-1)	رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل	14
(6-1)	مبدأ عمل حساسات الغاز	15
(7-1)	مبدأ التحفيز الضوئي الأنصاف النواقل	17
(8-1)	عنصر النيكل	19
(9-1)	البنية البلورية للأكسيد النيكل	23
(10-1)	هيكل أكسيد النيكل	23
(11-1)	أطياف النفاذية على طبقة NiO في درجات حرارة مختلفة خلال2.5 ساعة	25
(12-1)	بنية الفاصل الطاقي للأكسيد النيكل	26
(13-1)	ترتيب دوران أيونات النيكل في أكسيد النيكل	27
(14-1)	تطبيقات أكسيد النيكل	27
(15-1)	أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على NiO الغير مطعم	30
(16-1)	أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على NiO المطعم	31
(1-2)	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	39
(2-2)	مخطط يوضح مختلف التقنيات لترسيب الاغشية الرقيقة	40
(3-2)	مخطط لمرحلة التنوية لتشكل شريحة رقيقة	41

(4-2)	مخطط يوضح لمرحلة الالتحام بين النوى	42
(5-2)	مخطط لمرحلة نمو الطبقات الرقيقة	42
(6-2)	يوضح أنماط توضع الطبقات الرقيقة	44
(7-2)	يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة	44
(8-2)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي(CVD)	45
(9-2)	مبدأ عمل جهاز التحليل الحراري الكيميائي	46
(10-2)	طريقة الترسيب بالغمس	48
(11-2)	خطوات طريقة الترسيب بالدوران	49
(12-2)	يبين جهاز التبخير الحراري	49
(13-2)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير(Evaporation)	50
(14-2)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ(D.C. Sputtering)	51
(15-2)	رسم توضيحي لانحراف الأشعة Xعلى المستويات البلورية	52
(16-2)	مخطط وظيفي لجهاز انعراج الاشعة السينية	53
(17-2)	رسم تخطيطي لجهاز المسابر الأربعة	54
(18-2)	رسم يصفف تأثير هول	55
(19-2)	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	56
(20-2)	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	56
(21-2)	يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي	58
(1-3)	منظومة رذاذ الانحلال الحراري	67

(2-3) الركائز الزجاجية المستعملة لأغشية أكسيد النيكل وأكسيد الزنك 68

(3-3) طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.1M) 71

(4-3) طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.1M) 72

(5-3) طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.2M) 72

(6-3) طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.2M) 72

(7-3) منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.1M) 73

(8-3) منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.1M) 73

(9-3) منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.2M) 74

(10-3) منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.2M) 74

(11-3) منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.1M) 75

(12-3) منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.1M) 75

(13-3) منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.2M) 75

(14-3) منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.2M) 76

(15-3) انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك عند تركيز(0.1M) 76

(16-3) انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل عند تركيز (0.1M) 77

(17-3) انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك عند تركيز (0.2M) 77

(18-3) انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك عند تركيز (0.2M) 77

قائمة الاختصارات:

TCO	الاكاسيد الناقلة الشفافة	Oxides Porteurs Trans parents
XRD	حيود الاشعة السينية	X-RAY DIFRECTION
BC	عصابة النقل	Conduction Band
BV	عصابة التكافؤ	Valence Band
Ni	أكسيد النيكل	OXIDE DE NICKEL
Zn	أكسيد الزنك	OXIDE DE ZINC
DMS	النواقل المغناطيسية المخففة	Reduced magnetic conductors
LED	الصمام الثنائي	Diode
IR	الأشعة تحت الحمراء	Infra Rouge
UV	الأشعة فوق البنفسجية	Ultra Violet
CBD	الترسيب بالحمام الكيميائي	chemical bath precipitation
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical Vapor Deposition
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة	Chemical Vapor Deposition

قائمة الرموز:

Eg:الفاصل الطاقي(ev)

q: الشحنة العنصرية للإلكترون(c)

n: تركيز حاملات الشحنة، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة

R_s: المقاومة السطحية للعينة(Ω)

d: السمك(nm)

m: الكتلة الفعالة للإلكترون(Kg)

Eg_0: فجوة الطاقة الذاتية

ΔEg: مقدار الازاحة في الفاصل الطاقي

T: النفاذية

R: الانعكاسية

A: الامتصاصية

K: معامل الإخماد

h: ثابت بلان (j.s)

c: سرعة الضوء في الفراغ

d_{hkl}: تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر (h k l)

V :فرق الجهد، سرعة حاملات الشحنة، حجم المحلول

I :التيار الكهربائي(A)

M: الكتلة المولية (g/mol)

m: كتلة المواد المستخدمة (g)

C: التركيز المولي (mol/l)

D: القد الحبيب (nm)

Eu: طاقة اورباخ(ev)

σ: الناقلية الكهربائية$^{-1}$(Ω.cm)

μ: الحركية الكهربائيةs .(cm2/V)

ρ: المقاومية الكهربائية (Ω.cm)

α: معامل الإمتصاص (cm^{-1})

λ: الطول الموجي (nm)

λ_0: الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الإنعكاس دنيا (nm)

ε: ثابت العزل الكهربائي

θ: تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية (Å)

المقدمة

المقدمة العامة:

في أوائل القرن التاسع عشر انكب العلماء و الباحثون على دراسة أشباه النواقل على اختلاف أنواعها و مواصفاتها لما أظهرته من ميزات و تطبيقات صناعية جمة و في العقود الأخيرة زاد الاهتمام بها أكثر لولوجها في جل الصناعات الالكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية و التجارية العالميتين من جهة و من جهة أخرى أظهرت تطبيقات مهمة في تكنولوجيا النانو و لقد سمح تحضير المادة بشكل أغشية رقيقة بمعرفة الكثير من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول عليها و هي بشكلها الطبيعي[1].

بدأ الاهتمام بتحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، حيث يعد هذا المجال أحد الفروع الأساسية في فيزياء الحالة الصلبة [2]. و تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أبرز التقنيات التي أسهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل، إذ وفرت فهما أوضح للعديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب ملاحظتها في حالتها الطبيعية[3].

يعد اكسيد النيكل (NiO) و أكسيد الزنك(ZnO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة لامتلاكهما خصائص بصرية و كهربائية و مغناطيسية فريدة و مميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية ضد المغناطيسية مثل شاشات العرض المسطحة (LCD) و المتحسسات الغازية و في صناعة الليزرات و المرشحات و الطلاءات الغير عاكسة و كذلك يمكن استخدامها كأقطاب كهربائية في الأجهزة الضوئية الالكترونية [4].

شهدت تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة تطورا ملحوظا منذ عدة عقود خاصة مع التوسع في استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة ، مما أدى إلى ضرورة تطوير طرق تحضير تتوافق مع خصائص هذه الأغشية وتطبيقاتها المختلفة و نتيجة لذلك ظهرت العديد من التقنيات[5]، من بينها تقنية الترذيذ بالانحلال الحراري التي سيتم اعتمادها في هذا العمل.

حيث سيتم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) و أكسيد (ZnO) على ركائز زجاجية و ذلك باستعمال تقنية الترذيذ بالانحلال الحراري عند درجة حرارة محددة. بعد ذلك تعالج العينات المحضرة عند تراكيز مختلفة (0.1M ، 0.2M) بهدف دراسة تأثير التركيز على خصائص الأغشية حيث سيتم تحليل بعض خصائصها البنيوية و الضوئية.

و يهدف هذا العمل إلى التعرف على طرق تحضير الأغشية الرقيقة، بالإضافة إلى استخدام تقنيات المعاينة لتحديد خصائص أغشية أكسيد النيكل و الزنك و دراسة تأثير العوامل المختلفة على هذه الخصائص و قد تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول:

الفصل الاول: تتم فيه دراسة نظرية حول عنصري النيكل و الزنك و خواصهما، كذلك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل و أكسيد الزنك إضافة إلى خواصهما، الفيزيائية، الكيميائية، الكهربائية و الضوئية. إضافة إلى ذلك سنتناول بعض الدراسات السابقة المنجزة من طرف العديد من الباحثين على أغشية أكسيد النيكل و الزنك.

الفصل الثاني: تطرقنا فيه إلى مفهوم طبقات رقيقة و تقنيات تحضير الطبقة الرقيقة و بالخصوص تقنية "رذاذ الانحلال الحراري "من حيث مبدأ العمل و ميزاتها و كذلك إلى طرق تحليل الطيف المستعملة في الدراسة الفيزيائية و الكيميائية ألا و هي مطيافية حيود الأشعة السينية، الأشعة المرئية ، الفوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء، إذ أن هذه الطرق تسمح بتشخيص المادة المدروسة .

الفصل الثالث: هو خلاصة للعمل التجريبي المنجز، حيث يتناول مختلف مراحله و أبرز ما تم تحقيقه، كما يتضمن عرض النتائج المتحصل عليها و مناقشتها. و بناء على ذلك تم التوصل إلى مجموعة من الاستنتاجات المهمة المتعلقة بمقارنة الخواص الفيزيائية و الكيميائية لأغشية أكسيد النيكل و أكسيد الزنك.

المراجع:

[1]: ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحرارية، رسالة ماجيستر، جامعة ديالي، العراق،2012

[2]: A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Applicat ion à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).

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

[4]: S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronictransitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, 2012, p. 57-67.

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

الفصل الاول : دراسة أكسيد الزنك وأكسيد النيكل

1.1المقدمة:

يعد كل من أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد النيكل (NiO) من أكاسيد الفلزات الانتقالية شبه الموصلة التي حظيت باهتمام كبير في مجالات علوم المواد و التقنيات النانوية، و ذلك بفضل خصائصهما الفيزيائية و الكيميائية المميزة و تعدد تطبيقاتهما في الإلكترونيات الضوئية و الحساسات، و معالجة البيئة، و تخزين الطاقة. ينتمي أكسيد الزنك إلى أشباه الموصلات من النوع (n–type)، و يتميز ببنية بلورية سداسية من نمط الوورزيت (Wurtzite) و بفجوة طاقة واسعة تقارب (3.2–3.3) إلكترون فولت، مما يمنحه شفافية عالية في المجال المرئي و القدرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، و هو ما يجعله مادة مناسبة للتطبيقات البصرية و الإلكترونية الحديثة. كما يتمتع ZnO بخاصية كهروضغطية و نشاط ضوئي تحفيزي ملحوظ إضافة إلى استقراره الكيميائي و انخفاض سميته مقارنة ببعض أشباه الموصلات الأخرى، الأمر الذي يعزز استخدامه في التطبيقات الطبية و البيئية.

في المقابل، يعد أكسيد النيكل (NiO) شبه موصل من النوع (p–type) يتميز ببنية بلورية مكعبة من نمط ملح الصخور (Rock Salt)، و بفجوة طاقة واسعة تتراوح عادة بين 3.6 و4.0 إلكترون فولت. و يعرف NiO باستقراره الحراري و الكيميائي العالي، و بقدرته على العمل كطبقة ناقلة للثقوب في الأجهزة الإلكترونية الضوئية و الخلايا الشمسية، إضافة إلى نشاطه الكهروكيميائي الذي يجعله مادة واعدة في الأقطاب الكهربائية و البطاريات و المكثفات الفائقة. كما يمتلك أكسيد النيكل خصائص مغناطيسية و مقاومة للتآكل، ما يسمح باستخدامه في الطلاءات الواقية و الحساسات الكيميائية.

1_2عنصر الزنك:

الزنك هو عنصر كيميائي ذو الرمز (Zn)، يصنف من المعادن يتميز بمظهره اللامع ذو لون أبيض مائل إلى الزرقة عدده الذري 30 و هو العنصر الأول في المجموعة (II) من الجدول الدوري بالإضافة إلى أن الزنك من بين 24 عنصر الأكثر وفرة على مستوى القشرة الأرضية كما لديه خمسة نظائر مستقرة، يمتاز تركيبه و معدل المسافة بين الذرتين (2.65 A°) من خواصه:

- لين عند درجة حرارة الغرفة.
- نقطة إنصهاره منخفضة.
- إجهاد جيد و صلابة قليلة.
- مقاوم للتأكل [1].

1.2.1 الخصائص الفيزيائية للزنك :

يوجد الزنك في الظروف القياسية من الضغط و درجة الحرارة على هيئة فلز رمادي مزرق لامع و هو ينتمي إلى الفلزات الوضيعة، بالتالي فإن سطحه قابل للأكسدة، لذلك فإن أغلب العينات التجارية منه ذات سطوح كامدة اللون.[2] للزنك مكسر ذو لون أبيض فضي، وله كثافة أقل من الحديد، و هو يتبلور وفق نظام بلوري سداسي متراص [2]، و يتفاوت البعد بين ذرات الزنك في تلك البنية حسب البعد الأفقي أو الشاقولي، فيبلغ مقدار 265.9 بيكومتر بين الذرات في نفس مستوي الطبقة، و مقدار 290.6 بيكومتر بين الطبقات [3].

الزنك فلز صلد و هو قابل للسحب و الطرق عند درجات حرارة بين 100°C−200 ، كما يكون عندها قابلا للتشكيل ، أما عند درجة حرارة الغرفة و عند درجات حرارة تتجاوز 200°C فإنه يكون نسبيا قابلا للتقصف [2].

2.2.1 الخصائص الضوئية للزنك:

يعد الزنك من الفلزات الانتقالية، و تتميز خصائصه الضوئية بسلوك معدني ناتج عن وجود إلكترونات حرة في نطاق التوصيل، ما يجعله شديد التفاعل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي خصوصا في المجال المرئي وفوق البنفسجي [4].

- **الانكسار:**

الزنك يمتلك معامل انكسار مركب يكتب على الشكل:

$$n \approx n + ik$$

حيث:

- n: معامل الانكسار
- k: معامل الامتصاص

في المجال المرئي:

- $n \approx 1.8 - 2.1$
- $k \approx 3.0 - 4.5$

القيم تختلف حسب طول الموجة.

- **الانعكاس والامتصاص :**

يتميز الزنك بامتصاص مرتفع جدا للضوء خاصة في:

- المجال فوق البنفسجي (UV)
- المجال المرئي (Visible)

الزنك معدن عاكس لكنه أقل انعكاسا من الفضة أو الألمنيوم

- الانعكاسية في المجال المرئي تقريبا:

$$R \approx 60\% - 70\%$$

- تزداد الانعكاسية في مجال الأشعة تحت الحمراء (IR)

- **النفاذية :**

- الزنك غير شفاف عمليا
- النفاذية ≈ 0 حتى في الأغشية السميكة
- في الأغشية الرقيقة جدا ، قد تظهر نفاذية ضعيفة جدا

- **الثابت العازل المركب :**

الثابت العازل يعطى بـ:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

- ε_1 سالبة في المجال المرئي ← سلوك معدني
- ε_2 كبيرة ← فقدان طاقة ضوئية مرتفع

- **اللون و المظهر البصري:**

- اللون: أبيض فضي مائل للرمادي
- السطح المصقول يظهر لمعانا معدنيا بسبب الانعكاس العالي للإلكترونات الحرة.

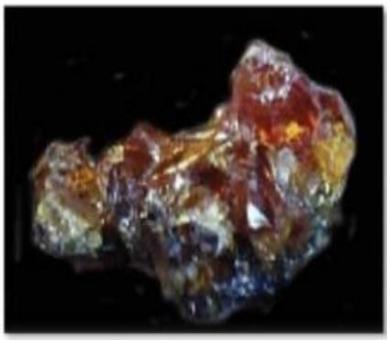
3.1 أكسيد الزنك:

1.3.1 تعريف أكسيد الزنك :

أكسيد الزنك هو مركب لا عضوي ذو الصيغة الكيميائية (ZnO) و هو مادة غير سامة يتواجد في الطبيعة بشكل وافر و غير متبلور، عديم الرائحة، ناعم جدا فهو عبارة عن بودرة بيضاء، له توصيلية حرارية عالية و يشتت الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المجال المرئي و مجال المنطقة تحت الحمراء، وهو عديم الانحلال في الماء أو الكحول [5].

يتشكل أكسيد الزنك عند تعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن، كما يكون على شكل مسحوق أبيض (Poudre) الشكل (1_1) ، غير قابل للذوبان في الماء او بلور صلب (Cristal massif) ، و يعد أكسيد الزنك من المركبات الشبه الموصلة الشفافة (TCO)، المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة تقدر بـ (3.3eV) ، يتوفر هذا الأخير في القشرة الأرضية كمعدن يعرف بالزنكيت و هو أكسيد الزنك الأحمر، الشكل (1_2).[6]

الشكل(1_1): يوضح مسحوق أكسيد الزنك .



الشكل(1_2):بلورة أكسيد الزنك.

2.3.1 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك:

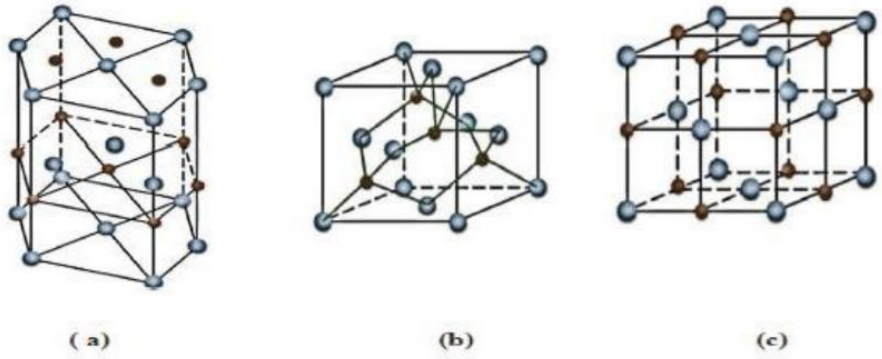
يصنف الزنك ضمن مجموعة الاكاسيد لشفافة المعروفة و التي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية كهربائية من النوع السالب.[7] يمكن تلخيص الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك في الجدول التالي[7]:

الجدول(1_1): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO) [7].

اللون	أبيض
الشكل	صلب
الكتلة المولية	81.37(g/mol)
الكثافة	5.67(g/mol)
نقطة الانصهار	1970(˚C)
نقطة الغليان	2360(˚C)

3.3.1 الخصائص البلورية :

ينتمي أكسيد الزنك الى المجموعة (II_IV) في الجدول الدوري و هو نصف ناقل من نوع n يتبلور (ZnO)على ثلاثة أشكال: (wuetzite، Zine belende ، Rocksalt) كما هو موضح في الشكل (1_3) ، حيث في الظروف العادية فان البنية الاكثر استقرار ترموديناميكيا هي البنية السداسية التي تنتمي الى مجموعة الفضاء p63mc [8].



الشكل (1_3): يوضح مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [9].

4.3.1 الخصائص الضوئية:

يمكن لموجة كهرومغناطيسية الى ان تمتص كليا من شبه ناقل اذا كانت طاقة هذه الموجة لها القدرة على نقل الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل ،اذا كانت هذه الطاقة اكبر او تساوي قيمة الفاصل الطاقي لشبه الناقل.

الشفافية الضوئية الكبيرة للمركب ZnO في المجال المرئي او القريب من تحت الحمراء للطيف الضوئي بسبب الفاصل الطاقي العريض لهذا المركب عتبة الامتصاص الاساسي لZnO تكون في مجال الاشعة الفوق بنفسجية .

الجدول(1_2) يبين صعود فجائي لمعامل الامتصاص عند طول موجة λ =560nm التي تمثل قيمة طول موجي في المجال فوق البنفسجية وهذا ما يفسر قيمة الفاصل الطاقي العريض للشرائح الرقيقة لذا المركب (Eg = 3.3eV) [10].

الجدول(1_2): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [10].

معامل الامتصاص	10^4 cm^{-1}
معامل الانكسار عند طول موجي λ =560nm	1.8–1.9
الشفافية (مرئي)	80%–90%
الفاصل الطاقي eV	3.3

5.3.1 الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك :

يعد أكسيد الزنك ZnO من أشبه الموصلات ذات الفاصل الطاقي الواسع، حيث يمتلك فاصلا طاقيا مباشرا تبلغ قيمته 3.37 eV عند درجة حرارة الغرفة .

هذا الفاصل الطاقي الواسع يجعل ZnO مادة مناسبة للتطبيقات البصرية ، خاصة في مجال الاشعة فوق البنفسجية (UV) مثل الكواشف الضوئية، الثنائيات الباعثة للضوء(LEDs) و الخلايا الشمسية[11].

6.3.1 الخصائص الكهربائية:

بشكل عام، يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) غير المطعم من أنصاف النواقل من النوع (N). من الممكن تعديل المقاومة الكهربائية لأكسيد الزنك عن طريق المنشطات (شوائب)، مثلا عن طريق ادخال ذرات الزنك الزائدة في مواقع بينية (interstitial positions)، او عن طريق خلق شواغر الاكسجين (oxygen vacancies). و هكذا تتصرف ذرات الزنك البينية و شواغر الاكسجين كمانحات للإلكترونات ، و بالتالي تؤدي الى انخفاض في المقاومية الكهربائية للمادة. ان قيم المقاومية الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك محصورة بين الحدين

$[10^{-4}–10^{9}(cm)]$. تتأثر هذه القيم بشكل كبير على المعاملات التكنولوجية technological parameters)) و على وجه الخصوص على المعالجات الحرارية [12].

يوضح الجدول التالي بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد لزنك :

الجدول (1_3): الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك[13] .

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
قيمة فجوة الطاقة الممنوعة	3.1−3.4eV
نوع الناقلية الكهربائية	n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0.28m0
الكتلة الفعالة للثقوب	0.6m0
كثافة عصابة التكافؤ	3.71×10^{18} cm^{-3}
كثافة عصابة النقل	1.16×10^{19} cm^{-3}
السرعة الحرارية للإلكترونات	2.2×107 $cm.s^{-1}$
السرعة الحرارية للثقوب	1.5×10^{7} $cm.s^{-1}$
المقاومية القصوى	10^{6} Ω.cm

7.3.1 الخصائص المغناطيسية:

تدرس الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالمعادن الانتقالية بصورة واسعة في الأبحاث المتعلقة بالخصائص المغناطيسية للمواد كأنصاف النواقل المغناطيسية المخففة و يعرف باسمه اختصارا بالأحرف الأولى باللاتينية (DMS) الهدف هو الحصول على (DMS) ذي مغناطيسية حديدية مع درجة حرارة كوري (درجة الحرارة التي يفقد الجسم عندها خصائصه المغناطيسية) قريبة من درجة الحرارة العادية. يمكن أن تدرج أن أغلبية المعادن الانتقالية في مصفوفة أكسيد الزنك مع المانحات المهمة من (% 5الى % 40) حسب الأيون المدرج، مثلا:

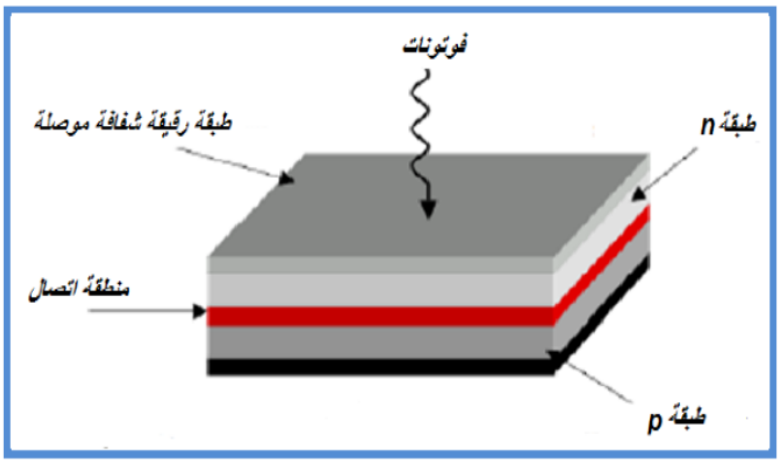
إدماج الكوبالت في مصفوفة ZnO بطريقة الاستئصال بالليزر تبين ترابط فيرو مغناطيسي قوي، مع العلم أن في حالة(Mn) توقع العلماء في الدراسات نظرية الانتقال من ضد الفرو مغناطيسي في حالة ZnO من النوع السالب (n)الى الفرو مغناطيسي من النوع الموجب (p)[14].

8.5.1 التطبيقات المختلفة لأغشية أكسيد الزنك :

بما أن أكسيد الزنك يعتبر من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة و ذو تكلفة منخفضة لوفرته في الطبيعة فقد لقي هذا الأكسيد قدرا كبيرا من الاهتمام [15]، و من بين التطبيقات الصناعية و التكنولوجيا لأكسيد الزنك نذكر منها:

- **الخلايا الشمسية:**

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (1_4) بحيث تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من النوع n و ذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع الضوء، بالإضافة الى ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، و بالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا [16].

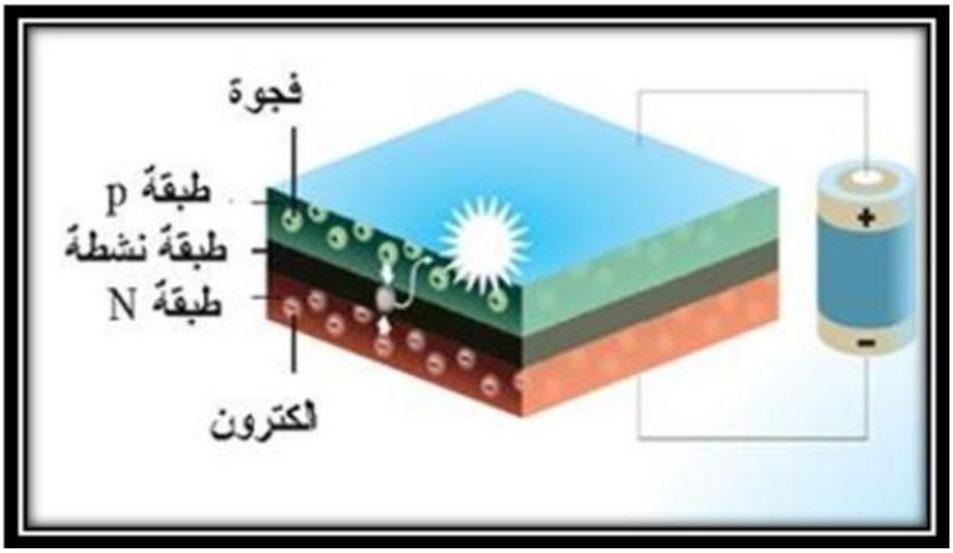


الشكل (1_4): الهيكل الاساسي للخلية الشمسية [17].

- **الصمامات الباعثة للضوء :**

الصمام الثنائي هو اصغر أداة مصنعة من مواد أشباه موصلة متعددة الطبقات الشكل(1_5) يختصر بLED ، حيث يتم في هذه الثنائيات تحويل الطاقة الكهربائية إلى جزيئات الضوء (فوتونات) فهي ذات مردودية عالية مقارنة مع المصادر الضوئية الأخرى التي يتم فيها تحويل معظم الطاقة الكهربائية إلى حرارة و كمية صغيرة فقط إلى ضوء أي عكس عمل الخلايا الشمسية كليا .

يتميز أكسيد الزنك بطاقة إثارة عالية 60meV تمنحه قدرة انبعاث ضوئية جيدة في درجات الحرارة العادية، حيث أن الجهد الكهربائي يدفع الالكترونات من الطبقة n و الفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة و هناك يتم اتحادهما فيتشكل الضوء كما يوضحه الشكل(1_5). يدخل أكسيد الزنك ZnO في تطبيقات ال LED بشكل خاص في التي ينبعث منها الضوء الأزرق حيث يعتمد الطول الموجي للضوء على المادة الشبه موصلة المستخدمة [18].

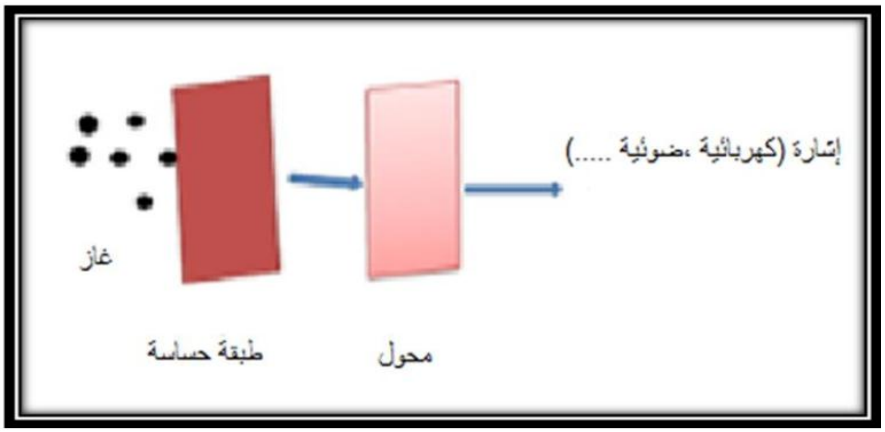


الشكل(1_5): رسم تخططي لخلية LED على اساس طبقات من أنصاف النواقل.

- **حساسات الغاز:**

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات و ذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز- صلب)، و بشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح الحساس بحيث يؤدي تكاثف هذه الجزيئات إلى حدوث تفاعلات أكسدة و اختزال على السطح متسببة في تغير المقاومية الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز (قرينة انكسار) [16،19].

مما ركز الباحثين على تطوير أجهزة استشعار الغازات حيث يعتمد مبدأ الكشف على الغاز فيها بواسطة المادة النصف ناقلة على تفاعلات الأكسدة و الاختزال بين العنصر الحساس و الغاز مما يؤدي إلى تغير الناقلية الكهربائية للمادة كما موضح في الشكل (1_6) حيث تتغير بتغير عدد عيوب الأكسجين في الشبكة البلورية و أيضا على تكوين المحيط البيئي الخارجي للكاشف حيث يمكننا تحديد تراكيز الغازات بدقة أكثر[16، 19].



الشكل(1_6): مبدأ عمل حساسات الغاز[20].

- **المحفزات الضوئية :**

تعتمد المحفزات عامة على عملية التحفيز الضوئي التي تجرى على سطح الجهاز بفضل الشبه موصل و من بين أشباه الموصلات الكثيرة الاستخدام في عملية التحفيز هي

ZnO،TiO_2 ، ..... .

تستند عمليه التحفيز الضوئي على إثارة أنصاف النواقل المكونة للجهاز و ذلك بواسطة أشعة ضوئية قيمة طاقتها اكبر أو تساوي قيمة فجوة طاقة [21]، فمثلا أكسيد الزنك تتم عملية التحفيز بالمعادلة :

$$ZnO + hv(>3.25) \longrightarrow ZnO + h^{+}_{BV} + e^{-}_{BC} \qquad (1.I)$$

فيتم صعود الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل و يتشكل ثقب له شحنة موجبة فتتفاعل الثقوب مع الماء أو الملوثات العضوية المكثفة فوق سطح الشبه موصل تبعا للتفاعلات الآتية:

$$H_2O + h^+_{\text{حزمة التكافؤ}} \longrightarrow OH + h^+ \qquad (2.I)$$

$$h^+_{\text{حزمة التكافؤ}} + \text{ملوث} \longrightarrow \text{ملوث} \qquad (3.I)$$

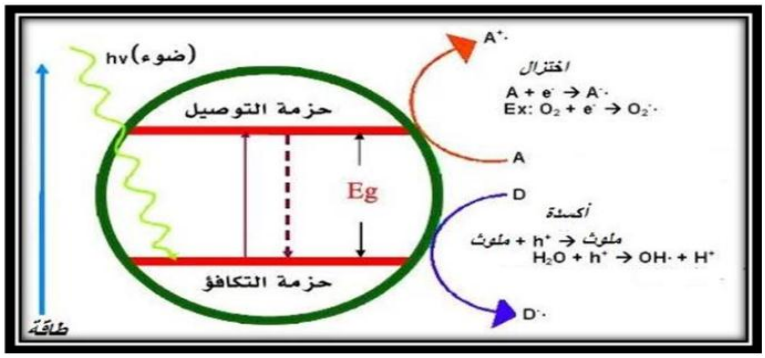
و تساهم جزيئات الهيدروكسيد الناتجة في التفاعلات في تفكيك الملوثات كالأتي :

$$OH + \text{ملوث} \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (4.I)$$

كما يجب النظر إلى تفاعلات إعادة التركيب (إلكترون– ثقب) على سطح الشبه موصل :

$$h^+ + e^- \longrightarrow \text{الحرارة} \qquad (5.I)$$

يعتمد معدل تشكيل زوج (الكترون – ثقب) على تأثير فوتونات المعادلة (1.I) ايضا على شدة الضوء الساقط و الخصائص البصريـة و الفيزيائيـة للمحفز الضوئي ، و سرعة تشكل الازواج و معدل اعادة تركيبهـا تعتمد على عوامل منها عوامل هيكلية في المقـام الاول و هي التكويـن التأصيلي (altaropique) [22]،(أي انها اشكال بلوريـة مختلفة من الجسم الواحد المقابلة لعنصر الكربـون الكيميـائية) و التبلور و معدل التطعيم الايـوني و التعقيد الكيميائي لجزيئاته كلهـا تؤثر على النشـاط الضوئـي للملوث الشكل(1_7) [24,23].



الشكل (1_7): مبدأ التحفيز الضوئي لأنصاف النواقل [24].

9.3.1 استخدامات أكسيد الزنك حسب الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

يعد أكسيد الزنك (ZnO) من المركبات غير العضوية المهمة التي حظيت باهتمام واسع في مجالات الفيزياء و الكيمياء التطبيقية و علوم المواد، و ذلك بفضل امتلاكه مجموعة متميزة من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية، مثل الشفافية البصرية، و فجوة الطاقة الواسعة، و الطبيعة الأمفوتيرية، و النشاط التحفيزي الضوئي. و قد أدت هذه الخصائص إلى تنوع كبير في استخداماته الصناعية و الطبية و التكنولوجية الحديثة.

من الناحية الفيزيائية، يتميز أكسيد الزنك بخصائص بصرية فريدة، إذ يمتلك قدرة عالية على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية مع شفافية ملحوظة في المجال المرئي، مما جعله مادة أساسية في صناعة واقيات الشمس و الطلاءات الواقية و المرشحات الضوئية. كما أن امتلاكه فجوة طاقة واسعة تقارب (3.2 إلكترون فولت) يجعله شبه موصل من النوع (n)، و هو ما سمح باستخدامه في الخلايا الشمسية و الأجهزة الإلكترونية الضوئية مثل الثنائيات الباعثة للضوء (LED) و الحساسات الضوئية. إضافة إلى ذلك فإن بنيته البلورية السداسية تمنحه خاصية الكهروضغطية، الأمر الذي أدى إلى توظيفه في تصنيع الحساسات الدقيقة و المحولات الكهروميكانيكية و الأجهزة الطبية الحديثة.

أما من الناحية الكيميائية، فيتميز أكسيد الزنك بطبيعته الأمفوتيرية، حيث يتفاعل مع الأحماض و القواعد على حد سواء، مما يجعله عنصرا مهما في صناعة المطاط و السيراميك و الزجاج إضافة إلى استخدامه كمحفز في بعض العمليات الصناعية. كما أظهرت الجسيمات النانوية من ZnO نشاطا مضادا للبكتيريا نتيجة لقدرتها على توليد أنواع الأكسجين التفاعلية، و لذلك تستخدم في المستحضرات الطبية و التجميلية و مواد التغليف ذات الخصائص المضادة

للميكروبات. و من جهة أخرى يتمتع أكسيد الزنك بنشاط ضوئي تحفيزي مرتفع، حيث يمكنه تسريع تحلل الملوثات العضوية تحت تأثير الضوء، الأمر الذي جعله مادة واعدة في معالجة المياه و إزالة الملوثات البيئية.

و بناء على ما سبق، يمكن القول إن تعدد تطبيقات أكسيد الزنك يرتبط ارتباطا مباشرا بخصائصه الفيزيائية و الكيميائية المميزة، حيث أسهمت هذه الخصائص في جعله مادة متعددة الوظائف تدخل في مجالات الإلكترونيات الضوئية، و تقنيات النانو و الطاقة المتجددة و الصناعات الطبية و التجميلية. و لا يزال البحث العلمي مستمرا لتطوير استخداماته و تحسين أدائه في التطبيقات المستقبلية [25].

4.1 عنصر النيكل :

تم اكتشاف النيكل (Ni) سنة1751 هو العنصر24 الأكثر وفرة في قشرة الأرض و يشكل حوالي٪3 من تكوين الأرض، كما أنه خامس أكثر العناصر وفرة من حيث الوزن بعد الحديد و الأكسجين و المغنيسيوم و السيليكون حيث ينتمي هذا العنصر إلى المجموعة B–VIII من الجدول الدوري جنبا إلى جنب مع الحديد و الكوبالت و البلاديوم و البلاتين و خمسة عناصر أخرى، يمكن أن يتواجد Ni في حالته الطبيعية بعدة أشكال معدنية مختلفة لكونه عضو في سلسلة المعادن الانتقالية، يكون مقاوم للتآكل عن طريق الهواء و الماء و القلويات ، و لكنه يذوب بسهولة في الأحماض المؤكسدة المخففة، النيكل الطبيعي هو خليط من خمسة نظائر مستقرة و أكثر من تسعة عشر نظيرا غير مستقر. على الرغم من أنه يمكن أن يوجد في العديد من حالات الأكسدة المختلفة، إلا أن حالة الأكسدة السائدة في ظل الظروف البيئية هي

Ni (II) و رغم وجوده في حالة التكافؤ + 2إلى أن التكافؤات الأخرى (− 3+ ،1+ ،1و + 4) مصادفة أيضا، و إن كانت أقل تكرارا [26].

الشكل (1_8): عنصر النيكل.

1.4.1 الخصائص الفيزيائية للنيكل :

النيكل معدن صلب و قابل للسحب و هو موصل جيد للكهرباء و هو غير قابل للذوبان في الماء و معدن ثقيل غير محرور كما ان درجة انصهاره العالية و مقاومته للتآكل تجعله مناسبا للتطبيقات ذات درجات الحرارة العالية [27]، و هو فلز ابيض فضي لامع في شكله الكتلي ، مقاوم للتآكل عن طريق الهواء و الماء في درجات الحرارة العادية و مع ذلك فانه مسحوق النيكل يتفاعل مع الهواء و قد يشتعل تلقائيا لهذا العنصر خصائص معدنية نموذجية يمكن لفها بسهولة و سحبها الى سلك و تزويرها وصقلها ، كما انه ذو مغناطيسية حديدة و موصل جيد لكل من الحرارة و الكهرباء [28].

فيما يلي جدول يلخص الخواص الفيزيائية للنيكل[27_28].

الجدول (1_4): بعض الخواص الفيزيائية للنيكل.

الخواص	القيمة
العدد الذري	28
الوزن الذري	58.6934u
درجة الانصهار	1455°C
درجة الغليان	2913°C
الكثافة	8.908 cm^3/g
الموصلية الكهربائية	$1.43\times 10^7 s/m$
اللون	أبيض – أبيض فضي
الصلادة(فيكرز)	400 فهرنهايت

2.4.1 الخصائص الضوئية للنيكل:

تمت دراسة الخصائص الضوئية للنيكل من خلال قياسات الانعكاس و الامتصاص في نطاقات الطول الموجي المختلفة ، تبين من البيانات ان ثوابت الانكسار n و معامل الامتصاص k تعتمد على التردد و درجة الحرارة ، و تعكس تأثير الالكترونات الحرة في المعدن على تفاعله مع الضوء. كما اظهرت القياسات الحديثة باستخدام ellipsometry قيما دقيقة للثوابت البصرية لنيكل في نطاقات الاشعة فوق البنفسجية و حتى قرب تحت الأحمر [29]. و من خصائصه :

- **الانعكاس والامتصاص:**

كما يتضح من الجدول (1_5) تعتمد انعكاسية النيكل المصقول بشدة على الطول الموجي ، أي انه يزيد مع زيادة الطول الموجي [30].

الجدول(1_5): انعكاسية النيكل [30].

النطاق الطيفي	الطول الموجي µm	انعكاس الايونات %	النطاق الطيفي	الطول الموجي µm	انعكاس الايونات %
فوق بنفسجي	0.10	~10	فوق	2.0	83.5
	0.30	41.3	الحمراء	3.0	87.0
المجال المرئي	0.55	64.0		4.0	~90

يوضح الجدول (1_6) معامل الانكسار n و معامل الامتصاص k للنيكل النقي لعدد من الاطوال الموجية [30].

الجدول (1_6): معامل الانكسار n ومعامل الامتصاص k للنيكل بأطوال موجية مختلفة [30].

الطول الموجي A°	N	K	الطول الموجي A°	N	K
4200	1.42	1.79	7500	2.19	1.99
4358	1.41	2.56	7800	2.13	4.43
4600	1.40	2.77	8600	2.24	4.69
5000	1.54	1.93	9400	2.45	4.92
5400	1.54	3.25	10000	2.63	2.00
5461	1.66	3.39	12500	2.92	2.11
5780	1.70	3.51	15000	3.21	2.18
5800	1.70	1.98	17500	3.45	2.25
6200	1.82	1.99	20000	3.70	2.31
6600	1.95	1.98	22500	3.95	2.33
7000	2.03	1.97			

- **الانبعاث (الإصدار):**

طيف انبعاث النيكل معقد للغاية و يحتوي على الالاف من الخطوط الفردية الأقوى هو A° ، تم جدولة حوالي 500 من اهم الخطوط الطيفية في النطاق الموجي A° 200_ 10000 [31].

و يعتمد انبعاثية النيكل مثل المعادن الأخرى على طبيعة السطح (مثل وجود اغشية الاكسيد) و درجة الحرارة ، تزيد سعة الانبعاث الاجمالية خطيا تقريبا من 0.045 عند C° 25الى 0.19 عند C°1000 ، قيم في حدود C°1000_1300 [30].

5.1 أكسيد النيكل:

أكسيد النيكل هو مركب غير سام [31] له الصيغة NiO ، يمكن الحصول عليه على شكل مسحوق بلوري أخضر، و يكون في بعض الأحيان غير متكافئ و يرجع ذلك الى التغير في اللون من الأخضر الى الأسود لوجود الشاردة Ni^{+3} الناتجة عن المواقع الشاغرة للNi و هذا يؤدي الى توصيلية من نوع p، حيث يملك فجوة طاقة عريضة تتراوح بين 3.5eV _4eV و يعتبر من اهم الاكاسيد بسبب استقراره الكيميائي الممتاز [32]، من مصادره النترات الكلوريد و الاسيتات يستخدم في العديد من المجالات التكنولوجية الكثيرة مثل : البطاريات و النوافذ الذكية و حساسات الغاز و غيرها من التطبيقات الأخرى[33].

1.5.1 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل:

يمكن الحصول على أكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق بلوري اما اخضر او اسود ذو كثافة ($6.67g/cm^3$) و وزن جزيئي(842.87g/mol) و درجة انصهاره(1984° C)[34]. ان اغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجه و هي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري ومن اكاسيده (Ni_2O_3) و يسمى(أكسيد النيكل الأسود) و يكون صلبا بلوريا و نقطة انصهاره (600°C) و يستخدم تصنيع املاح النيكل و محفزات النيكل [35]. الجدول التالي يبين اهم خصائص أكسيد النيكل [36].

الجدول(1_7): بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل [36].

الخاصية	المقدار
متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28.35g
الكتلة الحجمية	$6.72g/cm^3$
درجة حرارة الانصهار	2363K°
الكتلة المولية	$74.6928g/cm^3$
نوع نصف النافل	P
الذوبانية في الماء (Mg/L)	1.1 عند 20°C
انتالبي التشكيل في 298 K	−240kJ/mol a atom

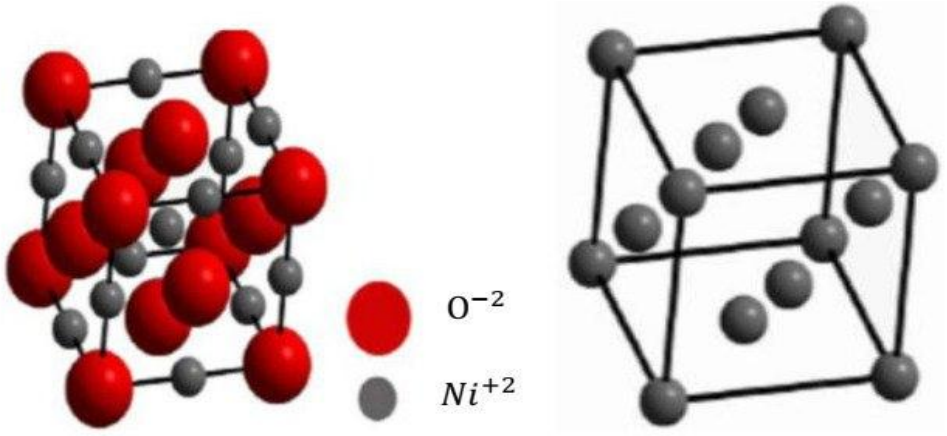
2.2.2 الخصائص البلورية و الهيكلية لأكسيد النيكل :

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته NiO ، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متمركز الأوجه و هو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) [36]، له زمرة فضائية [37]. الخصائص الرئيسية لبلورات هذا الاكسيد تتلخص في الجدول(1_8) [38] .

الجدول (1_8): الخصائص البلورية لأكسيد النيكل .

ثابت الشبكة (A°)	A=4.177
حيز المجموعة	Fm3m
الاحداثيات (Z)	4
الكثافة الحجمية (g/cm3)	6.72_ 6.67

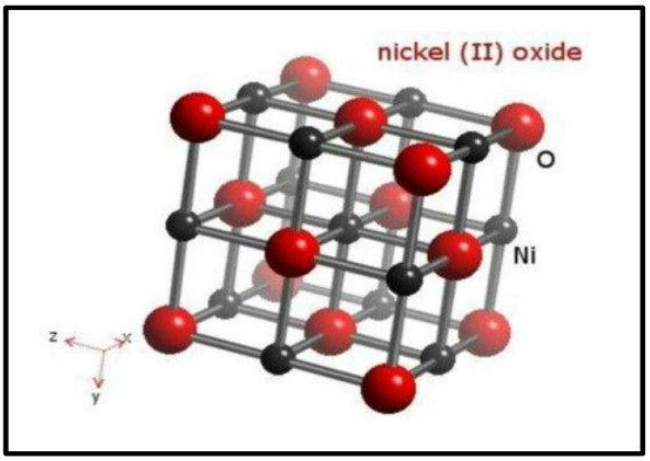
يكون تكافؤ النيكل (Ni^{+2}) و الاوكسجين(O^{-2})،تحتل هذه الايونات المواقع ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل (1_2):



(A) النيكل. (B) أكسيد النيكل.

الشكل(1_9): البنية البلورية لأكسيد النيكل [39].

تحتل ذرة الاكسجين الموقع (0, 0, 0.5) اما ذرة النيكل فتحتل الموقع (0 ,0 ,0)، و المستوي (100) هو مستوى مشترك يتألف من Ni (50%) و(50%) من O , اما المستوي (111) فهو بالتناوب ، و الوجه (111) قطبي و بالتالي فهو غير عكس الوجه(100) الذي يعتبر غير قطبي اذن فهو مستقر[40] .



الشكل(1_10): هيكل أكسيد النيكل [41].

و الجدول (1_9) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [41].

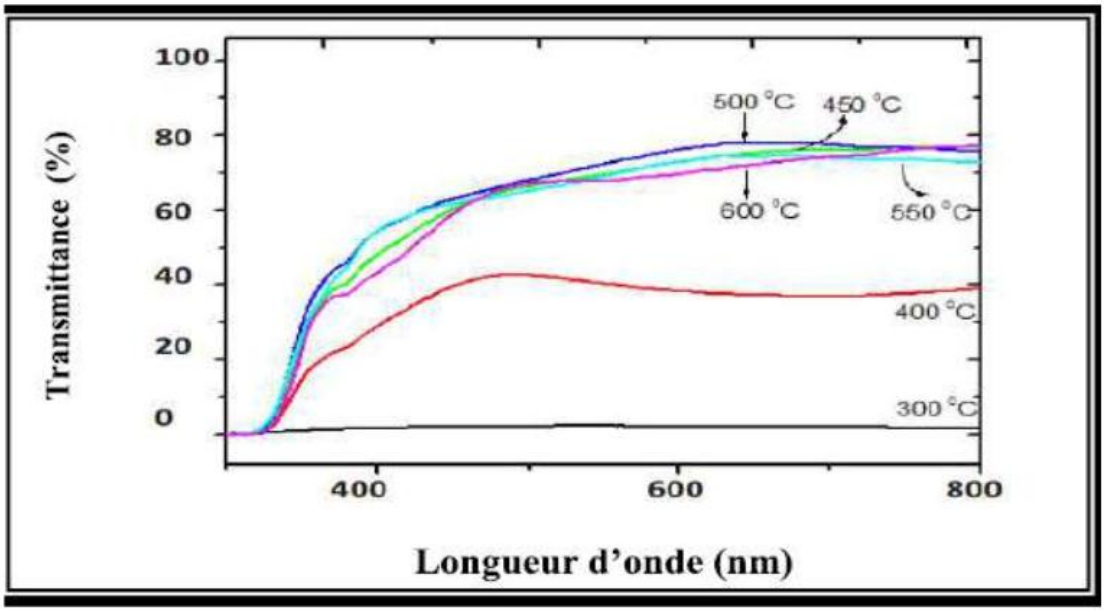
الجدول (1_9): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [41].

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	
(A°)	90	

3.5.1 الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل:

مركب اكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة الفوق البنفسجية و المرئية (uv) و تحت الحمراء القريبة [42] و قدرت فجوة الطاقة الى نحو 4ev و قرينة الانكسار 2.33 لفتونات الطاقة 2ev [43].

حسب العالمان (فونتي) A.Ventr و (بوض) R.Both ، وجدت النفاذية للأشعة فوق البنفسجية و الضوء المرئي من خلال طبقة اكسيد النيكل الرقيقة تعتمد بشكل كبير على الوقت و درجة الحرارة و الاكسدة و اشارا الى النفاذية ليست كبيرة 350°C اما بالنسبة لطبقات Ni فتتأكسد لمدة 2.5 ساعة في درجة حرارة C ° 450 يصل كحد اقصى بين% 70 و 80% في نطاق الموجي (500 nm _ 100 nm) [44]. كما يوضحه الشكل التالي :



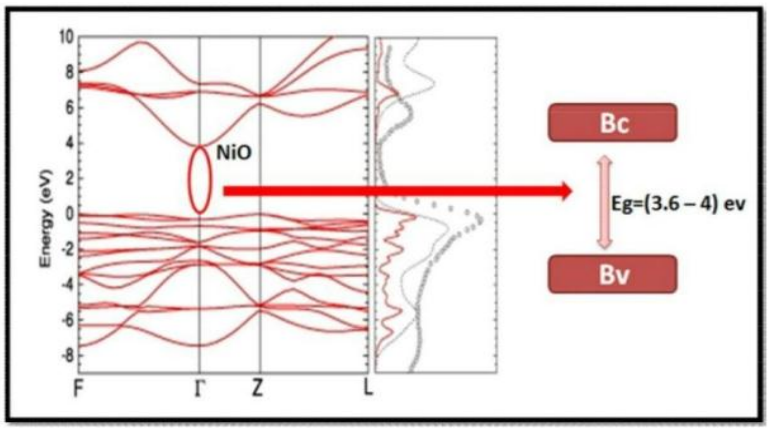
الشكل (1_11): اطياف النفاذية على طبقة (NiO) في درجات حرارة مختلفة خلال 2.5 ساعة [44].

الجدول(1_10): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل [36].

النفاذية T	40%-80%
معامل الانكسار n	2.33

3.5.1 الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل :

في الواقع اكسيد النيكل هو عازل بفجوة نطاق مقاسة بصريا من 3.6 الى 4eV (الشكل1_12) لكن عيوبه الهيكلية تجعله اشباه موصلات في درجات حرارة عالية. زعم ان الفجوة الضوئية تتشكل بين الكترونيات يجند و حالات التبادل الالكتروني المعدنية 3d و لقد تم توطين الالكترونات d و يتم التوصيل في ناقات 2p للأكسجين O اصغر طاقة التأين التي تمثل الفجوة الضوئية ليست بصورة ثقب واحد بل تؤدي الى حالة ثقوب كثيرة للجسم [45].



الشكل(1_12): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل NiO [46].

3.5.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

اكسيد النيكل هو شبه موصل من نوع P تتراوح موصليته بين $10^{-2}\Omega cm$في500K و Ωcm 10^{-1} في30 K، مكون من ايونات Ni^{+2} وO^{-2}، فعند تحضيره و في حالة وجود فائض من

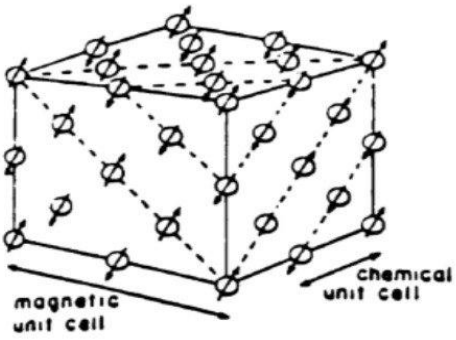
الاكسجين فانه يكتسب الصيغة$Ni_{0.97}O_{1.0}$، و الموصلية الكهربائية تتغير بتغير لون الشريحة (اسود، بني)[40]، و يمكن ان نلخص هذه الخصائص في الجدول التالي :

جدول(1_11): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [40].

الناقلية $\sigma(\Omega cm)^{-1}$	اقل من 10
الحركية $\mu(cm^2/V.s)$	1_0.1
تركيز حاملات الشحنة $n(cm-^3)$	$10^{18}_10^{19}$
فجوة طاقة ممنوعة $E_g(eV)$	4_3.6
ثابت العزل الكهربائي ε	11.9

6.2.2 الخصائص المغناطيسية لأكسيد النيكل :

أي تعديل في التركيب البلوري مع درجة الحرارة هو في الواقع مترابطة مع الخصائص المغناطيسية لNiO. درجة حرارة نيل هي درجة الحرارة التي تتغير عندها المقاومة المغناطيسية الى البارا مغناطيسية ، أكسيد النيكل مضاد مغناطيسي في درجة حرارة الغرفة و مغناطيسي فوق درجة حرارة نيل T_N=250C°. عند درجة حرارة اعلى من T_N يكون هيكل البلورة مكعبا بينما ادناه T_N يصبح الهيكل الشبكي مشوها الى شكل معين السطوح، يتكون هذا التشويه من النقص في الهيكل المكعب على طول (111) محاور [47]. حيث تم التحقق من صحة تكوين الدوران في النيكل باستخدام عمل حيود النيوترون [47]. كما يوضحه الشكل التالي :



الشكل(1_13): ترتيب دوران أيونات النيكل في أكسيد النيكل [47].

7.2.2التطبيقات المختلفة لأغشية النيكل:

أكسيد النيكل هو أكثر أكاسيد المعادن اهتماما لتعدد تطبيقاته أهمها [48]:

- ✓ مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية و المتحسسات و الأجهزة المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات و المرشحات و الطلاءات غير العاكسة .
- ✓ في صناعة الخزف الكهربائية مثل الترمستورات .
- ✓ في تلوين النظارات و التزجيج .
- ✓ تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية و الالكترونية .
- ✓ تستخدم في أجهزة الاستشعار الغاز و خلايا الوقود .
- ✓ يستخدم كورقة الكترونية في أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية .
- ✓ المقاومات التي تعتمد على درجة الحرارة (NTC).

الشكل(1_14): تطبيقات أكسيد النيكل[49].

8.2.2 استخدامات أكسيد النيكل حسب الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

يمتلك أكسيد النيكل تطبيقات مختلفة حسب خصائصه نذكر منها[50]:

- **خصائص مغناطيسية:** يستعمل كمحفز في الطاقات المغناطيسية عالية الكثافة، مادة مغناطيسية مضادة و مقاومات مغناطيسية كما يستخدم في صناعة المغناطيس.
- **خصائص بصرية:** صمام ثنائي عضوي ينبعث منه الضوء.
- **خصائص كهربائية:** قطب موجب في البطارية، محفز كهربائي، في بطارية نيكل الحديد و المعروفة أيضا بطارية أديسون و قد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابله لإعادة الشحن و كذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- **خصائص كيميائية:** يستخدم في المينا، مواد تخزين أيونية واعدة من حيث الاستقرار الدوري، في التزيين كصبغة، كمتحسس للغاز و في المستشعرات الكيميائية، صناعة الأجهزة و الأوعية الكيميائية .

9.2.2 الدراسات السابقة التي أجريت على أغشية أكسيد النيكل :

تم استخدام مواد أكسيد النيكل في الشرائح الرقيقة و كذلك الاشكال المطعمة و غير المطعمة لمساحيقه من قبل العديد من الباحثين تحت ظروف متنوعة بتقنيات مختلفة، من بين هذه البحوث نذكر:

- **Nibras,(2010)**.[51] قامت الباحثة نبراس بتحضير غشاء أكسيد النيكل NiO على قواعد زجاجية نظيفة مسخنة بدرجة حرارة 498K و بسمك ($1451.8\ A^{\circ}$) بطريقة الرش الكيميائي الحراري. أطياف الاشعة المرئية فوق البنفسجية للأغشية و درست باستخدام حسابات الامتصاص البصري و التي اخذت من المنطقة الطيفية من300nm الى 1100 nm. كما درست أيضا أطياف النفاذية و الانعكاسية للأغشية في المنطقة المرئية فوق البنفسجية،

UV–VIS. و من هذه الاطياف تم حساب الثوابت البصرية مثل فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح و الممنوع و معامل الامتصاص و معامل الخمود و معامل الانكسار و التوصيلية الضوئية . اظهر الغشاء نفاذية عالية بحدود (87%_55~)، و قيم امتصاص عالية في المنطقة فوق البنفسجية التي سوف تنخفض بسرعة في المنطقة المرئية /تحت الحمراء . قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح 3.694 eV و للانتقال المباشر الممنوع 3.653 eV.

- **Zaho،(2011) وآخرين**.[52] قام الباحث و فريق بحثه بترسيب الأغشية الرقيقة NiO المشبعة بالنحاس بواسطة الترسيب الكهروكيميائي (الترسيب الكاثودي) على ركائز زجاجية مطلية بالفلور (FTO.F: SnO_2) من المحاليل العضوية من نتائج XRD أكدوا أن الأفلام كانت غير متبلورة أو قصيرة المدى مرتبة من حبيبات ال NiO و كان لها وجه مكعب . وجدوا أن الفيلم الذي يحتوي على نسبة مولارية من النحاس – النيكل تبلغ 8 له خصائص كهربائية أفضل EC مقارنة بأغشية عالية الجودة تعززEC غير المغطاة و أظهرت أن الأفلام المطعمة بالنحاس أن خصائص NiO و التي يمكن ان تعزز التطبيق المحتمل للEC.
- **Balu،(2012) وآخرين**.[53] حضروا الاغشية الرقيقة من أكسيد النيكل باستخدام موليات مختلفة من كلوريد النيكل على ركائز زجاجية منظفة بالموجات فوق الصوتية محفوظة عند 350C° بواسطة تقنية رش مبسطة و اقتصادية باستخدام رذاذ العطر. في هذه التقنية اعتمدوا على الانحلال بالضغط الهيدروليكي بدلا من ضغط هواء الضاغط كما في تقنية الرش التقليدي. و قد كشفت دراسة حيود الاشعة السينية ان الاغشية ذات طبيعة متعددة البلورات وببنية مكعبة. تم حساب محددات البنية الدقيقة من بيانات XRD. كشف تحليل منحنيات الامتصاص مقابل الفوتون عن انتقال غير مباشر وتناقص فجوة النطاق مع زيادة تركيز المحلول. و قد أظهرت

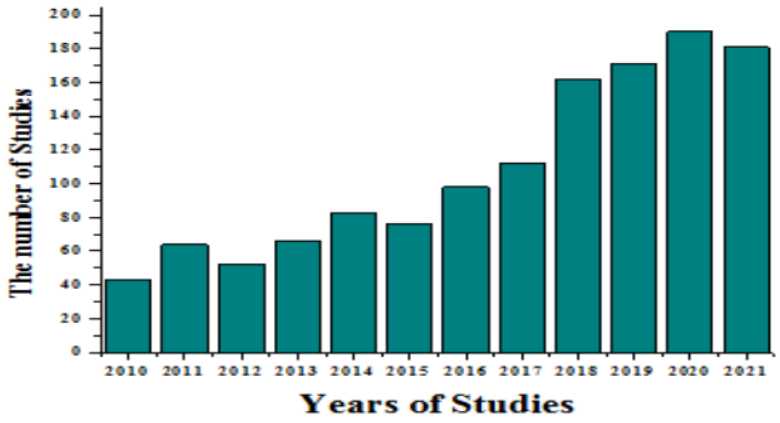
قياسات المقاومة الكهربائية أن مقدار معامل مقاومة درجة الحرارة للأغشية المطلية بـ0.2m كان منخفضا جدا(1.34×-10^{-3}/ K). و قد تبين أن جميع الخصائص المذكورة أعلاه التي تم الحصول عليها بهذه التقنية المبسطة يمكن مقارنتها الى حد مع خصائص الرذاذ التقليدي.

- **Tareq،(2014)**.[54] قام الباحث بإعداد اغشية رقيقة نانوية لأكسيد النيكل (NiO) على قواعد من الكوارتز باستخدام ليزر نيديومياك النبضي ذو الطول الموجي (nm532)، تغيرت درجة حرارة التلدين من(200_400) C°. و قد أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات طبيعة بلورية، كما أدى زيادة درجة حرارة التلدين الى زيادة في الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد النيكل. و قد درس طبوغرافية السطح باستخدام المجهر الالكتروني الماسح و مجهر القوى الذرية. بزيادة درجة حرارة تلدين ازداد الحجم الحبيبي، حيث تراوحت قيم الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد النيكل nm(40 و10.23) عند درجات حرارة تلدين C° (200،300،400) على التوالي أيضا أدت زيادة درجة حرارة التلدين الى نقصان خشونة السطح للأغشية المحضرة . حيث تراوحت قيم الخشونة لأغشية أكسيد النيكلnm(13.5،7.8،5.5) عند درجات حرارة تلدين C°(200،300،400) على التوالي. كذالك درس الخصائص البصرية بواسطة مطياف النفاذية للأشعة المرئية و فوق البنفسجية. حيث أظهرت النتائج نفاذية أعلى من 92% عند مدى الطول الموجي.
- **Gomma،(2016) و آخرين**.[55] حضروا اغشية أكسيد النيكل الرقيقة عن طريق ترسيب الحمام الكيميائي و التحلل الحراري بالرش الكيميائي من نفس المادة الأولية على الركيزة الزجاجية. الاغشية الرقيقة التي تم رشها من NiO هي متعددة البلورات في بنية الطور المكعب مع (111) الاتجاه المفضل. بينما تم إيداع الحمام الكيميائي كمرحلة هيدروكسيد النيكل و ينتقل الى متعدد الكريستالات NiO مع التلدين. أغشية الملدنة عبارة عنNiO متعدد البلورات مع بنية الطور

المكعب و اتجاه مفضل(200). و احتوت الأفلام المرشوشة على نفاذية بصرية في المنطقة المرئية 70 و 46%، على التوالي ، وعلى فجوة النطاق البصري 3.54 و3.62eV، على التوالي. يمكن استخدام أغشية NiO الرقيقة المرشوشة كمواد شفافة في تطبيقات الالكترونيات غير المرئية.

- **(2020)،Rajagembu و آخر**.[56] قاما بإجراء الترسيب الكهروكيميائي لأغشية أكسيد النيكل الرقيقة على ركيزة أكسيد القصدير. باستخدام طريقة فرق الوزن لتقدير قيمة سمك الاغشية المترسبة . و أظهرت الخصائص الهيكلية ان الأفلام المترسبة لها طبيعة متعددة البلورات . و أيضا أظهرت الخصائص البصرية ان الأفلام المعدة لها قيمة فجوة نطاق حوالي 3.32 eV .
- **(2021)، Patil و اخرين**. [57] صنعوا اغشية النيكل (Ni) المترسبة في الحمام الكيميائي على ركائز زجاجية و تأكسدها في الهواء عند درجة حرارة 300 C لمدة ساعتين للحصول على اغشية NiO الرقيقة . و قد اجروا الدراسات الهيكلية و المورفولوجيا لأفلام Ni و NiO باستخدام XRD و SEM على التوالي . كما تم تأكيد التركيب البلوري لأكسيد النيكل بقمم (111)، (200) (220). قد لاحظوا رقائق مثل مورفولوجيا السطح . و أظهرت الاغشية الرقيقة مؤكسدة الالتصاق اكثر من الاغشية المعدنية الرقيقة . كما تمت دراسة تأثير زمن الترسيب على الالتصاق .

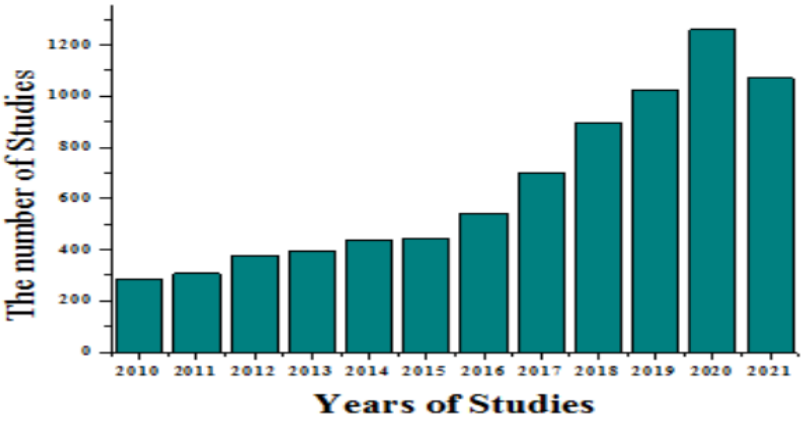
الشكل المقابل يمثل تلخيص للدراسات المنجزة سابقا على NiO الغير مطعم في شكل أعمدة بيانية:



الشكل(1_15): أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على NiO الغير المطعم .

- **Hameed,(2020) و أخرين**.[58] قاموا بترسيب أغشية رقيقة من اكسيد النيكل النقي و المطعمة ب Ag على ركائز زجاجية بتراكيز مختلفة (0.1,0.2,0.3,0.4%Wt) بتقنية الترسيب بالليزر النبضي في درجة حرارة الغرفة . قاموا بتلدين هذه الاغشية عند درجة حرارة. 450°C و درست الخواص التركيبية و البصرية للأغشية الرقيقة المحظرة . وجد ان عملية التلدين ادت الى زيادة نفاذية الاغشية المترسبة . ايضا وجد ان النفاذية تزداد مع تركيز المطعم من الفضة في اغشية NiO المترسبة . و قد انخفضت الفجوة في الطاقة الضوئية من 3.5 الى 3.2 eV مع زيادة تركيز المطعم الى % 0.4.

الشكل المقابل يمثل تلخيص للدراسات المنجزة سابقا على NiO المطعم في شكل اعمدة بيانية:



الشكل(1_16):أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على NiO المطعم.

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرفنا على مفهوم الاكاسيد (الزنك و النيكل)، و تطرقنا الى أهم خصائصهم البنيوية و الكهربائية و المغناطيسية بالإضافة الى الخصائص الضوئية. كما تم تدعيم هذا الفصل بمجموعة من الدراسات التي أنجزت سابقا على أكسيد النيكل و أكسيد الزنك.

المراجع :

[1]: د. بومدين." تحضير وتحليل المواد النانوية لكبريت الزنك ZnS " مذكرة ماستر أكاديمي . جامعة الوادي (2019).

[2]:Greenwood, N.N.Earnshaw, A.(1997). Chemistry of the Elements nd ed). Butterwoeth – Hememann. (2)

[3]: Well A.F(1984) Structural Inorganic chemistry th.edition p1277 Onford .science pub licatons.

[4]: E.D.Palik. (ED), Handbook of optical constants of solide, Academic Press, 1985.

[5]: Introducton to Nanomaterial " H. Hofmann powder Technology Labor Laborator, IMX,EPFL,Version 1Sept 2009.

[6]: E.M.Bachari, G.Baud, S.Ben Amor, M.Jacquet, Thin Solid Films, Vol 348(1999).

[7]: H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish,“ Semiconducting Transparent Thin Films” , Institute of Physics Publishing, Bristol , (1995).

[8]: Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700.

[9]: م.فلاح, م.عاشوري , م.بن حميدة ,ر. بن مبروك." تأثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري" . مذكرة ماسنر أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة 2020 .

[10]: "م" فردي. "ر" حفظ الله ."م" زاوي. تحضير ودراسة الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة الزنك (ZnO). مذكرة ماستر, جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي, تبسة. 2025 .

[11]:Ozgur, Y.I.Alivov,C.Liu,A.Teke,M.A.Reshchikov, S.Dogan,V.Avrutin, S.J.Cho,and H.Morkoc, " A Comprehensive review of ZnO materials and devces ". Journal of Applied Physics , Vol. 98,041301(2005).

[12]: Yang L. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2012, 149.

[13]: L.Heriss, Elaboration et caracterisation de couches mines doxyeds Metallques destinees a des appliicatons optoelctroniaues These de Doctorat en Sciences, Unversite Larbi Ben Mhidi-Ourn El Bouaghi (2016).

[14]: F. Ng; Cheng-Chin; M. Roslin; Z. H. Gu.T. Z. Fahidy; Journal of physics D: Applied. Physisics, 31(1998).

[15]: ع. سميحة، دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2020.

[16]: N. Bouhssira ; «Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc

Par Evaporation Et par Pulverisation Magnetron Et Etude De LeursProprietes» ; Thése De Doctorat, Universite Constantine1 ; (2013).

[17]:Des Films Minces H.Sefardjella ; «Propriétés Opto-Electriques

Du Dioxyde D'étain» ; Thése De Doctorat ; Universite 20 Aout 1955-Skikda ; (2015).

[18] : رحماني سليمة . واسع جهاد." تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي (2017).

[19] :K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan ; K. Sankaranarayanan ;

C. Sanjeeviraja Materials Chemistry And Physics ; Vol 85 ; P257 ; (2004).

[20] :C. TROPIS," Couches minces d'oxydes spinelles et de Nanocomposites spinelle – CuO a propriétés semi-conductrices

destinées a la réalisation de capteurs de gaz ", thèse de Doctorat

Université Toulouse III – Paul abatier, (2009).

[21]:H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E Schmid, F. Levy, J. Appl

Phys. 75 (1994) 2042 .

[22]:Liu Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées

par la pulverization cathodique en continu", Thèse de Doctorat, Université du littoral côte d'opale (2012).

[23] :HEIDER DEHDOUH, "Propriétés physico–chimiques des

Couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration," Thèse mémoire de magister, universite mentouri-constantine, 2009.

[24]: C. B. Almquist, P. Biswas, Journal of Catalysis.212(2002)145

[25]: Messai, R. Photocatalytic Application of ZnO Nanoparticles]

University of El Oued.

[26]: Cempel, M. and G. Nickel (2006). "Nickel: a review of its sources and environmental toxicology." Polish Journal of Environmental Studies15(3).

[27]: Everhart, j (2012) . Engineering properties of Nickel and nickel allays Springer Science & Business Media.

[28]:Fay, M (2005) .Toxicological profile for nickel, Agency for Toxic substances and Disease Registry.

[29]: Optical constants of copper and nickel as a function of temperature I phys. Rev . B .

.[30]:Volk, K. E. and R. Ergang (1970). Nickel und Nickel legierungen:

Eigenschaftenund Verhalten, Springer.

[31]: M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, H. Ezzaouia "Synthesis and characterization of nickel oxide thin films deposited on glass substrates using spray pyrolysis",Appl Surf Sci 2014,308:199-205.

[32]: Guo Wen, Hui KN, Hui KS. High conductivity nickel oxide thin films by a facile sol-gel method. Mater Lett 2013;92:291-5.

[33]: س. رحماني، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة 201(321.)

[34]:F.Saadaty, A.R.Grayeli,and H,Savaloni,"Dependence of the optical Properties of NiO thin films of film thickness and nono – nstructure" Journal of Theoretical and Applied physics,vol.5,no .13,p.22(2010).

[35]: A.M.Bakry and S.A.Mahmud,"Effect of substrate Temperature on the optical dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", Saudi International Electronics,Communications and Photonics Conference (SIECPC), Riyath,pp. 1.7,(2011).

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

[37] : PARK, DaeHoon.Thése de doctor at. “Optimization of nickel oxide based electrochromic thin films”, Université de BORDEUX 1.2010.

[38]: Benzarouk Hayet," Synthése d’une oxide transparent conducteur (OTC)par pulverization chimique(ZnO,NiO)", Thése de MAGISTER Université Badji Mokhtar Annaba,(2008).

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

[40]: عـ. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد(Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2017 .

[41]: A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO-TiO2 layers and devices built with them, Doctoral thesis, University of Saarland, Germany, 2006.

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

[43]: P.Kofstad, «defect and transport properties of nickel oxides », oxidation of metals,springer,1995.

[44]: André Venter, Johannes R.Botha, «Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications »,Research Article (2011) 1-6.

[45]: Mr. Mebrouk GHOUGALI , "Elaboration and Characterization of nanostructuring NiO thin films for Gas Sensing Applications Doctorate of Science in: Physics ,University of Mohamed khider, Biskra, 2019.

[46]: S. Benhamida, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse", Doctoral Thesis, Biskra University, (2018), Algeria.

[47]: Z. Zhiwie, Oxygen reduction lithiated nickel oxide as catalyst and catalyst support, PhD thesis case Western Reserve university, 1993.

[48]: ر. صديق عبد الستار الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة لأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " رسالة بكالوريوس ، جامعة الديالي ، 2011.

[49]: P, Dae Hoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, Thèse de doctorat, L'Université Bordeaux 1, 2010.

[50]: O. Chaima, L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les proprieties physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).

[51]: Nibras F. Al.Shammary, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, Journal of kufa- Physics, 2 1 (2010) 2.

[52]: L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wan, Z. Dang, M. Song, Optical and

electrochemical properties of Cu-doped NiO films prepared by electrochemical deposition, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 3974-3979.

[53]: A.R. Balu,V. S.Nagarethinam, N. Arunkumar,M. Suganya, " Nanocrystalline NiO thin films prepared by a low cost simplified spray technique using perfume atomizer ", Journalof Electron Devices, vol.13, pp. 920-930.(2012).

[54]: H.S. Tareq, Study the Effect of Rapid Thermal Annealing on Thin Films Prepared By Pulse Laser Deposition Method, Eng. &Tech. Journal, 32 3 (2014) 444-452.

[55]: M.M. Gomaa, , M. Boshta, , B.S. Farag, M.B.S. Osman, Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical

bath deposition and by spray pyrolysis techniques, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 27 (2016) 711-717.

[56]: R Perumal, S Thanikaikarasan" Thickness, structural and optical properties of electrodeposited NiO thin films" Materials Today: Proceeding 33 (2020) 3989-3992.

[57]: P.K. Salokhe , S.S. Shetti , V.D. Patil , T.R. Patil, R.M. Nille, A.B. Chougale, K.T. Gurav, R.B. Sutar , A.A. Jatratkar , G.G. Chougale , J.B. Yadav , B.M. Mohite , S.M. Bargir, Rahul B. Patil, Sikandar H. Tamboli" Study of physical properties of chemical bath deposited nickel oxide thin films" Materials Today: Proceedings 43 (2021) 2810-2813.

[58]: M A. Hameed, O A. Ali, Sarmed S.M. Al-Awadi"Optical properties of Ag-doped nickel oxide thin films prepared by pulsed-laser deposition technique" Optik-International Journal For Light and Electron Optics 206 (2020) 164352.

الفصل الثاني : طرق الترسيب و المعاينة للطبقات الرقيقة

1.2 المقدمة :

ان التطور الحاصل في مجال تحضير الاغشية أدى الى تنوع البحوث الخاصة بدراسة خواصها و تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات عالية من النقاوة و الدقة و السيطرة على سمك الغشاء و تجانسه يتطلب منظومات و اجهزة دقيقة و معتمدة تحتاج الى تكاليف باهظة ، مما ادى الى البحث عن طرق أقل تكلفة و تعقيد منها طريقة التحلل الكيميائي الحراري للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة للدراسة [1]. فما هو مفهوم الأغشية الرقيقة و ماهي طرق ترسيبها؟

2.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية الرقيقة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، حيث بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van Der Waals) أو تتفاعل معها كيميائيا. تكون هذه الجسيمات إما ايونات أو جزيئات و قد تكون ذرات، و بالنسبة لوسط النقل يكون إما صلب أو سائل أو غاز أو في الفراغ [2].

- **حالة وسط النقل الصلب:**

في هذه الحالة تكون المادة المراد ترسيبها في تماس مع الركيزة، حيث تنتشر جسيمات المادة على الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة، عادة ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية[3].

- **حالة وسط النقل السائل:**

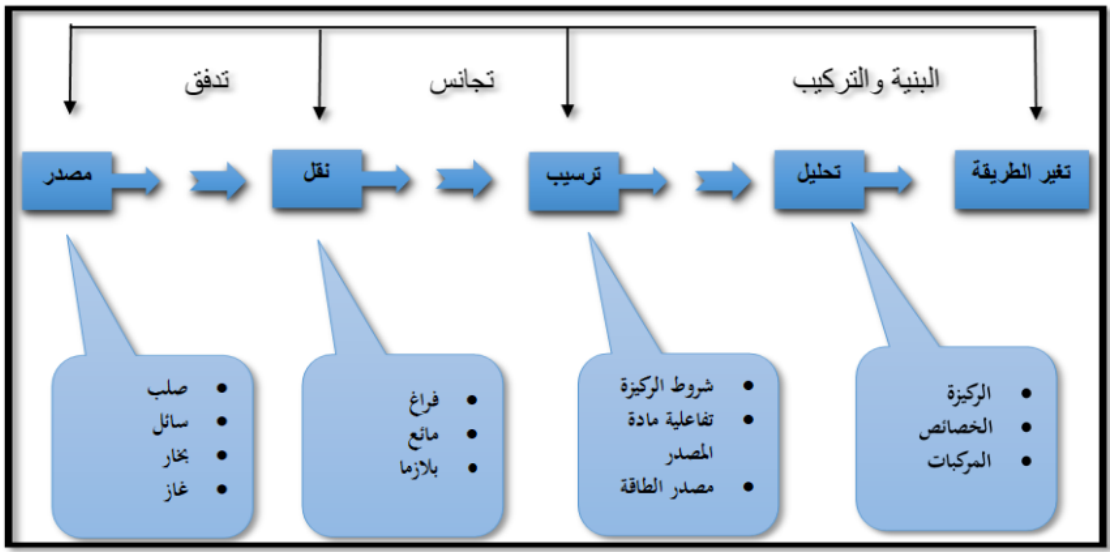
في هذه الحالة تتنوع طرق الترسيب لهذا تمتاز بسهولة استخدامها مثلا نذكر طريقة هلام–سائل (Sol–Gel)[4]، و أيضا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)[5].

- **حالة وسط غازي أو فراغ :**

تتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي و الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين)[6].

تجدر الإشارة الى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة الى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [7].

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



الشكل (2_1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [8].

3.2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

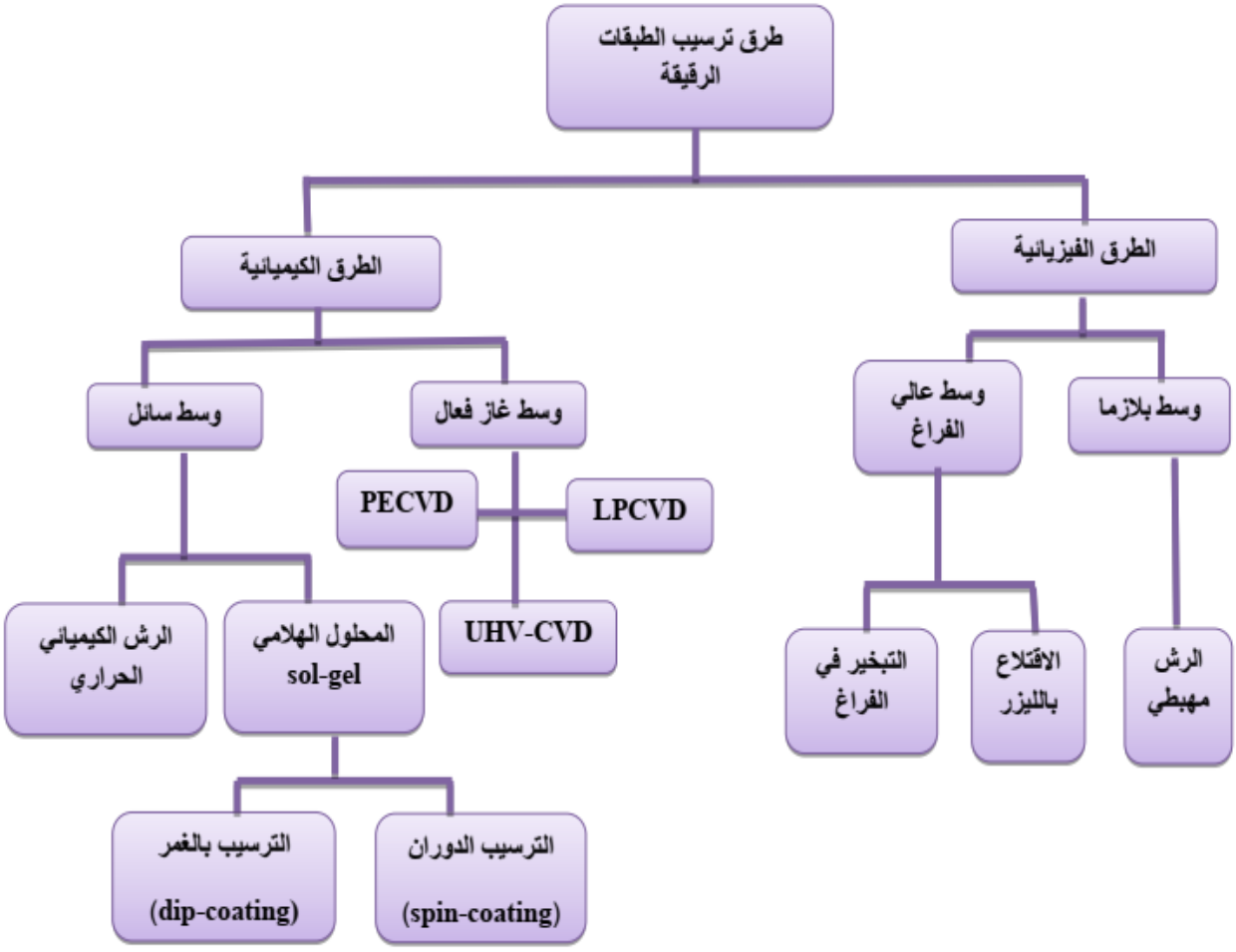
مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، و انسجام هذه التقنيات مع خصائص و تطبيقات مختلف المواد و مواصفتها، مما دفعت الباحثين الى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة، كما استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [9]:

- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الطبقات المحضرة .
- كلفة التحضير .
- طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها .

تم انتاج الطبقات الرقيقة الاولى بواسطة العملية الرطبة بفضل تفاعل كيميائي أدى الى ترسيب السلائف في المحلول على الركيزة حاليا، تطورت تقنيات الترسيب كثيرا بعد نمو الطلب الصناعي في مختلف التخصصات :الالكترونيات الميكانيكية و البصريات و الميكانيكا و الكيمياء الطبية الحيوية. و تتطلب باستمرار استخدام مواد جديدة من جميع الانواع : العوازل و اشباه المواصلات الفائقة . بالإضافة الى الهياكل الجديدة التي تتراوح من الاحادية الى الطبقات المتعددة . من بين عدد كبير من التقنيات لتطوير المواد الدقيقة او النانومترية، يمكننا ان نذكر (PVD ترسيب البخار الفيزيائي) و(CVD ترسيب البخار الكيميائي) هذه الطرق المفصلة في هذا الفصل هي الاكثر استخداما، و لكنها تتطلب تنفيذ بنية تحتية ثقيلة . هناك

طرق انتاج اخرى اقل تكلفة و يمكن الوصول اليها بسهولة ، بما في ذلك الطلاء الكهربائي و توليف sol–gel [10].

و عليه يتم تصنيف طرق الترسيب الى صنفين أساسيين طرق فيزيائية و أخرى كيميائية كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (2_2): مخطط يوضح مختلف التقنيات لترسيب الاغشية الرقيقة.

4.2 آليات نمو الأغشية الرقيقة :

تعتبر البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة جدا للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعينة خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل أساسية و هي:[11]

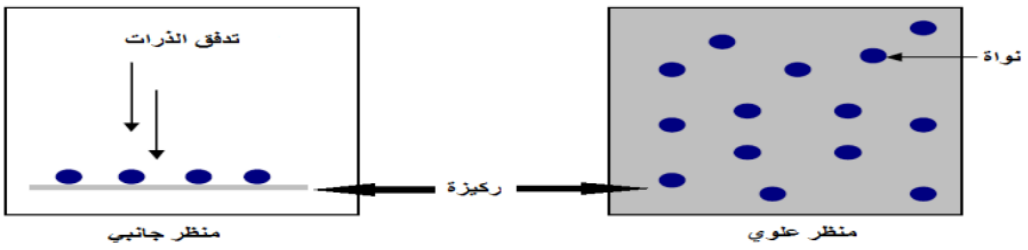
- انتاج المواد المرسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات).
- نقل المواد المرسبة من المصدر الى الركيزة.
- تكثيف المواد المرسبة على الركيزة اما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي.

1.4.2 مرحلة توضع الذرات:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة في الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعنية خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة [12] بحيث تخضع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل و هي :

1.1.4.2 مرحلة التنوية (La Nucleation):

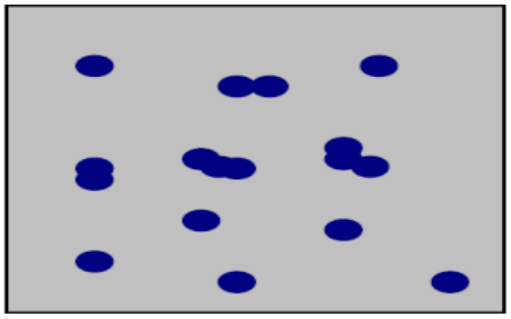
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، و تتمثل هذه التغييرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية و كيميائية جديدة، تتحول هذه المواد إلى رذاذ و ترش على الركيزة و يتم تكثيفها فيزيائيا بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة و تشكل ما يعرف باسم المجموعات و تسمى أيضا نوى تكون غير مستقرة ، و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كما يبينه الشكل(2_3).[13]



الشكل (2_3): مخطط لمرحلة التنوية لتشكل شريحة رقيقة.[14]

2.1.4.2 مرحلة الالتحام (La coalescence):

عند زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة تقترب من بعضها البعض تدريجيا لتلتحم و تشكل طبقة تغطي سطح الركيزة كما يوضحه الشكل (2_4).[15]



الشكل(2_4): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى.[14]

3.1.4.2 مرحلة النمو(La croissance):

هي الخطوة الأخيرة لتشكل طبقة رقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة على سطح الركيزة و ذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات)، و يفصل بين النوى المتشكلة ما يسمى بحدود الحبيبات ، كما في الشكل(2_5).[15]

الشكل(2_5): مخطط لمرحلة نمو الطبقات الرقيقة.[14]

و قد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة و هي:[16]

- **نمو الطبقة:**

نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة.

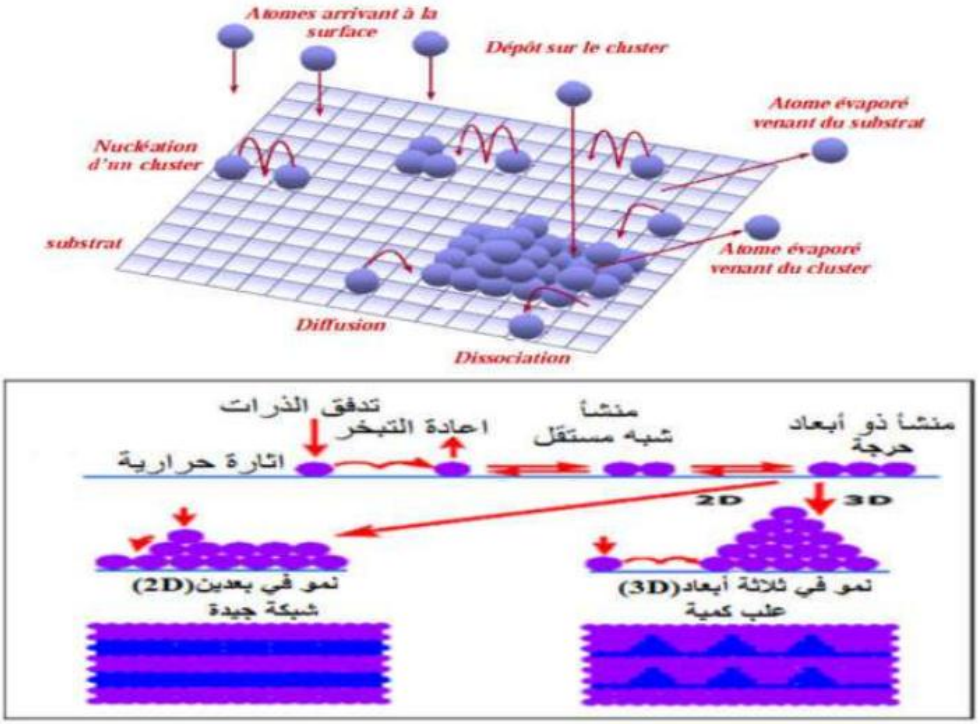
- **نمو الجزر:**

نمو ثلاثي الابعاد (3D) في هذا النمط تنمو الاغشية الرقيقة على شكل مجموعات.

- **نمو مختلط:**

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر.

يتم تلخيصها في الشكل(2_6)

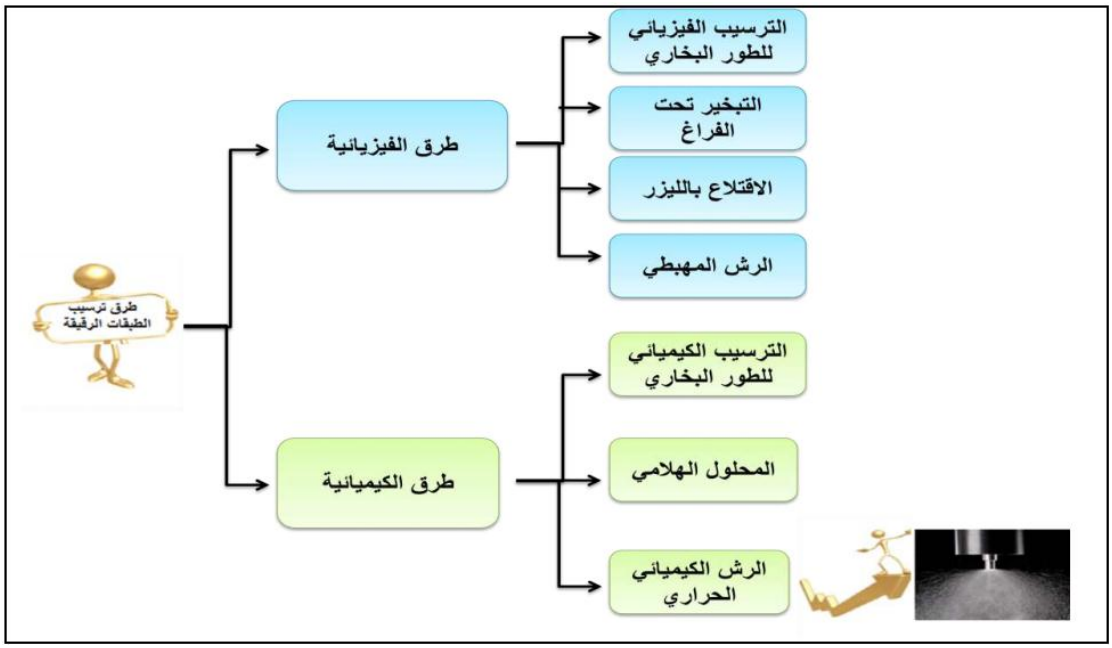


الشكل(2_6): يوضح أنماط توضع الطبقات الرقيقة.[17]

5.2 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:

نتيجة للتطبيقات الواسعة للأغشية الرقيقة و على إختلاف أنواع المواد و مواصفاتها، وجدت الحاجة الماسة لظهور تقنيات تحضير جديدة تلائم الأغشية و مجالات تطبيقاتها، لذا تطورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة و تعددت مع زيادة التقدم العلمي و التقني و التكنولوجي المعاصر، فاستحدثت العديد من الطرائق للتحضير، إذ أصبح لكل طريقة خصوصيتها لتنجز العمل الذي أنشأت من أجله[18].

بسبب نمو الطلب الصناعي للأغشية الرقيقة تنوعت عدة طرق و أساليب لترسيبها ،هذه الأساليب تصنف عموما إلى عائلتين رئيستين :الطرق الكيميائية و الطرق الفيزيائية حيث تتلخص هذه الطرق في المخطط أدناه.



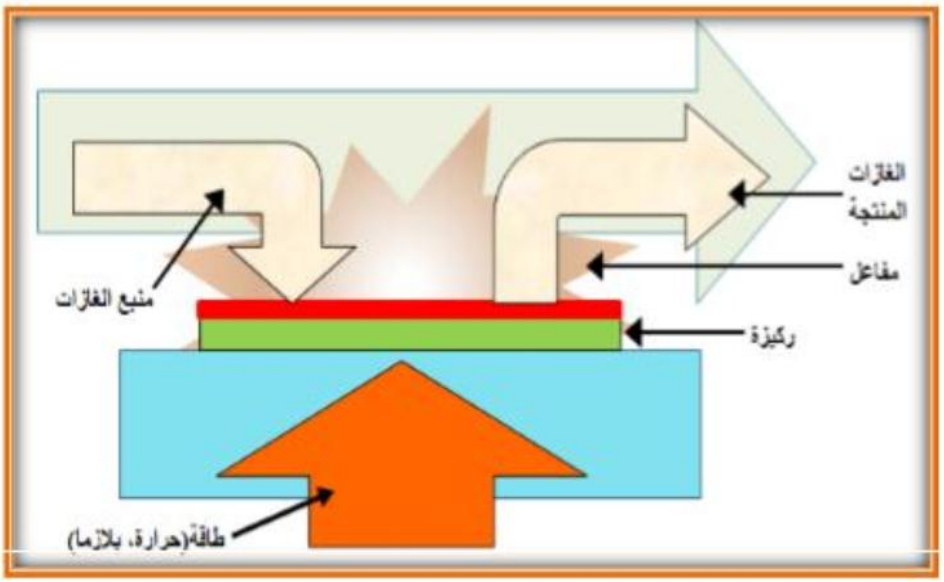
الشكل(2_7): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.[19]

1.5.2 الطرق الكيميائية(Chemical Methods):

يتم اللجوء الى هذه الطرق للحصول على مواد صلبة عالية الاداء و النقاوة و هناك الكثير من هذه الطرق و تتمثل في: [20]

1.1.5.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة ((CVD) Chemical Vapor Deposition):

تستخدم هذه التقنية في العديد من المجالات خاصة مجال أنصاف النواقل، بحيث يتم فيها تفاعل الغازات كيميائيا مع الركيزة المسخنة للحصول على طبقة رقيقة صلبة و تكون درجة حرارة الركيزة تتراوح بين° 500C و°200C و هذا حسب طبيعة المادة [21].



الشكل(2_8): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)[22].

من أجل حدوث التفاعل (طاقة التنشيط) لابد من درجة حرارة عالية، لهذه الطريقة عدة تحسينات نذكر منها:

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما:**

تستخدم هذه الطريقة لتحسين و تنشيط سرعة التفاعل مما يسمح بترسيب المادة في درجة حرارة منخفضة، من عيوب هذه الطريقة إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة و بالتالي الحصول على طبقة غير متجانسة[21].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):**

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال(10^3 Pa −10 Pa)[23].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV–CVD):**

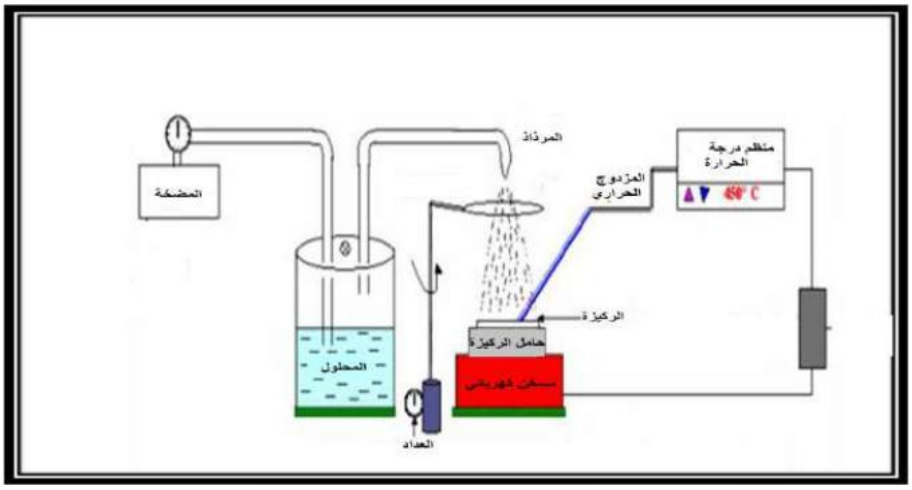
تجري عملية الترسيب تحت ظروف الضغط العالي، عادة ما يكون أقل من 10^{-6} Pa [24] و ذلك قصد تجنب تلوث الطبقات الرقيقة بالغازات المتواجدة في محيط التجربة [25].

2.1.5.2 الرذاذ الكيميائي الحراري(Thermal Chemical Spray):

هي التقنية المتبعة في بحثنا الحالي، و تعد هذه التقنية كوسيط بين الرش الهوائي و الترسيب الكيميائي في الطور البخاري، و هي من الطرائق المهمة في تحضير الأغشية الرقيقة لما تمتاز به هذه الطريقة من سهولة و بساطة الاستخدام و التحضير و لكثرة تطبيقات الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة فهي تستخدم في صناعة الخلايا الشمسية و الكواشف الضوئية و غيرها من التطبيقات و الاستخدامات. و يعد الباحثان (Hottel) و(Unger) أول من استخدم طريقة الرش الحراري بتحضير غشاء اوكسيد النحاس الأسود بترسيبه على قاعدة من الألمنيوم و كان ذلك عام1959 [26].

- **مبدأ العمل :**

تتلخص هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة بدرجات حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة، إن الألية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها و استكمال مكونات التفاعل، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها في شكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد[27].



الشكل(1_9): مبدأ عمل جهاز التحليل الحراري الكيميائي [28].

حيث يتكون هذا الجهاز من:

- جهاز الرش.
- حامل جهاز الرش.
- مصدر تسخين.
- مضخة هواء.
- جهاز متعدد القياسات الرقمي.

لهذه الطريقة إيجابيات و سلبيات مختلفة منها[29] :

- **ايجابيات:**

- طريقة اقتصادية و غير مكلفة.
- سريعة و سهلة التنفيذ.
- تظهر فاعلية هذه التقنية في الترسيب على مساحات واسعة في حالة الخلايا الشمسية أو لوحة مسطحة.

- الطبقات المحضرة بهذه الطريقة ذات نوعية جيدة و تكون متجانسة .
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة .

- **سلبيات:**

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة .
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ، لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

3.1.5.2 تقنية المحلول الهلامي(Gel Solution Methods):

المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في ترسيب طبقة رقيقة صلبة إنطلاقا من محلول سائل و ذالك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة[30].

حيث تتم عملية الترسيب في ثلاث خطوات هي[30]:

- تحضير محلول التوضع.
- تشكيل طبقات رقيقة.
- المعالجة الحرارية.

وهناك عدة طرق يمكن إستعمالها لترسيب طبقات بتقنية هلام–سائل و من بينها طريقتين أساسيتين هما:

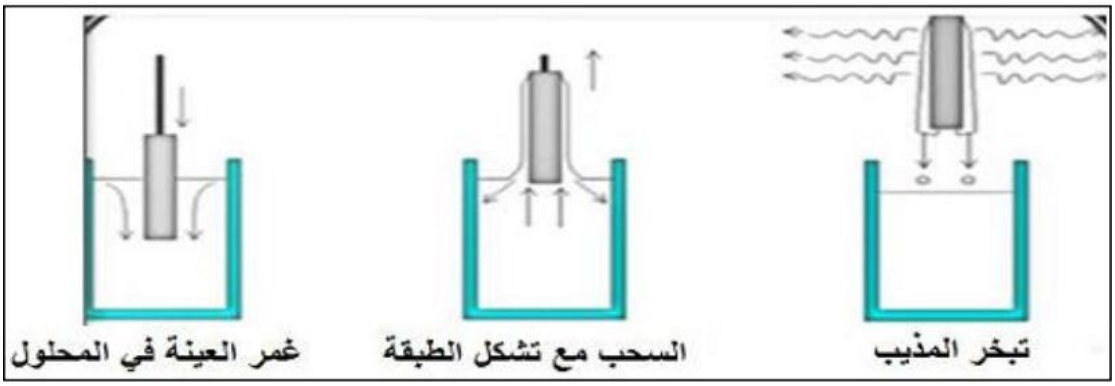
- **طريقة الترسيب بالغمس(dip-coating):**

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي و سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، و أخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات

نوعية جيدة، و يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي[31]:

- غمر الركيزة.
- سحب الركيزة بسرعة.
- تبخر المركبات المتطايرة.

الشكل(2_10) يشير الى الخطوات الاساسية لهذه العملية



الشكل(2_10): طريقة الترسيب بالغمس[32].

- **طريقة الترسيب الدورانية(Spin- coating):**

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة قطر على ركيزة تدور بسرعة عالية (عدة ألاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب[33].

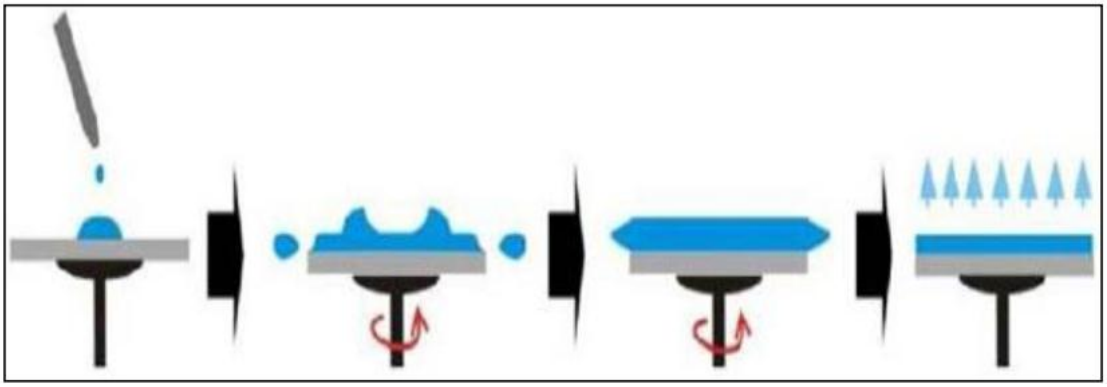
لهذه الطريقة أربعة خطوات أساسية:

1- صب محلول الترسيب على الركيزة قطرة قطرة، و يتم توزيع المحلول على كامل سطح الركيزة.

2- تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل قوة الطارد المركزي.

3- في هذه الخطوة يتم إخراج فائض السائل الموضع و تثبيت سرعة الركيزة للتحكم في سمك الطبقة.

4- في الخطوة الأخيرة يتم تبخير المذيبات و تتشكل طبقة الرقيقة[34].



الشكل(2_11): خطوات طريقة الترسيب بالدوران [32].

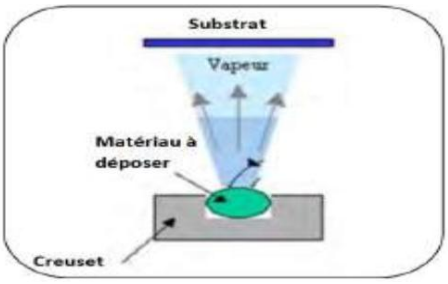
بالرغم من إيجابيات تقنية هلام-سائل المتمثلة في درجة الحرارة المنخفضة، النقاوة العالية، إلا أن كيميائيا هذه الطريقة معقدة نوعا ما[35].

2.5.2 الطرق الفيزيائية(Méthodes physiques):

يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما ذلك الاكاسيد الناقلة، و توجد عدة طرق نذكر منها:

1.2.5.2 الترسيب الفيزيائي للأبخرة(PVD):

تعتمد طريقة الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض (الفراغ)، حيث تتحول المادة إلى بخار ثم تترسب على سطح الركيزة مكونة طبقة رقيقة. و تمتاز هذه الطريقة مقارنة بالترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) بأنها تعتمد على طرق غير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة و من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الاكثر استخداما هي طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع(التنقيب) بالليزر [36].

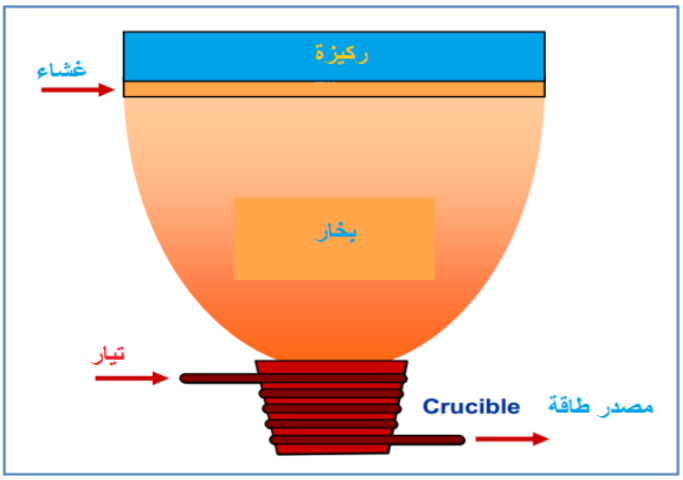


الشكل(2_12): يبين جهاز التبخير الحراري[37].

2.2.5.2 التبخير الحراري في الفراغ(Thermal Vacuum Evaporation):

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض(Boat) و تحت

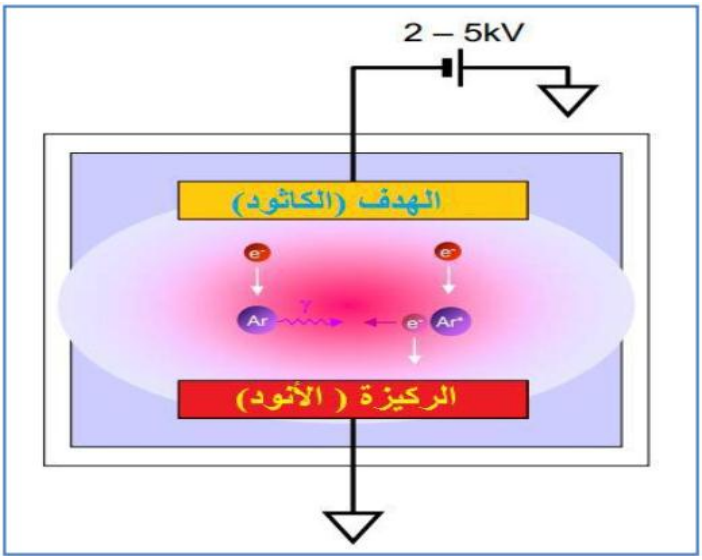
ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2}) بار و يصل أحيانا إلى (10^{-9}) بار. إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار و ذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة، و نتيجة لذلك تتبخر المادة و تترسب على القاعدة المكونة للغشاء الرقيق، و تعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن و أشباه النواقل كما هو موضح في الشكل التالي[38]:



الشكل(2_13): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation)[39].

3.2.5.2 الترذيذ(Sputtering):

في هذه الطريقة تقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرع عالية جدا إذ أن السرع العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية و استقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، و عندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيذ السالبة . و من مميزات هذه الطريقة ان الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات أكبر و أكثر تجانسا [40].



الشكل(2_14): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ(D.C. Sputtering)[41].

6.2 تقنيات المعاينة و التحليل :

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، و التي تعد من أنجح الأساليب لتحديد الخصائص البنيوية و الكهربائية و البصرية للأغشية المحضرة، و كذلك ملاحظة و تقدير تأثير عوامل الترسيب على الخواص الفيزيوكيميائية. تعتبر هذه التقنيات الأنسب لمعرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية.

في هذا الجزء سنتطرق إلى تقديم مفاهيم نظرية حول طرق المعاينة الأكثر إستخداما.

1.6.2 طرق تحديد الخصائص البنيوية :

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من نوع المستويات البلورية، و تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير و نوع و نسب مواد التطعيم و غيرها من المؤثرات الأخرى[42].

1.1.6.2 انعراج الاشعة السينية:

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (العينة) حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها، بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود الأشعة السينية على علاقة براغ.

فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، و يمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي(2_15)[43].

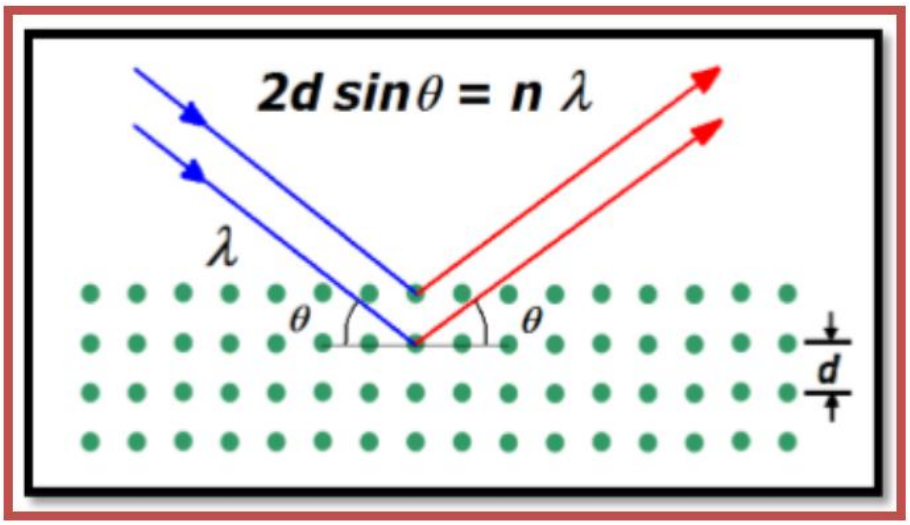
يتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف2θ اشعاع يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ يعرف بالعبارة التالية :

$$2\mathrm{d}_{hkl}.\sin(\Theta_{hkl}) = \mathrm{n}\lambda \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (\mathbf{1.2})$$

حيث:

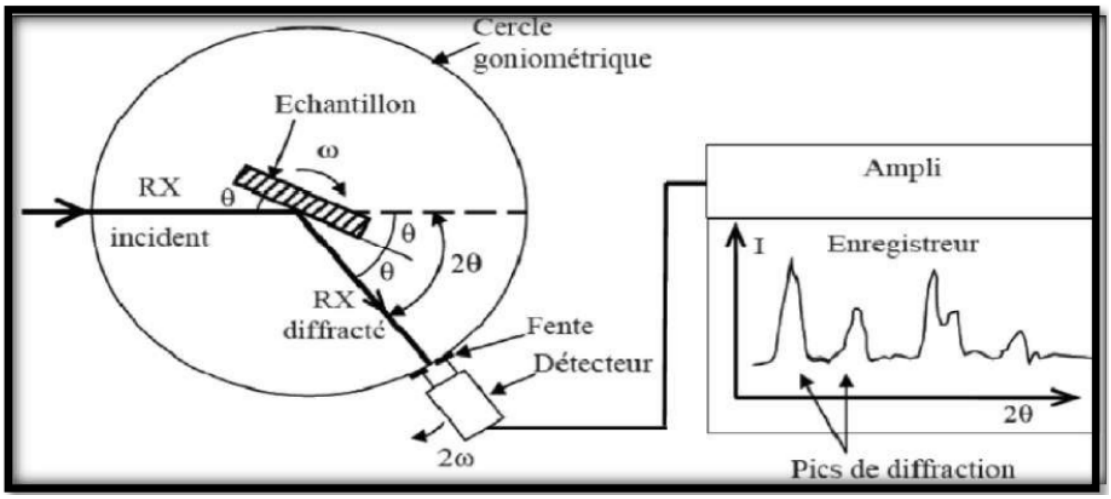
d:المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين(A°) Θ_{hkl} :زاوية الحيود

n: رتبة الحيود (n=1,2,3,……) λ: الطول الموجي (A°)



الشكل(2_15): رسم توضيحي لانحراف الأشعة Xعلى المستويات البلورية[44].

وجد عدة تركيبات مع تكوينات هندسية مختلفة. الأكثر استعمالا هي طريقة براغ برانطانو ، (Bragg–Brentano) و قد تمت دراستنا للعينات وفق هذه الطريقة.



الشكل(2_16): مخطط وظيفي لجهاز انعراج الاشعة السينية[45].

2.1.6.2 المعلومات البلورية:

انطلاقا من منحنى انعراج الأشعة السينية الذي يعبر عن شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الانعراج يمكن حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة في قاعدة البيانات النظرية و من بين ما يمكن حسابه نجد[46]:

- **القد الحبيبي D:**

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي باستخدام علاقة شيرر (Scherrer)[47] :

$$D = k\frac{\lambda}{\beta\cos\theta} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (\mathbf{2.2})$$

D: الحجم الحبيبي λ: الطول الموجي للأشعةX β:عرض منتصف الشدة

θ: زاوية الانعراج K : ثابت يساوي 0.9 .

- **البعد d_{hkl} بين المستويات:**

إنطلاقا من عبارة براغ و باعتبار أن n=1 نجد العلاقة التي نحسب من خلالها البعد بين المستويات[48].

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3.2)$$

- **تحديد ثوابت الشبكة :**

في حالة التركيب المكعبي الذي يمثل النمط السائد لتركيب (NiO) .(c, b, a) تمثل الأبعاد الشبكية، إذ أن ($c=b=a=a_0$) و بذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف(XRD) باستعمال الصيغة الآتية[48]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + i^2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.2)$$

3.1.6.2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء هو تقنية تعتمد على إهتزازات ذرات الجزيء، حيث يتم الحصول على هذا الطيف عادة عن طريق تمرير الأشعة تحت الحمراء عبر عينة و تحديد جزء الإشعاع الساقط الذي إمتصاصه عند طاقة معينة، تتوافق الطاقة التي تظهر عندها (أي الذروة في طيف الإمتصاص) مع تردد اهتزاز جزء من جزيء العينة[49].

2.6.2 تحديد الخصائص الكهربائية:

سوف ندرس الخصائص الكهربائية لهذه الطبقة الرقيقة باستخدام طريقة المسابر الأربعة، حيث دف هذه التقنية لمعرفة المقاومية السطحية للأغشية الرقيقة و من ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربعة مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق و متباعدة بشكل مستقيم و بمسافات متساوية كما يوضح الشكل (1_17)[50] ، يوفر مصدر تيار(I) يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U) و من خاصية هذه التقنية أن المسافة (s) التي تفصل بين هذه النقاط أكبر و بكثير من سمك الشريحة (d) من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة [51]:

$$\frac{U}{I} = k\frac{\rho}{d} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5.2)$$

ρ:مقاومية الغشاء الرقيق .

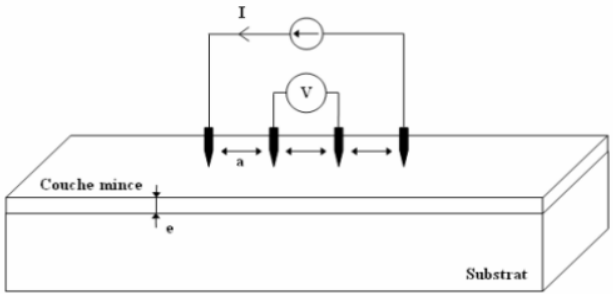
d: سمك الغشاء الرقيق.

$\frac{U}{I}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق و تمثل المقاومة و تعطى وحدتها (Ω).

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

و بتعويض قيمةK في العلاقة(5.2) نتحصل على العلاقة (6.2) التي تسمح بحساب المقاومية :

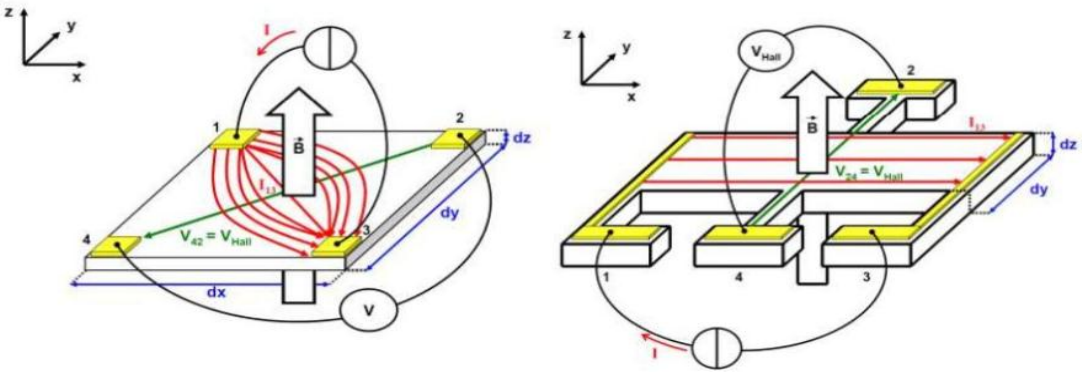
$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\left(\frac{U}{I}\right)\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (6.2)$$



الشكل(2_17): رسم تخطيطي لجهاز المسابر الأربعة[50].

1.2.6.2 فعل هول(Hall Effet):

يمكن تحديد نوع شبه الموصل و ذلك باستخدام أثر هول ،و يتلخص هذا الأثر في أنه عند مرور تيار شدته I في قطعة من شبه الموصل موضوعة في مجال مغناطيسي عرضي كثافته B يتولد مجال كهربائي في اتجاه عمودي على كل من I و B فإذا كان التيار في الاتجاه الموجب للمحور X و كان B في الاتجاه الموجب للمحور Z فإنه تتولد قوة مؤثرة على حاملات الشحنة في الاتجاه السالب للمحور[52].



الشكل(2_18): رسم يصف تأثير هول.

3.6.2 تحديد الخصائص الضوئية:

تتم دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية هذه الأخيرة تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة.

1.3.6.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية(VU)و المرئية:

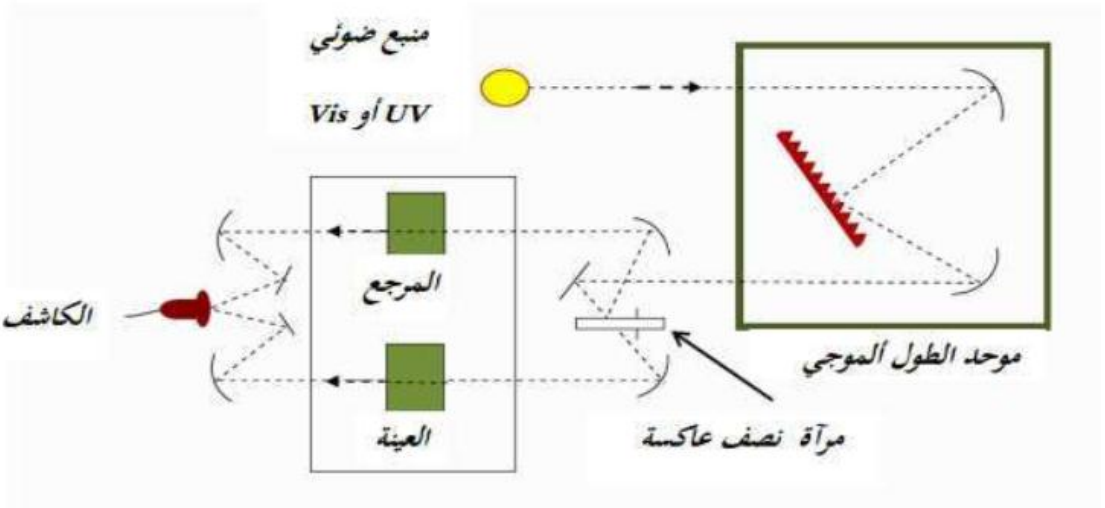
قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة رقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي ، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية و يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها.

جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في (800nm-350 nm) و الأشعة فوق البنفسجية بين nm (350-200nm) [53].

حيث يتكون مطياف UV – Visمن مصدر ضوء مكون من مصباحين:

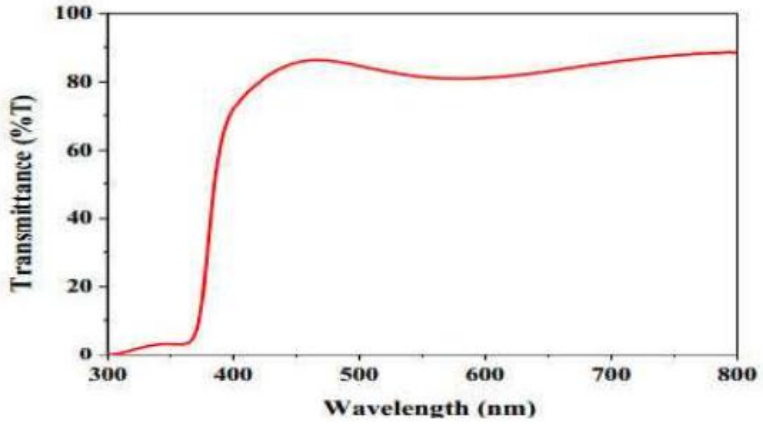
- مصباح الديتريوم الذي يبعث منه أطوال موجية من 180nm إلى 400nm (فوق البنفسجي).
- مصباح التنغستين الذي يسمح بتحديد موجات من 400nm إلى 800nm (المرئي)[54].

مبدأ هذه التقنية موضح في الشكل التالي(2_19):



الشكل(2_19): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [55].

حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعا لطول الموجي.



الشكل(2_20): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [56].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية للطبقة الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث يكمن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقات الرقيقة و كذلك الخصائص الضوئية منها: الفاصل الطاقي (Eg)، معامل الانكسار[56].

أ- تحديد معامل الامتصاص والانعكاسية:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α و كذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أ و ما يسمى بقانون Beer و الذي يعطى كآلاتي[53]:

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha \cdot d) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.2)$$

α: معامل الامتصاص.

d:سمك الطبقة الرقيقة.

و بموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (7.2) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln(\frac{100}{T(\%)}) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (8.2)$$

تجدر الإشارة هنا إلى أن العلاقة (8.2) تكافؤ العملية الحسابية التالية (T-1) و التي تمثل معامل امتصاص الطبقة، بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كليا جزء منه ينعكس و الأخر ينفذ و بالتالي فإن العلاقة (7.2) هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات رقيقة جدا[53].

- تعرف الإنعكاسية R بأنها الشدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة IR و شدة الضوء الساقط عليها I0 و تعطى بالعلاقة:

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0}\right).100 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9.2)$$

- يعبر معامل الخمود K عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقطة عليها و يرتبط بمعامل الامتصاص و يعطى بالعلاقة التالية [57]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10.2)$$

حيث:

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة.

- معامل الانكسار n هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر c و سرعته في الوسط v و يعطى بالعلاقة التالية[58]:

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

ب- تحديد عرض فجوة النطاق و طاقة أورباخ (Urbach):

- **الفاصل الطاقي :**

يعرف الفاصل الطاقي أنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، و قد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة و لا تستقر فيها الالكترونات في أشباه النواقل النقية و إنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، و تقل في بعضها الآخر[57]. و المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي Eg تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي[59]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B\left(h\nu - E_g\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots (12.2)$$

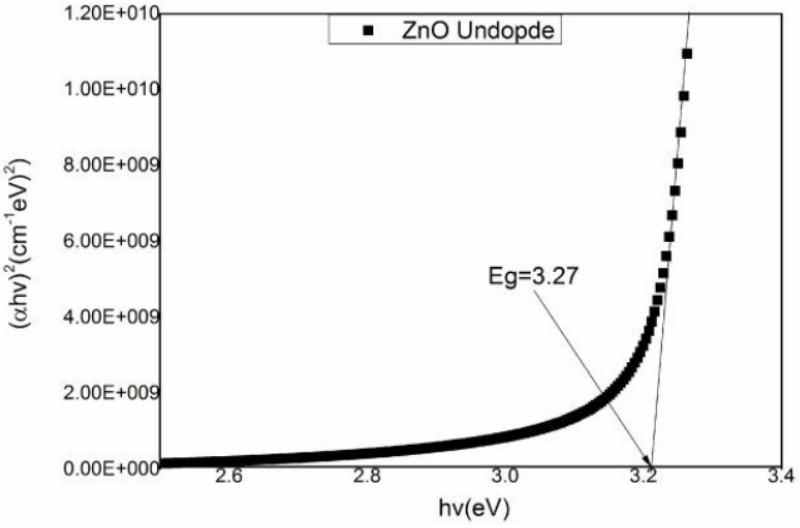
حيث:

B: ثابت.

hv: طاقة الفوتون و وحدتها (eV).

Eg: الفاصل الطاقي و وحدته (eV).

حيث يتم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و$(h\nu)$ بواسطة مد خط مستقيم يكون امتداده قاطعا لمحور طاقة الفوتون $(h\nu)$ اذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها $(\alpha h\nu)^2=0$ [42].



الشكل(2_21): يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي.

- **طاقة أورباخ:**

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة و بموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (13.2)$$

كما يمكن ايضا التعبير عن طاقة اورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة[53]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (14.2)$$

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

E_u: طاقة أورباخ.

و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى($\frac{1}{E_u}$) الناتج.

الخلاصة:

تناول هذا الفصل دراسة الطبقات الرقيقة من حيث تعريفها و أسس ترسيبها، مع توضيح الآليات المختلفة لنموها كما تم استعراض تقنيات الترسيب المتنوعة، سواء كانت فيزيائية أو كيميائية و بيان الفروق بينها. إضافة إلى ذلك تم عرض أهم طرق معاينة الطبقات الرقيقة المحضرة و التي مكنت من تحليل خصائصها البنيوية و البصرية و الكهربائية.

المراجع:

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

[2]:A. Rahal, « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires », thèse de magister, Université d'El oued, Algeria(2013) .

[3]: ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية الرقيقة"، كلية التربية جامعة تكريت، العراقCdo.

[4]:S. SAKKA, "Handbook of sol-gel science and technology", luwer academic publishers, New York, USA, (1995).

[5]:A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).

[6]: م.بن حميدة سفيان دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية اكسيد النيكل Nio المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2017.

[7]: م. حزيز قاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق صوتية،" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2014.

[8]:N.Attaf ; «Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt couches minces de a-si: H» ; thése de Doctorat ; Université de Constantine1 ; Algeria ;(2003).

[9]:R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat, (2445).

[10]:T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films 445 (2003) 268.

[11] :I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur," Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi,(2011).

[12] :https://ar.wikipedia.org , 2016/04/05.

[13]: ح. مهى، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (SpinCaoting) ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي،(2019).

[14] :M. MAACHE ," Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie SolGel" , Thèse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).

[15] :A. Rahal, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Thèse de Magister, Université d'El Oued, (2013).

[16]: A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé (Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, (2013).

[17]: إ . بالطيب ،" دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل المحضرة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري " مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة (2019).

[18]: س. فطيمة، ص. حنان "تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي،" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،(2018).

[19]:R. Gheriani,(2445), Thèse de Doctorat D'Etat .

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

[21] :L. Bornstein. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties, part3, Vol 34. Springer, (2004).

[22]:B. Ahmed ; «Etude des Couches minces du minces du monoxyde de nickel NiO» ; Thése de Magister ; Université d'Oran ; (2014).

[23] :L. B. Freund ; S.Suresh ; «Thin Film Matérials: Stess, Defect Formation and Surface Evolution » Cambridge University press ;2008.

[24]:P. M. MARTIN ; Introduction to Surface engineering and functionally engineered Materials ; Scrvener-WILEY ; Canada ; (2011).

[25]:P. Y. YU ; M. CARDONA ; fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties ; Spring ; New york (2010).

[26]: L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov , "Structure and morphologyof thin SnO2 Thin Solid Films", Elsevier . Vol 186, p259 – 262,1990.

[27]: م. بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري،" مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد30،العدد6،(2012).

[28]:k.Benchiha "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", mémoire de Magister, University de Biskra ,2013.

[29]: م بن حميدة دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية اكسيد النيكل المرسبة بتقنيه الرش الكيميائي الحراري مذكره ماستر اكاديمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2017.

[30]: K. Kamli,"Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain",Mémoire de MAGISTER, Université Biskra,2013.

[31]: د. شيماء، خ. سمية، "تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عدد الطبقات" مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، (2020).

[32]: ز. كنزة، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، ماستر أكاديمي، جامعة العربي بن مهيدي، أم البواقي، (2016).

[33]: M. Guth, "Propriétés De Transport De Jonction Tunnels Magnétique Utilisant Un Composé Ii- Vi De Zns Comme Barrière Tunnel" ,Thèse De Doctorat ,Université Louis Pasteur De Srarsbourg, (2003).

[34]:M . C. Benachour ," Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Memoir MagistereUniversite Mentouri-Constantine, (2011).

[35] :H.Benelmadjat" Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs", Mémoire de MAGISTER , Universite Constantine,(2007).

[36]: م.حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي2014.

[37]: ع. صالح هادي ،دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي لنيل درجة الماجستير في العلوم الفيزيائية ،جامعة القادسية،(2018).

[38]: س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك(ZnO)المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة،(2016).

[39]: ك.زناتي، دراسة خصائص الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم و المغنزيوم المحضر بطريقة صول– جال، مذكرة ماستر، جامعة ام البواقي،(2016).

[40]:E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon." Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).

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

[42]:ص ،ردينة صديق عبد الستار الدليمي" دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشي (Ni)و(ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم–جامعة ديالي.

[43]:Pooja Dhiman ; «Syntheses and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor» ; Department of Physics ; Himachal pradesh University; Vol 171005 ; 2012.

[44]: كنزة زناتي ،دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم و المغنزيوم المحضرة بتقنية الصول–جال ،مذكرة ماستر،جامعة أم البواقي ،.2016.

[45]: Cullity B.D ; «Elements of X-raf Diffraction» ; Second Edition ; Addition Wesely ; London ; 1978.

[46]: م. شهاب احمد، "تأثير السمك والتلدين على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية ، ZnO :Al مجلة علوم الرافدين، المجلد ،27العدد ،1ص 290-306.(2018)

[47]: M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films " Trakya Univ. J. Sci, vol. 7, no. 2, p. 153, (2006).

[48]: س. سلمان جياد، أ. احمد كامل، أ. زيد عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، كلية التربية الجامعة المستنصرية وكلية العلوم جامعة ديالي، الحجم 10،العدد2014.

[49]:Stuart, B. (2000). Infrared spectroscopy. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.

[51]: ج . بوصبيع صالح ، ص. لبيهيات ،" دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية أكسيد النيكل) (NiOالمطعمة لنحاس) " (Cu مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي،2018).

[50] :Garnier, J. (2009). Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Arts et Métiers Paris Tech).

[52]:Sylvie Faÿ, "l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires", thèse de doctorat N° 2899, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2003.

[53]: حريز بلقاسم منال "دراسة الخصائص البينوية والضوئية والكهربائية لاكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية "مذكرة ماستر، فرع فيزياء ،جامعة الوادي،2014.

[54] :A.Taabouche , "Etude Structurale Et Optique De Films Minces Zno Elaborés Par Voie Physique Et/Ou Chimique ",Thèse Doctorat , Université Frères Mentouri Constantine ,(2015).

[55]: أ. طيب " الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي " ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف- المسيلة(2018).

[56]: س. رحماني، ج. واسع،" تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري" ،مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،(2017).

[57]: م. ع منصور، " دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية،(ZnO-Cu)المحضرة بطريقة ،APCVDالعدد 2 المجلد 5 ،2012.

[58] :S.S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y N. Husan,"Solid State Physics", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version (1990).

[59]:F.Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, The determination of the optical band and optical constant of non -crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2180-21

الفصل الثالث: تحضير العينات

و تحليل النتائج و مناقشتها

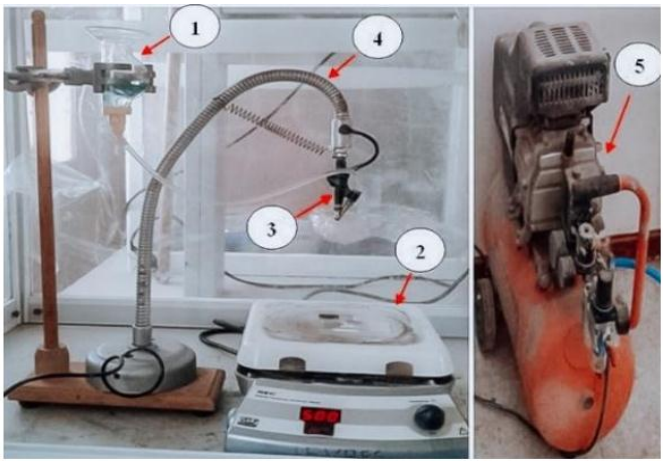
1.3 مقدمة:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على إختيار المواد التي تدخل في تحضيرها و على التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد.

و على هذا الاساس سوف نبرز في هذا الفصل الى طريقة تحضير أغشية أكسيد النيكل و أكسيد الزنك باستعمال تقنية كيميائية و في الأخير سيتم تحليل النتائج و مناقشتها مع اجراء مقارنة بين أغشية أكسيد النيكل و أكسيد الزنك بهدف ابراز أوجه التشابه و الاختلاف بينهما.

2.3 منظومة رذاذ الانحلال الحراري:

في دراسات سابقة تم إنجاز العمل التجريبي في مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، مخطط التركيب التجريبي لترسيب أغشية أكسيد الزنك النقية و أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Nebulizer) موضح في الشكل المقابل:



الشكل(3_1): منظومة رذاذ الانحلال الحراري [1].

1.2.3 وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي[1]:

حامل الركيزة: و هو لوحة توضع فيها القواعد الزجاجية بحيث يسخن الحامل بواسطة مفعول جول، و درجة الحرارة يمكن التحكم فيها بواسطة جهاز منظم لدرجة الحرارة التي يتصل بها المزدوج الحراري.

المرذاذ: هو جهاز يقوم بتحويل المحلول المضغوط بالهواء إلى رذاذ.

منظم درجة الحرارة: يعمل على حفاظ درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.

السخان الكهربائي: يعمل على رفع درجة حرارة القواعد الزجاجية إلى الدرجة المطلوبة.

الضاغط الهوائي: يعمل على دفع المحلول إلى المرذاذ.

3.3 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري :

1.3.3 طريقة التحضير:

تم تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و أكسيد الزنك باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis) ،حيث تعتمد هذه التقنية على رش محلول precursor على ركيزة زجاجية ساخنة الموضوع عليها طبقة من ال FTO مما يؤدي الى تبخر المذيب و تحلل المركب كيميائيا لتشكيل طبقة رقيقة متماسكة .

كما تعتمد هذه التقنية في الرش على عدة عوامل نذكر منها:

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

2.3.3 تحضير الركائز:

بعد الانتهاء من تجربة العوامل الأساسية لإنجاح عملية ترسيب الأغشية الرقيقة في هذه الدراسة، تم اعتماد ركائز زجاجية نظرا لتوفرها و انخفاض تكلفتها، إضافة إلى ملاءمتها العالية في المجال المدروس مما يجعلها مناسبة للحفاظ على الخصائص البصرية للأغشية المترسبة.

تم استعمال ركائز زجاجية من نوع (CITOPLUS - REF-0302-0004) بأبعاد (25 × 75mm).

قبل الاستخدام خضعت هذه الركائز لعملية تنظيف دقيقة لإزالة الرواسب حيث تم وضعها في حمض الكلور (HCl)، ثم شطفها جيدا بالماء المقطر لضمان نظافتها التامة و تعد هذه الخطوة

ضرورية جدا لأنها تؤثر بشكل مباشر على خصائص الطبقات المحضرة كما تساعد على التخلص من الشوائب و المواد العالقة التي قد تؤثر سلبا على جودة الأغشية المترسبة[2].

الشكل(3_2): الركائز الزجاجية المستعملة لأغشية أكسيد الزنك و أكسيد النيكل.

4.3 تحضير المحاليل الكيميائية:

1.4.3 تحضير المحلول لعينات أكسيد النيكل:

نقوم بإذابة m من مادة نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 .6H_2O$ في 10 ml من ماء ثنائي التقطير و هذا للحصول على محلول بتركيز 0.1mol/L و هذا بالاعتماد على العلاقة التالية :

$$m_{Ni(NO3)}=M.C.V \qquad (1_3)$$

حيث: C : تركيز المحلول يقدر بـ :0.1mol/l , V: حجم المحلول و يقدرب10 ml.

الجدول(3_1): يوضح المادة الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل.

نترات النيكل السداسي: **الصيغة الجزيئية** $Ni(NO_3)_2 .6H_2O$ **الكتلة المولية:** 290.79 g /mol **الكثافة:**2.05 g/cm **نقطة الانصهار:** 56.7 C°	

2.4.3 تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك:

تعتمد طريقة التحضير على تقنية الرش حيث يتم إذابة كتلة m من أسيتات الزنك ($ZnC_4H_6O_4$) في حجم V من الماء النقي و ذلك للحصول على محلول متجانس من أسيتات الزنك في المقابل يتم تسخين العينة إلى درجة حرارة 480 °C ، حيث توضع صفيحة زجاجية الموضوع عليها طبقة من ال FTO ، بعد ذلك يرش المحلول المحضر بشكل منتظم ذهابا وإيابا على سطح الصفيحة يكرر ذلك حوالي 8 إلى 10 مرات.

تقدر الكتلة المولية لأسيتات الزنك بـ 183.4 g/mol .

لتحضير محاليل بتركيزات مختلفة يتم أخذ عينات متساوية من الماء النقي حجم كل واحدة 10ml ثم تضاف إليها كتل مختلفة من أسيتات الزنك.

الجدول(3_2): يوضح المادة الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك.

أسيتات الزنك **الصيغة الجزيئية** :$ZnC_4H_6O_4$ **الكتلة المولية:** 183.4 g/mol **الكثافة :** $1.74\ g/cm^3$ **درجة الانصهار:** 237C°	

من أجل دراسة تأثير تغير التركيز على الخواص الفيزيائية و الكيميائية للأغشية تم تحضير محاليل بتركيزين مختلفين كما هو مبين في الجدول (3_3)، حيث يتم حساب الكتلة وفق العلاقة:

$$m_i = M.C_i.V \rightarrow m_{ZnO} = 183{,}4.10.10^{-3}.C_i \rightarrow m_{ZnO} = 1{,}834.C_i \qquad (2_3)$$

$$\rightarrow \quad M_{NiO}=290{,}79\ .10.10^{-3}.C_i \rightarrow m_{NiO}=2{,}9079C_i \qquad (3_3)$$

الجدول(3_3): يمثل قيم التراكيز و الكتل المستعملة في التجربتين.

C(mol /l)	0.1	0.2	المادة
m(g)	0.1834	0.4668	ZnO
m(g)	0.29079	0.58158	NiO

بعد تحضير كل من الركيزة و المحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري تمر هذه العملية بعدة مراحل كما يلي:

• توضع الركيزة على حامل خاص ثم تسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة إلى أن تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة 480°C و ذلك لتفادي تأثير الصدمة الحرارية.

• بعد بلوغ درجة الحرارة المناسبة يتم رش المحلول المحضر على الركيزة الساخنة باستعمال بخاخ على شكل قطرات دقيقة جدا و يسمح ذلك بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول.

• نتيجة لارتفاع درجة الحرارة و يتبخر المذيب مما يؤدي إلى تكون طبقة رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) أو أكسيد النيكل (NiO) على سطح الركيزة.

لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنبا لبرودتها بل تترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية برودتها و ذلك لتجنب كسرها و السماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية التفاعل و النماء البلوري، درجة حرارتها الأصلية و أيضا الحصول على غشاء أكثر تجانسا.

و أخيرا بعد إنهاء مدة التسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين و نترك الركيزة في غرفة الترسيب حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة و ذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج ثم يتم إخراجها و وزنها من جديد.

هناك عوامل يجب مراعاتها أثناء تحضير الأغشية و هي:

• درجة حرارة القاعدة.

• زمن الرش.

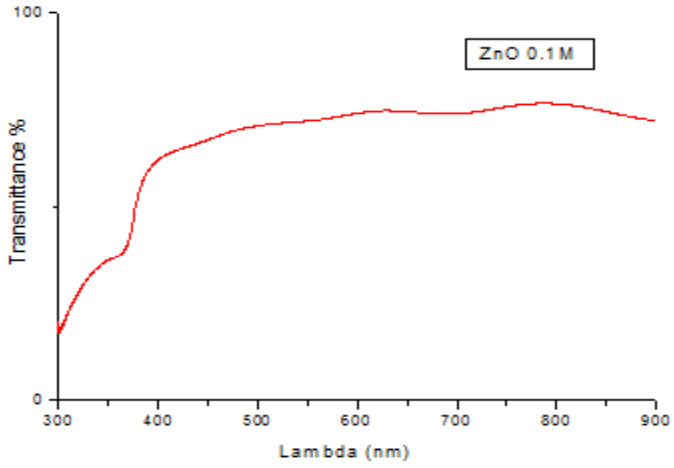
- المسافة العمودية.
- معدل الترذيذ.

5.3 تحليل النتائج و مناقشتها:

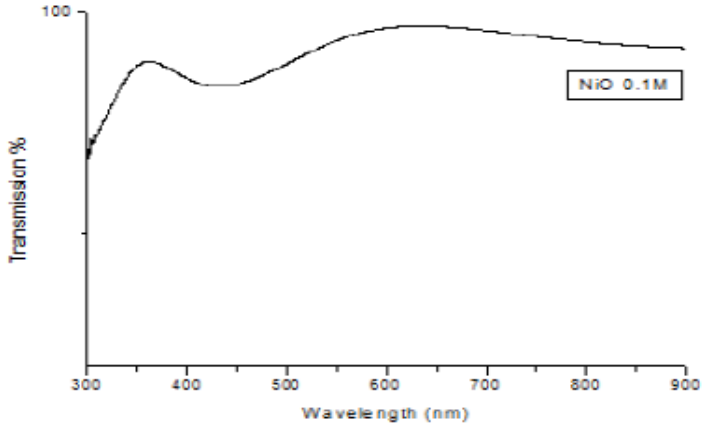
1.5.3الخصائص الضوئية:

1.1.5.3 طيف النفاذية الضوئية:

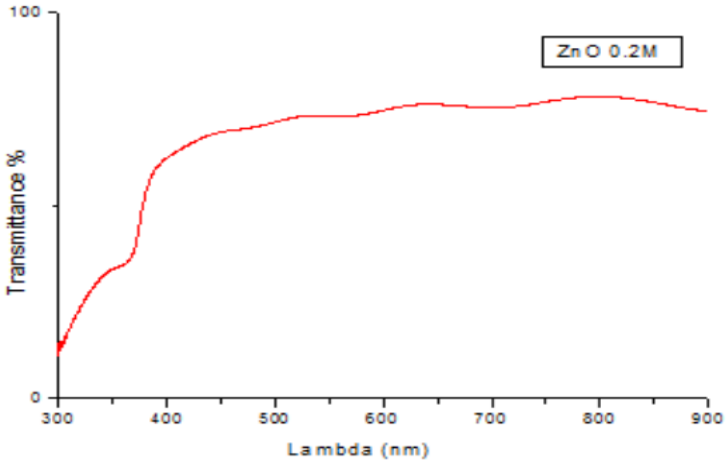
تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الاطوال الموجية (300 -900nm) لجميع أغشية أكسيد NiO وZnO المحضرة بتركيزين 0.1M، 0.2M ،حيث تمثل الأشكال (3_3) و(3_4)و(3_5) و(3_6) العلاقة البيانية كدالة للطول الموجي عند التركيزين على التوالي حيث نلاحظ أنه كلما زاد التركيز تزداد الالكترونات الحرة فتزداد الحركية فتتناقص النفاذية وهذا ما يوافق نتائج عديد الباحثين ، حيث تتروح قيم النفاذية في المجال المرئي عند التركيز 0.1M بين 76.88% لأغشية ZnO و96.8% لأغشيةNiO، بينما عند التركيز 0.2M بلغت 78.71% لZnO و 92.47% لNiO .



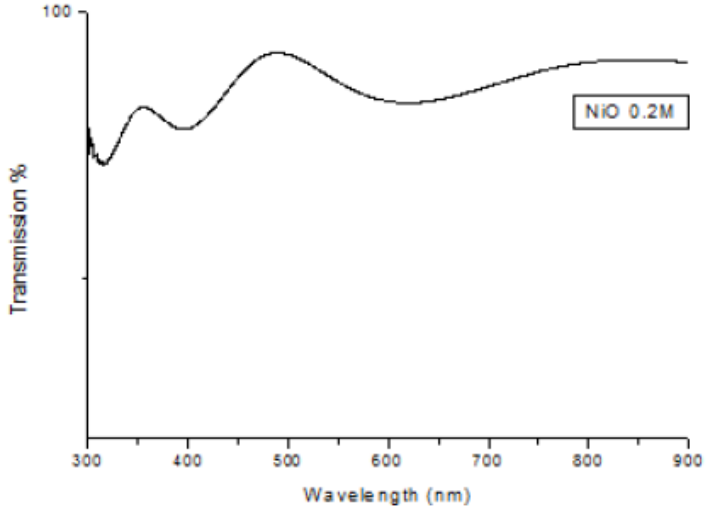
الشكل(3_3): طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز (0.1M).



الشكل (3_4): طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز (0.1M).



الشكل (3_5): طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز (0.2 M).

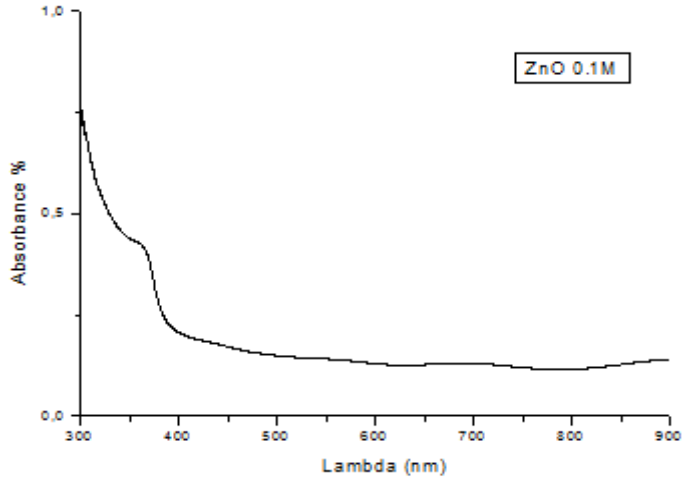


الشكل (3_6): طيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز (0.2M).

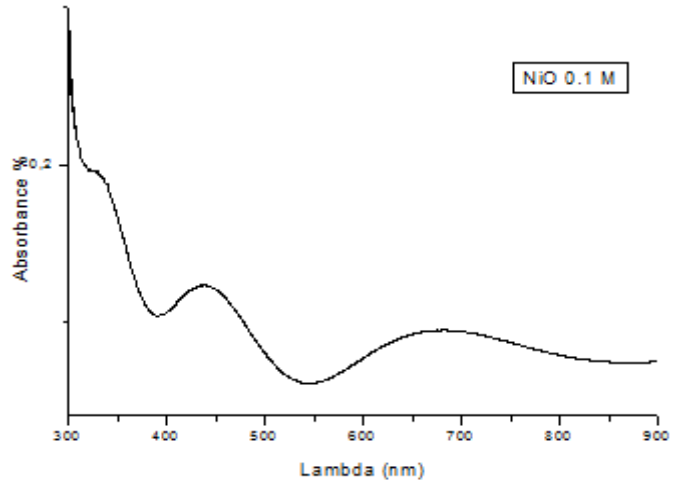
لاحظنا أن أغشية ZnO لها نفاذية أعلى مقارنة بأغشية NiO في المجال المرئي مما يجعلها مناسبة للتطبيقات البصرية.

2.1.5.3 طيف الامتصاصية:

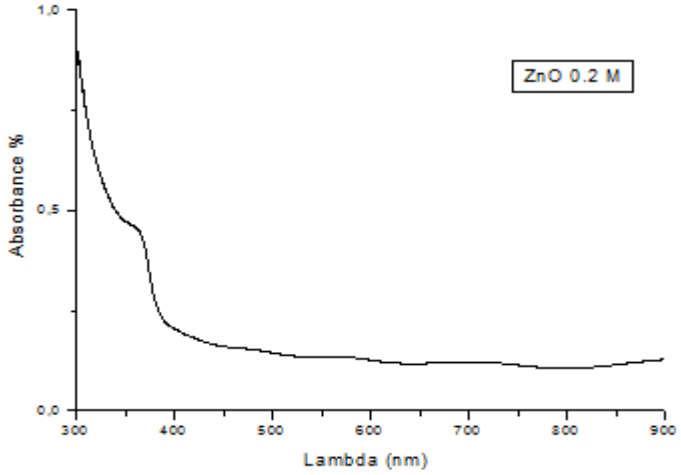
توضح الاشكال(3_7)(3_8)(3_9)(3_10) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي الاغشية NiO وZnO المحضرة بتراكيز مختلفة، حيث تمت دراسة قياسات الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية حيث تبين من خلال النتائج ان الامتصاصية تزداد مع زيادة التركيز، معناه ان الفوتونات الساقطة استطاعت رفع الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لأن طاقة الالكترونات اصبحت اكبر من طاقة الفاصل الطاقي الذي تناقصت قيمته بفضل زيادة التراكيز. اما على مستوى كل بيان تتناقص الامتصاصية بصورة تدريجية مع زيادة الطول الموجي في المجال المرئي.



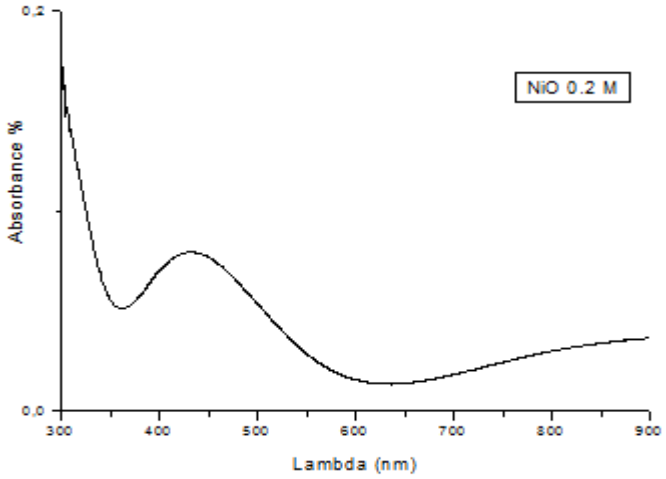
الشكل (3_7): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.1M).



الشكل(3_8): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.1 M).



الشكل(3_9): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.2M).



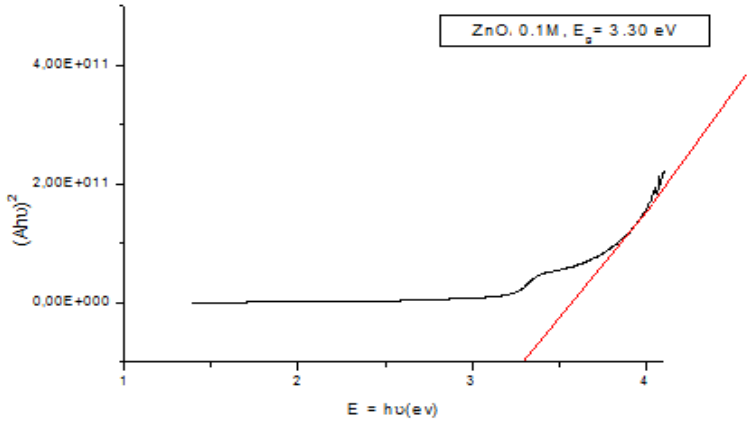
الشكل(3_10): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل عند التركيز(0.2M).

مقارنة بـNiO لاحظنا أن أغشية ZnO لها امتصاص أقل في المجال المرئي مما جعلها أكثر نفاذية.

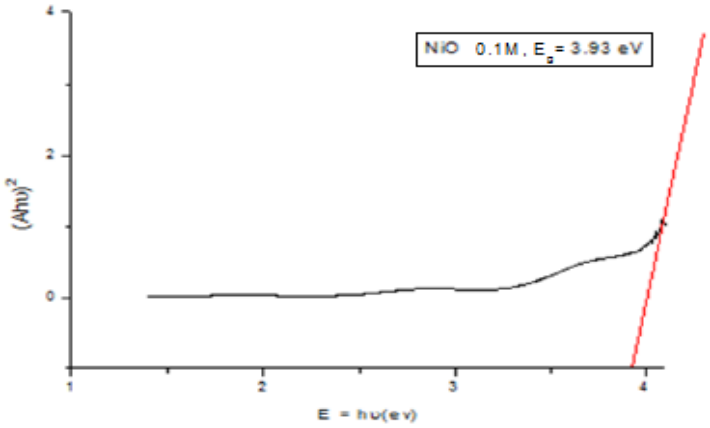
3.1.5.3 فجوة الطاقة الممنوعة:

الفاصل الطاقي هو كمية الطاقة التي يحتاجها الإلكترون لينتقل من عصابة التكافؤ (التي تكون فيها الإلكترونات عادة) إلى عصابة النقل (حيث يمكنها التحرك بحرية.)

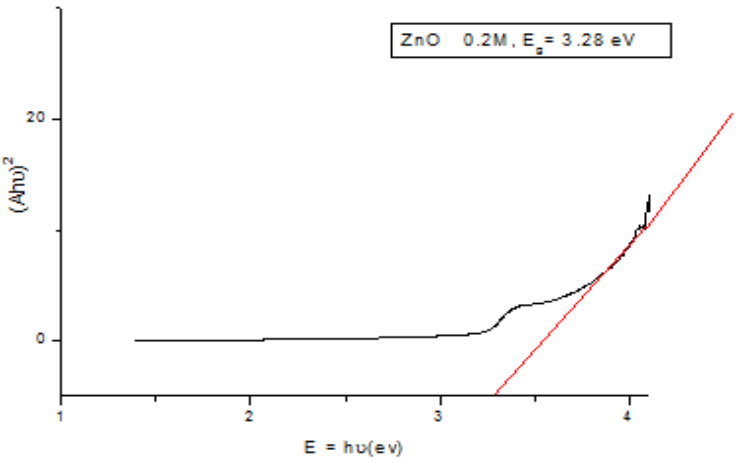
يمكن حساب هذه الطاقة باستخدام طريقة تسمى علاقة Tauc و هي تعتمد على رسم منحنى يمثل $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$حيث α هو معامل الامتصاص و يحسب من بيانات النفاذية. عندما نرسم هذا المنحنى نحدد الجزء المستقيم منه و نرسم عليه مماسا نقطة تقاطع هذا المماس مع محور طاقة الفوتون$(h\nu)$ تعطينا قيمة الفاصل الطاقي [3].



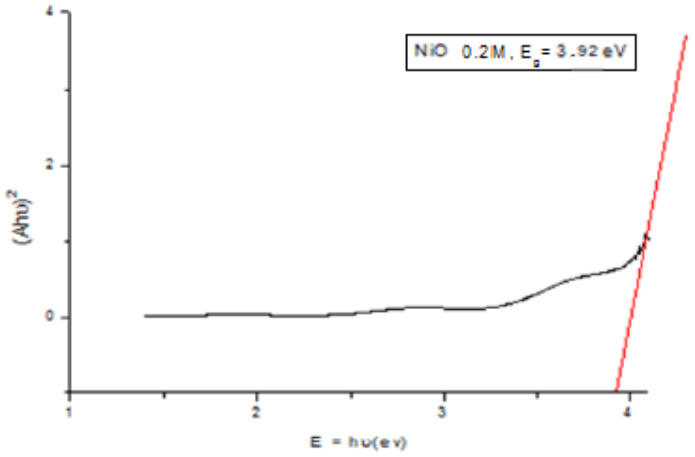
الشكل(3_11): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد الزنك عند التركيز(0.1 M).



الشكل(3_12): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد النيكل عند التركيز (0.1 M).



الشكل(3_13): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد الزنك عند التركيز (0.2 M).

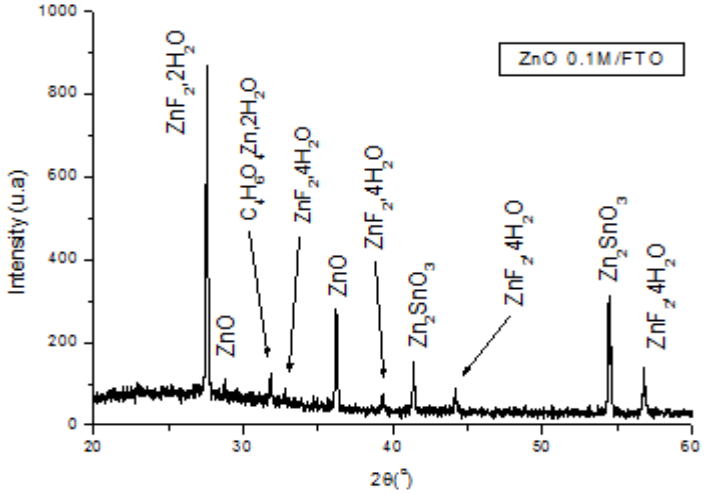


الشكل(3_14): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد الزنك عند التركيز (0.2 M).

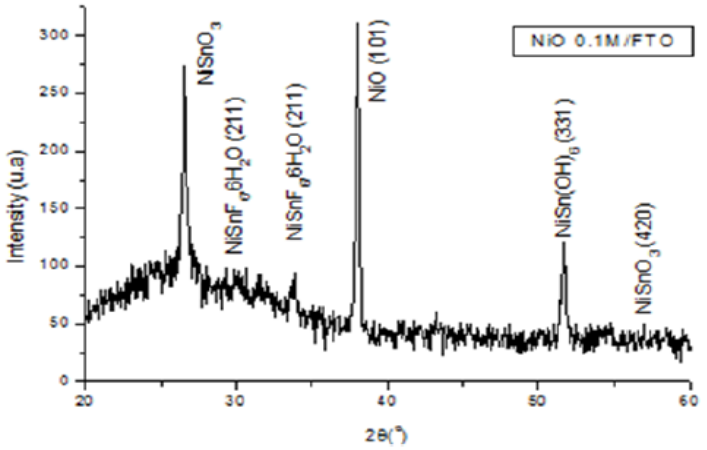
أظهرت النتائج أن فجوة الطاقة لأغشية NiO أكبر من ZnO كما لوحظ انخفاض في قيمة طاقة الفجوة بزيادة التركيز لكلا من الNiO وZnO.

2.5.3 الخصائص البنيوية:

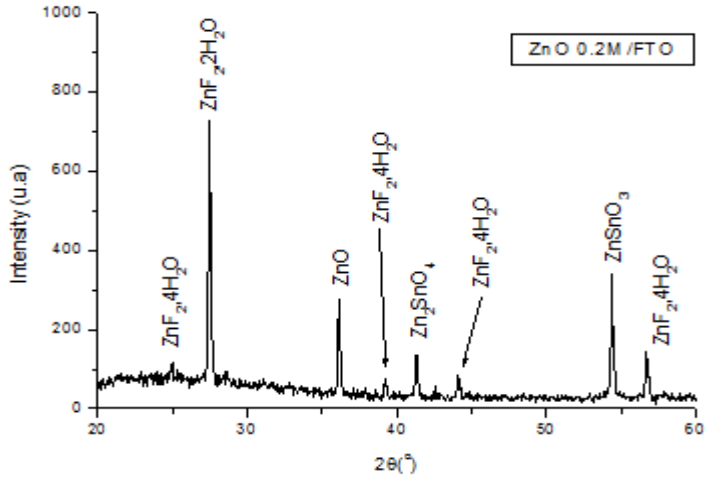
تظهر الأشكال(3_15)(3_16)(3_17)(3_18) منحنيات حيود الأشعة السينية للطبقات الرقيقة NiO/ZnO، و التي تم الحصول عليها من خلال تقنية حيود الأشعة السينية (DRX)عند تراكيز مختلفة من المحلول توضح هذه النتائج ظهور أطوار أكسيد الزنك في جميع التراكيز المستخدمة كما هو موضح في بيانات التحليل. و قد تم تحديد قمم حيود NiO وZnO في مواضع متباينة تتوافق بشكل جيد مع ما ورد في نتائج دراسات أخرى.



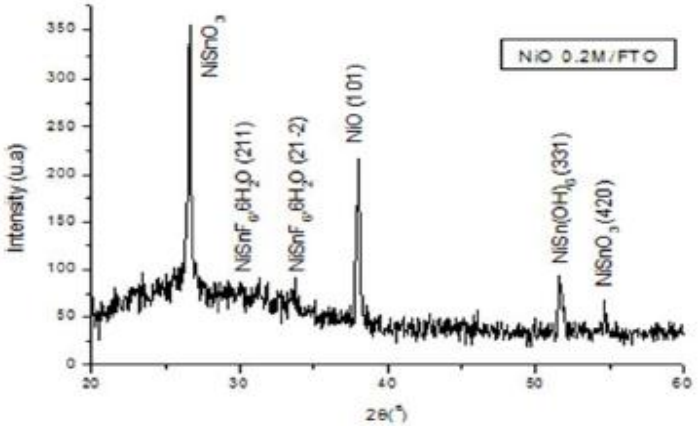
الشكل(3_15): انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك عند تركيز (0.1 M).



الشكل(3_16): انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل عند تركيز (0.1 M).



الشكل(3_17): انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك عند تركيز (0.2 M).



الشكل(3_18): انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل عند تركيز (0.2 M).

لاحظنا ان زيادة التركيز يزيد من شدة القمم لكل من NiO وZnO مما يدل على تحسين التبلور و زيادة حجم البلورات، و ايضا الZnO يظهر قمم أقوى و أوضح من NiO .

6.3 الخلاصة:

تم خلال هذا الفصل التعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية NiO وZnO تم استخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري لتحضير هذه الطبقة، حيث تبين أن التركيز يبدي تأثير على الخصائص البنيوية و البصرية و الكهربائية، ثم تبين لنا من خلال تحليل نتائج حيود الأشعة السينية أن أكسيد النيكل و أكسيد الزنك موجودان في التركيزين، أما بالنسبة للخصائص البصرية نلاحظ زيادة النفاذية في المجال الطيف المرئي، كما لاحظنا نقصان في قيمة الفاصل الطاقي عند زيادة التركيز لكلا من NiO وZnO .

المراجع:

[1]: ا.تواتي حساب طاقة الفجوة بطريقتين لأغشية من NiO/FTO المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حم لخضر الوادي ، 2023.

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

[3]: ق.قطر، ر.راضية، غ.الزهرة ، دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لأغشية من أكسيد الزنك المحضرة بتقنية كيميائية ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2025).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

بعد الانتهاء من هذا العمل الذي تمثل في ترسيب الأغشية الرقيقة لكل من أكسيد الزنك و أكسيد النيكل بتركيزين مختلفين 0.1M و 0.2M و دراسة تأثير هذه التراكيز على الخصائص الضوئية و البنيوية لهذه الطبقات تم التوصل الى مجموعة من النتائج المهمة. في الفصل الأول تم التطرق الى دراسة أكسيد الزنك و أكسيد النيكل من حيث بنيتهما البلورية و خصائصهما الفيزيائية و الكيميائية اضافة الى أهم تطبيقاتهما في مختلف المجالات. اما الفصل الثاني فقد خصص لعرض طرق تحضير الأغشية الرقيقة سواء الفيزيائية او الكيميائية مع التركيز على تقنية رذاذ الانحلال الحراري المستعملة في بحثنا هذا، اما في الفصل الثالث و الاخير تناول تحضير الأغشية الرقيقة و ترسيبها على ركائز زجاجية عند درجة حرارة محددة ثم تحليل و مناقشة النتائج المحصلة عليها. أظهرت النتائج أن زيادة التركيز من0.1M الى 0.2M تؤدي إلى تحسن طفيف في الخصائص البصرية للأغشية حيث تزداد النفاذية و يقل الامتصاص مع انخفاض بسيط في فجوة الطاقة. و قد كان هذا التأثير أكثر وضوحا في أغشية ZnO مقارنة بـNiO ، كما تبين أن العينة ذات التركيز0.2M أظهرت أفضل أداء من حيث الخصائص المدروسة مما يجعلها مرشحا واعدا للاستخدام في العديد من التطبيقات التكنولوجية مثل الخلايا الشمسية، الأجهزة الكهروضوئية، و أجهزة الكشف الضوئي...

كما يؤكد هذا العمل أن التحكم الدقيق في شروط التحضير خاصة تركيز المحلول يعد عاملا حاسما في تحسين جودة و خصائص الأغشية الرقيقة بما يتناسب مع التطبيقات التكنولوجية الحديثة.