**الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية**

**وزارة التعليم العالي والبحث العالي**

**جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي**

**كلية التكنولوجيا**

**مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي**

**ميدان :** التكنولوجيا

**شعبة:** هندسة الطرائق

**تخصص:** هندسة كيميائية

**مـن إعداد الطالبــات:**

- حليمة بريم - صفاء مرغني
- فطيمة دهنون - روميصاء شويخ
- وهيبة عبيد

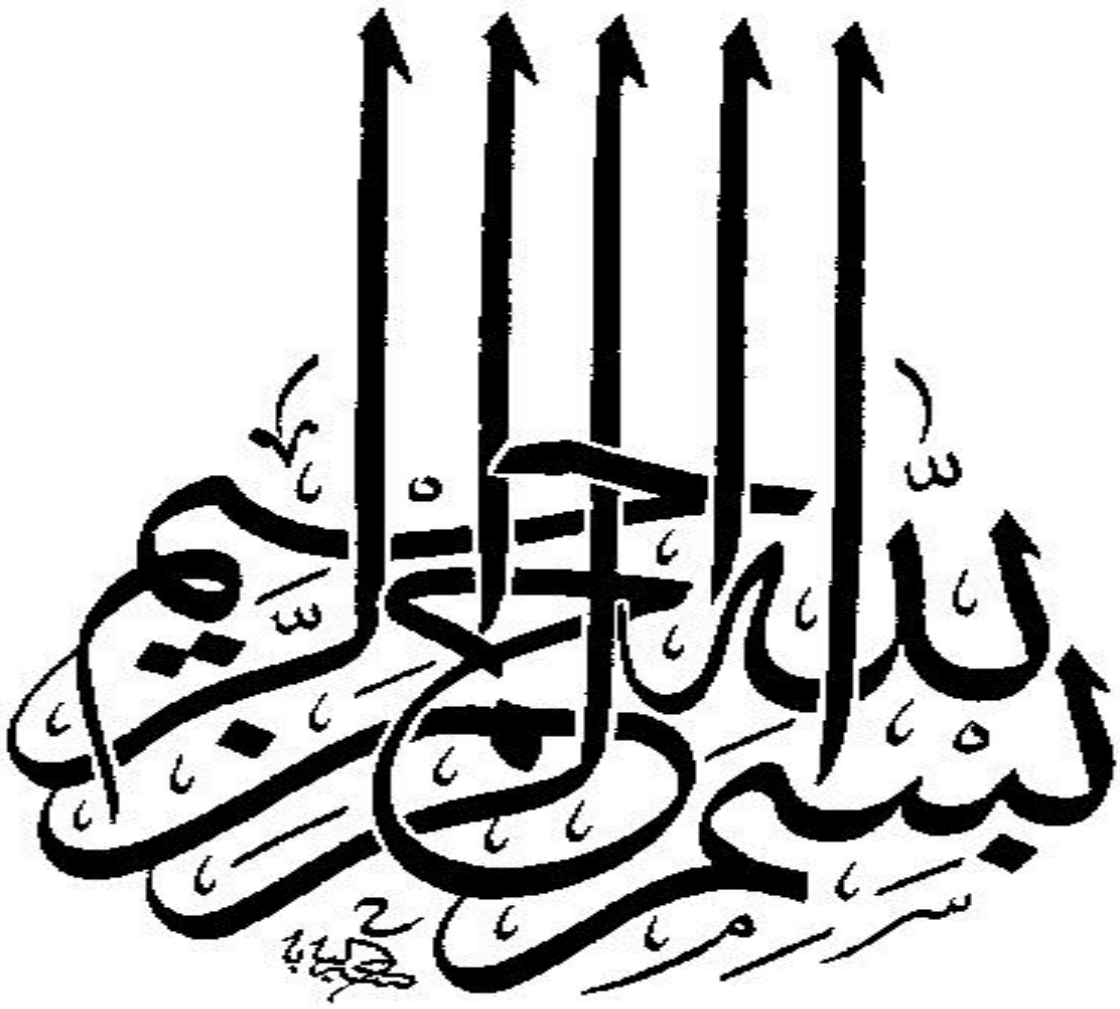
**الموضوع :**

# دراسة تأثير تغيير التركيز على أغشية أكسيد النيكل (NiO) المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

**نوقشت يوم :** 2023/06/04 **أمام لجنة المناقشة :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| رغيوة عبد الله | أستاذ محاضر - ب - | جامعة الوادي | رئيسا |
| بن الصغير البشير | أستاذ محاضر - ب - | جامعة الوادي | مناقشا |
| سليماني حمزة | أستاذ محاضر - ب - | جامعة الوادي | مؤطرا |

**الموسم الجامعي :2022-2023**


بسم الله الرحمن الرحيم

# الشكر والعرفان

قال تعالى: (لئن شكرتم لأزيدنكم) إبراهيم -7-

فالشكر لله عز وجل أولا وقبل كل شيء الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة للوصول إلى هذه الدرجة العلمية.

أسمى معاني الشكر والعرفان إلى أستاذنا الفاضل "سليماني حمزة" على توجيهاته وإرشاداته العلمية لإنجاح هذا العمل.

كما لا يفوتنا بأن نتوجه بالشكر الجزيل إلى أعضاء اللجنة المناقشة الذين تكبدوا عناء القراءة، وتوجيهاتهم ومقترحاتهم القيمة.

ونتقدم بالشكر للأستاذ "بن حوى بوبكر" وكل مسؤولي وأعضاء مخبر "VTRS" على مجهوداتهم وتعاونهم معنا.

وإلى كل من ساهم من بعيد أو قريب في إخراج هذا العمل إلى النور.

# الإهداء

إلى الذين منحونا دعما وسندا

ووفروا لنا ظروفا رائعة

الوالدين الكريمين، الإخوة والأخوات.

إلى كل من لا يمل من رفع القلم

يطلب العلم ولا يعرف السأم.

إلى كل من علمنا حرفا وأخذ بيدنا في سبيل

تحصيل العلم والمعرفة

إليهم جميعا نهدي ثمرة جهدنا وإنتاج بحثنا المتواضع

# فهرس المحتويات


فهرس المحتويات ..... III
قائمة الأشكال والصور ..... VI
قائمة الجداول ..... VIII
قائمة الرموز والمصطلحات ..... IX
الاختصارات ..... XI
المصطلحات ..... XII
المقدمة العامة ..... 1
قـائمــة المـراجـع للمقـدمــة العـامـة ..... 3

الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة

I-1- تمهيد ..... 5
I-2- الأكاسيد الشفافة الناقلة TCO ..... 5
I-3- أنواع الأكاسيد الشفافة الناقلةTCO ..... 6
I-3-1- أكاسيد شفافة ناقلة من النوع (n) ..... 6
I-3-2- أكاسيد شفافة ناقلة من النوع (p) ..... 7
I-4- أهم مميزات الأكاسيد الشفافة الناقلة ..... 7
I-5- معايير اختيار الأكاسيد الشفافة الناقلة ..... 7
I-6- خصائص الأكاسيد الشفافة الناقلة ..... 8
I-6-1- الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة ..... 8
I-6-1-1- الناقلية الكهربائية $\sigma$ La Conductivité Electrique ..... 9
I-6-1-2- المقاومة السطحية $R_S$ ..... 9
I-6-1-3- الحركية الكهربائية $\mu$ ( $Cm^2/V.S$) La mobilité électrique ..... 9
I-6-1-4- عرض الشريط الممنوع ..... 10
I-6-2- الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة ..... 10
I-6-2-1- النفاذيةT ..... 11
I-6-2-2- الانعكاسيةR ..... 11
I-6-2-3- الامتصاصية A ..... 11
I-6-2-4- معامل الامتصاص$\alpha$ ..... 12
I-6-2-5- معامل الخمود K ..... 12
I-6-2-6- معامل الانكسار (n) ..... 13
I-6-2-7- معامل الجودة ..... 14
I-6-2-8- طاقة الفجوة ..... 15
I-6-2-9- طاقة اورباخ ..... 16
I-7- أكسيد النيكل NiO ..... 16
I-7-1- تعريف معدن Ni ..... 16

I-7-2- تعريف أكسيد النيكل NiO ..... 17
I-7-3- خصائص أكسيد النيكل NiO ..... 17
I-7-3-1- الخواص البنيوية لأكسيد النيكل ..... 17
I-7-3-2- الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل ..... 18
I-7-3-3- الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل ..... 19
I-7-3-4- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO) ..... 20
I-7-4- تطبيقات لأغشية أكسيد النيكل NiO ..... 20
I-8- أكسيد القصدير $SnO_2$ ..... 22
I-8-1- تعريف أكسيد القصدير $SnO_2$ ..... 22
I-8-2- الخصائص ..... 22
I-9- أكسيد القصدير المطعم بالفلور FTO ..... 23
I-9-1- تعريف ..... 23
I-9-2- الخصائص ..... 23
الخلاصة ..... 24
قائمة المراجع للفصل الأول ..... 25

## الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

II-1- تمهيد ..... 29
II-2- لمحة تاريخية ..... 29
II-3- مفهوم الطبقات الرقيقة ..... 29
II- 4- كيفية ترسيب الطبقات الرقيقة ..... 30
II- 4-1- وسط النقل السائل ..... 30
II-4-2- وسط النقل الغازي أو الفراغ ..... 31
II-4-3 - وسط النقل الصلب ..... 31
II-5- معايير اختيار تقنيات الترسيب ..... 31
II-6- كيفية تحضير الطبقات الرقيقة ..... 31
II-6-1- التنويه (مرحلة توضع الذرات) ..... 32
II-6-2- مرحلة الالتحام ..... 32
II-6-3- مرحلة النمو ..... 33
II-7- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة ..... 33
II-7-1- الطرق الفيزيائية ..... 34
II-7-1-1- الترسب الفيزيائي للطور البخاري PVD ..... 34
II-7-1-2- طريقة الرش بالأمواج الفوق الصوتية ..... 37
II-7-2- الطرق الكيميائية ..... 37
II-7-2-1- تقنية الترسيب الكيميائي بالأبخرة CVD ..... 37
II-7-2-2- تقنية الهلام ..... 39

II-7-2- 3- تقنية رذاذ الانحلال الحراري ..... 41
II-8- الخصائص البنيوية ..... 42
II-8-1- انعراج الأشعة السينية ..... 42
II-8-2- حيود الأشعة السينية ..... 42
II-8-3- المستويات الشبكية ..... 43
II-8-4- قانون براغ ..... 43
II -8-5- جهاز انعراج الأشعة السينية ..... 44
II- 9- المجهر الالكتروني الماسح (MEB) ..... 46
II- 9-1- مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح ..... 46
II- 9- 2- الجهاز ومبدأ القياس ..... 46
II-10- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية ..... 47
الخلاصة ..... 51
قائمة المراجع للفصل الثاني ..... 52

## الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها

III-1 - مقدمة ..... 58
III- 2- الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري ..... 58
III-2-1- التركيب التجريبي ..... 58
III-2-2- وظائف عناصر الجهاز ..... 59
III-3- تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ..... 60
III-4- تحضير الركائز الزجاجية ..... 60
III-5- تحضير المحاليل الكيميائية ..... 61
III-6- الشروط التجريبية لتحضير طبقة NiO ..... 61
III-7- دراسة خصائص طبقة NiO ..... 62
III-7-1- الخصائص البنيوية ..... 62
III-7-2- الخصائص الكهربائية ..... 63
III-7-2-1- المقاومة الكهربائية ..... 63
III-7-3- الخصائص الضوئية ..... 64
III-7-3-1- النفاذية ..... 64
III-7-3-2- الامتصاصية ..... 66
III-8- نتائج الفحص بال MEB ..... 68
III-9- الفاصل الطاقي ..... 69
III-10- طاقة أورباخ ..... 71
الخلاصة ..... 74

## قائمة الأشكال والصور


الشكل (I-1): مخطط حزم الطاقة لمختلف المواد . ..... 6

الشكل (I-2): طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف. ..... 13

الشكل (I-3): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة . ..... 14

الشكل (I-4): البنية البلورية لأكسيد النيكل..... 18

الشكل (I-5): الناقلية في أكسيد النيكل NiO ..... 19

الشكل (I-6): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من أكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة خلال 2.5h ..... 20

الشكل (I-7): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل ..... 20

الشكل (I-8): بعض تطبيقات أكسيد النيكل..... 22

الشكل (II-1): مخطط لبنية الطبقة الرقيقة ..... 30

الشكل ( II-2): مخطط لمرحلة تنوي لتشكل شريحة رقيقة ..... 32

الشكل (II -3): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى. ..... 33

الشكل (II -4): مخطط يوضح مراحل نمو الطبقات..... 33

الشكل (II-5): رسم التخطيطي يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة ..... 34

الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير تحت الفراغ ..... 35

الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل تقنية الرش المهبطي ..... 36

الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر..... 37

الشكل(II-9): يوضح رسم تخطيطي لعملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات الفوق صوتية ..... 37

(الشكلII-10): يمثل مبدأ تقنية CVD ..... 38

الشكل (II-11): المراحل الأساسية لآلية (Sol-gel) ..... 39

الشكل(II-12): طريقة الترسيب بالغمر ..... 40

الشكل (II-13): طريقة الترسيب الدورانية ..... 40

الشكل (II-14): مخطط مبسط لتقنية رذاذ الانحلال الحراري ..... 41

الشكل(II-15): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية ..... 43

الشكل(II-16): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين..... 44

الشكل (II-17): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)..... 45

الشكل (II-18): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون ..... 45

الشكل (II- 19): رسم تخطيطي لجهاز المجهر الالكتروني الماسح (MEB)..... 47

الشكل (II-20): جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية ..... 48

الشكل(II-21): يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي..... 49

الشكل (II-22): منحنى يمثل تغيرات($\alpha h\nu$) بدلالة تغيرات الطاقة الفوتون ..... 50

الشكل(III-1-): التركيب المستخدم لتحضير الطبقات (تقنية رذاذ الانحلال الحراري). ..... 58

الشكل (III-2): صورة للقواعد الزجاجية. ..... 60

الشكل (III-3): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0.05M). ..... 62

الشكل (III-4): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0.1M). ..... 62
الشكل (III-5): انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.15M). ..... 63
الشكل (III-6): تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة التركيز. ..... 63
الشكل (III-7): النفاذية عند تركيز (0.05M ). ..... 64
الشكل (III-8): النفاذية عند تركيز (0.1M). ..... 64
الشكل (III-9): النفاذية عند تركيز (0.15M). ..... 65
الشكل (III-10): النفاذية في التراكيز الثلاث. ..... 65
الشكل (III-11): الامتصاصية عند تركيز (0.05M). ..... 66
الشكل (III-12) : الامتصاصية عند تركيز (0.1M). ..... 66
الشكل(III-13): الامتصاصية عند تركيز (0.15). ..... 67
الشكل (III-14) : الامتصاصية عند التراكيز الثلاث. ..... 67
الشكل (III-15) : صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز( 0.05M). ..... 68
الشكل (III-16) : صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز( 0.1M). ..... 68
الشكل (III-17) : صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز (0.15 M). ..... 69
الشكل (III-18): يمثل منحنى تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) عند تركيز ( 0.05M). ..... 70
الشكل (III-19): يمثل منحنى تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) عند تركيز ( 0.1M). ..... 70
الشكل (III-20): يمثل منحنى تغيرات$(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) عند تركيز ( 0.15M). ..... 71
الشكل (III-21): يمثل تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.05M). ..... 72
الشكل (III-22): يمثل تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.1M). ..... 72
الشكل (III-23): يمثل تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.15M). ..... 73

## قائمة الجداول


**الجدول (I-1): يوضح معامل الجودة لبعض للأكاسيد الناقلة الشفافة بطريقة (CVD). ..... 8**

**الجدول (I-2): جدول يبين قيم الطاقة لبعض الأكاسيد ..... 10**

**الجدول (I-3): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة..... 15**

**الجدول (I-4): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل..... 17**

**الجدول (I-5): الخصائص البلورية أكسيد النيكل. ..... 18**

**الجدول (I-6): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل..... 19**

**الجدول (I-7): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO..... 20**

**الجدول(III-1): جدول يحتوي اسم عناصر الشكل (III-1-)..... 58**

**الجدول (III-2): يمثل قيم الفاصل الطاقي عند التراكيز 0.05 M و 0.1 M و 0.15 M..... 71**

**الجدول (III-3): يمثل قيم طاقة أورباخ عند التراكيز 0.05 M و 0.1 M و 0.15 M. ..... 73**

## قائمة الرموز والمصطلحات

### الحروف اللاتينية:

| | |
|---|---|
| $F_{TC}$ | معامل الجودة ($\Omega^{-1}$) |
| T | النفاذية (%) |
| $R_S$ | المقاومة السطحية ($\Omega$) |
| $E_g$ | الفاصل الطاقي ($eV$) |
| d | سمك الطبقة(nm) |
| q | الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون(c) |
| m* | الكتلة الفعالة للالكترونات(kg) |
| $I_0$ | شدة الإشعاع الضوئي الساقط (A) |
| $I_A$ | شدة الإشعاع الضوئي الممتص (A) |
| $I_T$ | شدة الإشعاع الضوئي النافذ (A) |
| R | الانعكاسية (%) |
| $n$ | معامل الانكسار |
| K | معامل الخمود |
| A | الامتصاصية (%) |
| $d_{hkl}$ | المسافة بين المستويات البلورية ($A^{\circ}$) |
| $Eu$ | طاقة أورباخ ($eV$) |
| Å | ثابت الشبكة |
| $B$ | ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال |
| n | عدد طبيعي ويمثل مرتبة الحيود |
| $hKl$ | قرائن ميلر |
| $V_f$ | سرعة فرمي للالكترونات (m/s) |
| L | المسار المتوسط الحر بين تصادمين (m) |
| r | معامل أسي |
| X | الأشعة السينية |

## الرموز اليونانية:

| | |
|---|---|
| $\rho$ | المقاومة الكهربائية للمادة $(\Omega.cm)$ |
| $\delta$ | الناقلية الكهربائية $(\Omega^{-1}.cm^{-1})$ |
| $\mu$ | الحركية الكهربائية $(cm^2/V.s)$ |
| $T$ | زمن الاسترخاء $(s)$ |
| $\alpha$ | معامل الامتصاص$(cm^{-1})$ |
| $\lambda$ | الطول الموجي $(nm)$ |
| $h\upsilon$ | طاقة الفوتون الممتص $(eV)$ |
| $\theta$ | زاوية براغ $(^o)$ |
| $\gamma$ | الأشعة غاما |
| $\Omega$ | تركيز حوامل الشحنة |

## الاختصارات:

| | | |
|---|---|---|
| **TCO** | **transparent conductive oxides** | **الأكاسيد الناقلة الشفافة** |
| **CVD** | **Chemical Vapor Deposition** | **التوضع الكيميائي للأبخرة** |
| **FTO** | **flourine doper tin oxide** | **أكسيد القصدير المطعم بالفلور** |
| **PVD** | **Physical Vapor Deposition** | **التوضع الفيزيائي الأبخرة** |
| **XRD** | **X-ray diffraction** | **انعراج الأشعة السينية** |
| **MEB** | **Microscope électronique à balayage** | **المجهر الالكتروني الماسح** |
| **IR** | **infra red** | **الأشعة تحت الحمراء** |
| **UV-VIS** | **Ultraviolet – Visible** | **فوق بنفسجية والمرئية** |
| **LPCVD** | **Low Pressure Chemical Vapor Deposition** | **التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض** |
| **PECVD** | **Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition** | **التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما** |

## المصطلحات

| English | العربية |
|---|---|
| Transmittance | النفاذية |
| Absorbance | الامتصاصية |
| Absorption Coefficien | معامل الامتصاص |
| Reflectance | الانعكاسية |
| Refractive | معامل الانكسار |
| Extinction Coefficient | معامل الخمود |
| Crystalline | متبلور |
| Transparent Conducting Oxides | الأكاسيد الناقلة الشفافة |
| Density | الكثافة |
| Diract Electronic Transitions | الانتقالات الالكترونية المباشرة |
| Electrical Conductivity | الناقلية الكهربائية |
| Energy gap | الفاصل الطاقي |
| Films | أغشية |
| Optical properties | الخصائص الضوئية |
| Semiconductors | أنصف النواقل |
| Spray Pyrolysis Technique | تقنية الرش بالانحلال الحراري |
| Sprayer Nozzle | أنبوب الرش |
| Structural properties | الخصائص البنيوية |
| Wavelength | الطول الموجي |
| X-rays | الأشعة السينية |
| Diffraction | انعراج |
| Thin Film Deposition | ترسيب الأغشية الرقيقة |
| Time of Spraye | مدة الرش |

# المقدمة العامة

يعتبر مجال الطبقات الرقيقة مجالًا قديمًا ومهمًا جدًا في العلوم والتكنولوجيا، فقد بدأ هذا المجال منذ القرن التاسع عشر، حيث بدأ العلماء في دراسة خصائص الأغشية الرقيقة واستخدامها في تطوير العديد من التطبيقات في المجالات المختلفة مثل الإلكترونيات والطاقة الشمسية والحساسات والكثير من التطبيقات الأخرى. تقنية الأغشية الرقيقة هي تقنية تستخدم في صنع أغشية رقيقة جدًا من المواد وتتميز هذه الأغشية بخواص فريدة تختلف عن خواص المواد ذات سمك أكبر، ويمكن استخدام تقنية الأغشية الرقيقة في صناعة أشباه النواقل والتي تستخدم في صناعة الأجهزة الإلكترونية مثل الحواسيب والهواتف الذكية [1].

بالإضافة إلى ذلك يمكن استخدام تقنية الأغشية الرقيقة في صناعة الحساسات الحيوية التي تستخدم في التشخيص الطبي والتحليل الكيميائي والبيولوجي، وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة مهمة أيضًا في صناعة الأجهزة البصرية مثل الشاشات الحرارية والحساسات الضوئية. بالنسبة لعملية ترسيب الأغشية الرقيقة فإنه يمكن ترسيبها على مواد مختلفة باستخدام تقنيات مختلفة مثل ترسيب البخار الكيميائي وترسيب الطبقات الذاتية والترسيب الكهروكيميائي والترسيب بالطباعة الحرارية وغيرها من التقنيات، وتستخدم هذه الأغشية الرقيقة في العديد من التطبيقات المختلفة حيث توفر خصائص فريدة[2].

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، أما الانطلاقة الحقيقية للتنمية الصناعية للأغشية الرقيقة فقد كانت في منتصف القرن العشرين، وتوسع استخدام الأغشية الرقيقة في مجالات أخرى مثل تقنية الخلايا الشمسية، حيث تعد الأغشية الرقيقة المصنوعة من السيليكون من أهم المكونات في خلايا الطاقة الشمسية حيث انكب الباحثين على دراسة المواد الشبه ناقلة القائمة على الأكاسيد الشفافة ذات الناقلية الكهربائية العالية بسبب أهميتها الكبيرة و تعدد مجالات استخدامات بحيث تستخدم في صناعة الشاشات اللمسية والعرض والإضاءة العالية الكثافة، وفي العديد من التطبيقات الأخرى في صناعة الأجهزة الإلكترونية والبصرية والطبية والبيئية. وتعتمد جودة الأغشية الرقيقة على عدة عوامل مثل التركيب الكيميائي والتركيب البلوري والخواص الفيزيائية والكهربائية والتحكم في العمليات التكنولوجية والعوامل البيئية [3].

اهتم الباحثين في مجال الأكاسيد الناقلة الشفافة بصفة كبيرة نظرا لتكلفتها المنخفضة وبفضل خصائصها المميزة والمتعددة، فهي مواد شبه ناقلة تمتلك خاصيتين قد لا نجدهما في مواد أخرى: الناقلية الكهربائية الجيدة وشفافيتها في المجال المرئي في نفس الوقت. وهذا ما جعلها ميدان خصب للباحثين الذين يسعون لتحسين خصائصها وتوسيع تطبيقاتها، حيث شهدت تقنيات تحضيرها تطورات كبيرة بالإضافة إلى التوسع الكبير في استخداماتها حيث دخلت في العديد من الميادين مثل: الصناعات الكهروضوئية، الطب، الإلكترونيك، البيئة، مجالات الطاقة، أجهزة الاستشعار... ومن أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها شيوعا وأهمية أكسيد الأنديوم، أكسيد القصدير، أكسيد الزنك، أكسيد الكوبالت وأكسيد النيكل [4].

إن أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة مهمة لامتلاكه خواص كهربائية وبصرية مميزة، أهلته لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كمتحسسات للغاز صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية وغيرها [5].

هذه الأهمية و الدراسات وتعدّد مجالات الاستخدام للأكاسيد الناقلة الشفافة كالطبقات الرقيقة على اختلاف أنواع المواد ومواصفاتها أدّت إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص هذه الطبقات ومجالات تطبيقاتها، كما شهدت تقنيات الترسيب بمختلف فئاتها ودرجة تفاوتها من ناحية الجودة والسرعة والتكلفة تطورا كبيرا، ويمكن إدراج هذه التقنيات تحت نوعين أساسيين يطلق على إحداهما بالطرق الفيزيائية وعلى الأخرى بالطرق الكيميائية [6]، ومن أنسب هذه الطرق هو استخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري وهو ما اخترناه في عملنا هذا نظرا لكونها تقنية جيدة تمكننا من التحكم في جميع الظروف والشروط التجريبية كدرجة حرارة الركيزة، زمن الترسيب، حجم الحبيبات المترسبة وغيرها، بالإضافة إلى إمكانية تحضير أغشية رقيقة بالحجم المطلوب وبمساحات قد لا يمكننا الحصول عليها من خلال استخدام طرق أخرى، كما أنها تقنية بسيطة و قليلة التكاليف [7].

من خلال هذا العمل سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح مدى تأثير تغيير التركيز على أغشية أكسيد النيكل والتي تمّ تحضيرها بتقنية الرش الكيميائي الحراري، وسنلخص هذا العمل في ثلاث فصول كالآتي:

**الفصل الأول**

- تناول دراسة نظرية تتضمن مفاهيم عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة، أنواعها، مميزاتها، معايير اختيارها وأبرز خصائصها. كما تطرقنا فيه إلى دراسة أكسيد النيكل وهو موضوع هذا البحث حيث تعرفنا فيه على خصائصه المتعددة، البنيوية و االضوئية و الكهربائية، ثم إلقاء نظرة عن مميزات و خصائص أكسيد القصدير

**الفصل الثاني**

- تطرقنا فيه إلى مفهوم الطبقات الرقيقة، كيفية ترسيبها ومعايير اختيار تقنيات الترسيب الملائمة بالأضافة إلى أهم طرق الترسيب حيث تم التركيز على تقنية الرش الكيميائي الحراري كونها موضوع البحث كما تناولنا في هذا الفصل شرح موجز لبعض الطرق و أجهزة المعاينة والتشخيص للأغشية الرقيقة منها تقنية انعراج الأشعة السينية، المجهر الالكتروني الماسح، مطيافية الأشعة تحت الحمراء و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

**الفصل الثالث**

- يعد هذا الفصل بمثابة محصلة للنتائج التجريبية و أهم ما تم انجازه لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري، بالإضافة الى تحديد الخصائص الضوئية و تأثير التركيز.

# قـائمــة المــراجــع للمقــدمــة العـامـة

## قـائمـة المراجع باللغة العربية:

[3] نقودي نريمان، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير($SnO_2$) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري" ، "مذكرة ماستر فرع فيزياء جامعة الوادي، 2018.

[4] إكرام ميموني. ريحانة حسيني، "تحضير ودراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري: تأثير تراكيز المحاليل "، مذكرة ماستر، فرع فيزياء جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2022.

[7] إبراهيم بالطيب، "دراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة 2019.

## قـائمـة المراجع باللغة الأجنبية:

[1] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films", Academic Press, 2001.

[2] S. B. Darling and K. G. O'Driscoll, "Handbook of Thin Film Materials" Elsevier, 2002.

[5] D. C. Paine, "Inorganic and Composite Thin Films: Synthesis، Properties and Applications", World Scientific, 2012.

[6] K. L. Chopra, S. Major، and D. K. Pandya, "Thin Film Solar Cells: An Overview", Progress in Photo voltaics: Research and Applications, Vol. 12, pp. 69-92, 2004.

# الفصل الأول:

## دراسة عامة للأكسيد الناقلة الشفافة

## I-1- تمهيد:

تركزت البحوث والدراسات العلمية في السنوات الأخيرة حول الأكاسيد الشفافة الناقلة والتي تعتبر من المواد المميزة كونها تمتلك خاصية مزدوجة تتمثّل في الناقلية الكهربائية الجيدة والشفافية الضوئية في المجال المرئي في الوقت نفسه [1].

وهو ما جعل الطلب والإقبال عليها بكثرة كونها تستعمل في الكثير من التطبيقات الإلكترونية كشاشات النوافذ المسطحة والترانزستورات والتطبيقات البصرية كالخلايا الشمسية [2]، وفي مجال الأقمار الصناعية والاتصالات، كما تستخدم كمرشحات ومرايا عالية الكفاءة وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية والعديد من الاستخدامات الأخرى الصناعية والتكنولوجية منها [3].

يعدّ أكسيد النيكل من أكاسيد المعادن الأساسية [4]، أكسيدا ناقلا شفافا وله استعمالات عديدة كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية وكذلك في خلايا الوقود كمحفز وأيضا كمتحسس للغازات [5].

إنّ كفاءة المركبات الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة ما تكون الطبقات الرقيقة تعتمد على المواد الداخلة في تركيبها (الأكاسيد الشفافة الناقلة)، وتحضر هذه المواد على شكل شرائح رقيقة جدا بتقنيات متعددة أسهلها تقنية الرش الكيميائي الحراري [6].

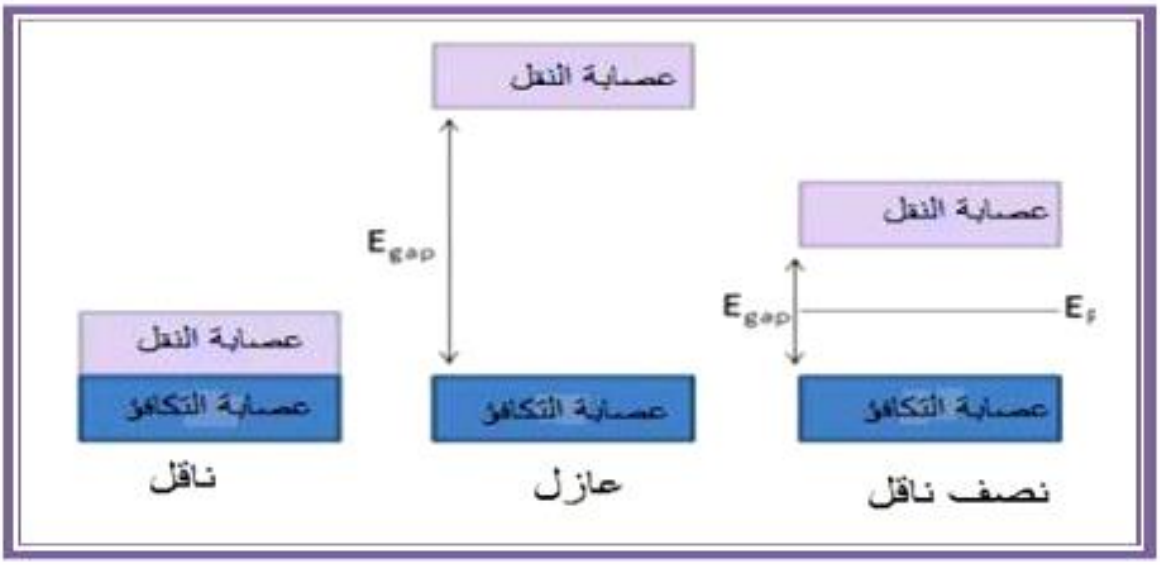
في هذا الفصل ستكون الأكاسيد الناقلة الشفافة محل دراستنا انطلاقا من النبذة التاريخية إلى مختلف الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لأكسيد النيكل.

## I-2- الأكاسيد الشفافة الناقلة TCO:

هي أشباه نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين [7]، وتعرف كذلك transparent conductive oxides وهي اختصار لـ (TCO) وتعني الأكاسيد الناقلة الشفافة [8]، أي أنها أشباه نواقل أوكسيدية ويرمز لها بالشكل: (NiO)، ($In_2O_3$)، (ZnO)، ($SnO_2$) الرمز الكيميائي O وتمثل الرمز الكيميائي للمعدن (M) حيث($M_XO_Y$) هي أعداد ستوكيومترية X وY للأوكسجين.

تتميّز هذه الأخيرة بنفاذية عالية في المجال (400nm<λ<1500nm) وناقلية كهربائية عالية تقارب ناقلية المعادن، وانعكاسية عالية في مجال الأشعة تحت الحمراء ترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المرسبة وتعتمد على حجم الحبيبات الذي يزداد عادة مع سمك الشريحة، كما أن حزمة الناقل تكون مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي [9].

في ظل نظرية عصابات الطاقة وبالاعتماد على مقدار طاقة الفجوة، نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث أصناف من حيث قابليتها للنقل الكهربائي وهي مواد ناقلة. مواد شبه ناقلة ومواد عازلة [10]. كما يظهره الشكل(**I-1**) مخطط حزم الطاقة لمختلف المواد:




**الشكل (I-1):** مخطط حزم الطاقة لمختلف المواد [6].

## I-3- أنواع الأكاسيد الشفافة الناقلة TCO:

يمكن تصنيف TCO إلى فئتين رئيستين، TCOمن نوع (n) وTCO من نوع (p):

### I-3-1- أكاسيد شفافة ناقلة من النوع (n) :

أغلبية حوامل الشحنة هي الإلكترونات السالبة، معظم الأبحاث المستعملة هي بمساعدة أنصاف النواقل من نوع (n) التي تشمل تطوير الطبقات الرقيقة للأكاسيد مثل الأقطاب الشفافة TCO الأكثر تأثيرا من نوع (n) هو TO'L بفضل الخصائص الكهربائية والاهتمام البصري كما انه يوجد جهود مبذولة لتطوير مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة أخرى لحل هذه المشكلة بمقاومة eV(3– 2) امتصاصية تحت 80% في مجال مرئي يتم الحصول على أوكسيد الزنك ألمنيوم وأكسيد الزنك غاليوم [11].

كما أنها عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع (n)، بحيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة، تعمل الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على إلكترونات والتي تتأين في الطاقات الضعيف (MeV) [12].

**I- 3-2- أكاسيد شفافة ناقلة من النوع (p):**

تستعمل في العديد من التطبيقات ولكن لا تقتصر على أقطاب كهربائية شفافة في شاشات العرض المسطحة والخلايا الشمسية، من المهم وضع اختلاف جديد لهذا الأخير مع الخصائص البصرية والكهربائية كما أن حوامل الشحنات هي ثقوب موجبة.

أما بالنسبة لتحضير TCO من نوع (p) يحتاج لمستويات اقل قليلا من عصابة التكافؤ وقد تم العمل المكثف لتصنيعه بواسطة تقنيات الترسيب المختلفة واستعمال العديد من الدراسات لفهم الخصائص الضوئية والكهربائية له.

الناقلية من نوع (p) للمواد TCO يمكن أن تحدد بواسطة قياس معامل هو Seebeck HALL[13].

## I- 4- أهم مميزات الأكاسيد الشفافة الناقلة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة مميزات عديدة جعلت لها أهمية بالغة في التطبيقات العلمية، نذكر منها [14]:

- حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر.
- مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Coefficient Thermal Negative) مما يؤدي إلى زيادة التوصيل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة.
- يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في مقاومتها.
- الشفافية العالية في الأطوال الموجية (400- 800 nm).

## I- 5- معايير اختيار الأكاسيد الشفافة الناقلة:

في جل التطبيقات من الأفضل استعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة، ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي، إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة حرارة الترسب، السمك وكذلك التقنية المستعملة.

وفي هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد(TCO) من طرف العالم G. ekcaah سنة 1976، ويعرف بالنسبة بين النفاذية(Tb) والمقاومة السطحية $R_s$ ويسمى بمعامل الجودة ووحدته ($\Omega^{-1}$) ويرمز له بالرمز $F_{TC}$ ويعطى بالعلاقة التالية [13]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad \textbf{(1-I)}$$

حيث:

$\mathbf{F_{TC}}$ **:** عامل الجودة ($\Omega^{-1}$).

**T:** النفاذية (%).

$\mathbf{R_s}$**:** المقاومة السطحية ( $\Omega$).

باستخدام المعادلة السابقة يمكن مقارنة العديد من TCO، إذا كان امتصاص (TCO) مرتفعا جدا تكون الناقلية منخفضة جدا. أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون لديه ناقلية عالية وامتصاص منخفض للعيان ومعامل جودة عالي بين ($0\text{-}7\Omega^{-1}$).

ويوضح الجدول التالي معامل الجودة لبعض للأكاسيد الناقلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة (CVD):

**الجدول (I-1): يوضح معامل الجودة لبعض للأكاسيد الناقلة الشفافة بطريقة (CVD) [13].**

| الأكسيد | معامل الجودة($\Omega^{-1}$) |
|---|---|
| **ZnO:F** | 7 |
| **$Cd_2$:$SnO_4$** | 7 |
| **ZnO:Al** | 5 |
| **$In_2O_3$:Sn** | 4 |
| **$SnO_2$:F** | 3 |
| **ZnO:Ga** | 3 |
| **ZnO: In** | 2 |

## I-6- خصائص الأكاسيد الشفافة الناقلة:

### I-6-1- الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة بحيث تصنف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقية كبيرة نسبيا [15].

### I-1-6-1- الناقلية الكهربائية $\sigma$ La Conductivité Electrique:

تصف فيزياء نصف الناقل ذات فاصل طاقي كبير الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة. وتعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز $\boldsymbol{\sigma}$ ووحدتها $(\Omega\ cm)^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من النوع n فان ناقليتها تعطى بالعلاقة [16]:

$$\sigma = n\ q\ \mu \qquad (2\text{- I})$$

حيث:

**σ:** الناقلية الكهربائية $(\Omega\ cm)^{-1}$.

**n:** تركيز حوامل الشحنة $(cm^{-3})$.

**q**: الشحنة الكهربائية العنصرية لإلكترون ( C).

**μ**: الحركية الكهربائية$(cm^2v^{-1}s^{-1})$.

أما المقاومية الكهربائية معروفة على أنها مقلوب الناقلية يرمز لها (ρ) ووحدتها هي (Ω. cm)، ويعبر عنها بالعلاقة التالية [17]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \qquad (3\text{- I})$$

### I-1-6-2- المقاومة السطحية $R_S$:

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، والتي يمكن وصفها بخصائص كهربائية شتى من بينها المقاومة السطحية، التي يرمز لها بالرمز $\mathbf{R_s}$ أما وحدة قياسها فهي الأوم (Ω)، ويعبر عن هذه الأخيرة بأنها النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة $\boldsymbol{\rho}$ وسمك الطبقة الرقيقة d. فالمقاومية تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها مسببة تحويلا للطاقة الكهربائية إلى حرارة أو ضوء أو أي أشكال أخرى للطاقة، فالمواد التي لديها مقاومية منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة. ويعبر عنها بالعلاقة [18]:

$$Rs = \frac{\rho}{d} \qquad (4\text{-I})$$

حيث:

**$R_s$:** المقاومة السطحية للمادة (Ω).

**d:** سمك الطبقة (cm).

### I-1-6-3- الحركية الكهربائية La mobilité électrique $\mu$ ( $Cm^2/V.S$):

تعتبر حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات والثقوب) عامل مهم ومؤثر في ظاهرة الناقل الكهربائي بحيث الزيادة في هذا العامل تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف [19].

وتعتمد الحركية أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية معها[20] الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعرف الحركية بالعلاقة:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m*} = \frac{q.l}{m*.Vf} \qquad \textbf{(5- I)}$$

حيث:

**q:** الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون وحدتها الكوامب (C).

**τ:** (زمن الاسترخاء) الزمن بين تصادمين متتاليين لإلكترون وحدته الثانية (s).

**m*:** الكتلة الفعالة لإلكترونات وحدتها (kg).

**$V_f$:** سرعة فرمي لإلكترونات بـ (m/s).

**l:** المسار المتوسط الحر بين تصادمين بـm [21].

### I-6-1-4- عرض الشريط الممنوع:

تتميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير منeV(3-5) يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول وكذلك طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب.

يعرض الجدول**(2-I)** بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة:

**الجدول (2-I): جدول يبين قيم الطاقة لبعض الأكاسيد [15].**

| TCO | Gap(eV) |
|---|---|
| **ZTO** | >3 |
| **ZnO** | (3.2 – 3.3) |
| **TiO2** | (3 – 3.2) |
| **SnO2** | (3.6 – 4.2) |
| **ITO** | (4.2) |

### I-6-2- الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

عند سقوط الضوء على مادة شبه ناقلة يمكن ملاحظة ثلاث ظواهر أساسية تعرف بالمتغيرات، وتتمثل في ما يلي:

### I-6-2-1- النفاذية T :

هي من المعاملات الضوئية المميزة لـTCO، وتعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء (الإشعاع) النافذ عبر المادة وشدة الضوء الساقط على المادة (الشدة الابتدائية الساقطة على سطحها) ويرمز للنفاذية بالرمز T ويعبر عنها بالعلاقة التالية [22]:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} . 100 \qquad \textbf{(6- I)}$$

حيث:

$I_T$: هي شدة الإشعاع الضوئي الممتص(A)

$I_0$: هي شدة الإشعاع الضوئي الساقط (A)

T: هي النفاذية ويعبر عنها بـ(%)

يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك حيث يلعب دورا كبيرا وفعالا، إذ بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى زيادة ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء. ويعتمد طيف النفاذية أيضا بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيمياوي والبلوري للمادة. هناك عامل آخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة.

### I-6-2-2- الانعكاسية R:

هي شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها وتعطى بالعلاقة [10]:

$$\left\{ \begin{array}{c} R = \frac{\theta_R}{\theta_0} \\ \text{و} \\ R = 100.R \end{array} \right\} \qquad \textbf{(7- I)}$$

### I-6-2-3- الامتصاصية A :

الامتصاصية A للمادة هي النسبة بين شدة الاشعاع الضوئي الممتصة $I_A$ وشدة الاشعاع الضوئي الساقط $I_0$ وتعطي بالعلاقة التالية [23]:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} . 100 \qquad \textbf{(8- I)}$$

حيث:

$I_A$: شدة الاشعاع الضوئي الممتص بـ (A).

A: الامتصاصية ويعبر عنها بـ (%).

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب العلاقة:

$$I_T + I_R + I_A = I_0 \qquad (9\text{- I})$$

$$T + R + A = 1 \qquad (10\text{- I})$$

**I-6-2-4- معامل الامتصاص α :**

يعرف معامل الامتصاص **α** بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه ناقل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة.من الممكن حساب معامل الامتصاص من خلال تطبيق قانون بيير -لامبرت بالعلا قة [24] :

$$T = (1 - r)\exp(-\alpha d) \qquad (11\text{- I})$$

حيث:

**α:** معامل الامتصاص($cm^{-1}$).

**d:** سمك الغشاء (cm).

**T**و**R**: يمثلان نفاذية والانعكاسية على الترتيب.

$$I_0 = I_T + I_A - I_R \qquad (12\text{- I})$$

$$I_0 = AI_0 + TI_0 + RI_0 \qquad (13\text{- I})$$

ومنه نجد:

$$A + T + R = 1 \qquad (14\text{- I})$$

**I-6-2-5- معامل الخمود K:**

يعرف معامل الخمود k على انه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق. من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة التالية [25]:

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \qquad (15\text{- I})$$

حيث:

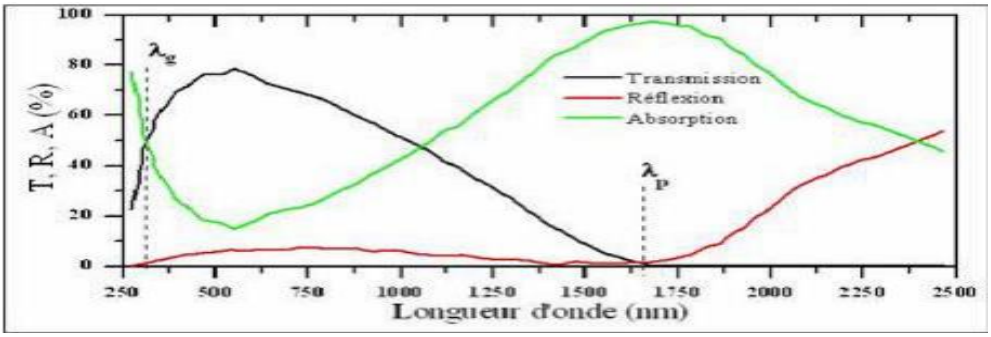
**k**: معامل الخمود.

**λ**: الطول الموجي (cm).

**α**:معامل الامتصاص($cm^{-1}$).

ويمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار:

$$N = n + ik \qquad (16\text{- I})$$




**الشكل (I-2): طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف[25].**

**I-6-2-6- معامل الانكسار (n):**

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n*)، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية [15]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (17\text{- I})$$

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الانكسار والطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) و(Sellmeier) ويمكن من خلالهما حساب قيمة معامل الانكسار السكوني ($N_0$) باستعمال المعادلتين التاليتين:

– **نموذج (Cauchy):** توصف علاقة التفريق (Dispersion Relation) حسب هذا النموذج بالمعادلة [15]:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \qquad (18\text{- I})$$

حيث:

**a, b:** ثوابت.

**n:** معامل الانكسار.

**λ:** الطول الموجي.

– **نموذج (Sellmeier):** وتوصف علاقة التفريق في هذا النموذج بالمعادلة التالية:

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \qquad \textbf{(19- I)}$$

حيث:

**B, C:** ثوابت.

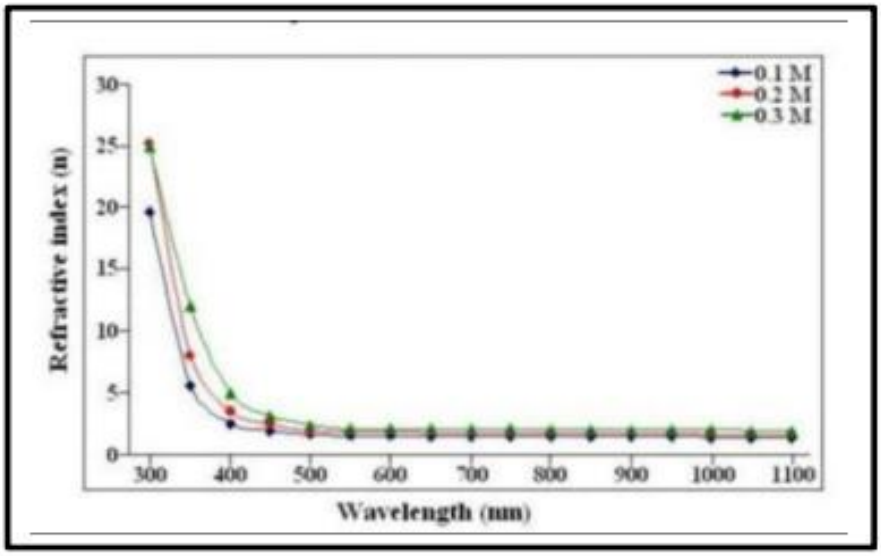
**n:** معامل الانكسار.

**λ:** الطول الموجي.

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

إن قياس النفاذية والانعكاسية والسمك للأكاسيد الناقلة الشفافة يسمح باستنتاج كل من معامل الإخماد K ومعامل الانكسار n والفاصل الطاقي Eg [26].

يمثل الشكل التالي تأثير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل، إذ يلاحظ من الشكل أن معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة.




**الشكل (I-3): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة [14].**

**I-6-2-7- معامل الجودة :**

بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة يوجد معامل يمثل النسبة والعلاقة بين الخصائص الضوئية والخصائص الكهربائية للأكسيد الناقلة الشفافة، ويعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm وحتى 800nm) على المقاومة السطحية وتسمى (المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف ويعطي بوحدة ($\Omega^{-1}$).

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \qquad \textbf{(20- I)}$$

حيث:

$F_{TC}$: معامل الجودة.

$T^{10}$: النفاذية الضوئية لشريحة بدون وحدة.

والجدول التالي يوضح معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD [14].

**الجدول (I-3): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [6].**

| أوكسيد | المقاومة السطحية (Ω) | معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$ | معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **ZnO :F** | 5 | 0.03 | 7 |
| **$Cd_2$ :$SnO_4$** | 7.2 | 0.02 | 7 |
| **ZnO :Al** | 3.8 | 0.05 | 5 |
| **$In_2O_3$ :Sn** | 6 | 0.04 | 4 |
| **$SnO_2$ :F** | 8 | 0.04 | 3 |
| **ZnO :Ga** | 3 | 0.12 | 3 |
| **ZnO :In** | 20 | 0.2 | 2 |

**I-6-2-8- طاقة الفجوة:**

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في أشباه النواقل، حيث تعد ذات أهمية كبيرة في تحديد إمكانية استعمال الأغشية الرقيقة إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري، إذ يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة (Eg ‹ hu) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها (Eg ‹ hu) هناك الكثير من العوامل تؤثر في فجوة الطاقة ومنها:

نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليتي الإشابة والتلدين، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية ومدي

الانتظام البلوري للغشاء ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال العلاقة التالية [13]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^{r} \qquad (21\text{- I})$$

حيث:

**Eg**: فجوة الطاقة البصرية (ev).

**hv**: طاقة الفتون الممتص(ev).

**r**: معامل أسي

**I-6-2-9- طاقة اورباخ :**

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة:

$$A = a_0 .ehv/Eu \qquad (22\text{- I})$$

كما يمكن التعبير عن طاقة أورباخ Eu وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة:

$$Ln\ a = Lna_0 + hv/Eu \qquad (23\text{- I})$$

## I-7- أكسيد النيكل NiO:

### I-7-1- تعريف معدن Ni:

النيكل هو عنصر انتقالي ينتمي للمجموعة B-VIII من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية ذو العدد الذري 28 ورمزه Ni وهو بلور صلب له كتلة مولية 69.58 cm/g نقطة انصهاره 1455C° كثافته $8.9cm^3/g$ غير قابل للذوبان في الماء. له لون أبيض فضي وهو مادة ذات مغنطة حديدية تصل إلى$355c^o$ كما لديه ناقلية جيدة للحرارة والكهرباء[27].

كما يتم استخدام النيكل في إنتاج أنواع خاصة من الفولاذ وتصنيع بعض أدوات المطبخ وبعض البطاريات وصناعة الأصباغ المعدنية للمعادن والسيراميك ويستخدم النيكل كذلك كعامل محفز في الكيمياء العضوية.

**الجدول (I-4): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل[15].**

| العنصر | Ni |
|---|---|
| البنية الإلكترونية في الحالة العادية | $[Ar]3d^8\ 4s^2$ |
| العدد الذري Z | 28 |
| وفرته في الأرض ( ppm) | 80 |
| المقاومة الكهربائية عند 20 C° ($\mu\Omega$/cm) | 9.6 |
| الكتلة الحجمية ($g/cm^3$ ) | 90.8 |
| الموصلية الحرارية من 100-0°C (W/(m.k) | 9.90 |
| درجة الانصهار (C) | 1455 |
| درجة الغليان (C°) | 2730 |
| شعاع المعدني (nm) | 0.124 |

**I-7-2- تعريف أكسيد النيكل NiO:**

مادة شبه ناقلة (عازلة عند درجة حرارة الغرفة) مركبة من المجموعة (VI-II) من الجدول الدوري يتألف من أربعة أعداد للأكسدة مختلفة: (0) و(2+) و(3+) و(4+) والتي هي بالترتيب: Ni و$Ni^{4+}Ni^{2+}$،$Ni^{3+}$. يمكن الحصول على أكسيد النيكل NiO على شكل مسحوق أخضر أو أسود ذو كثافة $6.76g/cm^3$ ووزنه الجزيئي 8.4287g/mol ودرجة انصهار°C 1984. وله مغنطة حديدية مضادة. له مقاومة (Ω106) يملك فجوة طاقة عريضة ومباشرة تقدر بـــ (3.4-4ev) وهو من المواد التي تغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها وله ناقل من النوع (type-p) ومن أكاسيده ($Ni_2O_3$) ويسمى أكسيد النيكل الأسود ويكون صلبا بلوريا ونقطة انصهاره ($60c^o$) ويستخدم في تصنيع أمالح النيكل ومحفزات النيكل.

**I-7-3- خصائص أكسيد النيكل NiO:**

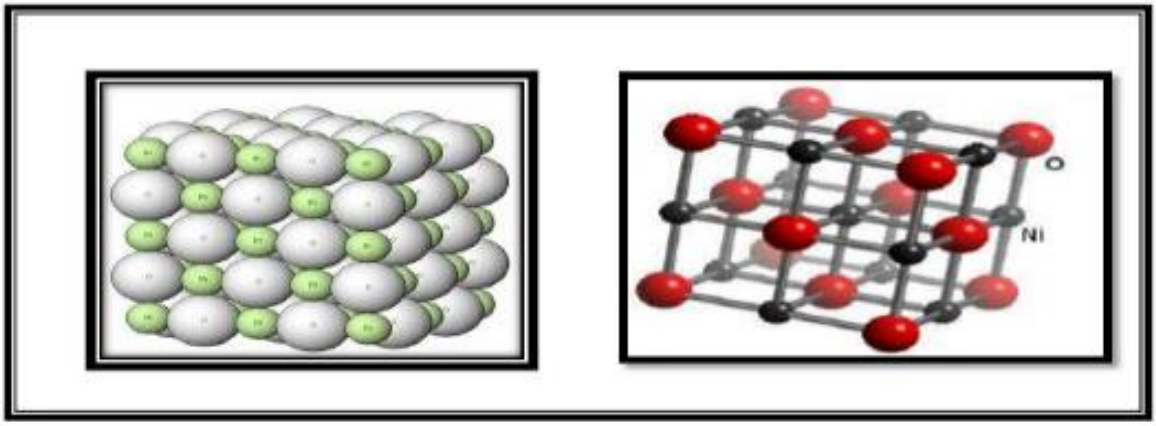
**I-7-3-1- الخواص البنيوية لأكسيد النيكل:**

أكسيد النيكل هو نصف ناقل له بنية مكعبة ممركزة الوجوه من نوع الحجر الصخري (NaCl) وغالبا ما يكون غير متكافئ عدم التكافؤ يرافقه التغير في اللون اخضر إلى الأسود بسبب وجود$Ni^{+3}$ من الناتجة عن الوظائف الشاغرة لـــ Ni هذا يؤدي إلى ناقلية من نوع P. الخصائص الرئيسية لبلورات هذا الجزيء تتلخص في الجدول التالي [15]:

**الجدول (I-5): الخصائص البلورية أكسيد النيكل[6].**

| **ثابت الشبكة (A°)** | **177.a = 4** |
|---|---|
| حيز المجموعة | Fm3m |
| الاحداثيات(z) | 4 |
| الكثافة الحجمية ($g/cm^3$) | 6.76 |

الشبكة الفرعية للأوكسجين والشبكة الفرعية للنيكل هما مكعبان مركزا الأوجه كما نراه في الشكل **(4-I)** المستوي (100) هو مستوي المختلط مشكل من 50% من النيكل و50% من الأوكسجين. الوجه (100) غير قطبي إذن هو مستقر المستويات (111) هي بالتناوب Ni نقي O نقي. الوجه (111) هو وجه قطبي إذن هو غير مستقر.



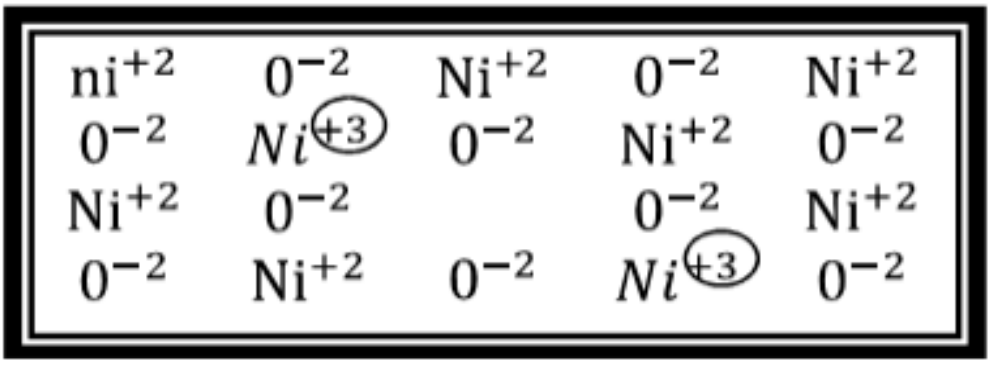

**الشكل (I-4): البنية البلورية لأكسيد النيكل[15].**

**I-7-3-2- الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:**

إن أول طبقة لـ (p) TCO type هي NiO عند التخصيب ب $O_2$ ينتج عنه التفاعل التالي:

$$4Ni^{+2} + O_2 \rightarrow 4Ni^{+3} + 2O^{-2} \qquad \textbf{(24- I)}$$

عند إدخال جزئ من الأكسيد على شكل ايون $O^{-2}$ في شبكة NiO تظهر لنا 4 ايونات $Ni^{+3}$ تحتوي على فائض في الشحنات الموجبة، إن مصطلح الناقلية (P) الموجبة أو هجرة الثقوب في الحقيقة هي عبارة على ثقب موجب يهاجر في الشبكة وهو المسؤول عن الناقلية الظاهرة حيث تتم هجرة الثقوب باتجاه معاكس لهجرة الإلكترونات. الشكل **(I-8)** يوضح الناقلية في أكسيد النيكل NiO [15].




**الشكل (I-5): الناقلية في أكسيد النيكل NiO [15].**

أحادي أكسيد النيكل هو مادة نصف ناقلة من نوع P مع فجوة ممنوعة عريضة بتمدد ev (3.6-4) إلى أكاسيد المعادن ذات الانتقال 3d وهو أيضا عازل مضاد للمغناطيسية الحديدية أوريبتالات 3d المملوءة جزئيا من غير الممكن جعل بلورات NiO متكافئة، فهي تتواجد بصورة ناقصة في المعادن (فائض الأكسجين) بالمقارنة مع التركيبة المتكافئة.

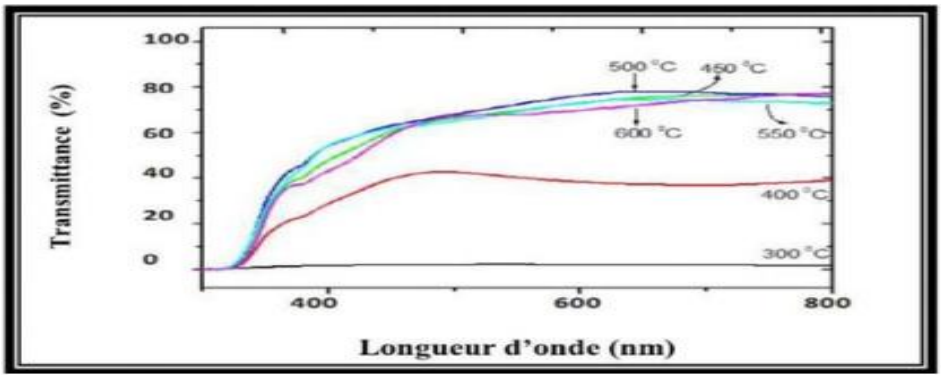
يوضح الجدول التالي بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [26] :

**الجدول (I-6): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل[16].**

| | |
|---|---|
| **الناقلية $\sigma(\Omega.cm)^{-1}$** | **1.93*10$^{-5}$** |
| **الحركية $\mu(\frac{cm^2}{v_s})$** | 1_0.1 |
| **كثافة الإلكترونات $n(cm^{-3})$** | $10^{18}$_$10^{19}$ |
| **فجوة طاقة الممنوعة Ev** | 4-3.6 |
| **ثابت العزل الكهربائي** | 11.9 |

**I-7-3-3- الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل:**

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية، فهو مركب شبه ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة، حيث أشار الباحثان R. Roth و A. Venter إلى أن نفاذية الضوء فوق البنفسجي (UV) والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل مرتبطة بشكل كبير بمدة الأكسدة ودرجة الحرارة، كما لاحظا أن النفاذية ليس لها دلالة عند 350C°لكن بالنسبة لطبقات أكسيد النيكل أتخذ النفاذية قيمة عظمى من (70-80%) خلال 2.5h ودرجة حرارة 450C° وذلك عند مجال الأطوال الموجية (500-1000nm) كما يوضحه الشكل التالي [14] :




**الشكل (I-6): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من أكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة خلال 2.5h[14].**

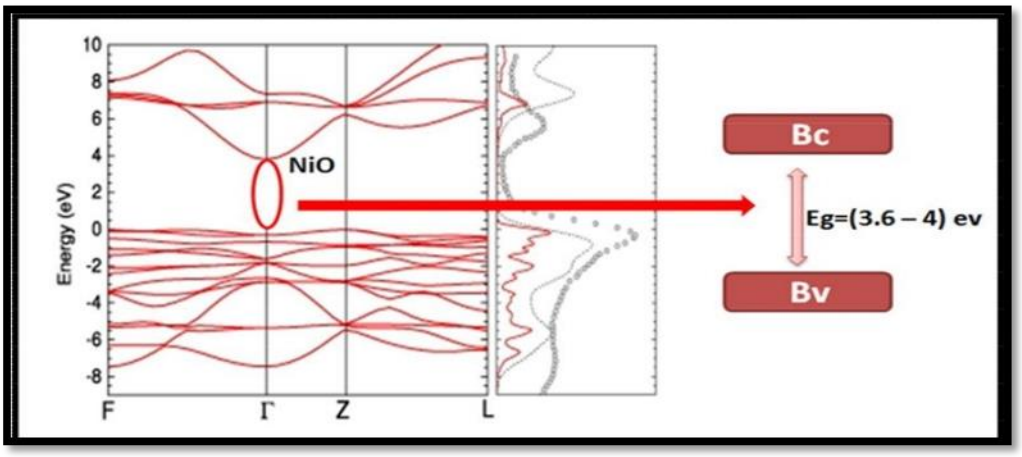
يوضح الجدول التالي بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO:

**الجدول (I-7): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO[6].**

| | |
|---|---|
| **معامل الانكسار** | 2.33 |
| **النفاذية** | 40%-80% |

**I-7-3-4- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO):**

إن لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين (3.6 ev-4 ev) ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب والشكل ا يوضح الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل[21].




**الشكل (I-7): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل[14].**

**I-7-4- تطبيقات لأغشية أكسيد النيكل NiO:**

إن الخصائص المختلفة لأكسيد النيكل (الكهربائية، المغناطيسية، البصرية، البلورية) تجعل منها مادة مميزة يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات، والتي من أهمها ما يلي [6] :

- ديود العضوي الباعث لضوء (OLED).
- محفز في التسجيل المغناطيسي ذو الشدة العالية.
- تلوين النظارات والتزجيج.
- المقاومات المغناطيسية.
- الإلكترونيات والسيراميك.
- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية.
- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات والأجهزة المهمة التي تدخل في صنع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح والمركبات الأخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الأقطاب الكهربائية.
- يشوب الذهب (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.
- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وهي مكونة من خلايا الوقود والكثير من أملاح النيكل والمواد المحفزة، وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.
- في صناعة الخزف الكهربائية وإنتاج السبائك.
- تستخدم في تطبيقات المكثف الفائق، النوافذ الذكية، المرايا متغيرة الانعكاس، شاشات عرض المعلومات غير المشعة، والألياف الضوئية النشيطة.
- تستخدم في الخلايا الشمسية وتعمل كثنائيات باعثة للضوء وفي تطبيقات أجهزة العرض.
- تستخدم الطبقة الرقيقة لأكسيد النيكل كطبقة وسيطة بين النحاس ومادة (ybco) فائقة الناقلية.

**الشكل (I-8): بعض تطبيقات أكسيد النيكل[28].**

## I-8- أكسيد القصدير $SnO_2$:

### I-8-1- تعريف أكسيد القصدير $SnO_2$:

أكسيد القصدير ($SnO_2$) هو مركب كيميائي يتألف من القصدير والأكسجين، ويعرف أيضاً باسم "أكسيد القصدير الرصاصي". وهو مادة صلبة بلورية بيضاء اللون وغير قابلة للذوبان في الماء.
يستخدم أكسيد القصدير بشكل واسع في العديد من التطبيقات التقنية، مثل صناعة الزجاج والسيراميك والمواد العازلة والمواد الكهربائية. كما يتم استخدامه في إنتاج الألواح الشمسية والعديد من الأجهزة الإلكترونية، مثل شاشات الكريستال السائل وأجهزة الحساسات والمفاتيح الإلكترونية [28].

### I-8-2- الخصائص:

يتميز أكسيد القصدير بخصائصه الكهربائية الممتازة، حيث يعد موصلاً جيداً للكهرباء ويمتلك قدرة عالية على التحمل الحراري ومقاومة التآكل والأكسدة، لذلك فإنه يستخدم في صناعة العديد من الأجهزة الكهربائية والإلكترونية التي تتطلب هذه الخصائص المميزة، كما يمتاز بمجموعة واسعة من التطبيقات بسبب خصائصه الفريدة. يستخدم كمادة مقاومة في صناعة السيراميك، وكمسحوق للتلميع، وكمانع للاشتعال.

كما يستخدم أكسيد القصدير في إنتاج الزجاج، بما في ذلك زجاج السيارات والزجاج المعماري لزيادة مقاومته للخدش والمتانة، بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدامه على نطاق واسع في إنتاج الأجهزة الإلكترونية، بما في ذلك الحساسات والترانزستورات والدوائر الثنائية، بسبب توصيله الكهربائي والحراري الممتاز. كما يستخدم كحساس للغاز في أجهزة مراقبة جودة الهواء، يعتبر أكسيد القصدير مادة

آمنة وغير سامة، مما يجعلها مناسبة للاستخدام في خصائصه هذه تجعله مادة متعددة الاستخدامات مع مجموعة واسعة من التطبيقات في مختلف المجالات [29].

## I-9- أكسيد القصدير المطعم بالفلور FTO:

### I-9-1- تعريف:

أكسيد القصدير المطعم بالفلور (FTO) هو مادة شبه موصلة مركبة من أكسيد القصدير ($SnO_2$) والفلور (F)، وتستخدم على نطاق واسع في صناعة الألواح الشمسية والإلكترونيات العضوية.الـ FTO المحضر لغرض تطبيقات الخلايا الشمسية من ($SnCl_4$ (98.0% و HF (48-51%)، وتنتج بمحلول مائي $NH_4OH$ باستخدام طريقة الانحلال الحراري بالرش الكيميائي على ركائز زجاجية في درجات حرارة مختلفة للركيزة، تمت ملاحظة أغشية FTO البلورية ذات النمو التفضيلي على طول المستوى (2 0 0)، تم العثور على متوسط الانتقال في المنطقة المرئية يختلف من 60% إلى 87% اعتمادًا على درجة حرارة الركيزة. في المنطقة المرئية من الطيف ، بالنسبة للأغشية المحضرة عند 475 درجة مئوية، لوحظت نفاذية أعلى نسبيًا تبلغ حوالي 87% عند 850 نانومتر. تم العثور على سمك يتراوح من 440 نانومتر إلى 740 نانومتر مع درجة حرارة الركيزة[30].

### I-9-2- الخصائص:

يتميز أكسيد القصدير المطعم بالفلور بخصائصه الكهربائية الممتازة، حيث يعتبر موصلاً جيداً للكهرباء ويتميز بمقاومة منخفضة للتوصيل الكهربائي، مما يجعله مثالياً للاستخدام في صناعة الألواح الشمسية. كما أنه يتمتع بشفافية عالية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، مما يتيح للأشعة الشمسية الدخول والوصول إلى الخلايا الشمسية بشكل فعال.

يستخدم أيضاً أكسيد القصدير المطعم بالفلور في الإلكترونيات العضوية، حيث يعمل كطبقة قاعدة للترسيب العضوي للمواد النشطة، ويسمح بتحقيق اتصالات كهربائية جيدة بين الطبقات المختلفة في الأجهزة الإلكترونية.

يتم إنتاج أكسيد القصدير المطعم بالفلور عن طريق طلاء السطح الزجاجي للألواح الشمسية بطبقة رقيقة من هذه المادة، ويتم استخدام تقنية البخار الكيميائي لإنتاج هذه الطبقة الرقيقة على السطح، لها العديد من التطبيقات بسبب المزيج الفريد من الشفافية العالية والمقاومة المنخفضة، الشفافية العالية في المنطقة المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء، تُستخدم الأغشية الرقيقة الشفافة الموصلة لهذا الأكسيد كأقطاب كهربائية في مجموعة متنوعة من الأجهزة الإلكترونية الضوئية، كطلاءات مرايا حرارية في "النوافذ الذكية" للمباني، وفي الزجاج الأمامي للسيارات والطائرات و كذلك في المصابيح المتوهجة وفي الألواح المسطحة[31].

## الخلاصة:

درسنا في هذا الفصل الأكاسيد الناقلة الشفافة بصف عامة و التي تعد من بين المواد ذات الأهمية الكبيرة في العلوم التكنولوجية الحديثة، حيث تتكون من معدن متحد مع الأكسجين، كما تطرقنا إلى بعض الخصائص الكهربائية مثل الناقلية الكهربائية والمقاومة السطحية والحركية الكهربائية وعرض الشريط الممنوع، كما تمت مناقشة الخصائص الضوئية مثل النفاذية والانعكاسية والامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود ومعامل الانكسار ومعامل الجودة وفجوة الطاقة و طاقة أورباخ و في جزء مهم من الفصل تم التركيز على دراسة أكسيد النيكل (NiO) كمادة شبه ناقلة، ناقشنا الخواص الكيميائية والفيزيائية له، بالإضافة إلى تطبيقاته في مجالات عدة، بما في ذلك أكسيد القصدير المطعم بالفلور(FTO) وبعض خصائصه.

## قائمة المراجع للفصل الأول

### قائمة المراجع باللغة العربية:

[2] م .عيسى منصور، ي .حسين محمد، " تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية Znoالمرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي CVD"، مجلة التربية والعلم، المجلد 23 العدد 2، العراق، 2010.

[4] ر .صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x)ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى العراق، 2011..

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

[8] م .بن خليل، "دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، بغداد، 2012 .

[9] ن .نقودي، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير ($SnO_2$) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.

[10] أ .زيد عبد، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.

[11] خ. شدالة، " دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـال (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر في علوم المادة، فرع فيزياء، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.

[12] ش. دروج، س.خذري، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، 2020.

[13] ي .لطرش، ف ا .سيدي عثمان، " دراسة تأثير سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2022.

[14] ح.ز.فرحات، ص.صمامة، "دراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعَّمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2020.

[15] م . براء الله، ن . دبة ،" تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر،2017.

[16] ف. مناصري، م. خلاوي، "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل NIO تحت تأثير حجم المذيب ( ماء ثنائي التقطير ) "، مذكرة ماستر أكاديمي، قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.

[17] ن ا.قمو، إ.ميموني، "دراسة وتحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2020.

[18] م.عدائكه، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.

[19] ن ا. منصوري، "تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2022.

[21] هـ .ققعاص، ذ .شعباني، "تحضير ودراسة طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) مطعم بالنحاس(Cu)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة جيجل، الجزائر، 2022.

[22] س .ربيعي، أ ع .طيار، " تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2020.

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

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

[25] د. بساسي، ن.بن عطا الله، "دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.

[26] م. قجة، "تأثير التركيز المولي لنترات النيكل على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)"، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.

[27] مرغني اسماعيل عبد الرحمان، " دراسة وتطوير طبقة NIO/FTO على الزجاج باستخدام تقنية الرش الكيميائي"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021.

[28] سقني ليلى، "تحديد خصائص أكسيد القصدير ($SnO_2$) المطعم بالحديد(Fe)، مذكرة ماستر في الفيزياء، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2016.

**قائمة المراجع باللغة الأجنبية:**

[1] J. Ahmed, "study of optical and electrical properties of nickel oxide (Nio) thin films deposited by using aspray Pyrolysis technique", J .of modern physics, VOL .5, 2014, P.2184-2191.

[3] A.DOUGAR, "contribution à l etude des proprieties structuralize, optiques et Electrique des couche minces d'oxyde de zinc (Zno) de opé (Fluor, indium aluminum et néodyme )", thése de doctorate, Université de Mohammed V Agdol، Maroc , 2013.

[5] F،J.YUSTA,M,L Hitchan and S.H, SHAMLIN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro - chemical applications", j.Mater .chem, Vol 7, 1997.

[7] A.GMILNES and D.Lfeucht, "hetro juniction and Metal Semi conduction" Academic Press ,New York & London , 1972.

[20] T .K.Subranyam، B.Srinivasulu and S.Uthanna، "Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures", Crystal Reserch Technology، vol35، P1193-1202، 2000.

[29] Smith, J. R., & Johnson، R. T. (2018). Tin Oxide-Based Transparent Conducting Oxides: Growth, Properties، and Applications. Materials، 11(2) 310. doi:10.3390/ma11020310

[30] Wang .L, Su, Y., Zhang, Q., & Chen, S. (2016). Tin oxide-based materials: Synthesis, properties, and applications. ChemistryOpen, 5(1), 17-32. doi:10.1002/open.201500176

[31] Zhang, H., Chen. S, & Sun. X, (2017). Tin dioxide-based nanomaterials: Synthesis, characterization, and applications. Progress in Materials Science, 89,194-269. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.05.005.

# الفصل الثاني:

## الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

## II-1- تمهيد:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاته، حيث تتمتع الأغشية الرقيقة بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الصلبة، تعتبر الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافا جوهريا يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدامها[1].

كما أن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى دراسة طرق وتقنيات مختلفة لتحضير هذه الطبقات وأصبح لكل طريقة مميزات وشروط مختلفة لتؤدي الغرض الذي استحدثت لأجله فربما بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وهذا الاختلاف راجع إلى عدة عوامل من بينها نوع المادة المستخدمة، مجال استخدام الأغشية المحضرة وتكلفة التحضير.

وفي هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم الطبقات الرقيقة وكذا آليات وطرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية، وستخصص دراستنا بالتحديد على طريقة الرش الكيميائي الحراري.

## II-2- لمحة تاريخية:

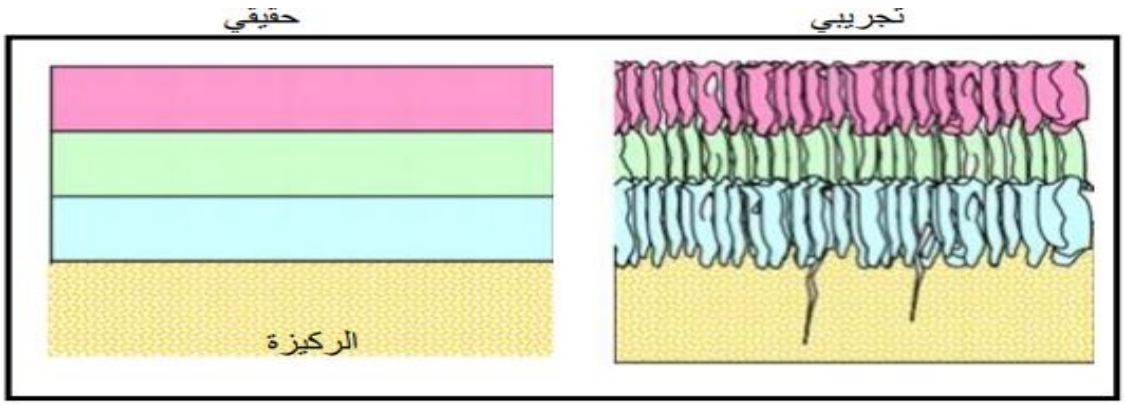
كانت الإنطلاقة في تحضير الأغشية المعدنية الرقيقة على يد العالمين (Bunsen and Grove) عام 1852 بطريقة التفاعل الكيميائي (chemical Reactive)، ليتمكن بعدها العالم (Faraday) في عام 1857وبإستخدام طريقة التبخير الحراري من الحصول على غشاء رقيق، كما توصل العالم Adams في 1876 غلى تحصير اغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاش، وفي عام 1887 استطاع العالم (Kentt) تبخير المعادن بإستخدام تقنية التبخيرفي الفراغ. كما ساهم كل من " Drude" ، " Jamin" ، "Qunik و "Fizeau " بإثراء مجال الطبقات الرقيقة بالعديد من الدراسات. وفي القرن العشرين حققت البحوث تقدم سريع و ملحوظ في هذا المجال [2].

## II-3- مفهوم الطبقات الرقيقة:

تعتبر تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل والتي بدأ الاهتمام فيها بداية القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها ويعنى بالطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر المادة في بعدين (مستوي)، بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا لا يتعدى ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات، هذا السمك يتغير من مادة لأخرى وفي الغالب يكون تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد. الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور السطوح (الحدود) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [3] .

أما الميزة الثانية والأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث تترسب الطبقات الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها، ووفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الطبقة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها [4] .وهذا ما أثبته العالم يوستا (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير ($SnO_2$) النقي المرسب على الركيزة من نوع بيراكس لديه مقاومية ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السيليسيوم [5] .

ومنه فإن الخصائص والمميزات التي تمتلكها الطبقة الرقيقة لا تكون متوفرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها ميزات فيزيائية فريدة قد تضاهي ميزات البلورات الأحادية أحيانا وتفوقها أحيانا أخرى [6]. يوضح الشكل **(II-1)** مخططا لبنية الطبقة الرقيقة:




**الشكل (II-1): مخطط لبنية الطبقة الرقيقة[5].**

## II- 4- كيفية ترسيب الطبقات الرقيقة:

بهدف ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يستلزم مرور جسيمات المادة المكونة لهذه الشريحة من خلال وسط ناقل حيث يجب أن يكون هذا الوسط متصل مباشرة مع الركيزة، جزء منها يتمسك بالسطح بتدخل قوى ( VAN de WALLS)، أو تتفاعل كيميائيا معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات " ذرات، جزيئات، أو شوارد "، كما تنتقل المواد إلى الركيزة عن طريق المواد السائلة، الغازية، الفراغ أو الصلبة.

### II- 4-1- وسط النقل السائل:

تمتاز بتنوع طرق الترسيب وسهولة الاستخدام وكمثال: طريقة المحلول الهلامي "Sol –Gel".

**II-4-2- وسط النقل الغازي أو الفراغ:**

يعتبر هذا الوسط الأكثر شيوعا واستخداما بين مختلف طرق الترسيب لاعتمادها على تقنية الترسيب بالأبخرة الكيميائية، كما أن هناك اختلاف بين الوسط الغازي أو الفراغ يكمن في متوسط المسار الحر للجزيئات.

**II-4-3 - وسط النقل الصلب:**

في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع الوسط الصلب، وتنتشر الجزيئات على الركيزة الصلبة لتشكيل أغشية رقيقة، وكمثال: انتشار الأكسجين على السيليكات لتشكيل طبقة $SiO_2$ رقيقة على ركيزة السيلكون [7].

## II-5- معايير اختيار تقنيات الترسيب:

يوجد العديد من العوامل التي يستند إليها لتحديد أنسب تقنية ترسيب، من بينها:

- طبيعة المادة المراد ترسيبها.
- النسبة الجزيئية المطلوبة.
- معدل الترسيب.
- سمك الطبقة المرغوبة.
- مدى التصاق الطبقة بالركيزة.
- تكلفة التنفيذ.
- المعوقات التي تحدثها الركيزة.

## II-6- كيفية تحضير الطبقات الرقيقة:

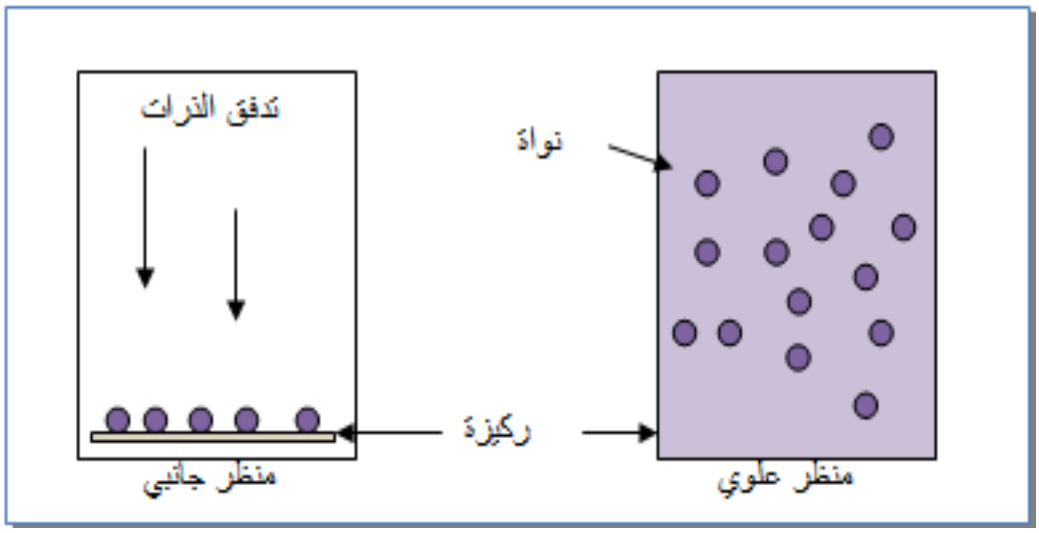
تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة بحيث تخضع مجمل الطرق في تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث خطوات أساسية [8] وهي:

- ◄ إنتاج المواد المراد ترسيبها (أيونات، جزيئات ..).
- ◄ نقل هذه المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ◄ تكثيف المواد المرسبة على الركيزة، لتشكيل شرائح صلبة.

وفي الخطوة الأخيرة وبواسطة التكثيف الناتج عن المواد السائلة أو الغازية، يتم تشكل ونمو الطبقة الرقيقة وتتركب بشكل رئيسي في 3 خطوات أساسية وهي:

### II-6-1- التنويه (مرحلة توضع الذرات):

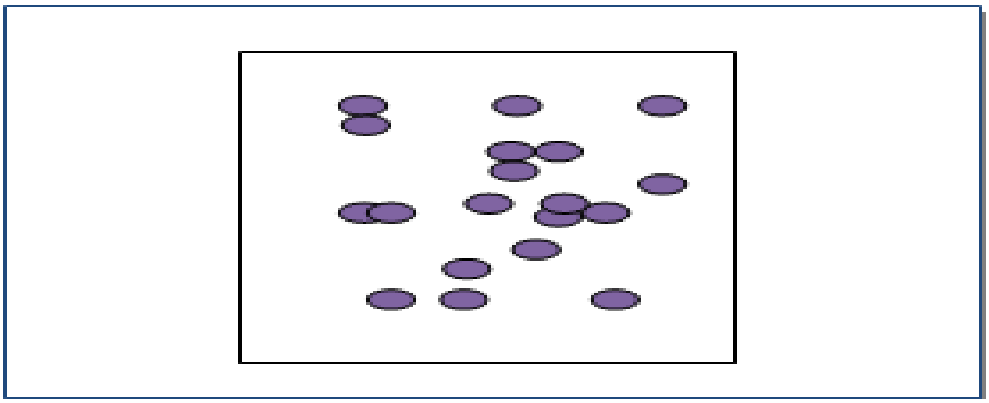
تصحب هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة والتي تطورها إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، ترش هذه المواد على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا على مستوى هذا السطح، هذه الأخيرة غير متوازنة ترموديناميكيا مع الركيزة وتنتشر عبر كامل السطح، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات، تسمى هذه المجموعات بالنوى تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة للتوضع، وبعد أن تصل إلى الحجم الحرج تصبح مستقرة ترموديناميكيا واجتازت حاجز التنوي. [9]




**الشكل ( II-2): مخطط لمرحلة تنوي لتشكل شريحة رقيقة [9].**

### II-6-2- مرحلة الالتحام:

تعتبر الخطوة الثانية في عملية تشكل الطبقة الرقيقة وذلك بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي سطح الركيزة تدريجيا، يمكن تسريع عملية الالتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح ( كزيادة درجة حرارة الركيزة)، عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والالتحام مع بعضها البعض، إذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الاتجاه ينتج عنه توضع متعدد التبلور، وإذا كان العكس ينتج طبقة رقيقة أحادية التبلور [10] .

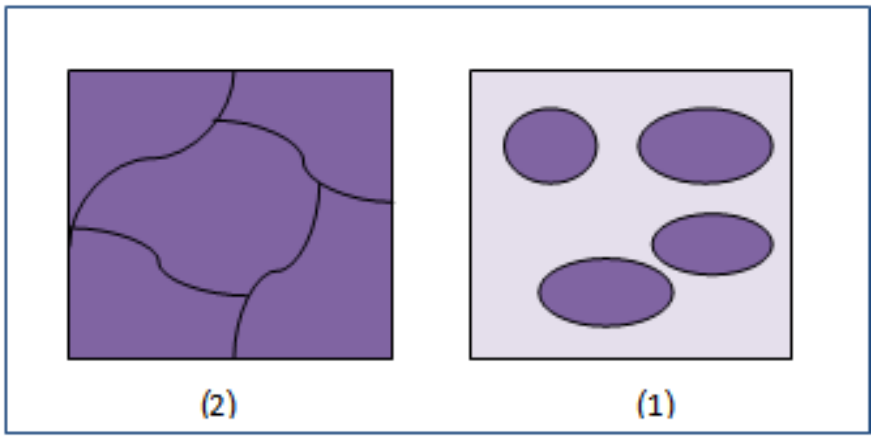


**الشكل (II -3): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى[10].**

### II-6-3- مرحلة النمو:

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام والخطوة الأخيرة لتشكل طبقة رقيقة، حيث يزيد نمو الجزر ويزيد اقترابها من بعضها تاركة فجوات على الركيزة.

في هذه المرحلة تكون بنية الطبقة من نوع جزر غير متواصلة إلى نوع شبكة مسامية بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة عن طريق ملئ الفجوات [11] .




**الشكل (II -4): مخطط يوضح مراحل نمو الطبقات[11].**

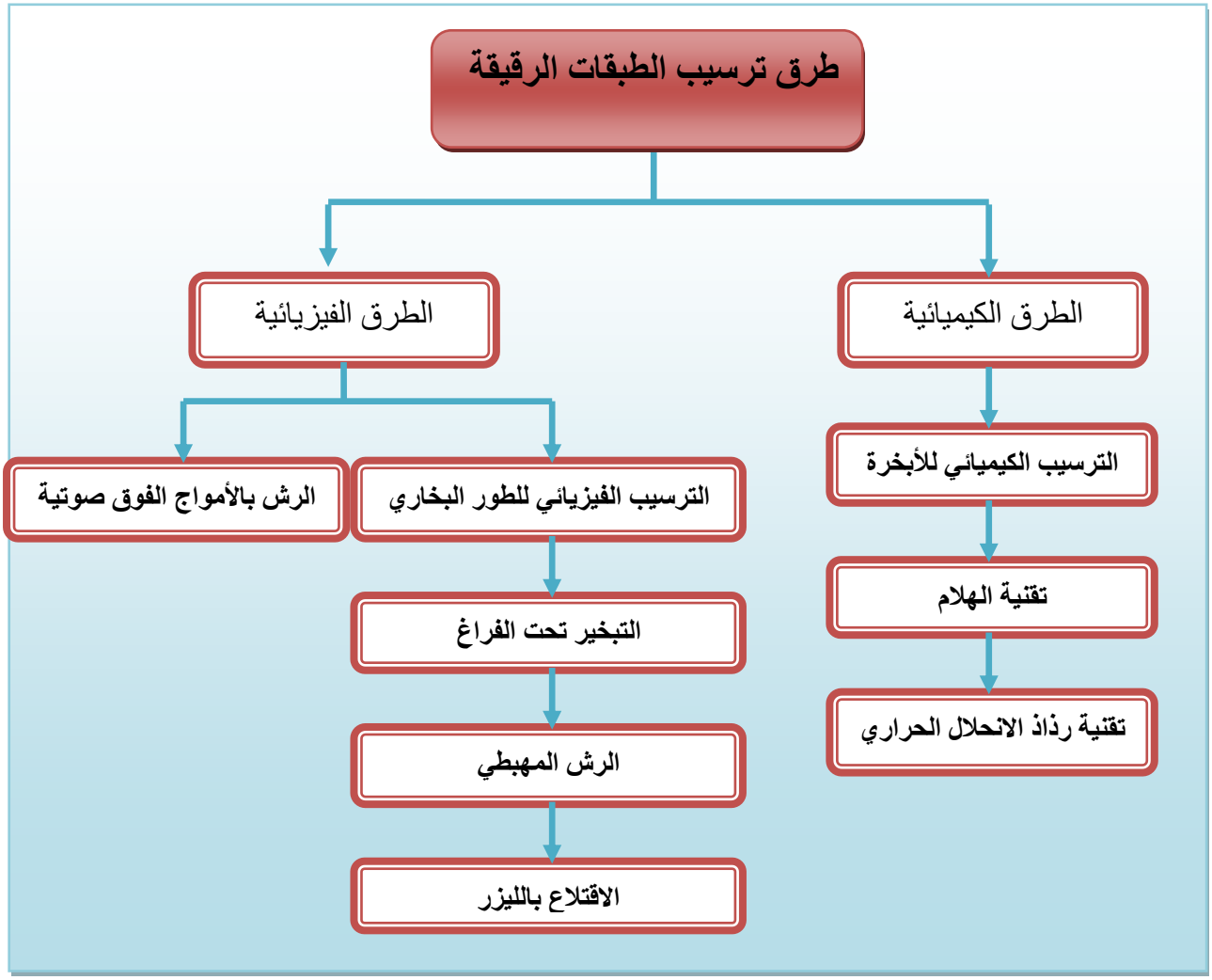
يمكن استخلاص أن تحضير الطبقة الرقيقة أو تشكيلها هو نتيجة إحصائية للتنوية، ثم تنمو عن طريق الانتشار السطحي وتشكيل الجزر، و يليها كمرحلة نهائية تشكيل طبقة مستمرة بواسطة ملئ الفراغات بين الجزر بسبب المعالجة الحرارية للركيزة.

## II-7- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة في مجال الأغشية الرقيقة وما تبعه من تقدم في الدراسات و بفضل التطور العلمي وجهود الباحثين فقد تمكنوا من استحداث طرق مختلفة لتحضيرها وأصبحت على مستوى عالي من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه. وبشكل عام يمكن تقسيم هذه الطرق إلى نوعين أساسين:

- طرق فيزيائية
- طرق كيميائية

والرسم التخطيطي **(5-II)**: يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.




**الشكل (5-II): رسم التخطيطي يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.**

### II-7- 1- الطرق الفيزيائية:

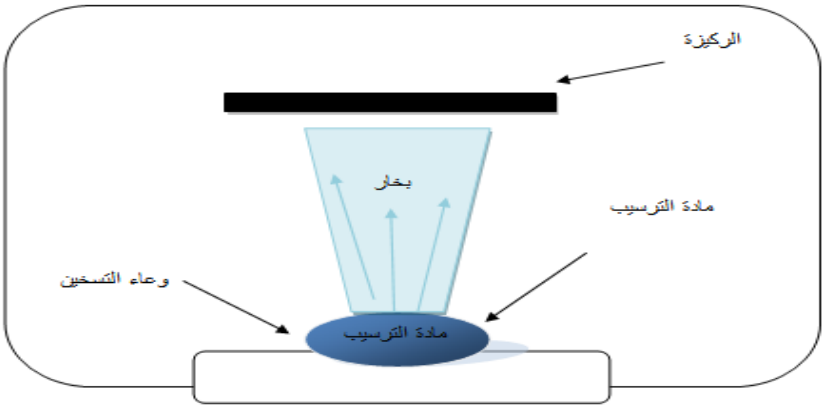
#### II-7-1-1- الترسب الفيزيائي للطور البخاري PVD:

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، تمتاز بأن الطبقات المترسبة تكون سهلة المراقبة وكثيفة، كما أنها تعد من التقنيات الغير ملوثة. ومن بين أكثر طرق الترسيب الفيزيائي للطور البخاري نذكر:

طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي والاقتلاع "التفتيت" بأشعة الليزر.

❖ **طريقة التبخير تحت الفراغ:**

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من Pa ($10^{-3}$ إلى $10^{-4}$ ) المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف والتي تتشكل على سطحها طبقة رقيقة من هذه المادة بحيث تختلف طرق التسخين منها؛ التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة ( 5kevإلى 10kev )، حيث تستخدم الطريقة الأولى للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية فهي تستخدم للمواد المقاومة للحرارة. عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك وغالبا غير متبلو. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار عموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المتبخرة والركيزة [12].




**الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير تحت الفراغ [13].**

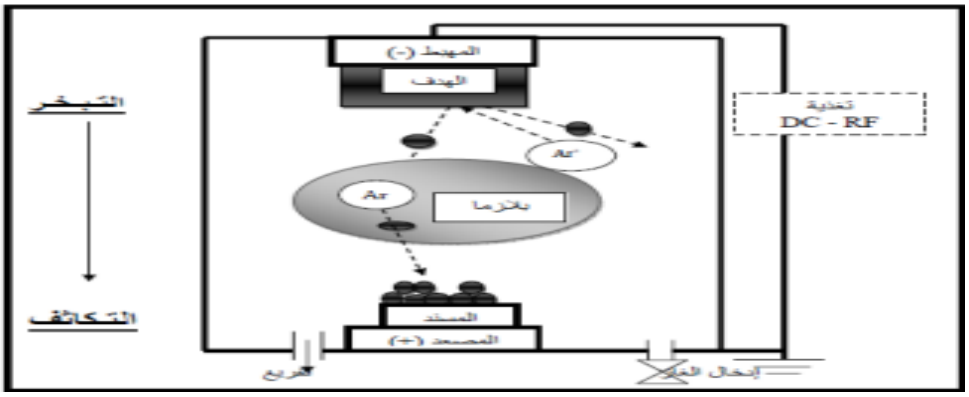
- بالرغم من أنها التقنية الأفضل من حيث تطوير مواد عالية النقاوة إلا أن لها سلبيات، تتمثل في:

* - الانفجارات الصغيرة المصاحبة للمواد المبخرة.
* - التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها .
* - تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.

❖ **طريقة الرش المهبطي:**

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين ناقلين بينها فراغ يحتوي على غاز خامل كغاز الأرغون (لأنه أكبر حجما ومتعادل كهربائيا) في ضغط منخفض، حيث تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا يتراوح بين (5kv - 3kv) بالنسبة للمصعد ويكون موازيا له وتفصل بينهما بضع سنتيمترات. تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج متجهة نحو المهبط

عند ضغط يتراوح بين PA (1إلى $10^2$)، فتتصادم مع مادة الهدف ويتبادلان كمية الحركة فيما بينهما، ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائيا، هذه الأخيرة تترسب على صفيحة مستوية متصلة بالمصعد تسمى المسند مشكلة شريحة تمثل الطبقة الرقيقة [14]. كما يوضحه الشكل(II-7):




**الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل تقنية الرش المهبطي [14].**

**من إيجابيات هذه التقنية:**

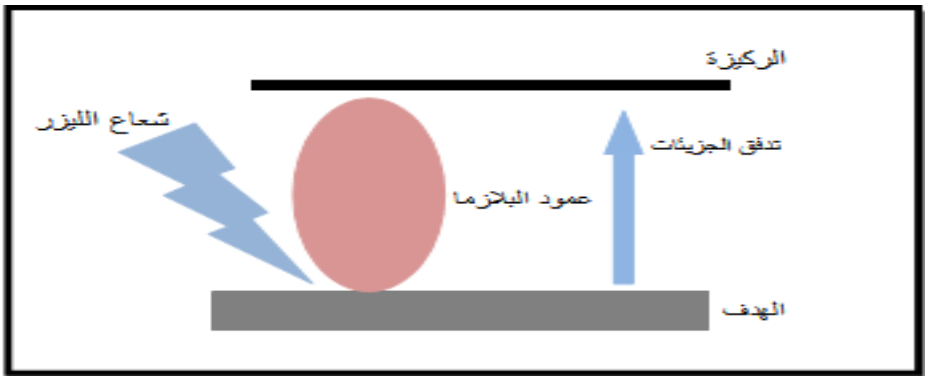
- الترسيب تحت الفراغ.
- الالتصاق الجيد للطبقات.

**و من سلبياتها:**

- بطئ عملية الترسيب.
- التكلفة العالية في تركيب الجهاز.

❖ **طريقة الاقتلاع بالليزر:**

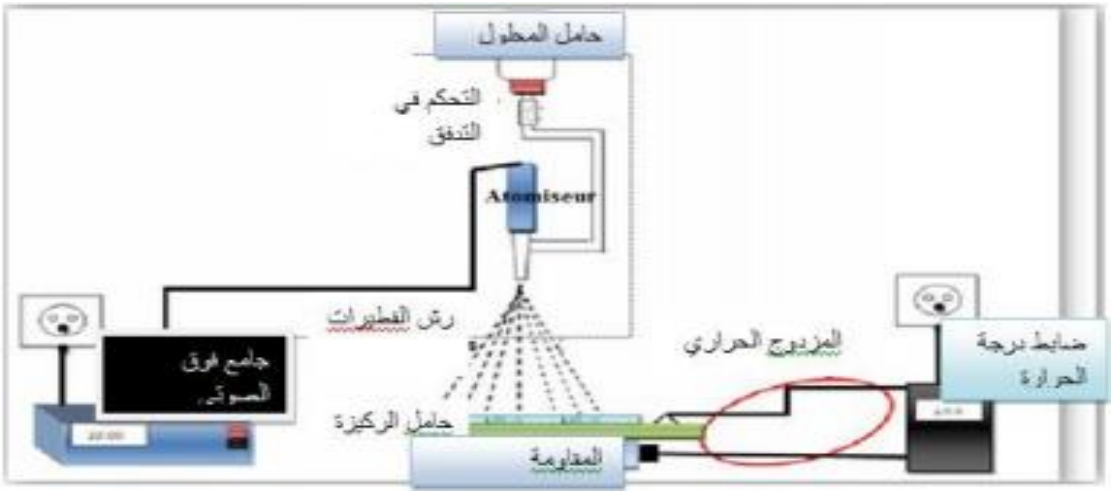
وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة حيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة حيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف [8]. كما هو مبين في الشكل **(II-8)**:




**الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر[15].**

### II-7-1-2- طريقة الرش بالأمواج الفوق الصوتية:

تعتمد هذه الطريقة على رش محلول مكون من العناصر المتفاعلة في شكل رذاذ باستغلال طاقة الأمواج الفوق الصوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40KHZ) وهذا بهدف تقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة قطر كل منها في حدود 40µm على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات [16].

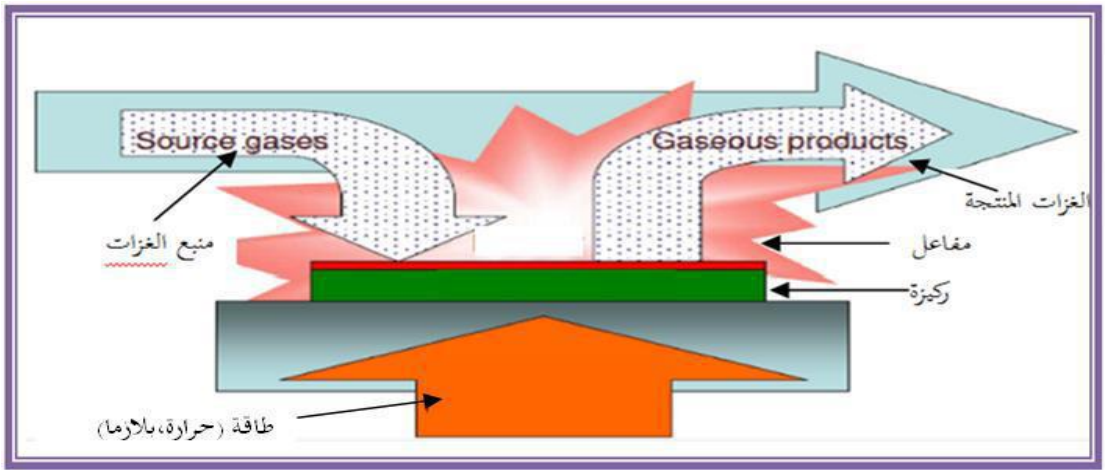



**الشكل(II-9): يوضح رسم تخطيطي لعملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات الفوق صوتية[17].**

### II-7-2- الطرق الكيميائية:

#### II-7-2-1- تقنية الترسيب الكيميائي بالأبخرة CVD:

أول استخدام لهذه التقنية كان سنة 1983 (لتوضع التنغستين من أجل المصابيح المتوهجة)، فتشير لنا تقنية CVD من خلال اسمها على أنها تشكيل طبقة على ركيزة انطلاقا من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية وذلك عن طريق طاقة التنشيط. هذا التفاعل الكيميائي يتطلب توريد حرارة من الركيزة سواء بفعل جول، الإشعاع الحراري أو الليزر، يوضح لنا **(الشكلII-10)** مبدأ تقنية CVD [6].




**(الشكلII-10): يمثل مبدأ تقنية CVD[6].**

بشكل عام يتكون نظام CVD من ثلاثة أجزاء رئيسية هي:

* جهاز تغذية المكونات الغازية.
* مفاعل الترسيب ( وهو نوعان مفاعلات الجدار البارد ومفاعلات الجدار الساخن).
* جهاز الاسترجاع/إعادة تدوير الغاز.

وهناك عدة طرق لتقنية (CVD)من بينها:

❖ **تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):**

التوضع يتم تحت ضغط منخفض كما أنه هناك نوعان من المفاعلات:

* مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة الحاوية كلها ساخنة مما يسمح لنا بإجراء التوضع عند ضغط منخفض يقدر حوالي 9.99Pa كما أن التوضع على الركيزة يكون جيد.
* مفاعل الجدار البارد: الركيزة فقط تكون ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال على مستوى الركيزة كما أن التوضع يجرى في الضغط الجوي[6].

❖ **تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما ( PECVD):**

تستخدم هذه الطريقة البلازما لتنشيط التفاعل الكيميائي، يتم هذا التفاعل في درجة الحرارة المنخفضة، لأن درجات الحرارة العالية تؤدي إلى ظهور شوائب على مستوى الطبقة المتوضعة غير أن لتحسين جودة الطبقات المتوضعة فمن الضروري تسخين الركائز قليلا (بعض المئات إن وجدت) [18].

❖ **تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر(LCVD)** [19]:

يتم استخدام أشعة الليزر إما لتفعيل المواد الغازية وإما لتسخين الركيزة لزيادة التفاعل على سطحها.

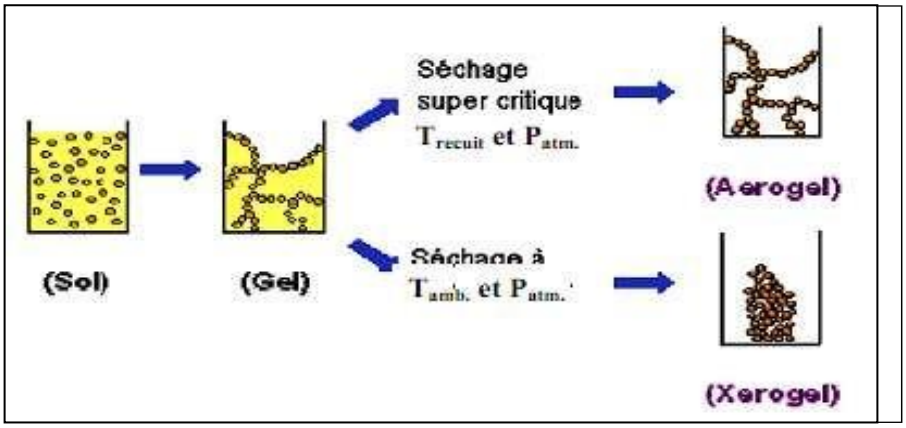
من إيجابيات تقنية (CVD) أن تنفيذها سهل، كما تسمح بالحصول على ترسبات في سرعة عالية تكوين طبقة رقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة الى الالتصاق الجيد.

ولهذه التقنية سلبيات أيضا تتمثل في درجة حرارة التفاعل عالية جدا في كثير من الأحيان، تكوين طبقات رقيقة ملوثة بفعل بقايا المستحضرات الغازية [6].

### II-7-2-2- تقنية الهلام:

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 152 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Epelmen [20]. وهي عبارة عن تقنية كيميائية تسمح بتحضير المواد من طبيعة أكسيد معدن مثل السيراميك والزجاج، وتعتمد أولا على وضع محلول مستقر (Sol) انطلاقا من مركبات كيميائية في المحلول، هذا المحلول (Sol) سيتطور إلى مرحة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول والمذيب، من أجل توليد شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد توسعت خلال وسط سائل.

النظام في هذه الحالة يدعى جل (gel) هذه المادة الهلامية الرطبة يتم تحويلها الى مواد جافة غير متبلورة عن طريق إزالة المذيبات (نتحصل على هلام هوائي) أو عن طريق التبخير البسيط تحت الضغط الجوي (هلام جاف) [21].




**الشكل (II-11): المراحل الأساسية لآلية (Sol-gel) [21].**

**ومن بين المزايا الأساسية لهذه التقنية:**

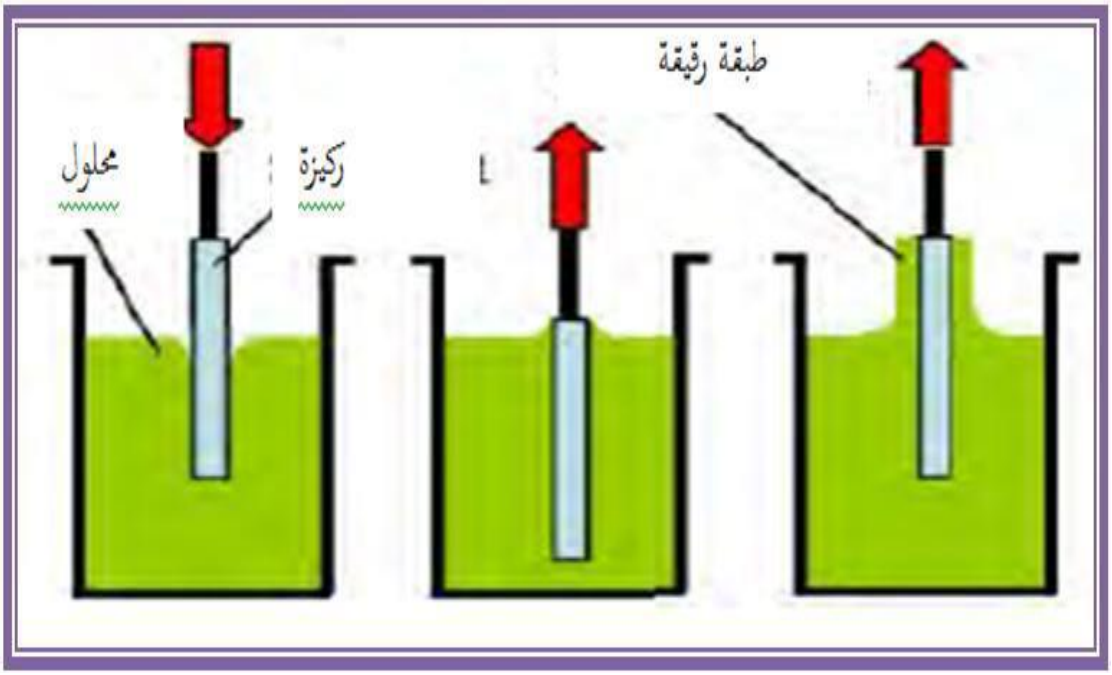
- درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة رقيقة تكون منخفضة.
- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- الطبقة الرقيقة المتحصل عليها نقية.

**ومن بين عيوب هذه التقنية:**

تعد هذه التقنية معقدة كيميائيا إلى حد ما [22].

يوجد العديد من الطرق التي يمكن استعمالها لترسيب الطبقات بتقنية المحلول الهلامي ومن بينها طريقتين أساسيتين هما:

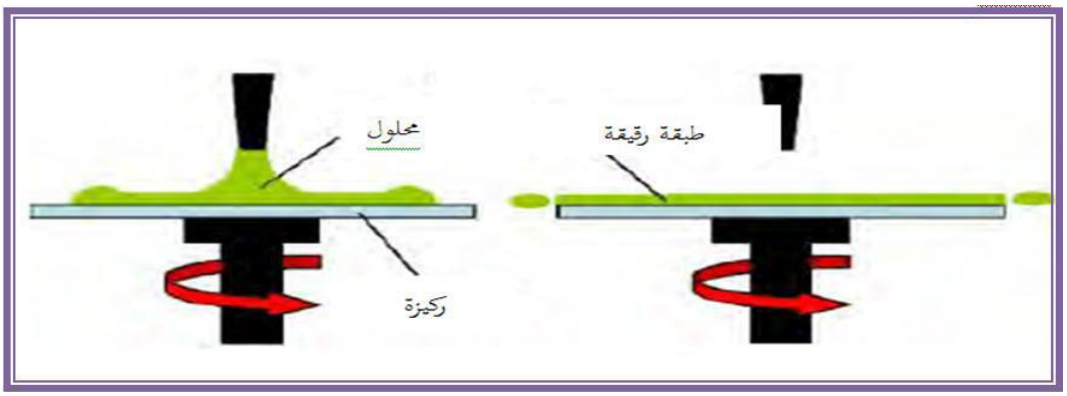
- **الترسيب بالغمر (dip-coating) [18]: الشكل (II-12)** يشير الى الخطوات الأساسية لهذه العملية:




**الشكل(II-12): طريقة الترسيب بالغمر [19].**

يتمثل مبدأ هذه الطريقة في غمر الركيزة في محلول ثم سحبه بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة.

- **طريقة الترسيب الدورانية** [6]: تستند هذه الطريقة على نفس المبدأ السابق إلا أنّ هذه الطريقة تعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة دائرية تدور بسرعة عالية (عدة ألاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي **الشكل (II-13).**




**الشكل (II-13): طريقة الترسيب الدورانية [6].**

### II-7-2- 3- تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

تطورت تقنية رذاذ الانحلال الحراري في الستينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الضرورية إلى تقنية ذات تكلفة أقل، إذ يتم تحضير الأغشية الرقيقة بترسيب محلول المواد على ركيزة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Holte) عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا.

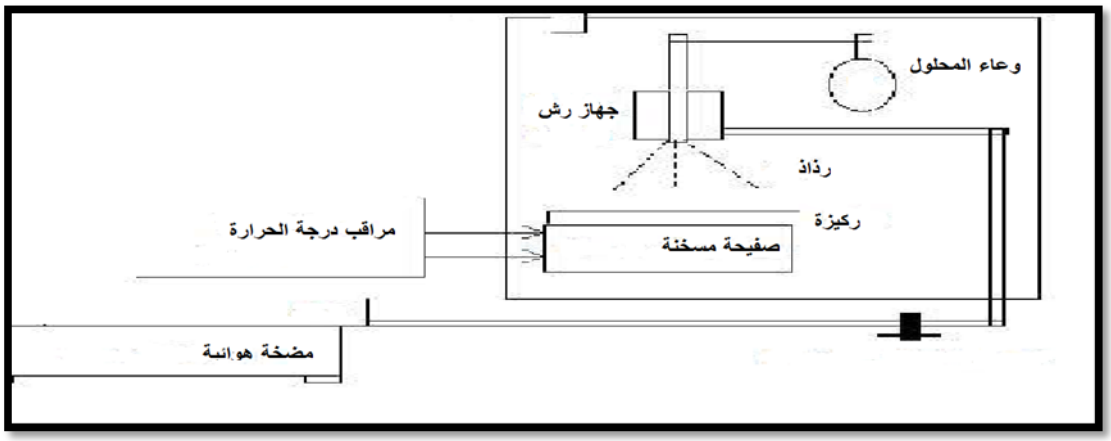
تلخص هذه التقنية بأن قطرات دقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيمائي الحراري على القاعدة [23].

وتمتاز هذه التقنية بأمور إيجابية تتمثل في ما يأتي [ 24]:

1. تقنية اقتصادية، كون الأجهزة المستعملة غير مكلفة.
2. يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذا تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة وإستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
3. يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة الحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
4. يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.

أما سلبيات هذه التقنية فهي:

1. أنها تتطلب الكثير من الوقت والجهد للحصول على أغشية متجانسة.
2. تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.




**الشكل (II-14): مخطط مبسط لتقنية رذاذ الانحلال الحراري [24].**

## II-8- الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم وصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لانعراج الأشعة السينية [25].

### II-8-1- انعراج الأشعة السينية:

في عام 1895م اكتشف رونتجن ( William Conrad Roentgen) سر قدرة الأشعة على اختراق جسم الإنسان، وأطلق عليها اسم الأشعة السينية(X)، لأنه لم يكن يعرف شيئا عن طبيعة الأشعة في ذلك الوقت، فهي تعتبر أحد أنواع الأمواج الكهرومغناطيسية تقع بين الأشعة غاما ($\gamma$) والأشعة فوق البنفسجية من الطيف، طولها الموجي من رتبة أنغشتروم ($\approx 0.1$ nm ) [26].

من التقنيات التحليلية التي توفر معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للأغشية الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية وتسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية وحجم البلورات) للعينات المدروسة [27]. تم تطوير العمل على الأشعة السينية، وتم تطوير طرق استخدام الأشعة السينية على نطاق واسع وبشكل كبير في العديد من المجالات [28]، ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات، بسبب الرغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات، بعد ذلك حدد العالم الفيزيائي لوي ( Laue ) خلال سنة 1912 م انطلاقا من شبكة بلورية طول موجة ( X )، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية، أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة، ويعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية لتحديد طبيعة وبنية الأجسام المتبلورة بحيث لا تطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة (معادن،بلورات) [29].

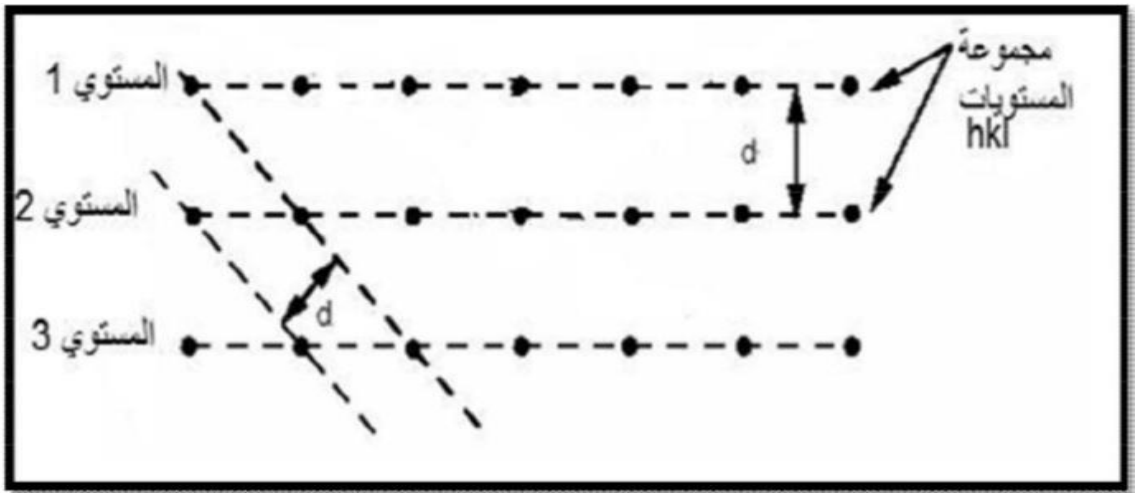
### II-8-2- حيود الأشعة السينية:

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية ($d_{hkl}$) وبقرائن ميلر ( hkl )، تقاس هذه المسافة عن طريق حيود الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [29]، فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية تحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة [30]. تعتمد هذه التقنية أساسا على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، فتحيد هذه الأشعة عن مسارها بعد ولوجها إلى العينة مشكلة بذلك شدات متفاوتة تسمى قمم الحيود للأشعة السينية. تنتج هذه الأخيرة من

التداخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة المعينة [29].

### II-8-3- المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية كما هو موضح في الشكل (**II**-15) [29].




**الشكل(II-15): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [29].**

### II-8-4- قانون براغ:

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها وتعاني الأشعة الساقطة حيودا أو انحرافا عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسيم أو الفوتون المشتت قسما من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وإن لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن.

حيود الأشعة السينية عبارة عن طريقة تستخدم عادة للتوصيف البنيوي للمادة، تسمح بتحديد بنية المادة المدروسة وطور تيلورها، كما تسمح بتحديد حجم حبيبات هذه المادة، يعتمد مبدؤها على علاقة براغ.

حيث تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساوٍ لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية، وقانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة ( 1.II) [29]، والشكل ( II-16) يوضح رسم تخطيطي لقانون براغ:

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

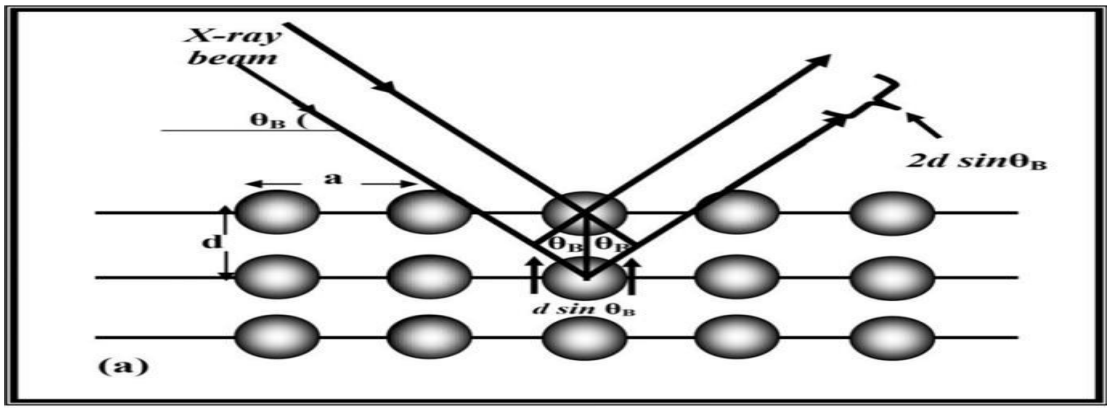
حيث:

**θ**: زاوية براغ

**λ:** الطول الموجي (Å) .

$\mathbf{d_{h\,k\,l}}$: المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري (Å).

**n**: عدد طبيعي و يمثل مرتبة الحيود.




**الشكل(II-16): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين [31].**

حيث إذا كانت n=1 فإن حيود الأشعة يكون من الرتبة الأولى، وكلما ازدادت رتبة الحيود فإن الشدة تقل، ويحدث الحدود للأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة ( تعين من خلال d ) ويمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج وتقاس زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساويا أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن [1] :

$$\lambda \leq 2\,d \qquad (2\text{-II})$$

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

يوجد العديد من التصميمات الهندسية لجهاز انعراج الأشعة السينية، وذلك تبعا للشركات المنتجة، وكذا الفترة التي ظهرت فيها تلك الأجهزة. وعموما يتكون الجهاز من ثلاثة عناصر رئيسية وهي [32]:

* مصدر الأشعة السينية * كاشف لعد الأشعة المنعرجة *حامل للعينة المطلوب دراستها

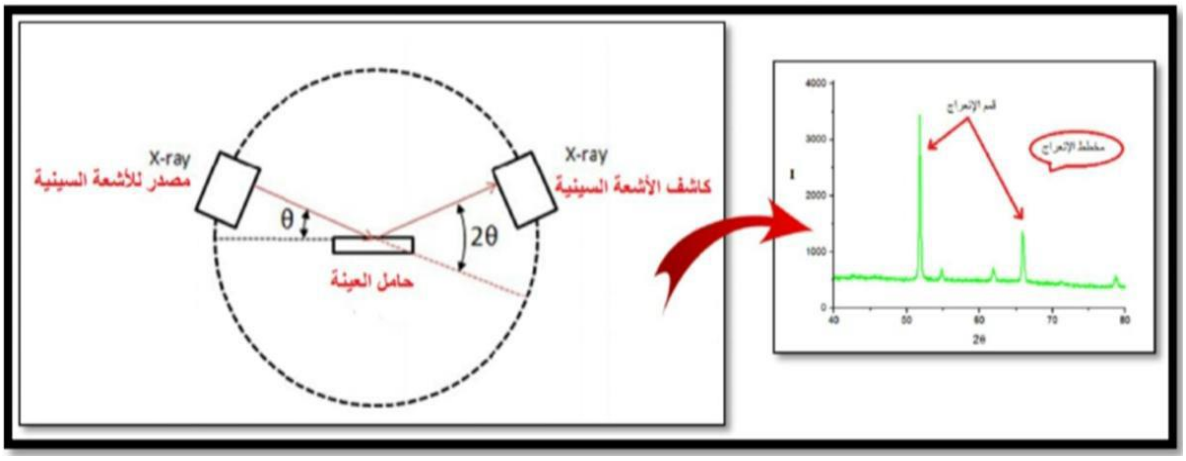
يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة كاشف الأشعة السينية ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (θ2)، و بمساعدة الجداول المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (Diffractogramme ) وهو

يعبر عن تغيرات شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (θ2)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات ( بطاقات A.S.T.M )، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المعطيات [1].
والشكل ( II-17) يوضح جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [28 ].

**الشكل (II-17): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [28].**

توجد طرق عديدة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [1].

يمثل التركيب في الشكل (II-18) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون.




**الشكل (II-18): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون[29].**

## II- 9- المجهر الالكتروني الماسح (MEB):

وهو أداة مهمة جدا يستعمل في الكثير من المجالات كالطب والجيولوجيا وكذلك الأبحاث العلمية وخصوصا تقنية النانو وعلوم المواد، كما يعد تقنية مجهرية الكترونية دقيقة جدا تسمح لنا بتكبير العينة لدرجة تصل إلى 300.000 مرة ويعرف هذا الرقم عند العلماء f مصطلح قوة التكبير ويشار له بالشكل $300.000^x$، كما يمتلك هذا الجهاز عمق تبئير كبير بالمقارنة مع باقي الميكروسكوبات و هو بذلك أداة جيدة لإنتاج صور ثلاثية الأبعاد عالية الدقة، كما يعطي معلومات على المركبات التي تدخل في تركيب العينة التي ينظر إليها [33].

### II- 9-1- مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح:

عند ورود حزمة من الإلكترونات بطاقة ابتدائية $E_0$ على عينة صلبة سوف يحدث لها عدد من التفاعلات المرنة وغير المرنة، حيث أن التفاعلات المرنة تكون أساسا مع النواة التي تؤدي إلى تغير في اتجاه الالكترونات الواردة (تشتت)، وبالتالي يصبح لكل إلكترون مسار مختلف عن الآخر وطول موجي محدد وبشكل عشوائي. إما فيما يخص التفاعلات الغير المرنة فإنها تسبب خسارة تدريجية لطاقة الالكترونات الأولية في شكلين الشكل الأول يتمثل في تحويل الجزء الأكبر من طاقة الالكترونات الأولية إلى الكترونات المدارات الذرية مما يؤدي إلى إثارة أو تأين هذه الأخيرة والشكل الثاني يضيع على هيئة إشعاع عند التفاعل مع النواة(إشعاع الكبح). أهم الانبعاثات الالكترونية والكهرومغناطيسية الناتجة عن تفاعل الحزمة الالكترونية الواردة مع العينة تتمثل فيما يلي:

1. الالكترونات الثانوية الناتجة عن التفاعلات الغير مرنة للإلكترونات الأولية الواردة مع الالكترونات الذرية.
2. الالكترونات المتشتتة تأتي من الالكترونات الأولية والتي لديها طاقة ما بين 0 و$E_0$ و التي كان معظمها قد حدث له عدد محدود من التصادمات المرنة أو القريبة من المرنة.
3. الكترونات أوجر امتصاص انبعاث.
4. فوتونات.
5. زوج إلكترون – ثقب.

يتوقف عدد الجسيمات المنبعثة على التضاريس والتركيب وملمس سطح العينة يتم تحليل هذه الجسيمات بواسطة كواشف مختلفة تسمح بإعطاء صورة دقيقة لسطح العينة[34].

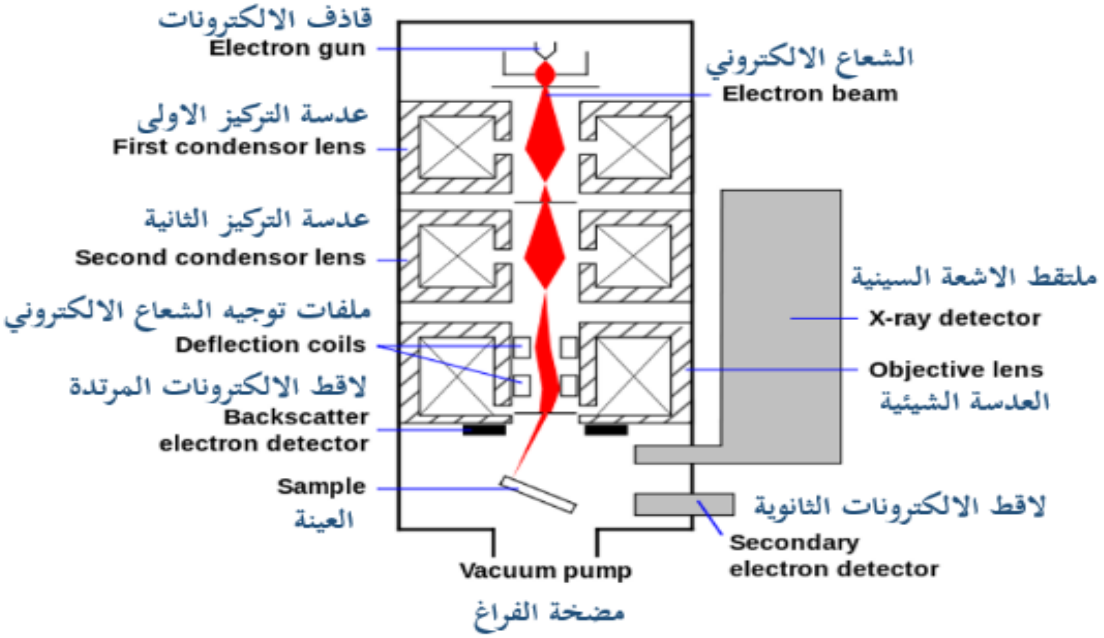
### II- 9- 2- الجهاز ومبدأ القياس:

يتكون المجهر الالكتروني الماسح من:

- أنبوبة مفرغة.
- منبع الالكترونات يسمى بالمدفع وجهاز الجهد العالي، مسرع الالكترونات.

- جموعة من العدسات الكهرومغناطيسية تسمى المكثفات معدة لتشكيل حزمة رقيقة ومركزة.
- عدسة كهرومغناطيسية نهائية تسمح بتركيز الحزمة على سطح العينة.
- جهاز انحراف مرتبط بواسطة مولد المسح.
- القرص الدوار أو ما يعرف بحامل العينة المتحرك.
- كواشف.
- نظام عرض الصور مرتبط بصفة متزامنة بمولد المسح.

يقوم المنبع بإنتاج حزمة من الالكترونات والتي تعدل على مستوى العدسات الكهربائية، لتمر بعدها عبر مجموعة من الوشائع موضوعة وفقا للمحورين العموديين على محور الحزمة، تلفت حولها تيارات متزامنة. تشكل الوشائع والعدسات الكهربائية ما يعرف بالأنبوبة الالكترونية، عند سقوط حزمة من الالكترونات على العينة ينتج عدة تفاعلات تولد الكترونات ثانوية بطاقة ضعيفة، تسرع هذه الأخيرة نحو كاشف الالكترونات الثانوية، الذي يقوم بتضخيم الإشارة والتي تتوقف شدتها على طبيعة العينة، وهو ما يحدث عند كل نقطة من العينة، حيث تظهر صورة العينة في الشاشة الفسفورية في أنبوبة الكاثود وتخزن في فيلم فوتوغرافي الشكل (**II-19**) [35].




**الشكل (II- 19): رسم تخطيطي لجهاز المجهر الالكتروني الماسح (MEB)[34].**

## II-10- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية:

هي مطيافية إلكترونية وأحد الطرق الطيفية والتي تعتمد على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، ولقد سميت بهذا الاسم لان امتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في لجزيء الذي يمتص تلك الأشعة. حيث تعتمد على امتصاص هذه الأخيرة للأشعة بواسطة

جزيئات المادة في المحلول، ويتناسب هذا الامتصاص طرديا مع التركيز حسب قانون بير المبرت $A=\varepsilon Lc$ [36].

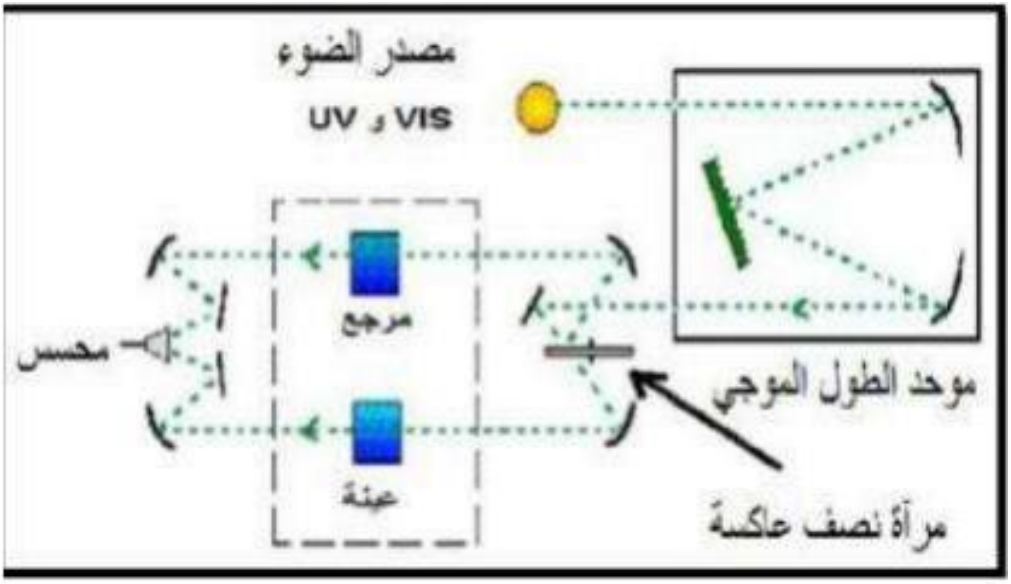
أين يتم تقسيم الطيف الموجي وفقا لأطوال الأمواج إلى عدة مجالات: فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء والميكرويف وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي.

تعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها. إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عرب العينة، عندما تمتص المادة الضوء في الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي فإنها تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة، مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى حيث تقع هذه التحولات في المجال المرئي (350-800)nm والأشعة فوق البنفسجية (200-350) nm[37].

**الشكل (II-20): جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية[37].**

❖ **مبدأ عمل المطياف:**

كما يوضحه الشكل (II- 21)، فإنه يتم توجيه طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء vis-uv، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداهما للعينة المراد الكشف عنها، بينما الثانية متر عرب المرجع الحامل للعينة والذي يكون من زجاج ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عرب برنامج حاسوبي ليترجم النتائج المتحصل عليها على شكل منحنيات [38].




**الشكل(II-21): يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي [38].**

❖ **تحديد معامل الامتصاص (α):**

باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يعرف بقانون Beer، ومن خلال طيف النفاذية نستطيع تحديد معامل الامتصاص (α)، وكذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة.

❖ **قانون Beer:**

$$T= \exp(-\alpha.d) \qquad (3\text{-II})$$

**d**: سمك الطبقة الرقيقة

أما معامل الإخماد فيعطى بالعلاقة التالية:

$$K=(\alpha.\lambda)/4\pi \qquad (4\text{-II})$$

وبموجب عبارة النفاذية في العلاقة (3-II)، فإن علاقة معامل الامتصاص تكون بالشكل التالي:

$$\alpha\ (cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T(\%))} \qquad (5\text{-II})$$

❖ **تحديد عرض الفاصل الطاقوي (Eg):**

في مجال الامتصاص العالي ( $cm^{-1}$ $\alpha > 100^{-4}$ ) فإنه يوجد فاصل طاقة مباشرة كما في الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتسمى العلاقة التي تربط بين معامل الامتصاص وفاصل الطاقة بعلاقة Tauc :

$$(\alpha hv)^2 = B\ (hv-E_g) \qquad (6\text{-II})$$

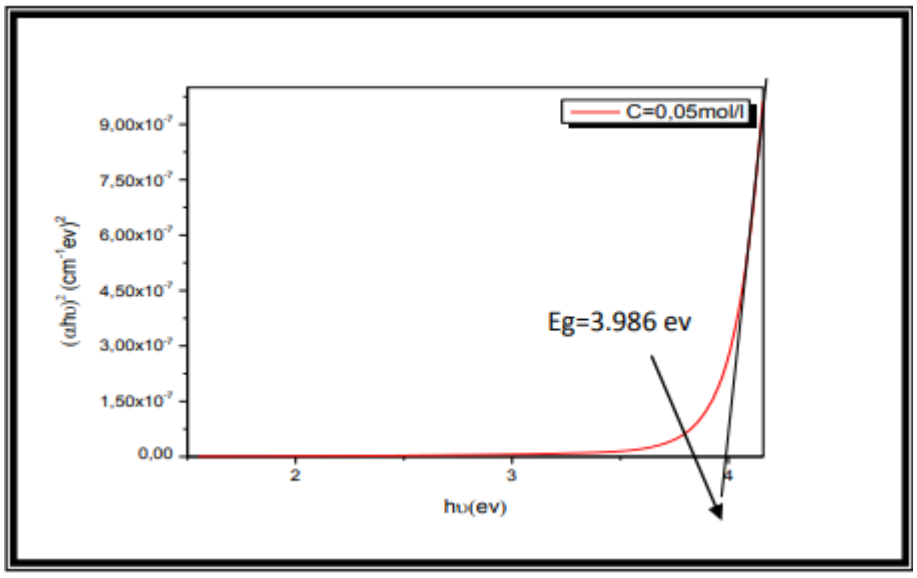
حيث:

**hv**: طاقة الفوتون الساقط

**B**: ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال

**$E_g$**: فجوة الطاقة

إن معرفة سمك طبقة رقيقة d يمكننا من معرفة معامل الامتصاص من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع طاقة (hv) وعن طريق مسح كل مجال الطاقة يتم رسم منحنى التمثيل البياني ل$(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الموضح في الشكل (22-II) والذي يمكننا من تحديد فجوة الطاقة للطبقة الرقيقة، ويتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان ورسم المماس في هذا المجال، حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الطاقة يعطي فجوة الطاقة [39].




**الشكل (22-II): منحنى يمثل تغيرات$(\alpha hv)^2$ بدلالة تغيرات الطاقة الفوتون [39].**

## الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى مفهوم وآليات نمو الأغشية الرقيقة بالإضافة إلى طرق الترسيب المختلفة، حيث أن استخدام تقنية معينة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل، بما في ذلك نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية الرقيقة. بالإضافة إلى ذكر طرق معاينة الأغشية الرقيقة من الأشعة السينية (XRD)، وكذلك (UV-VIS)، (IR)، (MEB) التي مكنتنا من معرفة عدة خصائص للأغشية الرقيقة المحضرة.

## قائمة المراجع للفصل الثاني

**قائمة المراجع باللغة العربية:**

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

[2] عبد الله محمد فارع، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوب بمجموعة الهالوجينات والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، 2002.

[4] ن.نقودي، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير ($SnO_2$) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.

[5] م.عدائكه، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.

[6] م.العقون، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل(Nio) على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر،2017.

[8] م. براء الله، ن. دبة ،" تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.

[11] حريز بلقاسم منال، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج الفوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

[12] ف. مناصري، م. خلاوي، "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل NIO تحت تأثير حجم المذيب ( ماء ثنائي التقطير ) "، مذكرة ماستر أكاديمي، قاصدي مرباح، ورقلة 2017.

[14] س. عبيد، " دراسة في ثلاث أبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية "، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2012.

[21] د. بساسي، ن. بن عطاالله، "دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المرسبة بتقنية الرش الكيميائي (NiO) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2017.

[23] ر.صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x)ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.

[24] ا. لبزة، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد النيكل(ZnO) المطعم بالنيكل(Ni)، المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (صنع محلي)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016.

[25] ش.دروج، س.خذري، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، 2020.

[26] ف.خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير($SnO_2$ ) المطعمة بالكوبالت (Co )"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[27] س.رحماني، ج.واسع، "تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2017.

[28] ج.بوصبيع صالح، ص.لبيهيات، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO ) المطعمة بالنحاس(Cu)" ،مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة الوادي، 2018.

[29] ح.ز.فرحات، ص.صمامة، "دراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعَّمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2020.

[30] م.ص.ا. كروش، "دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha$-$Fe_2O_3$ ) المطعم بالكوبالت (Co) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[31] أ.زيد عبد، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.

[32] و. بن علي، ص. بوشول، " تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds)المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي(CBD)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[33] حازم فلاح سكيك، الميكروسكوبيات الالكترونية، اصدارات شبكة الفيزياء التعليمية، جامعة الأزهر بغزة 2013، https://books-library.net/free-1001432057-download، 2023/10/04.

[34] خ. خليل، "دراسة بنيوية ومورفولوجية لعينة من رمل كثبان بلدية المقارين (تقرت) "، ماستر أكاديمي، فرع فيزياء، قاصدي مرباح، ورقلة، 2022.

[36] إ. بالطيب، " دراسة الخواص البنيوية،المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري "، ماستر أكاديمي، فرع فيزياء، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة 2019.

[37] س. بن الشحم، ل. رقاقدة، " تطبيقات مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV- VIS) في تقدير المركبات الفعالة وفعاليته "، ماستر أكاديمي، كيمياء تحليلية، جامعة ورقلة 2022.

[38] ف. بن الضب، ر.حجاج، " دراسة مقارنة بين زمن الترسيب وتركيز المحاليل على الخواص البصرية لأغشية رقيقة لأكسيد الكوبالت بواسطة رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، فرع فيزياء، جامعة ورقلة، 2019.

[39] إ. ميموني، ر. حسيني، " تحضير ودراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري: تأثير تركيز المحاليل "، مذكرة ماستر أكاديمي، فرع فيزياء جامعة ورقلة، 2022.

[40] م. قجة، " تأثير التركيز المولي لنترات النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) "، مذكرة ماستر أكاديمي، فرع فيزياء، جامعة ورقلة، 2017.

**قائمة المراجع باللغة الأجنبية :**

[3]M.MITSUKA and S.IMAZEKI, " Metal coating of organic thin films for thichness measurements by a stylus method " Rev . SCI . Instrum , American Institute of Physics , VOL 61, (1990).

[7] O. DARANFE , ″Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de "Cu2ZnSnS4"", thèse de doctorat université de Constantine, 2013 .

[9] DARANFAD OUARDA , Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de magister, université de Constantine.

[10] A.RICHARD , A.A.DURANT , les interactions ions énergétiques – solides ،édition INFINE .

[13] E.CHAN ," THIN DEPOSITION" APLIED PHYSICS .2985 , Harvard university , 2004 .

[15] M.OTHMANE , dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique , mémoire de magister ,université MOHAMED KHEIDER .BISKRA .2010.

[16] I. W. LENGGORO، Y. C. KANG، T. KOMIYA، K. OKUYAMA and N. TOHGE ,"Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method" , J. Appl. Phys، vol37, p L288-L290 , (1998) .

[17] Aicha CHENNOUFI ,"L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique" , Thèse de magister .Université Mohamed Kheider – Biskra.2012 .

[18] 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.

[19] I.Gharbi ," Mise au point et étalonnage d'un appareil de pulvérisation cathodique" ,Mémoire de MAGISTER, Université Ouargla, 2007.

[20] W.Hamd "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO2"، thèse de doctorat، Université de Limoges, 2009.

[22] H. Benelmadjat, " Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés ", thèse de doctorat, université de Constantine (2011).

[35] ISSAM.R, "élaboration et caractérisation de revêtements durs Mo. Cr et Mo.Cr.N", mémoire présente pour obtenir le grade de magister Université Constantine.

# الفصل الثالث:

## تحليل النتائج ومناقشتها

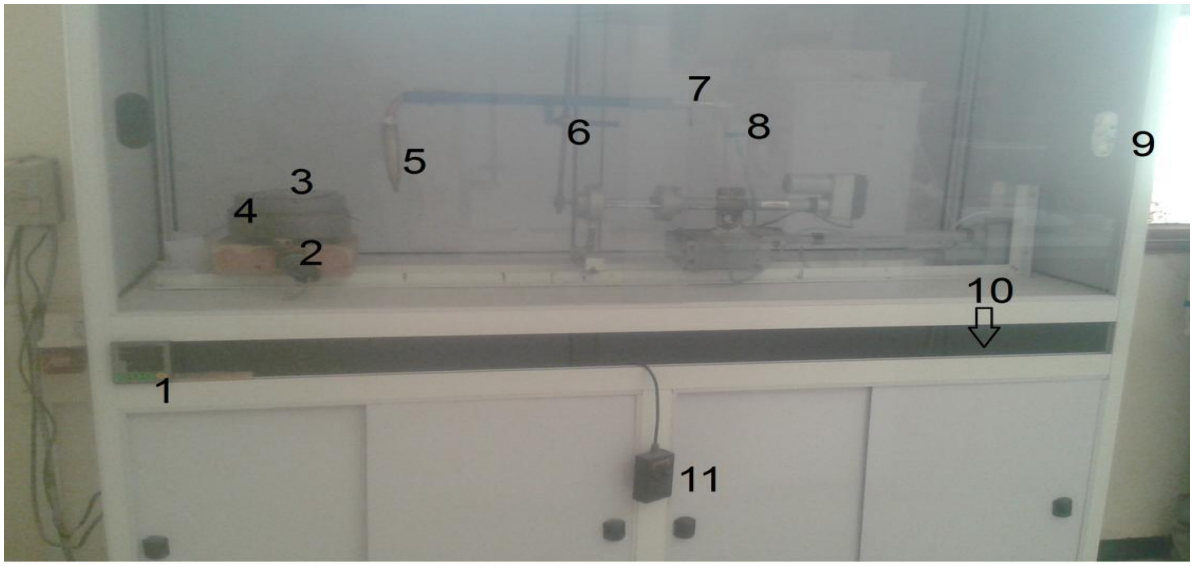
## III-1 - مقدمة:

في هذا الفصل قمنا بتحليل ومعاينة الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على الزجاج بتقنية الرش الكيميائي ومناقشة النتائج واستخدام بعض طرق المعاينة لتحديد خصائص هذه الطبقات.

## III- 2- الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري:

تمّ انجاز التركيب التجريبي لتقنية رذاذ الانحلال الحراري في مختبر تثمين الموارد التكنولوجية الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي.

### III-2-1- التركيب التجريبي:




**الشكل(III-1-): التركيب المستخدم لتحضير الطبقات (تقنية رذاذ الانحلال الحراري).**

**الجدول (III-1): جدول يحتوي اسم عناصر الشكل (III-1-).**

| الرقم | تسمية العنصر |
|---|---|
| 1 | آلة تتحكم في درجة الحرارة |
| 2 | سخان كهربائي |
| 3 | ركيزة مسخنة |
| 4 | مزدوجة حرارية |
| 5 | جهاز الرش |
| 6 | حامل جهاز الرش |
| 7 | أنبوبة كوارتز |
| 8 | حامل المحلول |
| 9 | غرفة الترسيب |
| 10 | مضخة هوائية |
| 11 | آلة تحكم في المضخة |

### III-2-2- وظائف عناصر الجهاز:

في هذه الفقرة سوف نلقي نظرة على النظام المستعمل، والذي يتكون من العديد من الأجهزة البسيطة، أغلبها مصنوع محليًا، وأهمها:

- **السخان الكهربائي:**

يستخدم السخان الكهربائي لرفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارة معينة، حيث أنه يعمل في مدى حراري يتراوح بين (حوالي $0\text{-}500C^{o}$) به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي. وتجدر الإشارة إلى أنه قبل تشغيل السخان الكهربائي، يجب أن توضع الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي، لأنه إذا وضعت الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي لانكسارها، ويعود السبب في ذلك إلى الصدم الحراري إذ الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية كبير.

- **مضخة الهواء:**

تحتوي على منظم التحكم بضغط الهواء المندفع الى الغرفة الزجاجية لجهاز الرش الذي يكون متصلا بها بواسطة أنبوبة مطاطية عن طريق فتحتها الجانبية، إذ أن ضغط الهواء المندفع الى الغرفة الزجاجية والذي يخرج من الفتحة السفلية التي تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية يعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ.

- **جهاز الرش:**

هو جهاز به فتحتين وخزان المحلول، حيث الفتحة الأولى هي فتحة للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية وهي الفتحة الثانية، وخزان المحلول مفتوح من أعلى توضع فيه المواد المراد رشها موصول مباشرة بجهاز الرش وبه فتحة لخروج المحلول داخل الجهاز. يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام موجود في الفتحة الرئيسية.

- **حامل جهاز الرش:**

وهو عبارة عن أنبوب معدني وماسكة خشبية يثبت عليها جهاز الرش، مما يسمح بالتحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته، والتحكم في وضعية جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها رذاذ المحلول بوضع عمودي على الركيزة المراد الترسيب عليها الموضوعة على السخان الكهربائي.

- **غرفة الترسيب:**

يوضع بداخلها المسخن وجهاز الرش...، ويحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب، بالإضافة الى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.

- **آلة التحكم في درجة الحرارة:**

تعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.

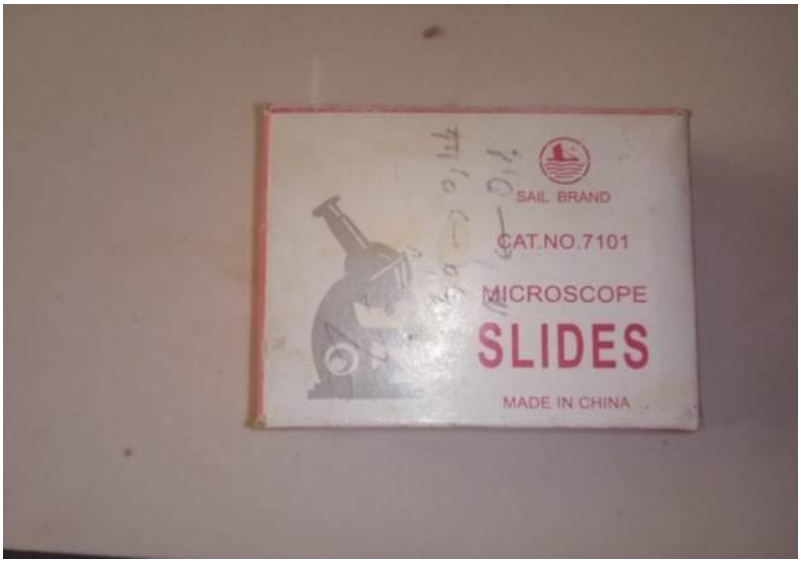
## III-3- تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

يتم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل على ركائز زجاجية مغطاة بالـ FTO باستخدام تقنية الرش الكيميائي، حيث تعتمد طريقة الرش الكيميائي الحراري على عدة عوامل منها:

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

## III-4- تحضير الركائز الزجاجية:

يتم استخدام قواعد زجاجية عبارة على شرائح ميكروسكوبية لها أبعاد (25 ×75 mm ) توضع الركائز الزجاجية في وعاء يحتوي على حمض كلور الماء وباستعمال ملقط خاص توضع في وعاء يحتوي على الميثانول، ثم تغسل جيدا بالماء المقطر وتجفف باستخدام المجفف الكهربائي والمناديل الورقية.




**الشكل (III-2): صورة للركائز الزجاجية.**

## III-5- تحضير المحاليل الكيميائية:

نقوم بإضافة كتلة m من نترات النيكل المائية $Ni(NO_3)_2$ ،$6H_2O$ إلى حجم 10ml من الماء النقي، بالمقابل قمنا بتسخين الركيزة الزجاجية إلى درجة حرارة °C 489-484، ثم نقوم برش المحلول ذهابا وإيابا على الصفيحة من 10الى 12 مرة للمحاليل الثلاثة المحضرة سابقا فنحصل على العينات الثلاث.

الكتلة المولية لنترات النيكل $Ni(NO_3)_2$ ،$6H_2O$ هي: 290.7 g/mol نأخذ ثلاث عينات متساوية من الماء النقي قدرها 10ml .

$$mi= M.Ci.V \quad \rightarrow \quad mi=290.7.10.10^{-3}Ci \quad \rightarrow \quad mi=2.907.Ci$$

| C(mol) | 0.05M | 0.1M | 0.15M |
|---|---|---|---|
| M(g) | 0.1453 | 0.2907 | 0.4360 |

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

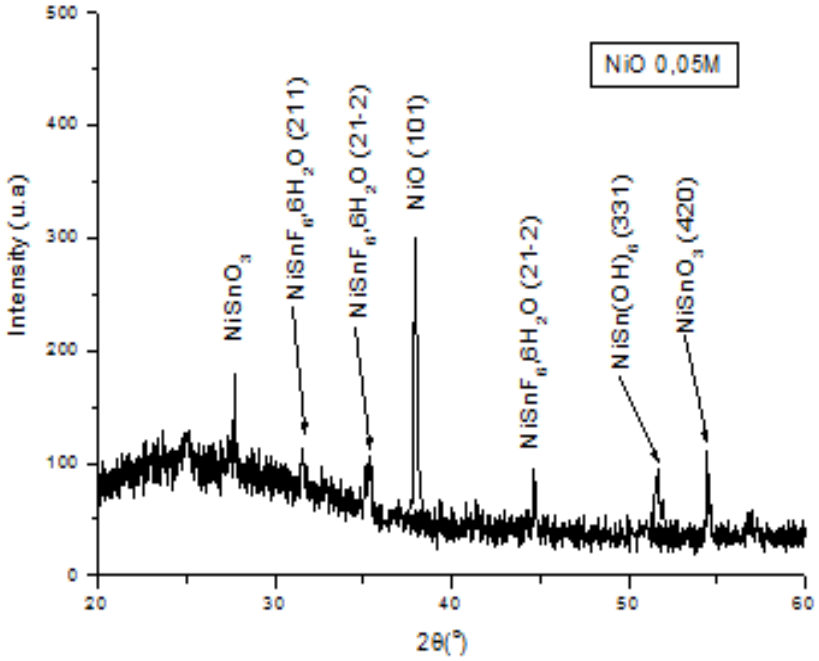
- نقوم بوضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا إلا أن تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة (°489C - 484) وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة من الشقوق أو التكسير. ثم نقوم برش المحلول على الركيزة الساخنة باستعمال البخاخة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول وأكسجين الهواء، فيتبخر المحلول نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة NiO على سطح الركيزة.
- وبعد الانتهاء من الترسيب نقوم بإيقاف عملية التسخين ونترك الركيزة في غرفة الترسيب حتى تصل درجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج ثم يتم إخراجها.

## III-6- الشروط التجريبية لتحضير طبقة NiO:

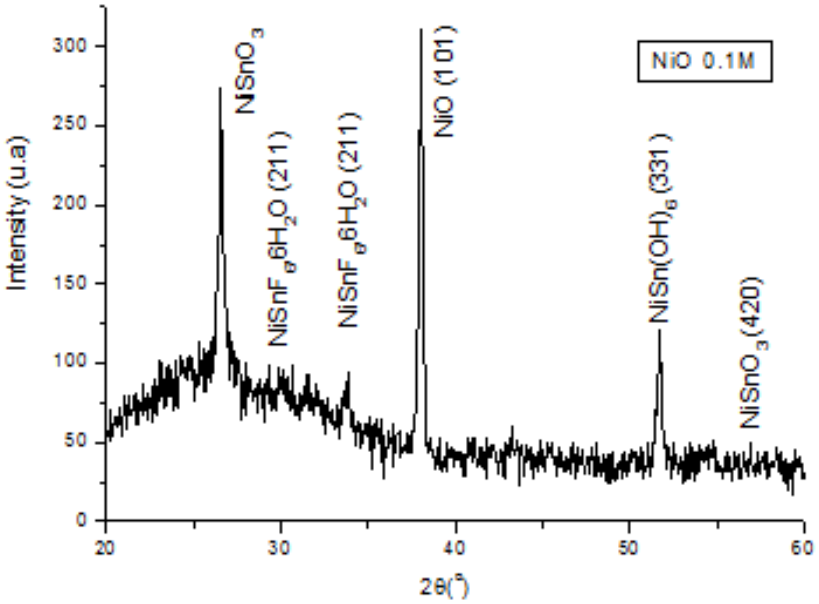
- درجة حرارة الركيزة (°484-489C).
- تقدر مدة الترسيب ب 8 دقائق ( 12 مرة ذهاب و إياب ) .
- حجم كل المحلول محضر هو 10ml.
- معدل الرش( 5 ml/min).
- المسافة الفاصلة بين جهاز الرش و العينة ( 15 cm).

## III-7- دراسة خصائص طبقة NiO:

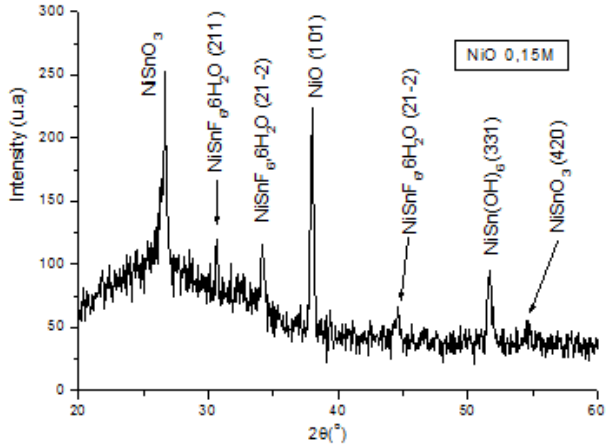
### III-7-1- الخصائص البنيوية :




**الشكل (III-3): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0.05M).**




**الشكل (III-4): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0.1M).**

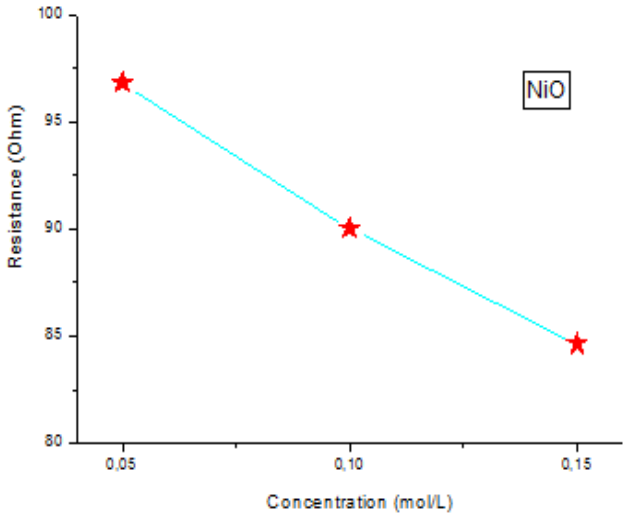



**الشكل (III-5): انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.15M).**

تمثل الأشكال **(III-3)** و **(III-4)** و **(III-5)** منحنيات انعراج الأشعة السينية للطبقة NiO والتي تم الحصول عليها بعد تجربة الأشعة السينية وذلك في تراكيز مختلفة حيث نلاحظ ظهور أكسيد النيكل عند الزاوية 38° وهذا ما يتوافق مع الأبحاث الأخرى.

### III-7-2- الخصائص الكهربائية:

### III-7-2-1- المقاومة الكهربائية :



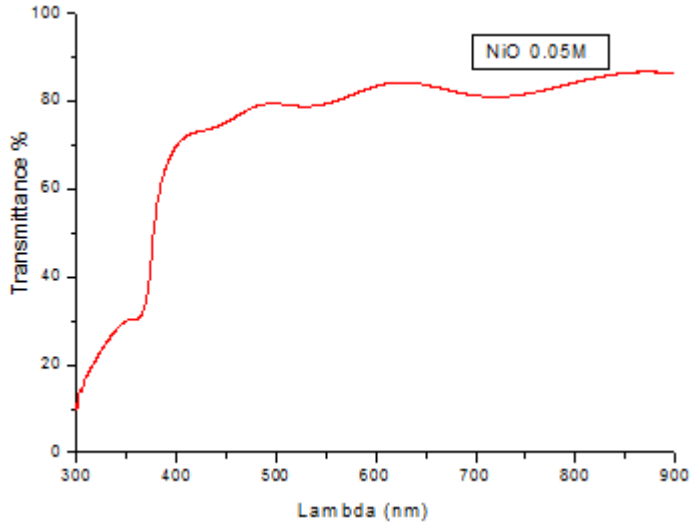

| A(X) | B(Y) |
|---|---|
| 0,05 | 96,8 |
| 0,1 | 90 |
| 0,15 | 84,64 |
| التراكيز | المقاومة |

**الشكل (III-6): تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة التركيز.**

يمثل الشكل (**III-6**) منحنى تغيرات المقاومة الكهربائية R بدلالة التركيز C حيث نلاحظ أنه كلما زاد التركيز تنقص المقاومة الكهربائية.

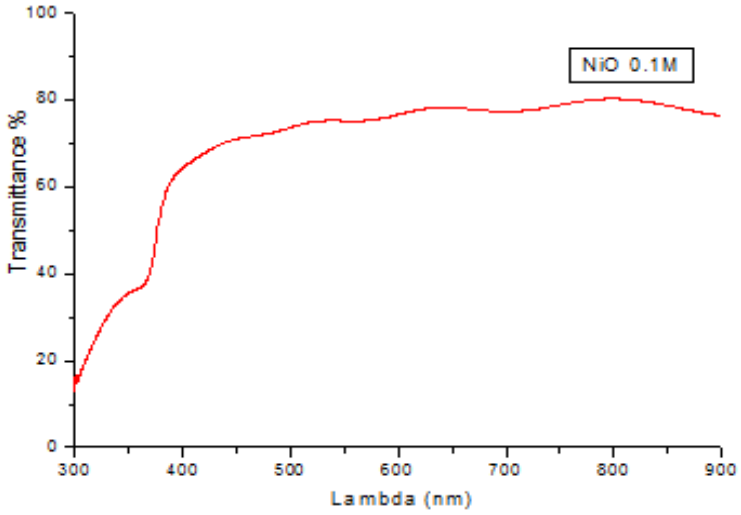
### III-7-3- الخصائص الضوئية:

#### III-7-3-1- النفاذية:



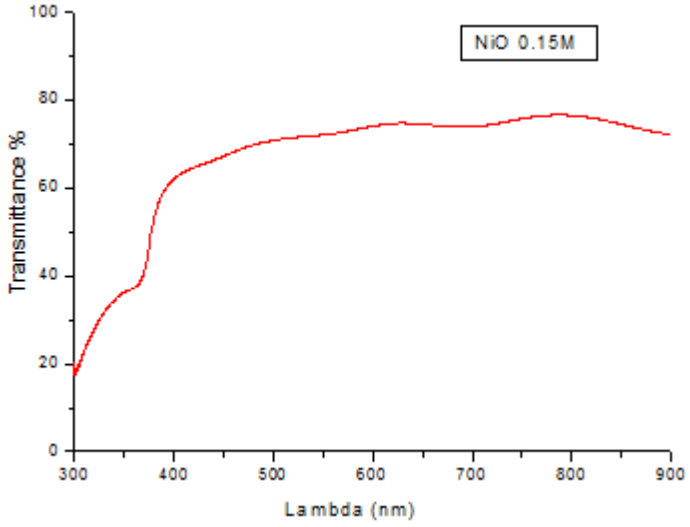

$T_{max}$ = 86.4

**الشكل (III-7): النفاذية عند تركيز (0.05M ).**



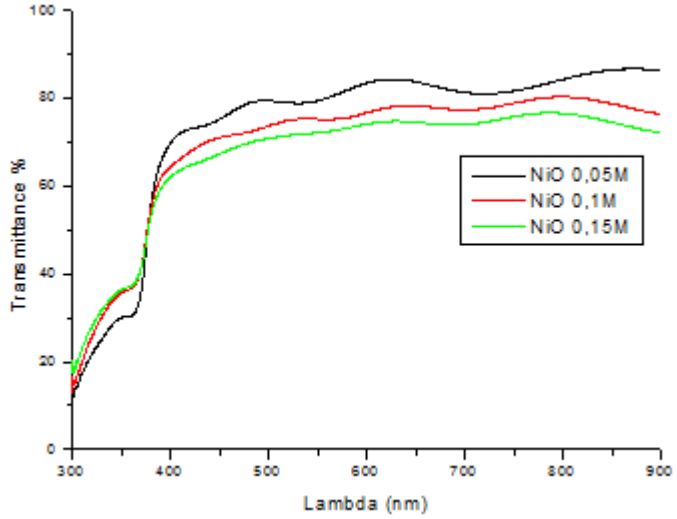

$T_{max}$ = 80.0

**الشكل (III-8): النفاذية عند تركيز (0.1M).**




$T_{max}$ = 76.4

**الشكل (III-9): النفاذية عند تركيز (0.15M).**

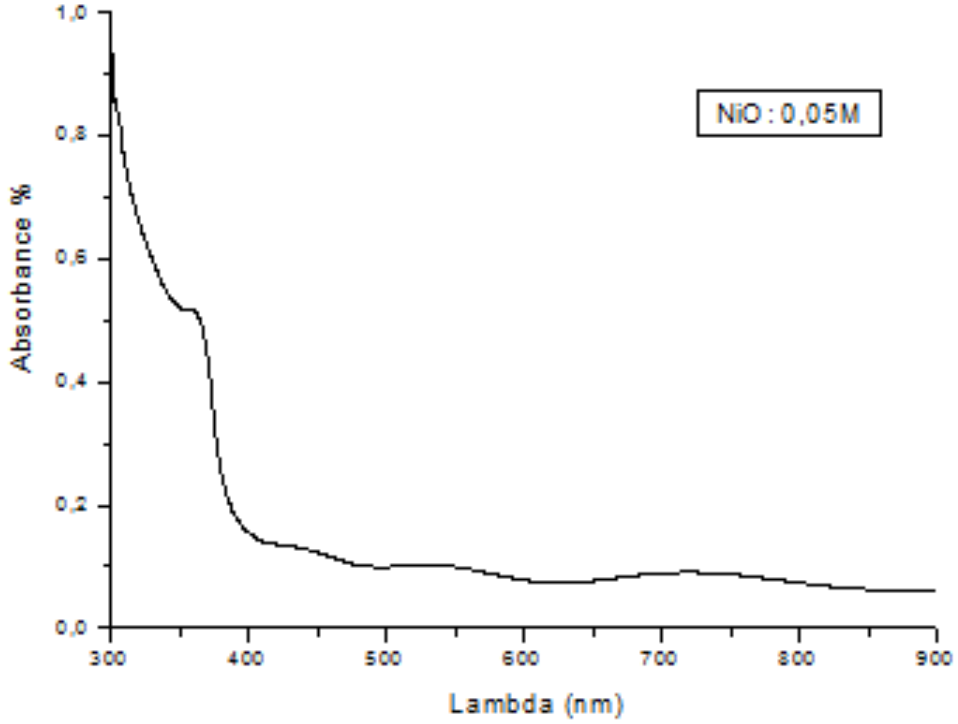



$T_{moy}$ = 80.93

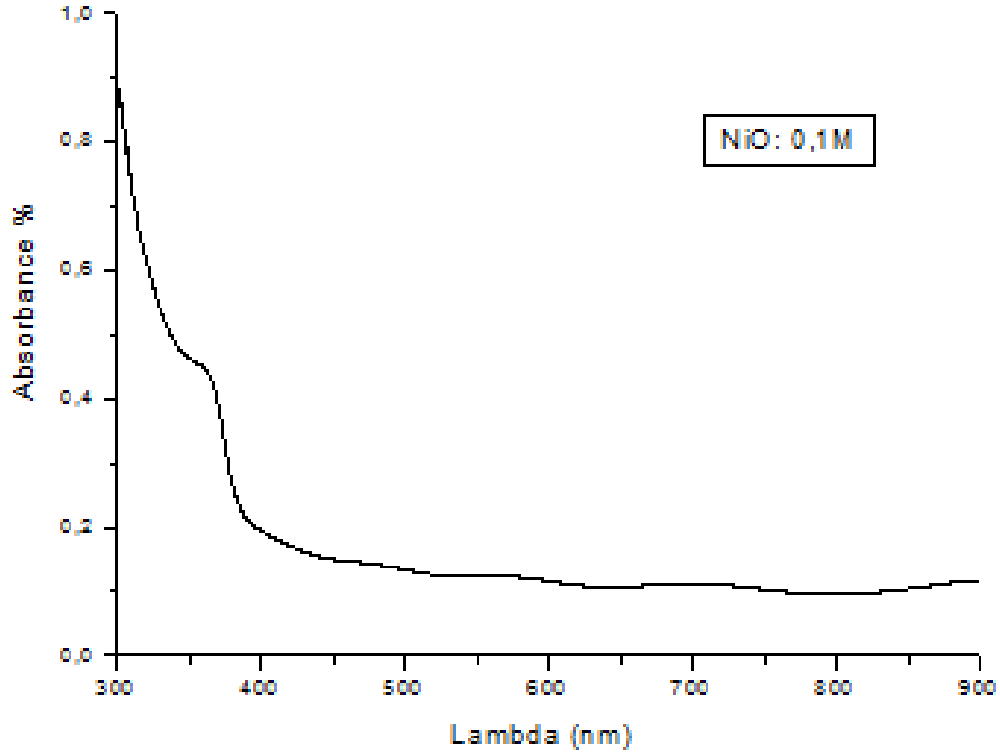
**الشكل (III-10): النفاذية في التراكيز الثلاث.**

تمثل الأشكال **(III-7)** و **(III-8)** و **(III-9)** و **(III-10)** منحنيات تغيرات النفاذية بدلالة التراكيز 0.05M و 0.1M و 0.15 M على الترتيب حيث نلاحظ أن النفاذية تتناقص مع زيادة التركيز **(III-10)**هذا ما يتماشى مع عديد الأبحاث حيث زيادة التركيز معناه زيادة عدد الشوارد فتزداد حركيتها مما يؤدي إلى زيادة الامتصاص فتتناقص النفاذية التي تأخذ القيم التالية: 76.4، 80، 86.4 في المجال المرئي فمتوسط النفاذية يأخذ القيمة 80.93، والنفاذية العظمى في هذه الحالة تكون عند التركيز 0.05M.

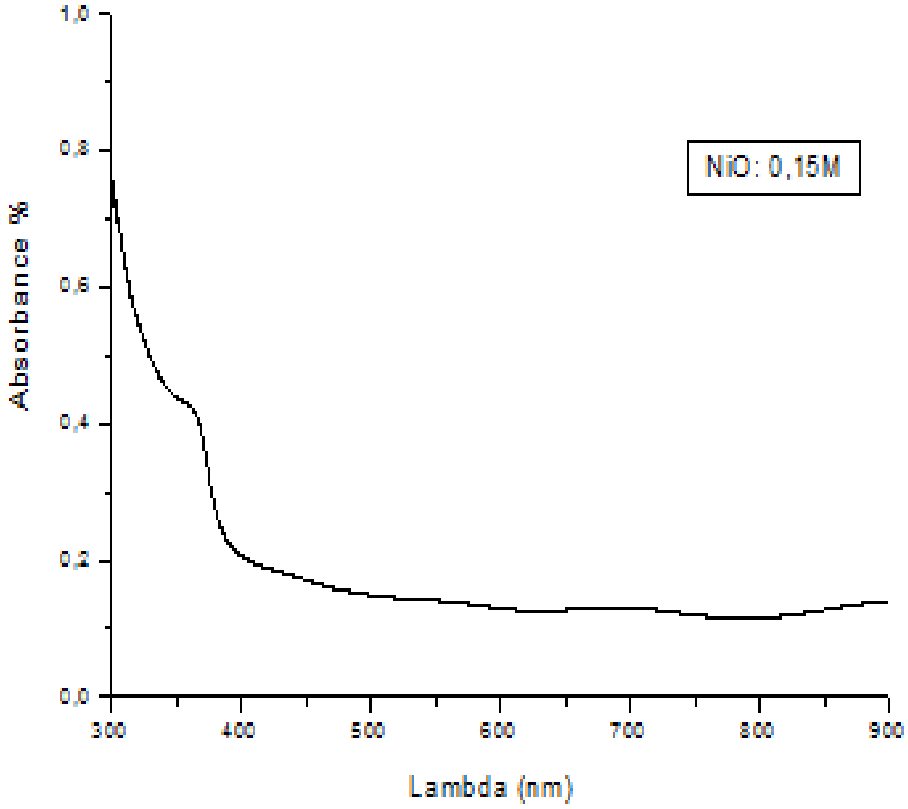
### III-7-3-2- الامتصاصية :



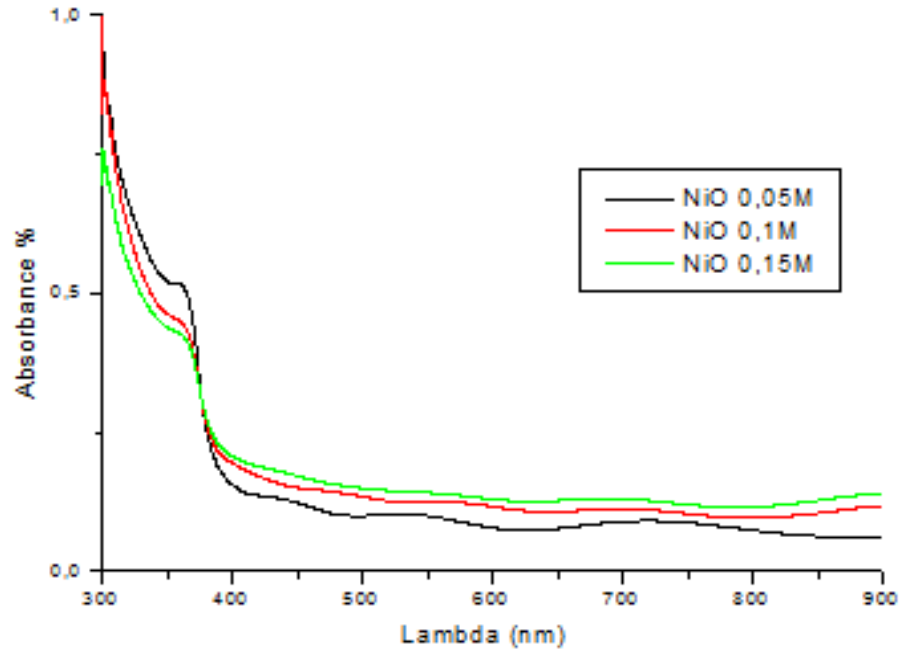

**الشكل (III-11): الامتصاصية عند تركيز (0.05M).**




**الشكل (III-12) : الامتصاصية عند تركيز (0.1M).**



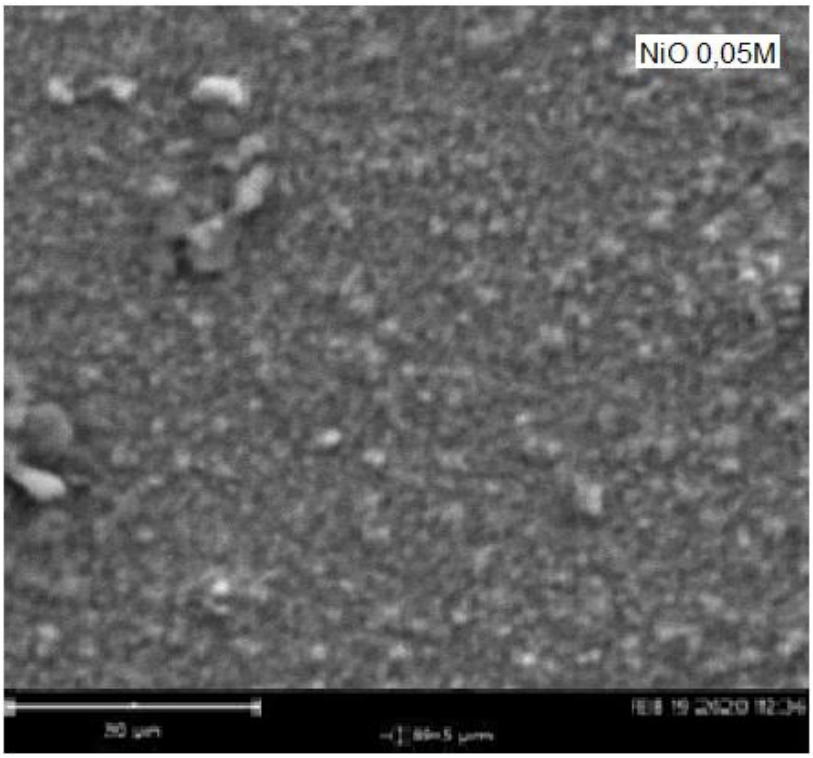

**الشكل(III-13): الامتصاصية عند تركيز (0.15).**



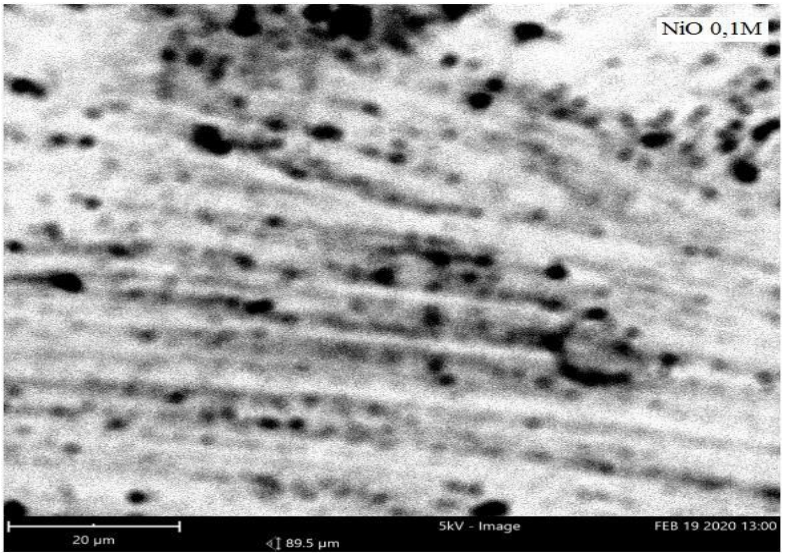

**الشكل (III-14) : الامتصاصية عند التراكيز الثلاث.**

تمثل الأشكال **(III-11)** و **(III-12)** و **(III- 13)** و **(III-14)** أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل NiO حيث أن الامتصاصية تتناقص مع زيادة التراكيز **(III-14)**، كما نلاحظ أن البيانات الثلاث تأخذ تقريبا نفس الشكل طبعا بإختلاف المقادير، تأخذ قيم عظمى في المجال فوق البنفسجية، مع زيادة الطول الموجي تتناقص بشكل مفاجئ في المجال المرئي.

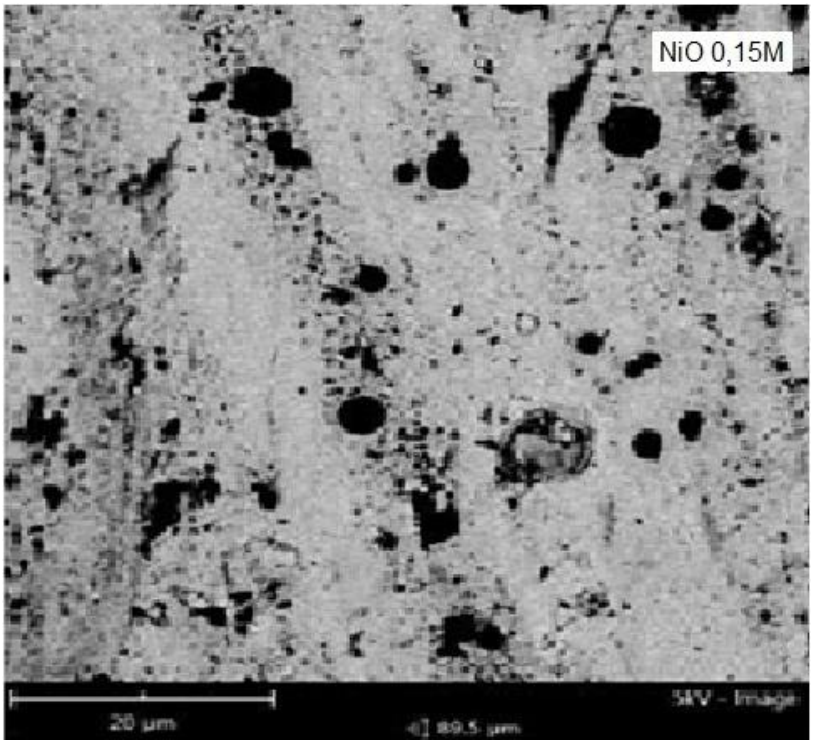
## III-8- نتائج الفحص بال MEB:




**الشكل (III-15) : صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز( 0.05M).**




**الشكل (III-16) : صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز( 0.1M).**

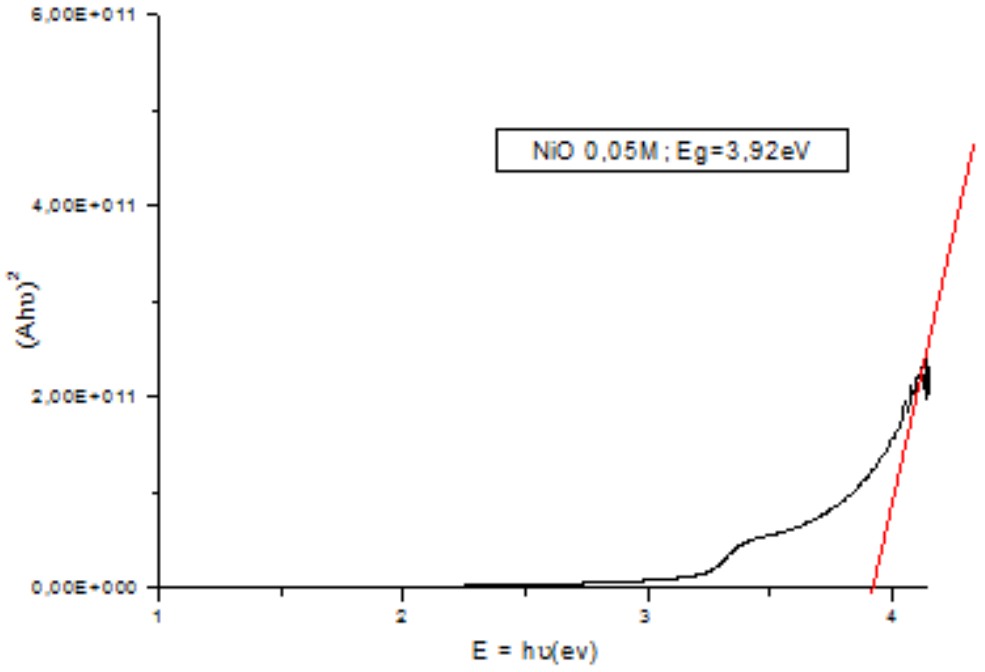



**الشكل (III-17) : صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز (0.15 M).**

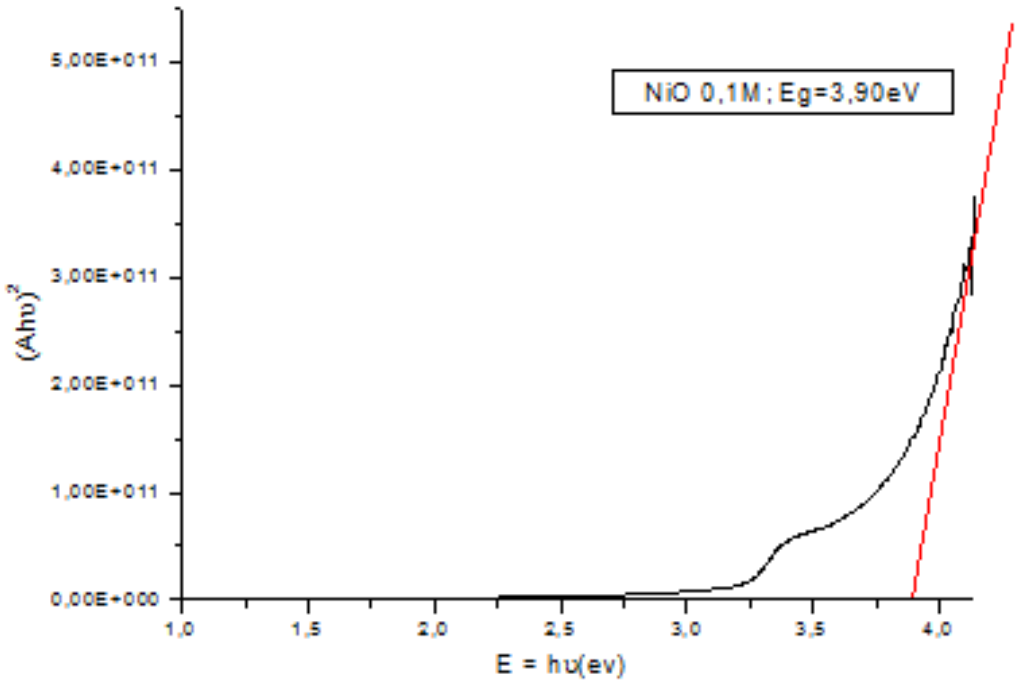
تمثل الأشكال **(III-15)** و **(III-16)** و **(III-17)** صور بالمجهر الالكتروني الماسح لطبقة NiO حيث تظهر البقع السوداء والبيضاء والتي تعبر عن ظهور أكسيد النيكل استنادا للأبحاث أخرى، مما يؤكد نجاح التجربة، وعدم تجانس الصور أو ضبابيتها الموجودة في الصور يمكن أن تعود إلى عدم تجانس الرش على الركيزة أو لعدم قدرة الماسح الضوئي على إعطاء صور عالية الجودة.

## III-9- الفاصل الطاقي:

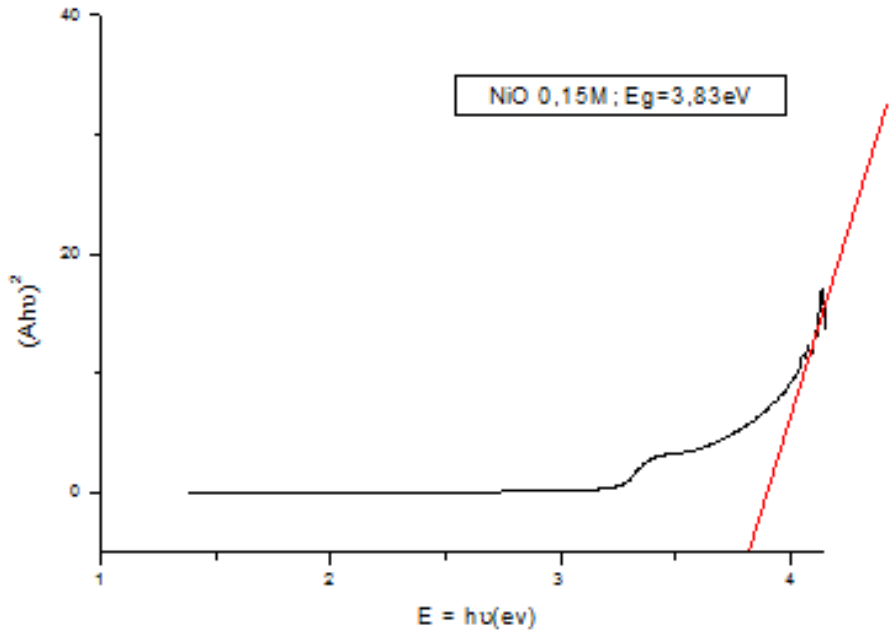
تم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) كما هو موضح في الشكل (III-18) يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) لأغشية أكسيد النيكل، حيث أن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفاف للإشعاع التي تكون طاقته اقل من الفاصل الطاقي ( $hv < Eg$ ) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها ( $hv > Eg$ ).




**الشكل (III-18): يمثل منحنى تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) عند تركيز ( 0.05M).**




**الشكل (III-19): يمثل منحنى تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) عند تركيز ( 0.1M).**




**الشكل (20-III): يمثل منحنى تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) عند تركيز ( 0.15M).**

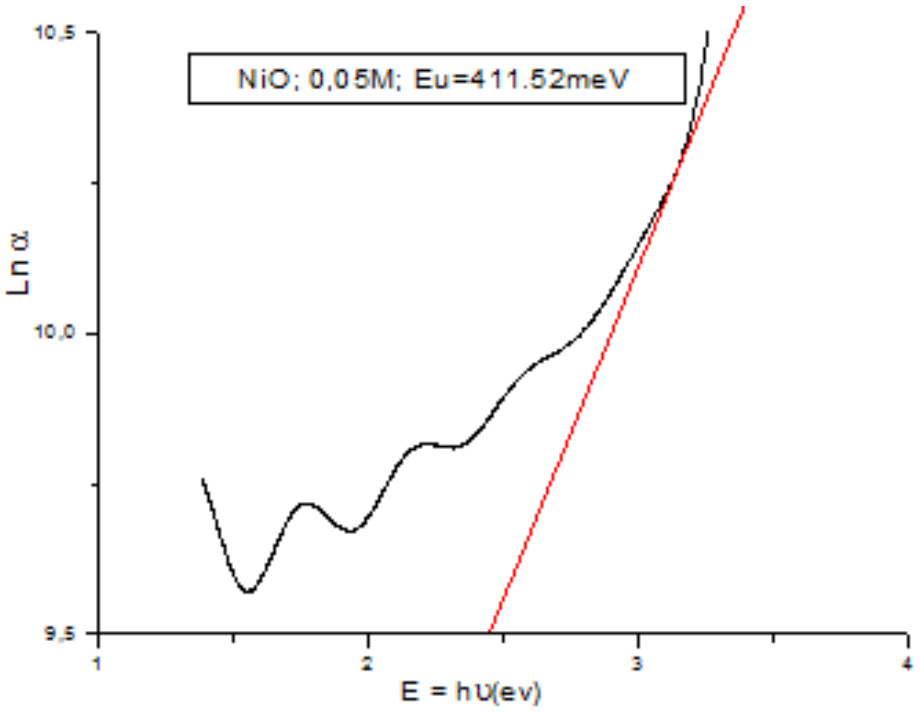
**الجدول (2-III): يمثل قيم الفاصل الطاقي عند التراكيز 0.05 M و 0.1 M و 0.15 M.**

| C | 0.05 | 0.1 | 0.15 |
|---|---|---|---|
| Eg | 3.92 | 3.90 | 3.83 |

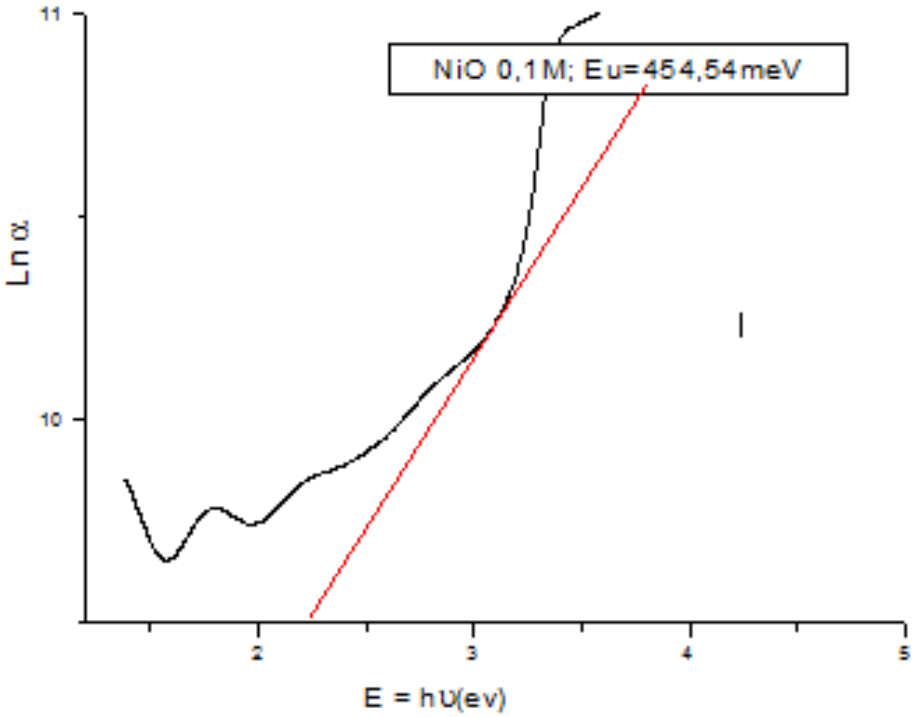
تمثل الأشكال **(18-III)** و **(19-III)** و **(20-III)** منحنيات الفاصل الطاقي عند التراكيز 0.05 M و 0.1 M و 0.15 M على الترتيب حيث نلاحظ انه كلما يزداد التركيز تزداد الحركية مما يؤدي إلى تناقص الفاصل الطاقي و هذا ما يتماشى مع عديد الأبحاث.

## III-10- طاقة أورباخ:

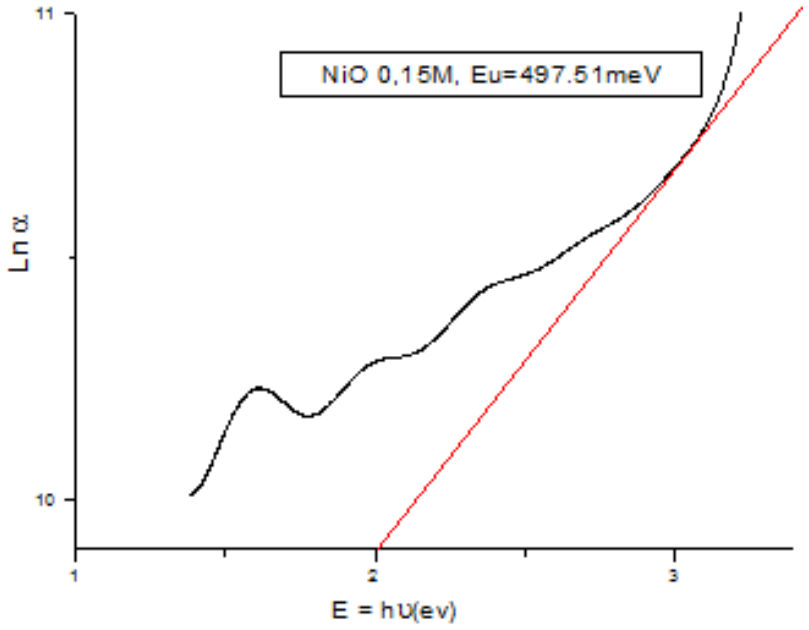
هي مقدار فيزيائي تميز اضطراب المادة، كما تتعلق بطيف الامتصاص ويتم تحديد قيمتها من خلال الرسم، حيث تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص الذي توضحه المنحنيات أدناه، كما أن طاقة أورباخ تساوي مقلوب الفاصل الطاقي.




**الشكل (21-III): يمثل تغيرات ln α بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.05M).**




**الشكل (22-III): يمثل تغيرات ln α بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.1M).**




**الشكل (23-III): يمثل تغيرات ln α بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.15M).**

**الجدول (3-III): يمثل قيم طاقة أورباخ عند التراكيز 0.05 M و 0.1 M و 0.15 M.**

| **C(M)** | 0.05 | 0.1 | 0.15 |
|---|---|---|---|
| **Eu** | 411.52 | 454.54 | 497.51 |

تمثل الأشكال **(21-III)** و **(22-III)** و **(23 - III)** على التوالي منحنيات تغير طاقة أورباخ للتراكيز: 0.05 M ، 0.1 M، 0.15 M حيث نلاحظ كلما زاد التركيز تزاد طاقة أورباخ وأن طاقة أورباخ تساوي تقريبا مقلوب طاقة الفاصل الطاقي .

## الخلاصة:

قمنا في هذا الفصل بدراسة تجريبية حول التركيب التجريبي والشروط اللازمة لتحضير أغشية أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، كما تمت دراسة الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية للطبقات المحضرة وتم الوصول إلى أن النفاذية تزداد في مجال الطيف المرئي، كما أن طاقة الفجوة تتناقص بزيادة التركيز و تتراوح قيمة طاقة الفجوة من eV (3.6-4 )، كما أن طاقة أورباخ تتزايد مع زيادة التركيز.

من هذه النتائج نلاحظ أن أكسيد النيكل يمكن استعماله في مجال الطاقات المتجددة لأنه يحوي فاصل طاقي مقبول ومن خلال دراستنا هذه يمكن الاهتمام أكثر بأكسيد النيكل ذي التركيز 0.15M لأنه يحوي فاصل طاقي أقل.

# الخاتمة العامة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التركيز على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، والتي تعد من بين المواد الواعدة في مجال الأجهزة الإلكترونية والضوئية الحديثة، وقد تم في الفصل الأول استعراض العموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وخصائصها الكهربائية والبصرية، كما تم تسليط الضوء على الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل وتطبيقاته في مجال صناعة الأجهزة الإلكترونية والضوئية.

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

في الفصل الثالث من الدراسة، تم شرح عملية تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري وترسيبها على الركيزة الزجاجية في درجة حرارة محددة. حيث كانت النتائج متقاربة مع التي تم الحصول عليها في دراسات سابقة، وتبين أن قمم أكسيد النيكل ظهرت عند الزاوية °38 في جميع التراكيز المستخدمة. كما تمت دراسة تأثير تغيير التركيز على النفاذية حيث تتراوح من 76.4% إلى 86.4%، أيضا تم ملاحظة تناقص الفاصل الطاقي مع زيادة التركيز من Ev (3.92 الى 3.83)، في حين زادت طاقة أورباخ والامتصاصية. وقد تم استخدام أدوات المعاينة مثل جهاز المجهر الالكتروني الماسح MEB والأشعة السينية لتحليل النتائج DRX ، كما لاحظنا وجود بقع سوداء تمثل أكسيد النيكل في الصور المجهرية وكذلك ظهور ضبابية في بعض الصور نتيجة لرداءة الجهاز أو عدم تجانس الرش في بعض الأماكن.

في الأخير من خلال دراستنا ومحاولة الإلمام في كيفية توضع هذه الرقائق من أكسيد النيكل ودراسة جوانب من أهم خصائصها تم الاستئناس إلى العينة ذات التركيز 0.15 M فهي الأفضل في التطبيقات العملية أهمها الخلايا الشمسية، الكهروضوئية، في أجهزة الكشف الضوئي، في شاشات اللمس، في الالكترونيات العضوية كطبقات توصيل، في الطلاءات المضادة للتآكل، في الحساسات للكشف عن غازات معينة ...

## الملخص:

هذه الدراسة مهمة جدا في مجال النانوتقنية والتطبيقات الإلكترونية، حيث تم تحضير ودراسة أغشية رقيقة من أكسيد النيكل بتراكيز مختلفة. وتم استخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على قواعد زجاجية بها طبقة من الـ FTO. كما تم دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة.

أظهرت نتائج الدراسة وجود أكسيد النيكل في التراكيز الثلاثة المستخدمة، أوضحت الدراسة أن الزيادة في تراكيز أكسيد النيكل تؤدي إلى تناقص في النافذية وزيادة في الامتصاصية، وذلك في مجال الطيف المرئي، ولاحظنا تناقصاً في الفاصل الطاقي، وزيادة في طاقة أورباخ.

استنتجنا أن التركيز 0.15 M هو الأفضل في الجوانب التطبيقية، مثل الخلايا الشمسية وغيرها. وهذا يشير إلى أنه يمكن استخدام الأغشية الرقيقة المحضرة في تطبيقات مختلفة، وبخاصة في مجال الطاقات المتجددة.

من الممكن أن تساعد هذه الدراسة على تطوير تقنيات جديدة لتحضير ودراسة الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل، وتحسين خصائصها الضوئية والكهربائية، وتحسين كفاءة استخدامها في التطبيقات المختلفة.



**الكلمات المفتاحية:** الأغشية الرقيقة، أكسيد النيكل، طبقة FTO، الرش الكيميائي الحراري، الأشعة السينية DRX، المجهر الإلكتروني الماسح MEB.



## Abstract :

This study is very important in the field of nanotechnology and electronic applications, where thin films of nickel oxide at different concentrations were prepared and studied. The technique spray pyrolysis was used to deposit the thin films onto glass substrates with an FTO layer.

The structural, optical, and electrical properties of the thin films were also studied. The results of the study showed the presence of nickel oxide at the three concentrations used. The study revealed that increasing the concentration of nickel oxide leads to a decrease in transmittance and an increase in absorption in the visible range, with a decrease in the bandgap and an increase in Urbach energy. It was concluded that the concentration of 0.15 M is the best for practical applications, such as solar cells and others, particularly in the field of renewable energies.

This study could help in the development of new techniques for the preparation and study of thin films of nickel oxide, to improve their optical and electrical properties and their efficiency in different applications.



**Keywords:** thin films, nickel oxide, FTO, spray pyrolysis, X-ray diffraction, SEM.